НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ІМ. В.І. ВЕРНАДСЬКОГО
НАН УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

СОЛОПАН СЕРГІЙ ОЛЕКСАНДРОВИЧ

УДК 54.057+544.163+546.72/.74’71’47+546.714’654’42+548.736.453.2+548.736.442.6

ДИСЕРТАЦІЯ

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ НАНОРОЗМІРНИХ МАГНІТНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ОКСИДНИХ СПОЛУК ЗІ СТРУКТУРАМИ ШПІНЕЛІ ТА ПЕРОВСЬКІТУ

02.00.01 – неорганічна хімія
10 – природничі науки, 102 – хімія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

Солопан С.О.

Науковий консультант Білоус Анатолій Григорович, академік НАН України, доктор хімічних наук, професор

Київ – 2020

АНОТАЦІЯ

Солопан С.О. Синтез, структура та властивості нанорозмірних магнітних систем на основі оксидних сполук зі структурами шпінелі та перовськіту– На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія. – Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ, 2020.

Дисертаційна робота присвячена синтезу нанорозмірних феромагнітних матеріалів (слабкоагломерованих наночастинок, core/shell структур) зі структурою шпінелі та перовськіту, створенню композиційних структур на їх основі, вивченню їх властивостей (структурних, магнітних тощо) та можливості практичного використання як в медицині зокрема: в ролі індукторів магнітної гіпертермії так і в НВЧ техніці: в радарних системах, системах безпровідного зв’язку Wi-Fi, 5G тощо.

В дисертаційній роботі вперше було досліджено закономірності хімічних процесів, які протікають при синтезі слабкоагломерованих нанорозмірних частинок AFe_2O_4 (A = Mn, Co, Ni, Zn) методом осадження із розчину діетиленгліколю. Встановлено, що визначальними в направленому синтезі є процеси комплексоутворення, що дозволяє отримати слабкоагломеровані наночастинки з розмірами 2–8 нм та вузьким розподіленням по розмірах. За допомогою рентгеноструктурних досліджень показано, що отримані наночастинки вже при температурі синтезу 200°C є кристалічними, однофазними та мають структуру типу шпінелі. За допомогою магнітних досліджень в широкому температурному інтервалі визначено, що наночастинки характеризуються суперпарамагнітними властивостями в області кімнатних температур, проте при дії на них змінного магнітного поля проявляють низькі значення питомих втрат енергії (SLP) (0.03–1.5 Вт/г).

Використовуючи різні методи синтезу (осадженням із розчину діетиленгліколю, кріохімічний синтез та осадженням із мікроемульсій)

синтезовано наночастинки Fe_3O_4. Показано, що, в залежності від вибору методу синтезу, можна одержати кристалічні слабкоагломеровані нанорозмірні частинки з розмірами від 5 до 15 нм та вузьким розподілом за розмірам. Встановлено, що в залежності від вибору методу синтезу (осадження із розчину діетиленгліколю, кріохімічний синтез, або осадження із мікроемульсій) можна одержати суперпарамагнітні наночастинки Fe_3O_4, які характеризуються низькою коерцитивною силою (0.3-8 кА/м), високими значеннями намагніченості насичення 40–60 $Ам^2$/кг та проявляють різні значення питомих втрат потужності (SLP від 0.2 до 34 Вт/г) при дії на них змінного магнітного поля.

Методом осадження з водних розчинів було синтезовано серію феримагнітних наночастинок зі структурою шпінелі $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 0,8; 0,85; 0,9; 0,95; 1. Показано, що для частинок синтезованих даним методом утворення кристалічної структури відбувається лише після високотемпературної термообробки. Проведено дослідження магнітних властивостей наночастинок після термообробки при температурі 800°C та показано, що найвищу намагніченість мають частинки фериту складу $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, а значення температури Кюрі значно зменшуються і стабілізуються на рівні близько 65°C для x = 0,8. Встановлено, що такі наночастинки проявляють високі значення питомих втрат потужності при дії на них змінним магнітним полем і можуть бути перспективними як в медицині, так і в техніці.

Використовуючи метод синтезу осадженням з розчину діетиленгліколю проведено синтез та досліджено властивості core/shell структур ($Fe_3O_4/CoFe_2O_4$) із різною товщиною shell – 1, 2.5 та 3.5 нм. Показано, що синтезовані core/shell структури є кристалічними та слабкоагломерованими з розмірами 6–15 нм. За допомогою різних методів досліджень (рентгеноструктурний аналіз, мессбауерівська спектроскопія, дослідження магнітних властивостей) показано утворення саме core/shell структур, а не механічних сумішей. Встановлено, що одержані core/shell структури є суперпарамагнітними та проявляють низькі

значення коерцитивної сили (0.9–1.4 кА/м). Результати дослідження питомих втрат енергії показали, що в core/shell структурах спостерігається синергетичний ефект за рахунок обмінної магнітної взаємодії між магнітом'яким ядром та магнітотвердою оболонкою, що призводить до підвищення питомих втрат енергії порівняно з індивідуальними наночастинками, проте зі збільшенням товщини оболонки вище 1 нм величина SLP зменшується від 5 до 1.2 Вт/г.

В дисертаційній роботі вперше було синтезовано наночастинки манганіту $(La,Sr)MnO_3$ осадженням з неводних розчинів, а саме: розчину діетиленгліколю, та мікроемульсій. За допомогою ЯМР спектроскопії показано, що в процесі синтезу частинок з розчину діетиленгліколю відбуваються реакції комплексоутворення між молекулами діетиленгліколю та катіонами металів. В той же час після термічного розкладу одержаних комплексів при 200°C формується аморфний прекурсор, який потребує додаткової термообробки для утворення кристалічних частинок. Методом рентгенофазового аналізу було встановлено, що утворення кристалічної структури перовськіту відбувається в одну стадію, без утворення проміжних сполук, після термообробки при 600°C. Подібна закономірність з утворенням аморфних прекурсорів спостерігалась також і при синтезі наночастинок манганіту з обернених мікроемульсій на основі різних поверхнево-активних речовин. Показано, що використання різних поверхнево-активних речовин дозволяє впливати на розміри частинок та їх агломерацію навіть після їх додаткової термообробки при 800°C. При цьому процес утворення частинок залишається одностадійним.

Вперше досліджено хімічні перетворення, які відбуваються при золь-гель синтезі наночастинок манганіту $(La,Sr)MnO_3$ за допомогою різних (фізико-хімічних) методів зокрема і ЯМР спектроскопії. Показано, що змінюючи значення pH гелю в процесі синтезу можна впливати на агломерацію частинок. За допомогою рентгенофазового аналізу встановлено, що процес формування кристалічної структури частинок відбувається в одну стадію при 600°C і повністю

формується при 800°C, при цьому частинки мають середні діаметри в діапазоні 20 – 40 нм.

Встановлено, що при кімнатній температурі усі синтезовані різними методами наночастинки $(La,Sr)MnO_3$ характеризуються незначною коерцитивною силою, а ефективність їх нагріву при дії змінного магнітного поля зменшується пропорційно із зменшенням їх намагніченості. Показано, що при дії на наночастинки змінного магнітного поля температура їх нагріву за певний час досягає максимуму (температури фазового переходу). За результатами проведених досліджень визначено, що кращою ефективністю нагріву в змінному магнітному полі характеризуються наночастинки манганіту $(La,Sr)MnO_3$ синтезовані золь-гель методом.

Розроблено core/shell структури на основі синтезованих золь-гель методом наночастинок $(La,Sr)MnO_3$, в якості ядра, та неорганічної SiO_2 і органічної (полісорбату 80, L-проліну та поліетиленгліколю) оболонок. За даними ТЕМ розраховано, що середні розміри core/shell структури $(La,Sr)MnO_3/SiO_2$ становлять 40 – 45 нм, а товщина оболонки SiO_2 (shell) ~ 5 нм. Методами ІЧ-спектроскопії та ДТА показано наявність як неорганічної (SiO_2) (для core/shell структури $(La,Sr)MnO_3/SiO_2$), так і органічної оболонки на поверхні манганіту. З даних ТЕМ-мікроскопії встановлено, що середні розміри для core/shell структур $(La,Sr)MnO_3/SiO_2$ становлять 45 – 50 нм, а товщина оболонки SiO_2 при цьому становить ~ 5 нм. У випадку органо-неорганічних core/shell структур показано, що відносно менша агломерація спостерігається для наночастинок $(La,Sr)MnO_3$, покритих оболонкою полісорбату 80. Встановлено, що намагніченість таких структур зменшується порівняно з вихідними наночастинками, що може бути пов’язано з наступними чинниками: а) зменшення концентрацій магнітної фази в одиниці об’єму; б) за рахунок поверхневих ефектів, спричинених наявністю на поверхні магнітних частинок немагнітного шару. Проте дослідження ефективності нагріву в змінному магнітному полі показали, що всі core/shell структури незалежно від товщини чи типу оболонки нагріваються до температур

фазового переходу (температури Кюрі), що може дозволити автоматичне регулювання температури нагріву необхідне для їх застосування в медицині.

Вперше показано можливість плавного керування температурою фазового переходу (температурою Кюрі) манганітів лантану стронцію $(La,Sr)MnO_3$ в вузькому діапазоні температур за рахунок проведення заміщень в підгратках марганцю на залізо та лантану на Nd або Sm.

За допомогою фізико-хімічних методів (рентгеноструктурний аналіз, мессбауерівська спектроскопія та ін.) проведено дослідження твердого розчину $La_{0.77}Sr_{0.23}Mn_{1-y}Fe_yO_{3\pm\delta}$ та встановлено, що зі збільшенням вмісту заліза об'єм елементарної комірки зростає, що вказує на гетеровалентне заміщення менших за розміром іонів Mn^{4+} більшими іонами Fe^{3+}. За результатами комплексних досліджень встановлено, зі збільшенням вмісту заліза намагніченість наночастинок зменшується, при цьому показано, що в діапазоні заміщень Mn на Fe від 0 до 0,04 можуть дозволити з високою точністю керувати температурою Кюрі, тому є перспективними при їх використанні в ролі індукторів магнітної гіпертермії.

Золь-гель методом синтезовано серію наночастинок $La_{0.7-x}Ln_xSr_{0.3}MnO_3$ де Ln – Nd, Sm, а x = 0; 0,01; 0,04; 0,06; 0,08. Встановлено, що зі збільшенням вмісту Nd або Sm відбувається зменшення об'єму елементарної комірки. При цьому, збільшення концентрації Nd або Sm призводить до зменшення намагніченості для наночастинок та їх температури Кюрі. За допомогою комплексну фізико-хімічних методів досліджень показано, що проведення ізовалентних заміщень в підгратці лантану іонами Nd або Sm в межах від 0 до 0,08 дає можливість плавно підлаштовувати та контролювати температуру нагріву манганіту в змінному магнітному полі і такі наночастинки можуть бути використані в медицині в ролі індукторів магнітної гіпертермії.

На основі синтезованих магнітних наночастинок Fe_3O_4 та $(La,Sr)MnO_3$ розроблено магнітну рідину для медико-біологічних випробувань в експериментах *in vitro* та *in vivo* які було проведено в Інституті мікробіології та

вірусології ім. Д. К. Заболотного НАН України під керівництвом к. б. н. Жолобак Н. М. та Інституті експериментальної патології, онкології і радіобіології ім. Р. Е. Кавецького НАН України під керівництвом професора С. П. Осінського спільно з к.х.н., с.н.с. Бубновською Л. М. Показано, що синтезовані наночастинки характеризуються відносно низькою токсичністю, відсутністю генотоксичної дії та проявляють незначну антиоксидантну та антивірусну активність і можуть бути використані в подальших дослідженнях як індуктори магнітної гіпертермії. Для наночастинок манганітів $(La,Sr)MnO_3$ проведено предклінічні дослідження, а також модельні випробування в ролі індукторів магнітної гіпертермії пухлин карциноми Герена на білих щурах. Проведені дослідження показали, що використання магнітних наночастинок манганіту, в поєднанні з дією на них змінним магнітним полем дозволяє зменшити та зупинити ріст онкологічних пухлин, а в ряді випадків призводить до повної загибелі пухлини, що дозволяє розглядати наночастинки LSMO як перспективні індуктори магнітної гіпертермії.

В роботі вперше показано можливість створення лівосторонніх середовищ на основі синтезованих наночастинок манганіту $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$, а саме: встановлено, що структура, яка складається з фотонного кристалу з феромагнітним зразком манганіту, на межі фотонного кристалу, в певному частотному діапазоні від 20 до 40 ГГц при прикладанні постійного магнітного поля проявляє одночасно від'ємні значення діелектричної та магнітної проникності. Крім того, експериментально показано, що керамічні матеріали на основі манганіту лантану-стронцію $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$ проявляють від'ємні значення діелектричної та магнітної проникності в певних частотних та магнітних полях (тобто проявляють лівосторонні властивості), що відкриває нові можливості їх використання.

Вперше на основі синтезованих методом осадження з водних розчинів наночастинок феритів зі структурою шпінелі $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ та фотополімеру розроблено композиційні резонансні елементи у вигляді плівок на поверхні діелектричних резонаторів $BaTi_4O_9$–ZnO. Встановлено оптимальні умови

одержання композиційних резонансних елементів (товщина плівки фериту 100 мкм та концентрація фериту в плівкоутворюючій суспензії 175 мг/мл) з точки зору керованого магнітним полем зміщення їх резонансної частоти та втрат енергії. Встановлено, що в залежності від умов створення резонансних елементів максимальне зміщення частоти резонансу може досягати 71 МГц. Показано, що такі композиційні структури проявляють високу невзаємність спектру коефіцієнту передачі енергії (біля 40 дБ), що може відбуватись за рахунок синергетичної дії діелектричної та магнітної фаз композиційної структури. Отримані магнітокеровані композиційні резонансні елементи можуть бути використані як сучасна заміна традиційних невзаємних елементів у системах безпровідного зв’язку: GSM, Wi-Fi, 5G, радарні системи.

Ключові слова: феромагнітні наночастинки, структура шпінелі, структура перовськіту, core/shell структури, морфологія, магнітні властивості, питомі втрати потужності

SUMMARY

Solopan S.O. Synthesis, structure and properties of nanoscale magnetic systems based on oxide compounds with spinel and perovskite structures – Manuscript.

Thesis for a doctor's degree in chemical sciences in specialty 02.00.01 – Inorganic chemistry. – V. I Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv, 2020.

The dissertation is devoted to the synthesis of nanosized ferromagnetic materials (weakly agglomerated nanoparticles, core / shell structures) with the structure of spinel and perovskite, the creation of composite structures based on them, the study of their properties (structural, magnetic, etc.) and the possibility of practical use in medicine. magnetic hyperthermia and in microwave technology: in radar systems, Wi-Fi, 5G wireless communication systems, etc.

In the dissertation work for the first time the study of the regularities of chemical processes that take place in the synthesis of weakly agglomerated nanosized AFe_2O_4 particles (A = Mn, Co, Ni, Zn) by precipitation by diethylene glycol solution was carried out. It is established that the determinants in the directional synthesis are the processes of complexation, which allows to obtain weakly agglomerated nanoparticles with sizes of 2–8 nm and a narrow size distribution. With the help of X-ray structural studies it was shown that the obtained nanoparticles already at the synthesis temperature of 200 °C are crystalline, single-phase and have a spinel-type structure. Using magnetic studies in a wide temperature range, it was determined that nanoparticles are characterized by superparamagnetic properties in the room temperature range, but when exposed to an alternating magnetic field, they show low values of specific energy loss (SLP) (0.03–1.5 W/g).

Fe_3O_4 nanoparticles were synthesized using various synthesis methods (precipitation from diethylene glycol solution, cryochemical synthesis and precipitation from microemulsions). It is shown that, depending on the choice of synthesis method, it is possible to obtain crystalline weakly agglomerated nanosized particles with sizes from 5 to 15 nm and a narrow size distribution. It is established that depending on the choice of synthesis method (precipitation from diethylene glycol solution, cryochemical synthesis, or precipitation from microemulsions) it is possible to obtain superparamagnetic Fe_3O_4 nanoparticles, which are characterized by low coercive force (0.3-8 kA/m), high values of saturation magnetization / kg and show different values of specific power losses (SLP from 0.2 to 34 W/g) when exposed to an alternating magnetic field.

A series of ferrimagnetic nanoparticles with a spinel structure $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, x = 0 was synthesized by the method of precipitation from aqueous solutions; 0.25; 0.5; 0.75; 0.8; 0.85; 0.9; 0.95; 1. It is shown that for particles synthesized by this method the formation of the crystal structure occurs only after high-temperature heat treatment. The magnetic properties of nanoparticles after heat treatment at a temperature of 800°C were studied and it was shown that the highest magnetization has ferrite particles of

$Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$, and the Curie temperature significantly decreases and stabilizes at about 65°C for x = 0.8. It is established that such nanoparticles show high values of specific power losses under the action of an alternating magnetic field and can be promising in both medicine and technology.

Using the method of synthesis by precipitation from a solution of diethylene glycol, the synthesis and properties of core / shell structures ($Fe_3O_4/CoFe_2O_4$) with different shell thicknesses - 1, 2.5 and 3.5 nm were investigated. It is shown that the synthesized core/shell structures are crystalline and weakly agglomerated with dimensions of 6–15 nm. With the help of various research methods (X-ray diffraction analysis, Mössbauer spectroscopy, study of magnetic properties) the formation of core / shell structures and not mechanical mixtures is shown. It was found that the obtained core / shell structures are superparamagnetic and show low values of coercive force (0.9–1.4 kA/m). The results of the study of specific energy losses showed that in core / shell structures a synergistic effect is observed due to the exchange magnetic interaction between the soft magnetic core and the magnetic hard shell, which leads to increased specific energy losses compared to individual nanoparticles, but with increasing shell thickness above 1 nm the value of SLP decreases from 5 to 1.2 W/h.

In the dissertation for the first time nanoparticles of manganite $(La,Sr)MnO_3$ were synthesized by precipitation from non - aqueous solutions, namely: diethylene glycol solution and microemulsions. NMR spectroscopy shows that in the process of synthesis of particles from a solution of diethylene glycol complexation reactions occur between diethylene glycol molecules and metal cations. At the same time, after thermal decomposition of the obtained complexes at 200 ° C, an amorphous precursor is formed, which requires additional heat treatment to form crystalline particles. By the method of X-ray phase analysis it was found that the formation of the crystalline structure of perovskite occurs in one stage, without the formation of intermediates, after heat treatment at 600 °C. A similar pattern with the formation of amorphous precursors was also observed in the synthesis of manganite nanoparticles from inverted microemulsions based on various surfactants. It is shown that the use of various surfactants allows to

influence the particle sizes and their agglomeration even after their additional heat treatment at 800 ° C. The process of particle formation remains one-stage.

For the first time, chemical transformations that occur during sol-gel synthesis of manganite (La,Sr)MnO_3 nanoparticles using various methods, including NMR spectroscopy, have been studied. It is shown that changing the pH value of the gel during the synthesis can affect the agglomeration of particles. Using X-ray phase analysis, it was found that the process of forming the crystal structure of particles occurs in one stage at 600 °C and is fully formed at 800 °C, with particles having average diameters in the range of 20 - 40 nm.

It is established that at room temperature all nanoparticles (La,Sr)MnO_3 synthesized by different methods are characterized by insignificant coercive force, and the efficiency of their heating under the action of an alternating magnetic field decreases in proportion to the decrease of their magnetization. It is shown that under the action of an alternating magnetic field on nanoparticles, their heating temperature reaches a maximum over time (phase transition temperature). According to the results of the conducted researches it is shown that the manganite (La,Sr)MnO_3 nanoparticles synthesized by the sol-gel method are characterized by the best heating efficiency in an alternating magnetic field.

Developed core / shell structures based on synthesized sol-gel by nanoparticles (La,Sr)MnO_3, as a nucleus, and inorganic SiO_2 and organic (polysorbate 80, L-proline and polyethylene glycol) shells. According to TEM, it is calculated that the average size of the core / shell structure (La,Sr)MnO_3/SiO_2 is 40 - 45 nm, and the thickness of the shell SiO_2 (shell) ~ 5 nm. The methods of IR spectroscopy and DTA showed the presence of both inorganic (SiO_2) (for core / shell structure (La,Sr)MnO_3/SiO_2) and organic shell on the surface of manganite. From TEM microscopy data, it was found that the average dimensions for core / shell structures (La,Sr)MnO_3/SiO_2 are 45 - 50 nm, and the thickness of the SiO_2 shell is ~ 5 nm. In the case of organo inorganic core / shell structures it is shown that relatively smaller agglomeration is observed for nanoparticles (La,Sr)MnO_3 coated with polysorbate 80. It is found that the magnetization of such

structures decreases compared to the original nanoparticles, which may be due to the following factors : a) reducing the concentrations of the magnetic phase per unit volume; b) due to surface effects caused by the presence on the surface of magnetic particles of the non-magnetic layer. However, studies of the efficiency of heating in an alternating magnetic field have shown that all core / shell structures, regardless of the thickness or type of shell, are heated to phase transition temperatures (Curie temperature), which may allow automatic regulation of heating temperature required for medical use.

For the first time, the possibility of smooth control of the phase transition temperature (Curie temperature) of lanthanum strontium (La,Sr)MnO_3 manganites in a narrow temperature range due to substitutions in the sublattices of manganese for iron and lanthanum for Nd or Sm.

Using various methods (X-ray diffraction analysis, Mössbauer spectroscopy, etc.), a study of a solid solution of $La_{0.77}Sr_{0.23}Mn_{1-y}Fe_yO_{3 \pm \delta}$ was performed and it was found that as the iron content increases, the volume of the unit cell increases, which indicates a heterovalent substitution of smaller ones. Mn^{4+} large Fe^{3+} ions. According to the results of complex studies, with increasing iron content, the magnetization of nanoparticles decreases, and it is shown that in the range of substitutions of Mn for Fe from 0 to 0.04 can allow high control of Curie temperature, so they are promising when used as inducers of magnetic hyperthermia.

A series of nanoparticles of the $La_{0.7-x}Ln_xSr_{0.3}MnO_3$ system where Ln is Nd, Sm, and y = 0 was synthesized by the Sol-gel method; 0.01; 0.04; 0.06; 0.08. It is found that as the content of Nd or Sm increases, the volume of the unit cell decreases. It was also found that increasing the concentration of Nd or Sm leads to a decrease in the magnetization for nanoparticles and their Curie temperature. Complex studies have shown that isovalent substitutions in the lanthanum sublattice with Nd or Sm ions in the range from 0 to 0.08 make it possible to smoothly adjust and control the heating temperature of manganite in an alternating magnetic field and such nanoparticles can be used in medicine as inducers of magnetic hyperthermia.

Based on the synthesized magnetic nanoparticles Fe_3O_4 and $(La,Sr)MnO_3$, a magnetic fluid was developed for medical and biological tests in in vitro and in vivo experiments conducted at the Institute of Microbiology and Virology. DK Zabolotny NAS of Ukraine under the leadership of Ph.D. N. Zholobak NM and the Institute of Experimental Pathology, Oncology and Radiobiology. RE Kavetsky NAS of Ukraine under the leadership of Professor SP Osinsky together with Ph.D., S.Sc. Bubnovskaya LM It is shown that the synthesized nanoparticles are characterized by relatively low toxicity, lack of genotoxic action and show insignificant antioxidant and antiviral activity and can be used in further research as inducers of magnetic hyperthermia. Preclinical studies have been performed for nanoparticles of manganites $(La,Sr)MnO_3$, as well as model trials as inducers of magnetic hyperthermia of Guerin's carcinoma tumors in white rats. Studies have shown that the use of magnetic manganite nanoparticles, combined with the action of an alternating magnetic field, reduces and stops the growth of cancerous tumors, and in some cases leads to complete tumor death, which allows us to consider LSMO nanoparticles as promising inducers of magnetic hyperthermia.

The paper first shows the possibility of creating left-handed media based on synthesized nanoparticles of manganite $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$, namely: it was found that the structure consisting of a photonic crystal with a ferromagnetic sample of manganite at the photonic crystal in a certain frequency range from 20 to 40 GHz at constant magnetic field exhibits both negative values of dielectric and magnetic permeability. In addition, it has been experimentally shown that lanthanum-strontium manganite ceramic materials $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$ exhibit negative values of dielectric and magnetic permeability in certain frequency and magnetic fields (ie exhibit left-handed properties), which opens up new possibilities for their use.

For the first time, composite resonant elements in the form of films on the surface of $BaTi_4O_9$ – ZnO dielectric resonators were developed on the basis of nanoparticles of ferrites with the structure of spinel $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ and photopolymer synthesized by the method of precipitation from aqueous solutions. The optimal conditions for obtaining

composite resonant elements (ferrite film thickness 100 μm and ferrite concentration in the film-forming suspension 175 mg / ml) from the point of view of magnetic field-controlled displacement of their resonant frequency and energy losses have been established. It is established that, depending on the conditions of creation of resonant elements, the maximum shift of the resonance frequency can be of the order of 71 MHz. It is shown that such composite structures show a high non-reciprocity of the spectrum of the energy transfer coefficient, about 40 dB, which can occur due to the synergistic action of the dielectric and magnetic phases of the composite structure. The obtained magnetically controlled composite resonant elements can be used as a modern replacement of traditional non-reciprocal elements in wireless communication systems: GSM, Wi-Fi, 5G, radar systems.

Keywords: ferromagnetic nanoparticles, manganite, perovskite structure, morphology, magnetic properties, specific loss power.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Khodzitsky M. K. Left-handed behavior of strontium-doped lanthanum manganite in the millimeter waveband /M. K. Khodzitsky, T. V. Kalmykova, S. I. Tarapov, D. P. Belozorov, A. M. Pogorily, A. I. Tovstolytkin, A. G. Belous**, S.A. Solopan** // Applied Physics Letters. – 2009. – V.95. – P.082903.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення структурних досліджень та інтерпретація результатів, підготовка рукопису статті).

2. **Солопан С.О.** Золь-гель синтез плівок системи $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$ та їх властивості **/ С.О. Солопан**, О.І. В'юнов, А.Г. Білоус // Укр. Хім. Журн. – 2010. – Т.76, № 5. – С.17-20.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення та інтерпретація структурних досліджень, дослідження морфології плівок та інтерпретація результатів, підготовка рукопису статті).

3. Khodzitsky M.K. Negative permittivity and left-handed behavior of doped manganites in millimeter wave band / M.K. Khodzitsky, S.I. Tarapov, D.P. Belozorov, A.M. Pogorily, A.I. Tovstolytkin, A.G. Belous, **S.A. Solopan**.// Applied Physics Letters. – 2010. – V.97. – P.131912.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення структурних досліджень та інтерпретація результатів, підготовка рукопису статті).

4. **Солопан С.А.** Особенности создания наноматериалов на основе модифицированных манганитов лантана-стронция для гипертермии опухолей / **С.А. Солопан**, А.Г. Белоус, С.П. Осинский, А.И. Товстолыткин //Наносистемы наноматериалы нанотехнологии. – 2010. Т.8, № 4. – С.775–786.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення та інтерпретація структурних досліджень та дослідження морфології наночастинок, дослідження ефективності нагріву наночастинок в магнітному полі та інтерпретація результатів, підготовка рукопису статті).

5. **Solopan S.** Nanohyperthermia of malignant tumors. I. Lanthanum-strontium manganite magnetic fluid as potential inducer of tumor hyperthermia /**S. Solopan**, A.

Belous, A. Yelenich, L. Bubnovskaya, A. Kovelskaya, A. Podoltsev, I. Kondratenko, S. Osinsky //Experimental Oncology. – 2011. – V.33. – P.130–135.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення структурних та морфологічних досліджень наночастинок, дослідження ефективності нагріву наночастинок в магнітному полі та інтерпретація результатів, підготовка рукопису статті).

6. Bubnovskaya L. Nanohyperthermia of malignant tumors. II. in vivo tumor heating with manganese perovskite nanoparticles/ L. Bubnovskaya, A. Belous, **A. Solopan**, A. Podoltsev, I. Kondratenko, A. Kovelskaya, T. Sergienko, S. Osinsky //Experimental Oncology. – 2012. – V.34. – P.336–339.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, створення магнітних рідин, дослідження ефективності нагріву наночастинок в магнітному полі та інтерпретація результатів, підготовка рукопису статті).

7. Belozorov D. P. Temperature curve of magnetization and left-handed properties of $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$ / D. P. Belozorov, T. V. Kalmykova, S. I. Tarapov, A. M. Pogorily, A. I. Tovstolytkin, A. G. Belous, **S. A. Solopan** //Applied Physics Letters. – 2012. – V.100. – P.171104

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення та інтерпретація структурних досліджень, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

8. Єленіч О.В. Синтез слабоагломерованих наночастинок на основі сполук Fe_3O_4 та $CoFe_2O_4$ з неводних розчинів /О.В. Єленіч, **С.О. Солопан,** Ю.М. Трощенков, А.Г. Білоус // Укр. Хім. Журн. – 2012. – Т.78, №3. – С.11-15.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення та інтерпретація структурних досліджень, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

9. **Солопан С.О.** Особливості синтезу слабкоагломерованих наночастинок Fe_3O_4 з мікроемульсій /**С.О. Солопан,** Є.Д. Фатєєв, А.Г. Білоус // Укр. Хім. Журн. – 2012. – Т.78, №5. – С.3-8.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення та інтерпретація морфологічних досліджень, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

10. **Solopan S.O.** Effect of nanoparticles agglomeration on electrical properties of $La_{1-x}A_xMnO_3$ (A = Sr, Ba) nanopowder and ceramic solid solutions **/S.O. Solopan**, O.I. V'yunov, A.G. Belous, T.I. Polack, A.I. Tovstolytkin //Solid State Sciences. – 2012. – V.14. – P.501–505.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення та інтерпретація морфологічних досліджень, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

11. Yelenich O.V. Polyol synthesis and properties of AFe_2O_4 nanoparticles (A = Mn, Fe, Co, Ni, Zn) with spinel structure /O.V. Yelenich, **S.O. Solopan**, A. G. Belous //Solid State Phenomena. – 2013. – V.200. – P.149-155.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення морфологічних досліджень та інтерпретація результатів, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

12. Yelenich O. V. Synthesis and properties of AFe_2O_4 (A = Mn, Fe, Co, Ni, Zn) nanoparticles produced by deposition from diethylene glycol solution /O. V. Yelenich, **S. O. Solopan**, V. V. Trachevskii, A. G. Belous //Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2013. - V.58, №8. – P.901–905.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення морфологічних досліджень та інтерпретація результатів, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

13. Yelenich O.V. Superparamagnetic behavior and AC-losses in $NiFe_2O_4$ nanoparticles /O.V. Yelenich**, S.O. Solopan**, T.V. Kolodiazhnyi, V.V. Dzyublyuk, A.I. Tovstolytkin, A.G. Belous //Solid State Sciences. – 2013. – V.20. – P.115–119.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення структурних та морфологічних досліджень, інтерпретація результатів, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

14. Єленіч О.В. Синтез наночастинок $NiFe_2O_4$ із неводних розчинів та їх властивості / О.В. Єленіч, **С.О. Солопан**, А.Г. Білоус // Укр. Хім. Журн. – 2013. – Т.79, №7. – С.3-8.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення структурних та морфологічних досліджень, інтерпретація результатів, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

15. Yelenich O.V. Magnetic properties and high heating efficiency of $ZnFe_2O_4$ nanoparticles /O.V. Yelenich, **S.O. Solopan**, T.V. Kolodiazhnyi, V.V. Dzyublyuk, A.I. Tovstolytkin A. G. Belous //Materials Chemistry and Physics. – 2014. – V.146. – P.129-135.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення структурних та морфологічних досліджень, інтерпретація результатів, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

16. Bubnovskaya L. Magnetic Fluid Hyperthermia of Rodent Tumors Using Manganese Perovskite Nanoparticles /L. Bubnovskaya, A. Belous, **S. Solopan**, A. Kovelskaya, L. Bovkun, A. Podoltsev, I. Kondtratenko, S. Osinsky //Journal of Nanoparticles. – 2014. – V.2014. (http://dx.doi.org/10.1155/2014/278761)

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення структурних та морфологічних досліджень наночастинок, дослідження ефективності нагріву наночастинок в магнітному полі та інтерпретація результатів, підготовка рукопису статті).

17. Belous A. G. Nanoparticles of spinel and perovskite ferromagnets and prospects for their application in medicine /A. G. Belous, **S. O. Solopan**, O. V. Yelenich, A. I. Tovstolytkin, T. V. Kolodiazhnyi, S. P. Osinsky, L. N. Bubnovskaya //AIP Conference Proceedings. – 2014. – V.1627. – P.13. (http://dx.doi.org/10.1063/1.4901650)

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення структурних та морфологічних досліджень наночастинок, дослідження ефективності нагріву наночастинок в магнітному полі та інтерпретація результатів, підготовка рукопису статті).

18. **Солопан С.А.** Влияние особенностей синтеза наночастиц (La,Sr)MnO_3 на их свойства /**С.А. Солопан,** А.В. Еленич, А.И. Товстолыткин, А.Г. Белоус // Наносистемы наноматериалы нанотехнологии. – 2014. – Т.12, №1. – С.189–198.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення структурних та морфологічних досліджень наночастинок, дослідження ефективності нагріву наночастинок в магнітному полі та інтерпретація результатів, підготовка рукопису статті).

19. Belozorov D. P. Left-handed properties of manganite-perovskites $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ at various dopant concentrations /D. P. Belozorov, A. A. Girich, S. I. Tarapov, A. M. Pogorily, A. I. Tovstolytkin, A. G. Belous, **S. A. Solopan** // AIP Advances. – 2014. V.4. –P.037116. (http://dx.doi.org/10.1063/1.4869310)

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення та інтерпретація структурних досліджень, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

20. Полек Т. І. Структурні, електричні та магнеторезистивні властивості заміщених стронцієм манганітів лантану /Т. І. Полек, О. І. Товстолиткін, **С. О. Солопан**, А. Г. Білоус, С. В. Недух, С. І. Тарапов //Металлофиз. новейшие технол. – 2015. – Т.37, №10. – С.1395—1404.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення структурних досліджень, інтерпретація результатів, участь в обговоренні одержаних результатів).

21. Belous A.G. Properties and potential applications of ferromagnetic nanostructures in medicine and microwave engineering /A.G. Belous, E.D. Solovyova, **S.O. Solopan**, O.V. Yelenich, L.N. Bubnovskaya, S.P. Osinsky //Solid State Phenomena. – 2015. – V.230. – P.95-100.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення структурних та морфологічних досліджень наночастинок, дослідження ефективності нагріву наночастинок в магнітному полі та інтерпретація результатів, підготовка рукопису статті).

22. Yelenich O.V. Synthesis of iron oxide nanoparticles by different methods and study of their properties /O.V. Yelenich, **S.O. Solopan**, T.V. Kolodiazhnyi, J.M. Greneche, A.G. Belous //Solid State Phenomena. – 2015. – V.230. – P.108-113.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення та інтерпретація структурних досліджень, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

23. Tovstolytkin A.I. Quasistatic magnetic properties and dynamic hysteretic losses in (La,Sr)MnO_3 nanoparticles fabricated by different technological routes /A.I. Tovstolytkin, **S.O. Solopan**, V.M. Kalita, S.M. Ryabchenko, A.G. Belous //Solid State Phenomena. – 2015. – V.230. – P.101-107.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення морфологічних досліджень наночастинок, дослідження ефективності нагріву наночастинок в магнітному полі та інтерпретація результатів, участь в обговоренні одержаних результатів).

24. Yelenich O. Magnetic properties and AC losses in AFe_2O_4 (A = Mn, Co, Ni, Zn) nanoparticles synthesized from nonaqueous solution /O. Yelenich, **S. Solopan**, T. Kolodiazhnyi, Y. Tykhonenko, A. Tovstolytkin, A. Belous //Journal of Chemistry. – 2015. – V.2015. – Article ID 532198. (http://dx.doi.org/10.1155/2015/532198)

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення структурних та морфологічних досліджень наночастинок, дослідження ефективності нагріву наночастинок в магнітному полі та інтерпретація результатів, участь в обговоренні одержаних результатів).

25. Kalita V.M. Mechanisms of AC losses in magnetic fluids based on substituted manganites /V. M. Kalita, A. I. Tovstolytkin, S. M. Ryabchenko, O. V. Yelenich, **S. O. Solopan,** A. G. Belous //Phys. Chem. Chem. Phys. – 2015. – V.17. – P.18087 – 18097.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення морфологічних досліджень наночастинок, дослідження ефективності нагріву наночастинок в магнітному полі та інтерпретація результатів, участь в обговоренні одержаних результатів).

26. Yelenich O.V. Synthesis and properties MFe_2O_4 (M = Fe, Co) nanoparticles and core-shell structures /O.V. Yelenich, **S.O. Solopan**, J.M. Greneche, A.G. Belous //Solid State Sciences. – 2015. – V.46. – P.19-26.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення та інтерпретація структурних досліджень, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

27. Zavislyak I.V. Dielectric-ferrite film heterostructures for magnetic field controlledresonance microwave components / I.V. Zavislyak, M.A. Popov, E.D. Solovyova, **S.A. Solopan**, A.G. Belous // Materials Science and Engineering B. – 2015. V.197. – P.36–42.

(Особистий внесок здобувача: синтез плівок, проведення та інтерпретація структурних досліджень, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

28. Шлапа Ю. Ю. Органо-неорганічні композиційні структури типу ядро-оболонка на основі феромагнітних наночастинок манганіту $(La,Sr)MnO_3$/ Ю. Ю. Шлапа, **С. О. Солопан**, Є. В. Одинець, А. Г. Білоус // Укр. Хім. Журн. – 2015. – Т. 81, №3. – С. 99 – 103.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків типу ядро-оболонка, проведення та інтерпретація мікроструктурних досліджень, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

29. Shlapa Y. Iron doped $(La,Sr)MnO_3$ manganites as promising mediators of self-controlled magnetic nanohyperthermia / Y. Shlapa, M. Kulyk, V. Kalita, T. Polek, A. Tovstolytkin, J.-M. Greneche, **S. Solopan,** A. Belous // Nanoscale Research Letters. – 2016. – V. 11. – P. 24.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення та інтерпретація структурних досліджень та дослідження морфології наночастинок, дослідження ефективності нагріву наночастинок в магнітному полі та інтерпретація результатів, підготовка рукопису статті).

30. Полек Т.І. Кристалографічні, магнітні та магнеторезистивні властивості кераміки $La_{0,77}Sr_{0,23}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ / Т.І. Полек, О.І. Товстолиткін, М.М.

Кулик, Ю. Ю. Шлапа, **С. О. Солопан,** А. Г. Білоус // Металофізика та новітні технології. – 2016. – Т. 38, №4. – С. 479 – 492.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення та інтерпретація структурних досліджень, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

31. Nagornyi V. Structure of water-based magnetic liquids by small-angle X-Ray scattering /. Nagornyi, V.I. Petrenko, M.V. Avdeev, **S.O. Solopan**, O.V. Elenich, A.G. Belous, A.A. Veligzhanin, A.Yu. gruzinov, Ya.V. Zubavichus, L.A. Bulavin //Romanian Journal of Physics. – 2016. – V.61, №3-4. – P.483–490.

(Особистий внесок здобувача: синтез наночастинок, виготовлення магнітних рідин, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

32. Shlapa Y. Synthesis of ferromagnetic $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ nanoparticles by precipitation from diethylene glycol solution and their properties / Y. Shlapa, **S. Solopan**, O. Yelenich, V. Trachevskii, A. Belous // Journal of Advanced Ceramics. – 2016. – V. 5. – P. 197 – 203.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення та інтерпретація структурних досліджень та дослідження морфології наночастинок, дослідження ефективності нагріву наночастинок в магнітному полі та інтерпретація результатів, підготовка рукопису статті).

33. Белоус А.Г. Синтез и свойства ферромагнитных наноструктур, и их возможное применение в медицине и СВЧ технике / А.Г. Белоус, **С.А. Солопан**, А.В. Еленич, Ю.Ю. Шлапа, С.П. Осинский, Л.Н. Бубновская, Л. В. Бовкун // Монография «Фундаментальные проблемы создания новых веществ и материалов химического производства». – Киев: Академпериодика, 2016. – С. 91 – 101.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення та інтерпретація структурних досліджень та дослідження морфології наночастинок, дослідження ефективності нагріву наночастинок в магнітному полі, участь у обговоренні результатів).

34. Shlapa Yu. Lanthanum-strontium manganites for magnetic nanohyperthermia: fine tuning of parameters by substitutions in the lanthanum sublattice / Yu. Shlapa, **S. Solopan**, A. Bodnaruk, M. Kulyk, V. Kalita, Yu. Tykhonenko-Polishchuk, A. Tovstolytkin, V. Zinchenko, A. Belous // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – V. 702. – P. 31 – 37.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення та інтерпретація структурних досліджень та дослідження морфології наночастинок, дослідження ефективності нагріву наночастинок в магнітному полі та інтерпретація результатів, підготовка рукопису статті).

35. Shlapa Yu. Effect of synthesis temperature on structure and magnetic properties of $(La,Nd)_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ nanoparticles / Yu. Shlapa, **S. Solopan**, A. Bodnaruk, M. Kulyk, V. Kalita, Yu. Tykhonenko-Polishchuk, A. Tovstolytkin, A. Belous // Nanoscale Research Letters. – 2017. – V. 12. – P.100.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення та інтерпретація структурних досліджень та дослідження морфології наночастинок, дослідження ефективності нагріву наночастинок в магнітному полі та інтерпретація результатів, підготовка рукопису статті).

36. Kalita V. M. Interplay between superparamagnetic and blocked behavior in an ensemble of lanthanum–strontium manganite nanoparticles /V. M. Kalita, D. M. Polishchuk, D. G. Kovalchuk, A. V. Bodnaruk, **S. O. Solopan**, A. I. Tovstolytkin, S. M. Ryabchenko and A. G. //Phys. Chem. Chem. Phys. – 2017. – V.19. – P.27015 – 27024.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, інтерпретація структурних досліджень та дослідження морфології наночастинок, дослідження ефективності нагріву наночастинок в магнітному полі, участь у обговоренні результатів).

37. Shydlovska O. Synthesis and comparative characteristics of biological activities of $(La,Sr)MnO_3$ and Fe_3O_4 nanoparticles /O. Shydlovska, N. Zholobak, S. Dybkova, S. Osinsky, L. Bubnovskaya, O. Yelenich, **S. Solopan**, A. Belous // European Journal of Nanomedicine. – 2017. – V.9. – P.33-43.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, одержання магнітних рідин, дослідження морфології наночастинок, дослідження ефективності нагріву магнітних рідин в змінному магнітному полі, участь у обговоренні результатів).

38. Nagornyi A.V. Structural aspects of magnetic fluid stabilization in aqueous agarose solutions. / A.V. Nagornyi, V. I. Petrenko, M. V. Avdeev, O. V. Yelenich, **S. O. Solopan**, A. G. Belous, A. Yu. Gruzinov, O. I. Ivankov, L. A. Bulavin //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – V.431. – P.16-19.

(Особистий внесок здобувача: синтез наночастинок, виготовлення магнітних рідин, дослідження морфології наночастинок, участь у обговоренні результатів).

39. Білоус А.Г. Нанорозмірні оксидні магнетики: синтез, властивості, застосування / А.Г. Білоус, О. І. Товстолиткін, **С. О. Солопан**, Ю. Ю. Шлапа, О. П. Федорчук // Укр. Хім. Журн. – 2017. – Т. 83, №7. – С. 3 – 24.

(Особистий внесок здобувача: синтез наночастинок зі структурою перовськіту, проведення та інтерпретація структурних досліджень та дослідження морфології наночастинок, дослідження ефективності нагріву наночастинок в магнітному полі та інтерпретація результатів, участь в обговоренні результатів).

40. Shlapa Yu. Effect of synthesis method of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ nanoparticles on their properties / Yu. Shlapa, **S. Solopan**, A. Belous // Nanoscale Research Letters. – 2018. – V. 13. – P.13.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення та інтерпретація структурних досліджень та дослідження морфології наночастинок, дослідження ефективності нагріву наночастинок в магнітному полі та інтерпретація результатів, підготовка рукопису статті).

41. Polishchuk D. Profound interfacial effects in $CoFe_2O_4/Fe_3O_4$ and $Fe_3O_4/CoFe_2O_4$ core/shell nanoparticles/ D. Polishchuk, N. Nedelko, **S. Solopan**, A. Ślawska-Waniewska, V. Zamorskyi, A. Tovstolytkin, A. Belous //Nanoscale Research Letters. – 2018. V.13. – P.67. (http://dx.doi.org/10.1186/s11671-018-2481-x)

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення та інтерпретація структурних досліджень та дослідження морфології наночастинок, підготовка рукопису статті).

42. Belous A. Synthesis, properties and applications of some magnetic oxide based nanoparticles and films / A. Belous, A. Tovstolytkin, **S. Solopan,** Yu. Shlapa, O. Fedorchuk //Acta Physica Polonica A. – 2018. – V.133. – P.1006-1012.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення та інтерпретація структурних досліджень та дослідження морфології наночастинок, підготовка рукопису статті).

43. Shlapa Yu.Yu. Magnetothermic Effect in Core/Shell Nanocomposite (La,Sr)MnO_3/SiO_2 /Shlapa, Yu Yu; **Solopan S.A.** Belous, AG; //Theoretical and Experimental Chemistry. – 2018. – V.54. – P.92-98.

(Особистий внесок здобувача: синтез нанокомпозитів, дослідження структури та морфології наночастинок, підготовка рукопису статті).

44. Nagornyi A.V. Structural aspects of Fe_3O_4/$CoFe_2O_4$ magnetic nanoparticles according to X-Ray and neutron scattering / Nagornyi A.V., Avdeev M.V., Yelenich O.V., **Solopan S.O.**, Belous A.G., Shulenina A.V., Turchenko V.A., Soloviov D.V., Bulavin L.A., Aksenov V.L. //Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2018. – V.12. – P.737-743.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, виготовлення магнітних рідин, дослідження морфології наночастинок, участь в обговоренні результатів).

45. Popov M.A. Microwave composite structures on the base of nickel-zinc ferrite $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ nanoparticles in the photopolymer matrix / M.A. Popov, O.P. Fedorchuk, **S.O. Solopan,** I.V. Zavislyak, A.G. Belous//Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. – V.469. – P.398-404.

(Особистий внесок здобувача: синтез наночастинок, синтез композиційних структур, дослідження морфології наночастинок, проведення та інтерпретація структурних досліджень, участь в обговоренні результатів).

46. Tovstolytkin A.I. Nickel-zinc spinel nanoferrites: Magnetic characterization and prospects of the use in self-controlled magnetic hyperthermia / A.I. Tovstolytkin, Kulyk, V.M. Kalita, S.M. Ryabchenko, V.O. Zamorskyi, O.P. Fedorchuk, **S.O. Solopan,** A.G. Belous//Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. – V.473. – P.422-427.

(Особистий внесок здобувача: синтез наночастинок, проведення структурних та морфологічних досліджень, підготовка рукопису статті).

47. Bereznyak E.G. Binding parameters of magnetite nanoparticles interaction with anticancer drug doxorubicin /E.G. Bereznyak, E.V. Dukhopelnikov, D.A. Pesina, N.A. Gladkovskaya, A.S. Vakula, T.D. Kalmykova, S.I. Tarapov, S.D. Polozov, N.V. Krasnoselsky, A.G. Belous, **S.A. Solopan** //BioNanoScience. – 2019. – V.9. – P.406-413.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення та інтерпретація структурних морфологічних досліджень наночастинок, підготовка рукопису статті).

48. **Solopan S.O.** Core/shell architecture as an efficient tool to tune DC magnetic parameters and AC losses in spinel ferrite nanoparticles / **S.O. Solopan,** N. Nedelko, S. Lewińska, A. Ślawska-Waniewska, V.O. Zamorskyi, A.I. Tovstolytkin, A.G. Belous //Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V.788. – P.1203-1210.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення рентгеноструктурних досліджень та дослідження морфології наночастинок, дослідження ефективності нагріву наночастинок в магнітному полі, підготовка рукопису статті).

49. Bodnaruk A.V. Critical behavior of ensembles of superparamagnetic nanoparticles with dispersions of magnetic parameters / A.V. Bodnaruk, V.M. Kalita, M.M. Kulyk, S.M. Ryabchenko, A.I. Tovstolytkin, S.O. Solopan, A.G. Belous //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2019. – V.31. – P.375801.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення та інтерпретація структурних досліджень, дослідження ефективності нагріву наночастинок в магнітному полі, участь в обговоренні результатів).

50. Федорчук О.П. Синтез нанорозмірних магнітних матеріалів на базі оксидних систем і створення невзаємних композиційних елементів на їх основі / О.П. Федорчук, **С.О. Солопан,** М.О. Попов, І.В. Зависляк, А.Г. Білоус // Укр. Хім. Журн. – 2019. – Т. 85, №7. – С. 16-23.

(Особистий внесок здобувача: синтез наночастинок, синтез композиційних структур, проведення рентгеноструктурних досліджень, підготовка рукопису статті).

51. Tovstolytkin A.I. Unusual magnetic and calorimetric properties of lanthanum-strontium manganite nanoparticles / A.I. Tovstolytkin, Ya.M. Lytvynenko, A.V. Bodnaruk, O.V. Bondar, V.M. Kalita, S.M. Ryabchenko, Yu.Yu. Shlapa, **S.O. Solopan**, A.G. Belous //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2020. – V.498. – P.166088.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення та інтерпретація структурних досліджень, дослідження ефективності нагріву наночастинок в магнітному полі, участь в обговоренні результатів).

52. Shlapa Yu. Nanoparticles of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($0.23 \leq x \leq 0.25$) manganite: features of synthesis and crystallochemical properties / Yu. Shlapa, **S. Solopan,** A. Belous //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2020. – V.510. – P.166902.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення та інтерпретація рентгеноструктурних досліджень, та морфології наночастинок, участь в обговоренні результатів).

53. Belous A. Magnetically tunable composite ferrite-dielectric microwave elements / A. Belous, O. Fedorchuk, **S. Solopan**, M. Popov, I. Zavislyak //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2020. – V.505. – P.166691.

(Особистий внесок здобувача: синтез наночастинок, синтез композиційних структур, проведення рентгеноструктурних досліджень, підготовка рукопису статті).

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертаційної роботи дисертантом:

1. **Солопан С.О.** Особливості золь-гель синтезу нанорозмірних частинок твердих розчинів заміщених манганітів лантану та модифікація їх поверхні оксидом кремнію /**С.О. Солопан**, А.Г. Білоус, // Конференція «Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро - та наноструктур» ФММН-2010. – Харків, Україна. –2010. – С.72-75.

2. **Солопан С.О.** Особливості золь-гель синтезу нанорозмірних оксидних сполук та їх властивості /**С.О. Солопан**, С.Д. Кобилянська, К.Д. Соловйова //І Міжнародна конференція молодих вчених ССТ-2010. – Львів, Україна. – 25-27 листопада, 2010. – С.174-175.

3. Фатєєв Є.Д. Синтез неагломерованих нанорозмірних частинок $(La,Sr)MnO_3$ з мікроемульсій / Є.Д. Фатєєв, **С.О. Солопан** //XIII наукової конференції "Львівські хімічні читання – 2011" м. Львів, Україна. – 2011. 28.05-01.06 – С. Н79.

4. **Солопан С.О.** Особливості синтезу неагломерованих феромагнітних нанорозмірних частинок AFe_2O_4 (A = Mn, Fe, Co) та (La,Sr)MnO3 з неводних середовищ / **С.О. Солопан**, О.В. Єленіч, А.Г. Білоус //XVIII Українська конференція з неорганічної хімії. – Харків, Україна. – 2011. 27.06-01.07 – С.45.

5. **Солопан С.О.** Дослідження особливостей методів модифікації поверхні твердого розчину $(La,Sr)MnO_3$ оксидом кремнію / **С.О. Солопан**, Н.І. Ручко //XVIII Українська конференція з неорганічної хімії. – Харків, Україна. – 2011. 27.06-01.07 – С.198.

6. Yelenich O.V. Synthesis and properties of AFe_2O_4 (A=Mn, Fe, Co, Ni, Zn) – based nanoparticles coprecipitated from nonaqueous solutions /O.V. Yelenich, **S.O. Solopan**, A.I. Tovstolytkin. // International conference Oxide Materials for Electronic Engineering "OMEE-2012" – Lviv, Ukraine. – September 3-7. – 2012. – P.71-72.

7. Білоус А.Г. Синтез, структура, властивості core/shell наноструктур на основі манганітів зі структурою перовськіту /А.Г. Білоус, **С.О. Солопан**, О.В. Єленіч // Наукова звітна сесія «Фундаментальні проблеми створення нових

речовин і матеріалів хімічного виробництва» – Київ, Україна. – 20 грудня. – 2012. – С.26-27.

8. **Солопан С.О.** Вплив особливостей синтезу наночастинок манганітів лантану стронцію (La,Sr)MnO_3 на їх властивості /**С.О. Солопан**, О.В. Єленіч, О.І. Товстолиткін, А.Г. Білоус //IV Международная научная конференция «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии» НАНСИС-2013. – Киев, Украина. –2013. – С.177.

9. Білоус А.Г. Синтез, структурні особливості і властивості феромагнітних core/shell наноструктур на основі сполук зі структурою шпінелі /А.Г. Білоус, **С.О. Солопан**, О.В. Єленіч // Наукова звітна сесія «Фундаментальні проблеми створення нових речовин і матеріалів хімічного виробництва» – Київ, Україна. – 12 грудня. – 2013. – С.26-27.

10. **Solopan S.** Influence of synthesis conditions on the properties of nanoparticles and core/shell structures based on Fe_3O_4 **/S. Solopan**, O. Yelenich, T. Kolodiazhnyi, J. Greneche, A. Belous // International conference Oxide Materials for Electronic Engineering “OMEE-2014” – Lviv, Ukraine. – May 26-30. – 2014. – P.83-84.

11. **Солопан С.О.** Синтез нанорозмірних частинок феромагнітних та літій провідних матеріалів з обернених мікроемульсій / **С.О. Солопан**, О.В. Єленіч, С.Д. Кобилянська, А.Г. Білоус //XIX Українська конференція з неорганічної хімії. – Одеса, Україна. – 2014. 7-11 вересня. – С.184.

12. Білоус А. Г., Синтез і властивості феромагнітних наночастинок на основі AFe_2O_4 (A – Mn, Fe, Co, Ni, Zn) із структурою шпінелі і їх можливе використання в медицині і НВЧ-техніці / А.Г. Білоус, **С.О. Солопан**, О.В. Єленіч, Ю.Ю. Шлапа, К.Д. Соловйова//Наукова звітна сесія «Фундаментальні проблеми створення нових речовин і матеріалів хімічного виробництва» – Київ, Україна. – 10 грудня. – 2015. – С.54-55.

13. **Solopan S.O.** Microwave ferromagnetic materials with spinel structure: influence on properties of synthesis features / **S.O. Solopan**, A.A. Skorokhod, O.P.

Fedorchuk //XVI International conference on physics and technology of thin films and nanosystems – Ivano-Frankivsk, Ukraine. – May 15-20. – 2017. – P.355.

14. **Солопан С.О.** Синтез та властивості феромагнітних наночастинок і core/shell сполук на їх основі / **С.О. Солопан,** Ю.Ю. Шлапа, А.Г. Білоус //XX Українська конференція з неорганічної хімії. – Дніпро, Україна. – 2018. – P.84.

15. **Solopan S.** Core/shell architecture as an efficient tool to tune DC magnetic parameters and AC losses in spinel ferrite nanoparticles spectra / **S. Solopan**, N. Nedelko, S. Lewinska, A. Ślawska-Waniewska, V. Zamorskyi, A. Tovstolytkin, A. Belous //6th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2018. – Kiev, Ukraine. – 2018. – P.389.

Опубліковані праці, в яких додатково відображено результати проведених досліджень:

1. Пат. на корисну модель 80013, МПК A61N 2/08 (2006.01) Спосіб наногіпертермії злоякісних пухлин. Осинський С.П., Білоус А.Г., Бубновська Л.М., Ковельска А.В., **Солопан С.О.**, Єленіч О.В., Подольцев О.Д., Кондратенко І.П. Заявл. 21.11.2012; Опубл. 13.05.2013, бюл. № 9

2. Пат. на корисну модель 123709, МПК H01M 6/50 (2006.01), H01M 6/52 (2006.01), H01F 1/10 (2006.01), H01F 1/34 (2006.01). Метод синтезу нікель-марганець-цинкових НВЧ феритів зі структурою шпінелі. Білоус А.Г., **Солопан С.О.**, Ступін Ю.Д., Хоменко Б.С., Коваленко Л.Л., Федорчук О.П. Заявл. 24.07.2017; Опубл. 12.03.2018; бюл. № 5.

3. Пат. на корисну модель 123708, МПК (2018.01), C01F 11/02 (2006.01), C01F 17/00, C01G 45/02 (2006.01), B82B 1/00. Метод синтезу наночастинок $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ осадженням із обернених мікроемульсій. Білоус А. Г., Шлапа Ю. Ю., **Солопан С. О.,** Хоменко Б. С. Заявл. 24.07.2017; Опубл. 12.03.2018, бюл. №5.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ	2
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ	36
ВСТУП	38
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	50
1.1. Магнетизм та основні класи магнітних оксидних матеріалів	50
1.2. Феримагнітні оксидні матеріали зі структурою шпінелі (AFe_2O_4, A = Mn, Fe, Co, Ni, Zn)	55
1.3. Феромагнітні манганіти лантану зі структурою перовськіту	60
1.4. Суперпарамагнітні властивості магнітних матеріалів	67
1.5. Особливості синтезу магнітних оксидних матеріалів	70
1.5.1. Синтез наночастинок	74
1.5.2. Синтез core/shell структур	91
1.6. Магнітні наночастинки в медицині: деякі можливості використання та вимоги	94
1.7. Надвисокочастотні властивості магнітних матеріалів та їх можливе застосування в НВЧ техніці	101
1.7.1. Феритові керовані резонансні елементи	101
1.7.2. Метаматеріали або лівосторонні середовища	104
1.8. Деякі області практичного використання феромагнітних нанорозмірних оксидів зі структурою шпінелі та перовськіту	109
1.9. Обґрунтування задач, поставлених в роботі	112
РОЗДІЛ 2. ВИХІДНІ МАТЕРІАЛИ, МЕТОДИ СИНТЕЗУ ТА ДОСЛІДЖЕНЬ	116
2.1. Вихідні реагенти	116
2.2. Методи синтезу нанорозмірних частинок, core/shell структур та композиційних матеріалів	118
2.3. Приготування магнітних рідин	120

2.4. Фізико-хімічні методи аналізу	121
2.4.1. Елементний хімічний аналіз	121
2.4.2. Визначення коефіцієнтів фільтрації та йонів натрію	123
2.4.3. Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналіз	124
2.4.4. Диференційний термічний аналіз	125
2.4.5. Інфрачервона спектроскопія (ІЧ)	126
2.4.6. Ядерний магнітний резонанс (ЯМР) на ядрах протонів (1H) та карбону (13C)	126
2.4.7. Просвічуюча електронна мікроскопія	126
2.4.8. Скануюча електронна мікроскопія та енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (EDS)	127
2.4.9. Визначення густини об’ємних зразків	127
2.4.10. Дослідження магнітних характеристик в широкому температурному та частотному діапазонах	128
2.4.11. Мессбауерівська спектроскопія	134
2.4.12. Дослідження питомих втрат потужностей (SLP)	135
2.5. Дослідження медико-біологічних властивостей	136
РОЗДІЛ 3. ВЛАСТИВОСТІ НАНОРОЗМІРНИХ ЧАСТИНОК МАГНІТНИХ МАТЕРІАЛІВ ІЗ СТРУКТУРОЮ ШПІНЕЛІ	139
3.1. Особливості фізико-хімічних властивостей сполук AFe_2O_4	139
3.1.1. Спектроскопічні дослідження синтезу наночастинок AFe_2O_4 (A=Mn, Fe, Co, Ni, Zn) осадженням з неводного розчину	139
3.1.2 Кристалохімічні та мікроструктурні особливості наночастинок AFe_2O_4 (A=Mn, Fe, Co, Ni, Zn) синтезованих осадженням з неводного розчину	144
3.1.3. Магнітні властивості наночастинок AFe_2O_4 (A=Mn, Fe, Co, Ni, Zn) синтезованих осадженням з неводного розчину	147

3.2. Вплив методів синтезу на фізико-хімічні властивості наночастинок Fe_3O_4	156
3.2.1. Методи синтезу наночастинок	157
3.2.2. Хімічні перетворення при синтезі наночастинок Fe_3O_4 різними методами	160
3.2.3. Мікроструктурні та кристалохімічні властивості наночастинок Fe_3O_4 синтезованих різними методами	162
3.2.4. Магнітні характеристики наночастинок Fe_3O_4 синтезованих різними методами	166
3.3. Дослідження характеристик твердих розчинів AFe_2O_4 синтезованих методом осадження з водного розчину	171
3.4. Висновки до розділу 3	181
РОЗДІЛ 4. ВЛАСТИВОСТІ ФЕРОМАГНІТНИХ МАНГАНІТІВ ЛАНТАНУ ЗІ СТРУКТУРОЮ ПЕРОВСЬКІТУ	183
4.1. Вплив методів синтезу на фізико-хімічні властивості наночастинок ($La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$)	183
4.1.1 Золь-гель синтез наночастинок та їх структурні властивості	183
4.1.2. Зменшення агломерації наночастинок шляхом механо–хімічної обробки	190
4.1.3. Синтез наночастинок осадженням з обернених мікроемульсій	192
4.1.4 Синтез наночастинок $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ методом осадженням з розчину діетиленгліколю	197
4.1.5 Магнітні властивості синтезованих наночастинок	204
4.1.6 Встановлення механізму нагрівання магнітних наночастинок в змінному магнітному полі	207
4.1.7 Дослідження величини нагріву магнітних наночастинок синтезованих різними методами при дії змінного магнітного поля	215
4.2 Вплив хімічних заміщень в підгратці лантану на температуру Кюрі	217

4.2.1. Зміна фізико-хімічних властивостей манганітів при заміщенні марганцю на залізо	218
4.2.2. Вплив неодиму та самарію на структурні та магнітні властивості манганітів	226
4.3. Висновки до розділу 4	233
РОЗДІЛ 5. КОМПОЗИЦІЙНІ СТРУКТУРИ НА ОСНОВІ ФЕРОМАГНІТНИХ НАНОЧАСТИНОК ТА ПЛІВОК	235
5.1. Core/shell структури на основі наночастинок зі шпінельною структурою $Fe_3O_4/CoFe_2O_4$	235
5.1.1. Синтез нанорозмірних core/shell структур $Fe_3O_4/CoFe_2O_4$ осадженням із розчину діетиленгліколю	235
5.1.2. Мікроструктурні та кристалохімічні властивості core/shell наночастинок	238
5.1.3. Магнітні властивості та питомі втрати енергії для core/shell структур $Fe_3O_4/CoFe_2O_4$ в широкому інтервалі температур	244
5.2. Структури ядро/оболонка на основі наночастинок манганітів $(La,Sr)MnO_3$	251
5.2.1. Синтез нанорозмірних core/shell $(La,Sr)MnO_3/SiO_2$ структур та дослідження впливу неорганічної оболонки на властивості наночастинок	251
5.2.2. Вплив органічної оболонки на властивості наночастинок $(La,Sr)MnO_3$	261
5.3. Композиційні резонансні структури на основі феромагнітних матеріалів	268
5.4. Висновки до розділу 5	273
РОЗДІЛ 6. ЗАСТОСУВАННЯ ФЕРОМАГНІТНИХ МАТЕРІАЛІВ ЗІ СТРУКТУРАМИ ШПІНЕЛІ ТА ПЕРОВСЬКІТУ	275
6.1. Медико біологічні аспекти застосування магнітних наночастинок	275
6.1.1. Випробування магнітних рідин на основі наночастинок Fe_3O_4 зі структурою шпінелі у дослідах з перещепленою пухлиною щура.	275

6.1.2. Доклінічні випробування магнітної рідин на основі наночастинок ($La_{1-x}Sr_xMnO_3$) із структурою перовськіту в якості індуктора гіпертермії	278
6.1.3. Розробка потенційних індукторів магнітної наногіпертермії на основі наночастинок зі структурами шпінелі та перовськіту	284
6.2. Наночастинки манганітів лантану як основа композиційних структур лівосторонніх середовищ	287
6.3. Композиційні резонансні елементи для НВЧ техніки	292
6.3.1. Вплив магнітного поля на фізичні характеристики резонансних елементів	292
6.3.2. Ефект невзаємності в композиційних резонансних елементах	294
6.4. Висновки до розділу 6	299
ВИСНОВКИ	301
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	306
ДОДАТОК А СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ	358

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

ІЗНХ	Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України
НВЧ	– надвисокочастотні
core/shell	– ядро/оболонка
SLP	– питомі втрати енергії
ПАР	– поверхнево-активна речовина
КМО	- колосальний магнітоопір
ІЧ	– інфрачервона спектроскопія
УФ	– ультрафіолет, ультрафіолетове випромінювання
T_C	– температура Кюрі
H_C	– коерцитивна сила
H	– напруженість магнітного поля
E	– напруженість електричного поля
Ms	– намагніченість насичення
МР	– магнітна рідина
МРТ	– магнітно-резонансна томографія
a	– параметр кристалічної гратки
c	– параметр кристалічної гратки
T_b	– температура блокування
d	– діаметр наночастинок
АС-поле	– змінне магнітне поле
ZFC	– нульове магнітне поле
FC	– ненульове магнітне поле
CA	– лимонна кислота
EG	– етиленгліколь
DEG	– діетиленгліколь
РФА	– рентгенофазовий аналіз

ЯМР	- ядерний магнітний резонанс
ФМР	- феромагнітний резонанс
ДТА	- диференційно-термічний аналіз
МС	- Мессбауерівська спектроскопія
РЗЕ	- рідкісно-земельні елементи
TEM	- просвічуюча електронна мікроскопія
SEM	– скануюча електронна мікроскопія
PS 80	- полісорбат 80
L-pro	- L-пролін
PEG	– поліетиленгліколь
Трилон Б	- динатрієва сіль етилендіамін – N, N, N`,N`-тетраоцтової кислоти 2- водна
EDS	- енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія
E	- діелектрична проникність
M	- магнітна проникність
ω	- колова (циклічна) частота

Вступ

Актуальність теми.

Синтез та дослідження феромагнітних наноматеріалів є важливою проблемою як з наукової так і практичної точки зору. Це пов'язано з тим, що феромагнітні матеріали можуть використовуватись як в медицині, зокрема, в ролі індукторів магнітної гіпертермії так і в техніці, наприклад для сучасних систем зв'язку надвисокочастотного (НВЧ) діапазону. В той же час сучасний рівень розробок феромагнітних наноматеріалів вимагає не лише постійного експериментального пошуку нових сполук, а і цілеспрямованого пошуку оптимальних умов їх синтезу, з метою отримання матеріалів із комплексом різнофункціональних властивостей. Саме стрімкий розвиток медицини та техніки вимагає використання нанорозмірних функціональних речовин з високим рівнем електрофізичних параметрів, а також створення нових матеріалів, зокрема, композиційних або core/shell структур, які б об'єднували різні властивості в одній багатошаровій структурі, в якій взаємний вплив різних компонентів може призвести до появи нових характеристик, не притаманних для кожного компоненту окремо.

Серед широкого ряду оксидних магнітних матеріалів одним з важливим класів сполук, є магнітні матеріали із структурою шпінелі (AFe_2O_4 – де A – Fe, Ni, Co, Mn, Zn), які знаходять широке застосування як в медицині так і в НВЧ техніці. Проте для практичного використання наночастинок в медицині, зокрема, для магнітної гіпертермії, до них висувається цілий ряд вимог, а саме: частинки повинні мати малі розміри, бути неагломерованими, мати вузьке розподілення по розмірах, бути біосумісними і нагріватися при дії на них зовнішнього змінного магнітного поля до температури 43 – 45°C (температури руйнування онкологічних клітин) та мати при цьому високі значення питомих втрат енергії (SLP). Крім того наночастинки повинні характеризуватися суперпарамагнітними властивостями, тобто після припинення дії магнітного поля наночастинки не повинні мати залишкової намагніченості і як наслідок не взаємодіяти між собою.

Саме ці критерії вимагають пошуку нових методів синтезу наночастинок які б задовольняли всім вимогам їх практичного використання в медицині.

Для практичного використання магнітних матеріалів в техніці їх, як правило, синтезують методом твердофазного синтезу, який не завжди забезпечує досягнення хімічної однорідності (однорідності на молекулярному рівні) компонентів. Наслідком цього є часто, незадовільний рівень електрофізичних властивостей та високі втрати енергії в НВЧ діапазоні в кераміці на основі таких матеріалів. Крім того метод твердофазного синтезу як правило вимагає високих температур термообробки, що не дозволяє синтезувати нанорозмірні частинки які можуть представляти інтерес при створенні композиційних структури на їх основі які б об'єднували різні властивості в одній багатошаровій структурі. Відомо, що при розробці систем зв'язку важливими компонентами є немагнітні високодобротні діелектричні резонатори (матеріали з малими значеннями діелектричних втрат $tg\delta \leq 10^{-3}$ в НВЧ діапазоні), недоліком яких є те, що їх параметрами (резонансна частота) неможливо керувати зовнішніми електричними чи магнітними полями. Одним з можливих шляхів створення резонансних елементів з керованими фізичними параметрами є розробка композиційних резонансних елементів на основі магнітних плівок створення яких потребує розробки методів синтезу слабкоагломерованих наночастинок.

На сьогоднішній день, серед матеріалів із структурою шпінелі, найбільш активно вивчають феримагнітні наночастинки магнетиту (Fe_3O_4). Проте такі наночастинки мають ряд суттєвих недоліків, один з яких, високе значення температури Кюрі (~ 585°C), що не дозволяє використовувати їх без додаткових методів термостабілізації, зокрема, для магнітної гіпертермії. Оскільки при дії на такі частинки зовнішнім змінним магнітним полем вони будуть неконтрольовано нагріватись до високих температур (до температури Кюрі), що призводитиме до перегріву як онкологічних так і здорових тканин. Тому актуальним є пошук альтернативних магнітних матеріалів з температурою фазового переходу в діапазоні 43 – 45°C, необхідною для магнітної гіпертермії, що дозволить уникнути перегріву здорових тканин. Особливий інтерес в цьому напрямку представляють

саме гетерозаміщені манганіти лантану (La,Sr)MnO_3 (LSMO) зі структурою перовськіту, перевагою яких є залежність температури Кюрі від хімічного складу і можливість змінювати та контролювати її в діапазоні температур, необхідних для гіпертермії. Проте такі матеріали також мають свої недоліки зокрема, високу температуру утворення кристалічної структури, що при термообробці призводить до агломерації частинок та збільшення їх розміру.

Тому дослідження, спрямовані на розв’язання проблем синтезу слабкоагломерованих нанорозмірних частинок, феромагнітних матеріалів зі структурою шпінелі і перовськіту, створення багатошарових структур на їх основі, а також дослідження властивостей одержаних матеріалів та пошук шляхів їх практичного застосування в медицині та НВЧ техніці є важливою та актуальною проблемою.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

В дисертаційній роботі представлено результати досліджень, проведені автором за час його роботи в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України при виконанні ряду проектів відомчих тематик відповідно до планів науково-дослідних робіт ІЗНХ НАН України: договір 280Е “Розробка концепції розвитку фізико-неорганічної хімії та нових способів створення матеріалів” (2007-2011 рр. № державної реєстрації 0107U000181); 283Е “Особливості спрямованої організації наночастинок і кристалічної структури та їх визначальний вплив на властивості функціональних матеріалів” (2008-2012 рр. № державної реєстрації 0108U000592); 293Е “Стратегія і шляхи хімічної гібридизації функціональних систем і речовин” (2012-2016 рр. № державної реєстрації 0112U002295); № 300Е “Синтез і властивості нанорозмірних "core/shell" структур складних оксидів та створення на їх основі нових функціональних матеріалів” (2013–2017 рр., № державної реєстрації 0113U003112). Ряді наукових проектів УНТЦ: №4362 “Самоорганізація наночастинок і нанокристалічні матеріали на основі стабілізованого оксиду цирконію та титанату барію”; № 4912 “Магнітокеровані наноструктури з від’ємним показником заломлення - синтез, структура і властивості

нанокристалічних зразків заміщених манганітів та гексафериту барію”; № 5213 "Феромагнітні індуктори саморегулюючої гіпертермії на основі гетерозаміщених манганітів для терапії онкологічних захворювань”; № 5714 “Наноструктуровані лівосторонні середовища і магнітокеровані елементи пристроїв міліметрового та субміліметрового діапазонів на їх основі”. Цільових комплексних програмах наукових досліджень НАН України договір № 7/14 “Синтез і властивості феримагнітних наноструктур і їх можливе використання в медицині і НВЧ техніці” (2014–2016 рр., № державної реєстрації 0114U002690); договір № 34/15-Н “Синтез і властивості нових гетероструктур на основі феромагнітних широкозоних напівпровідників, іонних провідників та органо-неорганічних сполук зі структурою перовськіту” (2015 – 2019 рр., № державної реєстрації 0110U004515); україно-словацький договір “Синтез та порівняння властивостей наночастинок Fe_3O_4 та $(La,Sr)MnO_3$ і магнітних рідин на їх основі” (2017 – 2019 рр.); договір №4.4/17 “Розробка біосумісних носіїв медичного призначення на основі нанорозмірних магнітних матеріалів, вуглецю та церію” (2017 – 2021 рр., № державної реєстрації 0117U001913) в яких дисертант брав безпосередню участь як відповідальний виконавець.

Окрім того, частина експериментальних результатів була отримана під час закордонних стажувань та виконання індивідуальних грантів:

• проект FP7-PEOPLE-2009-IRSES “Nanostructured Lithium Conducting Materials ” (2011-2014 рр.);

• грант НАН України на реалізацію проектів науково дослідних робіт молодих вчених № 09.06/12 “Розробка методів синтезу неагломерованих нанорозмірних матеріалів та дослідження їх властивостей” (2011 - 2012 рр. № державної реєстрації 0111U007097).

• грант Президента України для підтримки наукових досліджень молодих вчених № Ф49/414-2013 “Синтез та дослідження властивостей нанорозмірних слабкоагломерованих протон- та кисень-провідних оксидних матеріалів і "ядро-оболонка" структур на їх основі” (розпорядження №316/2013рп від 4.10.2013 р. № державної реєстрації 0113U007253).

Мета та завдання дослідження.

Метою дисертаційної роботи є встановлення закономірностей хімічних процесів, які протікають при синтезі слабкоагломерованих нанорозмірних частинок, core/shell та композиційних структур, на основі феромагнітних оксидних сполук зі структурами шпінелі та перовськіту, встановлення факторів, що впливають на їх фізико-хімічні властивості, визначення взаємозв'язку між хімічним складом, структурою і властивостями та вияснення можливості використання синтезованих магнітних наносистем в медицині та техніці.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити ряд завдань:

- визначити оптимальні умови синтезу слабкоагломерованих кристалічних наночастинок зі структурою шпінелі AFe_2O_4 (A = Fe, Mn, Co, Ni, Zn) одержаних різними методами (осадженням з розчину діетиленгліколю, осадженням з обернених мікроемульсій з використанням різних поверхнево-активних речовин (Triton X – 100, Brij-35, CTAB), методом кріохімічного синтезу та золь-гель методом), дослідити хімічні процеси, що протікають під час синтезу та встановити закономірності між методами синтезу і фізико-хімічними властивостями матеріалів.
- визначити оптимальні умови синтезу слабкоагломерованих кристалічних наночастинок зі структурою перовськіту $(La,Sr)MnO_3$ одержаних різними методами (осадженням з розчину діетиленгліколю, осадженням з обернених мікроемульсій з використанням різних поверхнево-активних речовин (Triton X – 100, Brij-35, CTAB), та золь-гель методом), дослідити хімічні процеси, що протікають під час синтезу та встановити закономірності між методами синтезу і фізико-хімічними властивостями матеріалів.
- визначити механізм нагріву магнітних рідин на основі синтезованих наночастинок при дії на них змінного магнітного поля та встановити можливість контрольованого впливу на фізико-хімічні властивості матеріалів зі структурою перовськіту $(La,Sr)MnO_3$ шляхом часткового заміщення в катіонних підгратках (йонів Mn на Fe та іонів La на Nd або Sm).

• розробити методики синтезу core/shell наноструктур, магнітних плівок, та композиційних резонансних НВЧ елементів на основі синтезованих феромагнітних наночастинок, зі структурами шпінелі та перовськіту, дослідити їх морфологічні та фізико-хімічні властивості.

• встановлення можливості застосування розроблених нанорозмірних частинок, та композиційних структур в медицині та НВЧ техніці.

Об'єкти досліджень.

Утворення феромагнітних наночастинок на основі оксидних сполук зі структурами шпінелі AFe_2O_4 (A = Mn, Fe, Co, Ni, Zn) та перовськіту $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, $[La_{0.7-x}Ln_x]Sr_{0.3}MnO_3$ (Ln – Nd, Sm), $La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}Fe_yO_3$; core/shell структури та магнітні рідини на їх основі.

Предмет дослідження.

Умови і закономірності синтезу феромагнітних наночастинок на основі оксидних сполук зі структурами шпінелі та перовськіту, дослідження їх структурних та фізико-хімічних властивостей. Створення core/shell структур, магнітних рідин, плівок, резонансних НВЧ елементів, дослідження властивостей та вияснення можливості їх використання в медицині та НВЧ техніці.

Методи дослідження.

Методами хімічного аналізу (комплексонометричне титрування) визначали кількісний склад одержаних сполук. За допомогою рентгенофазового аналізу (РФА) визначали фазовий склад, а методом рентгеноструктурного аналізу (РСА) розраховували параметри елементарної комірки для кристалічних наночастинок. Методом ядерно-магнітного резонансу (ЯМР) (^1H, ^{13}C, ^{139}La) досліджували хімічні перетворення, які відбувались в процесі синтезу. Методом інфрачервоної спектроскопії визначали наявність функціональних груп на поверхні магнітних наночастинок. Методом Мессбауерівської спектроскопії визначали ступінь окиснення заліза. Методом диференційно-термічного аналізу (ДТА) визначали термічні ефекти які відбуваються при синтезі наночастинок та core/shell структур. За допомогою просвічуючої та скануючої електронної мікроскопії (TEM, SEM) досліджували морфологію і визначали розміри наночастинок, core/shell структур

та композиційних матеріалів. За допомогою серії методів магнітних досліджень в широкому температурному діапазоні визначали основні фізичні властивості (намагніченість, температура блокування, коерцитивна сила) синтезованих наночастинок, core/shell структур та композиційних матеріалів. Методами надвисокочастотної діелектричної спектроскопії, за допомогою векторного аналізатора НВЧ кіл проводили: вимірювання спектрів коефіцієнту передачі енергії, визначення ширини феромагнітного резонансу ΔH, резонансної частоти і величини її зміщення, та ін. Дослідження питомих втрат енергії та оцінку ефективності нагріву магнітних рідин на основі синтезованих наночастинок, при дії на них змінного магнітного поля проводили в динамічному режимі з використанням генератора змінного магнітного поля та оптоволоконної термопари. Дослідження медико-біологічних властивостей наночастинок проводили на культурі живих клітин, а також на тваринах (білі щури та миші).

Наукова новизна одержаних результатів.

Вперше запропоновано схеми реакцій синтезу слабкоагломерованих наночастинок із структурою шпінелі AFe_2O_4 (A = Mn, Fe, Co, Ni, Zn) при синтезі методом осадження із розчину діетиленгліколю. Показано, що визначальними в направленому синтезі наночастинок є процеси комплексоутворення, що дозволило отримати кристалічні, слабкоагломеровані, суперпарамагнітні наночастинки з розмірами 2–8 нм. На прикладі наночастинок магнетиту (Fe_3O_4), зі структурою шпінелі, встановлено вплив методів синтезу (осадження із розчину діетиленгліколю, кріохімічний синтез та осадження із мікроемульсій на основі різних поверхнево-активні речовини Triton X–100, Brij–35, CTAB) на властивості синтезованих наночастинок. Виявлено, що наночастинки, синтезовані кріохімічним методом мають значно вищі температури блокування в порівнянні з наночастинками синтезованими іншими методами.

Проведено синтез та досліджено властивості core/shell структур ($Fe_3O_4/CoFe_2O_4$) із різною товщиною shell – 1, 2.5 та 3.5 нм. Показано, що синтезовані core/shell структури є кристалічними та слабкоагломерованими з розмірами 6–15 нм. За допомогою магнітних вимірювань виявлено, що core/shell

структури характеризуються значно вищими температурами блокування та значеннями питомих втрат енергії (на 1–2 порядки), ніж індивідуальні наночастинки (Fe_3O_4 та $CoFe_2O_4$), що викликано появою обмінної магнітної взаємодії між магнітом'яким ядром та магнітотвердою оболонкою та підвищенням магнітної анізотропії.

Досліджено хімічні перетворення, які відбуваються в процесі синтезу наночастинок манганіту $(La,Sr)MnO_3$ зі структурою перовськіту. Проведено порівняльну характеристику властивостей наночастинок синтезованих різними методами: осадженням з розчину діетиленгліколю, з мікроемульсій з використанням різних поверхнево-активних речовин та золь-гель синтезі. Показано, що після синтезу всі наночастинки є аморфними, а їх кристалізація відбувається в одну стадію після додаткової термообробки при температурі ≥ 800°C при цьому частинки залишаються слабкоагломерованих, проявляють суперпарамагнітні властивості та ефективно нагріваються при дії на них змінного магнітного поля до заданих температур (43-45°C).

Вперше показано можливість плавного керування температурою Кюрі феромагнітних наночастинок манганітів в вузькому температурному діапазоні за рахунок проведення додаткових заміщень в підгратках лантану (на іони неодиму та самарію) та марганцю (на іони заліза). Встановлено, що у вузькому діапазоні концентрацій заміщення Fe, Sm, Nd наночастинки характеризуються високими значеннями питомих втрат енергії та ефективно нагріваються до температур (43-45°C) при дії на них змінного магнітного поля.

Розроблено ряд core/shell наноструктур на основі наночастинок $(La,Sr)MnO_3$ з органічними (полісорбат 80, L-пролін та поліетиленгліколь) та неорганічними (SiO_2) речовинами. Показано, що такий підхід дозволяє зменшувати агломерацію між наночастинками та розміри наночастинок.

На основі синтезованих наночастинок $(La,Sr)MnO_3$ одержано керамічні матеріали та показано, що в певних умовах такі матеріали проявляють лівосторонні властивості (одночасно проявляють від'ємні значення діелектричної та магнітної проникності).

Синтезовані товсті плівки на основі магнітних наночастинок та фотополімеру і розроблено на їх основі композиційні резонансні НВЧ елементи. Досліджено електрофізичні властивості композиційних резонансних елементів які складались з діелектричного резонатору ($BaTi_4O_9$-ZnO) та феромагнітної плівки на основі наночастинок нікель-цинкових феритів $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ зі структурою шпінелі і фотополімеру (Permabond UV630). Показано, що в розроблених композиційних резонансних елементах можливо керування їх резонансною частотою зовнішнім постійним магнітним полем.

Практичне значення одержаних результатів.

На основі синтезованих наночастинок феромагнітних матеріалів зі структурою шпінелі, які характеризуються суперпарамагнітними властивостями, розроблено магнітні рідини, що проявляють високі значеннями питомих втрат енергії (SLP ~ 33,8 Вт/г), а також є нетоксичними та біосумісні із живим організмом і можуть бути використані в медицині.

Встановлено оптимальні умови одержання слабкоагломерованих, кристалічних, однодоменних, суперпарамагнітних наночастинок манганітів із структурою перовськіту, які здатні ефективно нагріватись при дії змінного магнітного поля до заданих температур (43 – 45°C) та мають високі значення питомих втрат енергії SLP (38 Вт/г). Показано, що магнітні рідини на основі таких наночастинок, є нетоксичними, біологічно сумісними з живими організмами та були опробуванні в ролі індукторів магнітної гіпертермії на живих тваринах і можуть бути рекомендовані для використання (Патент України на корисну модель 80013, МПК A61N 2/08 (2006.01) Опубл. 13.05.2013, бюл. № 9).

Досліджено можливість створення лівосторонніх середовищ на основі керамічних матеріалів синтезованих з використанням наночастинок манганітів із структурою перовськіту. Встановлено, що такі матеріали, в певних умовах, можуть одночасно проявляти від’ємні значення діелектричної та магнітної проникності як у складі фотонних кристалів так і у вигляді окремих елементів. Розроблені матеріали є перспективними для створення на їх основі нового покоління пристроїв для використання в НВЧ зв’язку, системах візуалізації та в

медицині (Патент України на корисну модель 123708, МПК (2018.01), C01F 11/02 (2006.01), C01F 17/00, C01G 45/02 (2006.01), B82B 1/00. Опубл. 12.03.2018; бюл. №5.).

Проведено дослідження наночастинок зі структурою шпінелі, які показали можливість їх практичного використання при розробці композиційних магнітокерованих резонансних структур які можна використовувати для створення нових, універсальних та більш компактних пристроїв техніки надвисоких частот. Визначено, що розроблені композиційні резонансні елементи можна використовувати при створенні НВЧ вентиля з високим рівнем характеристик (електромагнітною розв'язкою та малими втратами енергії для хвиль, які проходитимуть в «прямому» напрямі відносно резонансного елементу) (Патент України на корисну модель 123709, МПК H01M 6/50 (2006.01), H01M 6/52 (2006.01), H01F 1/10 (2006.01), H01F 1/34 (2006.01). Опубл. 12.03.2018; бюл. № 5.).

Особистий внесок здобувача.

Основний обсяг експериментальних досліджень, аналіз та інтерпретація одержаних результатів проведено за участю здобувача. Вибір наукового напрямку досліджень, об'єктів дослідження, формування мети та завдань дослідження, інтерпретації та узагальнення експериментальних даних проводився разом з науковим консультантом д.х.н., проф. академіком НАН України Білоусом А. Г.

Синтез наночастинок феромагнітних манганітів лантану зі структурою перовськіту проводився спільно з к.х.н., н.с. Шлапою Ю.Ю. Синтез наночастинок феромагнітних матеріалів із структурою шпінелі проводився спільно з к.х.н. Єленічем О.В. Розробку та виготовлення композиційних структур на основі феромагнітних наночастинок було проведено спільно з аспірантом Федорчуком О.П. Дослідження та інтерпретація магнітних властивостей виконані в Інституті магнетизму спільно з д.ф.-м.н., проф., Товстолиткіним О. І. Вивчення структурних особливостей синтезованих наночастинок виконані спільно з к.х.н., с.н.с. В'юновим О.І. Випробування магнітних рідин як індукторів магнітної

гіпертермії на біологічних об'єктах проведено в науковій групі Інституту експериментальної патології, онкології і радіобіології ім. Р. Є. Кавецького НАНУ під керівництвом професора С. П. Осінського спільно з к.б.н., с.н.с. Бубновською Л. М. Дослідження медико-біологічних властивостей феромагнітних наночастинок in vitro проведено в Інституті мікробіології та вірусології ім. Д. К. Заболотного НАНУ під керівництвом к.х.н. Жолобак Н.М. Дослідження методами інфрачервоної спектроскопії, а також аналізу вихідних хімічних реагентів було проведено на кафедрі аналітичної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка спільно з к.х.н., асистентом Лелюшком С.О. Результати ЯМР досліджень отримані разом з д.ф.-м.н., с.н.с. Трачевським В. В. Дослідження властивостей композиційних структур на основі феромагнітних матеріалів було проведено на радіофізичному факультеті Київського національного університету імені Тараса Шевченка під керівництвом д.ф.-м.н., проф., Зависляка І.В. спільно з к.ф.-м.н., Поповим М.А. Дослідження лівосторонніх властивостей матеріалів на основі феромагнітних наночастинок було проведено в Інституті радіофізики та електроніки ім. О.Я. Усикова, НАН України під керівництвом д.ф.-м.н., проф., член-кореспондента НАН України Тарапова С.І. Електронні мікроскопічні дослідження синтезованих наночастинок було проведено в центрах колективного користування: Інститут ботаніки ім. М.Г. Холодного під керівництвом к.б.н. с.н.с. Клімчука Д.О. та Інституті мікробіології та вірусології ім. Д. К. Заболотного НАН України під керівництвом к.б.н., н.с. Харчука М.С.

Результати досліджень, що опубліковано здобувачем у співавторстві, підготовлено за його безпосередньої участі.

Апробація результатів дисертаційної роботи.

Основні результати роботи доповідалися на конференціях: «Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро - та наноструктур» ФММН-2010, (м. Харків, 2010); І Міжнародна конференція молодих вчених ССТ-2010, (м. Львів, 2010); XIII наукової конференції "Львівські хімічні читання – 2011" (м. Львів, 2011); XVIII Українська конференція з неорганічної хімії (м. Харьков, 2011);

International conference Oxide Materials for Electronic Engineering “OMEE-2012” (Lviv, 2012); Наукова звітна сесія «Фундаментальні проблеми створення нових речовин і матеріалів хімічного виробництва» (м. Київ, 2012); IV Международная научная конференция «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии» НАНСИС (м. Київ, 2013); Наукова звітна сесія «Фундаментальні проблеми створення нових речовин і матеріалів хімічного виробництва» (м.Київ, 2013); International conference Oxide Materials for Electronic Engineering “OMEE-2014” (Lviv, 2014); XIX Украинская конференція по неорганической химии (м. Одеса, 2014); Наукова звітна сесія «Фундаментальні проблеми створення нових речовин і матеріалів хімічного виробництва» (м. Київ, 2015); XVI International conference on physics and technology of thin films and nanosystems (Ivano-Frankivsk, 2017); XX Українська конференція з неорганічної хімії (м. Дніпро, 2018); 6th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2018, (Kiev, 2018).

Публікації.

Основні результати дисертації опубліковано у 53 статтях у фахових наукових виданнях (41 із них входять до міжнародної наукометричної бази даних SCOPUS), 3 деклараційних патентах України на корисну модель та в 15 тезах доповідей на міжнародних та вітчизняних конференціях.

Структура роботи.

Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, шести основних розділів, висновків та списку цитованої літератури (532 найменуваннь). Загальний обсяг роботи становить 373 сторінок, що містять 35 таблиць та 148 рисунків.

РОЗДІЛ 1
ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Магнітні оксидні матеріали вже більш ніж пів століття знаходять широке застосування в різних галузях науки та техніки [1, 2]. В той же час розвиток нанотехнологій дав поштовх для розвитку новий досліджень для цього класу матеріалів [3]. З'явились нові області застосування магнітних наночастинок зокрема в медицині [4], при створенні мультифероїків [5-6], лівосторонніх матеріалів [7, 8], тощо. Така активність перш за все пов'язана з тим, що як відомо при переході до нанорівня в матеріалах можуть проявлятись нові властивості не характерні об'ємним матеріалам. Саме тому синтез слабкоагломерованих нанорозмірних частинок магнітних оксидних матеріалів, а також core/shell та композиційних структур на їх основі завжди залишатиметься актуальним.

На сьогоднішній день відомі магнітні оксидні матеріали кристалізуються в різних структурних типах. Значний науковий і практичний інтерес представляють наночастинки із структурами шпінелі (AFe_2O_4, A = Mn, Fe, Co, Ni, Zn) та перовськіту ($La_{1-x}Sr_xMnO_3$). Саме тому для розуміння стану проблеми та вирішення поставлених в дисертаційній роботі задач в літературному огляді розглянуті основні властивості оксидних магнітних матеріалів зі структурами шпінелі та перовськіту, їх переваги та недоліки. Розглянуті відомі методи синтезу наночастинок, їх недоліки та шляхи можливого покращення, а також основні області можливого практичного застосування наночастинок як в медицині так і в НВЧ техніці. Обґрунтовано задачі, які вирішувались в процесі виконання дисертації.

1.1. Магнетизм та основні класи магнітних оксидних матеріалів

Магнітні матеріали в залежності від поведінки в магнітному полі поділяють на діамагнетики, парамагнетики, феримагнетики (феромагнетики), антиферомагнетики та аномальні діамагнетики. ***Феримагнетики*** або ***ферити*** - магнітновпорядковані матеріали, які при низьких температурах складаються з двох (або більше) спінових ґраток, у яких магнітні моменти атомів різних

підґраток орієнтуються антипаралельно, як і в антиферомагнетиках, але моменти різних підґраток не рівні, і, тим самим, результуючий момент не дорівнює нулю (рис. 1.1). Феримагнетики характеризуються спонтанною намагніченістю. В результаті такої узгодженої орієнтації спінів виникає макроскопічний магнітний момент, який може існувати навіть без зовнішнього магнітного поля [9-12].

Феромагнéтики — матеріали, елементарні структурні складові яких (атоми, іони ядра або колективізовані електрони) мають власні магнітні моменти, спонтанно орієнтовані паралельно один до одного або складнішим чином, внаслідок чого утворюються макрообласті (домени) з відмінним від нуля сумарним магнітним моментом [13].

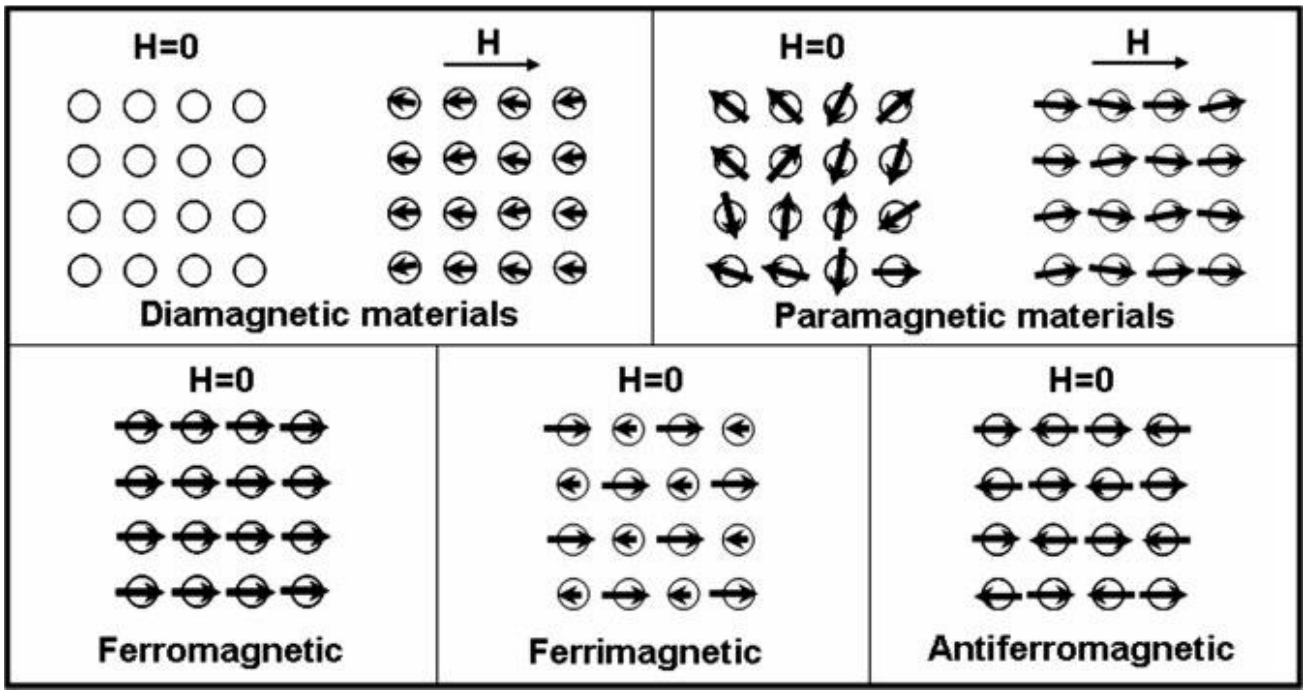


Рисунок. 1.1 – Схема орієнтації магнітних моментів атомів різних матеріалів [14]

Поведінка феримагнетиків у магнітному полі дуже схожа на поведінку феромагнетиків, проте для них існує певна температура, за якої магнітні моменти ґраток повністю компенсуються. Температура переходу з феримагнітного стану до парамагнітного називається, як і для феромагнетиків, температурою Кюрі.

Феромагнітні властивості зберігаються при температурах, нижче температури Кюрі (T_C), а при $T > T_C$ феромагнетик переходить в парамагнітний стан [9, 15, 16]. В феромагнітному стані при температурах, нижче температури

Кюрі, феромагнітні матеріали мають малі області однорідної спонтанної намагніченості – магнітні домени. За відсутності магнітного поля магнітні моменти доменів орієнтовані в просторі таким чином, що результуючий магнітний момент всього феромагнетика дорівнює нулю. При накладанні магнітного поля феромагнетик намагнічується і його магнітний момент стає відмінним від 0 [17-19].

При намагнічуванні феромагнітного матеріалу, під впливом зовнішнього магнітного поля, відбувається процес зсуву границь доменів - ріст тих доменів, магнітні моменти яких складають найменший кут з напрямком поля, і до зменшення розмірів інших доменів, а також процес орієнтації - поворот магнітних моментів у напрямку зовнішнього поля [18]. Магнітне насичення досягається тоді, коли ріст доменів припиниться і магнітні моменти всіх спонтанно намагнічених мікрокристалічних ділянок виявляються орієнтованими в напрямку поля (рис. 1.2).

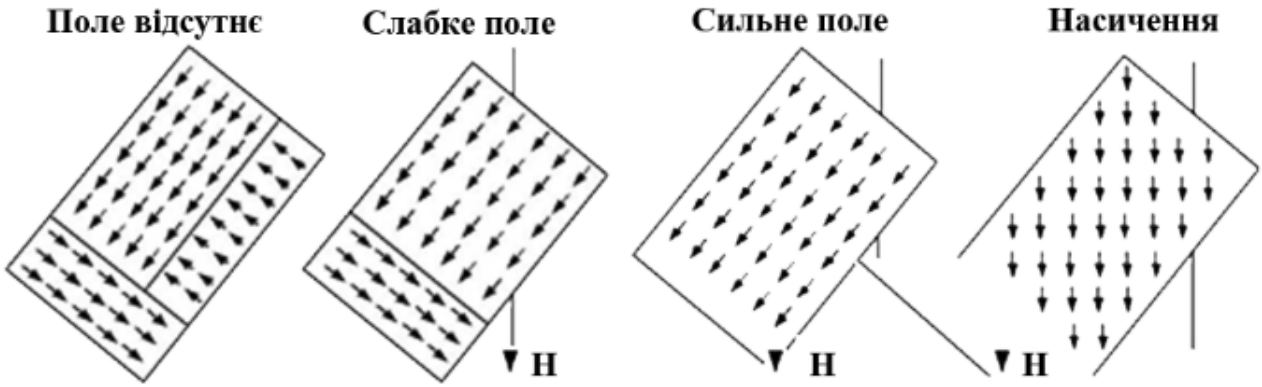


Рисунок 1.2 – Схема орієнтації спінів у магнітних доменах при дії зовнішнього магнітного поля [20]

На сьогоднішній день до феритів відносять ряд матеріалів з різним комплексом магнітних властивостей. Всі вони можуть бути класифіковані відповідно до їх магнітної поведінки на магнітом’які (намагнічуються до насичення і перемагнічуються при невеликій напруженості магнітного поля H = 1-1000 А/м) і магнітотверді ферити (H = 10^3–10^5 А/м) [21]) та типу кристалічної

структури – кубічні (феримагнетики зі структурами шпінелі та гранату), тетрагональні (феромагнетики зі структурою перовськіту), гексагональні (наприклад, барій гексаферит М-типу зі структурою магнетоплумбіту) [16, 22, 23].

Магнітна твердість матеріалів визначається ***коерцитивною силою*** (Hc) – напруженість магнітного поля, необхідна для того, щоб звести залишкову намагніченість в феро- і феримагнетиках до нуля [24]. Величина коерцитивної сили H_C визначається як значення магнітного поля на горизонтальній вісі петлі гістерезису рис. 1.3.

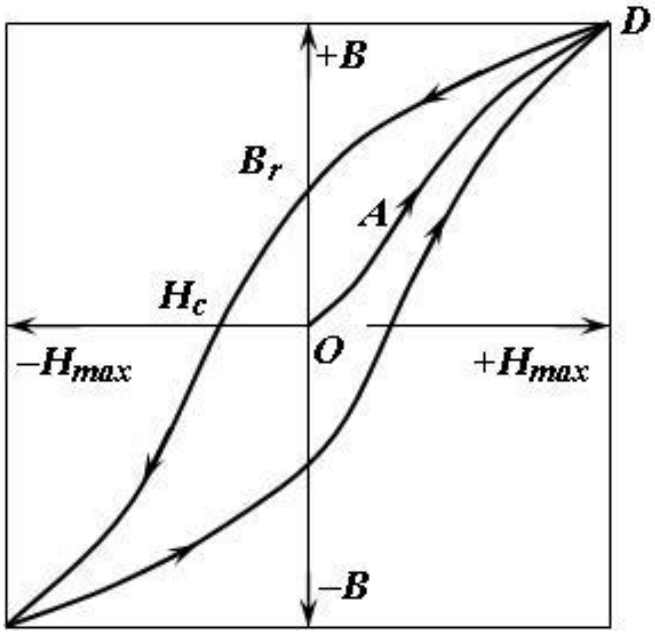


Рисунок 1.3 – Петля гістерезису магнітних матеріалів [25].

Магнітотвердими є матеріали, що мають високу коерцитивну силу (H_C = 10^3 – 10^5 А/м) [26]. Вони намагнічуються до насичення та перемагнічуються у відносно сильних магнітних полях. Після намагнічення такі матеріали залишаються постійними магнітами через високі значення коерцитивної сили та магнітної індукції. Такими матеріалами є, наприклад, гексагональні ферити [27]. Вони переважно знаходять практичне використання при виготовленні постійних магнітів [28 -30].

Магнітом'які матеріали характеризуються низькою коерцитивною силою (H_C = 1 – 1000 А/м) [26]. Вони намагнічуються до насичення та перемагнічуються

у відносно слабких магнітних полях. Після перемагнічування вони не проявляють магнітних властивостей, оскільки складаються з хаотично орієнтованих намагнічених до насичення областей.

В останній час особливу увагу дослідників привертають нанорозмірні фери- і феромагнітні матеріали. Активний інтерес до наночастинок обумовлений тим, що при переході до нанорозміру відбувається зміна ряду фундаментальних властивостей матеріалів. Одним із головних факторів, що визначає фізичні характеристики нанорозмірних об’єктів виступає збільшення долі поверхневих атомів та проявлення квантово-розмірних ефектів. В результаті в твердому тілі виникають нові фізичні явища (суперпарамагнетизм) та властивості, які не спостерігалися раніше і які неможливо передбачити, виходячи із будови і властивостей об’ємного матеріалу [31,32].

За рахунок магнітної анізотропії магнітний момент атомів феромагнетика стає меншим, від сумарного моменту нескомпенсованих спінів атома. Зміна зв’язків атомів наночастинок приводить до значного зростання середнього магнітного моменту одиночного атома. Таким чином, вплив наноструктури на характеристики феромагнетиків дуже відчутний, зокрема вплив розмірів нанозерен [33]. Наночастинки мають високу питому поверхню і, як наслідок, характеризуються високою сорбційною ємністю. Завдяки малим розмірам наночастинки можуть зближатись із біо об’єктами і взаємодіяти з ними [34].

При переході до нанорозмірів магнітні частинки стають однодоменними [35], тому що формування доменних стінок стає енергетично невигідним [36]. В той же час при зменшенні розмірів частинок нижче розміру однодоменності, теплові флуктуації впливають на їх магнітний момент, і вони починають проявляти парамагнітну поведінку з гігантськими магнітними моментами. При цьому виникає явище суперпарамагнетизму, і коерцитивна сила таких частинок стає рівна 0. Зміна внутрішньої коерцитивної сили H_C залежно від розміру частинок проілюстрована на рис. 1.4.

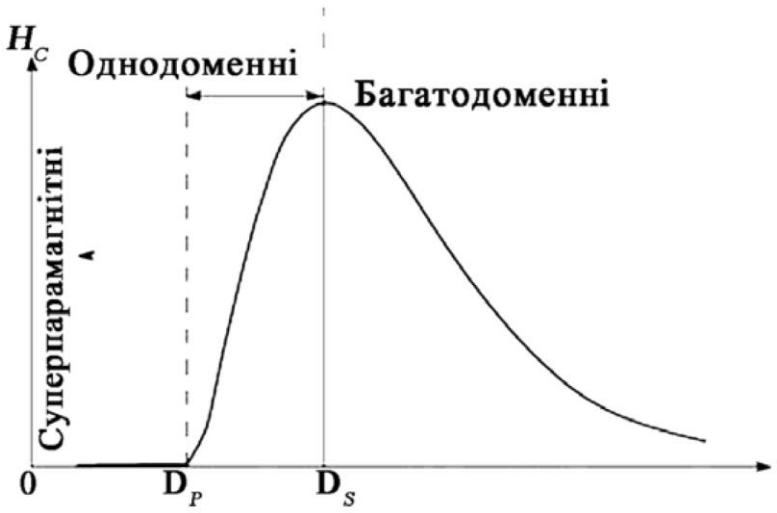


Рисунок 1.4 – Залежність зміни коерцитивної сили від розмірів кристалів для частинок феромагнітних матеріалів [37]

Вище критичного розміру D_S частинки є багатодоменними і характеризуються наявністю коерцитивної сили. Нижче D_S частинки є однодоменними, а коли розміри частинок зменшуються нижче D_P, вони можуть проявляти суперпарамагнітні властивості з нестійкими магнітними моментами та нульовою коерцитивною силою [38].

В подальшому розглянемо магнітні оксидні матеріали з точки зору їх особливостей кристалічної структури, та термодинамічних властивостей.

1.2. Феримагнітні оксидні матеріали зі структурою шпінелі (AFe_2O_4, A = Mn, Fe, Co, Ni, Zn)

На сьогоднішній день одним з найбільш досліджуваних класів феримагнітних оксидних матеріалів є сполуки зі структурою шпінелі. Назва «шпінельна структура» походить від назви мінералу $MgAl_2O_4$, який кристалізується в кубічній симетрії. Структура шпінелі вперше була вивчена Брегом [39]. Елементарна комірка представляє собою щільно упаковану гранецентровану кубічну решітку з аніонів кисню з середньою величиною ребра $a \approx 8{,}4$Å, в проміжках між якими певним чином розташовані 24 катіона металів (рис. 1.5). Просторова група - кубічна Fd3m.

У елементарній комірці міститься вісім формульних одиниць $MeFe_2O_4$, 32 іона кисню утворюють 64 тетраедричних і 32 октаедричних положення. Із загального числа цих 96 положень тільки 8 тетраедричних і 16 октаедричних зайняті катіонами. Ці положення називаються відповідно А і В положеннями (рис. 1.5). Відстань між центрами сусідніх катіонів l_{AA}, що знаходяться в А-положеннях, приблизно дорівнює 3,65 Å, а в В-положеннях $l_{BB} \approx 2{,}97$ Å. Відстань між двома сусідніми катіонами, один з яких знаходиться в А-положенні, а інший в В-положенні, $l_{AB} \approx 3{,}48$ Å. У структурі шпінелі іон кисню оточений чотирма катіонами, з яких один знаходиться в А-, а три в В-положеннях. Якщо *a*-параметр елементарної комірки для феришпінелей лежить в межах 8,3–8,5 Å, то відстань l_{AO} становить $a(u-1/4)\sqrt{3}$, а l_{BO} - $a(5/8-u)$, де О – позначення іонів кисню та *u* – кисневий параметр. При цьому кут АОВ ≈ 125°, а кут ВОВ ≈ 90°.

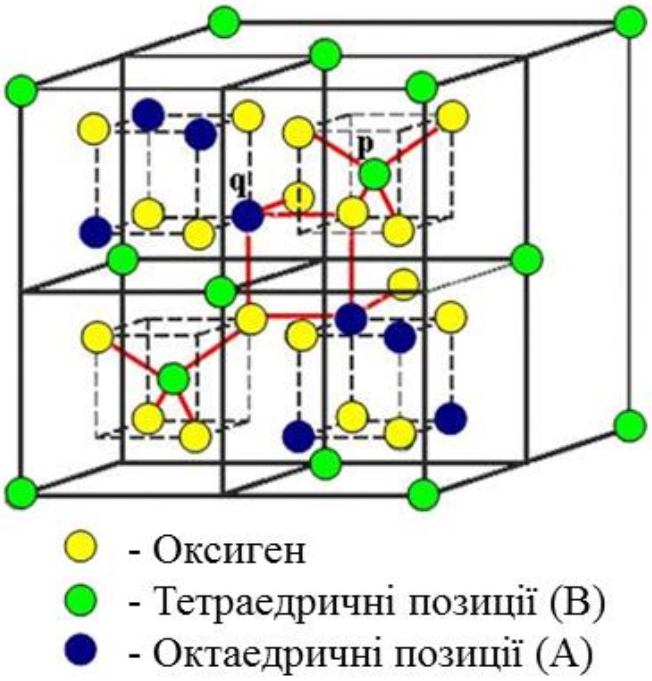


Рисунок 1.5 – Кристалічна структура шпінелі AFe_2O_4 (A = Mn, Fe, Co, Ni, Zn) [40].

В залежності від розподілу катіонів розрізняють такі види структур феришпінелей:

a) структура нормальної шпінелі, коли всі іони M^{2+} займають А-положення; структурна формула таких феритів $M^{2+}\left[Fe_2^{3+}\right]O_4^{2-}$ (характерно для об'ємних кристалів $ZnFe_2O_4$) (табл. 1.1);

b) структура оберненої шпінелі, коли всі іони M^{2+} знаходяться в В-положеннях, а іони Fe^{3+} порівну розподілені між А- і В-положеннями; структурна формула для феритів зі структурою оберненої шпінелі $Fe^{3+}\left[M^{2+}Fe^{3+}\right]O_4^{2-}$ (може проявлятися для Fe_3O_4 [41], $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$) (табл. 1.1).

c) змішана структура шпінелі, коли іони M^{2+} та Fe^{3+} можуть одночасно знаходитися в А і В-положеннях зі структурною формулою типу $M_{1-\delta}^{2+}Fe_{\delta}^{3+}\left[M_{\delta}^{2+}Fe_{2-\delta}^{3+}\right]O_4^{2-}$, де $0 \le \delta \le 1$ (AFe_2O_4, A = Mn, Fe, Co, Ni, Zn [41]) (табл.1.1).

Параметр δ, що визначає частку іонів Fe^{3+}, розташованих в тетраедричних положеннях, служить мірою оберненості структури феритів. Його величина залежить від хімічного складу фериту, способу його приготування, режиму термічної обробки та визначається схильністю катіонів займати певні положення в структурі [42]. Остання в свою чергу залежить від ряду факторів, у тому числі від розмірів іонів, від величини електростатичної енергії та ін.

Фактори, що впливають на катіонний розподіл. На розподіл катіонів по кристалографічним вузлах решітки шпінелі впливає цілий ряд факторів, основні з яких наступні: величина іонного радіуса і електростатична енергія [43]. Відомо, що тетраедричні порожнини мають менші розміри, ніж октаедричні. Тому іони з меншим радіусом, як правило, схильні займати переважно тетраедричні положення. Оскільки тривалентні катіони (Fe^{3+}) мають менший іонний радіус, ніж двовалентні, то в феритах зі структурою шпінелі існує тенденція до утворення оберненої структури [44].

Схильність деяких катіонів займати певні положення може бути пояснена їх електронною будовою і прагненням до енергетично більш вигідного розподілу зарядів у внутрішньо кристалічних полях. Іони Cd^{2+}, Ga^{3+} і Ge^{4+}, наприклад, прагнуть зайняти переважно тетраедричні положення, де їх 2p-електрони утворюють ковалентний зв'язок з шістьма 2p-електронами іона кисню. У той же час іони Ni^{2+} і Cr^{3+} віддають перевагу октаедричному оточенню. Іони Li^{+}, Mg^{2+},

Ti^{4+} із зовнішньою електронною оболонкою інертного газу, а також іони Mn^{2+}, Fe^{3+} зі сферично симетричною $3d^5$-оболонкою не мають певної схильності до переважного займання А- або В-положень.

У складних феритах зі структурою шпінелі катіони, як правило, займають положення, які вони займають у моноферитах. Електростатична енергія кристалічної решітки відповідає роботі витраченої на зближення іонів при утворенні шпінельної структури.

Таблиця 1.1

Кристалографічні параметри деяких із феритів шпінелей [45].

Ферит	Параметр ґратки (Å)	Розподіл катіонів	Густина (г/см^3)
Fe_3O_4	8.398	$Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]$ (О)*	5.193
$CoFe_2O_4$	8.381	$Co_xFe_{1-x}[Co_{1-x}Fe_{1+x}]$ (О)* $0.07<x<0.24$	5.924
$MnFe_2O_4$	8.525	$Mn_{1-x}Fe_x[Mn_xFe_{2-x}]$ (З)* $0.07<x<0.23$	4.94
$NiFe_2O_4$	8.337	Fe[NiFe] (О)*	5.38
$CuFe_2O_4$	8.382	$Cu_{0.33}Fe_{0.67}[Cu_{0.67}Fe_{1.33}]$ (З)*	5.39
$ZnFe_2O_4$	8.443	Zn[Fe] (Н)*	5.32
$MgFe_2O_4$	8.372	$Mg_xFe_{1-x}[Mg_{1-x}Fe_{1+x}]$ (О)* $0.14<x<0.26$	4.53

d) *структура шпінелі: обернена (О); нормальна (Н); змішана (З).

На катіонний розподіл також впливає електростатична енергія упорядкування різних катіонів в одній і тій же підґратці [46]. У підґратці, що містить різні іони, завжди існує ближній порядок, навіть у тих випадках, коли дальній порядок і не виявляється. Тому енергія кулонівскої взаємодії і броунівська енергія відштовхування повинні оцінюватися з урахуванням енергії упорядкування.

Намагніченість насичення в феримагнітних матеріалах зі структурою шпінелі згідно з квантовою теорією обумовлена спінами 3d електронів. Внаслідок позитивної обмінної взаємодії в межах одного магнітного домену взаємно-паралельне розташування спінів, навіть при відсутності зовнішнього магнітного

поля, викликає намагніченість рівну намагніченості насичення, що схематично показано на рис. 1.6.

Загалом спіновий магнітний момент M_S для сполук зі шпінельною структурою можна виразити як різницю між спіновими магнітними моментами іонів підгратки А - M_{AS} і спіновим магнітним моментом іонів В – M_{BS}

$$|M_S| = |M_{AS} - M_{BS}|$$

Рисунок 1.6. Схематична модель розташування спінів. а – феромагнітний стан, б – антиферомагнітний стан, в – феримагнітний стан [47].

Для феритів перехідних металів спіновий магнітний момент виражений числом неспарених 3d-електронів як наведено в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2.

Спіновий магнітний момент іонів перехідних елементів (в магнетонах бора) [47]

Іони	Mn^{4+}	Mn^{3+}	Mn^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Co^{4+}	Co^{3+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
Число 3d-електронів	3	4	5	5	6	5	6	7	8	10
Число неспарених 3d-електронів (спіновий магнітний момент)	3	4	5	5	4	5	4	3	2	0

Виходячи з наведених даних можна розрахувати теоретичний магнітний момент в той же час як результати експериментальних досліджень можуть дозволити оцінити ступінь оберненості шпінелі.

Таблиця 1.3

Значення температури Кюрі деяких феритів зі структурою шпінелі [16]

Склад	Fe_3O_4	$MnFe_2O_4$	$NiFe_2O_4$	$CoFe_2O_4$
Температура Кюрі T_C,°C	585	300	590	520

Одним з важливих показників феримагнітних матеріалів зі структурою шпінелі є їх температура Кюрі – температура при якій відбувається фазовий перехід від феримагнітного стану до парамагнітного. Як показали дослідження ряду авторів [16] температура Кюрі для незаміщених матеріалів зі структурою шпінелі є високою (таблиця 1.3), що є небажаним для використання таких матеріалів в медицині. Зокрема в гіпертермії при дії на такі матеріали змінного магнітного поля вони будуть нагріватись до високих температур, що може призводити до перегріву здорових клітин організму.

1.3. Феромагнітні манганіти лантану зі структурою перовськіту

Серед магнітних матеріалів зі структурою перовськіту значний інтерес викликають заміщені манганіти рідкісно-земельних елементів $R_{1-x}M_xMnO_3$ (R – рідкісно-земельний елемент, M – Ca, Sr, Ba та ін.) серед яких особливу увагу викликають манганіти лантану стронцію $La_{1-x}Sr_xMnO_3$.

Назва «структура перовськіту» походить від назви мінералу $CaTiO_3$, який кристалізується в кубічній симетрії [48, 49]. Манганіти $R_{1-x}M_xMnO_3$ (R – рідкісно-земельний елемент, M – Ca, Sr, Ba та ін.) відносяться до найпростіших представників сімейства Раддлесдена-Попера – термодинамічно стабільних шаруватих перовськітів [50]. Вони мають ромбоедрично деформовану структуру перовськіту (просторова група R-3c), близьку до структури кубічного перовськіту, з параметрами елементарної комірки a ≈ 5.6 Å, c ≈ 13.6 Å, γ = 120° [51].

Великі за розмірами тривалентні іони *R* та двовалентні іони *M* займають вузли A з координаційним числом 12 [52] (рис. 1.7). Менші іони Mn, які

перебувають як у іонізаційному стані Mn^{3+}, так і Mn^{4+}, розміщені у центрі кисневого октаедру, займаючи вузли B з координаційним числом 6. Октаедри MnO_6 з'єднуються вершинами, утворюючи тривимірний кубічний каркас (комірку), в кубооктаедричних пустотах якого знаходяться іони R^{3+} та M^{2+}. Стійкість оксидних перовськітів визначається фактором толерантності t:

$$t = {d_{A-O}}\Big/{\sqrt{2}d_{B-O}}$$

де d є відповідними відстанями між іонами металу та кисню (A - R^{3+} та M^{2+}, а B – іони марганцю). Перовськітна структура зберігається за умови $0.8 \leq t \leq 1.0$ і має кубічну симетрію (Pm3m), якщо кисневе оточення не деформоване [53].

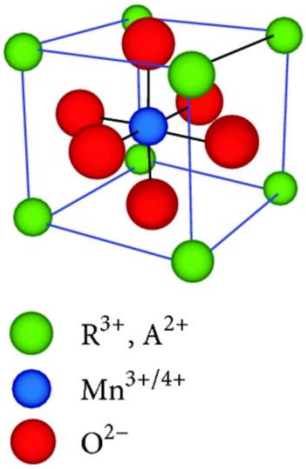


Рисунок 1.7 – Кристалічна структура манганітів [54]

Для багатьох матеріалів (в тому числі і для манганітів), що мають структуру перовськіту, характерною є наявність структурних деформацій, фізична природа яких обумовлена електронною конфігурацією [55].

В кубічному перовськіті $LaMnO_3$ структурні деформації можуть бути спричинені за рахунок ефекту Яна-Теллера (рис. 1.8), оскільки іон Mn^{3+} є вироджений за d-орбіталями.

У ізольованому 3*d*-іоні для 3*d*-електрона доступні п'ять вироджених орбітальних станів з *l=2* [56, 57]. У кристалі виродження частково знімається кристалічним полем. П'ять *d*-орбіталей розщеплюються кубічним полем на три

t_{2g}-орбіталі та дві e_g-орбіталі. Для октаедра MnO_6 розщеплення між найнижчим t_{2g}-рівнем та найвищим e_g-рівнем дорівнює Δ ~ 1,5 еВ (рис. 1.9)

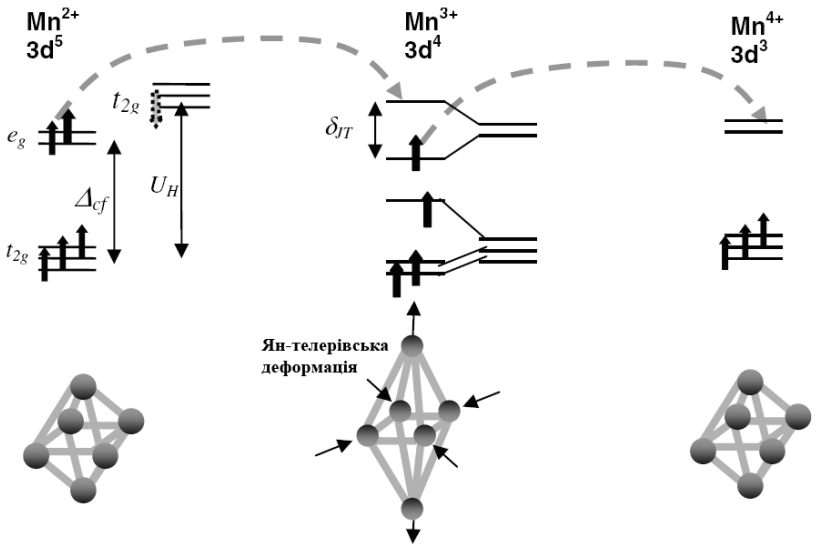


Рисунок 1.8. Схематичне зображення ян-телерівської деформації кубічної структури $LaMnO_3$ [58]

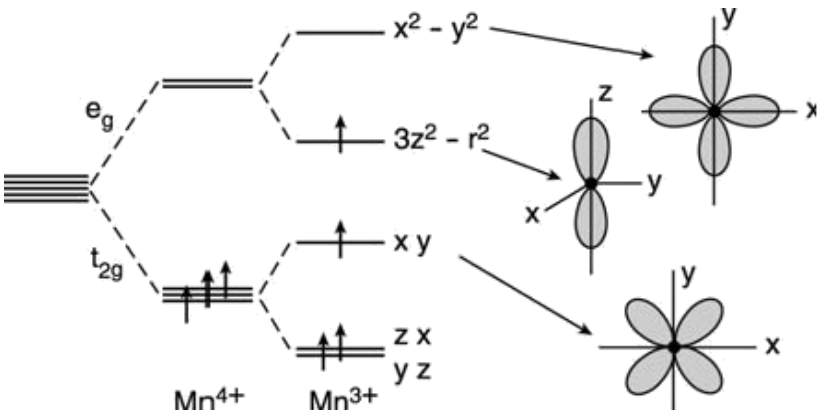


Рисунок 1.9. Енергетичні рівні та орбіталі іонів Mn^{3+} і Mn^{4+} в кристалічному полі кубічної та тетрагональної симетрії [59].

Згідно правила Хунда для іонів Mn^{3+} та Mn^{4+} внутрішньоатомна кореляція встановлює паралельне розташування електронних спінів. Mn^{3+} має електронну конфігурацію $3d^4$ ($t_{2g}^{3\uparrow}e_g^{\uparrow}$) і спін S = 2, тоді як Mn^{4+} – $3d^3$ ($t_{2g}^{3\uparrow}$) і спін S = 3/2, відповідно магнітні моменти дорівнюють $4\mu_B$ та $3\mu_B$ [60]. В результаті цього

енергія Mn^{4+} залишається незмінною, енергія Mn^{3+} знижується. Таким чином, іони Mn^{3+}, на відміну від Mn^{4+}, значно деформують кисневий октаедр.

Дослідження манганітів $R_{1-x}M_xMnO_3$ (R – рідкісно-земельний елемент, M – Ca, Sr, Ba та ін.) почалось ще в 1950-х роках [61, 62]. Після теоретичного осмислення експериментальних результатів по взаємозв'язку металічної провідності і феромагнітного впорядкування, які були відкриті та досліджені для цих сполук та створення теорії подвійного обміну, до середини 1960-х років основні властивості цих матеріалів здавалися поясненими і інтерес до цих матеріалів зник [63, 64].

Новий підвищений інтерес до цих матеріалів на початку 1990-х років був зумовлений наявністю в них ефекту колосального магнітоопору [65, 66, 67], який проявляється у значній (на декілька порядків) зміні електричного опору під дією зовнішнього магнітного поля (рис. 1.10) $MR = [\rho(H) - \rho(0)] / \rho(H)$ де $\rho(H)$ – питомий опір при дії зовнішнього магнітного поля напруженістю H, $\rho(0)$ – питомий опір без прикладеного магнітного моля. Головним чином завдяки цьому ефекту їх розглядають як перспективні матеріали для розробки нового покоління магнітних сенсорів і пристроїв зчитування магнітної інформації [68, 69].

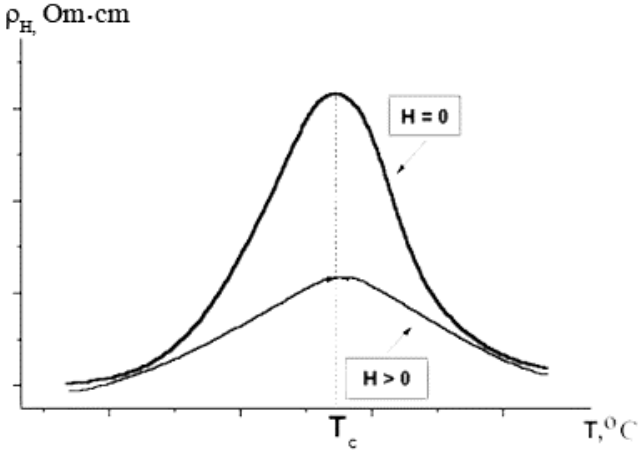


Рисунок 1.10. Температурна залежність питомого електричного опору складних манганітів; T_C – температура Кюрі; H – напруженість магнітного поля [70]

Магніторезистивні властивості манганітів. Ефект колосального магнітоопору в манганітах обумовлений існуванням в них просторово неоднорідного магнітного упорядкування, яке призводить до перколяційного

переходу метал-напівпровідник, що підтверджується даними електричних та магнітних досліджень [71]. Електро- та магнітоопір манганітів характеризується максимумом в точці Кюрі (TC) – температури переходу від феромагнітного до парамагнітного стану [72]. Найбільш важливим параметром, що впливає на T_C, є співвідношення Mn^{3+}/Mn^{4+}, а також середній радіус іонів в підгрітці A (R_A) та наявність кисневої нестехіометрії [73, 74]. Для пояснення ефекту колосального магнітоопору було запропоновано декілька теорій: подвійного обміну [75]; поляронного ефекту [76]; фазового розділення, що комбінується з перколяцією [77].

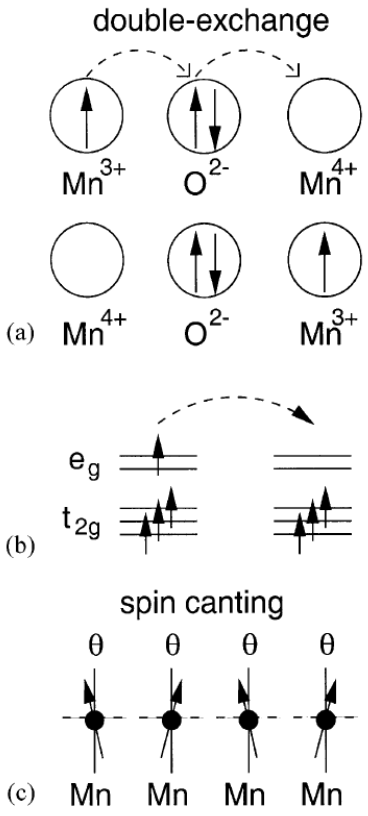


Рисунок 1.11. Схема подвійного обміну між різновалентними іонами марганцю [65] (c) - спін-нахилений стан, який з'являється як інтерполяція між станами ФМ і АФМ в деяких середньоквадратичних апроксимаціях.

Найбільш точне пояснення ефекту колосального магнітоопору має теорія подвійного обміну (рис. 1.11). Магнітні властивості манганітів визначаються обмінними взаємодіями між спінами іонів Mn. Для магнітних моментів іонів Mn, розділених атомом кисню, ці взаємодії є досить сильними [78, 79]. Енергія

взаємодії визначається ступенем перекриття між d-орбіталями Mn та p орбіталями O. Можна сказати, що для Mn^{4+}-O-Mn^{4+} взаємодія завжди є антиферомагнітною (AF), а для Mn^{3+}-O-Mn^{3+} вона може бути феромагнітною (F) або AF, в залежності від низки параметрів, зокрема від відстані між іонами марганцю [80].

Особливо цікавим є випадок Mn^{4+}-O-Mn^{3+}, для якого іони Mn можуть обмінюватись своєю валентністю шляхом стрибків eg-електрона іона Mn^{3+} на p орбіталь кисню та з неї на порожню орбіталь Mn^{4+}. Цей механізм запропонований Зенером і названий подвійним обміном (double exchange - DE), призводить до сильної феромагнітної взаємодії [81]. Ймовірність такого переходу електрона від Mn^{3+} до сусіднього Mn^{4+} дорівнює $t0 \cdot \cos(\theta/2)$, де t0 – амплітуда міжвузельних переходів, а θ - кут між спінами іонів Mn (рис. 1.12) [82]. Процес електронного переходу знімає виродження конфігурацій Mn^{3+}-O-Mn^{4+} та Mn^{4+}-O-Mn^{3+}, що призводить до появи двох енергетичних рівнів $Et=0 \pm t0 \cdot \cos(\theta/2)$. Той факт, що феромагнітна металічна фаза (FM), в основі якої лежить подвійний обмін, є найбільш стійкою поблизу x = 1/3 [83], узгоджується з цією моделлю.

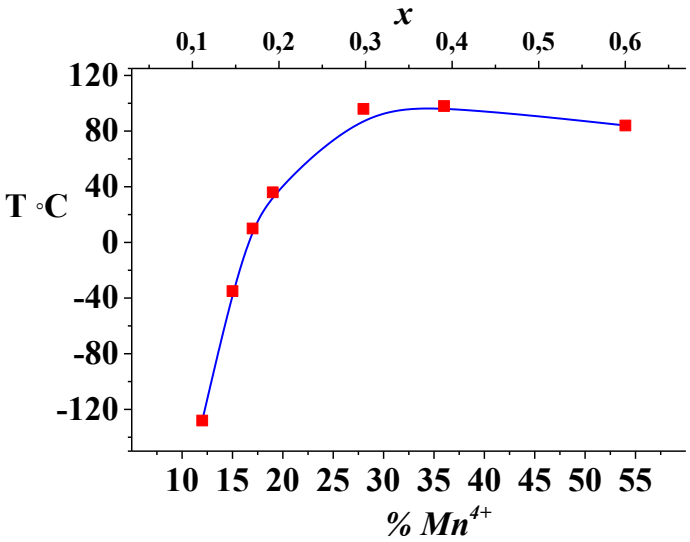


Рисунок 1.12. – Залежність температури Кюрі для манганітів лантану-стронцію від співвідношення Mn^{4+}/Mn^{3+} [85].

Магнітні властивості манганітів визначаються різними чинниками, основними з яких є хімічний склад, кристалічна структура, розміри та морфологія частинок тощо [84].

Вихідні манганіти $LaMnO_3$ та $SrMnO_3$ проявляють антиферомагнітні властивості, однак при частковому заміщенні La на Sr утворюється гетерозаміщений манганіт лантану-стронцію $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, для якого значення температури Кюрі змінюється із збільшенням концентрації стронцію в інтервалі $0.1 \leq x \leq 0.3$ [85], при цьому максимальні значення T_C досягають ≈100°C для x = 0.3 [86]. Оскільки манганіти лантану-стронцій проявляють феромагнітні властивості, то основні магнітні параметри, такі як намагніченість та температура фазового переходу (температура Кюрі) залежать від концентрації Sr^{2+} [87, 88], а отже від співвідношення іонів Mn^{4+}/Mn^{3+}. Відповідна залежність розрахована з даних роботи [85] і приведена на рис. 1.12.

Ще одним важливим фактором, який значно впливає на магнітні властивості є зміна розмірів кристалів. Якщо об’єм одноосного феромагнетика перевищує певне критичне значення, то такий кристал розбивається на безліч магнітних доменів, кожен з яких намагнічений вздовж осі анізотропії, але ці осі мають різні напрямки [89].Однак така доменна структура є енергетично невигідною, оскільки затрати енергії на формування доменних стінок перевищують будь-який запас енергії розмагнічування. Магнітні наночастинки з розмірами менше певного критичного значення зазвичай перебувають в однодоменному стані [90, 91]. Теоретичні оцінки показують, що критичний розмір переходу в однодоменний стан для частинок магнетиту Fe_3O_4 із структурою шпінелі знаходяться в межах 70 – 126 нм [92, 93], тоді як для наночастинок манганіту LSMO (x=0.3) критичне значення розміру частинок близько 70 нм [94].

Як показано на рис. 1.12, манганіти з вмістом стронцію 0,2 – 0,3 мають температуру Кюрі, вище кімнатної температури та високі значення намагніченості. Саме завдяки можливості контролювати значення температури Кюрі ці матеріали є цікавими з точки зору їх застосування в медицині, зокрема в гіпертермії, оскільки при дії на них змінного магнітного поля вони не будуть нагріватись вище контрольованої температури, температури Кюрі, що дозволяє використовувати їх в якості індукторів самоконтрольованої гіпертермії.

1.4. Суперпарамагнітні властивості магнітних матеріалів

Інтерес до суперпарамагнітних властивостей як матеріалів зі структурою шпінелі так і зі структурою перовськту з’явився в кінці 90-років. Причина такого інтересу перш за все пов’язана з дослідженнями можливості застосування магнітних наночастинок в медицині [95], адже як відомо однією з вимог для використання магнітних наночастинок в медицині є відсутність залишкової намагніченості тобто коерцитивна сила близька до нуля [96].

Згідно теорії однодоменних частинок, при переході від макрооб’єктів до нанооб’єктів частинка при деякому критичному розмірі $d_{кр}$ переходить у однодоменний стан. При цьому слід зазначити, що частинка може бути не завжди однорідно намагніченою, а припускає лише відсутність доменних границь. При переході у однодоменний стан не завжди сильно міняються властивості. Так, в деяких роботах [97] показано, що достатньо велика частинка може бути однодоменною, але все ще володіти фізичними властивостями об’ємного матеріалу. Тому, вважається, що значна зміна основних фізичних характеристик має місце коли $N_п/N = 0.5$, де $N_п$ – поверхневі атоми, а N – загальне число атомів в частинці.

При зменшенні розмірів кристалів нижче критичного, коли частинка вже є однодоменною починає проявлятися явище супепарамагнетизму [98].

Суперпарамагнетизм - форма магнетизму, що проявляється у феромагнітних і феримагнітних частинок [99, 100]. Якщо такі частинки досить малі, то вони переходять в однодоменних стан, тобто стають рівномірно намагніченими по всьому об'єму. Магнітний момент таких частинок може випадковим чином міняти напрям під впливом температури, і при відсутності зовнішнього магнітного поля середня намагніченість суперпарамагнітних частинок дорівнює нулю [101]. Але в зовнішньому магнітному полі такі частинки поводяться як парамагнетики навіть при температурі нижче точки Кюрі або точки Нееля. Проте, магнітна сприйнятливість суперпарамагнетиків набагато більше, ніж парамагнетиків. Модель ідеального суперпарамагнетика була розроблена в 60-х роках 20 ст. [102] і продовжує розвиватися і сьогодні [103].

У найпростішому варіанті розглядається ансамбль ізотропних, невзаємодіючих частинок, що знаходяться у тепловій рівновазі частинок N з магнітним моментом μ на який діє поле *H*. Характер намагнічування такого ансамблю описується рівнянням Ланжевена, а самі частинки називають Ланжевенівськими.

$$M = L\left(\frac{\mu H}{kT}\right) \equiv n\mu\left[\coth\left(\frac{\mu H}{kT}\right) - \frac{kT}{\mu H}\right], \qquad (1.1)$$

де M – намагніченість ансамблю; L – функція Ланжевена [104], n – концентрація частинок, μ – магнітний момент окремої частинки, k – постійна Больцмана.

В однодоменних частинках температура викликає флуктуації напряму магнітного моменту відносно його енергетично вигідної орієнтації, а характер її намагнічування подібний до намагнічування парамагнітного іона з надзвичайно великим значенням спіна і буде описуватися функцією Ланжевена [105, 106]. Ансамблі таких ізотропних частинок називають ансамблями ланжевенівских частинок. Якщо ж частинки анізотропні (мають анізотропію форми, кристалографічну анізотропію і т.п.), то магнітні властивості ансамблю таких частинок будуть значною мірою відрізнятися від властивостей ансамблю ланжевенівских частинок.

Для виводу рівняння (1.1) припускають, що окремі частинки ансамблю є магнітно-ізотропними, тобто всі напрямлення магнітних моментів енергетично еквівалентні, але ця умова практично ніколи не виконується. Причиною цього може бути існування різних форм анізотропії, зокрема, магнітокристалічної, форми та ін. [107]. Найпростішим видом магнітної анізотропії є одновісна анізотропія (коли у магнетика існує тільки одна вісь легкого намагнічування, яка характеризується мінімальною енергією). Відповідно до моделі описаної Стонером-Вульфом (Stoner-Wohlfarth) [108] для невзаємодіючих однодоменних сферичних частинок із однією віссю анізотропії у нульовому магнітному полі, енергія магнітної анізотропії описується рівнянням $\Delta E \approx KV\sin^2\theta$, де K_v константа

об’ємної анізотропії, а V об’єм частинки, θ кут між віссю легкого намагнічування та намагніченістю частинки.

Перші роботи по інтерпретації магнітних властивостей ансамблю анізотропних однодоменних частинок були виконані англійськими фізиками Стонером і Вольфартом [108]. Дослідження деяких твердих розчинів магнітного і немагнітного металів в певному інтервалі їх співвідношень демонструвало екстремально високі значення коерцитивності, не характерні для чистого феромагнетика. Стонер і Вольфарт запропонували просту і в той же час вдалу інтерпретацію цих результатів. Вони припустили, що в такому твердому розчині відбувається розпад на магнітну і немагнітну фракції, в результаті чого утворюються феромагнітні частинки нанометрового масштабу, рівномірно, але не впорядковано розташовані в немагнітному середовищі.

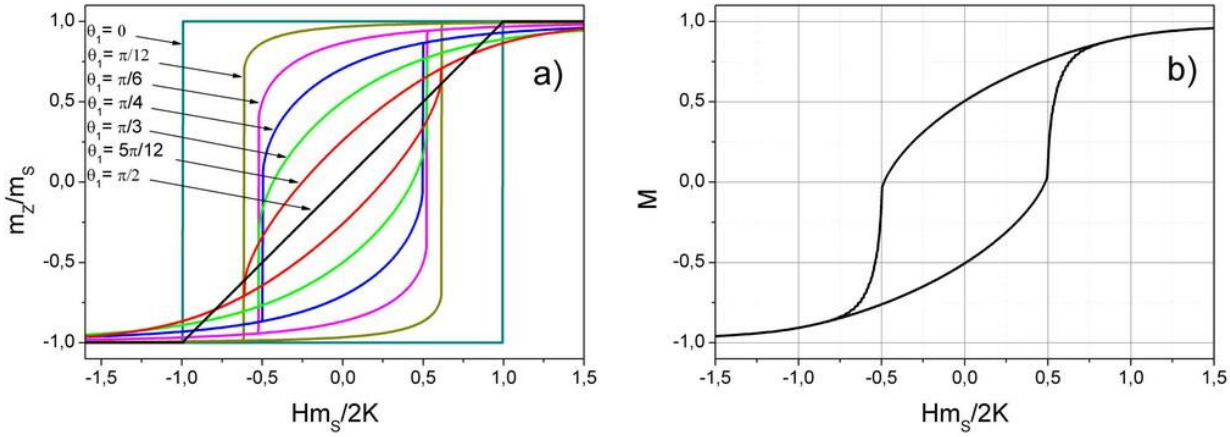


Рисунок 1.13. Криві перемагничування, розраховані Стонером і Вольфартом для однодоменних частинок з одноосною анізотропією при T = 0 K. a) - криві гистерезису для однієї частинки, що намагнічується під різним кутом (1) до легкої осі анізотропії (mz - проекція намагніченості частинки на напрям магнітного поля H, ms - намагніченість насичення частинки, H - магнітне поле, K - константа одноосної анізотропії). b) - крива перемагнічування для ансамблю частинок з рівномірно розподіленими напрямками легких осей в просторі (M - намагніченість ансамблю частинок нормована на намагніченість насичення ансамблю) [108].

Виходячи з міркувань, що таким малим частинкам енергетично вигідно бути однодоменними, вони припустили, що перемагнічування в кожній з них відбувається шляхом когерентного обертання всіх магнітних моментів іонів в частці, що в свою чергу передбачає, що в процесі перемагнічування абсолютне значення намагніченості частинки не змінюється [109]. Виходячи з цих уявлень, вчені розрахували криві перемагнічування для різних ансамблів частинок при T = 0 K (рис. 1.13). Отримані результати добре узгоджувалися з експериментальними даними і така теорія перемагнічування наночастинок отримала визнання і залишається популярною і в наші дні [110, 111]. Тому однодоменні анізотропні частинки, перемагнічування в яких здійснюється без зміни абсолютного значення її намагніченості, прийнято називати Стонер-Вольфартовскою часткою (СВ-часткою).

Виходячи з наведених даних потрібно зазначити, що наночастинки магнітних матеріалів як зі структурою шпінелі так і зі структурою перовськіту можуть проявляти суперпарамагнітні властивості [14]. Тому завдяки сукупності зазначених фізичних властивостей синтез та дослідження магнітних матеріалів зі структурою шпінелі та перовськіту представляє значний науковий та практичний інтерес.

1.5. Особливості синтезу магнітних оксидних матеріалів.

Широкі можливості використання нанорозмірних магнітних матеріалів в основному визначаються їх фізико-хімічними властивостями. При цьому відомо [112, 113], що на властивості матеріалів сильно впливає вибір методу синтезу. На сьогоднішній день існує велике різноманіття методів синтезу нанорозмірних магнітних оксидних матеріалів [112, 113]. Проте не всі дозволяють отримати слабкоагломеровані нанорозмірні частинки.

Якщо за основу класифікації методів отримання наночастинок взяти вихідну речовину і особливості її обробки, можна виділити такі основні підходи до формування наночастинок, як отримання з макроскопічних матеріалів шляхом диспергування, хімічний синтез, тобто спрямована зміна складу речовин із

зупинкою (тим чи іншим методом) зростання нової фази на стадії нанорозмірів та перетворення наночастинок із зміною складу.

До теперішнього часу розроблений ряд загальних методів синтезу магнітних наночастинок [114 - 120]. Більшість з них можна використовувати і для отримання феримагнітних частинок як із структурою шпінелі так із структурою перовськіту. Найбільш ефективними методами отримання нанорозмірних частинок із вузьким розподілом по розмірах (у всякому разі розподіл по розмірам повинен бути невеликим (5–10%) і піддаватися контролю) є синтез, що проводиться в м'яких умовах, зокрема, в розчинах при протіканні хімічних реакцій гідролізу із подальшим осадженням.

В той же час однією з особливостей, яка відіграє важливу роль при виборі методу та умов синтезу наночастинок, є енергія кристалізації структури. Як свідчать літературні дані [121, 122], енергія кристалізації структури перовськіту становить близько -350-500 кДж/моль, що є на порядок вище, ніж, наприклад, структури шпінелі. Тому при синтезі із розчинів на першому етапі утворюються аморфні осади, тому після синтезу потрібна додаткова високотемпературна обробка. Як правило, термообробка приводить до росту та агломерації наночастинок, що часто є недоліком при їх використанні, зокрема в медицині. Крім того, метод синтезу має бути відносно простим, недорогим та давати відтворювані результати [112].

Як вихідні реагенти при хімічному синтезі використовують найрізноманітніші металовмісні сполуки: карбоніли металів, метал органічні сполуки, солі карбонових кислот та ін. Частіше всього розклад прекурсору відбувається під впливом нагрівання, УФ-випромінювання, або ультразвуку [123].

На даний час багато оксидних матеріалів на основі сполук зі структурами шпінелі та перовськіту отримують методами осадження з розчинів, що дозволяє підвищити однорідність, фазову та хімічну чистоту, дисперсність, активність порошкових композицій, якість спікання кераміки й електрофізичні властивості виробів з неї [124 – 127].

У великій частині опублікованих робіт висвітлені окремі сторони процесів осадження. Результати в ряді випадків суперечливі, що пояснюється зміною умов осадження (значення pH, ступінь пересичення розчину, співвідношення реагентів й ін.). Все більш актуальними стають проблеми синтезу складних оксидів із заданими властивостями та складом. Відповідно до поглядів Веймарна процес осадження протікає в дві стадії [128]:

1 – утворення в розчині центрів кристалізації у вигляді комплексів чи агрегатів молекул;

2 – ріст кристалічних зародків.

Кінетика першої стадії осадження описується рівнянням Веймарна:

$$W = k\frac{Q-h}{L} = k\frac{P}{L} = kU \qquad (1.2)$$

де W – швидкість хімічного осадження; Q – загальна кількість твердої речовини, яка утворюється в розчині в одиниці об’єму; L – розчинність мікрочастинок; P – абсолютне пересичення; U – відносне пересичення в початковий момент осадження (дану стадію називають індукційним періодом осадження).

Кінетика другої стадії осадження визначається дифузійним ростом зародків й описується рівнянням дифузії Нейєса-Нернста:

$$V = \frac{D}{\delta}S(Q' - L') \qquad (1.3)$$

де V – швидкість; D – коефіцієнт дифузії; δ – довжина дифузійного шляху; S – поверхня частинки; Q’ – концентрація розчину; L’ – розчинність частинок осаду при даному ступені їх дисперсності.

Форма та гранулометричний склад випадаючого осаду визначається співвідношенням швидкостей першої та другої стадії процесу його утворення. Швидкість осадження по Веймарну знаходиться в прямій залежності від відносного пересичення розчину; вона знижується зі зменшенням U й зростає при збільшенні W. Зі швидкістю осадження тісно зв’язані форми випадаючого осаду (драглистий, кашоподібний, кристалічний й ін.). Для отримання

крупнокристалічного осаду U мусить бути якомога меншим, що досягається зниженням абсолютного пересичення чи збільшенням розчинності макрочастинок у середовищі, в якому відбувається осадження. При зміні даних факторів, та, відповідно, швидкості осадження можна змінювати форму осаду однієї й тієї ж самої сполуки від кристалічної до драглистої.

Всі відомі методи осадження поділяють на три види [128]: неперервні, напівнеперервні та періодичні. У неперервних методах в усталеному режимі забезпечується збереження сталості значень технологічних параметрів у процесі осадження. Для періодичних методів осадження характерні зміни фізико-хімічних й технологічних умов від початку до кінця процесу й тому виявляється можливим зберігати сталість у часі лише деяких параметрів, наприклад, температури. Отже, в умовах періодичного методу осадження можливе утворення самовільного надлишку одного з реагентів. Описані методи осадження [125-127] є періодичними чи протікають при значних пересиченнях. Для періодичного методу осадження характерні значні пересичення й форми утворюваного осаду в даному випадку залежать від співвідношення швидкостей агрегування й орієнтування молекул. Утворювані на початковій стадії осадження первинні частинки представляють собою нестабільні агрегати. Перехід їх в більш стабільний стан відбувається під впливом двох конкуруючих процесів: агрегування та орієнтування. Якщо ступінь пересичення розчину великий, то швидкість агрегування вища за швидкість орієнтування частинок, отримується аморфний осад. Швидкість орієнтування сильно знижується у гідроксидів металів зі збільшенням валентності металу. Внаслідок цього осад, наприклад $Gd(OH)_2$, випадає в кристалічній, а FeOOH, $Al(OH)_3$, $TiO(OH)_2$ – рентгеноаморфній формі.

Вплив пересичення на осад має двоякий характер. З одного боку його вплив позитивний, оскільки воно виконує функції рушійної сили при утворенні й рості нової фази, з іншого – призводить до обмеження та припинення росту частинок й погіршує властивості осаду через їх агрегування в більш великі. Дані процеси характерні для осадження гідроксидів заліза, алюмінію, титану. При використанні неперервних методів осадження неоднорідність осадів визначається тільки

локальними пересиченнями розчинів, пов’язаними з технологічними труднощами стосовно швидкого й рівномірного розподілу реагентів у реакційному об’ємі. Серед них найбільш складними, як відмічалось в роботах [129, 130], є ті, які пов’язані з використанням величини pH як параметру технологічного процесу, можливістю автоматичного регулювання, отриманням осаду із заданими властивостями й складом і т.д..

Саме тому розробка методів отримання нових хімічних сполук зокрема і нанорозмірних слабкоагломерованих частинок магнітних матеріалів є актуальною задачею для вирішення якої розробляють та досліджують різноманітні методи.

1.5.1 Синтез наночастинок

Співосадження. Одним із поширених шляхів синтезу феромагнітних оксидів є *осадження (співосадження) з водних та неводних середовищ*. В загальному випадку всі реакції співосадження мають декілька важливих характеристик:

1) продукти таких реакцій є помірно розчинними в умовах високого перенасичення розчину;

2) в цих умовах зародження кристалів є ключовим процесом при осадженні і при цьому формується велика кількість дрібних частинок;

3) подальші процеси дозрівання та агрегації частинок суттєво впливають на їх розміри, морфологію та властивості;

4) хімічний процес повинен обов’язково проходити в умовах пересичення розчину.

Осадження оксидів як з водної так і з неводної фази дещо ускладнене порівняно з осадженням металічних частинок. Усі реакції осадження умовно можна поділити на дві категорії: 1) безпосереднє осадження оксидних наночастинок; 2) осадження прекурсору, який потрібно піддавати подальшій обробці (висушування, термообробка тощо).

Як правило, для отримання монодисперсних кристалічних наночастинок необхідно використовувати додаткові стабілізатори, які запобігатимуть

агломерації між ними. В загальному є два підходи до стабілізації синтезованих наночастинок: а) стеричне відштовхування між частинками, спричинене додаванням поверхнево-активних речовин (ПАР), полімерів або інших органічних молекул, які будуть прививатися на поверхню наночастинок; б) електростатичне або Ван-дер-Ваальсівське відштовхування між частинками, зумовлене хемосорбцією заряджених іонів (наприклад, H^+ або OH^-) на їх поверхні [113].

Одним із основних методів синтезу наночастинок феришпінелей є осадження із водних розчинів. В реакції осадження солі металів розчинаються в звичайному розчиннику, наприклад воді, після чого додають осаджувач для отримання нерозчинного продукту [39, 41, 45]. В багатьох випадках для проходження реакції осадження потрібна додаткова стадія, наприклад відновлення, або термообробка. Основною перевагою даного методу синтезу є можливість отримати велику кількість продукту. Проте, використовуючи даний метод синтезу важко контролювати процеси зародження та росту нанокристалів, що в результаті не дозволяє синтезувати наночастинки з необхідними властивостями [131,132,133]. Удосконаленням методу осадження може бути додавання в водні розчини хелатуючих агентів та контроль над такими параметрами, як pH середовища, концентрація іонів металу, природа осаджувача. Змінюючи ці параметри можна синтезувати майже сферичні наночастинки з достатньо великим розподіленням по розмірах (більше 30% від середнього розміру) [134]. Згідно [135] на розмір частинок найбільше впливає концентрація солей у вихідних розчинах. Тобто при збільшенні концентрації збільшується ріст наночастинок та розподіл за розмірами. На загальний розмір, чистоту продукту та процес агломерації значно впливає вибір осаджувача, зокрема при синтезі наночастинок змішаних шпінелей. Зокрема, автори [136,137] синтезували менш агломеровані наночастинки феритів використовуючи як осаджуючий агент лимонну та щавлеві кислоти. Присутність даних кислот, які проявляли хелатуючий ефект, покращувало повне осадження іонів металів. Проте по завершенні осадження для видалення залишків даних осаджувачів автори [136, 137] проводили нагрівання, що в ряді випадків

призводить до росту розмірів наночастинок та їх окиснення на повітрі. Синтез магнітних наночастинок з наступним випаровуванням осаджувача було проведено Массартом [134]. Використовуючи модифіковане осадження (у присутності хелатів) були синтезовані майже сферичні, десяти нанометрові та з широким розподіленням по розмірах (більше 50% від середнього розміру) наночастинки Fe_3O_4 шляхом осадження солей $FeCl_2$ і $FeCl_3$ у масовому співвідношенні 1:2 при слабкому лужному середовищі з pH 8.2.

В роботах [138-142] була показана можливість синтезу наночастинок феришпінелей MFe_2O_4, де M = Co, Mn, (Mn,Zn), (Ni,Zn) із водних розчинів використовуючи як осаджувач натрій гідроксид. При цьому, реакції співосадження наночастинок змішаних феритів були ускладнені рядом додаткових проблем, зокрема, різним pH осадженням гідроксидів та розчинністю гідроксидів. Наприклад, у випадку наночастинок $(Mn,Zn)Fe_2O_4$, гідроксид $Fe(OH)_3$ починає осаджуватися при pH 2.6, в той час як $Mn(OH)_2$ – при pH 9.4. У випадку цинк вмісних шпінелей, Zn^{2+} катіони проявляють амфотерність – осаджуються як $Zn(OH)_2$ при 7.6, проте починають розчинатися вже при pH 9 утворюючи аніони $[Zn(OH)_4]^{-2}$ [143]. Якщо синтез наночастинок феришпінелей проводити при повільному титруванні солей лугом, спочатку осаджуються Fe^{3+} катіони і лише при подальшому збільшенні pH осаджуються катіони A^{2+}, де A = Mn, Fe, Co, Ni, Zn, що в ряді випадків призводить до отримання неоднорідних продуктів [143,144,145]. Синтез наночастинок ряду феришпінелей ускладнено побічними процесами окиснення [145,146]. Зокрема, при отримані наночастинок магнетиту Fe_3O_4, останній під дією кисню окислюється утворюючи маґеміт γ–Fe_2O_3 [146]. Однак, процес окиснення під дією кисню є не єдиним шляхом перетворення магнетиту в маґеміт або іншу окислену форму (гематит, гетит). В залежності від pH середовища, окиснення відбувається за рахунок процесів відновлення кисню на поверхні наночастинок (тільки електронний перенос в лужному середовищі) та координації оксидних іонів, або через утворення аквакомплексів (в кислому середовищі в анаеробних умовах), що в кінцевому

рахунку не дозволяє проводити синтез наночастинок феришпінелей з контрольованими та необхідними властивостями [146].

Що ж стосується наночастинок манганітів ($(La,Sr)MnO_3$) то через високу енергію утворення кристалічної структури перовськіту після синтезу із розчинів обов'язковою є високотемпературна обробка. Адже продукт в реакціях осадження (співосадження), які проводяться при кімнатній температурі, перебувають в аморфному стані [147]. В роботі [148] автори досліджували можливості одержання наночастинок манганіту осадженням з водних розчинів. Як показали проведені ними дослідження після синтезу утворювався аморфний продукт. Для одержання однофазного кристалічного продукту проводили додаткову високотемпературну обробку. При цьому дослідження показали, що процес кристалізації продукту проходить в декілька стадій і утворення однофазних кристалічних наночастинок LSMO спостерігається лише при температурі вище 1100°C. Наночастинки, синтезовані таким методом після термообробки утворюють агрегати, розмірами більше 100 нм. І такий метод синтезу зокрема для манганітів є незадовільним для їх подальшого використання.

Гідротермальний синтез. В основі даного синтезу лежить використання фізико-хімічних процесів у закритих системах, що протікають у водних розчинах при температурах понад 100°C і тиску вище 1 атм. Метод базується на здатності води та водних розчинів розчиняти при високих температурі (до 500°C) і тиску (10-80 МПа, іноді до 300 МПа) речовини, практично нерозчинні в звичайних умовах – деякі оксиди, силікати, сульфіди.

Використовуючи гідротермальний метод синтезу, властивостями одержаних матеріалів можна контролювати змінюючи концентрацію вихідних реагентів, їх співвідношення, а також, вибором природи розчинника, прекурсора та комплексоутворювача [149, 150]. Контроль над розмірами та формою наночастинок можуть бути досягнуті в основному шляхом зміни часу та температури обробки. Умови термічного розкладу прекурсору та pH середовища проявляють визначальний характер на фазовий склад одержаних продуктів.

Виділяють такі основні підходи до гідротермального синтезу феримагнітних наночастинок із структурою шпінелі як, гідроліз, окиснення та нейтралізація змішаних гідроксидів металів [144]. Більш простий різновид гідротермального синтезу включає гідротермальну обробку змішаних оксидів металів [149,151] або використання інших розчинників, таких як етиленгліколь в надкритичних умовах [152].

Зокрема частинки $ZnFe_2O_4$ у вигляді наносфер були отриманні в роботі [150], які мають великі перспективи можливого використання як матеріалів для виготовлення літій-іонних джерел струму.

Гідрофобні наночастинки Fe_3O_4 із відносно вузьким розподіленням по розмірах були синтезовані при термічному розкладі $Fe(CO)_5$ в діоктилетерному розчині олеїнової кислоти [153]. Наночастинки покривали шаром SiO_2, що в подальшому був перетворений на гідрофільну Si-пропіламінну оболонку. В результаті були синтезовані наночастинки із середніми розмірами 28 нм.

В роботах [154-158], використовуючи більш простий різновид гідротермального синтезу (термічний розклад різних металорганічних прекурсорів), були одержані слабкоагломеровані феримагнітні наночастинки з розмірами від кількох до десятків нанометрів. При цьому, значну увагу привернуто умовам синтезу та властивостям одержаних матеріалів [154,159]. Наприклад, показано як впливають різні умови синтезу, зокрема, тип вхідних реагентів [155], концентрація [156], час і температура нагрівання [157,158] на властивості отриманих матеріалів. Значні дослідження проведені з вивченням властивостей феримагнітних наночастинок синтезованих гідротермальним методом, зокрема, ефективності нагрівання їх під дією зовнішнього змінного магнітного поля [160,161]. Наприклад, в роботі [162] при синтезі сполук Fe_3O_4 гідротермальним методом були отриманні наночастинки розмірами близько 10 нм, які характеризуються низьким значенням SLP – 10 Вт/г, що є недостатнім для використання їх в медицині, зокрема в гіпертермії.

Гідротермальний синтез наночастинок манганіту ($(La,Sr)MnO_3$) зі структурою перовськіту полягає в нагріванні вихідної суміші солей з лугом

(натрій або калій гідроксид) в автоклаві до температур 220-240°C впродовж 24 годин, оскільки при нижчих температурах та меншій тривалості синтезу утворюється неоднофазний продукт [163, 164]. Додатково для можливості контролю росту кристалів застосовують модифікований гідротермальний синтез з використанням поверхнево-активної речовини (ПАР) [164]. Як показують дослідження, морфологія частинок манганіту, отриманих даним методом, дуже чутлива до температури синтезу, концентрації вихідних реагентів їх співвідношення та pH середовища [163]. Перевагою гідротермального синтезу для манганітів є те, що процес одностадійний та проходить при відносно низьких температурах, що дозволяє зменшити агломерованість наночастинок. Однак варто зазначити, що даний тип синтезу потребує використання дорогого та складного обладнання, оскільки проходить при високих тисках, тобто є технологічно складним процесом. Крім того, в роботах [163 - 166] показано, що наночастинки, синтезовані гідротермальним методом мають великі розміри (від 100 нм до декількох мікрометрів) та, як правило, несферичну форму (голки, кубічні частинки тощо). Такі частинки є полікристалічними та багатодоменними, переважно їх температура фазового переходу лежить в діапазоні температур, нижче кімнатної. Основна мета синтезу таких наночастинок – можливості технічного використання.

Золь-гель синтез. Традиційно під золь-гель методом розуміють сукупність стадій, що включає приготування розчину прекурсору, послідовне перетворення його спочатку в золь, а потім в гель за рахунок процесів гідролізу і конденсації, подальше старіння, висушування і термообробку продукту (рис. 1.14). Проте останнім часом цей термін часто використовується для позначення процесів, в яких відсутня одна з цих стадій [167]. Іноді в сучасній літературі золі поділяють на колоїдні (тверда дисперсна фаза утворена частинками) і полімерні (сформовані на основі розгалужених макромолекул) [168].

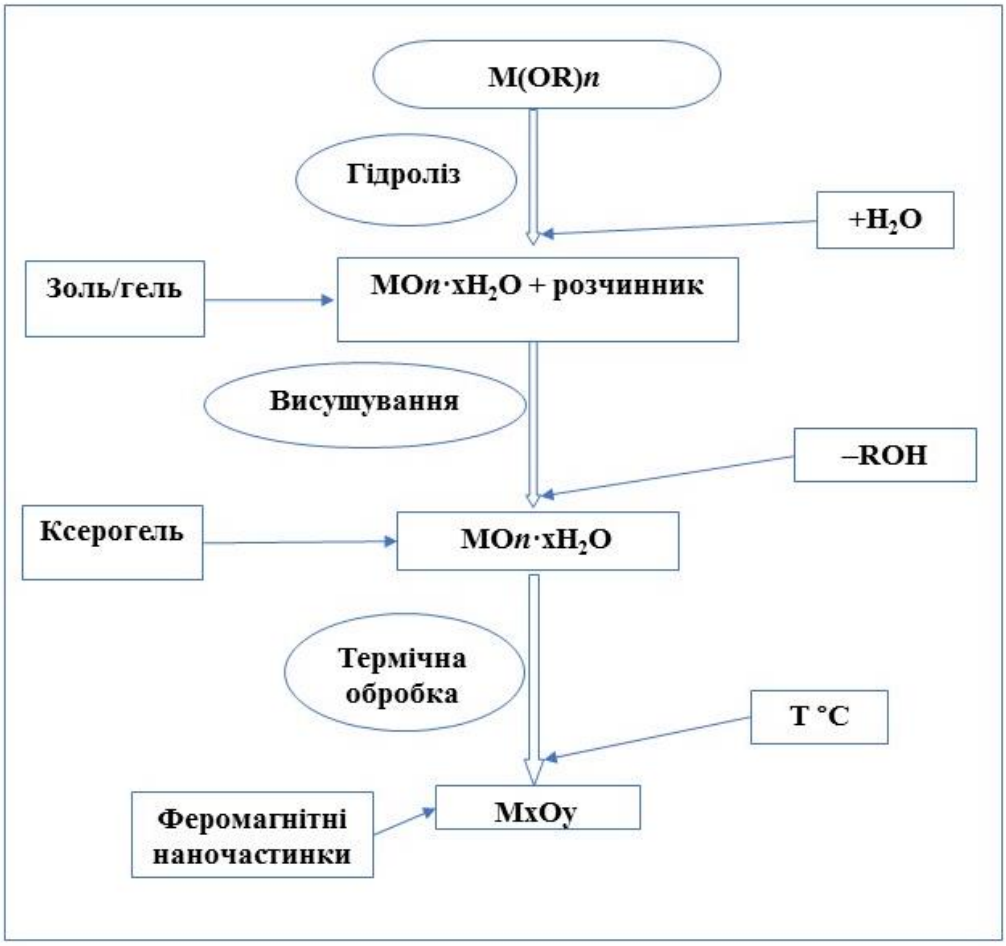


Рисунок 1.14 – Загальна схема золь-гель синтезу наночастинок феримагнітних матеріалів.

Перевага золь-гель методу пов'язана в першу чергу з тим, що одержувані матеріали мають ряд унікальних властивостей [167]. Це висока хімічна однорідність одержуваних продуктів, яка дозволяє суттєво понизити температуру і тривалість термообробки при отриманні функціональної кераміки. Також, це можливість контролювати розмір частинок і їх структуру на різних стадіях синтезу (за рахунок зміни тривалості реакції, температури, концентрації та хімічного складу реагентів), змінювати реологічні властивості дисперсної системи в широких межах [169]. Особливо важливими для отримання наноструктур із заданими характеристиками є стадія утворення конденсованих форм при гідролізі прекурсорів, що визначає морфологію і фазовий склад одержуваних продуктів [170]. Так, при утворенні золів розподілення

наночастинок за розмірами визначається тривалістю утворення зародків. Як правило, розмір нанокристалів зростає із збільшенням тривалості реакції і з підвищенням температури [167].

Золь-гель метод дозволяє досягти високого ступеня чистоти продуктів, стає можливим отримання даним методом продуктів, які характеризуються: однофазною кристалічною структурою, що володіють високим ступенем однорідності, чітко стехіометричного складу та відсутністю сторонніх фаз [171]. Виключно важливу роль у золь-гель синтезі відіграють процеси видалення розчинника з гелю (сушки) [167–171]. Залежно від методу їх здійснення можуть бути отримані різні продукти синтезу (ксерогелі, амбігелі, кріогелі, аерогелі). Спільними рисами цих продуктів є збереження нанорозмірів структурних елементів і досить високі значення питомої поверхні (сотні $м^2/г$), хоча об'ємна щільність може відрізнятися в сотні разів [172]. Більшість продуктів золь-гель синтезу використовується як прекурсори при отриманні феримагнітних оксидних наночастинок.

Проте не дивлячись на переваги золь-гель синтезу, на основі аналізу вище приведеної літературі було показано, що використання золь-гель синтезу для отримання наночастинок, здатних окиснюватися киснем повітря, не завжди дозволяє проводити термообробку на повітрі для випаровування розчинників. Крім того, додаткова термообробка також призводить до збільшення розмірів наночастинок і утворення агрегатів, що призводить до погіршення властивостей [173]. Тому синтез наночастинок сполук із структурою шпінелі AFe_2O_4 (A = Mn, Fe), які здатні окиснюватися на повітрі слід проводити в інертному середовищі [174,175], що ускладнює процес синтезу та потребує спеціального обладнання.

В той же час одним із поширених методів синтезу саме наночастинок манганіту LSMO є золь-гель метод. Основними перевагами даного методу є простота виконання та відносно низькі температури синтезу.

В основі золь-гель синтезу лежить процес комплексоутворення між катіонами металів та органічними сполуками в розчинах. Незалежно від природи вихідних речовин весь процес можна умовно розділити на декілька етапів. На

першому етапі відбувається формування золю, який містить дрібні частинки розмірами декілька нанометрів. Далі в результаті реакції поліконденсації або поліестерифікації утворюється гель, який утворює тримірну сітку з часок, в якій розміщуються молекули розчинника. Видалення молекул розчинника призводить до продовження реакції поліестерифікації та старіння гелю, що супроводжується стисненням полімерної сітки. Видалення молекул розчинника зазвичай досягається шляхом нагріву до температур близько 200 – 250°C [113, 176]. Вихідними реагентами для золь-гель синтезу наночастинок манганіту LSMO, як правило, є водні розчини солей відповідних металів. В переважній більшості використовують нітрати.

Для синтезу наночастинок оксидів перехідних металів використовують модифіковану методику золь-гель синтезу, т. зв. метод Печіні [177]. Він базується на формуванні комплексів між лужноземельними, рідкісноземельними або перехідними металами і бі-та тридентатними органічними хелатуючими агентами, такими *як* лимонна кислота (CA). Для формування зв'язків між утвореними хелатами додають поліспирти, в основному етиленгліколь (EG). При цьому відбувається реакція поліестерифікації, яка приводить до утворення гелю. Після висушування гель нагрівають для проходження піролізу метал-органічних полімерів, в результаті якого формуються прекурсори оксидних наночастинок.

Перевагою методу Печіні є те, що хелатуючі агенти здатні утворювати міцні комплекси з великою кількістю металів у широкому діапазоні значень pH, що значно полегшує підбір умов синтезу. Вибір лимонної кислоти та етиленгліколю як гель-формуючих агентів пояснюється декількома аспектами: по-перше, більшість катіонів металів, окрім одновалентних утворюють стабільні хелатні комплекси з CA; по-друге, такі комплекси в подальшому досить добре стабілізуються EG, який має дві гідроксильні групи з сильною спорідненістю до комплексоутворення. Також між CA та EG успішно проходить реакція естерифікації за рахунок наявності необхідних функціональних груп. Одним із факторів, які впливають на морфологію та властивості синтезованих частинок, є співвідношення CA/EG. Як свідчать дослідження [176], вибір оптимального

співвідношення CA/EG базується на реологічних властивостях (в'язкість). За теоретичними розрахунками, критичне співвідношення CA/EG, при якому починається процес формування гелю, становить 1/3 (співвідношення моль). Однак в методі Печіні оригінально запатентованим є співвідношення 1/4, яке дещо відрізняється за теоретичними розрахунками [178]. Такий надлишок EG відіграє роль розчинника з метою підвищення розчинності солей металів на ранніх стадіях процесу, а при подальшому синтезі для утворення гелю потрібне випаровування EG.

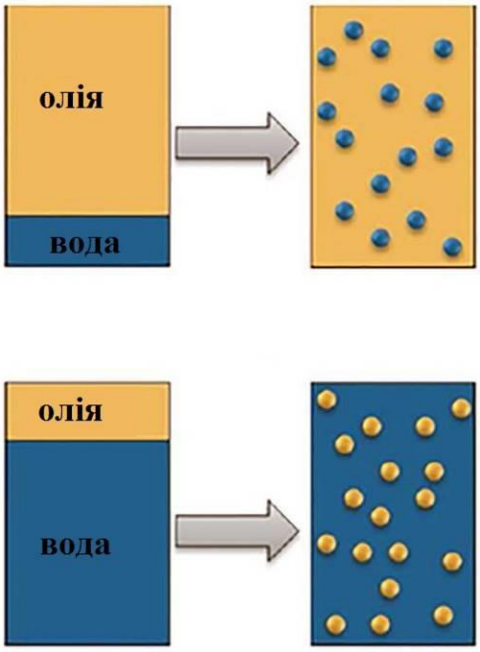
Наночастинки манганіту LSMO, синтезовані методом Печіні, були описані авторами [179]. Їх дослідження показали, що після синтезу відбувається утворення аморфного прекурсору, який потребує додаткової термообробки. В той же час додаткова термообробка призводить до агломерації наночастинок та утворення між ними місткових зв'язків. З метою усунення даного недоліку автори використовували механічний помел у млині з подальшою магнітною сепарацією. Як наслідок, морфологія отриманих наночастинок є дуже недосконалою з точки зору їх використання в медицині: по-перше, такі наночастинки неізотропні за формою, оскільки внаслідок механічного помелу вони розбиваються на фрагменти різної форми (відмінна від сферичної); по-друге, такі частинки мають широкий розподіл за розмірами (в діапазоні 10 – 120 нм), тобто не всі вони є однодоменними та суперпарамагнітними. Тому вони не задовольняють вимогами до їх використання в медицині зокрема в ролі індукторів магнітної гіпертермії. Саме тому актуальним завданням є пошук шляхів вдосконалення методики та умов синтезу наночастинок манганіту золь-гель методом.

З літератури відомо, що важливим параметром, який вливає на процес формування наночастинок манганіту, їх структуру та морфологію є умови синтезу, зокрема, pH вихідного гелю [176, 180]. Так, відповідно до даних, описаних в [180], такий вплив pH на структуру та властивості кінцевих наночастинок пов'язаний з тим, що у випадку низьких значень pH відбувається утворення комплексів металів з лимонною кислотою і їх подальша полімеризація

з етиленгліколем. В той же час у випадку лужних pH відбувається утворення гідроксидів металів, і їх взаємодія з полімерним гелем відбувається за рахунок утворення водневих зв'язків. Так, дослідження, проведені в [181], показали, що після термообробки (при 800°C) прекурсору, одержаного в кислому середовищі, спостерігаються не лише кристалічні частинки, а й аморфні області. Згідно з аналізом експериментальних даних було встановлено, що аморфні області можуть бути вуглецем, який не повністю окислюється при піролізі гелю. В той же час наночастинки, одержані при такій же термообробці прекурсору, синтезованого в лужному середовищі, є повністю кристалічними та однофазними.

Тому важливим та актуальним завданням є пошук шляхів вдосконалення методики золь-гель синтезу наночастинок манганіту та пошук можливих додаткових способів обробки кристалічного продукту LSMO з метою одержання слабкоагломерованих наночастинок, які будуть ізотропні за формою (сферичні), та з вузьким розподілом за розмірами.

Синтез в мікроемульсіях. Мікроемульсії — це багатокомпонентні двофазні системи, що містять незмішувані між собою компоненти, такі як олія і вода та деяка кількість поверхнево-активних речовин. Утворення крапель мікроемульсії відбувається самоорганізовано. Існують прямі мікроемульсії (типу О/В, олія-вода), в яких краплини органічної фази розподілені у водному середовищі, і зворотні мікроемульсії (типу В/О, вода-олія) — краплі водної фази розташовані в органічній рідині (рис. 1.15). При синтезі наночастинок краплі мікроемульсії служать «нанореактором», в якому протікає синтез. Діаметр крапельок дисперсної фази в ній становить від 10 до 200 нм. Розрізняють два типи мікроемульсій: прямі (типу олія у воді), в яких краплини органічної фази рівномірно розташовані у водному середовищі; обернені (типу вода в олії), в яких краплі води розташовані в органічній фазі.



утворення мікроемульсії типу В/О

утворення мікроемульсії типу О/В

Рисунок 1.15. – Схема утворення мікроемульсій типу вода-олія і олія-вода [182].

Кожна мікроемульсія обов’язково містить поверхнево-активну речовину (ПАР) – речовина, яка зменшує поверхневий натяг на межі двох взаємно нерозчинних рідин. ПАР являють собою органічні молекули, які складаються з полярної (гідрофільної) та неполярної (гідрофобної) груп. ПАР відіграє роль стабілізатора мікроемульсії. Часто для створення необхідного упорядкування молекул ПАР на поверхні поділу фаз додають додаткову поверхнево-активну речовину (як правило, це низькомолекулярні спирти чи аміни), яка не бере участі в утворенні міцел [183].

Мікроемульсії вихідних солей та осаджувача беруть участь в броунівському русі, стикаються, обмінюються вмістом і в результаті в краплях мікроемульсії протікає хімічна реакція, що приводить до утворення наночастинок. Цей процес схематично проілюстрований на рис. 1.16.

В основному для синтезу неорганічних наночастинок використовують обернені мікроемульсії, в яких розчинені реагенти знаходяться у нанорозмірних краплинах води, рівномірно розподілених в органічному середовищі так звані мікроемульсії «вода в маслі».

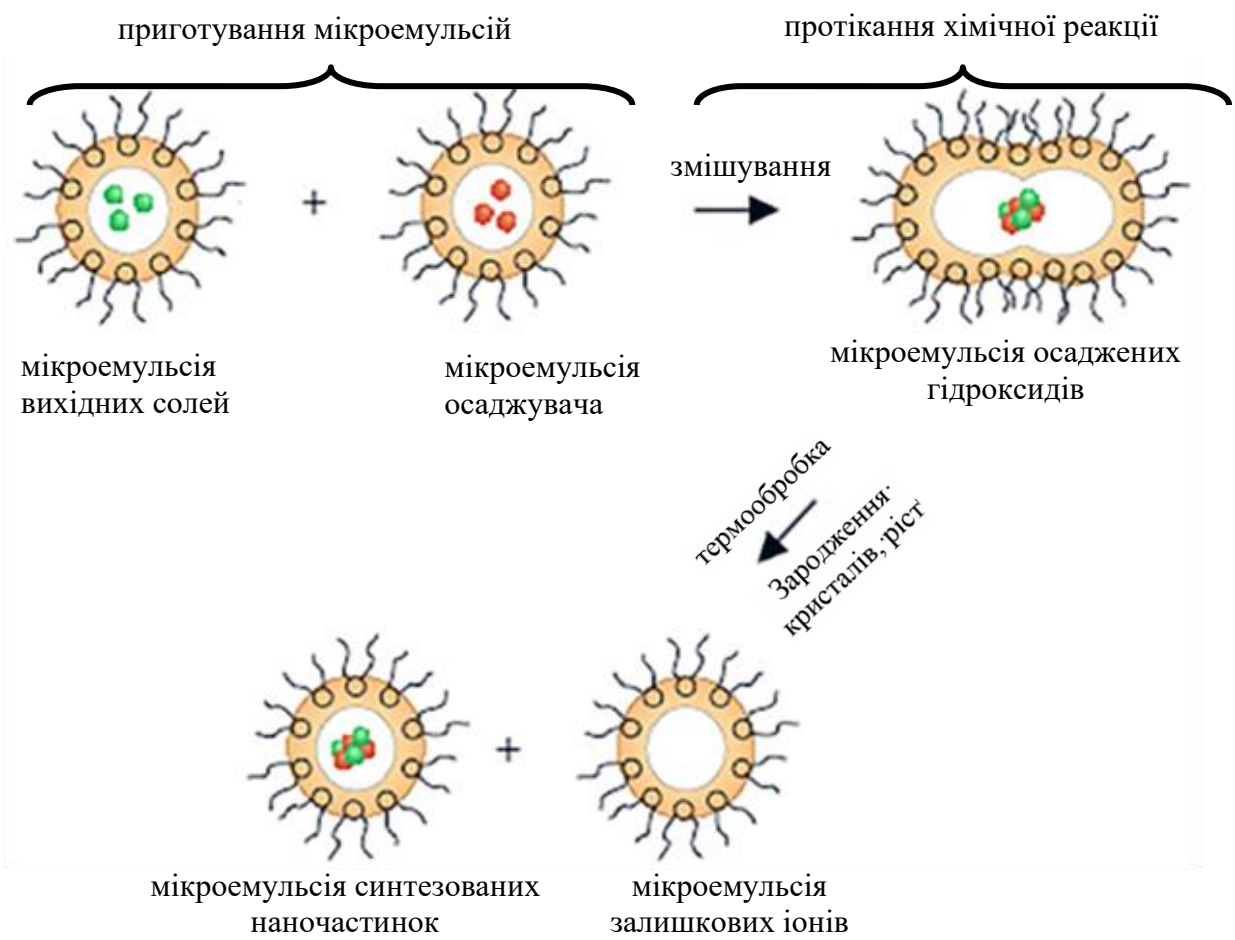


Рисунок 1.16 – Схема утворення феримагнітних наночастинок в мікроемульсіях [184].

Відомо, що на розміри та морфологію наночастинок, синтезованих таким методом впливає ряд параметрів:

1) *розмір нанореакторів*, оскільки в них відбувається розчинення реагентів та проходить сама хімічна реакція;

2) *природа та розміри ПАР*, оскільки вона зменшує поверхневий натяг;

3) *розмір розчинника та його в'язкість*. Молекули з невеликими розмірами легко рухаються між ланцюгами молекул ПАР, збільшуючи при цьому кривизну та жорсткість міжфазного шару ПАР. Це призводить до уповільнення росту наночастинок. Для великих молекул розчинника відбувається зворотний процес. Тому розмір частинок продукту зменшується зі зменшення розміру молекул розчинника. При зменшенні в'язкості розчинника

короткі вуглеводневі ланцюги проникають глибше в молекули ПАР і розкидають їх навколо. Це приводить до стабілізації більшої кількості доменів води і зменшення розмірів кінцевого продукту [185, 186].

Природа додаткової ПАР. При збільшенні довжини ланцюга додаткової ПАР відбувається ефективніша взаємодія між гідрофобними ділянками основної і додаткової ПАР, що веде до зменшення гнучкості міжфазного шару. Внаслідок цього зменшується розмір наночастинок продукту [186].

Для синтезу феримагнітних наночастинок MFe_2O_4 (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg, та Cd), як правило, використовуються зворотні мікроемульсії. Зокрема в роботі [187] були синтезовані наночастинки $MnFe_2O_4$ з розмірами 4-15 нм використовуючи мікроемульсію вода-метилбензен у присутності ПАР додецилбензосульфонату натрію. Змінюючи співвідношення вода-олія, температуру, атмосферу над якою проводиться синтез та вихідні реагенти можна впливати на розміри синтезованих наночастинок, їх фазовий склад. Прикладом синтезу в прямих мікроемульсіях є синтез суперпарамагнітних наночастинок $CoFe_2O_4$ та $MnFe_2O_4$ [188]. Використання даного методу синтезу дозволяє отримати частинки розмірами від 2 до 45 нм з розподілення по розмірах до 25%. В той же час, в роботі [189] були синтезовані слабкоагломеровані, суперпарамагнітні наночастинки MFe_2O_4 (M = Co, Mn, Fe) з розмірами близько 5 нм використовуючи зворотні мікроемульсії на основі біс(2-етилгексил) сульфосукцинат натрію в ізооктані.

Відповідно до [190] нанокристалічний магнетит також можна одержати з розчину мікроемільсій, використовуючи циклогексан та солі металів Fe^{2+}/Fe^{3+} як органічна та водна фаза. Було показано, що поряд із магнетитом утворюється фаза гетиту α-FeOOH, причому кількість його збільшується при лужних значеннях pH (8.5–10.5). Також, автори [172] отримали мезопористий маґгеміт із великою питомою поверхнею, що є перспективним при виготовленні катодів для літій-іонних джерел струму. Розмір зерна синтезованих наночастинок становить 5–15 нм, що вказує про можливість використання їх для випробувань в гіпертермії. Проте, як показують результати рентгенофазового аналізу наночастинки

маґгеміту синтезовані золь-гель методом характеризуються наявністю великої кількості аморфної фази [172], а це відповідно впливає на магнітні властивості і, відповідно, їх нагрів під дією зовнішнього магнітного поля. В цей же час, аналіз літературних даних вказує на відсутність результатів досліджень магнітних втрат для наночастинок синтезованих із мікроемульсій. Тому синтез наночастинок феритів шпінелей та дослідження їх ефективності нагрівання при дії змінного магнітного поля являється актуальним.

В літературі існує обмежена кількість даних, щодо одержання наночастинок манганіту осадженням з обернених мікроемульсій. Однак ці наночастинки мають ряд недоліків з точки зору вимог до індукторів магнітної гіпертермії. Так, наприклад автори як осаджувач використовували натрій гідроксид. Оскільки для формування стійкої кристалічної структури необхідна висока температура, варто враховувати, що залишки іонів натрію на поверхні аморфного прекурсору можуть частково займати положення в підгратці Лантану, що в свою чергу призведе до різкого пониження температури Кюрі [191]. Відповідно такі наночастинки не будуть нагріватися в магнітному полі при кімнатній температурі і не можуть виступати індукторами магнітної гіпертермії. Крім того, наночастинки, синтезовані в даній роботі, є сильно агломерованими та мають середні розміри більше 80 нм, що також суперечить одній з головних вимог до магнітної гіпертермії. В роботі [192] для одержання однофазних кристалічних наночастинок манганіту LSMO проводили термообробку при температурі вище 1000°C, оскільки при нижчих температурах вони були не однофазними і містили домішки проміжних продуктів. Внаслідок цього частинки були сильно агломеровані і їх розміри сягали 100 нм. Такі частинки також суперечать вимогам для можливого медичного використання (зокрема в магнітній гіпертермії) і спрямовані більше на їх потенційне технічне застосування.

В літературі практично немає відомостей про вивчення та підбір оптимальних умов синтезу, дослідження впливу будови поверхнево-активної речовини та співвідношення компонентів на морфологію та властивості продукту манганіту LSMO. Тому синтез слабкоагломерованих, малих за

розмірами наночастинок манганіту осадженням з обернених мікроемульсій саме з метою можливого використання в медицині є відкритим та актуальним завданням.

Розклад прекурсорів. Даний метод синтезу наночастинок включає розклад прекурсорів під впливом різних факторів, зокрема, температури, світла та ультразвуку та ін. Відносно низька температура розкладу металорганічних прекурсорів підвищує ефективність даного методу. Для отримання слабко аглломерованих частинок з малими розмірами часто використовують покриваючі, або стабілізуючі агенти. Зокрема показано [193], що на властивості наночастинок $NiFe_2O_4$ значно впливає присутність на їх поверхні органічних молекул та температура розкладу. Змінюючи концентрації вихідних реагентів та швидкість їх змішування можна впливати на розміри синтезованих наночастинок, їх розподіл по розмірах і відповідно їх властивості [194]. Геданкен та ін. [195] проводячи ультразвукову обробку у присутності різних стабілізаторів, або полімерів та оксигену синтезували наночастинки сполук Fe_3O_4, Fe_2O_3, $CoFe_2O_4$, та $CuFe_2O_4$. Зокрема, при наявності розчину стабілізатору під час синтезу Fe_2O_3 утворюються аморфні частинки, що після подальшої термообробки при 300°C впродовж 3 год (в аргоні) перетворюються в кристалічні частинки γ–Fe_2O_3. Авторами [196] встановлено, що морфологію та розміри наночастинок можна контролювати змінюючи температуру, час та силу ультразвукової обробки. Як показали дані публікації [194], використання даного метод синтезу при одержані наночастинок феришпінелей AFe_2O_4 (A = Mn, Co, Ni, Zn) не дозволяє одержати в ряді випадків однофазні кристалічні матеріали, що пов’язано із різною температурою розкладу прекурсорів, наприклад, ацетилацетонати марганцю (II) та заліза (III), що використовувались при одержані наночастинок $MnFe_2O_4$ мають різницю температур розкладу близько 60°C [197].

Синтез у висококиплячих органічних розчинниках. Для синтезу феримагнітних наночастинок використовують також висококиплячі гліколі, які можуть виступати як розчинник, відновник, або ПАР [198 - 200]. Даний метод має ряд переваг над іншими, зокрема дозволяє синтезувати нанометрові частинки із

однорідною формою та з контрольованими розмірами. Як прекурсори можна використовувати різні неорганічні солі, що розчиняються, або змішуються з гліколем, наприклад, етиленгліколем, або діетиленгліколем. Використання гліколю як реакційного середовища може бути особливо вигідним при співосадженні катіонів металів, що мають велику різницю значень pH осадження у водних середовищах. Завдяки особливим фізико-хімічним властивостям гліколів можна впливати на процес синтезу і стабілізацію утворених наночастинок [198]. Так, при змішуванні прекурсорів із діетиленгліколем повідомлялось про утворення комплексних сполук. При дії лугів та термообробки комплексні сполуки розкладаються, утворюючи наночастинки розмірами яких можна контролювати зміною часу термообробки. Зокрема, автори [199–200] проводили синтез наночастинок $MeFe_2O_4$ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn) зі структурою шпінелі в середовищі діетиленгліколю з використання хлоридів металів як вихідних реагентів. Було зазначено, що завдяки процесам комплексоутворення при різних співвідношеннях діетиленгліколю та н-метил-діетаноламіну вдається синтезувати слабкоагломеровані наночастинки заданого розміру від 3-20 нм. Проте потрібно зазначити, що в літературі практично відсутні дослідження які б показали б схему реакцій синтезу наночастинок феришпінелей з розчину діетиленгліколю з використанням хлоридів металів. В той же час відомо [201], що іони хлору адсорбуються і міцно утримуються поверхнею наночастинок, погано відмиваються, а отриманий в такому випадку кінцевий продукт не задовольняє вимогам, що пред'являються медичним препаратам. Є підстави вважати, що використання нітратів металів як вихідні реагенти, дасть можливість підвищити чистоту синтезованих наночастинок. В той же час, в літературі відсутні дослідження як впливає на властивості синтезованих наночастинок використання вихідних солей нітратів металів. Також, практично відсутні результати досліджень нагрівання таких наночастинок при дії змінного магнітного поля. Тому синтез та дослідження властивостей наночастинок феришпінелей із органічних розчинів є актуальним.

З огляду на це, цікавими є осадження наночастинок манганіту LSMO, з використанням неводних середовищ. Для синтезу феримагнітних наночастинок використовують часто гліколі (наприклад, діетиленгліколь (DEG)) з високими температурами кипіння, які можуть виступати як розчинник, відновник, або ПАР [202, 203]. Відомо, що катіони La, Sr, Mn осаджуються у формі гідроксидів при різних значення pH, що значно ускладнює процес осадження, а використання діетиленгліколю як реакційного середовища дає можливість співосаджувати катіонів металів, що мають велику різницю значень pH осадження у водних середовищах [203]. Відомо, що в процесі синтезу між катіонами металів та молекулами діетиленгліколю утворюються металохелатні комплекси, які гідролізуються з утворенням необхідних наночастинок або їх прекурсорів. DEG при цьому виступає одночасно в ролі середовища та комплексоутворювача. А за рахунок великої в'язкості він обмежує доступу до молекули, чим зменшує агломерацію наночастинок, тобто частково є стабілізатором. Часто до діетиленгліколю додають олеїнову кислоту, щоб забезпечити зупинку росту наночастинок [198, 199]. Однак в літературі практично відсутні дані щодо синтезу наночастинок манганіту зі структурою перовськіту LSMO таким способом. Тому, враховуючи переваги даного методу синтезу, актуальним є пошук оптимальних шляхів отримання слабкоагломерованих наночастинок манганіту осадженням з неводних середовищ.

1.5.2. Синтез core/shell структур.

Одним з недоліків магнітних наночастинок є їх агломерація між собою яка може відбуватись як за рахунок магнітної взаємодії частинок так і за рахунок нанорозмірного ефекту. З точки зору практичного застосування магнітних наночастинок в медицині це викликає ряд проблем: 1) частинки нездатні підтримувати стабільність колоїдних суспензій; 2) частинки є гідрофобними через велике співвідношення площі поверхні до об'єму. Це може призводити до виникнення додаткових проблем, а саме чутливість поверхні до умов навколишнього середовища (вологість, повітря тощо), агломерація та утворення

кластерів за рахунок диполь-дипольних взаємодій. В додаток до цього магнітні наночастинки повинні бути нетоксичними, біосумісними та стабільними в рідкому середовищі при нейтральних pH [204].

Одним із способів вирішення даних проблем може бути модифікація наночастинок шляхом створення додаткової оболонки на їх поверхні. Це може збільшити стеричні та електростатичні сили відштовхування для запобігання агломерації за рахунок пасивації поверхні наночастинок. В загальному створення модифікованих наноструктур на основі магнітних наночастинок веде за собою ряд завдань [204, 205]:

1) Збереження фізико-хімічних властивостей наночастинок.

2) Створення на поверхні наночастинок біосумісної нетоксичної оболонки, оскільки поверхня безпосередньо контактує з тканинами та кров'ю.

3) Розробка гідрофільних молекул на поверхні наночастинок для покращення їх дисперсності (запобігання агломерації, контроль розмірів частинок та запобігання утворенню тромбів) та покращити їх доставку до необхідної ділянки.

4) Зменшення чутливості поверхні наночастинок до навколишніх чинників (вологість, повітря) та розробка більш функціоналізованої поверхні для подальшого адсорбування білків та лікарських препаратів.

Однак оболонка на поверхні частинок може як суттєво впливати на магнітні властивості (зокрема, на намагніченість), так і надавати вихідним матеріалам нових покращених властивостей.

Як оболонку для магнітних наночастинок можна використовувати велику кількість речовин, усі їх можна поділити на дві великі групи: органічні та неорганічні модифікатори. Органічною оболонкою часто слугують полімери, поверхнево-активні речовини та біологічні молекули, а група неорганічних модифікаторів включає в себе метали, неметали, оксиди та сульфіди металів, а також діоксид кремнію [206, 207].

Органічні сполуки використовуються для функціоналізації поверхні наночастинок активними групами (гідроксильна, альдегідна, карбоксильна,

аміногрупа тощо) для подальшого адсорбування лікарських препаратів та підсилення властивостей з точки зору медичного використання. Такий тип оболонки може зберігати магнітні властивості наночастинок одночасно із збереженням властивостей органічних матеріалів. Проте серед великої кількості органічних матеріалів кращими в ролі органічної оболонки є саме полімери, оскільки вони створюють ряд переваг, таких як краща дисперсність частинок, висока стабільність, розчинність та здатність приєднувати лікарські засоби для подальшого лікування.

Неорганічна оболонка надає можливість для зв'язування біологічних об'єктів з поверхнею наночастинок, зберігаючи їх стабільність, і це може зробити такі наночастинки придатними для цільового використання [206, 208, 209].

Серед різних способів формування таких наноструктур найбільшу увагу привертають структури типу core/shell (ядро-оболонка). Це пов'язано з можливістю збереження індивідуальних фізичних та хімічних властивостей ядра (магнітні наночастинки) та більшою здатністю поверхні наночастинок до подальшої функціоналізації. В деяких випадках підхід використання core/shell наноструктур є більш рентабельним [208, 210].

Як свідчать літературні данні, перші роботи стосовно модифікації поверхні феромагнітних матеріалів проводились на системах оксиду заліза Fe_3O_4 зі структурою шпінелі. Ці матеріали викликали інтерес в ролі так званих магнітних імуносорбентів. Магнітні імуносорбенти – це шаруваті матеріали, що складаються з магнітної основи (ядра), біосумісної немагнітної оболонки сорбенту та зовнішнього покриття імунного компонента (переважно імуноглобуліну). Для створення сорбційної оболонки застосовують оксиди кремнію, титану, олова [206, 209, [211], [212]]. Для підвищення біосумісності використовують полімери синтетичного та природного походження [208].

Щодо наночастинок манганіту LSMO існує незначна кількість відомостей про розробку core/shell структур на їх основі. Як оболонку використовують переважно олеїнову кислоту [213]. Її перевагами є біологічна сумісність та

можливість запобігати агломерації між окремим частинками за рахунок гідрофільної оболонки на поверхні частинок. Однак магнітні характеристики таких наноструктур суттєво погіршуються. Останнім часом також з'являються роботи по покриттю поверхні манганітів неорганічними оболонками [214, 215]. Однак отримані данні є лише одиничними та не дають відповіді на цілий ряд питань: контроль товщини покриття наночастинок, вплив температури синтезу наночастинок на сорбцію оболонки на поверхні. Ці та багато інших проблем робить дослідження в даному напрямку важливими.

Тому актуальним та важливим завданням є створення core/shell наноструктур на основі магнітних наночастинок та різних за структурою органічних і неорганічних модифікаторів для підвищення біологічної сумісності та зменшення агломерації вихідних наночастинок, а також для надання таким наноструктурам додаткових корисних з точки зору медицини властивостей.

1.6. Магнітні наночастинки в медицині: деякі можливості використання та вимоги.

Магнітні наночастинки, які можуть проявляти суперпарамагнітні властивості, мають значний потенціал використання в медицині [216, 217, 218], що пов'язано з можливістю дистанційного керування їх властивостями при накладанні зовнішнього магнітного поля [219] (постійного або змінного). При цьому як показують результати міжнародної бази даних Scopus кількість публікацій а отже й досліджень постійно збільшується рис. 1.17.

На сьогоднішній день синтезовано безліч різноманітних магнітних наночастинок на основі металів та оксидів заліза (феритів). Оксидні наночастинки володіють слабшими магнітними властивостями, ніж наночастинки на основі металів, однак вони є стійкішими до окиснення і мають значно вищу біологічну сумісність [220, 221, 222], тому більш придатні для медичного використання.

Використання в медицині знаходять нанорозмірні частинки магнетиту Fe_3O_4 зі структурою шпінелі [223 - 228]. Це обумовлено їх високою біологічною сумісністю та стабільністю магнітних параметрів [229].

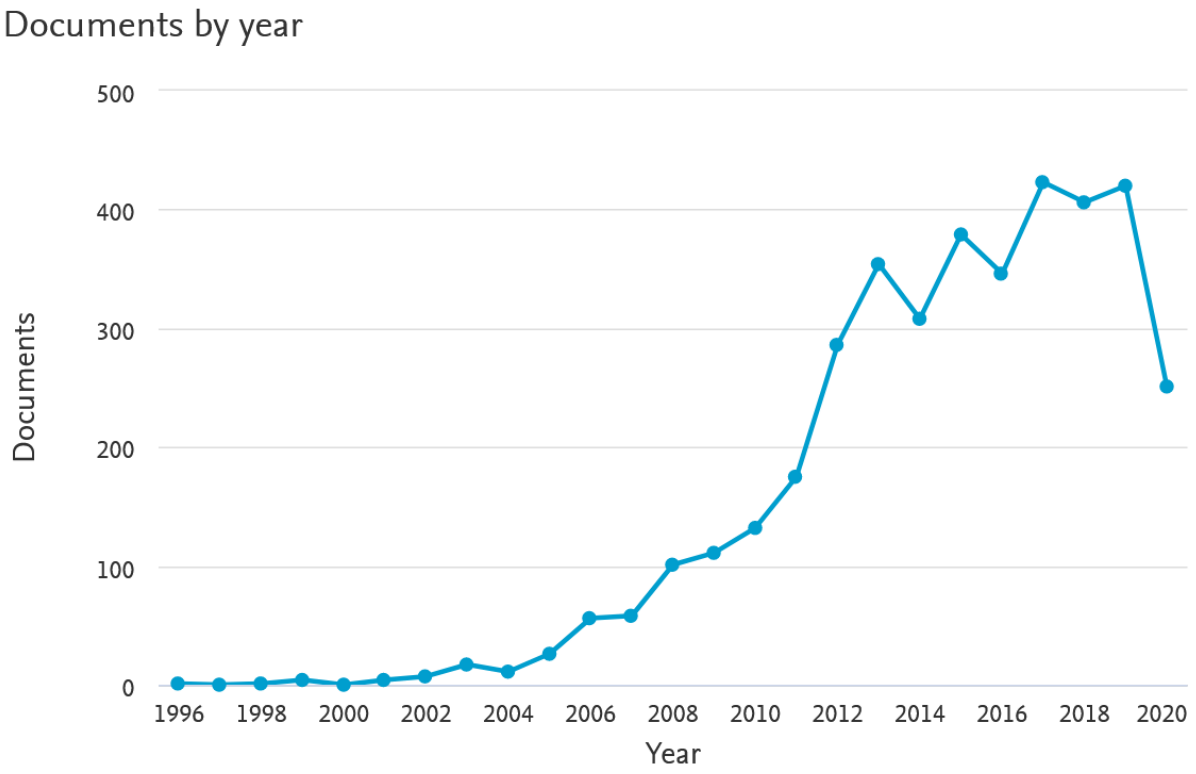


Рисунок 1.17. Кількість публікацій в журналах реферованих міжнародною базою даних Scopus про використання магнітних наночастинок в медицині по роках [230].

Так, можна виділити декілька основних можливих напрямків їх медичного використання:

1) Магнітна сепарація біологічних об'єктів (розділення для очищення та імунологічного аналізу).

Історично магнітна сепарація була першим біомедичним застосуванням магнітних наночастинок. Основний принцип магнітної сепарації дуже простий. Технологія магнітного розділення, використовуючи магнітні частинки, є швидким і легким методом для чутливого та надійного захоплення конкретних білків, генетичного матеріалу та інших біомолекул. Метод дає перевагу в умовах піддавання аналіту дуже малій механічній напрузі порівняно з іншими методами. Більш того, методи, що використовують магнетизм, більш придатні для автоматизації та мініатюризації.

Техніка магнітної сепарації є однією з найпоширеніших серед користувачів магнітних наночастинок в біологічних системах при магнітному відділенні клітин. Магнітні носії, що несуть іммобілізовану афінність або гідрофобні ліганди або іонообмінні групи, або магнітні частинки біополімеру, що мають спорідненість до виділеної структури, змішуються з зразком, що містить цільовий зразок (“compound”). Зразками можуть бути сирі клітинні лізати, цільна кров, плазма, асцитична рідина, молоко, сироватка, сеча, середовища культивування, відходи харчової та ферментаційної промисловості, і багато інших. Після періоду інкубації, коли цільовий зразок зв'язується з магнітними частинками, весь магнітний комплекс легко і швидко видаляється з зразка з використанням відповідного магнітного сепаратора. Після промивання забруднюючих речовин виділений цільовий зразок може бути елюйований і використаний для подальшої роботи [231 - 237]

2) Адресна доставка ліків та біологічно активних об’єктів

Оскільки магнітні наночастинки можуть рухатися при дії зовнішнього магнітного поля [238], при адресній доставці, лікарські препарати або біологічні об’єкти захоплюються, прививаються або адсорбуються на поверхню магнітних наночастинок [239]. Такі композитні структури потрапляють в хвору ділянку організму або самовільно або при дії зовнішнього магнітного поля, а лікарський препарат вивільняється при нагріванні феромагнетика змінним магнітним полем або опроміненням світлом лазера в ближньому ІЧ-діапазоні, який слабко поглинається живими тканинами, але добре поглинається магнітними наночастинками [240, 241]. Існує ряд досліджень [248, 242 - 245], в яких науковці говорять про чисельні переваги використання наночастинок магнетиту для доставки ліків. Наприклад, наночастинки, кон’юговані терапевтичним препаратом метотрексатом, можна доставляти до ракових клітин. Такі наночастинки мають вищу сприйнятливість раковими клітинами, ніж здоровими. Метотрексат може вивільнятися за рахунок нижчого pH пухлин та внутрішньоклітинних ферментів і викликатиме апоптоз ракових клітин [244, 245].

З розвитком ДНК-технологій генна терапія, при якій ДНК (дезоксирибонуклеїнова кислота) або РНК (рибонуклеїнова кислота) доставляються до необхідних клітин стала одним з нових підходів лікувальної терапії [226, 246- 248]. Існує безліч способів доставки генів (мікроін'єкції, ліпосомні технології тощо), однак системи доставки генів на основі магнітних наночастинок є потенційно більш ефективними. Так, наприклад, магнітні наночастинки Fe_3O_4, покриті поліамідамінами та полімером поліетиленглікомлем, були протестовані як системи доставки генів [249]. Такі системи дозволяють ефективну доставку та захист нуклеїнових кислот. А подібні проведені дослідження вказують на можливість успішного використання наночастинок магнетиту в генній терапії.

3) Клітинний моніторинг біологічних систем (магнітно-резонансна томографія (МРТ) [227], біосенсори [250, 251], маркери біомолекул [252]) тощо.

Так, МРТ є надзвичайно корисним діагностичним інструментом для медицини [227, 243, 253, 254]. Відповідно до різних шляхів релаксації, МРТ-зображення можна поділити на Т1 (час поздовжньої релаксації) та Т2 (час поперечної релаксації). МРТ контрастні агенти допомагають підвищити чіткість зображення та дозволяють кращу інтерпретацію результатів діагностики [255]. Зазвичай як Т1 агенти використовуються парамагнітні комплекси Гадолінію (наприклад, Gd-DTPA) [256]. А як контрастні агенти Т2 найчастіше розглядаються малі за розмірами наночастинки оксиду заліза Fe_3O_4 [254, 257-259]. Механізм дії магнітних наночастинок виглядає наступним чином: при дії прикладеного магнітного поля в суперпарамагнітних наночастинках активується магнітний момент, який пришвидшує процеси магнітної релаксації протонів води навколо себе, зменшуючи час спін-спінової релаксації агенту Т2. Такі зміни приводять до потемніння відповідної області в Т2-зважених МР-зображеннях [256]. Магнітні наночастинки інтенсивно досліджуються як можливі контрастні агенти МРТ для покращення визначення, діагностики та терапії твердих пухлин [260]. Також частинки Fe_3O_4 з розмірами 5 – 10 нм є ефективними при ідентифікації метастаз лімфатичних вузлів [261]. Ще одним клінічним

застосуванням таких наночастинок в МРТ є їх використання для кількісної оцінки розмірів пухлин головного мозку, а також для виявлення та локалізації онкологічних пухлин [262].

В той же час, для покращення ефективності та розширення області застосування магнітних наночастинок в моніторингу біологічних систем також досліджуються і інші феромагнітні оксиди зі структурою шпінелі. Так, дослідження показали, що [263, 264] наночастинки $MnFe_2O_4$ володіють значно кращими характеристиками, ніж Fe_3O_4 при використанні їх як контрастних агентів в МРТ. А легування наночастинок Fe_3O_4 атомами тербію дозволяє не лише підвищити магнітні характеристики, а також дає можливість досліджувати їх флуоресцентні властивості при проведенні МРТ-діагностики з їх допомогою [265].

4) Магнітна терапія раку основу якої становить магнітна наногіпертермія.

Серед відомих на сьогоднішній день біомедичних потенційних можливостей терапевтичного застосувань магнітних наночастинок найбільш значним є магнітна гіпертермія [228, 266 - 270]. Останні дослідження показують, що це вельми специфічне і локалізоване дистанційне нагрівання тканин організму може революціонізувати клінічну практику в лікування раку, або стати доповненням променевої терапії і хіміотерапії. В розділі розглянуто деякі з останніх технічних досягнень, які були зроблені в області магнітної гіпертермії, і показано подальші перспективи щодо поліпшення лікування хворих на рак.

Не дивлячись на зниження смертності від раку в порівнянні з 1990-ми роками це захворювання все ще залишається найбільш розповсюдженою причиною смертності в більшості країн світу [271]. За даними досліджень дослідних центрів Великобританії та Національного інституту раку (Сполучені Штати Америки) смертність від цієї хвороби в цих країнах станом за 2014 рік становила 163 444 та 595 690 людей відповідно [272, 273]. Таким чином існує нагальна потреба в покращенні існуючих або розробки нових методів лікування раку з метою покращення виживання.

Існуючі на сьогоднішній день методи лікування стикаються з фундаментальними проблемами пов’язаними з біологічними особливостями хвороби [274]. Потрібно зазначити, що рак характеризується нерегульованим ростом та розповсюдженням онкологічних клітин в інші частини тіла через кровоток або лімфатичні системи. Після того як починають проявлятись відкладення злоякісних клітин відбувається процес утворення нових кровоносних судин (ангіогенез), що призводить до їх хаотичної васкуляризації. Як наслідок недостатньої перфузії крові, пухлина і навколишні тканини мають низький рівень pH і низький тиск кисню (відбувається гіпоксія). У цих умовах променева терапія менш ефективна, а цитотоксичні препарати потрапляють до постраждалих регіонів у значно нижчій концентрації, ніж цільова терапевтична доза.

Прагнучи обійти або, принаймні, пом'якшити ці проблеми, використовується клінічна гіпертермія - терапевтичний підхід, за якого відбувається підвищення температури та/або вбивство злоякісних ракових клітин в організмі - це привабливий підхід, враховуючи порівняно неспецифічну природу термічної обробки. Він вже використовувався з певним успіхом як доповнення до променевої терапії та хіміотерапії, при цьому спостерігалися певні синергетичні ефекти [275, 276].

Традиційна гіпертермія є відносно селективною до онкологічних пухлин через певні їх анатомічно-фізіологічні особливості, наприклад, наявність негерметичних судин, гіпоксія, поганий лімфатичний дренаж тощо [277]. Однак традиційна гіпертермія має ряд недоліків: 1) погано досягається нагрів глибоко розташованих пухлин; 2) нерівномірний нагрів пухлинних тканин і утворення градієнту температур від поверхні до ядра пухлини викликає з одного боку недостатній нагрів пухлини, що спричиняє її ріст, а з іншого боку це призводить до ряду побічних ефектів, таких як перегрів та руйнування здорових тканин, опіки тощо [278]. Ці проблеми можуть бути значно мінімізовані, наприклад, за рахунок використання наночастинок для проведення внутрішньоклітинної гіпертермії [279-281]. Такі частинки можна доставляти цілеспрямовано в пухлину, тому нагрів, який здійснюється зовнішнім змінним магнітним полем, буде більш

рівномірним, утворення градієнту температур в пухлині мінімізується і таким чином існує можливість контролю температури в пухлині [282, 283].

5) Магнітна наногіпертермія

Магнітна наногіпертермія - локальний нагрів онкологічних пухлин до 43 – 45ºС при дії на них змінного магнітного поля [266, 270].

Вперше можливість практичного використання магнітних наночастинок в ролі індукторів магнітної гіпертермії в 1957 році запропонував Гілчріст (R. K. Gilchrist) [284]. Однак враховуючи технологічні складності в обладнанні перші клінічні застосування магнітних наночастинок для гіпертермії були зроблені в 1993 році А. Йорданом [279] в Німецькій клініці Шаріте. Однак для успішного застосування такі феромагнітні наночастинки повинні задовольняти ряду вимог [285]: мати малі розміри, бути слабкоагломерованими та характеризуватися вузьким розподілом за розмірами; володіти суперпарамагнітними властивостями; ефективно нагріватися при дії змінного магнітного поля до температур, необхідних для проведення гіпертермії, тобто володіти високими значеннями питомих втрат енергії SLP (розсіяна енергія на одиницю маси магнітних наночастинок [285, 286]).

На сьогоднішній день дослідники досить активно розглядають можливість використання наночастинок магнетиту Fe_3O_4 в ролі потенційних індукторів для гіпертермії [287, 288, 289]. Такий інтерес обумовлений тим, що даний матеріал володіє низькою токсичністю та є біологічно сумісним з живими організмами [288, 290], а також малі за розмірами наночастинки можна отримати в кристалічному стані вже при температурі синтезу [291 - 295].

Але дослідження, проведені авторами [294], показали, що наночастинки магнетиту Fe_3O_4 мають ряд недоліків з точки зору використання в магнітній гіпертермії. По-перше, наночастинки Fe_3O_4 є нестійкими на повітрі і частково окислюються до маггеміту γ-Fe_2O_3 та гетиту FeOOH, що може призводити до зміни магнітних властивостей таких частинок. Крім того ефективність їх нагріву при дії змінного магнітного поля в залежності від методу синтезу може бути низькою, що кількісно оцінюється низькими значеннями SLP [294]. З метою

усунення цього недоліку створювалися відповідні магнітні core/shell структури з ядром Fe_3O_4, покриті магнітною оболонкою $CoFe_2O_4$ [296], що значно ускладнює технологію одержання наночастинок.

Основним недоліком наночастинок Fe_3O_4, що стоїть на шляху використання їх в ролі індукторів магнітної гіпертермії, є високе значення температури Кюрі – температури фазового переходу з магнітного в парамагнітний стан (T_C = 585°C) [297]. Варто зазначити, що наночастинки будуть нагріватися в змінному магнітному полі тоді, коли вони знаходяться в магнітному стані. Тому високі значення T_C будуть спричиняти нагрів частинок до високих температур, що супроводжуватиметься перегрівом та руйнуванням здорових тканин і призведе до загибелі організму. В цьому випадку необхідні додаткові засоби терморегуляції, які вимагають більших затрат та обладнання.

В зв’язку з усім вищевикладеним актуальним є пошук нових альтернативних феромагнітних матеріалів, які дозволять проводити контрольований нагрів злоякісний пухлин до температури, необхідної для гіпертермії (43 – 45°C) [298, – 301].

1.7. Надвисокочастотні властивості магнітних матеріалів та їх можливе застосування в НВЧ техніці.

1.7.1. Феритові керовані резонансні елементи

Феромагнетики, що мають високу магнітну проникність, як правило характеризуються металічним типом провідності та не дозволяють проходженню мікрохвиль крізь себе [302, 303]. Антиферомагнетики, навпаки, проявляють діелектричні властивості, але мають низьку магнітну проникність, тому саме ферити – магнітовпорядковані магнетики, що поєднують властивості феромагнетиків (велику магнітну проникність) і антиферомагнетиків (діелектриків), набули суттєвого значення у практичних застосуваннях техніки НВЧ [304].

Унікальність властивостей феритів полягає у тому, що згасання та швидкість поширення НВЧ-хвилі, а також конфігурація поля і поляризація НВЧ-сигналів,

що проходять крізь ферити, залежать від прикладеного ззовні магнітного поля, тому ферити використовують як пристрої розв'язки, циркулятори, фільтри й фазообертачі [305, 306] та ін.

Діапазон НВЧ охоплює інтервал частот електромагнітних хвиль від сотень мегагерц до тисяч гігагерц. Для передавання цих хвиль застосовують хвилеводи, коаксіальні й смужкові лінії передачі, а для керування, тобто перемикання потоку НВЧ-енергії з одного напрямку на другий, зміни фази коливань, повороту площини поляризації хвилі, потужності потоку – ферити, оскільки вони характеризуються високим електричним опором, пропускають хвилі НВЧ без суттєвих втрат енергії та відбивання. Однак ці хвилі у процесі проходження через ферит можуть активно взаємодіяти з магнітними моментами атомів, у результаті чого зміняться швидкість поширення хвилі, характер її поляризації та ін. Цю взаємодію і покладено в основу низки пристроїв НВЧ: вентилів, фазообертачів, перемикачів, циркуляторів тощо [307, 308].

Феритові пристрої НВЧ як основний елемент мають у хвилеводі феритову вкладку, яка перебуває під дією керуючих магнітних полів. Такий ферит має характеризуватися високими чутливістю до керуючого магнітного поля, питомим опором ($\rho = 10^6 \ldots 10^8$ Ом·м), температурною стабільністю властивостей і значенням температури Кюрі, малим тангенсом кута діелектричних втрат ($\mathrm{tg}\delta = 10^{-3} \ldots 10^{-4}$) та мати вузьку лінію феромагнітного резонансу (ФМР) [309, 310, 311].

В основі роботи НВЧ приладів на феритах є феромагнітний резонанс. ***Феромагнітний резонанс*** **–** є унікальною особливістю сильних магнетиків, одним з різновидів електронного магнітного резонансу. Зовнішній прояв ФМР – вибіркове поглинання феромагнетиком енергії електромагнітного поля при частотах, що збігаються з власними частотами прецесії магнітних моментів електронної системи магнітного зразка у внутрішньому ефективному магнітному полі [312, 313, 314, 315, 316].

У найпростішому випадку (плоский зразок в паралельному зовнішньому полі) частота ФМР обчислюється за формулою Ч. Кіттеля (рівняння 1.2):

$$f = \frac{\gamma}{2\pi}\sqrt{B(B + \mu_0 M)}, \quad (1.2)$$

де γ – гіромагнітне відношення (відношення дипольного магнітного моменту елементарної частинки або системи елементарних частинок до механічного моменту), M – намагніченість феромагнетика, μ_0 – магнітна проникність вакууму.

Основні характеристики ФМР – резонансні частоти, релаксація, форма і ширина ліній поглинання, нелінійні ефекти, що визначаються колективною багатоелектронною природою фери- й феромагнетизму.

Завдяки наявності феромагнітного резонансу в феритах виникають невзаємні властивості. Під ***невзаємністю феритів*** розуміють стимульовану магнітним полем вибірковість (анізотропію) поглинання енергії феритом внаслідок феро- та феримагнітного резонансу. Ці властивості лягли в основу розробки феритових вентилів, які пропускають електромагнітну енергію від НВЧ генератора на нагрузку і не дозволяють проходженню енергії від нагрузки до генератора.

Цікава можливість використання феритів, це створення композиційних резонансних елементів НВЧ, властивостями яких можна керувати зовнішнім магнітним полем. На сьогоднішній день резонансні елементи НВЧ (діелектричні резонатори) виготовляють на основі немагнітних діелектричних матеріалів, які мають низькі діелектричні втрати в НВЧ діапазоні (tgδ $<10^{-3}$) і високу термостабільність електрофізичних властивостей ($TK\varepsilon = \frac{1}{\varepsilon}\cdot\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta T} \sim 10^{-5}$-$10^{-6}\ K^{-1}$). Однак резонансну частоту таких елементів неможливо змінювати зовнішніми електричним чи магнітним полями. Ферити, дякуючи наявності феромагнітного резонансу, можуть змінювати властивості під дією магнітного поля. Проте, ферити мають відносно високі втрати в НВЧ діапазоні. Можна допустити, що композиційний резонансний елемент, який би включав високодобротний резонатор, на який була б нанесена плівка фериту, міг би демонструвати одночасно низькі втрати в НВЧ діапазоні і можливість зміни резонансної частоти під дією магнітного поля. Проте такі дослідження в літературі були майже відсутні, до початку даних досліджень проведених в дисертаційній роботі.

1.7.2. Метаматеріали або лівосторонні середовища

Одним з сучасних напрямків застосування магнітних матеріалів є створення на їх основі так званих лівосторонніх середовищ або метаматеріалів. ***Метаматеріали або лівосторонні середовища*** - це штучно сформовані і особливим чином структуровані середовища, що володіють електромагнітними властивостями, складно досяжними технологічно або не зустрічаються в природі. Перші роботи в цьому напрямку відносяться ще до 19 століття [317]. У 1898 році Джагадіс Чандра Бозе провів перший мікрохвильовий експеримент з дослідження поляризаційних властивостей створених ним структур викривленої конфігурації [318]. У 1914 році Ліндман впливав на штучні середовища, які представляли собою безліч хаотично орієнтованих маленьких дротів, скручених в спіраль і вкладених у фіксуюче середовище [319]. У 1946-1948 роках Уїнстон Є. Кок [320, 321] вперше створив мікрохвильові лінзи, використовуючи провідні сфери, диски і періодично розташовані металеві смужки, фактично створивши штучне середовище зі специфічним за величиною ефективним індексом заломлення. З тих пір складні штучні матеріали стали предметом вивчення для багатьох дослідників в усьому світі. В останні роки нові поняття та концепції в синтезі метаматеріалів сприяли створенню структур, що імітують електромагнітні властивості відомих речовин або володіють якісно новими функціями. Приставка "мета" перекладається з грецької як "поза", що дозволяє трактувати термін "метаматеріали" як структури, чиї ефективні електромагнітні властивості виходять за межі властивостей сворених на їх основі компонентів. Одне з перших згадок цього терміна прозвучало в 1999 році у випуску новин форуму промислової та прикладної фізики (FIAP) Американського фізичного співтовариства (APS). Там містився анонс серії доповідей по секції "Метаматеріали", запланованих на засідання APS в березні 2000 року [322]. Серед включених в програму доповідей фігурує виступ Роджера М. Уелсера [323] з університету штату Техас в Остіні, якого і вважають автором терміну "метаматеріал". Втім, практично одночасно з ним аналогічне поняття застосував Елі Яблоновіч, чия доповідь на згаданому форумі містив у назві слово "Meta-

Materials" [324]. Аналіз публікацій з різних аспектів технологій метаматеріалів дозволяє класифікувати все різноманіття природних і штучних середовищ залежно від ефективних значень їх діелектричної (ε) і магнітної (μ) проникностей (рис. 1.18). У майже всіх речовин які можна зустріти в природі діелектрична і магнітна проникності більше нуля. Істотно, що у переважної більшості середовищ в найбільш цікавих для практичного використання діапазонах частот ці параметри, як правило, взагалі більше або дорівнюють одиниці. У зарубіжній літературі дані матеріали зазвичай називають DPS (double positive, подвійні позитивні), підкреслюючи тим самим позитивність значень як ε, так і μ (правий верхній квадрант на рис.1.18). DPS-середовища вважаються прозорими для електромагнітних хвиль, якщо внутрішні втрати в них малі.

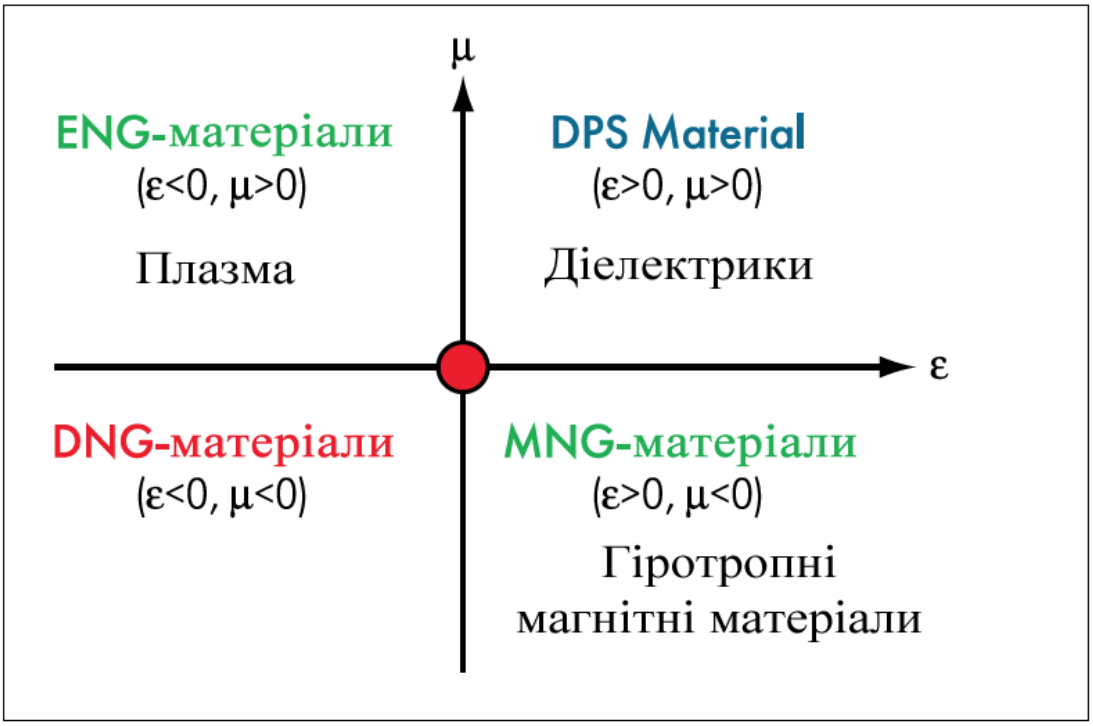


Рисунок 1.18 Класифікація фізичних середовищ в залежності від знака величин діелектричної (ε) і магнітної (μ) проникностей [317]

Матеріали, у яких негативна ε або μ, прийнято називати SNG (single negative, мононегативні). В таких середовищах електромагнітні хвилі швидко згасають по експоненті. По відношенню до таких матеріалів вважають, що вони непрозорі для випромінювання, якщо їх товщина більше, ніж характерна експоненціальна

довжина загасання електромагнітних хвиль. Якщо ε <0 і μ> 0, SNG-матеріал називають ENG (ε-негативні), якщо ε> 0 і μ <0 - MNG (μ-негативні).

Останні кілька десятків років були багаті подіями в області розвитку концепцій і рішення проблем створення метаматеріалів з негативним коефіцієнтом заломлення електромагнітних хвиль. Ефект негативного заломлення обумовлений одночасно негативними значеннями діелектричної та магнітної проникності (ε <0 і μ <0). Такі матеріали часто називають бінегатівнимі середовищами (DNG, double negative). До недавнього часу цей клас матеріалів був представлений тільки штучними конструкціями, проте в 2006 році було встановлено, що кристали $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ мають негативний коефіцієнт заломлення електромагнітних хвиль в діапазоні 150 ГГц [325].

Найбільш розвинену теорію речовин з негативним коефіцієнтом заломлення, з одночасно негативними ε і μ, запропонував, як це визнано зарубіжними вченими, радянський фізик Віктор Георгійович Веселаго [326]. У серії своїх публікацій в 1960-х роках В.Г.Веселаго обґрунтував можливість існування фізичних середовищ з негативним коефіцієнтом заломлення, що володіють властивостями, парадоксальними з буденної точки зору. Його основна робота [326] містила теоретичний опис властивостей середовища з одночасно негативними ε і μ, а також дослідження рішення рівнянь Максвелла для цього випадку (в англійському перекладі тексту, опублікованому в 1968 році, помилково заявлено, що перші результати по цій темі були видані в 1964 рік). При інтерпретації рівнянь Максвелла В.Г. Веселаго вперше використав в якості індексу заломлення n вираз n = - εμ для ε, μ <0, що стало досить несподіваним логічним прийомом. Відзначаючи гіпотетичність відповідного середовища, Веселаго вказав на безперечний факт, що її існування не виключається рівняннями Максвелла, і теоретично проаналізував процес поширення електромагнітних хвиль в подібних середовищах.

У звичайних середовищах, коли ε> 0 і μ> 0, електромагнітна хвиля має правобічну орієнтацію трійки векторів H, E, k (магнітна і електрична компоненти поля, а також хвильової вектор). У DNG-середовищі вектори Умова-Пойтинга і

фазової швидкості (хвильової вектор k) протилежні, відповідно E, H і k формують лівосторонній систему координат.

Новим поштовхом до розвитку даного напрямку і початком сучасного (третього) етапу у формуванні теоретичних уявлень про DNG-середовищах послужила публікація Джона Пендрі [327], в якій було запропоновано використовувати конкретні штучно створені матеріали особливої конструкції, що володіють негативними ефективними значеннями діелектричної та магнітної проникності. Пендри запропонував масово використовувати структури з мініатюрних розрізних кільцевих рамок, що виконують роль магнітних диполів, і прямолінійних відрізків проводу (рис. 1.19). Цю ідею пізніше опублікував [328] і запатентував [329] Девід Сміт разом з колегами з Каліфорнійського університету в Сан-Дієго.

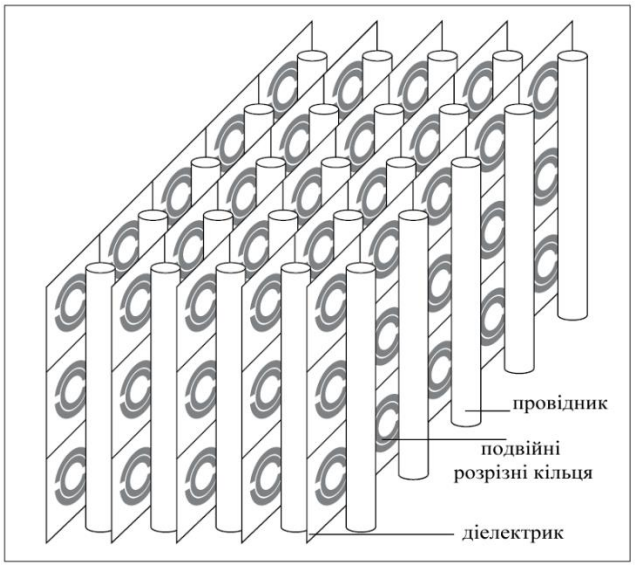


Рисунок 1.19. Метаматеріал, вперше експериментально підтвердив ефект "ліворукості" [329]

Саме така очевидна комбінація структурних елементів, що слідувала з публікації Пендри, дозволила 2000 року дослідницькій групі Девіда Сміта створити перший матеріал, що володіє в сантиметровому діапазоні електромагнітних хвиль (4,2-4,6 ГГц) негативним коефіцієнтом заломлення. Цей метакомпозіт складався з діелектричної основи, в якій розташовувалося безліч мідних стрижнів і розрізних кілець, розташованих в строгому геометричному

порядку. Стрижні, по суті, були антенами, взаємодіючими з електричною компонентою електромагнітного поля, а розрізні кільця - антенами, що реагували на магнітну складову. Основні розміри всіх елементів і відстань між ними були менше довжини хвилі, а вся система в цілому мала негативні ефективні значення ε і μ.

Як і слід було очікувати, публікації [328, 330] послужили поштовхом до появи численних робіт, в яких досліджувалися властивості речовин з негативним коефіцієнтом заломлення і робилися спроби оцінити їх можливі практичні застосування. Однак основними недоліками перших метаматеріалів, заснованих на використанні кільцевих і прямокутних SRR, є вузькополосність, високий рівень електромагнітних втрат, громіздкість і непрактичність для мікрохвильових технічних застосувань.

На жаль, реальні конструкції метаматеріалів характеризуються частотною дисперсією і втратами, що призводить до катастрофічної деградації властивостей антен з метаматеріалів.

Оскільки в круг об’єктів, які досліджувались в даній роботі був включений манганіт $(La,Sr)MnO_3$ зі структурою перовськіту, цікавим було вияснення можливості реалізації на його основі «лівостороннього середовища». Це пояснюється тим, що в манганіті $(La,Sr)MnO_3$ існує перехід із феромагнітного стану в парамагнітний. Точку фазового переходу якого можна змінювати, змінюючи співвідношення лантану і стронцію в підгратці А перовськіту. Відомо також, що в феромагнітному стані $(La,Sr)MnO_3$ має металічний характер провідності. В той же час відомо, що діелектрична проникність металів в НВЧ діапазоні може мати від’ємні значення. Крім того, оскільки $(La,Sr)MnO_3$ до точки фазового переходу характеризується феромагнітними властивостями то можна очікувати можливість реалізації в магнітному полі феромагнітного резонансу, коли в певному інтервалі значень магнітного поля $\mu<0$. Тобто, не виключається, що в певному діапазоні НВЧ поля при дії на $(La,Sr)MnO_3$ одноразово змінного НВЧ та постійного магнітного полів в ньому може виникнути стан, який описується одночасно існуванням $\varepsilon< 0$ і $\mu< 0$. Проте в літературі до початку наших

досліджень такі дослідження були відсутні. Тому, дослідження в цьому напрямку представляються важливими.

1.8. Деякі області практичного використання феромагнітних нанорозмірних оксидів зі структурою шпінелі та перовськіту

Завдяки унікальному поєднанню магнітних властивостей і низької електропровідності ферити використовують в радіотехніці, електроніці, автоматиці, обчислювальній техніці (феритові поглиначі електромагнітних хвиль, антени, сердечники, елементи пам'яті, постійні магніти і т. д.) [331, 332, 333, 334]. Зокрема, наночастинки магнетиту Fe_3O_4 покриті карбоновою оболонкою, представляють великий інтерес як основа аноду при виготовлені літій-іонних джерел струму [335]. Дані матеріали можуть знайти використання при виготовлені електрохімічних сенсорів для детектування слідів миш'яку (III) [336], пероксиду водню [337], а магнітні рідини на їх основі– при очищенні вод забруднених нафтопродуктами методом електромагнітного фільтрування [338].

Феримагнетики можуть знайти використання в медицині при ранній діагностиці захворювань, для цільової і адресної доставки лікарських препаратів, при відновленні пошкоджених органів та тканин, а також, терапії, зокрема, онкологічних пухлин [339, 340]. При адресній доставці, зв'язуючись із поверхнею наночастинок лікарська речовина потрапляє у хворе місце (самовільно або із застосуванням зовнішнього магнітного поля), де вивільнюється шляхом нагрівання феримагнетику при дії змінного магнітного поля, або опроміненням світлом лазера в ближньому інфрачервоному діапазоні, який слабо поглинається біологічними тканинами, але добре поглинається наночастинками [341, 342]. Найбільш широке застосування у медицині знаходять наночастинки на основі оксидів заліза (магнетит, маґгеміт), що пов'язано з їх біосумісністю і які у вигляді феритину утворюються в організмі [343–345]. Магнетит ($FeFe_2O_4$ або Fe_3O_4) часто використовують як магнітний наповнювач у лікарських засобах. Введення/заміщення в складі фериту катіонів інших металів (Mn, Co, Ni, Zn) призводить до утворення частинок з новими властивостями. У складі

магнітокерованих лікарських засобів можливо використання феритів різного складу, а також їх сумішей. Властивості такого засобу будуть пов'язані з магнітними параметрами, розміром та структурою наночастинок феритів [342].

Важливим напрямком можливого використання феримагнітних наночастинок є магнітна гіпертермія (ГТ), що полягає у локальному підвищенні температури в патологічній ділянці до 43–45°C в якій зосереджені магнітні наночастинки, під впливом зовнішнього магнітного поля [346-348]. Методика ґрунтується на здатності феримагнітних матеріалів поглинати енергію перемінного магнітного поля і перетворювати її на тепло. Магнітна гіпертермія злоякісних тканин має ряд переваг у порівнянні із традиційною ГТ і призводить до теплового пошкодження та руйнування ракових клітин, тоді як на здорові клітини не впливає [349]. Зазначений метод може бути застосований при лікуванні хворих на гліобластому [350]. На сьогодні клінічні дослідження з магнітної гіпертермії проводять у Німеччині (компанія «MagForce AG»).

В останні десятиріччя вивчення особливостей впливу феримагнітних наночастинок на процеси обміну клітин та розвиток тканин є актуальним з точки зору антибактеріальної активності відносно резистивних штамів золотистого стафілококу, який є одним з найбільш поширених збудників гнійно-запальних процесів у травматології та ортопедії [351]. Зокрема, при хірургічній імплантації завжди існує додатковий ризик зараження. 90% інфекцій утворюють колонії бактерій, що представляють собою біоплівки, які є стійкі до антибіотиків. В цьому випадку феримагнітні суперпарамагнітні наночастинки, зокрема, оксиду заліза Fe_3O_4 використовують як багатофункціональної платформи для запобігання утворення такої біоплівки. Результати показали зниження кількості епідермального стафілокока при контакті з 100 мкг/мл наночастинок впродовж 12 годин і ця тенденція тривала впродовж 48 годин [352]. При введенні більш низьких доз (10 мкг/мл) на протязі 12 годин спостерігалося зниження здатності розвитку біоплівок. Зокрема, показано підвищення функцій кісткових клітин у присутності тієї ж концентрації наночастинок [352]. Якщо покрити наночастинки оксиду заліза полімерами, то вони підвищують ефективність терапевтичної

реалізації стовбурових клітин, що беруть участь в регенерації кісткової та хрящової тканин [353].

За рахунок наявності ефекту колосального магнітоопору (КМО) манганіти LSMO представляють значний практичний інтерес [354, 355]. Саме завдяки цьому ефекту манганітові сполуки є перспективними матеріалами для розробки новітніх магнітних пристроїв зчитування інформації [356]. В кисневій атмосфері вони є хімічно стабільними при будь-якій температурі та характеризуються високою активністю. Їх властивості істотно залежать від методики отримання, тому важливо отримувати слабкоагломеровані наночастинки LSMO, які потім можна використовувати для одержання товстих феромагнітних плівок на їх основі.

Одним із перспективних напрямків технічного використання манганітів як мультифероїків є створення на їх основі елементів магніторезистивної оперативної пам’яті, в яких запис проводиться в магнітному полі, а зчитування інформації – в електричному. Однак для цього необхідно підвищення величини КМО [357], зокрема, за рахунок впливу обмінних взаємодій при часткових заміщеннях в підгратках А та В.

Перспективними такі матеріали з високим КМО є для створення пристроїв акумулювання енергії з блукаючих магнітних полів в промисловості [358]. В США фірма Ferro Solutions презентувала пристрій для перетворення енергії вібрації в електрику, що здійснюється за рахунок повороту магнітів, рух яких створює магнітне поле, яке коливається. Такі пристрої можуть знайти застосування для контролю стану конструкцій і умов експлуатації техніки.

Завдяки високій чутливості до магнітного поля та значенням температури Кюрі близько 300 К манганіти LSMO знаходять практичне використання в ролі магнітних сенсорів та вимірювачів магнітного поля [359]. Хоча у них коефіцієнт опору значно менший порівняно з магніторезистивними сплавами, однак манганіти можуть працювати в більш ширшому діапазоні значень магнітних полів.

Окрім технічного застосування феромагнітних матеріалів зі структурою перовськіту особливо актуальним на сьогоднішній день є дослідження їх

властивостей з метою активного практичного використання в різних галузях медицини. На відміну від наночастинок магнетиту зі структурою шпінелі, які активно досліджуються в медицині, для манганітів LSMO існує дуже обмежена кількість літературних даних щодо випробувань таких частинок в різних галузях медицини, зокрема і для магнітної гіпертермії. Тому синтез та модифікація біологічно сумісних наночастинок манганіту LSMO для терапії, зокрема, для магнітної гіпертермії є досить важливим та актуальним науково-практичним завданням.

1.9. Обґрунтування задач, поставлених в роботі

Проведений аналіз літературних джерел показав, що феромагнітні наноматеріали представляють значний науковий та практичний інтерес. Вони набули широкого використання в системах, які працюють в надвисокочастотному діапазоні: безпровідний зв'язок, радіолокаційні системи, радари, а також є перспективними для застосування в медицині. Їх можна використовувати як для терапії (доставка ліків та біологічних об'єктів), так і для діагностики (біомаркери, МРТ, тощо). Одним із нових напрямків медичної діагностики, що стрімко розвивається, є магнітна гіпертермія – локальний нагрів пухлин з попередньо введеними магнітними частинками до 43-45°C при дії змінного магнітного поля. Однак для успішного застосування таких матеріалів як в техніці так і в першу чергу в медицині, залишається невирішеним ряд питань. Зокрема, феромагнітні частинки мають задовольняти ряду вимог: мати малі розміри та бути слабкоагломерованими, проявляти суперпарамагнітні властивості, ефективно нагріватися при дії змінного магнітного поля (мати високі значення SLP), та ін..

На сьогоднішній день в області застосування наночастинок для медицини активно досліджуються наночастинки магнетиту (Fe_3O_4), що мають структуру шпінелі, оскільки вони є біосумісними. Однак по відношенню до магнітної гіпертермії магнетит має суттєвий недолік –високе значення температури Кюрі (близько 580°C). Це дуже важливо, оскільки наночастинки нагріваються в магнітному полі, коли вони перебувають у магнітному стані, а у випадку

магнетиту такий нагрів є неконтрольований до високої температури фазового переходу, що може викликати пошкодження здорових тканин. Тому актуальним є пошук нових альтернативних матеріалів, які б задовольняли вимогам, необхідним для медичного застосування, зокрема в гіпертермії. Саме в цьому напрямку особливу увагу привертають наночастинки манганітів лантану-стронцію (La,Sr)MnO_3 (LSMO), в яких температура фазового переходу може змінюватися в діапазоні 20 – 90°C.

Як відомо з літератури, велика кількість робіт присвячена синтезу наночастинок манганіту, однак вони не завжди задовольняють вимогам магнітної гіпертермії. Це пов’язано з тим, що енергія утворення кристалічної структури перовськіту є досить висока, тому для одержання однофазних кристалічних наночастинок манганіту необхідно проводити додаткову високотемпературну обробку незалежно від методу синтезу. Проведення високотемпературної термообробки призводить до збільшення розмірів частинок та не дозволяє одержати саме слабкоагломеровані наночастинки. Тому розробка методів синтезу нанорозмірних слабкоагломерованих частинок феритів як зі структурою шпінелі, так і структурою перовськіту є важливою науковою задачею.

Крім того, застосування наночастинок в медицині, а саме гіпертермії, для більш плавного регулювання температури Кюрі у вузькому діапазоні, можна проводити додаткові гетеро- та ізовалентні заміщення в підгратках A і B, які дозволять підлаштовувати температуру нагріву у більш вузькому діапазоні температур. В літературі практично відсутні дані, щодо регуляції температури Кюрі в діапазоні температур, необхідних для гіпертермії, тому синтез манганітів лантану-стронцію, додатково заміщених іншими елементами (наприклад: Fe або РЗЕ), та дослідження їх властивостей є актуальним та важливим завданням.

Для зменшення агломерації між наночастинками та стабілізації їх в рідкому середовищі також активно досліджуються наноструктури типу core/shell з різними органічними та неорганічними модифікаторами. Крім того такі наноструктури можуть володіти додатковими корисними властивостями, що є актуальним у вирішенні поставлених задач.

Оскільки розвиток медичних технологій та пошук нових підходів до діагностики та терапії, зокрема, онкологічних пухлин на сьогоднішній день дуже актуальний, то дослідження можливостей використання феромагнітних наночастинок зі структурами шпінелі та перовськіту в медицині є цікавим та перспективним. В літературі існує обмежена кількість даних про використання наночастинок в медичних цілях, тому розробка стабільних біосумісних магнітних рідин та їх випробування в медичних дослідженнях є актуальним та важливим завданням.

Для практичного ж застосування феромагнітних оксидних матеріалів в НВЧ техніці важливим є отримання саме слабкоагломерованих наночастинок феритів, оскільки слабкоагломеровані нанорозмірні частинки є основою якісної кераміки з високими електрофізичними характеристиками, так як на практиці в основному використовуються саме керамічні (полікристалічні) зразки. Крім того в системах НВЧ зв’язку все більш необхідними стають компоненти, які здатні змінювати свої властивості при дії зовнішніх чинників (електричне чи магнітне поле) і при цьому зберігати високі значення електрофізичних характеристик, тобто нелінійні елементи. Відомі реалізації магнітокерованих нелінійних елементів використовують об’ємні зразки феритів, що збільшує габарити пристрою та втрати на перемагнічування. Тому розробка композиційних структур на основі плівкових феромагнітних матеріалів властивостями яких можна керувати зовнішнім магнітним полем, є важливою задачею.

Не менш цікавим також є пошук нового практичного застосування феромагнітних матеріалів, наприклад для розробки речовин з негативним коефіцієнтом заломлення (метаматеріалів). На жаль, відомі на сьогоднішній день реальні конструкції метаматеріалів характеризуються частотною дисперсією і втратами, що призводить до катастрофічної деградації властивостей пристроїв на основі метаматеріалів. Тому основним завданням вдосконалення метаструктур є синтез таких матеріалів або композиційних середовищ, які б володіли мінімальними втратами і мало вираженими дисперсійними властивостями.

Вирішення поставлених задач дозволить розробити матеріали та композиційні структури, що можуть бути використані як більш універсальна альтернатива існуючим НВЧ фільтрам, циркуляторам, вентилям та іншим невзаємним пристроям НВЧ. У такому випадку їх можна буде використати як елементну базу сучасних систем безпровідного зв’язку й радіолокації, в радарних системах.

РОЗДІЛ 2. ВИХІДНІ МАТЕРІАЛИ, МЕТОДИ СИНТЕЗУ ТА ДОСЛІДЖЕНЬ

У даному розділі систематизовано всі експериментальні підходи, які були використані для одержання результатів дисертаційної роботи. Зокрема, описано методики хімічного аналізу, фізико-хімічні методи дослідження і вимірювань, обробки експериментальних даних та алгоритми розрахунків.

2.1. Вихідні реагенти

Для синтезу нанорозмірних феримагнітних матеріалів на основі сполук із структурою шпінелі AFe_2O_4 (A = Mn, Fe, Co, Ni, Zn), а також, наночастинок типу core/shell використовувались: $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H2O$ – “ч.д.а.”, $Fe(NO_3)_2$ – “ч.д.а.”, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ – “ч.д.а.”, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ – “х.ч.” ГОСТ 4525-77, $Ni(NO_3)_2$ – “ч.д.а.” ГОСТ 4038-74, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ – “ч.д.а.” CAS-7779-88-6, "Merck".

Для синтезу нанорозмірних феромагнітних наночастинок манганітів зі структурою перовськіту $(La,Sr)MnO_3$ та наночастинок систем $La_{1-x-y}Ln_ySr_xMnO_3$ (Ln – Nd, Sm) та $La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}Fe_yO_3$ використовувалися солі металів: $La(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ – «ч.д.а.», $Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ – «ч.д.а.», $Mn(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ – «ч.д.а.», $Nd(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ – «ч.д.а.», $Sm(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ – «ч.д.а.», $Fe(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ – «ч.д.а.».

Для синтезу наночастинок зі структурою шпінелі та перовськіту осадженням в неводному середовищі використовували діетиленгліколь (DEG) «ч.д.а.» AppliChem Gmbh, Німеччина, як осаджувач використовували натрій гідроксид (NaOH), «ч.д.а.». Для стабілізації синтезованих наночастинок використовували олеїнову кислоту (OLA, кваліфікації “ч.”).

Для синтезу наночастинок методом осадження з мікроемульсій використовували поверхнево-активні речовини (Triton X-100, CTAB, Brij-35), циклогексан та н-бутанол. Як осаджувач використовували аміак 25% NH_4OH – “ч.д.а.”.

Для золь-гель синтезу використовували лимонну кислоту (CA), «ч.д.а.» та етиленгліколь (EG) «ч.д.а.».

Для синтезу наночастинок магнетиту кріохімічним методом та осадженням із мікроемульсій як вихідні реагенти були вибрані $FeCl_3 \cdot 9H_2O$ – “ч.д.а.” та $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ кваліфікації “х.ч.”. Як осаджувач використовували 25%-ний амоній гідроксид. Для стабілізації осадження наночастинок використовували 0.1% водний розчин агарози.

При розробці core/shell наноструктур на основі наночастинок манганіту зі структурою перовськіту використовували тетраетоксисилан ($Si(OC_2H_5)_4$), полісорбат 80 (PS 80), L- пролін (L-pro) та поліетиленгліколь (PEG).

Для розробки магнітних рідин з метою стабілізації наночастинок використовували 0,1%-й водний розчин агарози.

В залежності від задач досліджень в роботі використовували HNO_3 (концентровану) "ч. д. а" ГОСТ

Розчини солей та кислот готували шляхом їх розчинення (розведенням) у дистильованій або бідистильованій воді.

Для відмивання продуктів синтезу використовували спирти: етиловий C_2H_5OH медичний (96 %), або “екстра”, ГОСТ 18300-87 та ізопропіловий $CH_3CH(OH)CH_3$ (99 %)

Для аналітичних досліджень були використані наступні реагенти:

- 25% водний розчин аміаку NH_4OH "ч. д. а" ГОСТ – 4517,
- амоній хлористий NH_4Cl "ч. д. а" ГОСТ – 3773,
- динатрієва сіль етилендіамін – N, N, N`,N`-тетраоцтової кислоти 2-водна "ч. д. а" ГОСТ – 10652 з концентрацією 0,05 моль/л,
- сульфосаліцилова кислота "ч. д. а" ГОСТ – 4478
- уротропін фармацевтичний

Індикатори: кселеноловий рожевий "ч. д. а", мурексид "ч. д. а", еріохром чорний Т "ч. д. а".

2.2. Методи синтезу нанорозмірних частинок, core/shell структур та композиційних матеріалів

Синтез наночастинок AFe_2O_4 (A = Mn, Fe, Co, Ni, Zn) та $La_{1-x}Sr_xMnO_3$осадженням з неводного середовища (діетиленгліколь).

Синтез наночастинок проводили за методиками, описаними в роботах [360, 361], з використанням експериментальної установки представленої на рис. 2.1.

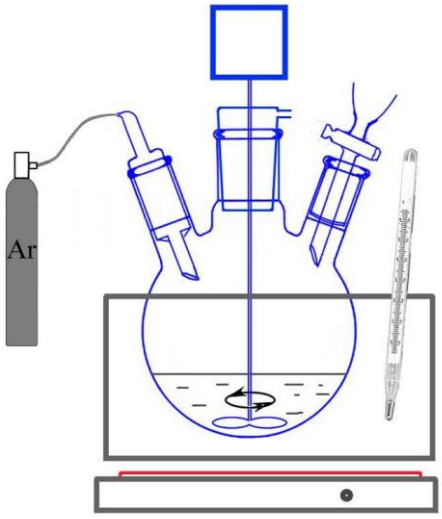


Рисунок 2.1 – Установка для синтезу наночастинок із структурою шпінелі методом осадження з розчину діетиленгліколю (DEG).
(1) балон з аргоном; (2) механічна мішалка; (3) воронка для прикапування реагентів; (4) термометр; (5) тригорла колба; (6) реакційна суміш; (7) теплова баня на основі силіконового масла; (8) плитка для нагрівання.

Синтез наночастинок Fe_3O_4 та $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ осадженням з обернених мікроемульсій.

Синтез Fe_3O_4 та $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ проводили за методикою, описаною в роботі [362], з використанням різних поверхнево активних речовин (Triton X-100, CTAB, Brij-35).

Синтез наночастинок магнетиту Fe_3O_4 кріохімічним методом

Синтез наночастинок магнетиту Fe_3O_4 кріохімічним методом проводили за методикою, описаною в роботі [294], в атмосфері аргону (установка представлена на рис.2.2).

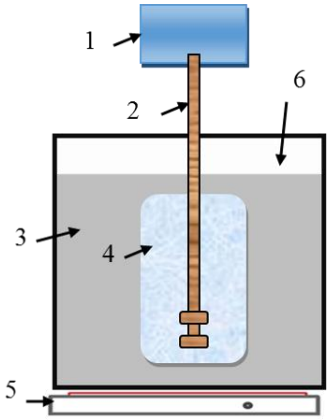


Рисунок 2.2 – Установка для синтезу наночастинок із структурою шпінелі кріохімічним методом. 1 – роторний мотор; 2 – стержень із низькою теплопровідністю; 3 – розчин аміаку та агарози; 4 – заморожений розчин солей;5 – електрична плитка; 6 – атмосфера аргону.

Синтез наночастинок $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, $La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}Fe_yO_3$, $La_{1-x-y}Ln_ySr_xMnO_3$ (Ln – Nd, Sm) золь-гель методом.

Синтез наночастинок проводили за методикою, описаною в роботах [363] Молярне співвідношення солей металів та лимонної кислоти було 1:10. Співвідношення лимонної кислоти та етиленгліколю становило CA:EG = 1:4.

Синтез core/shell структур $Fe_3O_4/CoFe_2O_4$

Синтез core/shell структур $Fe_3O_4/CoFe_2O_4$ проводили за методикою, описаною в роботі [296 364] з використанням методу осадження наночастинок з розчину діетиленгліколю. В якості ядра використовували попередньо синтезовані наночастинки Fe_3O_4.

Синтез core/shell структур $(La,Sr)MnO_3/(SiO_2)$

Синтез core/shell структур $(La,Sr)MnO_3/(SiO_2)$ проводили методом пошарового нанесення «layer by layer» за методикою, описаною в роботах [365,

366]. В якості вихідних речовин використовували попередньо синтезовані золь-гель методом наночастинки (La,Sr)MnO_3 та розчин тетраетоксисилану як джерело SiO_2.

Синтез core/shell структур на основі (La,Sr)MnO_3 та органічної оболонки

Синтез органо-неорганічних core/shell наноструктур проводили за методикою, описаною в роботі [367]. В якості вихідних речовин використовували попередньо синтезовані золь-гель методом наночастинки (La,Sr)MnO_3 та органічні речовини: полісорбат 80, L- пролін, поліетиленгліколь.

Синтез композиційних резонансних елементів «немагнітний діелектрик – плівка фериту»

Синтез композиційних резонансних елементів проводили за методикою, описаною в роботі [368, 369]. В якості підкладок при створенні композиційних структур використовували діелектричні резонатори на основі кераміки тетратинату барію, на які наносили плівки феримагнітних матеріалів $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ зі структурою шпінелі. В якості органічної складової використовували фотополімер (промисловий ультрафіолетовий клей Permabond UV630).

2.3. Приготування магнітних рідин.

Приготування магнітних рідин. Магнітні рідини готували на основі синтезованих наночастинок AFe_2O_4 (A=Mn, Fe, Co, Ni, Zn), (La,Sr)MnO_3 та core/shell структур з використанням водного розчину агарози з концентрацією 0,1%. Концентрація магнітних наночастинок в створених магнітних рідинах змінювалась від 10 до 100 мг/мл. Магнітні рідини одержували шляхом рівномірного розподілення необхідної кількості нанорозмірних частинок в органічній матриці на ультразвуковій бані з поступовим нагріванням розчину до температури кипіння і поступовим охолодженням до кімнатної температури відповідно до схеми (рис. 2.3).

Рисунок 2.3 – Схема приготування магнітних рідин на основі синтезованих наночастинок.

2.4. Фізико-хімічні методи аналізу

2.4.1. Елементний хімічний аналіз

Хімічний аналіз використовували для визначення вмісту основних елементів у вихідних реагентах (сильно гігроскопічні солі), розчинах та брутто-формули отриманих зразків. При цьому аналізувалися вихідні розчини солей та розчини, одержані розчиненням наважки 0.2 гр порошку наночастинок в 10 мл концентрованій соляної та азотної кислоти при нагріванні.

Визначення вмісту катіонів 3d-перехідних металів у вихідних розчинах та продуктах реакції проводили згідно з ГОСТ 10398–76 [370].

Для визначення концентрації катіонів Mn^{2+} комплексонометричним титруванням аліквоту визначуваного розчину поміщали в конічну колбу, додавали 5 см^3 розчину гідрохлориду гідроксиламіну та 20 см^3 розчину трилону Б з концентрацією 0.05 моль/л, доводили об’єм розчину водою до 100 см^3 і

перемішували. Потім додавали 5 см^3 буферного розчину (NH_4Cl+NH_4OH) для підтримки pH в межах 9.5–10.0 і індикатор метилтимоловий синій. Після перемішування розчин відразу дотитровували тим же розчином трилону Б до переходу забарвлення від синього до сірого [371].

Кількісний вміст марганцю Mn^{3+} та Mn^{4+} у гетерозаміщеному манганіті лантану стронцію визначали методом йодометричного титрування за методикою, описаною в [372].

Вміст стронцію визначали також комплексонометричним титруванням за методикою титрування замісника. Для цього розчин, що містить сіль стронцію, нейтралізували гідроксидом натрію і до кожних 100 см^3 розчину додавали 10 см^3 0.1 н розчину комплексонату Mg і 2 см^3 аміачного буферного розчину. Магній, що витісняється, титрували трилоном Б з еріохромом чорним Т до зміни забарвлення від червоного до синього [373].

Визначення вмісту катіонів Fe^{3+} у вихідному розчині та продуктах реакції проводили згідно з ГОСТ 10398–76 [370]. Для цього до аліквоти розчину, що містить катіони Fe^{3+}, підкисленого соляною кислотою (pH близько 1,5), додавали 1 см^3 розчину сульфосаліцилової кислоти. Розчин нагрівали до 60 – 70°С і, не охолоджуючи, титрували розчином трилону Б з концентрацією 0,05 моль/л до переходу забарвлення від темно-вишневого до жовтого.

При визначенні вмісту кобальту за методикою описаною в роботі [370] аліквоту, що містила приблизно 82–95 мг кобальту, поміщали в конічну колбу, розбавляли водою до 100 см^3 і нагрівали до кипіння. До гарячого розчину додавали 5 см^3 буферного розчину (CH_3COOH+ CH_3COONa, pH 5.5–6.0), близько 0,1 г індикатору ксиленолового рожевого і титрували з бюретки розчином трилону Б з концентрацією 0,05 моль/дм^3 до переходу забарвлення розчину з фіолетового в оранжевий.

При визначенні вмісту нікелю за методикою описаною в роботі [370], відбирали аліквоту, що містить 82-93 мг Ni, розбавляли водою до 100 см^3, додавали 10 см^3 буферного розчину (NH_4Cl+NH_3, pH 9.5–10.0), близько 0,1 г

індикаторної суміші мурексиду і титрували з бюретки розчином трилону Б концентрації 0,05 моль/л до зміни забарвлення жовтого в синьо-фіолетовий.

При визначенні вмісту цинку в розчині, проводили за методикою описаною в роботі [370], аліквоту, що містила 90–105 мг Zn, розбавляли водою до 100 см3, додавали 5 см^3 буферного розчину (NH_4Cl+NH_4OH, pH 9.5–10.0), близько 0.1 г індикаторної суміші еріохром чорний Т і титрували з бюретки розчином трилону Б концентрації 0.05 моль/дм^3 до переходу забарвлення від червоно-фіолетового в синій.

Визначення вмісту катіонів рідкісно-земельних елементів (РЗЕ), а саме La^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+} у вихідних розчинах та в синтезованих порошках проводили методом комплексонометричного титрування [370]. Розчин, що містить катіони РЗЕ титрували трилоном Б з індикатором арсеназо I, для підтримки pH середовища в межах 8-10 додавали аміачний буферний розчин, а з метою запобігання гідролізу додавали сегнетову сіль як комплексоутворювач. Похибка індикатора при титруванні не перевищувала 0,1%.

В усіх випадках при титруванні результатом вимірювання вважали середнє арифметичне значення результатів п’яти паралельних вимірювань, різниця між якими не перевищувала допустиме значення, яке становить 0,2 %. Межі допустимого значення сумарної похибки результатів вимірювання ±0.1 % при довірчій ймовірності 0.95.

2.4.2. Визначення коефіцієнтів фільтрації та іонів натрію

Осад відмивали від маточного розчину дистильованою водою одночасно визначаючи коефіцієнт фільтрації осадів, по формулі Дарсі [374]:

$$Q = K_{\phi} S \frac{H}{l} \tau \qquad (2.1)$$

де Q – об’єм фільтру, см^3; K_{ϕ} – коефіцієнт фільтрації, см/с; S – поверхня осаду на фільті, см^3; H – розрідження під фільтром, см. вод. ст.; l – товщина шару осаду, см; τ - час фільтрації, с.

2.4.3. Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналіз

Рентгенівський фазовий аналіз (РФА). Дифрактограми порошків одержували за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН – 4-07 з CuKα-випромінюванням і Ni фільтром (λ=0.154178 нм). Зйомку дифрактограми в числовому вигляді проводили при напрузі на рентгенівській трубці 30 кВ, струмі 20 мА і кроком 0.04°, час експонування кожної точки складав 3 секунди. Для розшифровки фазового складу використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових дифракційних даних (ICDD). Розшифровку фазового складу сполук проводили з використанням комп'ютерної програми Match, розробленої Dr. K. Brandenburg & Dr. H. Putz GbR (Germany).

Розрахунок параметрів елементарної комірки. Для розрахунку параметрів елементарної комірки використовували дифрактограми, одержані з допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН – 4-07 з Cu$K\alpha$-випромінюванням і Ni фільтром, до якого через спеціально розроблений інтерфейс був підключений персональний комп'ютер. Дифрактограми в числовому вигляді знімали при напрузі на рентгенівській трубці 40 кВ, струмі 20 мА з кроком 0.02°, час експонування кожної точки складав 8 секунд. Як еталони використовували SiO_2 (стандарт кута 2Θ) та Al_2O_3 (сертифікований стандарт інтенсивності) [375]. Згідно технічної документації, допустиме відхилення від заданого кута повороту блока детектування в автоматичному режимі 0.001°. Головна похибка при підрахунку імпульсів рентгенівського випромінювання після прогрівання пристрою впродовж 2 годин не перевищує 0.5%. Параметри елементарної комірки та координати атомів визначали, використовуючи програму FullProf, розроблену Juan Rodríguez-Carvajal, Laboratoire Léon Brillouin (France) [376].

Середній розмір кристалітів визначався за шириною на половині висоти дифракційних піків, використовуючи формулу Шеррра [377]:

$$d = 0.9\times\lambda/\beta\times\cos\theta \qquad (2.2)$$

де D – розмір зерна в Å; λ – довжина хвилі (λCuKα = 1,541 Å); β – півширина на половині висоти (в радіанах), θ – Брегівський кут. Визначення напівширини β (фізичне уширення рентгенівської лінії), що обумовлена дисперсністю частинок

або присутністю мікродеформацій, проводили із урахуванням інструментального уширення b, яке визначалося із еталонної рентгенограми об'ємного зразку за формулою:

$\beta=0,5*(B - b + B(B - b))$, враховуючи форму дифракційних піків.

Визначення ступеня кристалічності проводили за методикою, описаною в роботі [378], за допомогою програмного забезпечення Origin Pro 9.0 з використанням одержаних рентгенограм.

Визначення ступеня деформації наночастинок проводили за методикою Williamson-Hall описаній в роботі [379] з використанням програмного забезпечення Origin Pro 9.0. Розрахунок проводили для всіх піків ідентифікованих на відповідних рентгенограма з досліджуваних зразків.

Розрахунок параметрів core/shell структур. Для розрахунку параметрів елементарної комірки core/shell структур використовували дифрактограми, одержані з допомогою рентгенівського дифрактометра PANalytical's X-ray X'Pert Powder diffractometer. Зйомку дифрактограм проводили з Co-Kα випромінюванням та Ni фільтром. Робочий режим зйомки відбувався при напрузі 45 кВ і струмі 35 мА. Зйомку рентгенограм зразків проводили для основного піку в діапазоні 2θ - 38-46° крок зйомки становив 0,01°, час експозиції в одній точці 30 сек. Для аналізу одержаних рентгенограм використовували програмне забезпечення PeakFit 4.12 [296].

2.4.4. Диференційний термічний аналіз

Термічні ефекти, що мають місце при синтезі наночастинок, досліджували за допомогою диференційно-термічного аналізу. Гравіметричні та диференційно-термічні (TG), (DTA) та (DTG) криві знімали за допомогою приладів SDT Q600 (Франція) та Q-1000 ОД-102 (Угорщина). Зразки для дослідження (10–20 мг) насипали в платиновий або корундовий тигель. Як еталон для порівняння використовували Al_2O_3 (безводний). Швидкість нагріву складала 3–5 °C/хв. Дослідження проводилися в атмосфері азоту або повітря [380].

2.4.5. Інфрачервона спектроскопія (ІЧ)

ІЧ-спектри поглинання досліджуваних сполук записані на спектрофотометрі Specord M80 в діапазоні 4000−200 $см^{-1}$ з використанням методики пресування зразків з KBr ($m_{зразка}$:m_{KBr}=1:50). Похибка визначення хвильового числа становить 0.8 $см^{-1}$ при 4000 $см^{-1}$, 0.3 $см^{-1}$ при 400 $см^{-1}$, 0.2 $см^{-1}$ при 200 $см^{-1}$. За даними ІЧ-спектроскопії найбільш важливі характеристичні смуги коливання (СК) досліджуваних сполук розміщені у високочастотній області (ν=4000−2000 $см^{-1}$). Діапазон частот 1700-200 $см^{-1}$, крім характеристичних СП, містить ряд індивідуальних смуг коливання: деформаційних δ(NH), δ(H-O-H), δ_{as}, δ_s (-CH_3) та валентних ν(C=N), ν(C=S) коливань, характерних для органічних речовин, а також СП ν(M-O), ν(M-N), ν(M-S) та ν(M-Cl), характерних для оксидних сполук та комплексів. Тому дана область ІЧ-спектрів є також важливою для встановлення способу координації лігандів та типу зв'язків при синтезі прекурсорів оксидних матеріалів.

2.4.6. Ядерний магнітний резонанс (ЯМР) на ядрах (^{1}H) та (^{13}C)

Запис спектрів ЯМР (^{1}H, ^{13}C, ^{139}La) здійснювали з розчинів, поміщених в кварцову кювету (d = 1 мм). Спектри записували на спектрометрі Avance 400 (Bruker, Німеччина) в Центрі скануючої зондової мікроскопії та резонансної спектроскопії НАН України "SPM&RS-Центр". Як зовнішні стандарт для запису спектрів на ядрах ^{13}C було використано тетраметилсилан ($(CH_3)_4Si$). Профіль функції параметрів спектрів ЯМР (широкий гаусової і вузький лоренцевої компоненти) були визначені за допомогою комп'ютерної програми PeakFit.

2.4.7. Просвічуюча електронна мікроскопія

Для визначення розмірів та морфології синтезованих наночастинок проводили електронно-мікроскопічні дослідження. Мікрофотографії записували на трансмісійних електронних мікроскопах JEM-1230, JEM-1400 (фірма JEOL, Японія) в центрах колективного користування Інституту ботаніки ім. М.Г. Холодного НАН України та Інституту мікробіології і вірусології ім. Д.К.

Заболотного НАН України. На основі отриманих мікрофотографій, використовуючи програму Image Tool 3.0, розраховували розподіл частинок за розмірами за методикою, описаною в роботах [381].

2.4.8. Скануюча електронна мікроскопія та енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (EDS)

Для визначення морфології та хімічної однорідності порошків, композиційних структур та керамічних зразків феромагнітних матеріалів, отриманих на основі синтезованих нанорозмірних частинок, використовували скануючі електронні мікроскопи SEC mini SEM SNE 4500 з енерго-дисперсійною приставкою EDAX Element PV6500/00 F, та JSM 6510LV (фірма JEOL, Японія). При дослідженні однорідності порошків їх пресували в таблетки з додаванням 1 масового відсотку 5% водного розчину полівінілового спирту. Для зняття заряду з поверхні діелектричних зразків порошків (пресованих в таблетки) та кераміки на них наносили шар провідної плівки вуглецю або золота за допомогою магнетронної установки SC7620-CF Mini Sputter Coater (Quorum Technologies). Для одержання контрастних зображень керамічних матеріалів їх поверхню попередньо шліфували і полірували за допомогою шліфувально полірувального станка Forcipol 1V (фірми Metkon, Туреччина).

2.4.9. Визначення густини об’ємних зразків

Вимірювання питомої густини

Питому густину визначали за допомогою пікнометричного методу γ_n. Під шаром CCl_4 зразок розмелювали в агатовій ступці, пробу порошку (0.5 г) розміщували у висушений і зважений пікнометр об’ємом 2 мл [382]. Вільний об’єм пікнометра заповнювали пікнометричною рідиною (CCl_4). Пікнометр термостатувався не менше 2 год. Висота стовпчика рідини пікнометра контролювалась через окуляр МК-2 з мікрометричною шкалою. Пікнометр з рідиною і порошком знову зважували і γ_n розраховували по формулі:

$$\gamma_n = \frac{m_1 - m_2}{V - \frac{m_3 - m_2}{\gamma_c}}, \qquad (2.3)$$

де m_1¬ - вага пікнометра, г; m_2 - вага пікнометра з порошком, г; m_3 - вага пікнометра з порошком і рідиною, г; V - об’єм пікнометра, $см^3$; γ_c - густина рідини (CCl_4), $г/см^3$.

Для визначення густини здійснювали 5 незалежних вимірювань. Сумарна похибка вимірювання не перевищувала 0.15 %.

Рентгенівська питома густина. Визначення рентгенівської питомої густини P_P проводили, виходячи з молярної маси M_K та об’єму елементарної комірки VK:

$$P_p = \frac{1.6602 \cdot Z \cdot M_k}{V_k} \qquad (2.4)$$

де M_k - молярна маса складного оксиду; Z – кількість формульних одиниць в елементарній комірці; V_k – об’єм елементарної комірки.

2.4.10. Дослідження магнітних та діелектричних характеристик в широкому температурному та частотному діапазонах

Магнітні вимірювання. Магнітні характеристики вимірювали на вібраційному магнітометрі LDJ-9500 (зразки пресували в таблетки і знімали петлі гістерезису при фіксованій температурі 10 та 300 К, а також температурні залежності намагніченості у фіксованому магнітному полі 1.6-3.98 кА/м та без поля). Магнітні вимірювання проводилися в температурному діапазоні 2-300 К при нагріванні, використовуючи систему для вимірювання магнітних характеристик, оснащену надпровідним квантовим інтерферометром.

Вимірювання намагніченості насичення по методу Фарадея [383]. Суть методу Фарадея. При введенні магнітного зразка в поле на нього діє (втягуюча) виштовхуюча сила. Ця сила пов'язана з питомою магнітною сприйнятливістю χ, масою зразка m, поміщеного в неоднорідне магнітне поле з напруженістю H і градієнтом напруженості.

Якщо зразок має досить малий лінійний розмір, так що на всьому його протязі виконується умова то можна за допомогою чутливих терезів виміряти силу F в напрямку осі Z і розрахувати магнітну сприйнятливість. Такий спосіб вимірювання χ отримав назву методу Фарадея. Принципова схема установки ваг Фарадея приведена на рисунку 2.4. При цьому форма наконечників магніту підбирається таким чином, щоб вісь симетрії міжполюсного зазору проходила в вертикальному напрямку.

Необхідною умовою проведення вимірювань є отримання неоднорідного поля з постійним градієнтом впродовж усіх довжин ампули зі зразком. Тому зразок повинен бути дуже малий, що і визначає високу чутливість методів Фарадея і їхню перевагу перед методами Гюї. Малі розміри зразка також полегшують проведення досліджень в широкому інтервалі температур. Крім того, в методах Фарадея безпосередньо визначається питома магнітна сприйнятливість і відпадає необхідність знаходження щільності зразків.

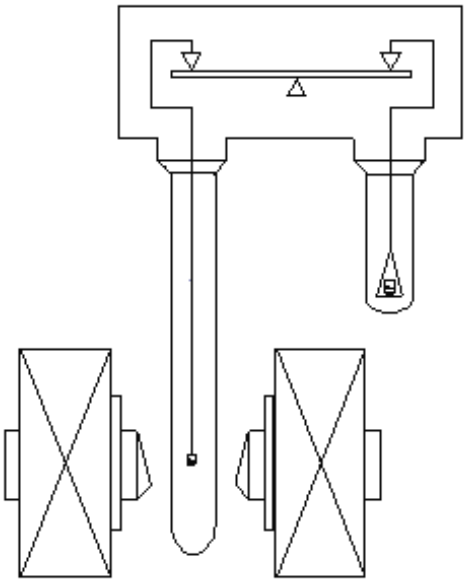
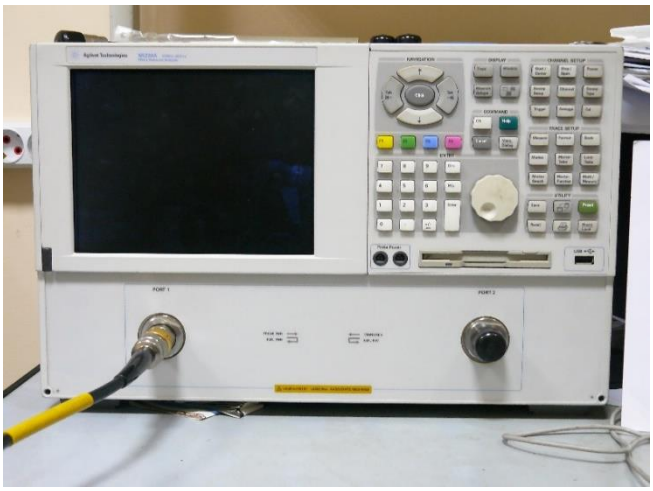


Рисунок 2.4. Принципова схема ваг Фарадея.

Методи Фарадея найбільш зручні для проведення відносних вимірювань, так як існують великі практичні труднощі визначення. Як правило, установку калібрують за зразками з відомими магнітними сприйнятливостями. Відносні помилки вимірювань складають 0,1-1,5%.

Вимірювання діелектричної проникності феритової кераміки за допомогою векторного аналізатора НВЧ кіл.

Діелектричну проникність феритової кераміки вимірювали за допомогою векторного аналізатора НВЧ кіл *Agilent N5230A PNA–L Network Analyzer* й вимірювальної комірки, яка представляла собою 3 секції X-band хвилеводу з площею перерізу 23*10 мм^2 та двома металевими діафрагмами (рис. 2.5). Дослідження проводились у сантиметровому діапазоні хвиль. Досліджувані зразки розміщувались всередині прямокутного X-band хвилеводу між центрами широких стінок хвилеводу. Зразки мали форму стовпчиків з середньою площею перерізу 1,1*1,1 мм^2, ефективна довжина – 10 мм.



а б.

Рисунок 2.5. Векторний аналізатор НВЧ кіл Agilent N5320 - (а), вимірювальна комірка (прямокутний хвилевід з отвором та зразком у отворі, діафрагми) – (б).

З результатів спектральних характеристик сформованого вимірювальною коміркою металевого резонатора було розраховано діелектричну проникність зі співвідношень

$$\varepsilon' = \frac{V_c(f_c - f_s)}{2V_s f_s} + 1, \tag{2.5}$$

$$\varepsilon'' = \frac{V_c}{4V_s}\left(\frac{1}{Q_s} - \frac{1}{Q_c}\right), \tag{2.6}$$

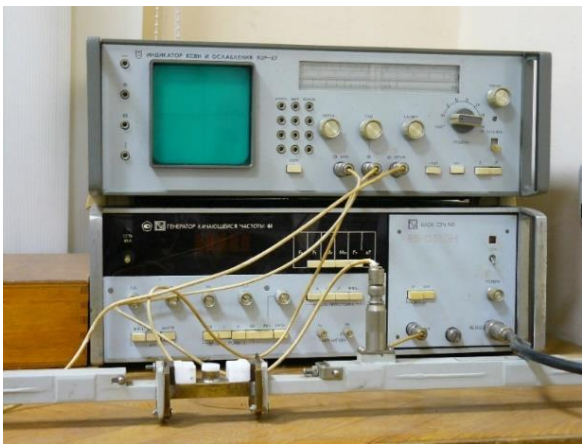
де V_c, V_s – об'єм резонатора та ефективний об'єм зразка відповідно; f_c, f_s – центральна (резонансна) частота обраного піку у пустому резонаторі та після введення зразка відповідно; Q_c, Q_s – добротність піку до введення зразка в резонатор та після введення відповідно.

Вимірювання діелектричної проникності феритової кераміки за допомогою панорамного аналізатора НВЧ кіл.

Для вимірювання дійсної частини діелектричної проникності використовувався зразок у вигляді тонкого стовпчика (ширина ~ 1 мм) та металевий резонатор на основі ділянки прямокутного хвилеводу. Частина хвилевідної лінії (секція) відділяється тонкими металевими діафрагмами з отворами в центрі, діаметр яких підбирається близьким до значення a/2.2, де a – ширина вузької стінки хвилеводу (для «трьохсантиметрового» хвилеводу a = 10 мм/2.2 = 4.5 мм). Бажана довжина секції при робочих частотах 8 – 12 ГГц – 10-12 см. В центрі широкої стінки секції робиться невеликий отвір для зразка. Виходячи із особливостей розподілення електромагнітного поля в хвилеводі, наявність отвору у даній точці хвилеводу практично не впливає на електромагнітні хвилі в хвилеводі. Отримана хвилевідна лінія підключається до панорамного вимірювача НВЧ кіл (ГКЧ 61 та індикатор КСХН і ослаблення Я2Р-67) рис. 2.6.

Перед вимірюванням варто визначити об'єм металевого резонатора V_c та зразка V_s, для резонатора на основі трьохсантиметрового хвилеводу об'єм рівний 10*23*L мм^3, де L – відстань між діафрагмами. Далі вимірюється центральна частота одного з резонансів металевого резонатора без зразка f_c (піки, що відповідають власним частотам резонаторам можна визначити за допомогою короткочасного введення зразка, власні піки при цьому зміщуються й змінюється їх амплітуда) та із зразком, розраховується дійсна частина діелектричної провідності за виразом

$$\varepsilon_r' = \frac{Vc\cdot(fc-fs)}{2\cdot Vs\cdot fs} + 1. \qquad (2.7)$$



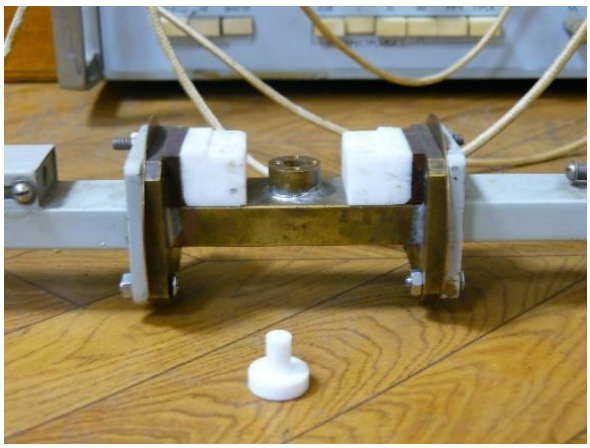


Рисунок 2.6. Панорамний вимірювач НВЧ кіл (ГКЧ 61 та індикатор КСХН і ослаблення Я2Р-67)

У разі забезпечення високої добротності хвилеводу (> 1000) та точності визначення об’єму зразків можна також визначати уявну частину діелектричної проникності як

$$\varepsilon_r'' = \frac{Vc}{4 \cdot Vs}\left(\frac{1}{Qs} - \frac{1}{Qc}\right) + 1 \qquad (2.8)$$

де Q_c та Q_s – добротності обраного резонансу до введення зразка та після відповідно, визначаються як відношення центральної частоти резонансу до ширини резонансної лінії на рівні – 3 дБ відносно пікового значення рис. 2.7.

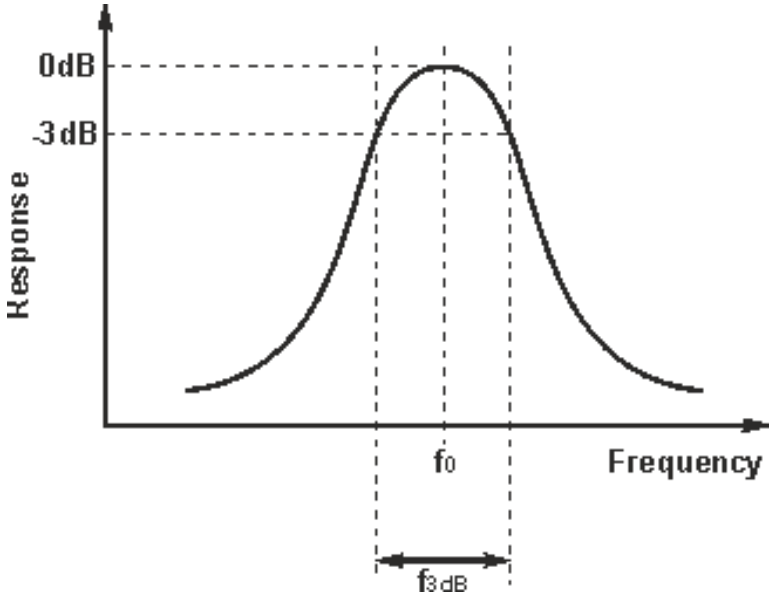


Рисунок 2.7. Пояснення до опису визначення центральної частоти резонансу та ширини лінії резонансної кривої.

Вимірювання ширини феромагнітного резонансу

Для визначення ширини феромагнітного резонансу (ФМР) використовувались зразки у вигляді тонких дисків розмірами H = 0.7 мм, D = 3 мм. Вимірювальний стенд складався із спектрометра РЭ1306, вимірювачів магнітної індукції Ш1-1 та Ш1-8, частотоміра Ч3-39, перетворювач частоти Я34-49, електромагніту та системи кріплення зразків із барабаном, що обертається, комп'ютера з необхідним програмним забезпеченням.

Зразок кріпився у барабанному кріпленні між полюсами електромагніту, що давало змогу регулювати положення зразка відносно магнітного поля. За допомогою регуляторів спектрометра отримували на екрані чітку картину спектру ФМР (залежності уявної частини магнітної проникності зразка від частоти $\mu'(f)$). При необхідності є змога визначення необхідних для розрахунку параметрів вручну за допомогою частотоміра та вимірювачів магнітної індукції. Отримані спектри ФМР використовували для визначення ширини ФМР.

Дослідження передавальних характеристик композиційних резонаторів в НВЧ діапазоні. Передавальні характеристики композиційних резонаторів визначали за допомогою векторного аналізатора НВЧ кіл Agilent N5230A. Дослідження властивостей композиційних резонаторів проводились у сантиметровому діапазоні хвиль у вимірювальній комірці, яка представляла собою X-band хвилевід з площею перерізу 23*10 мм^2. Досліджувані структури розміщувались на скляній підкладці товщиною 0,2 мм всередині прямокутного X-band хвилеводу. Вони мали форму диску з середнім діаметром D = 6,45 мм й товщиною S = 1,70 мм. Дані розміри ДР забезпечують знаходження основної моди резонатора в X-діапазоні частот. Зовнішнє зміщуюче магнітне поле створювалось постійним магнітом з керованою відстанню між полюсами й було направлене перпендикулярно до поверхні зразка (рис. 2.8).

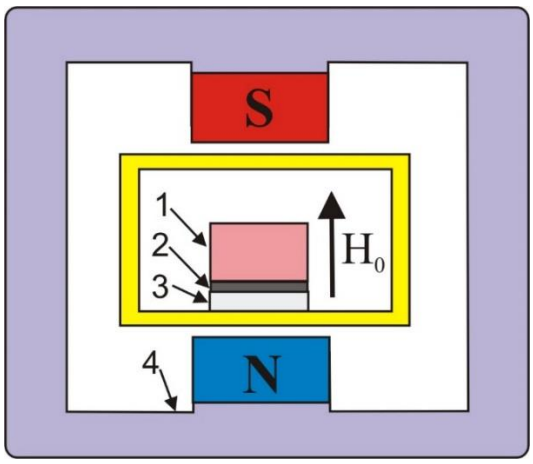


Рисунок 2.8. Ескіз експериментальної установки для визначення передавальних характеристик композиційних резонаторів в НВЧ діапазоні. 1 - діелектричний резонатор, 2 - товста нанокристалічна плівка, 3 - скляна підкладка, 4 - постійний магніт з рамкою [369].

Структура прямокутного хвилеводу забезпечує повне екранування вимірюваних зразків (отже втрати на перевипромінювання виключаються), а скляна підкладка віддаляє композиційний резонатор від металевих стінок, зменшуючи втрати на вихрові струми. Тому при вимірюванні навантаженої добротності отримана вузька лінія резонансу, зумовлена внутрішніми втратами у матеріалі й взаємодією з основною модою хвилеводу. Сила взаємодії при необхідності регулювалася зміщенням композиційного резонатора вздовж широкої стінки хвилеводу.

Вимірювання здійснювались векторним аналізатором у режимі біжучої хвилі, оскільки в такому випадку забезпечується ефективне збудження як діелектричного резонансу в ДР, так і феромагнітного резонансу в фериті.

Були записані спектри поглинання для ряду значень магнітного поля в діапазоні частот від 8 до 12 ГГц (Х-діапазон). Із виміряних передавальних характеристик були визначені інші важливі параметри резонансних мод.

2.4.11. Мессбауерівська спектроскопія

Мессбауерівські спектри (МС) отримували на спектрометрі динамічного типу, що працює в режимі постійних прискорень. Як джерело γ-квантів

використовували ^{57}Co в матриці Cr. Вимірювання виконували при температурах 77 і 300К. Калібрування шкали швидкостей проводили по положенню ліній поглинання α-Fe. Комп'ютерну обробку спектрів виконували з використанням програми "Univvem-2", що реалізує метод найменших квадратів. При апроксимації спектрів сумою секстетів зееманівського розщеплення допускалося попарна рівність інтенсивностей ліній 1-6, 2-5, 3-4 і напівширини всіх ліній секстетів.

2.4.12. Дослідження питомих втрат потужностей (SLP)

Магнітні втрати, які виникають при опроміненні наночастинок магнітним полем, визначалися згідно з методикою, описаною в роботі [384]. Установка для дослідження нагрівання магнітних рідин під дією зовнішнього магнітного поля приведена на рис. 2.9. Із наночастинок готували магнітні рідини (МР) концентрацією 50 мг (LSMO)/мл з використанням 0.1%-водного розчину агарози [385]. МР поміщали в пробірку об'ємом 1 мл, яку закріплювали в середині котушки (діаметр 3 см) генератора змінного магнітного поля (f = 300 кГц і H = 7.7 кА/м) (рис. 2.9). [266 386]. Температуру магнітних рідин (T_{fluid}) вимірювали в режимі реального часу за допомогою оптоволоконного термометра, який складався з блоку перетворення FOTEMP1-OEM (Optocon DE, Німеччина) та оптоволоконної термопари датчика TS3. Всі вимірювання та розрахунки були проведені у відповідності до методики [387].

При дії змінного магнітного поля на магнітні наночастинки останні здатні виділяти тепло, яке витрачається на нагрів магнітної рідини. Із отриманих графіків залежності температури нагріву магнітної рідини від часу дії змінного магнітного поля, враховуючи нахил кривих, були розраховані значення SLP за формулою [384]:

$$SLP = \frac{C_{Fluid} \cdot V_S}{m_{AFe_2O_4}} \cdot \frac{dT}{d\tau} \qquad (2.9)$$

де dT/dτ початковий кут нахилу кривої залежності температури від часу; питома теплоємність магнітної рідини; V_s – об'єм магнітної рідини та m – маса магнітної речовини в рідині.

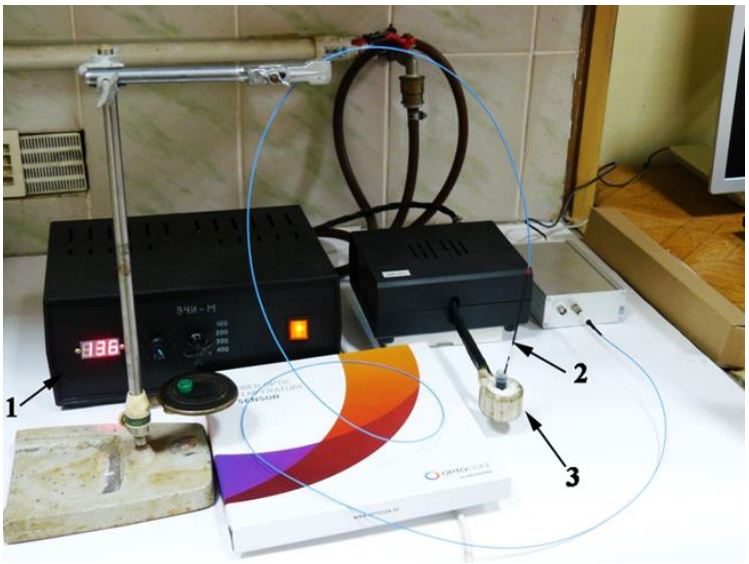


Рисунок 2.9 – Установка для дослідження нагрівання наночастинок під дією змінного магнітного поля: (1) генератор змінного магнітного поля; (2) оптоволоконна термопара для вимірювання температури магнітної рідини; (3) котушка генератора змінного магнітного поля, в яку поміщали магнітну рідину.

2.5. Дослідження медико-біологічних властивостей

Усі експериментальні дослідження на тваринах (білі щури та миші) були проведені в Інституті експериментальної патології, онкології, радіобіології ім. Р. Є Кавецького НАН України під керівництвом професора Осінського С. П. та к.б.н. Бубновської Л. М. у відповідності до біоетичних норм роботи з піддослідними тваринами та узгоджені з комітетом по біоетиці ІЕПОР НАН України. Оскільки в дослідах загибель тварин не спостерігалася в жодній групі навіть при введенні великих доз, то критерієм токсичності речовин слугувала величина падіння маси тіла (у %) після їх введення. Токсичною вважалася та речовина, яка викликала падіння маси тіла тварин більше, ніж на 10%.

Гістологічні дослідження виконані на білих щурах з привитою карциномою Герена, об'єм пухлин у середньому становив 2.2±0.3 $см^3$. Суспензія

наночастинок вводилася внутрішньовенно (50 мг/кг маси тіла) та внутрішньопухлинно (300 мг/кг). Матеріал для дослідження отримували через 24 та 48 годин після введення. Досліджували пухлину та нормальні тканини, зокрема печінку, нирки, селезінку, легені. Використовували традиційні методи гістологічного дослідження, отримані зрізи тканин фарбували гематоксилінеозином.

Електронно-мікроскопічні дослідження виконані у відділі механізмів протипухлинної терапії ІЕПОР НАН України (виконавець – провідний інженер Н.А. Трегубова). Досліди проведено з метою визначення довгострокового впливу наночастинок на внутрішні органи, які задіяні у виведенні наночастинок. Досліди проведені на щурах-самках (маса тіла 250 г, розводка ІЕПОР НАН України). Суспензію наночастинок манганіту вводили внутрішньовенно у дозі 50 мг/кг маси тіла. Матеріал для дослідження отримували через 40 та 70 діб після введення наночастинок.

Рисунок 2.10 – Експериментальне проведення магнітної гіпертермії на попередньо привитій пухлині до правого стегна білого щура. Праве стегно поміщене в котушку генератора змінного магнітного поля [388].

Визначення наявності наночастинок магнетиту в тканинах проводили гістохімічним методом за допомогою методики виявлення іонів Fe^{3+} по утворенню берлінської лазурі.

У дослідах *in vivo* для визначення ефекту нагрівання пухлини тварини розміщувались у спеціально створеному гамачку, що надавало можливості здійснювати вплив АС-поля на стегно з привитою пухлиною (рис. 2.10). Досліди починали, коли пухлини досягали об'єму 1.5-2.0 $см^3$ (карцинома Герена). Перед початком досліду тварини піддавались анестезії "Calipsovet plus", в/м у 0.1 мл/100g маси тіла (щур). МР вводилась у пухлину за 15-30 хв перед початком нагріву у дозі 150–200 мг на 1 кг живої маси.

Температура пухлини під час нагрівання вимірювалась мідь-константановою термопарою (0,1 мм діаметром, ІФ-Київ). Термопари калібрувались по сертифікованому ртутному термометрі (Комітет державних стандартів, Україна) перед та після кожного досліду. Коли температура вимірювалась у пухлині, вимірювання повторювали кожні 15 хв з метою запобігання пошкодження тканини багаторазовим введенням термопари.

РОЗДІЛ 3. ВЛАСТИВОСТІ НАНОРОЗМІРНИХ ЧАСТИНОК МАГНІТНИХ МАТЕРІАЛІВ ІЗ СТРУКТУРОЮ ШПІНЕЛІ

3.1. Особливості фізико-хімічних властивостей сполук AFe_2O_4

З метою встановлення методу синтезу слабкоагломерованих наночастинок, сполук зі структурою шпінелі AFe_2O_4 (A = Fe, Mn, Co, Ni, Zn), які б задовольняли вимогам їх застосування як в техніці так і в медицині, було використано різні методи синтезу, досліджено хімічні процеси, що протікають під час синтезу, та показано їх вплив на властивості синтезованих наночастинок.

3.1.1. Синтез та спектроскопічні дослідження наночастинок AFe_2O_4 (A=Mn, Fe, Co, Ni, Zn) осадженням з неводного середовища (діетиленгліколь).

Умовно одержання наночастинок можна розділити на 3 етапи. Відповідно до схеми синтезу, представленої на рис. 3.1, на першому етапі розчиняли 2 ммоль відповідної солі металу $A(NO_3)_2$ та 4 ммоль $Fe(NO_3)_3$ у 40 мл DEG і перемішували 1 год.

Паралельно готували розчин 16 ммоль NaOH в діетиленгліколі. На другому етапі розчин лугу (по краплинам) додавали до суміші солей та перемішували впродовж 4 годин, що супроводжувалось зміною кольору. На наступному етапі отриманий розчин піддавали термообробці 60 хв при 200–220°C, виходячи на задану температуру за 1–1,5 години. При термічній обробці розчин ставав мутним і по закінченню температурної обробки до реакційної суміші додавали олеїнову кислоту, розчинену в 20 мл діетиленгліколю та перемішували 1 год.

При охолодженні суміші до кімнатної температури спостерігали утворення наночастинок сполук AFe_2O_4 (A = Mn, Fe, Co, Ni, Zn), що виділялись із розчину. Синтезовані наночастинки відділяли від розчину за допомогою центрифугування при 400–600 оберт/хв. Отриманий продукт відмивали від домішок шляхом диспергування в абсолютному спирті з наступним центрифугуванням. Наночастинки для подальшого дослідження висушували на повітрі при 30–50°C.

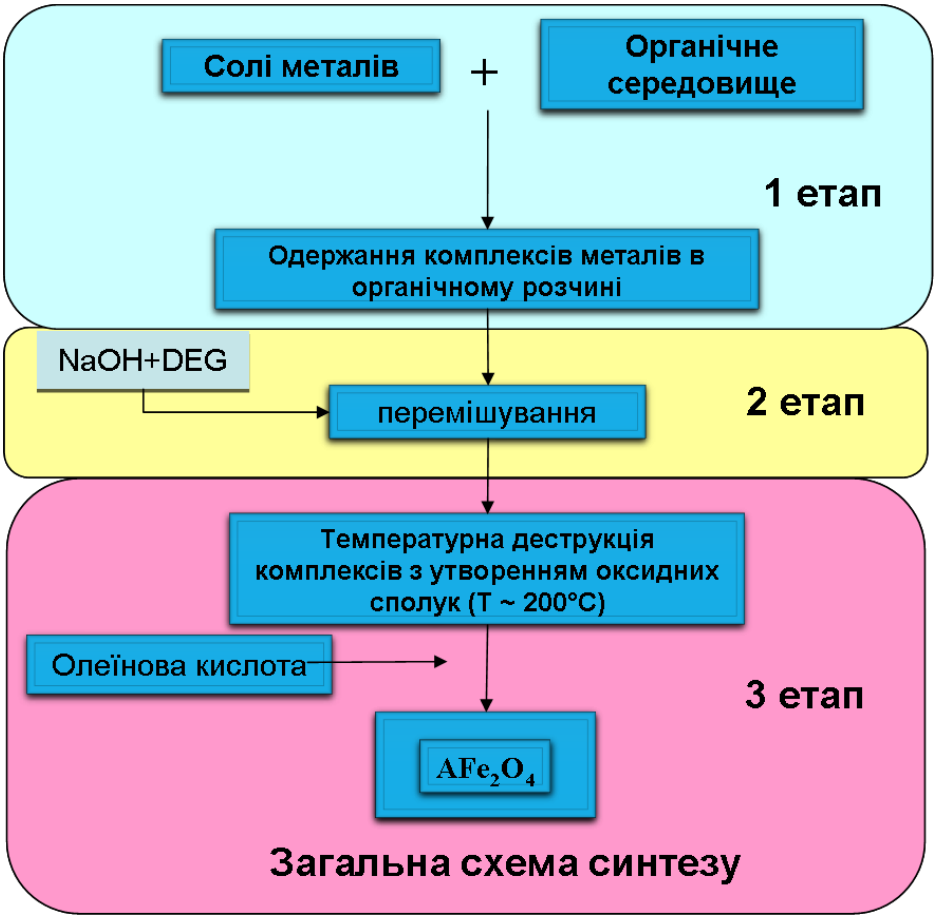


Рисунок 3.1 – Загальна схема синтезу наночастинок зі структурою шпінелі із розчинів діетиленгліколю.

Спектри ЯМР ^{1}H и ^{13}C розчину діетиленгліколю представлено на рис. 3.2 (1) і 3.3 (1) відповідно, параметри сигналів наведені в табл. 3.1. У спектрі ЯМР ^{1}H діетиленгліколя спостерігаються сигнали протонів води (A) і груп -O<u>H</u> – (B), -C<u>H</u>$_2$-OH – (C), -C<u>H</u>$_2$-O-C<u>H</u>$_2$- – (D). При цьому слід зазначити, що сигнали C і D вільних молекул діетиленгліколя являють собою не триплети (за рахунок спін-спінової взаємодії протонів сусідніх груп -CH$_2$-), а суперпозицію декількох типів компонент надтонкої взаємодії, яка вказує на формування асоціатів молекул, що перебувають у різних конформаційних станах (рис. 3.2 (1)). У спектрах ЯМР ^{13}C виявляються сигнали нееквівалентних -<u>C</u>H$_2$-OH – (K) и -<u>C</u>H$_2$-O-<u>C</u>H$_2$- – (M) груп.

На рис. 3.2 (2) і 3.3(2) представлені спектри ЯМР ^{1}H и ^{13}C розчину $Zn(NO_3)_2$ в діетиленгліколі. У спектрі ЯМР ^{1}H спостерігається зсув сигналів A, B, C, D у бік слабкого поля в порівнянні зі спектром вихідного розчину. Внаслідок великої в'язкості розчинів при 20°C сигнали C і D ідентифікуються як синглети. При

нагріванні до 50°С у спектрах проявляються компоненти надтонкої структури. У спектрах ЯМР ^{13}C спостерігається зменшення величини хімічних зсувів для сигналів K, M. Зміна екранування ядер атомів водню й вуглецю визначається природою комплексів металів, що утворюються в розчині діетиленгліколю [389]. Характер зсуву сигналів C, D, K, M вказує на координування іона цинку трьома атомами кисню молекули діетиленгліколя згідно зі схемою 3.1.

Таблиця 3.1.Параметри ЯМР ^{1}H і ^{13}C системи DEG-$Zn(NO_3)_2$-NaOH

	Хімічний зсув ^{1}H, м.д.				Хімічний зсув ^{13}C, м.д.	
	A ($\underline{H}_2O$)	B (-O$\underline{H}$)	C (HO-C$\underline{H}_2$-)	D (-C$\underline{H}_2$-O-)	K (HO-$\underline{C}H_2$-)	M (-$\underline{C}H_2$-O-)
DEG	4.42	3.71	2.95	2.82	69.00	57.82
DEG+Zn^{2+}	4.66				67.72	57.35
DEG+Zn^{2+}+NaOH	4.72				69.20	57.98

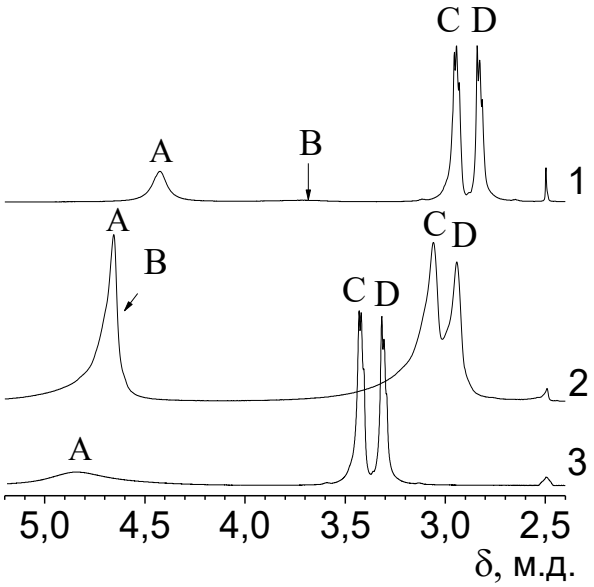
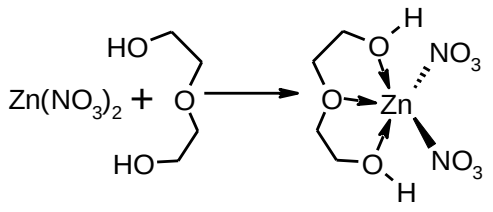


Рисунок 3.2. Еволюція спектрів ЯМР ^{1}H системи DEG-$Zn(NO_3)_2$-NaOH-H_2O: а - DEG; б – DEG + Zn; в – DEG + Zn + NaOH.



(3.1)

Можна запропонувати, що для інших використаних нітратів металів ($Mn(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$, $Co(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$) реакції комплексоутворення здійснюються аналогічно.

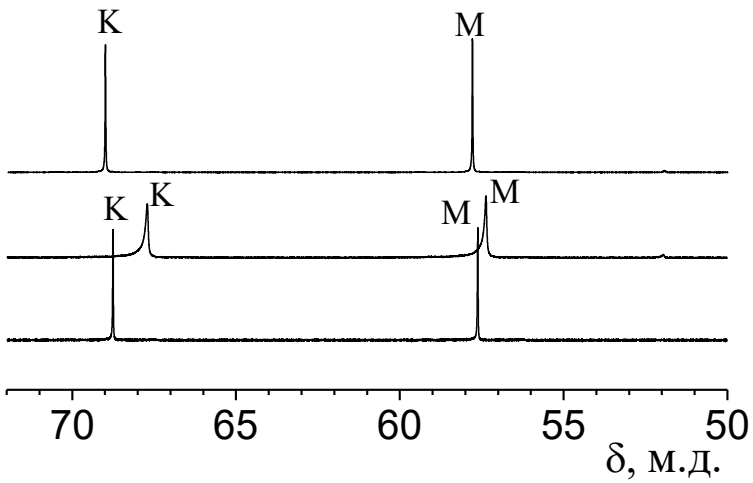
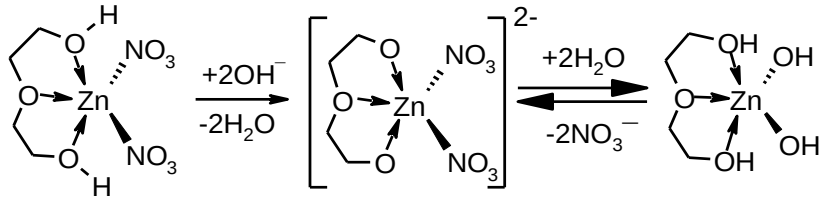


Рисунок 3.3. Еволюція спектрів ЯМР ^{13}C системи $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$: а - DEG; б - DEG+Zn; в - DEG + Zn + NaOH.

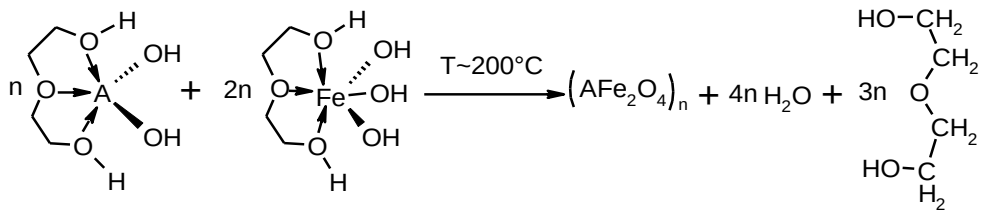
При введенні в систему цинк-діетиленгліколь розчину лугу в спектрах ЯМР ^{1}H спостерігається зсув сигналів A, C, D у бік слабкого поля (рис. 3.2 (3)), а сигнал B не виявляється (табл. 3.1), що вказує на депротонування гідроксогруп молекул діетиленгліколю при формуванні дианіонних комплексів, які в присутність води еволюціонують у гідроксокомплекси [389]. У спектрах ЯМР ^{13}C цих розчинів (рис. 3.3(3)) спостерігається симбатний зсув ліній K і M, що вказує на де екранування атомів вуглецю при формуванні дианіонних комплексів металів. Взаємодія комплексу цинку з лугом можна представити схемою 3.2.



(3.2)

Взаємодія комплексів металів з діетиленгліколем і розчином лугу здійснюється для всіх використаних іонів (Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}) аналогічно.

При термічній обробці (~200°C) систем з гідроксокомплексами в реакційнім середовищі відбувається формування твердої фази співосаджених наночастинок згідно зі схемою 3.3, що реалізується для систем, де в якості вихідних реагентів використані хлориди металів [390].



(3.3)

На рис. 3.4 приведені результати ІЧ-спектроскопічних досліджень феритових порошків, отриманих після промивки абсолютним етанолом і висушених при 50°C. Дві широкі смуги поглинання ν_1 і ν_2 при 560 $см^{-1}$ і 380 $см^{-1}$ які спостерігаються в спектрі, відносяться до валентних коливань Ме-О в тетра-і октаедричнних вузлах кристалічної решітки AFe_2O_4 [391].

В той же час наявність, характерних ліній які спостерігаються в областях 1640 $см^{-1}$ і 1400 $см^{-1}$, і які відповідають асиметричним і симетричним валентним коливанням карбоксильних аніонів, свідчить про наявність залишків олеїнової кислоти [392]. Водночас, смуги поглинань які спостерігаються при 2924 $см^{-1}$ (ν_a CH), 2853 см-1 (ν_s CH), і 1405 см-1 (δ_a CH) можуть бути віднесені до коливань вуглецевих ланцюгів олеїнової кислоти або діетиленгліколю [393].

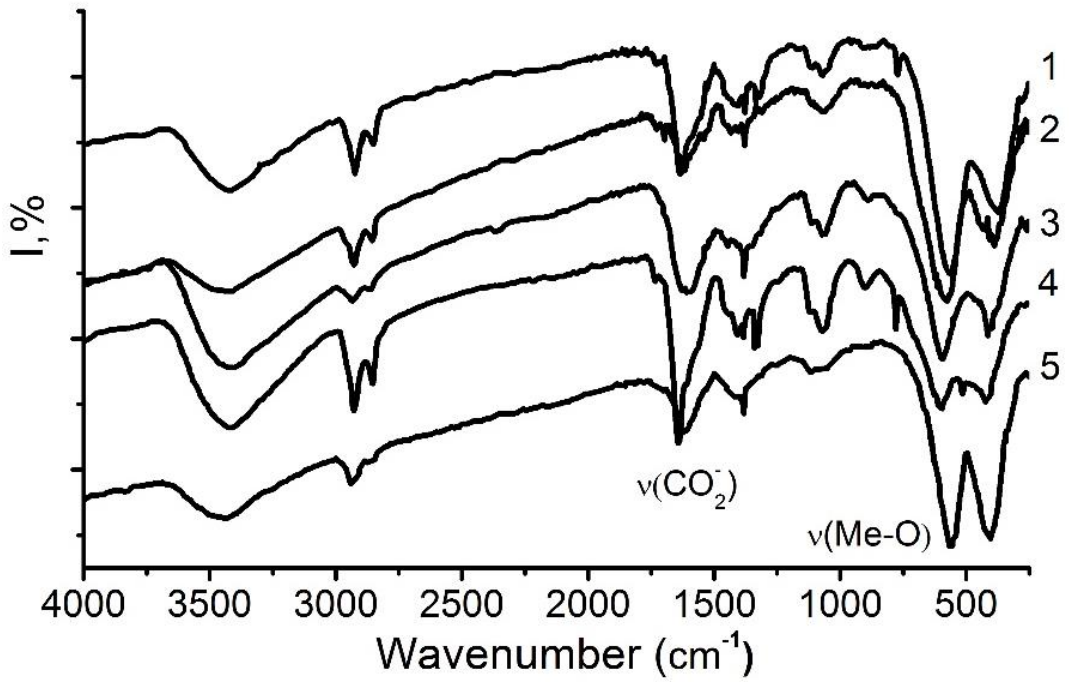


Рисунок 3.4. ІЧ спектри порошків феритів отриманих з розчину діетиленгліколю при температурі 200°C: (1) $MnFe_2O_4$; (2) Fe_3O_4; (3) $CoFe_2O_4$; (4) $NiFe_2O_4$; (5) $ZnFe_2O_4$.

3.1.2. Кристалохімічні та мікроструктурні особливості наночастинок AFe_2O_4 (A=Mn, Fe, Co, Ni, Zn) синтезованих осадженням з неводного розчину

Рентгенофазовий аналіз продуктів синтезу (рис. 3.5) свідчить про утворення при 200°C кристалічних і однофазних наночастинок. Параметри елементарної комірки сполук AFe_2O_4 (A = Mn, Fe, Co, Ni, Zn) зі структурою шпінелі представлені в табл. 3.2.

Таблиця 3.2. Параметри кристалічної гратки наночастинок сполук AFe_2O_4 (A = Mn, Fe, Co, Ni, Zn) зі структурою шпінелі

Склад	$MnFe_2O_4$	Fe_3O_4	$CoFe_2O_4$	$NiFe_2O_4$	$ZnFe_2O_4$
Параметр *a*, Å	8.384	8.363	8.380	8.347	8.433

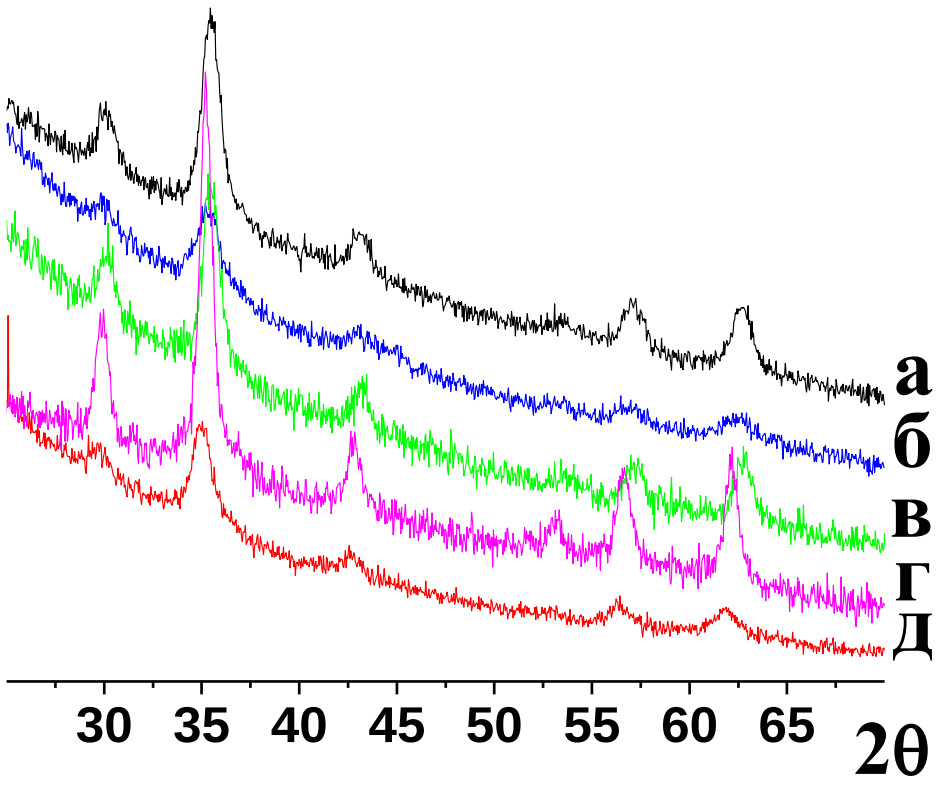


Рисунок 3.5 Рентгенограми порошків феритів отриманих з розчину діетиленгліколю при температурі ~200°C: а-$MnFe_2O_4$, б-Fe_3O_4, в-$CoFe_2O_4$, г-$NiFe_2O_4$, д-$ZnFe_2O_4$.

Термічні властивості синтезованих наночастинок AFe_2O_4 були оцінені за допомогою термогравіметричного аналізу за допомогою диференціального скануючого калориметра (TG/DSC). На рис. 3.6 показано результати ТГА-ДСК аналізу деяких наночастинок отриманих з розчину діетиленгліколю при 200°C.

Перші втрати маси (15-20%) в кривих ТГА відповідають випаровуванню адсорбованих молекул води. Далі втрати маси (~ 30%) відповідає термічному розкладу молекул олеїнової кислоти та діетиленгліколю [394], а також залишків нітрат-іонів [395]. Термічне розкладання органічних молекул супроводжується окисленням, в результаті екзотермічного ефекту на кривих ДСК в широкому діапазоні температур від 200 до 300°C.

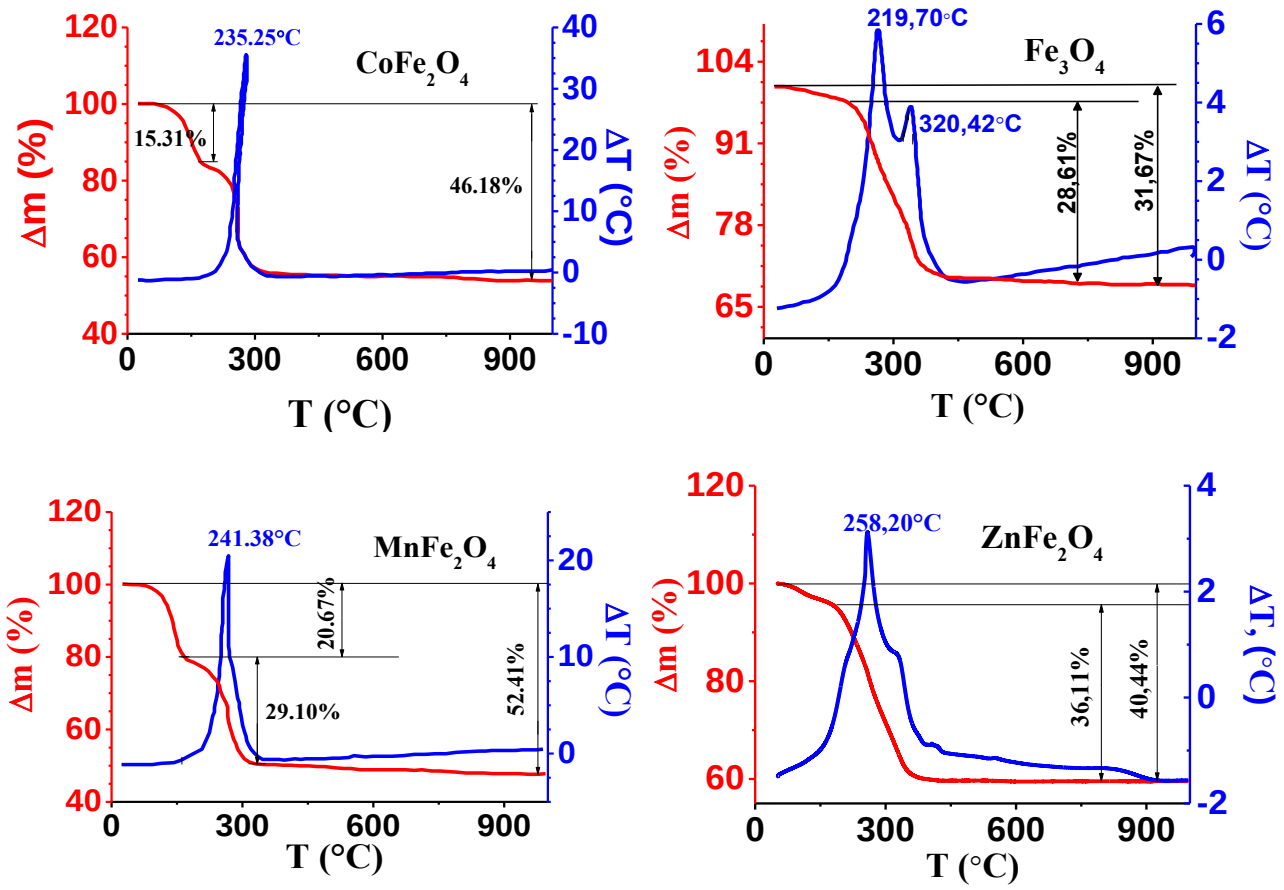


Рисунок 3.6. Результати диференційно термічних досліджень порошків феритів отриманих з розчину діетиленгліколю.

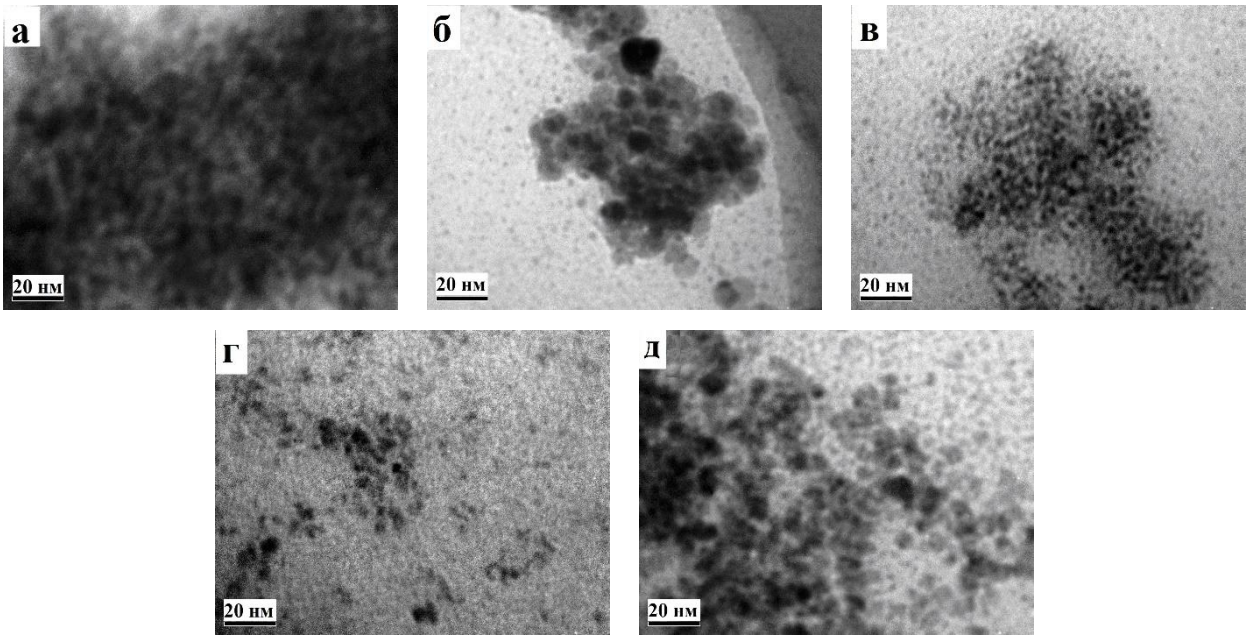


Рисунок 3.7. Мікрофотографії порошків феритів отриманих з розчину діетиленгліколю при температурі ~200°C: а-$MnFe_2O_4$, б-Fe_3O_4, в-$CoFe_2O_4$, г-$NiFe_2O_4$, д-$ZnFe_2O_4$.

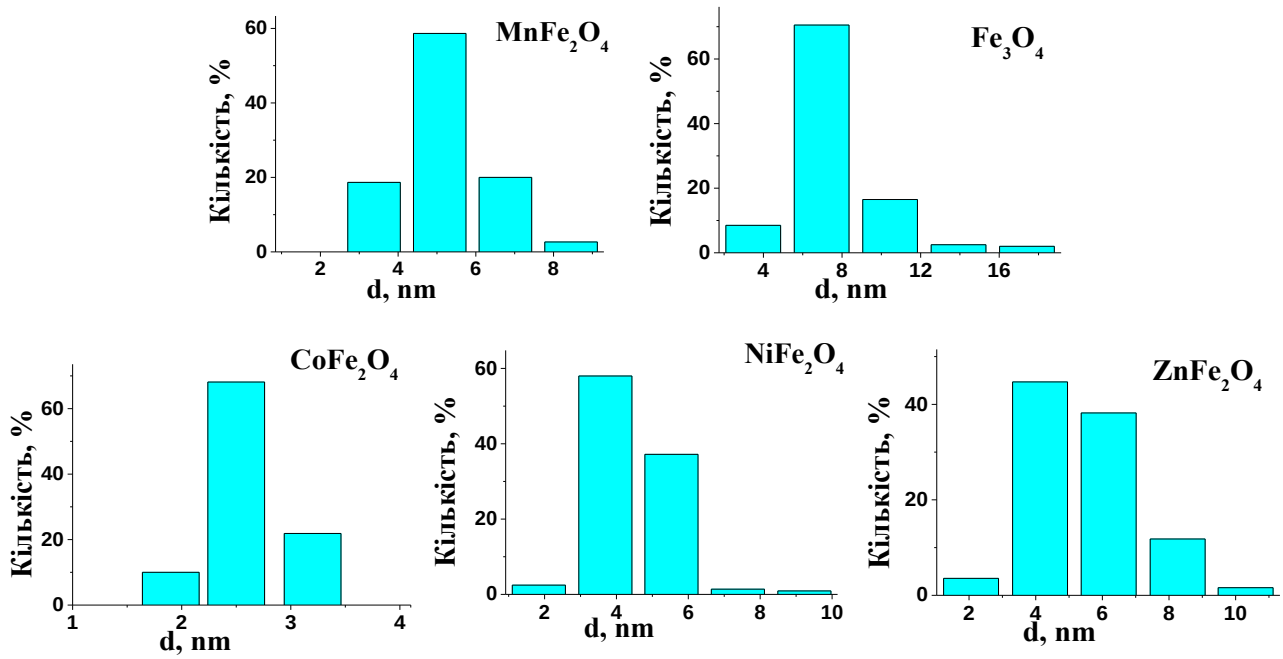


Рисунок 3.8. Діаграми розподілення наночастинок порошків феритів отриманих з розчину діетиленгліколю при температурі 200°С по розмірам.

Для отриманих нанорозмірних частинок досліджуваних матеріалів було проведено електронно-мікроскопічні дослідження (рис. 3.7), які показали, що отримані в результаті синтезу наночастинки є слабкоагломерованими (розмір зерна наночастинок становить менше 10 нм), а розрахунок розподілення частинок по розмірам з використанням мікрофотографій показав, що 50-80% наночастинок мають розмір порядку 4-8 нм (рис. 3.8).

3.1.3 Магнітні властивості наночастинок AFe_2O_4 (A=Mn, Fe, Co, Ni, Zn) синтезованих осадженням з неводного розчину

На рис. 3.9 наведено криві залежностей намагніченості *M* від магнітного поля *H* для наночастинок, цинкового, марганцевого, кобальтового та нікелевого феритів. Відповідні значення намагнічення отримано при температурі -263° С. Вид залежностей *M*(*H*) характерний для феромагнітного стану: в області слабких полів (до 1-3 kOe) спостерігаються значні зміни намагніченості, з подальшим підвищенням поля зміни стають слабкішими і спостерігається тенденція до насичення. Найбільша намагніченість насичення M_S спостерігається для

цинкового і марганцевого феритів ($M_s^{ZnFe2O4,\ MnFe2O4} \approx 70$ emu/g), в той час як у кобальтовому фериті ($M_s^{CoFe2O4} \approx 36$ emu/g) намагніченість насичення майже в два рази менша і найменша в нікелевому фериті ($M_s^{NiFe2O4} \approx 15$ emu/g). Для наночастинок усіх феритів, крім цинкового, отримані значення M_s в півтора – два рази менші за відповідні значення намагніченості насичення об'ємних зразків ($M_s^{MnFe2O4\ bulk} \approx 112$ emu/g, $M_s^{CoFe2O4\ bulk} \approx 94$ emu/g, $M_s^{NiFe2O4\ bulk} \approx 56$ emu/g) [396], що, очевидно, пов'язано з суттєвим вкладом від намагніченості насичення поверхневих шарів, які зазвичай є повністю або частково магнітно розупорядкованими [397].

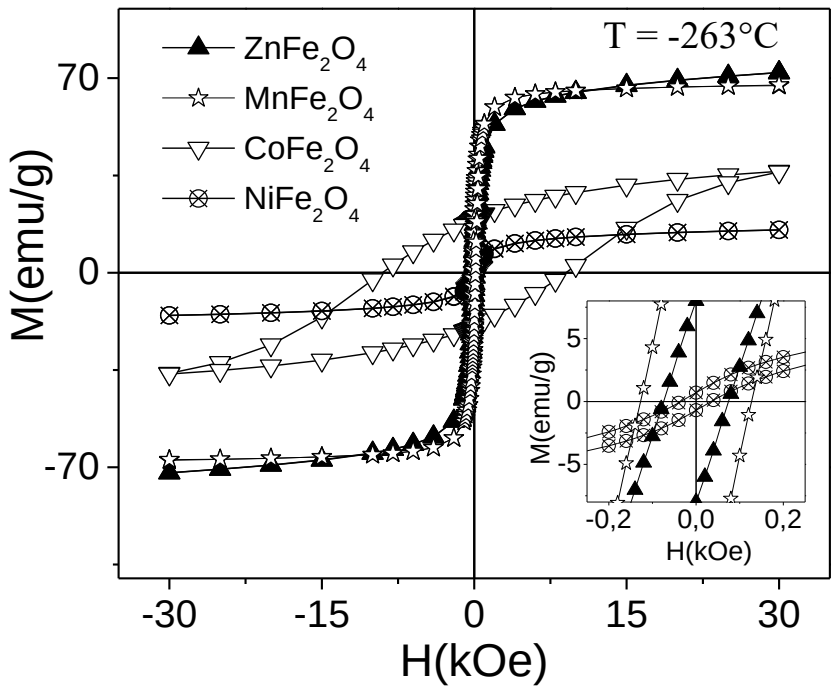


Рисунок 3.9. Залежності намагніченості *M* від магнітного поля *H* для наночастинок марганцевого, цинкового, кобальтового та нікелевого феритів-шпінелей. Криві намагніченості отримані при температурі -263°C. На вставці показані ці ж залежності в області малих полів.

Серед усіх феритів, особливе місце займає ферит цинку оскільки він володіє незвичайною поведінкою в нанорозмірному стані. Обємні матеріали $ZnFe_2O_4$ мають нормальну структуру шпінелі, в якій всі іони Zn^{2+} займають тетраедричні позиції (A- позиції) а всі іони Fe^{3+} займають октаедричні позиції (B- позиції).

При кімнатній температурі, ферит цинку парамагнітний, і перехід до магнітовпорядкованого стану відбувається тільки при температурі близько -263°C [396]. Магнітні властивості цього матеріалу значно змінюються при зменшенні розміру частинок до декількох десятків нанометрів: в нанорозмірному масштабі відбувається інверсія катіонів, тобто частина іонів цинку займають позиції B, а частина іонів заліза – позиції A [397, 398, 399]. Таким чином, відбувається перетворення структури від нормальної до змішаної шпінелі, що призводить до порушення рівноваги в системі конкуруючих магнітних взаємодій і як правило, до появи результуючої спонтанної намагніченості. Ступінь інверсії катіонів залежить від розміру частинок [397]. Вклад від при поверхневої області, яка зазвичай характеризується неколінеарним магнітним упорядкуванням, залежить від розміру частинок [397, 400] .

Всі залежності *M(H)* при *T* = -263°C мають гістерезисний характер. Коерцитивна сила H_c максимальна у наночастинках кобальтового фериту і складає $H_c^{CoFe2O4} \approx 9$ kOe. У наночастинках цинкового і марганцевого феритів вона майже на два порядки менша: $H_c^{ZnFe2O4} \approx 0.08$ kOe, $H_c^{MnFe2O4} \approx 0.13$ kOe. Ще меншим є значення коерцитивної сили у наночастинках нікелевого фериту ($H_c^{NiFe2O4} \approx 0.003$ kOe). Слід зазначити, що коерцитивна сила феритових наночастинок суттєво залежить від методу їх отримання, режимів термообробки і розміру частинок, однак характерними є такі тенденції: незалежно від методу і режимів синтезу, значні величини коерцитивної сили спостерігаються в частинках кобальтового фериту і на декілька порядків меншими вони є в частинках нікелевого фериту [401, 402, 403]. Результати, отримані в даній роботі, узгоджуються з такими тенденціями.

Для дослідження температурних залежностей намагніченості (рис. 3.10) виміри проводили в двох режимах – охолодження в нульовому магнітному полі (zero-field-cooling, ZFC) і в ненульовому полі (field-cooling, FC). У ZFC методиці зразки охолоджували за відсутності магнітного поля до температури 2 K, після чого вмикали поле H_{measur} = 20 Oe і повільно підвищували температуру,

реєструючи намагніченість M_{ZFC}. Метод FC відрізняється тим, що зразки охолоджували в магнітному полі $H_{cooling} = H_{measur}$.

Для наночастинок, що досліджуються, криві $M_{ZFC}(T)$ і $M_{FC}(T)$ співпадають у високотемпературній області, проте починають відрізнятись нижче певної температури (температури незворотності).

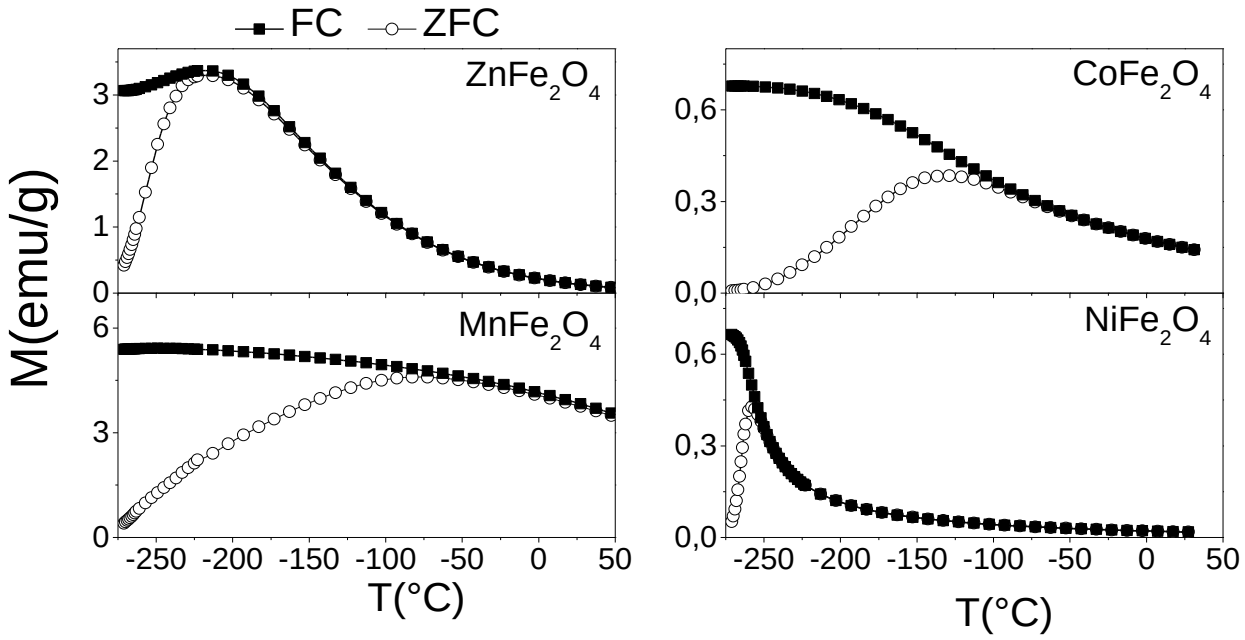


Рисунок 3.10. Температурні залежності намагніченості M (ZFC- і FC-виміри) для наночастинок цинкового, марганцевого, кобальтового та нікелевого феритів-шпінелей. Вимірювання проводились в полі H_{measur} = 20 Ое.

При цьому намагніченість M_{ZFC} має максимум поблизу температури блокування T_b ($T_b^{ZnFe2O4} \approx$ -218°C, $T_b^{MnFe2O4} \approx$ -78°C, $T_b^{CoFe2O4} \approx$ -133°C, $T_b^{NiFe2O4} \approx$ -258°C), а M_{FC} зростає аж до найнижчих температур або виявляє лише незначний спад нижче T_b (для наночастинок цинкового фериту). Поблизу кімнатної температури кривизна кривих $M_{ZFC}(T)$ і $M_{FC}(T)$ є додатною ($dM/dT > 0$) для всіх наночастинок, що досліджуються, за виключенням марганцевого фериту. Кривизна температурних залежностей намагніченості може свідчити про наявність суперпарамагнітного впорядкування [396, 404], проте це питання потребує додаткового дослідження.

На рис. 3.11 наведено температурні залежності оберненої сприйнятливості $\chi^{-1}(T)$ для наночастинок цинкового, кобальтового та нікелевого феритів, для яких $M_{ZFC}(T)$ і $M_{FC}(T)$ виявляють позитивну кривизну. У даній роботі [405] χ^{-1} визначали як H/M_{FC}, де M_{FC} було виміряне в полі H_{measur} = 20 Ое. Для суперпарамагнетиків залежності $\chi^{-1}(T)$, виміряні в слабких магнітних полях, є лінійними [404 [406]].

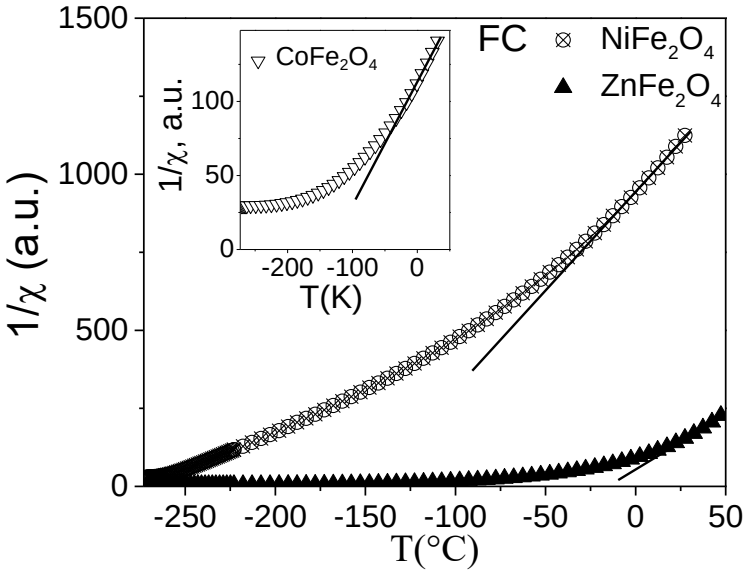


Рисунок 3.11. Температурні залежності оберненої сприйнятливості $\chi^{-1}(T)$ для наночастинок цинкового, кобальтового та нікелевого феритів-шпінелей.

Однак, у нашому випадку лінійні ділянки можна виділити лише в області температур, близьких до кімнатної. Для наночастинок всіх трьох феритів залежності $\chi^{-1}(T)$ відхиляються від лінійних нижче 220 – 250 K. Отже, в області температур від T_b до ~-25 °C поведінка наночастинок характеризується складним магнітним впорядкуванням, яке відрізняється як від феромагнітного, так і від суперпарамагнітного.

На рис. 3.12 наведено залежності $M(H)$ для наночастинок цинкового, марганцевого, кобальтового та нікелевого феритів. Криві намагніченості отримані при температурі 25°C. Із всіх зразків, що досліджуються, найбільшу намагніченість мають наночастинки марганцевого фериту. Для них же характерна

і яскраво виражена тенденція до насичення намагніченості в сильних магнітних полях. Намагніченість у полі 30 kOe складає $M_{30\ \mathrm{kOe}}^{\mathrm{MnFe2O4}} \approx 42$ emu/g. Для решти наночастинок намагніченість менша ($M_{30\ \mathrm{kOe}}^{\mathrm{ZnFe2O4,\ CoFe2O4}} \approx 30$ emu/g, $M_{30\ \mathrm{kOe}}^{\mathrm{NiFe2O4}} \approx 8$ emu/g) і тенденція до насичення виражена значно слабше. Для цинкового і кобальтового феритів-шпінелей криві $M(H)$ дуже близькі. Коерцитивна сила для всіх зразків складає декілька Ое, що знаходиться в межах похибки вимірювального приладу.

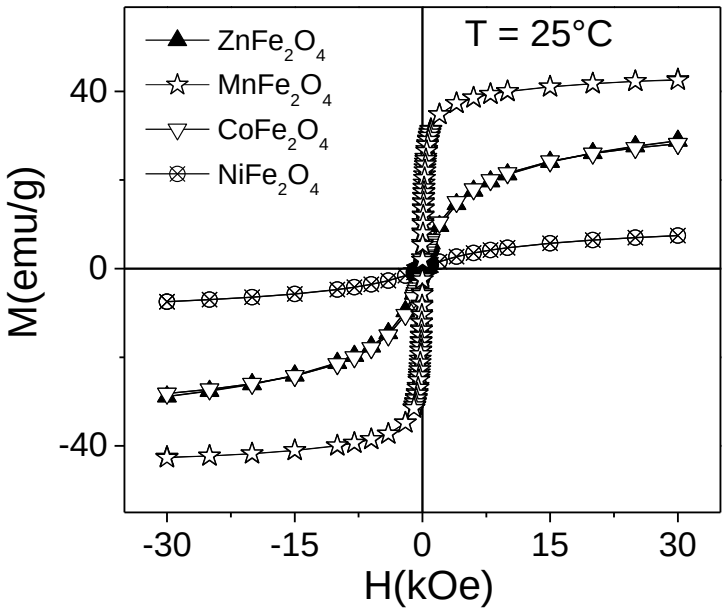


Рисунок 3.12. Залежності намагніченості M від магнітного поля H для наночастинок цинкового, марганцевого, кобальтового та нікелевого феритів-шпінелей. Криві намагніченості отримані при температурі 25°C.

Вище було зазначено, що для медичних застосувань необхідно, щоб наночастинки були суперпарамагнітними. Отримані результати (майже лінійна залежність $\chi^{-1}(T)$ поблизу 25°C, близькі до нуля значення коерцитивної сили і слабко виражена тенденція до насичення) можуть свідчити про суперпарамагнітну поведінку наночастинок цинкового, кобальтового та нікелевого феритів при 25°C. Щоб пересвідчитись в цьому, експериментальні дані були порівняні з кривими намагнічування ідеального суперпарамагнетика.

Рівноважна намагніченість M ансамблю суперпарамагнітних частинок, які знаходяться в зовнішньому магнітному полі H при температурі T, описується формулою [407]:

$$M = n\mu L\left(\frac{\mu H}{kT}\right) \equiv n\mu\left[\coth\left(\frac{\mu H}{kT}\right) - \frac{kT}{\mu H}\right], \tag{3.4}$$

де L – функція Ланжевена [404, 407], n – концентрація частинок, μ – магнітний момент окремої частинки, k – постійна Больцмана.

Результати апроксимації експериментальних даних функцією (1) показані на рис. 3.13. Фітинг процедура проводилася з використанням програмного забезпечення OriginPro 8.5 SR1. Використання такої процедури дає можливість вирахувати усереднені параметри наночастинок, такі як діаметр частинки і магнітний момент (табл. 3.3).

Табл. 3.3. Усереднені параметри наночастинок (μ_B – магнетон Бора)

	$CoFe_2O_4$	$NiFe_2O_4$	$ZnFe_2O_4$
μ (μ_B)	2555	1010	2032
d (nm)	4.9	5.7	5.0

Для наночастинок цинкового і нікелевого феритів середній діаметр частинки, вирахуваний із даних магнітних вимірювань, добре узгоджується з результатами досліджень електронної мікроскопії. Цей факт додатково підтверджує те, що ці наночастинки мають вузький розподіл за розмірами.

Для наночастинок кобальтового фериту узгодження дещо гірше. Причиною такої поведінки може бути часткова агломерація наночастинок або більший розподіл наночастинок за розмірами. Також слід зазначити, що наночастинки $CoFe_2O_4$ є сильно анізотропними, (див. рис. 3.12) та мають відносно високу температуру блокування, що може вносити додаткові особливості в їх поведінку.

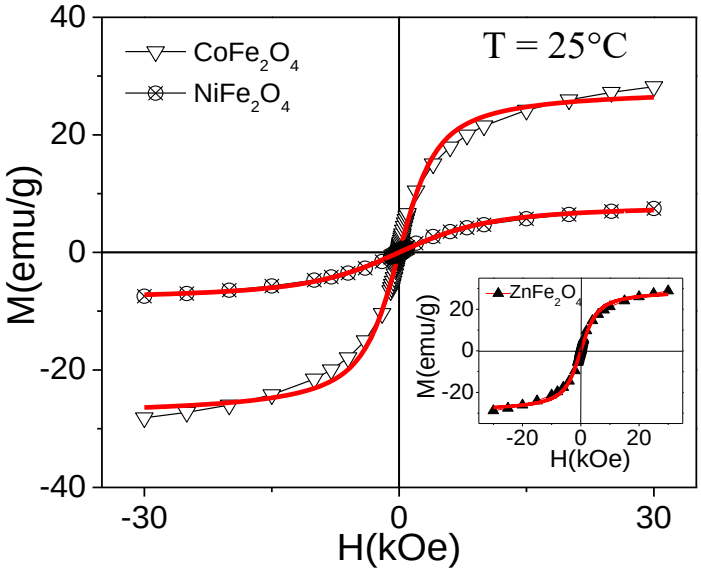


Рисунок 3.13. Експериментальні залежності $M(H)$, отримані при T = 300 К (символи) та результати їх апроксимації функцією Ланжевена (суцільні лінії).

АС - втрати за $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ і $ZnFe_2O_4$ наночастинок, поміщених в електромагнітне поле були розраховані з використанням теорії лінійного відгуку, використовуючи час релаксації Нееля [408]. Ця модель заснована на припущенні, що магнітна система реагує лінійно з магнітним полем і підходить для розрахунку АС-втрат у суперпарамагнітних наночастинок в слабкому магнітному полі [409]. Відповідно до цієї моделі, питома потужність втрат може бути виражена як

$$P = \mu_0 \chi H_0^2 \frac{2\pi^2 f^2 \tau}{1+(2\pi f \tau)^2}, \tag{3.5}$$

де μ_0 є проникність вакууму (μ_0 = $4\pi \times 10^{-7}$ N/m), χ - магнітна сприйнятливість порошку, H_0 - інтенсивність магнітного поля, і f - частота електромагнітного поля.

Час релаксації τ може бути виражена як

$$\tau = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \tau_0 \frac{\exp G}{\sqrt{G}}, \tag{3.6}$$

де $G = \frac{25T_b}{T}$, τ_0 = 10^{-9} s [410].

Розрахунок теоретичних значень SLP для наночастинок $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ і $ZnFe_2O_4$ проводили з врахуванням наступних параметрів: змінне магнітне поле f = 300 кГц і H_0 = 7.7 кА/м (98 Ое). Магнітну сприйнятливість, χ розраховували з M при H залежностей виміряних при 25°C (див. рис. 3.11). Температури блокування були взяті із графіків рис. 3.10. Розраховані за формулою (3.5) значення SLP дорівнюють:

$P^{NiFe2O4}$ = 1.4 W/g, $P^{CoFe2O4}$ = 9.7 W/g, $P^{ZnFe2O4}$ = 32 W/g.

Експериментальні значення SLP, виміряні для $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ і $ZnFe_2O_4$ наночастинок, поміщених в електромагнітне поле з тими ж параметрами, становлять:

$SLP(_{MnFe_2O_4})$ = 0.16 Вт/г, $SLP_{(NiFe_2O_4)}$ = 0.03 Вт/г, $SLP_{(CoFe_2O_4)}$ = 0.13 Вт/г, $SLP_{(ZnFe_2O_4)}$ = 1.48 Вт/г.

Отримані експериментальні результати є значно нижчими за теоретично розраховані проте добре корелюють між собою, що свідчить про адекватність моделі для розрахунків SLP.

Базуючись на отриманих результатах, спробуємо проаналізувати, які ж параметри наночастинок є визначальними для збільшення SLP. Із формули (3.5) випливає, що SLP прямо пропорційна магнітній сприйнятливості χ, проте залежність від часу релаксації τ (який (час релаксації), в свою чергу визначається температурою блокування) є немонотонною. З метою з'ясування, в якому напрямку потрібно змінювати параметри наночастинок для досягнення максимальних значень SLP нами була побудована залежність SLP від температури блокування T_b. Розрахунки проводились за умови, що всі магнітні параметри наночастинок відповідають параметрам $ZnFe_2O_4$ (див. рис. 3.12 і табл. 3.3), а температура блокування є змінною величиною. Результати розрахунків наведено на рис. 3.14. Із графіка випливає, що існує оптимальне значення температури блокування (біля -180 °C), при досягнення якого SLP наночастинок значно підвищиться і буде біля 300 W/g.

Таким чином, задача полягає у виборі або специфічних умов синтезу та термообробки наночастинок феритів-шпінелей, або у синтезі core-shell

наночастинок, які б мали температуру блокування біля -180°C і виявляли суперпарамагнітну поведінку поблизу кімнатної температури з якомога більшою магнітною сприйнятливістю.

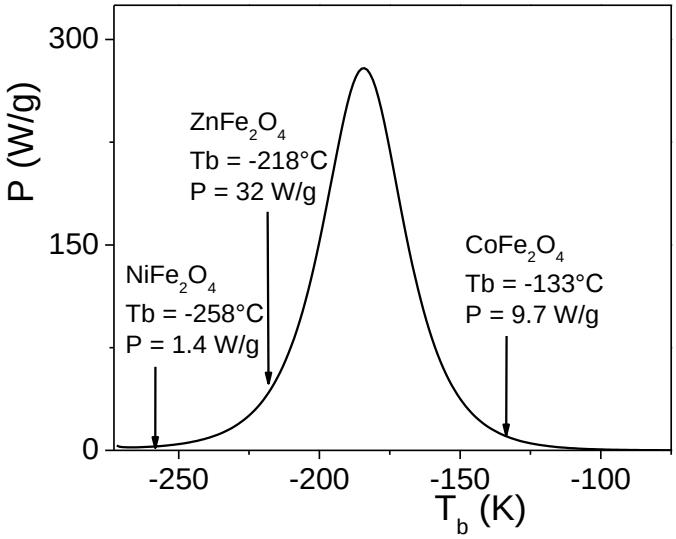


Рисунок 3.14. Графік залежності SLP від температури блокування. Розрахунки проводились у відповідності до формул (3.5) та (3.6) [404].

Проведенні дослідження показали, що неелівський механізм поглинання для суперпарамагнітних наночастинок проявляється у Ni, Zn, Co-вмісних шпінельних сполуках. Згідно неелівської моделі, в ряді Mn-Zn найвищим значенням SLP характеризується Zn-вмісна шпінель, оскільки в даній сполуці величина часу блокування ближче до оптимальних в порівнянні із Ni і Co-вмісними шпінельними сполуками. Таким чином подальше покращення характеристик (підвищення SLP, суперпарамагнітні властивості) можна досягти при синтезі наночастинок, які би характеризувалися температурою блокування в діапазоні -180 – -170°C .

3.2. Вплив методів синтезу на фізико-хімічні властивості наночастинок Fe_3O_4

Як показали результати проведених досліджень, представлених в роботах [295, 360, 362], використовуючи розчини діетиленгліколю можна одержати слабкоагломеровані наночастинки сполук із структурою шпінелі, які являються суперпарамагнітними, але, при цьому, не

задовольняють одну із вимог гіпертермії, зокрема слабо нагріваються під дією змінного магнітного поля (характеризуються низькими значеннями питомих втрат енергії, SLP). При цьому відомо, що властивості наночастинок, зокрема величина SLP, залежать від вибору методу їх синтезу [411, 412].

Тому, використовуючи різні методи синтезовано наночастинки із структурою шпінелі, зокрема Fe_3O_4, які привертають особливу увагу з точки зору можливого використання в гіпертермії злоякісних пухлин [160, 413]. Наночастинки були отримані осадженням із розчину діетиленгліколю, за методикою описаною в розділі 3.1 (в подальшому – **Fe1**), кріохімічним методом (в подальшому – **Fe2**) та осадженням із мікроемульсій на основі циклогексану та поверхнево-активних речовин: Triton X–100 (в подальшому – **Fe3**), Brij–35 (в подальшому – **Fe4**) та CTAB (в подальшому – **Fe5**).

3.2.1. Методи синтезу наночастинок

Кріохімічний метод синтезу

Кріохімічний метод синтезу було використано виключно для одержання нанорозмірних частинок сполук Fe_3O_4 зі структурою шпінелі. Синтез проводили у відповідності до методики описаної в роботі [294] за схемою представленою на рис. 3.15.

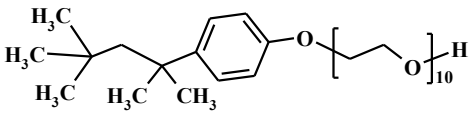
Рисунок 3.15 – Схема синтезу наночастинок магнетиту кріохімічний методом.

На першому етапі готували концентровані водні розчини солей $FeSO_4$ та $FeCl_3$ із мольним співвідношенням солей $Fe^{2+} : Fe^{3+} = 1 : 2$. Одержану суміш розчинів піддавали дії ультразвуку, щоб зменшити кількість розчиненого кисню, та заморожували за допомогою рідкого азоту до утворення льоду. Лід поміщали у суміш водного розчину аміаку (C_m = 2.27 моль/л) та інтенсивно перемішували до його повного танення і утворення чорного розчину. По завершенню танення льоду, реакційну суміш продовжували перемішувати 20 хв. Потім при нагріванні отриманого розчину до температури 20–30°C при інтенсивному перемішуванні, спостерігали його старіння та утворення наночастинок, що притягувалися до постійного магніту. Наночастинки відділяли на постійному магніті та промивали бідистильованою водою. Утворений продукт диспергували в етиловому спирті, до якого додавали олеїнову кислоту та перемішували при 50°C впродовж 2 год. Покриті олеїновою кислотою наночастинки відділяли на магніті і промивали етиловим спиртом та висушували на повітрі при 30–50°C.

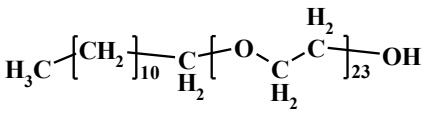
Синтез наночастинок Fe_3O_4 осадженням з обернених мікроемульсій.

Синтез Fe_3O_4 проводили за схемою представленою на рис. 3.16. з використанням методики описаній в роботі [362]. На першому етапі було приготовлено розчини солей $FeSO_4$ (1.78 моль/л) та $FeCl_3$ (0.96 моль/л). Для приготування мікроемульсій як олійна фаза та ко-ПАР (додаткова ПАР, що не бере участі в утворені міцели) використовували циклогексан і бутиловий спирт відповідно; як диспергуюче середовище та розчинник — бідистильовану воду; як осаджувач — 25% розчин аміаку. Як відомо з літератури, [414] в залежності від вибору ПАР можна отримати наночастинки різного розміру, саме тому мікроемульсії готувалися з використання трьох різних поверхнево-активних речовин:

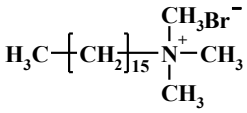
Поліоксиетильованого алкілфенолу (Triton X–100)



Додецилового етеру поліетиленгліколю (Brij–35)



Цетилтриметиламоній броміду (CTAB)



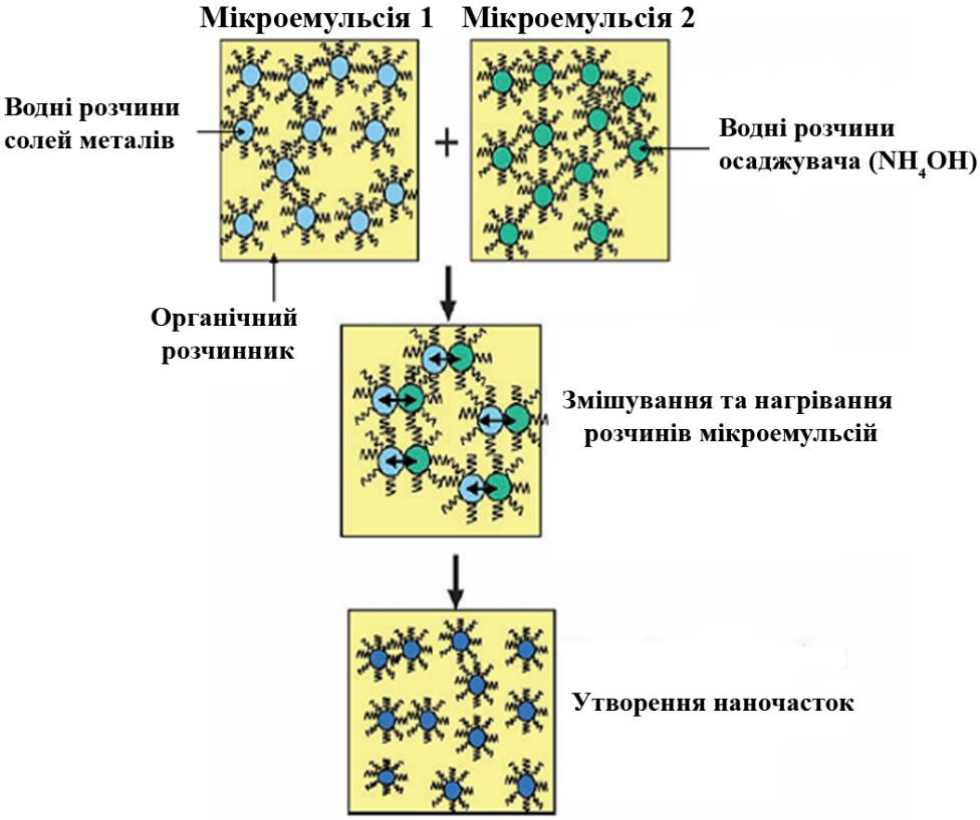


Рисунок 3.16 – Загальна схема синтезу наночастинок Fe_3O_4 осадженням з розчинів мікроемульсій [362].

Вибір співвідношення компонентів та приготування мікроемульсій проводили у відповідності до методики описаної в роботі [415]. Компоненти мікроемульсії знаходилися у наступному масовому співвідношенні: солі металів – 11 %, ПАР – 11 %, циклогексан – 65 %, бутанол – 13 %. У відповідності до загальної схеми синтезу (рис. 2.9.), мікроемульсії солей металів та осаджувача одночасно зливали впродовж 1 години та піддавали інтенсивному перемішуванню на магнітній мішалці, з нагріванням до 70°C впродовж 3 годин.

Осаджені наночастинки відділялись за допомогою центрифугування. Продукт промивався методом диспергування в етиловому спирті та дистильованої води з наступним центрифугуванням.

3.2.2. Хімічні перетворення при синтезі наночастинок Fe_3O_4 різними методами

На рис. 3.17 представлено ІЧ спектри зразків синтезованих різними методами. У відповідності до табличних даних ІЧ коливань представлених в літературі [416, 417] слід зазначити, що для зразку Fe1 проявляються характеристичні коливання груп олеїнової кислоти. Зокрема, проявляється пік поглинання при 1710 см$^{-1}$ характерний для υ(C=O) групи, а також поглинання при 2840 і 2917 см$^{-1}$ які відповідають асиметричним та симетричним валентним коливанням CH_2 груп. Зокрема найбільш інтенсивно на спектрах проявляються симетричні $\upsilon_s(COO^-)$ та асиметричні $\upsilon_{as}(COO^-)$ коливання карбоксилатних груп при 1537 та 1417 см$^{-1}$, для зразку Fe1, які вказують на присутність карбоксильних груп олеїнової кислоти бідендатно з'єднаних із поверхнею наночастинок [418]. Для зразку Fe1 також проявляються смуги поглинання в області частот нижче 1500 см$^{-1}$ які виникають від складної комбінації υ(C–O), υ(C–C), υ(O–H) зв'язків та CH_2 деформацій залишків молекул діетиленгліколю та олеїнової кислоти.

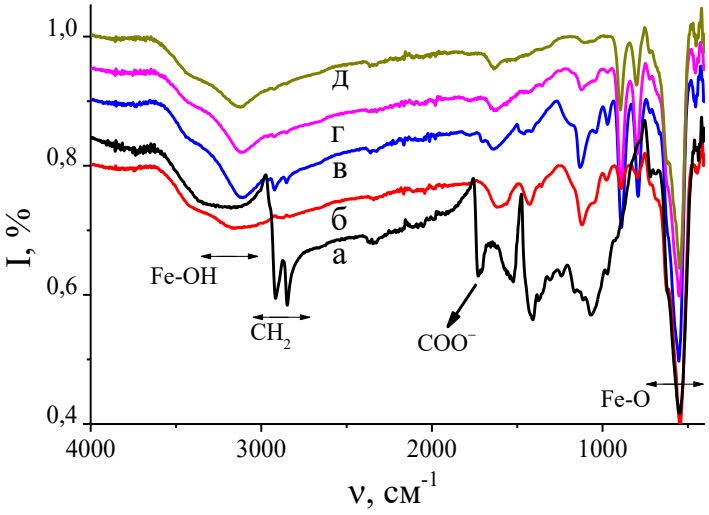


Рисунок 3.17. – ІЧ спектри наночастинок Fe_3O_4 синтезованих різними методами: (а) Fe1; (б) Fe2; (в) Fe3; (г) Fe4; (д) Fe5.

На ІЧ спектрах всіх досліджуваних зразків проявляються піки поглинання 550 $см^{-1}$, що відповідають υ(Fe-O) зв'язку в тетраедричних та октаедричних позиціях кристалічної гратки шпінелі. На спектрах в області 3200-3000 $см^{-1}$, (рис. 3.17, а, б, в, г, д) спостерігається широка смуга поглинання, що відноситься до валентних коливань зв'язаних ОН-груп. В той же час поглинання в області 1630–1600 $см^{-1}$, що спостерігаються для всіх зразків, можуть бути віднесенні до деформаційних коливань залишків води δ(HOH). Присутність на спектрах (рис. 3.17, б–д) широких смуг поглинання в області 1600–800 $см^{-1}$, обумовлене деформаційними та валентними (виродженими) коливанням різних груп зв'язків (C–C), (C–H), (C–O), (O–H) та (Fe–OH) пов'язаних з наявністю залишків молекул розчинників та ПАР на поверхні наночастинок [416, 417, 419].

Фазові перетворення синтезованих наночастинок було досліджено за допомогою диференційно-термічного аналізу (рис.3.18).

Дослідження проводили в атмосфері азоту. На ТГА кривих можна виділити дві області втрати маси. Перша область втрати маси (1–2%) на кривих ТГА при температурі від 25 до 200°C (див. рис. 3.18, а–д) відповідає випаровуванні адсорбованих молекул води, спирту або циклогексану, які використовувалися як диспергуюче середовище або розчинник при промиванні наночастинок. Друга область відповідає втраті маси пов'язаній із термічною деструкцією залишків органічних молекул зокрема: для зразку Fe1 (втрата маси близько 30%) це діетиленгліколь та олеїнова кислота. Цей процес також супроводжується екзотермічним ефектом який проявляється на кривих ДСК в широкому інтервалі температур від 200 до 350°C (рис. 3.18, а) [420]. Для наночастинок Fe2, Fe3, Fe4 та Fe5 при нагріванні від 200 до 350°C втрати маси становлять до 10 %, що відповідно пов'язано з розкладом залишків молекул ПАР та підтверджується результатами ДСК досліджень (рис. 3.18, б, в, г, д).

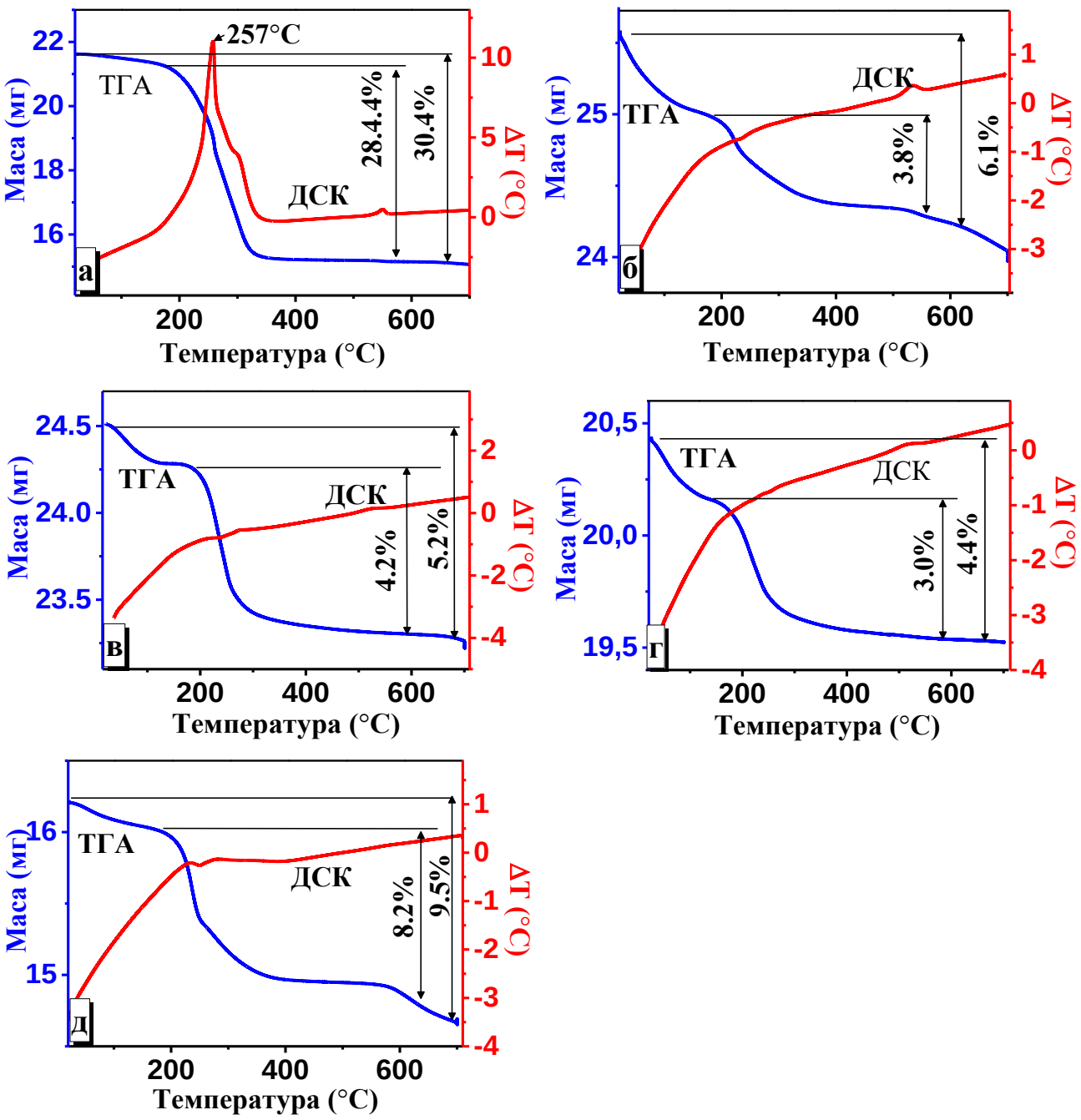


Рисунок 3.18 – ТГА та ДСК дослідження для наночастинок Fe_3O_4 синтезованих різними методами: (а) Fe1; (б) Fe2; (в) Fe3; (г) Fe4; (д) Fe5.

3.2.3. Мікроструктурні та кристалохімічні властивості наночастинок Fe_3O_4 синтезованих різними методами

Синтезовані різними методами наночастинки були досліджені за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії (рис. 3.19). Представлені мікрофотографії вказують на те, що синтезовані різними методами частинки є

нанорозмірними та слабко агломерованими. З використанням програми Image Tool було розраховані середні розміри частинок.

Розподілення наночастинок по розміру розраховувалося при використанні програми OriginLab та представлені на вставках рис. 3.19, при цьому середні розміри наночастинок було описано логарифмічною функцією за методикою описаною в роботі [421] результати розрахунків наведено в таблиці 3.4.

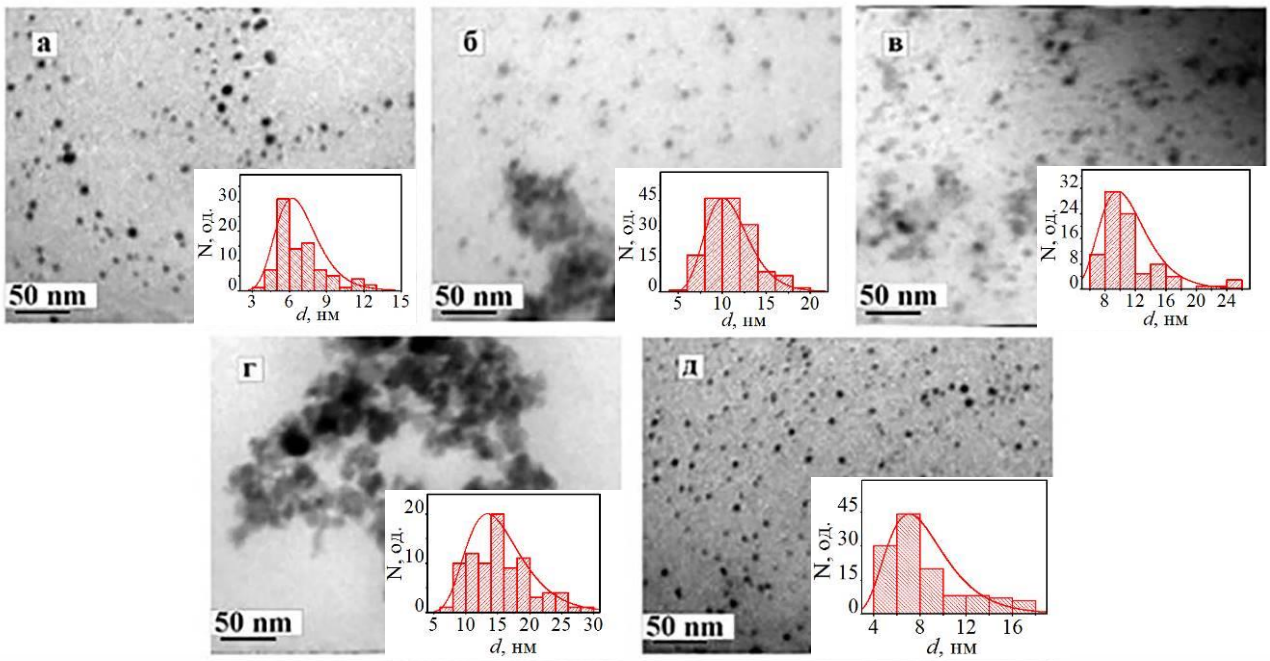


Рисунок 3.19. – ПЕМ зображення наночастинок, синтезованих різними методами: (а) Fe1; (б) Fe2; (в) Fe3; (г) Fe4; (д) Fe5. Вставки: діаграми розподілу наночастинок за розмірами.

Таблиця 3.4 Середні розміри наночастинок Fe_3O_4 синтезованих різними методами.

Зразок	Fe1	Fe2	Fe3	Fe4	Fe5
d_{TEM}, нм	6.9±1.9	11.0 ±3.2	11.2±4.07	15.6±4.8	8.5±3.3

На рис. 3.20 показано результати РФА наночастинок синтезованих різними методами. Як видно з представлених рентгенограм, отримані наночастинки

мають кубічну кристалічну структуру типу шпінелі (JCPDS Card Number 19-0629 [422]). Проте на деяких рентгенограмах, зокрема зразків Fe3, Fe4 та Fe5 проявляються додаткові дифракційні піки (позначені зірочкою), що належать кристалічній структурі гетиту FeOOH [422].

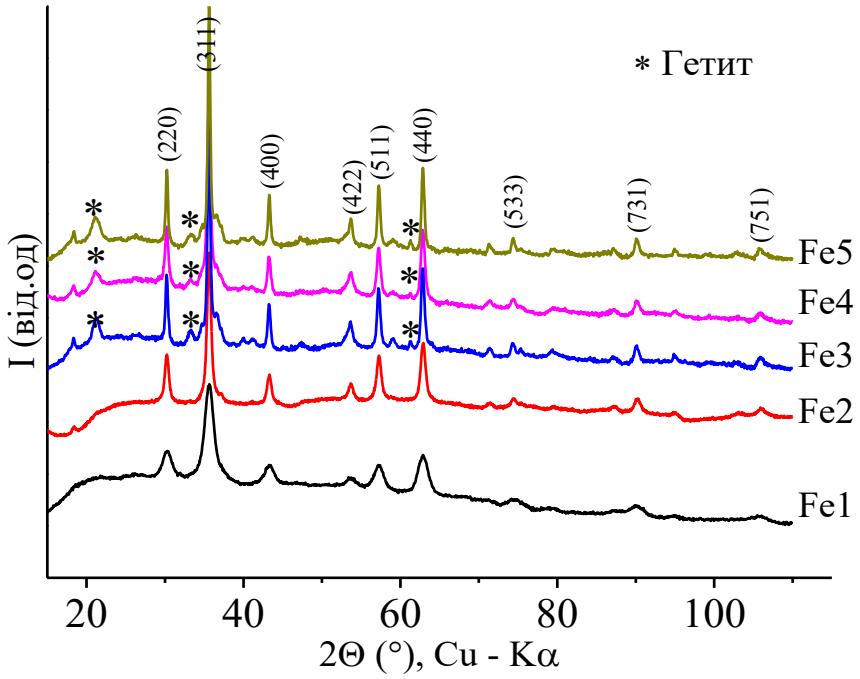


Рисунок 3.20. – Рентгенограми наночастинок Fe_3O_4 синтезованих різними методами.

Для встановлення кристалічного стану іонів заліза в синтезованих наночастинках Fe_3O_4, було проведено їх мессбауерівські дослідження. Результати мессбауерівських досліджень при температурах 25°C та -195°C для зразків Fe1 Fe2, Fe3, Fe4 та Fe5 синтезованих різними методами приведено на рис. 3.21. Для зразку Fe1 на спектрі при температурі 300 К проявляється синглет із шириною лінії близько 1.86 мм/с, (рис.3.21, Fe1), при цьому середній розмір наночастинок становить близько 7 нм (див. табл.3.4), що вказує на суперпарамагнітні властивості цих наночастинок. Як відомо однодоменні наночастинки можуть проявляти суперпарамагнітні властивості, оскільки максимальні розміри для однодоменних та суперпарамагнітних наночастинок Fe_3O_4 є відповідно ~80 нм та ~28 нм [423]. Мессбауерівські спектри при -195°C для зразку Fe1 є суперпозицією двох секстетів магнітних компонент магнетиту та маггеміту (відносна площа

спектру, S = 90%). Слід зазначити, що на спектрах при обох температурах проявляється квадрупольна компонента (ізомерний зсув δ=1.3 мм/с, S = 9%) магнітної структури $FeSO_4$, яка, зокрема, не була виявлена за допомогою РФА (рис. 3.20). Поява залишків двовалентного сульфату заліза, що використовувався як вихідний реагент, пов'язане з його низькою розчинністю в спиртових розчинах та відповідно поганим відмиванням наночастинок.

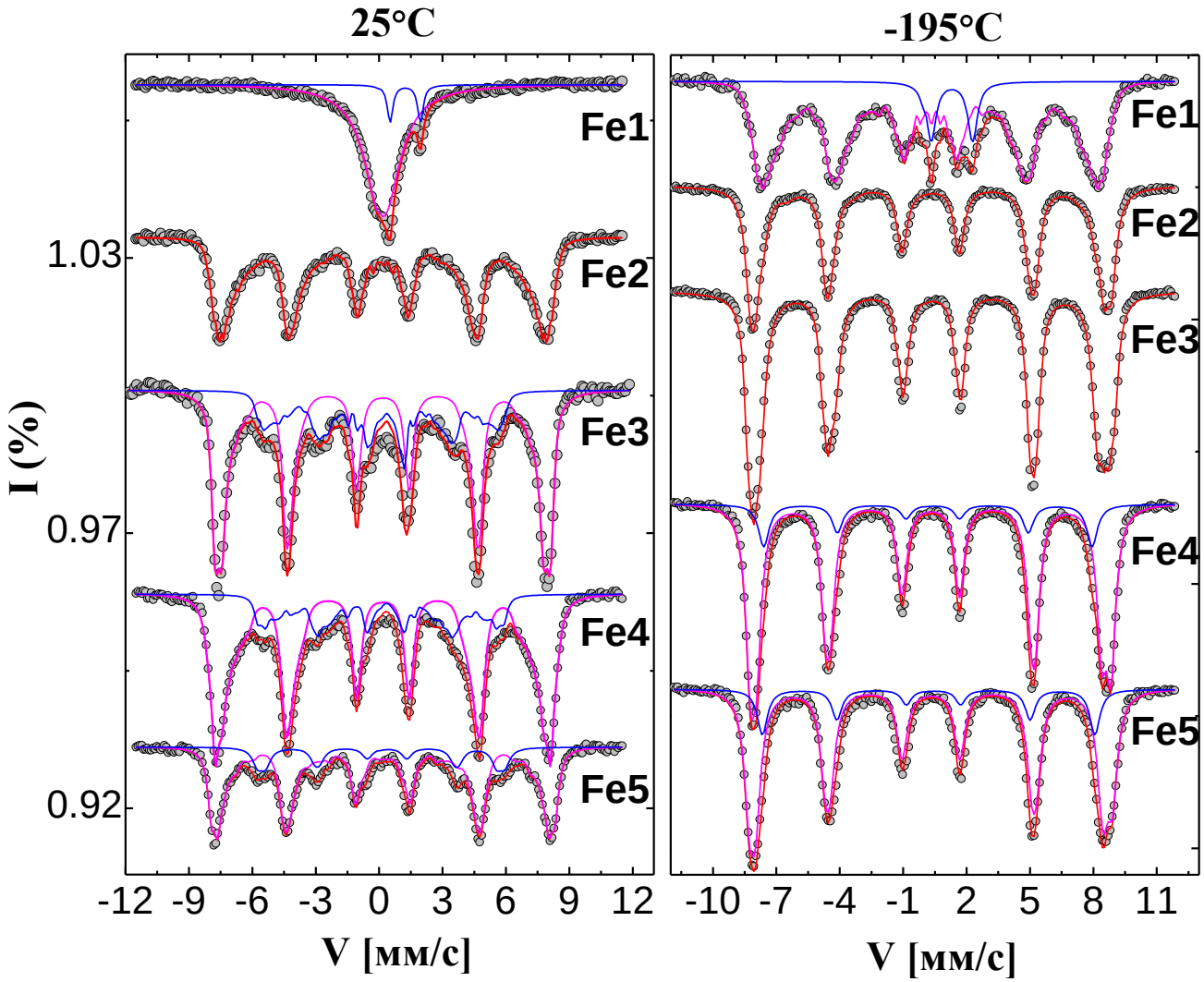


Рисунок 3.21. – Мессбауерівські дослідження наночастинок Fe_3O_4 синтезованого різними методами.

Мессбауерівський спектр для зразку Fe2 при 25°C представлений феримагнітними секстетами, що вказує на упорядкування магнітної фази (рис. 3.21, Fe2). Відповідно до літератури [424] поява феримагнітного секстету також може бути зумовлено взаємодією між частинками (агломерацією), яку можна

спостерігати на мікрофотографіях (рис. 3.19). Розміри наночастинок Fe2 досягають значення 11 нм (див. табл. 3.4), що може свідчити про однодоменні та суперпарамагнітні властивості [425]. Мессбауерівські дослідження наночастинок Fe2 показали, що при кріохімічному синтезі відбувається утворення додаткової магнітної фази гетиту FeOOH (близько 6%), що не була виявлена за допомогою РФА (рис. 3.20).

На спектрах для зразків Fe3, Fe4 та Fe5 синтезованих із мікроемульсій при 300 К (рис. 3.21, Fe3, Fe4, Fe5) проявляються феримагнітні секстети, а також додаткові лінії фази гетиту із квадрупольним розщепленням Δ = -0.23 мм/с, що відповідає відносному вмісту гетиту S = 18%, 15% і 33% для Fe3, Fe4 та Fe5 відповідно. Розраховані середні розміри наночастинок зразків Fe3, Fe4 та Fe5 коливаються від 8 до 15 нм, що вказує на те що вони є однодоменними та можуть проявляти суперпарамагнітні властивості [423]. Таким чином, можна зазначити, що наночастинки синтезовані в мікроемульсіях при різних умовах мають структуру магнетиту із домішками гетиту, що підтверджується проведеними дослідженнями (рис. 3.21).

3.2.4. Магнітні характеристики наночастинок Fe_3O_4 синтезованих різними методами

Дослідження магнітних властивостей для наночастинок синтезованих різними методами були проведені при температурах -263°C та 25°C. Залежності намагніченності наночастинок від прикладеного зовнішнього магнітного поля приведені на рис. 3.22. У випадку обох температур намагніченість у великих полях прямує до насичення. Визначені магнітні характеристики зведено в табл. 3.5. Як показали результати досліджень синтезовані наночастинки характеризуються відсутністю гістерезису намагнічування при обох температурах (див. вставка рис. 3.22), та мають низьку коерцитивну силу (<2.5 кА/м).

Намагніченість насичення для наночастинки Fe2, Fe3, Fe4 та Fe5 становить в середньому 50–60 $Ам^2/кг$, що в 1.5–2 рази менше ніж для об’ємного зразку Fe_3O_4

$M_s^{Fe3O4\ обємн}$ ≈ 96.4 Ам^2/кг [426] та узгоджується із даними для однодоменних та суперпарамагнітних наночастинок Fe_3O_4 і γ-Fe_2O_3 [427]. Для наночастинок Fe1 намагніченість насичення є найменшою ($M_{75\ kOe}^{Fe3O4}$≈ 47 Ам^2/кг,), що очевидно пов'язано з тим, що суттєвий вклад в намагніченість вносить саме поверхневий шар магнітної частинки, який зазвичай є повністю або частково магнітно розупорядкованим [397]. В той же час як показали мессбауерівські дослідження саме зразок Fe1 має незначну кількість домішки $FeSO_4$ яка може впливати на величину намагніченості.

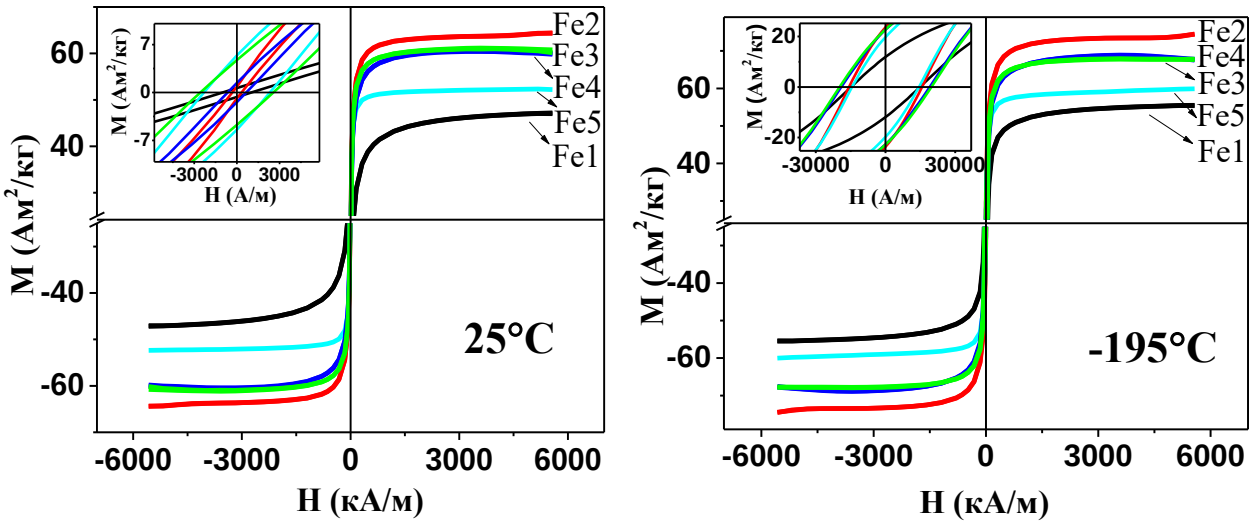


Рисунок 3.22. – Залежності намагніченості *M* від зовнішнього магнітного поля *H* при температурах 25°C та -195°C для наночастинок Fe_3O_4 синтезованих різними методами.

Експериментальні дані апроксимовані за допомогою функції Ланжевена (3.4) представлено на рис. 3.23. Представлені криві добре узгоджуються із рівнянням Ланжевена, що може вказувати на суперпарамагнітні властивості наночастинок.

На рис. 3.24 представлені температурні залежності магнітного моменту синтезованих наночастинок виміряних в полі $H_{вимір}$ = 1.6 кА/м після охолодження в нульовому магнітному полі (ZFC) і в полі $H = H_{вимір}$ (FC).

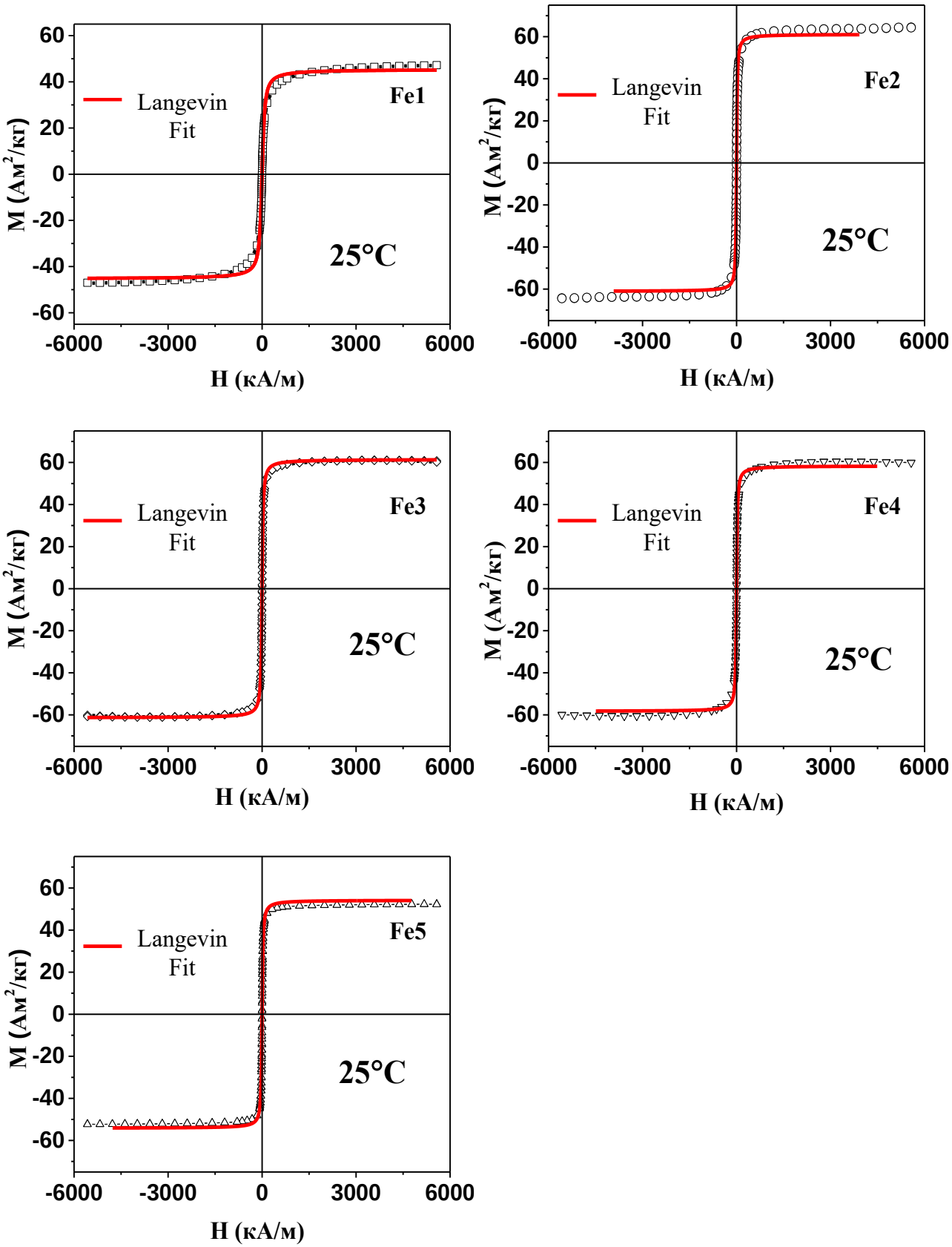


Рисунок 3.23. – Експериментальні залежності $M(H)$, отримані при T = 25°C (символи) та результати їх апроксимації функцією Ланжевена (червоні лінії).

Для магнітних наночастинок Fe1 криві $M_{FC}(T)$ і $M_{ZFC}(T)$ співпадають при високих температурах (>120°C), проте, починають розходитись в області низьких температур (нижче кімнатної температури) і характеризуються максимумом при температурі блокування T_B = -180°C [428]. Нижче цієї температури криві $M_{FC}(T)$ і $M_{ZFC}(T)$ розходяться. Для зразку Fe1 кривизна кривих $M_{ZFC}(T)$ і $M_{FC}(T)$ є додатною ($dM/dT > 0$) поблизу кімнатної температури. Додатна кривизна температурних залежностей намагніченості, а також проявлення температури блокування нижче кімнатної температури може свідчити про наявність суперпарамагнітного впорядкування [404].

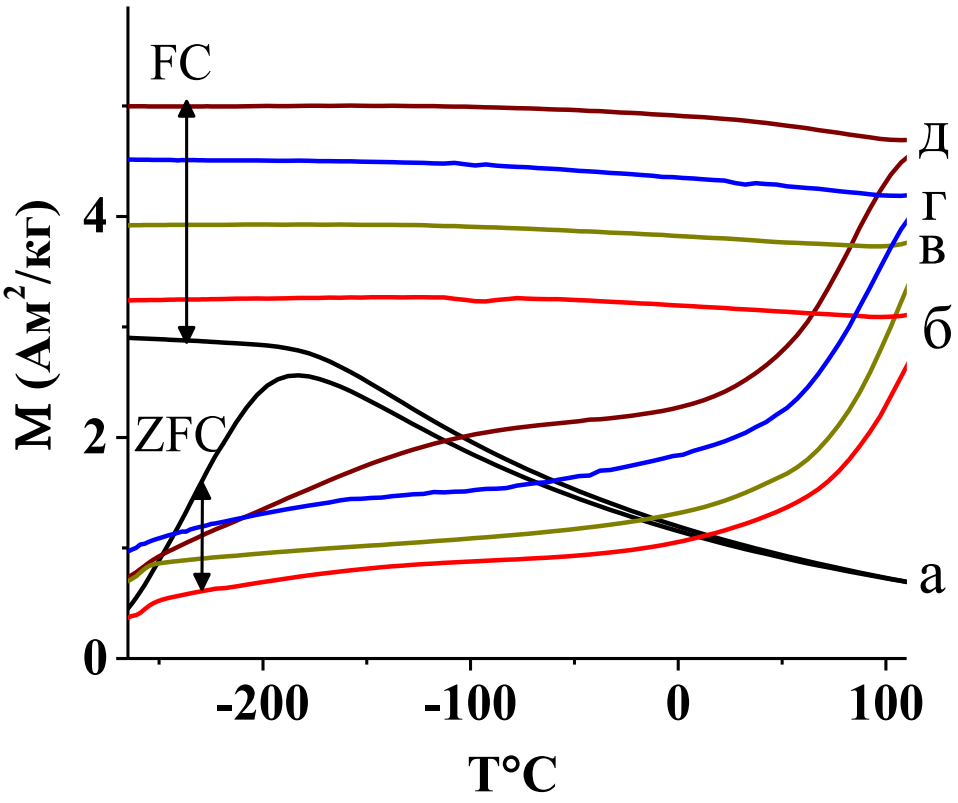


Рисунок 3.24. – Залежність намагніченості насичення M_{ZFC} і M_{FC} від температури для наночастинок Fe_3O_4 синтезованих при різних умовах: а – Fe1; б – Fe2; в – Fe3; г – Fe4; д – Fe5.

Для наночастинок Fe2, Fe3, Fe4 та Fe5 криві ZFC-FC характеризуються зміщенням температури блокування (T_B) в область вищих температур, що повязано зі збільшенням їх розмірів, та узгоджується із літературою [476]. T_B змінюється від -170 до 120 °C при збільшені розмірів наночастинок від 8 до 15 нм.

Така поведінка магнітних властивостей може бути пов'язана із збільшенням магнітокристалічної енергії при збільшені об'єму частинок [476,429].

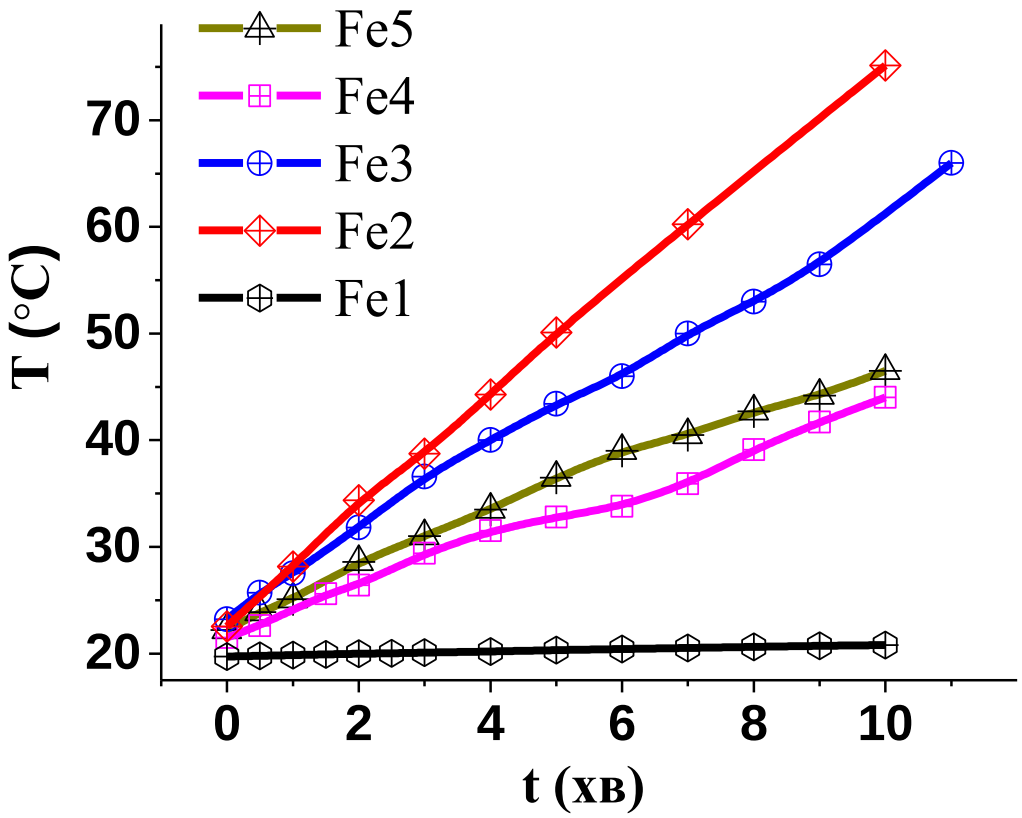


Рисунок 3.25. – Залежності температури нагрівання магнітних рідин від часу дії АС-поля. Магнітні рідини були приготовлені на основі наночастинок Fe_3O_4 синтезованих різними методами.

На рис. 3.25 приведено залежності температури нагрівання (T) магнітних рідин від часу (τ) дії зовнішнього змінного магнітного поля. Магнітні рідини були приготовлені на основі наночастинок Fe1, Fe2, Fe3, Fe4 та Fe5, концентрація наночастинок становила 50 мг/мл. Вимірювання були проведені у відповідності до методики описаній в роботах [430, 431], криві ΔT/Δτ (рис. 3.22) були використанні для розрахунків величини SLP, а отримані значення зведені в табл. 3.5.

Встановлено, що при дії змінного магнітного поля, магнітна рідина на основі наночастинок Fe1 характеризується низькою швидкістю нагрівання і має низьке значення SLP (~ 0.19 Вт/г).

Таблиця 3.5 Властивості наночастинок Fe_3O_4 синтезованих різними методами.

Зразок	d_{TEM}, нм	H_c, А/м		M_s, Ам^2/кг		T_b, °C	SLP, Вт/г$_{(Fe3O4)}$
		25°C	-265°C	25°C	-265°C		
Fe1	6.9±1.9	955	14800	47.0	55.3	-180	0.19
Fe2	11.0 ±3.2	318	15760	64.4	74.4	120	33.80
Fe3	11.2±4.07	2550	19660	60.1	67.8	120	25.8
Fe4	15.6±4.8	636	18900	59.8	67.5	120	19.74
Fe5	8.5±3.3	2300	14400	52.2	59.9	120	16.10

d_{TEM} – середній розмір наночастинок отриманого із ТЕМ; SLP – питомі втрати енергії; M_s – намагніченість насичення; T_b – температура блокування; H_c – коерцитивна сила.

Значення SLP для магнітних рідин на основі наночастинок Fe2, Fe3, Fe4 та Fe5 є значно вищі ніж зразок Fe1. Підвищення магнітних втрат може бути пов'язано зі збільшенням розмірів наночастинок від 6 до 15 нм, та відповідно збільшенням магнітокристалічної анізотропії, що вносить суттєвий вклад в механізми магнітних втрат [432, 433]. Таким чином проведені дослідження показали, що використовуючи різні методи синтезу можна впливати на розміри наночастинок та їх властивості. Проте основним недоліком для наночастинок зі структурою шпінелі зокрема і Fe_3O_4 є їх висока температура Кюрі (585°C), яка не дозволяє контролювати їх нагрів.

3.3. Дослідження характеристик твердих розчинів AFe_2O_4 синтезованих методом осадження з водного розчину

Як показали результати проведених досліджень, представлених в роботах [434, 435] для твердих розчинів $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ зі збільшенням ступеня заміщення іонів Ni на іони Zn може відбуватись зменшення температури Кюрі аж до кімнатних температур. Тому використовуючи метод синтезу осадження з водного

розчину було розроблено методику послідовного осадження та проведено синтез відповідних наночастинок.

Встановлено, що коефіцієнт фільтрації осадів одержаних при послідовному осадженні залежить від співвідношення нікелю та цинку. Так середній коефіцієнт фільтрації для фериту складу $Ni_{0,75}Zn_{0,25}Fe_2O_4$ становив $1,9*10^{-5}$ см/с

Враховуючи значний влив іонів натрію на електрофізичні властивості феримагнітних матеріалів у НВЧ діапазоні було проведено визначення іонів натрію в відмивних водах після промивки гідрооксидних порошків різним об'ємом води 100л/кг, 150 л/кг, 200 л/кг результати досліджень представлені в таблиці 3.6.

Таблиця 3.6. Вміст іонів натрію в промивних водах.

Склад	Після промивки 100 л/кг H_2O мг/л	Після промивки 150 л/кг H_2O мг/л	Після промивки 200 л/кг H_2O мг/л
$Ni_{0,75}Zn_{0,25}Fe_2O_4$	1,15	<0,31	<0,00
$Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$	2.22	0,18	<0,00
$Ni_{0,25}Zn_{0,75}Fe_2O_4$	0,4	0,14	<0.10
$NiFe_2O_4$	0,09	0,04	<0,00
$ZnFe_2O_4$	22,7	0,84	0,09

Як показали результати досліджень найкращі показники по відмиванню іонів натрію спостерігаються після пропускання через осад води в об'ємі 200 л/кг, що зокрема також залежить і від коефіцієнта фільтрації осадів.

Висушені осади прожарювали у муфельній печі з блоком автоматичного програмного керування в атмосфері повітря при температурах 500°С, 600°С, 650°С, 700°С, та 800°С та досліджували особливості фазових перетворювань (рентгенофазовий аналіз), які мали місце при синтезі методом осадження.

Результати рентгенофазового аналізу показали, що всі синтезовані зразки проявляють однофазну структуру вже при 500°С (рис. 3.26.). На основі цих даних можна зробити висновок про одностадійність утворення фаз феритів.

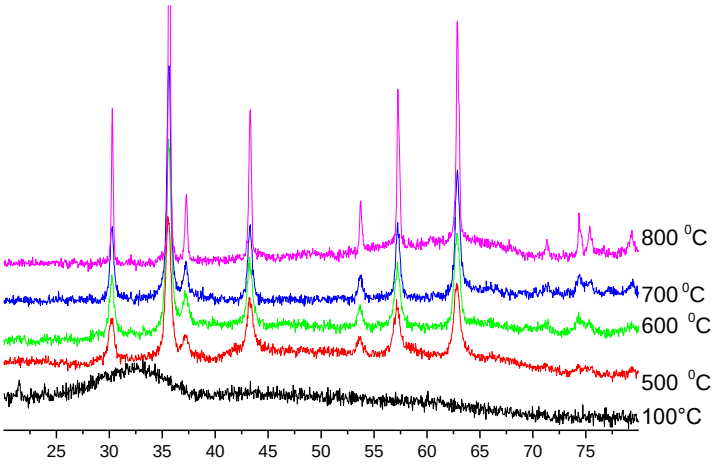


Рисунок. 3.26. Рентгенограми феритових порошків складу $NiFe_2O_4$, одержаних методом осадження із розчинів після різної температури термообробки.

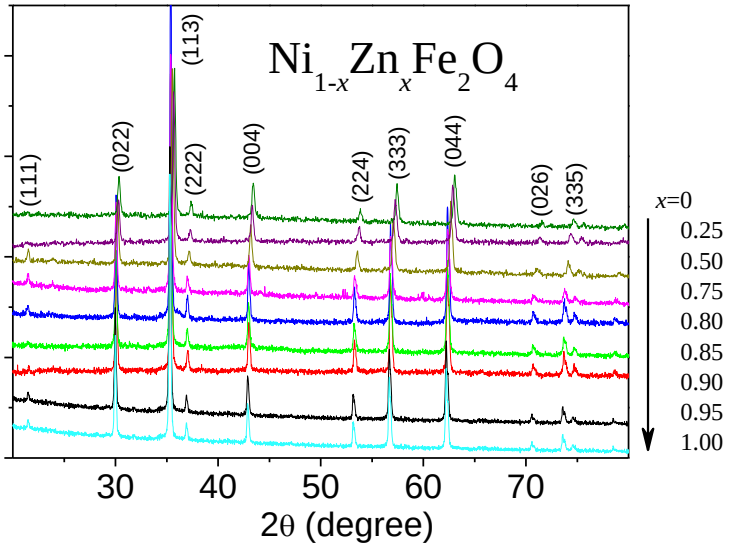


Рисунок. 3.27. Рентгенограми феритових порошків складу $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, одержаних методом осадження із розчинів після термообробки при температурі 800°C.

На рис. 3.27 показані рентгенограми для синтезованих після термообробки при 800°C нанопорошків $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$. З даних РФА випливає, що всі зразки кристалічні, однофазні та мають кубічну шпінельну структуру з просторовою групою *Fd-3m*. Параметри решітки, обчислені методом Рітвельда, зведені в таблицю 3.7.

Як видно з даних таблиці 3.7., параметр кристалічної гратки збільшується зі зростанням вмісту Zn. Така поведінка узгоджується з даними, отриманими як для об'ємних нікель-цинкових феритів, так і для наночастинок $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, синтезованих шляхом осадження із водних розчинів [436], та вказує на ізоморфне заміщення менших іонів Ni^{2+} більшими іонами Zn^{2+}

Середній розмір кристалітів та коефіцієнт напруженості ε, розраховані за методом Вільямсона-Холла, знаходяться в межах (35 ÷ 71) нм та (0,62 ÷ 1,20)×10^{-3} відповідно. Як функція від x, обидві величини демонструють максимум біля x=0,75.

Таблиця 3.7 Параметри кристалографічної гратки *a*, середній розмір кристалітів D_{XRD} та коефіцієнт напруженості ε, для досліджуваних наночастинок $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$. R_b - коефіцієнт Брегга, а R_f - коефіцієнт форми відповідності [437].

x	0	0.25	0.50	0.75	0.80	0.85	0.90	0.95	1.00
a, Å	8.387	8.401	8.397	8.412	8.416	8.424	8.474	8.476	8.483
D_{XRD}, nm	35	44	47	63	71	58	52	66	66
ε, ×10^{-3}	0.62	0.79	0.81	1.20	1.17	0.98	0.76	0.96	0.96
R_f	6.5	4.4	5.2	4.7	5.3	5.1	5.1	4.7	4.73
R_{Bragg}	3.7	3.8	3.5	3.1	3.2	2.9	4.2	8.7	4.1

На рис. 3.28 представлено результати електронної просвічуючої мікроскопії частинок синтезованих методом осадження із розчинів і прожарених температурі 700°C. Як видно, синтезовані частинки характеризуються неправильною формою (близькою до сферичної).

Використовуючи результати досліджень електронної мікроскопії було розраховано розподіл частинок за розмірами (рис. 3.29) та визначено середні розміри наночастинок які в залежності від хімічного складу фериту ($Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ де x – 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) коливаються в межах від 15 до 35 нм.

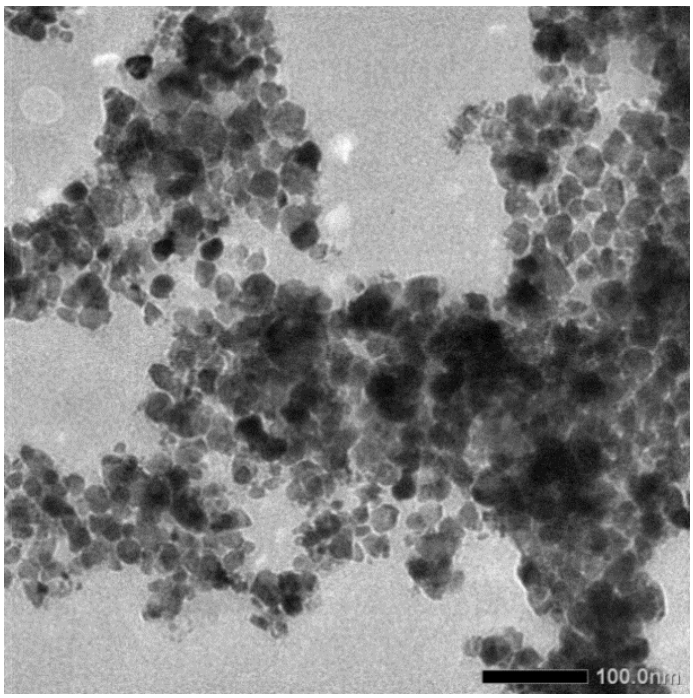


Рисунок. 3.28. Мікрофотографії частинок складу $NiFe_2O_4$, одержаних методом осадження із розчинів після термообробки при температурі 700°C.

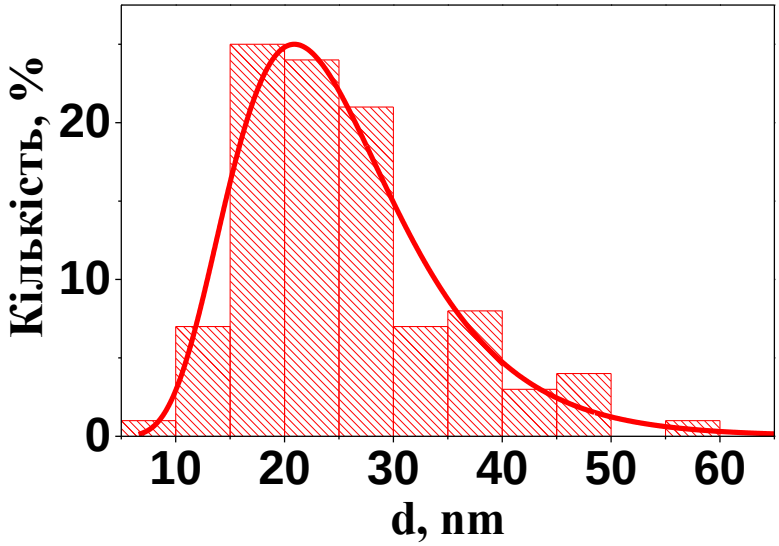


Рисунок. 3.29. Розподіл частинок складу $NiFe_2O_4$ за розмірами синтезованих методом осадження із розчинів після термообробки при температурі 700°C.

Для дослідження характеристики магнітної поведінки синтезованих наночастинок вимірювали криві намагніченості від величини магнітного поля при різних температурах в діапазоні від -133 до 87°C для кожного зразка. Польові залежності масової намагніченості (M) для репрезентативних зразків із концентраційних областей із меншим (x = 0,25) та підвищеним (x = 0,80) вмістом

цинку наведені на рис. 3.30 (а) та 3.30 (б) відповідно. Для зразків в області, де x ≤ 0,5, всі криві мають тенденцію до насичення, коли $\mu_0 H$ перевищує 300 мТ. Підвищення температури майже не впливає на характер кривих; вона змінює лише значення намагніченості насичення M_s. Значення M_s визначалися лінійною екстраполяцією областей високого поля залежностей $M(\mu_0 H)$ до осі ординат, як показано пунктирною лінією на рис. 3.30 (а). При зміні температури від -133 до 87°C, M_s зменшується з 35 до 32 Ам^2/кг (зниження ~ 8%) для зразка з x = 0 і з 72 до 60 Ам^2/кг (зниження ~ 17%) при x = 0,25 . Про подібні тенденції було також зазначено в роботах [438, 439, 440]. Така поведінка передбачає, що T_C для магнітних наночастинок в цьому діапазоні концентрацій значно вище, ніж кімнатна температура, і тому зміни температури нижче і навколо кімнатної температури мають лише незначний вплив на магнітні характеристики зразків.

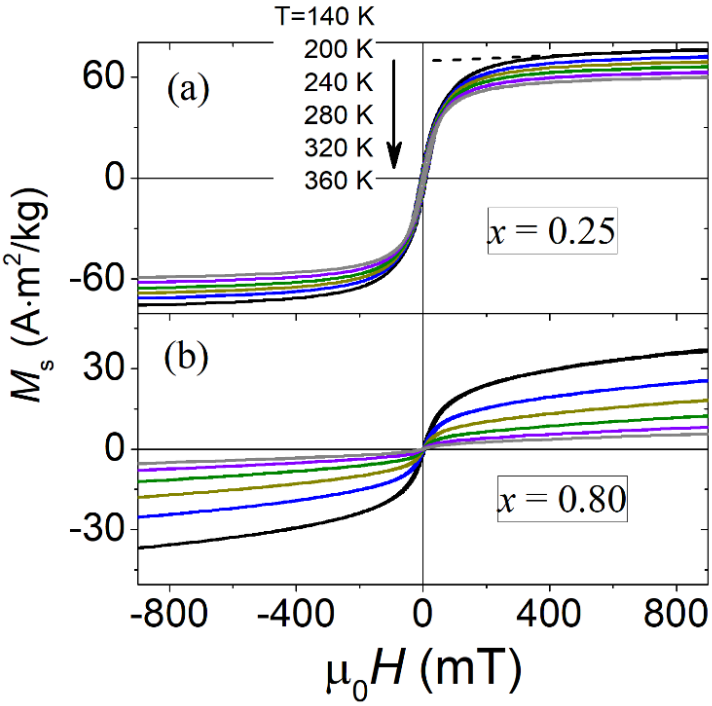


Рисунок 3.30. Польові залежності масової намагніченості для наночастинок $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ з x = 0,25 (a) та 0,80 (b). Пунктирна лінія на малюнку (a) ілюструє метод визначення спонтанного намагнічування при певній температурі.

Для зразків з більш високим вмістом цинку (x> 0,5) спостерігається інша поведінка. У межах магнітних полів, що використовуються для вимірювань,

залежність M від $\mu_0 H$ насичення не відбувається навіть при низьких температурах. Значення намагніченості насичення менші, ніж характерні для зразків з x ≤ 0,5, і вони швидко спадають в міру підвищення температури. Зі зміною температури від -133 до 87°C, Ms падає з 40 до 13 Ам^2/кг (зменшення ~ 68%) для зразка з x = 0,75 і з 4 до 1,4 Ам^2/кг (зменшення ~ 65%) для x = 0,25. Для найвищої температури, що використовувалась в дослідженні (T = 87°C), залежність $M(\mu_0 H)$ близька до лінійних, що означає, що температура переходу в парамагнітний стан близька до кімнатної. Подібні концентраційні залежності намагніченості насичення та температури Кюрі були також отримані для Zn заміщених феритів шпінелей в області концентрацій, де x перевищує 0,5 [441, 442,443].

Для кращого розуміння поведінки нікель-цинкових наноферитів, що досліджуються, температурні та концентраційні залежності спонтанного намагнічування (Ms) були проаналізовані більш детально.

На рис. 3.31 представлені концентраційні залежності спонтанного намагнічування при -133 і 27°C. Немонотонний характер залежностей Ms (x) означає, що процес заміщення супроводжується процесами перерозподілу іонів катіонної підгратки між різними кристалографічними позиціями шпінельної структури [441, 442, 444].

Об'ємний $NiFe_2O_4$ - це добре відома зворотна шпінель з іонами Ni^{2+} у вузлах B і іонами Fe^{3+}, рівномірно розподіленими між вузлами A і B, де A і B позначають в тетраедричних і октаедричних ділянки структури шпінелі відповідно [444, 445]. Морр і Ханеда показали, що $NiFe_2O_4$ в ультратонкій формі демонструє неколінеарну спінову структуру і що магнітний момент при низьких температурах значно нижче, ніж значення для масивного матеріалу [446]. Вони запропонували модель, в якій частинка складається з ядра з колінеарним розташуванням спинив і поверхневого шару з магнітним моментом, нахиленим до напрямку намагнічування ядра. Наші результати узгоджуються з цією картиною: Ms наночастинок $NiFe_2O_4$ (35 А·м^2/кг) набагато менше, ніж у масивного зразка (56 А·м^2/кг).

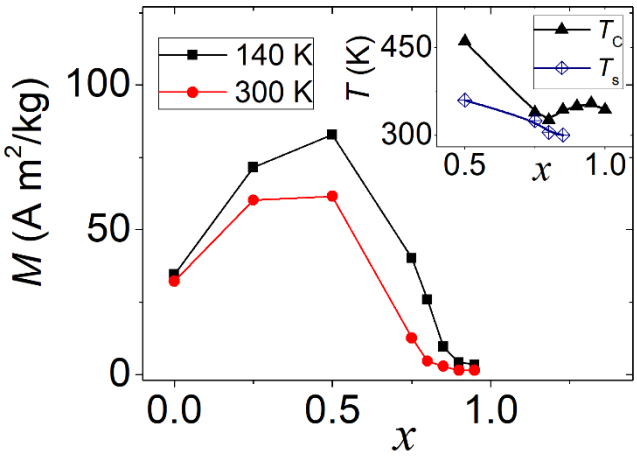


Рисунок 3.31. Залежності масової намагніченості від вмісту цинку для наночастинок $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$. На вкладі показані концентраційні залежності температури Кюрі (T_C, трикутники) та максимальної температури нагрівання зразка під дією змінного магнітного поля (Ts, ромб).

Об'ємний $ZnFe_2O_4$ має нормальну структуру шпінелі, в якій всі іони Zn^{2+} займають тетраедричних позиції (А-позиції), а все іони Fe^{3+} - октаедричні позиції (В-позиції). При кімнатній температурі ферит цинку є парамагнітним, і перехід в магнітовпорядкований (антиферомагнітний) стан відбувається тільки при температурах близько 9,5 К [447]. Магнітні властивості істотно змінюються при зменшенні розміру частинок до декількох десятків нанометрів: в цьому масштабі відбувається катіонна інверсія, тобто частина іонів цинку займає позиції В, а частина іонів заліза - позиції А [447, 448]. Таким чином, відбувається трансформація структури від нормальної шпінелі до змішаної, що порушує баланс в системі конкуруючих магнітних взаємодій і, як правило, призводить до виникнення спонтанної намагніченості. Ступінь інверсії катіонів залежить від ряду факторів, у тому числі від розміру частинок [449]. Внесок приповерхневої області, яка зазвичай характеризується неколінеарним магнітним упорядкуванням, також залежить від розміру частинок [448, 450, 451].

Як видно з рис. 3.31, заміна Ni на Zn спочатку приводить до збільшення спонтанної намагніченості, за яким слідує швидке зменшення, коли x перевищує 0,75. Коли x перетинає 0,85, спонтанна намагніченість вирівнюється при

Ms ≈ 2 A·m^2/кг. Аналогічні тенденції спостерігались авторами в роботах [442, 448] і приписувались неповному впорядкуванню іонів Ni^{2+} і Fe^{3+} між октаедричні і тетраедричними позиціями в шпінелі.

На вставці до рис. 3.31. показана концентраційна залежність температури Кюрі T_C, кількісно визначена за допомогою лінійної екстраполяції високотемпературної частини залежності Ms (T) по осі абсцис. Як видно з рисунка коли значення x перетинає 0,5, температура Кюрі швидко падає і стабілізується на рівні близько 340 К.

Для отримання характеристик нагріву синтезованих наночастинок під дією змінного магнітного поля була досліджена залежність тепловиділення від часу в умовах з фіксованою амплітудою $\mu_0 H_{max}$ = 10 мТл і частотою f = 300 кГц.

Графіки залежності температури нагріву магнітної рідини на основі синтезованих наночастинок від часу перебування в зовнішньому змінному магнітному полі показані на рис. 3.32. Для зразків з x 0,5 T_{fluid} швидко зростає і менш ніж за 1 хв наближається до температури кипіння рідини. Це робить неможливим точне визначення температури, при якій T_{fluid} досягає насичення. Більш того, як випливає з даних роботи [452], точність калориметричних вимірів погіршується в області точки кипіння рідини, і результати вимірювань стають недостовірними. З цієї причини подальший аналіз буде в основному зосереджений на зразках з більш високим вмістом цинку (x> 0,5), і в деяких випадках дані для зразка з x = 0,5 будуть представлені для довідки.

На вставці рис. 3.32 представлені значення питомої потужності втрат в залежності від вмісту Zn. Примітно, що характер залежностей SLP від x корелює з характером залежностей Ms від x (див. Рис. 3.31): зразки з високою намагніченістю демонструють високі значення SLP і навпаки. Слід зазначити, що зразки з x> 0,85 показують нехтовно малі значення SLP.

В зв’язку з залежністю SLP від параметрів, що не залежать від властивостей наночастинок, таких як амплітуда і частота змінного магнітного поля, порівняння заявлених значень SLP не дає суттєвої інформації про ефективність нагріву магнітних наночастинок. Саме тому рядом авторів [452] було запропоновано

визначати параметр потужності власних втрат (ILP), що визначається за формулою 3.7.

$$\mathrm{ILP} = \frac{\mathrm{SLP}}{f \cdot H_{\max}^2} \tag{3.7}$$

Вважається, що визначення параметра ILP розглядає втрати намагнічування як частотно-незалежні, дозволяючи пряме порівняння можливостей нагріву частинок незалежно від прикладеного значення напруженості і частоти змінного поля. Хоча цьому наближенню не завжди задовольняють частинки в суспензіях [453], проте цей параметр дозволяє більш точно охарактеризувати ефективність нагріву магнітних наночастинок..

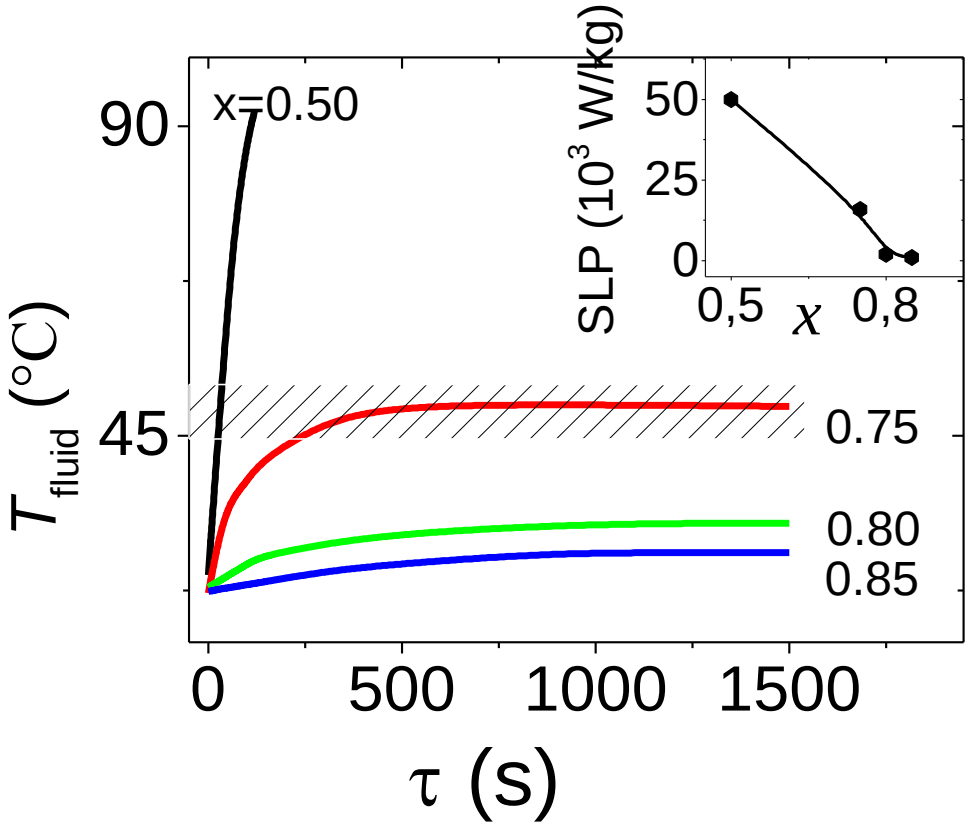


Рисунок 3.32. Температура нагрівання магнітної рідини T_{fluid} на основі наночастинок $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ залежно від часу нагрівання. Температурна область, яка підходить для лікування гіпертермії, заштрихована. Вставка показує концентраційну залежність значень SLP для зразків з $x \geq 0{,}5$.

У нашому випадку ILP становить 1,25 і 0,75 нГн·м^2/кг для зразків з x = 0,50 і 0,75 відповідно. Для зразків з x ≥ 0,8 значення ILP є значно менші <0,2 нГм^2/кг, проте наведені в літературі значення ILP, для різних магнітних наночастинок фериту шпінелі, знаходяться в діапазоні від 0,5 до 3 нГн·м^2/кг [454, 455]. З аналізу цих даних випливає, що в нашому випадку необхідні подальші роботи для підвищення ефективності нагріву магнітних наночастинок $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, особливо з вмістом Zn близько 0,75.

Заштрихована область на рис. 3.32 показує температурний діапазон, відповідний для використання наночастинок в гипертермії. Видно, що магнітні наночастинки з x = 0,75 відображають значення Ts в цій області і, таким чином, є перспективними медіаторами тепла для саморегулюючої магнітної наногіпертермії.

3.4. Висновки до розділу 3

Синтезовано наночастинки AFe_2O_4 (A = Mn, Co, Ni, Zn) методом осадження із розчину діетиленгліколю. Встановлено, що визначальними в направленому синтезі є процеси комплексоутворення, що дозвоє отримати слабкоагломеровані наночастинки з розмірами 2–8 нм та вузьким розподіленням по розмірах. Рентгеноструктурні дослідження показали, що отримані наночастинки вже при температурі синтезу 200°C є кристалічними, однофазними та мають структуру типу шпінелі.

За допомогою магнітних досліджень в широкому температурному інтервалі визначено, що наночастинки характеризуються суперпарамагнітними властивостями в області кімнатних температур. Аналізуючи магнітні втрати, встановлено, що синтезовані із розчину діетиленгліколю, кристалічні наночастинки слабко нагріваються в зовнішньому змінному магнітному полі і, відповідно, проявляють низькі значення питомих втрат енергії (SLP) (0.03–1.5 Вт/г).

Використовуючи різні методи синтезу (осадженням із розчину діетиленгліколю, кріохімічний синтез та осадженням із мікроемульсій)

синтезовано наночастинки Fe_3O_4. Показано, що, в залежності від вибору методу синтезу, можна одержати наночастинки розмірами від 5 до 15 нм з невеликим розподілом по розмірам, які є слабкоагломерованими та кристалічними.

Встановлено, що в залежності від вибору методу синтезу (осадження із розчину діетиленгліколю, кріохімічний синтез, або осадження із мікроемульсій) можна одержати наночастинки Fe_3O_4, які характеризуються температурою блокування від 90 до 400 К із низькою коерцитивною силою (0.3–8 кА/м) та намагніченістю насичення 40–60 $Ам^2/кг$, що характерно для суперпарамагнетиків. Проведені дослідження питомих втрат енергії які показали, що, в залежності від вибору методу синтезу, отримуються наночастинки, що характеризуються значеннями SLP від 0.2 до 34 Вт/г.

Проведено синтез серії наночастинок $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, зі структурою шпінелі, методом осадження з водного розчину. Показано, що для частинок синтезованих даним методом утворення кристалічної структури відбувається лише після високотемпературної термообробки. Визначено магнітні властивості синтезованих наночастинок та їх температуру Кюрі. Показано, що такі наночастинки проявляють високі значення питомих втрат потужності.

РОЗДІЛ 4. ВЛАСТИВОСТІ ФЕРОМАГНІТНИХ МАНГАНІТІВ ЛАНТАНУ ЗІ СТРУКТУРОЮ ПЕРОВСЬКІТУ

4.1. Вплив методів синтезу на фізико-хімічні властивості наночастинок ($La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$)

З метою встановлення оптимального методу синтезу наночастинок $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$ які б за своїми фізико-хімічними властивостями задовольняли вимогам їх застосування як в техніці так і в медицині було використано різні методи синтезу, які дозволили би отримати слабкоагломеровані наночастинки. Також необхідно було вияснити як метод синтезу впливає на властивості синтезованих наночастинок.

4.1.1 Золь-гель синтез наночастинок та їх структурні властивості

Синтез феромагнітних матеріалів на основі заміщених манганітів лантану $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ проводили золь-гель методом. Як вихідні реагенти при золь-гель синтезі використовували водорозчинні солі металів $La(NO_3)_3$, $Sr(NO_3)_2$, $Mn(NO_3)_2$. Необхідні, попередньо розраховані мольні кількості реагентів розчиняли в бідистильованій воді і додавали до них гелеутворюючі добавки: лимонну кислоту та етиленгліколь. Синтез проводили у відповідності до схеми, представленої на рис. 4.1.

Молярне співвідношення солей та лимонної кислоти становило 1:10. Після повного розчинення CA до реакційної суміші додавали EG з розрахунку CA/EG = 1/4. Отриману суміш нагрівали при постійному перемішуванні за температури 80°C. При цьому відбувалась реакція поліестерифікації між CA та EG з утворенням полімерного гелю. На наступному етапі до утвореного гелю додавали водний розчин аміаку для створення лужного середовища (pH близько 9). Реакційну суміш нагрівали до температури близько 200°C до утворення золю який піддавали піролізу при температурі 200 – 250°C та одержували аморфний порошок. Для одержання однофазних кристалічних наночастинок відповідного

складу, синтезовані аморфні прекурсори піддавали термообробці при температурі 500 – 1000°C впродовж 2 год.

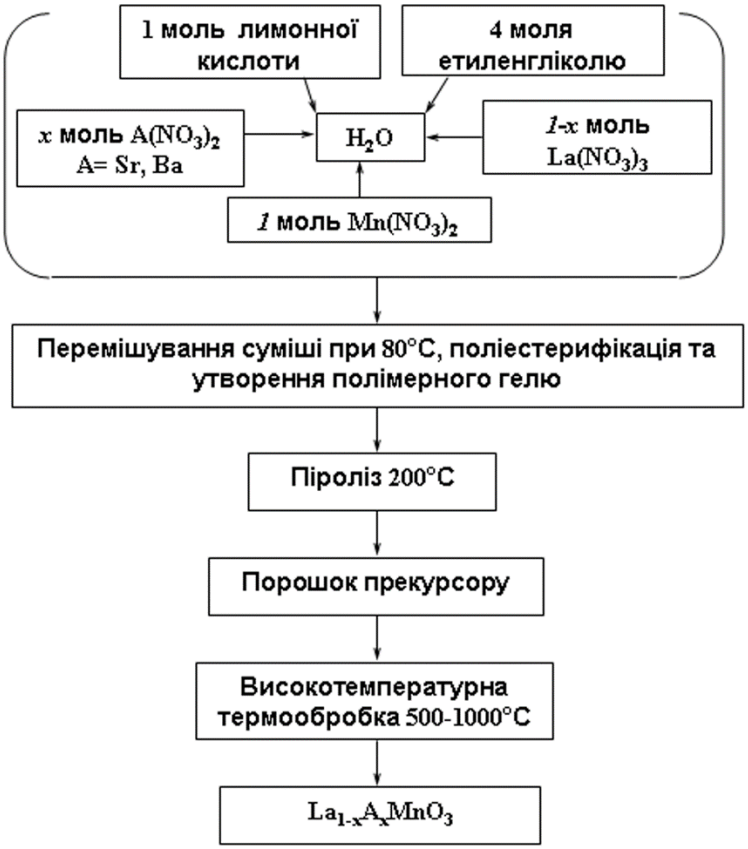
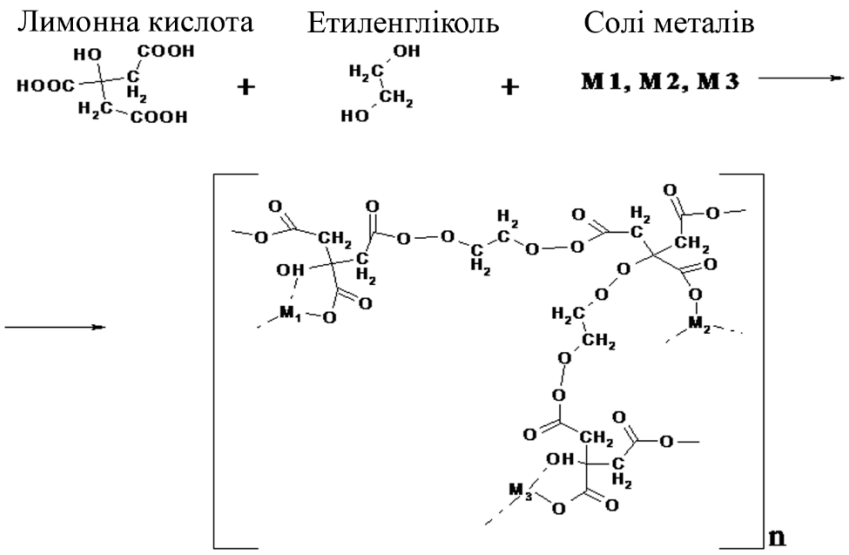


Рисунок 4.1 – Схема золь-гель синтезу наночастинок манганіту LSMO

Згідно зі схемою золь-гель синтезу (див. рис. 4.1), при додаванні гелеутворюючих добавок до солей металів і наступному нагріванні, в розчині відбувається ряд процесів, а саме: утворення гетероядерних комплексів металів з лимонною кислотою і полімеризація лимонної кислоти з етиленгліколем згідно реакції (1), описаної в літературі [456, 457].



(1)

Полімеризацію гелю проводили при різних значеннях pH. Для зміни pH в отриманий гель додавали розчин аміаку, після чого розчини упарювали до отримання порошку «прекурсору».

Дослідження процесів комплексоутворення, що відбуваються при золь-гель синтезі, проводили за допомогою ЯМР спектроскопії на ядрах 1H. Відповідні ЯМР спектри розчинів на різних стадіях синтезу наведені на рис. 4.2, а значення параметрів сигналів хімічних зсувів нееквівалентних протонів в табл. 4.1

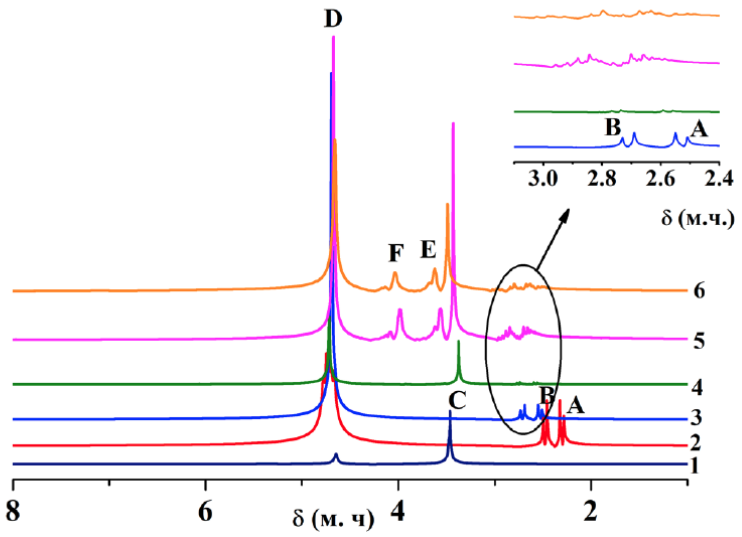


Рисунок 4.2. – ЯМР 1H спектри для реакційної суміші при золь гель синтезі: 1 – EG; 2 – CA; 3 – Mn+ + CA; 4 – Mn+ + CA + EG; 5 - Mn+ + CA + EG після нагріву; 6 - Mn+ + CA + EG + NH3 при нагріванні до 80°C (M = La, Sr, Mn).

Таблиця 4.1

Положення сигналів спектрів ЯМР 1Н для реакційної суміші при золь-гель синтезі

Склад	Хімічний зсув, м. ч.					
	A	B	C	D	E	F
EG	-	-	3.46	4.64	-	-
CA	2.28-2.32	2.46-2.5	-	4.5-4.9	-	-
M^{n+} + CA	2.5-2.55	2.68-2.73		4.7	-	-
M^{n+} + CA + EG	2.55-2.59	2.73-2.77	3.37	4.71	-	-
M^{n+}+CA+EG (t°C)	2.5-2.75	2.77-2.95	3.43	4.7	3.57-3.6	3.9-4
M^{n+}+CA+EG+NH_3	2.42-3	2.42-3	3.48	4.65	3.63-3.69	4.1-4.2

Було встановлено, що при додаванні у водні розчини солей металів (Mn+ = La^{3+}, Sr^{2+}, Mn^{2+}) лимонної кислоти відбувається утворення гетероядерних комплексів металів при цьому в ЯМР-спектрі кількість сигналів 1Н не змінюється, але змінюється їх положення (рис.4.2, спектр 3). Зокрема, сигнал D стає синглетом, а його положення зазнає незначного сильнопольного зсуву (δ = 4.7 м.ч.), що свідчить про відсутність протонів карбоксильних груп –ОН і даний сигнал належить лише протонам розчинника. В той же час незначне зміщення сигналів А та В порівняно з вихідним спектром СА в область слабких полів (ΔδА = ±0.22/0.25 та ΔδВ = ±0.22/0.23 м.ч.), свідчить про координацію депротонованих карбоксильних груп з іонами металів [458].

В роботі [459] було показано, що лимонна кислота, має дентатність 4, та схильна до утворення комплексних сполук не лише з 3d та 4f-металами, але і з лужноземельними елементами, особливо кальцієм, стронцієм і магнієм. Таким чином, при існуванні в одержаному розчині 3-х металів-комплексоутворювачів (La, Sr, Mn) і надлишку лимонної кислоти можливе утворення як монометальних так і гетерометалічних комплексів, в яких іони лантану, марганцю та стронцію рівноцінно координовані з ОН та СООН групами лимонної кислоти.

При подальшому нагріванні цитратних комплексів їх спектр ЯМР практично не змінюються (спектри 4,5,6), що вказує на утворення стійкого комплексу, на

який не впливає температура синтезу. Проте при додаванні в реакційну суміш EG в ЯМР-спектрі з'являється сигнал C, який належить протонам груп $–CH_2–$ молекули EG. При цьому (рис. 4.2 спектр 4) реакція поліконденсації між CA та EG відбувається лише при нагріванні оскільки положення сигналу C (δ = 3.4 м.ч.) залишається незмінним по відношенню до його положення в чистому EG. В той же час після нагрівання суміші в спектрах ЯМР спостерігається наявність двох нових сигналів E і F (рис. 4.2 спектр 5) та відсутність сигналу C, який належить– CH_2– групам вільних молекул EG. В результаті спін-спінової взаємодії очікується, що сигнали E і F будуть розщеплюватись на триплети. Проте в спектрах 5, 6 (рис. 4.2) спостерігається часткове розщеплення, однак воно дещо ускладнене і неповне що пов'язано з просторовим розташуванням різних функціональних груп комплексів та їх нерівноцінний вплив на відповідні протони.

Після додавання до реакційної суміші аміаку утворення нових комплексних сполук не спостерігається, а лише змінює pH реакційної суміші, про що свідчить незмінне положення сигналів C, E та F (рис. 4.2 спектр 6) в спектрах ЯМР. В той же час мультиплетна поведінка сигналів A та B лимонної кислоти може вказувати на руйнування координаційних зв'язків та утворення гідроксидів металів, які утримуються в полімерній сітці за рахунок водневих зв'язків [460].

При подальшому нагріванні реакційної суміші відбувається її піроліз, в результаті якого відбувається утворення аморфного порошку. Для формування кристалічної структури одержаний порошок прекурсору піддавали термообробці в широкому температурному інтервалі.

Для порошків, отриманих при різних значеннях pH і температурах термообробки, були проведені диференційно-термічні, рентгенівські та електронно-мікроскопічні дослідження (рис. 4.3 -4.5).

Результати диференційно-термічного аналізу порошків прекурсору (рис. 4.3) показали, що основна втрата маси (~ 12%), яка супроводжувалась екзотермічним ефектом, спостерігалась при температурі ~ 400°C. Проте повне вигоряння залишків органічних компонентів відбувалось при більш високій температурі близько 800°C при цьому загальна втрата маси становила 16%.

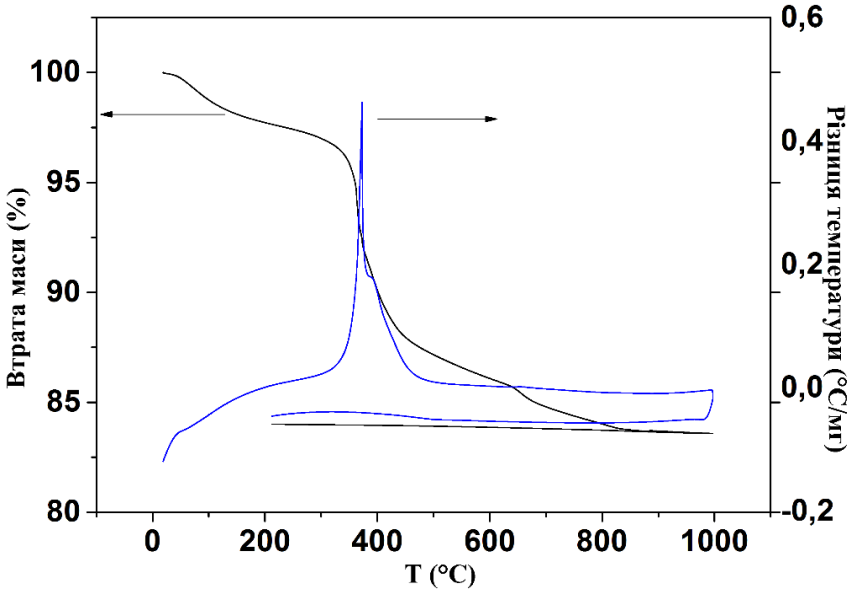


Рисунок 4.3 – Криві ДТА аналізу вихідного аморфного прекурсору LSMO, одержаного в результаті золь-гель синтезу.

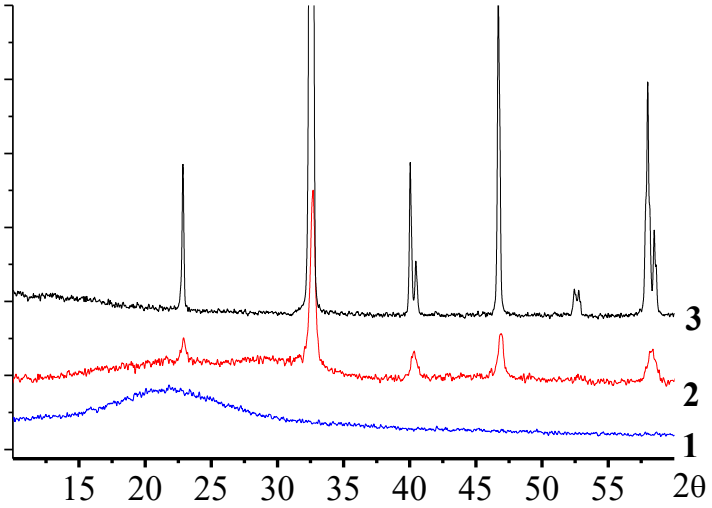


Рисунок 4.4. Рентгенограми «прекурсору» для отримання твердого розчину $(La,Sr)MnO_3$ після термообробки при різних температурах: 400°C (1); 600°C (2); 800°C (3). pH гелю ~ 9(в).

Як показали результати рентгенофазового аналізу (рис. 4.4), для твердого розчину $(La,Sr)MnO_3$, синтезованого при високих значеннях pH (pH = 9), утворення кристалічної структури перовськіту починає відбуватись в одну стадію, без утворення проміжних фаз після термообробки при температурі 600°C,

а повна кристалізація частинок спостерігається після термообробки при 800°С. Крім того як показали результати електронної мікроскопії навіть після високотемпературної термообробки при 800°С спостерігається утворення «м'яких» слабкоагломерованих порошків з пухкою структурою агломератів, в яких частинки мають розмір близько 40-50 нм (рис. 4.5). При цьому, як видно з рисунку, досліджувані частинки є повністю кристалічними.

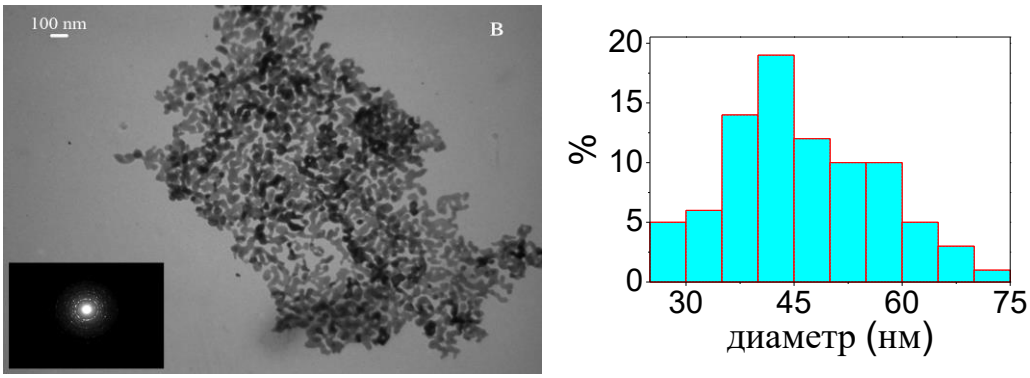


Рисунок 4.5. Мікрофотографія та розподіл за розмірами для частинок твердого розчину $(La,Sr)MnO_3$, синтезованого при температурі 800°С впродовж 2 год. pH гелю ~ 9.

Аналізуючи результати проведених досліджень можна зазначити, що згідно з даними робіт [461, 462, 10], саме pH середовища одержання полімерного гелю дуже сильно впливає на агломерацію часток. Це в першу чергу пов’язано з тим, що у випадку кислого середовища (pH = 1,5) відбувається утворення комплексів металів з лимонною кислотою і подальша їх полімеризація з етиленгліколем. У разі ж лужного середовища (pH = 9) відбувається утворення гідрооксидів металів, а їх взаємодія з полімерним гелем йде за рахунок утворення водневих зв'язків. Проте не дивлячись на те, що синтезовані частинки є слабкоагломерованими, вони все ж таки характеризуються наявністю місткових зв’язків між частинками які виникають в результаті високотемпературної термообробки.

4.1.2 Зменшення агломерації наночастинок шляхом механо–хімічної обробки

З метою зменшення агломерації та розмірів наночастинок синтезованих золь-гель методом було проведено механо-хімічну обробку золь-гель прекурсору за методиками представленими на схемі рис. 4.6.

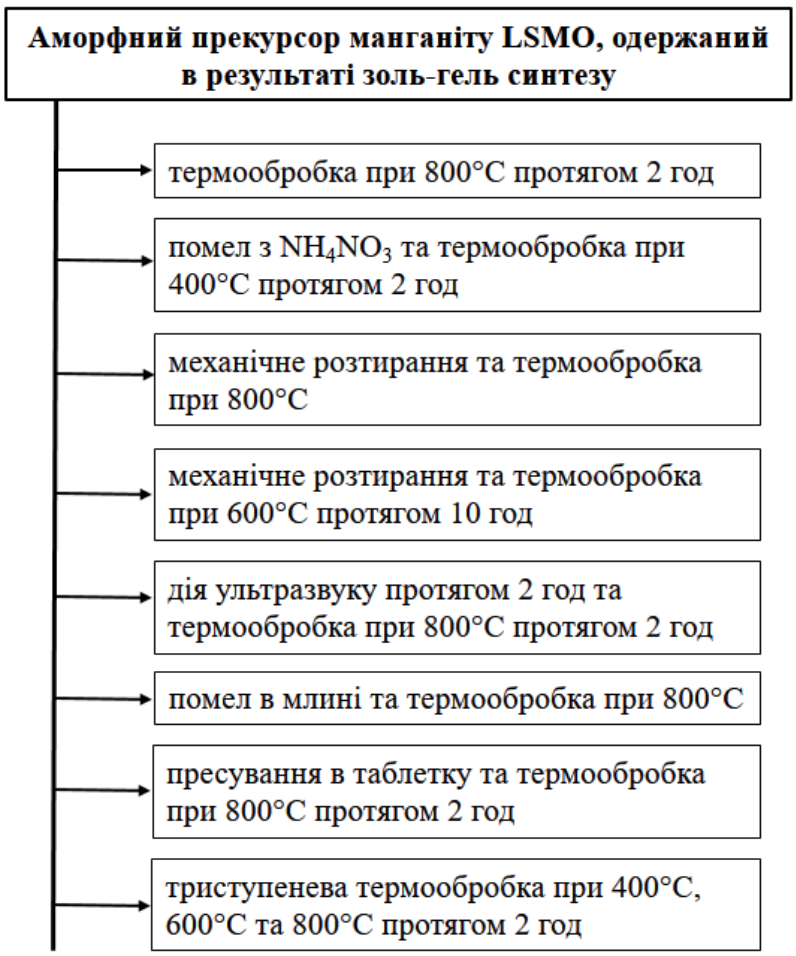


Рисунок 4.6. – Способи механохімічної обробки аморфного прекурсору манганіту LSMO, синтезованого золь-гель методом

Дослідження морфологію та розрахунок розмірів наночастинок синтезованих за схемою представленою на рис. 4.6 проводили на основі результатів ТЕМ-мікроскопії, відповідні зображення представлені на рис. 4.7.

Отримані мікрофотографії (рис. 4.7) вказують на те, що всі зразки є кристалічними, однак в більшості випадків наночастинки агломерують між собою, а їх середні розміри знаходяться в межах 35 – 45 нм. Для двох зразків манганіту отриманих шляхом перетирання прекурсору з амоній нітратом та

обробленого при 400°С впродовж 2 год (рис. 4.7, б), а також отриманого після дії ультразвуку (УЗ) впродовж 3 год і термообробки при 800°С 2 год (рис. 4.7, в)) спостерігається менша агломерація частинок, також існують індивідуальні наночастинки, не агломеровані між собою. Середній розмір таких частинок становить ≤ 35 нм.

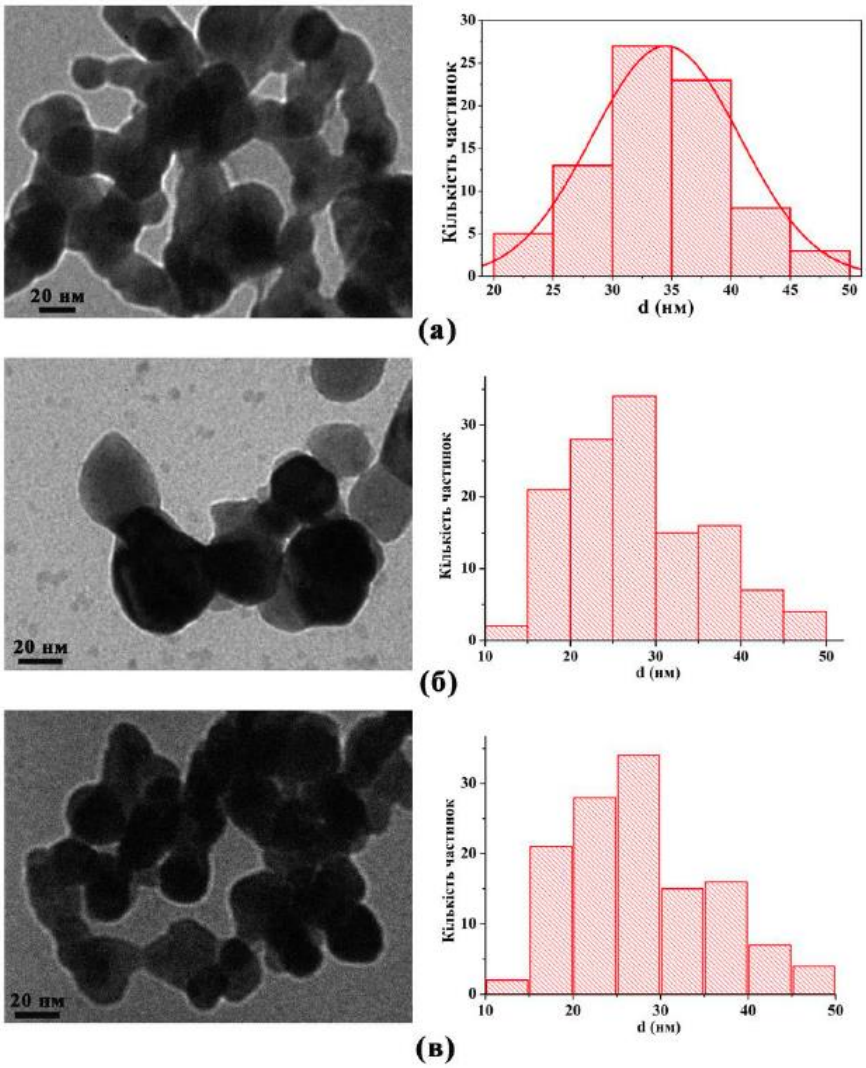


Рисунок 4.7 – Репрезентативні ТЕМ-зображення наночастинок LSMO, синтезованих золь-гель методом та після механічної обробки: (а) – перетирання та термообробка при 800°С впродовж 2 год; (б) – перетирання з амоній нітратом та термообробка при 400°С впродовж 2 год; (в) – дія УЗ впродовж 3 год та термообробка при 800°С впродовж 2 год

Таким чином, дослідження морфології наночастинок манганіту, синтезованих золь-гель методом, показали, що враховуючи певні технологічні

особливості синтезу та обробки одержаних частинок, цей метод дозволяє одержати відносно слабкоагломеровані наночастинки манганіту з розмірами біля 35 нм.

4.1.3. *Синтез наночастинок осадженням з обернених мікроемульсій*

Синтез заміщених манганітів лантану $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (x = 0,1 - 0,5) з розчинів мікроемульсій проводили з використанням водних розчинів нітратів металів у відповідності до методик описаних в роботах [362- 463 464].

На рис. 4.8 представлено схему синтез наночастинок $La_{1-x}Sr_xMnO_3$. Згідно з даними [465, [466]], структура та природа ПАР суттєво впливають на розміри та властивості синтезованих наночастинок. Тому мікроемульсії готували на основі трьох різних поверхнево-активних речовин, наведених в табл. 4.2. Важливо, що для одержання наночастинок манганіту LSMO таким способом потрібно обирати ПАР, які не містять у своєму складі іонів металів. Це пов'язано з тим, що в ході термообробки немагнітного прекурсору такі іони можуть додатково входити в структуру, що буде призводити до суттєвої зміни властивостей, зокрема магнітних, кінцевого кристалічного продукту.

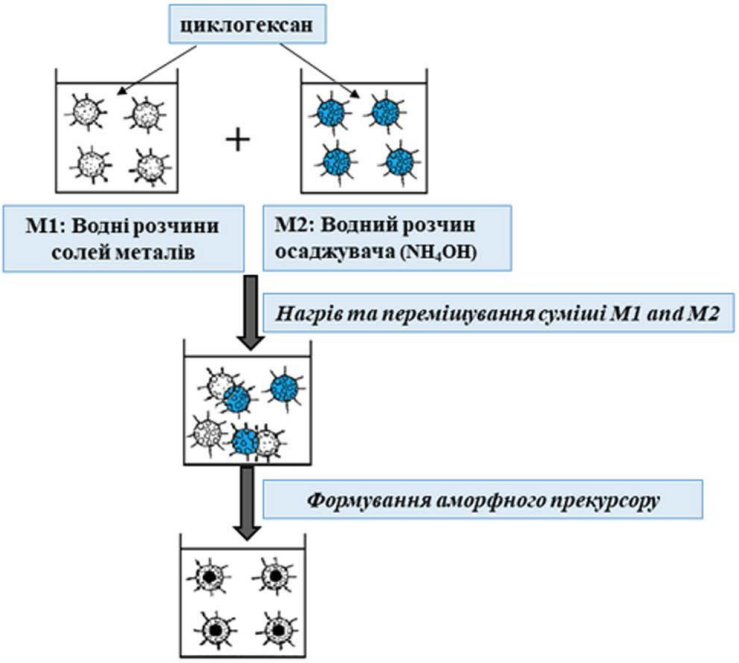
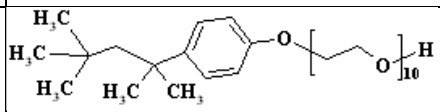
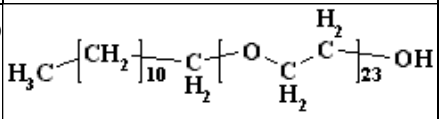
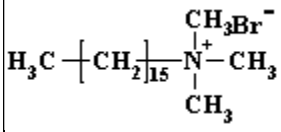


Рисунок 4.8 – Схема синтезу наночастинок манганіту $(La,Sr)MnO_3$ осадженням з обернених мікроемульсій

Для синтезу наночастинок манганіту як вихідні реагенти використали водні розчини солей металів $La(NO_3)_3$ (C_{La} = 1,2 М), $Mn(NO_3)_2$ (C_{Mn} = 1,5 М), $Sr(NO_3)_3$ (C_{Sr} = 1,6 М); як додаткову ПАР, що не бере участь в утворенні міцел – н-бутанол. Розчинником та диспергуючим середовищем виступали циклогексан та бідистильована вода, а осаджувачем – концентрований водний розчин аміаку (NH_4OH).

Таблиця 4.2

Поверхнево-активні речовини, які використовували при синтезі наночастинок манганіту з обернених мікроемульсій

Назва ПАР	Структурна формула	Характеристика
Поліоксиетильований алкілфенол (Triton X – 100)		Неіонна ПАР, що містить гідрофобний (4-третоктилфенол) та гідрофільний (залишки
Додециловий етер поліетиленгліколю (Brij-35)		Неіонна ПАР, що містить гідрофобний (додециловий радикал, який містить 13 атомів карбону в ланцюзі) та гідрофільний (23 залишки поліетиленгліколю) фрагменти.
Цетилтриметиламоній бромід (CTAB)		Катіонна ПАР, що містить довгий (16 атомів карбону в ланцюзі) гідрофобний позитивнозаряджений, та невеликий гідрофільний фрагмент

Спершу для синтезу даним методом приготували дві мікроемульсії, які складалися з відповідної ПАР (Triton X – 100, CTAB або Brij-35), н-бутанолу, циклогексану та водного розчину солей металів (*M1*) або осаджувача (*M*2). Для отримання мікроемульсії компоненти взято у співвідношеннях, які наведені в табл. 4.3.

Таблиця 4.3

Співвідношення компонентів мікроемульсій

Компонент	Triton X-100, мас. %	CTAB, мас. %	Brij-35, мас. %
ПАР	15	10.5	24
н-Бутанол	20	21	18
Циклогексан	48	50.5	43
Водний р-н	17	18	15

Подібний вибір не є безпідставним, а опирається на дані з трикомпонентних фазових діаграм для кожної ПАР (рис. 4.9). Для кожної ПАР система підібрана методом Гіббса таким чином, щоб мольні частинки компонентів були однакові. Це дозволить проаналізувати будови ПАР на розмір продукту.

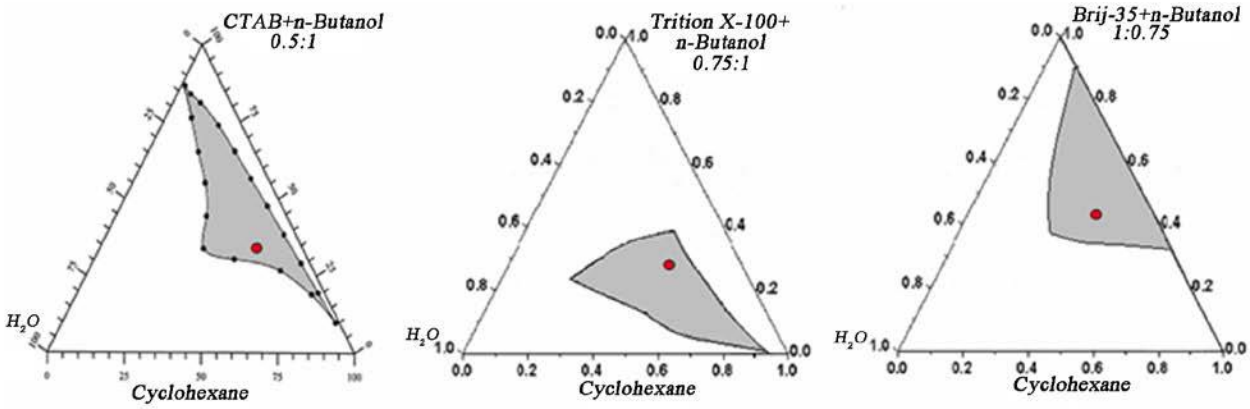


Рисунок 4.9 – Трикомпонентні фазові діаграми для систем ПАР-циклогексан-вода. Затінена область – область мікроемульсії [467]

На наступному етапі по краплях до *M1* додавали *M2* з постійним перемішуванням суміші при 70°С впродовж 1 год. Осаджені частинки відділяли

центрифугуванням, а потім декілька раз промивали шляхом диспергування в ізопропіловому спирті та бідистильованій воді з подальшим центрифугуванням при 6000 об/хв. Для отримання кристалічних наночастинок відповідні аморфні прекурсори (La,Sr)MnO_3 піддавалися високотемпературній обробці при 800°C впродовж 2 год.

В результаті проведеного експерименту було встановлено, що отримані при температурі ~100ºC осад є аморфним (рис. 4.10). Хімічний аналіз розчину, що залишився після відмивання порошку, вказує на те, що відбувається повне осадження хімічних елементів зі збереженням стехіометрії у відповідності до заданого складу.

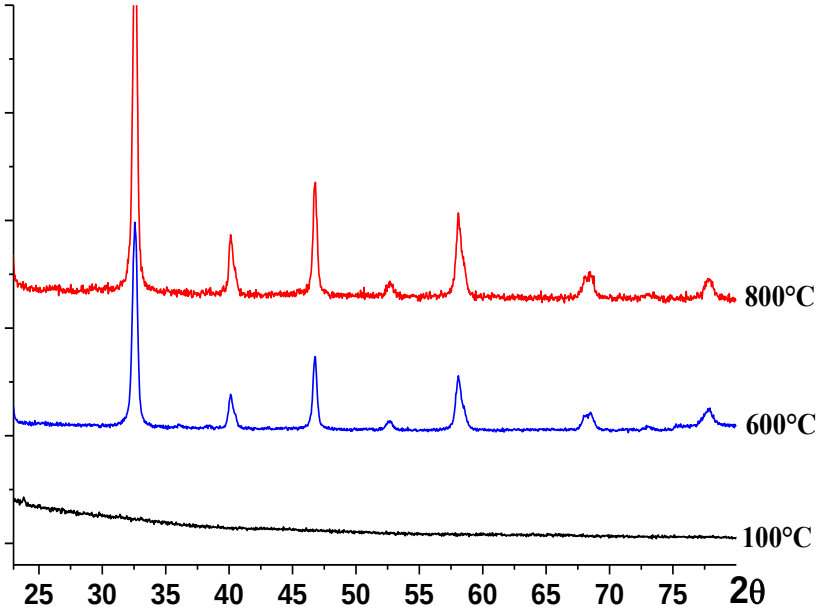


Рисунок 4.10. Рентгенограми частинок сполуки $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$ синтезованої з міцелярного розчину на основі CTAB після термообробки при різних температурах

З метою отримання кристалічного продукту проводили термообробку отриманого аморфного порошку в діапазоні 200-800°C. Встановлено, що не залежно від поверхнево-активної речовини на основі якої створювали мікроемульсії одержання однофазного продукту відбувається після термообробки при 600°C.

Як показали результати рентгенівських досліджень (рис. 4.10) після термообробки при температурі 600°С на рентгенограмах спостерігається наявність піків лише основної фази, при цьому спостерігається їх уширення, що вказує на нанорозмірний діапазон частинок манганітів.

Для з'ясування мікроструктурних особливостей синтезованих зразків було проведено електронні мікроскопічні дослідження (рис. 4.11, 4.12). Показано, що отримані частинки є слабко агломерованими (рис. 4.11а, та 4.12а).

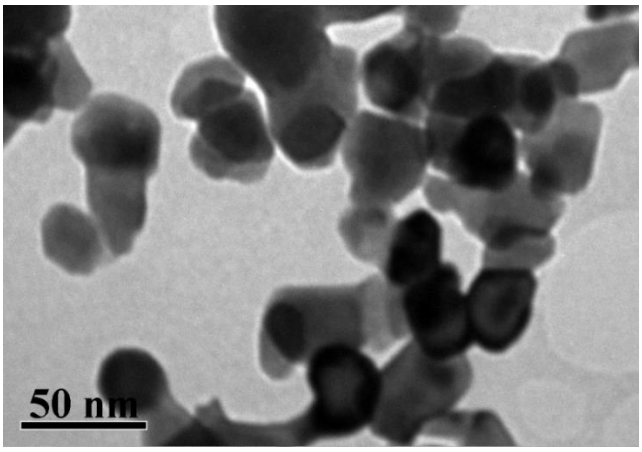


Рисунок 4.11а Мікрофотографії частинок сполуки $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$ синтезованої з мікроемульсій на основі CTAB

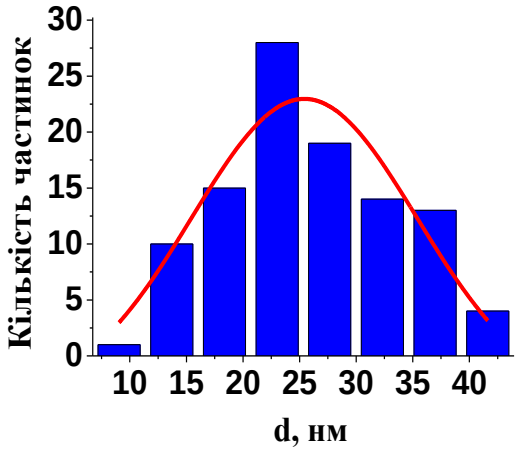


Рисунок 4.11б Діаграма розподілення частинок за розмірами сполуки $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$ синтезованої з мікроемульсій на основі CTAB.

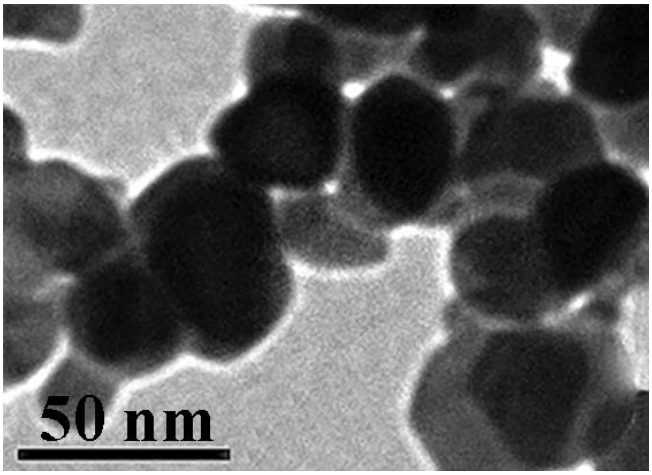


Рисунок 4.12а Мікрофотографії частинок сполуки $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$ синтезованої з мікроемульсій на основі Triton X-100

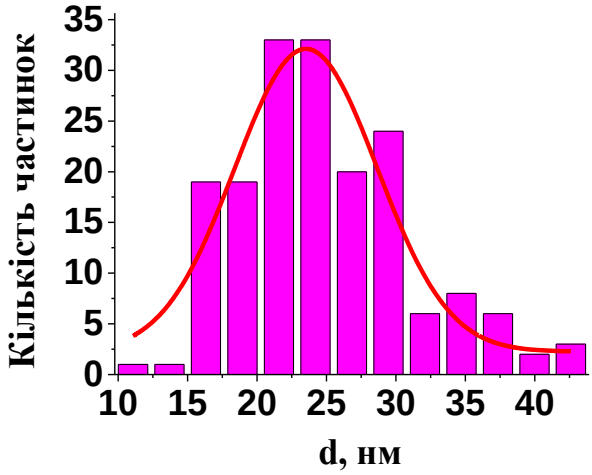


Рисунок 4.12б Діаграма розподілення частинок за розмірами сполуки $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$ синтезованої з мікроемульсій на основі Triton X-100

За допомогою комп'ютерних розрахунків з отриманих мікрофотографій (рис. 4.11а, та 4.12а) було проведено розрахунок розмірів частинок та отримано гістограму їх розподілу за розмірами (рис. 4.11б та 4.12б.). Для частинок отриманих з мікроемульсій на основі CTAB максимум розподілу становить 25 нм, для Triton X-100 – 23 нм.

Отримані дані вказують на певний характер залежності розмірів частинок від стеричних характеристик молекул ПАВ. Виходячи з того, що при утворенні частинок реакція відбувається у доменах води, обмежених шаром ПАР, можна стверджувати, що розмір і будова молекул ПАР безпосередньо впливає на розмір кінцевого продукту. Дійсно чим більший об'єм займає гідрофільна частина молекули ПАР у домені води, тим меншим є доступний простір для протікання реакції синтезу, відповідно зменшується розмір частинок продукту.

4.1.4. Синтез наночастинок $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ методом осадженням з розчину діетиленгліколю.

В зв'язку з частковою розчинністю та різними значеннями pH осадження гідрооксидів металів лантану, стронцію та мангану, синтез манганітів лантану-стронцію осадження з водних розчинів є багатостадійним процесом та відбувається при високій температурі, що в свою чергу не дозволяє одержати нанорозмірні частинки [148]. Тому синтез наночастинок LSMO осадженням з неводного середовища може бути більш перспективним з точки зору вибору умов синтезу. Вибір діетиленгліколю (DEG) в ролі реакційного середовища обумовлений декількома важливими факторами: 1) використання багатоатомних спиртів (зокрема, гліколів) дозволяє проводити співосадження катіонів металів, які мають велику різницю значень pH при осадженні з водного середовища; 2) як багатоатомний спирт, DEG здатний вступати у взаємодію з катіонами металів, тому він може впливати на процес синтезу та стабілізації наночастинок; 3) DEG має відносно високу в'язкість, що може дозволити запобіганню міжчастинкових взаємодій в процесі осадження.

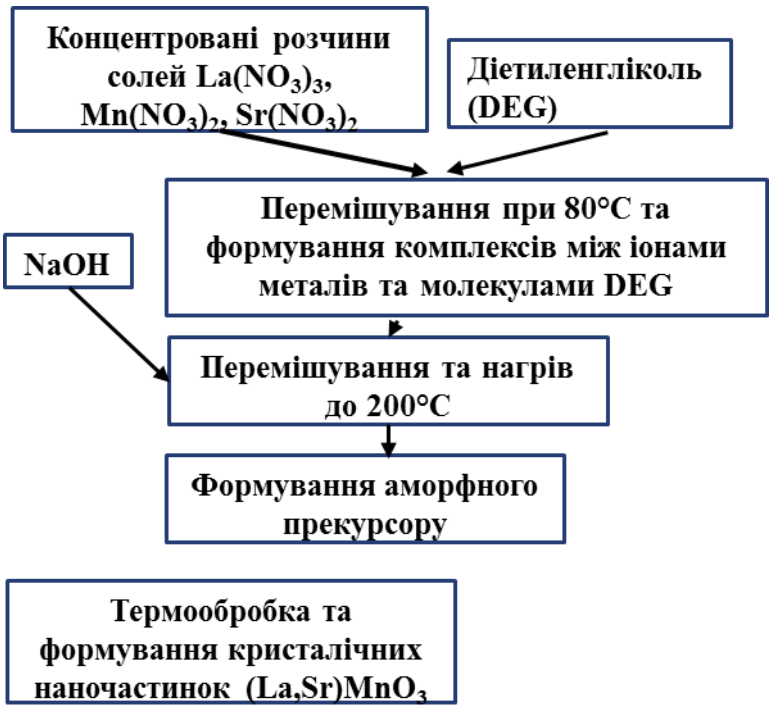


Рисунок 4.13. – Схема синтезу наночастинок манганіту осадженням з розчину діетиленгліколю

Схема синтезу наночастинок LSMO представлена на рис. 4.13. На першому етапі для одержання наночастинок манганіту $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$ стехіометричні кількості солей металів $La(NO_3)_3$, $Sr(NO_3)_2$, $Mn(NO_3)_2$ розчиняли в DEG за методикою описаною для наночастинок Fe_3O_4 (розділ 3.1.1) та нагрівали до температури 200°C. Окремо готували 1 л розчину NaOH у DEG з концентрацією 0,5 моль/л. До суміші солей додавали розчин натрій гідроксиду в DEG при постійному перемішуванні впродовж 4 годин, та нагрівали отриману реакційну систему до температури 200 – 220°C і витримували впродовж 1 год.

При нагріванні реакційної суміші спостерігалося утворення осаду $(La,Sr)MnO_3$. Частинки відділяли центрифугуванням зі швидкістю 5000 об/хв та диспергували в етиловому спирті. Отриманий порошок висушували на повітрі при 30 – 50°C. Свіже осаджені наночастинки піддавали термообробці при різних температурах в діапазоні 200 – 800°C впродовж 2 годин в атмосфері повітря.

Дослідження процесів комплексоутворення які відбуваються під час синтезу проводили за допомогою ЯМР спектроскопії на ядрах ^{1}H, ^{13}C та ^{139}La

відповідні спектри наведені на рис. 4.14 – 4.16, положення сигналів у спектрах ^{1}H та ^{13}C зведено до табл. 4.4, а в спектрах ^{139}La – до табл. 4.5.

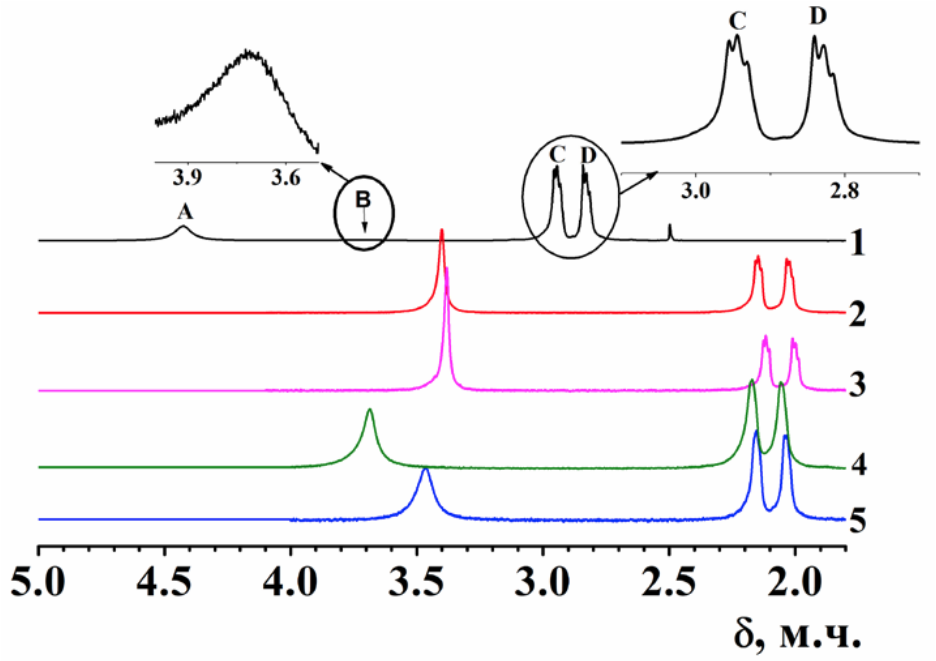


Рисунок 4.14 – $_{1}H$ ЯМР спектри: 1 – DEG; 2 – DEG + Sr_{2+}; 3 – DEG + Sr_{2+} + NaOH; 4 – DEG + La_{3+}; 5 – DEG + La_{3} + NaOH.

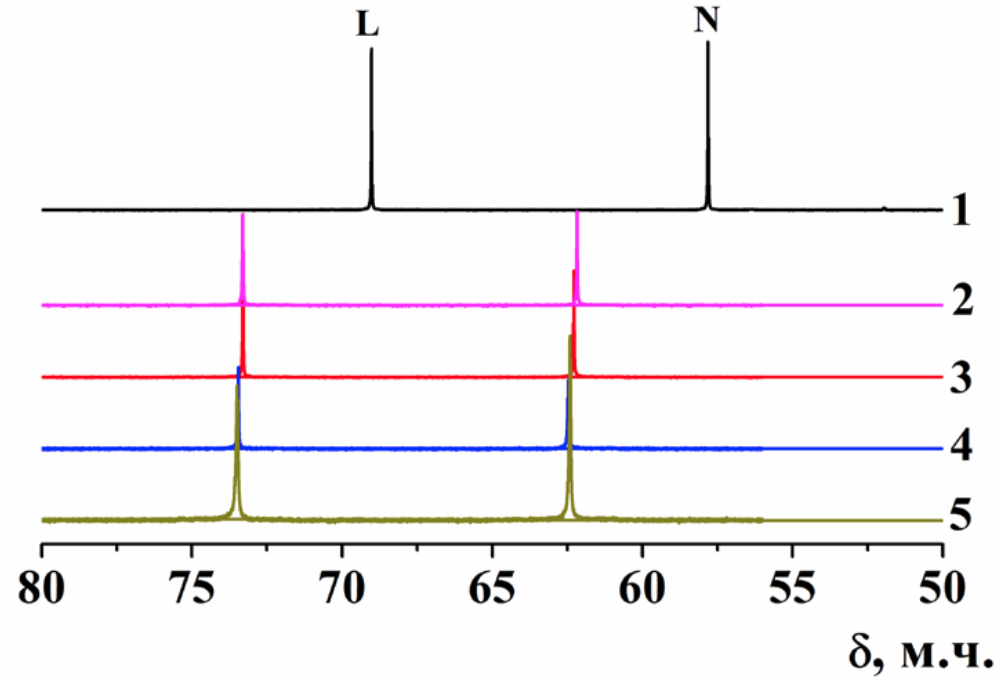


Рисунок 4.15 – $_{13}C$ ЯМР спектр: 1 – DEG; 2 – DEG + Sr_{2+}; 3 – DEG + Sr_{2+} + NaOH; 4 – DEG + La_{3+}; 5 – DEG + La_{3} + NaOH.

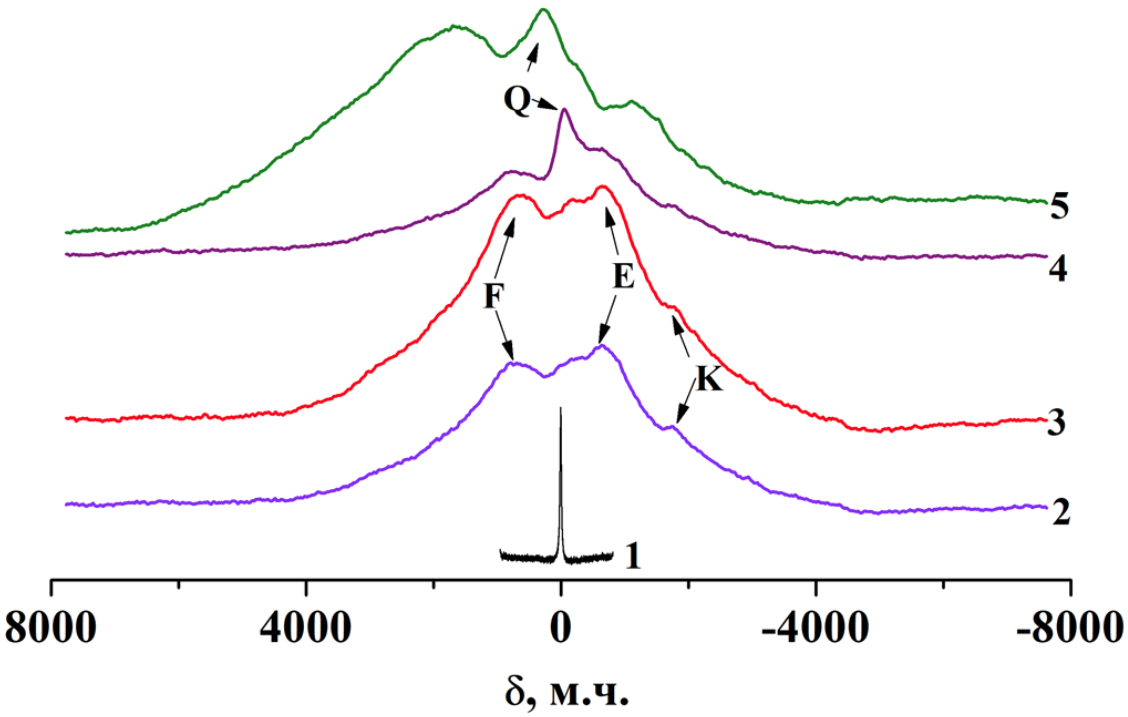


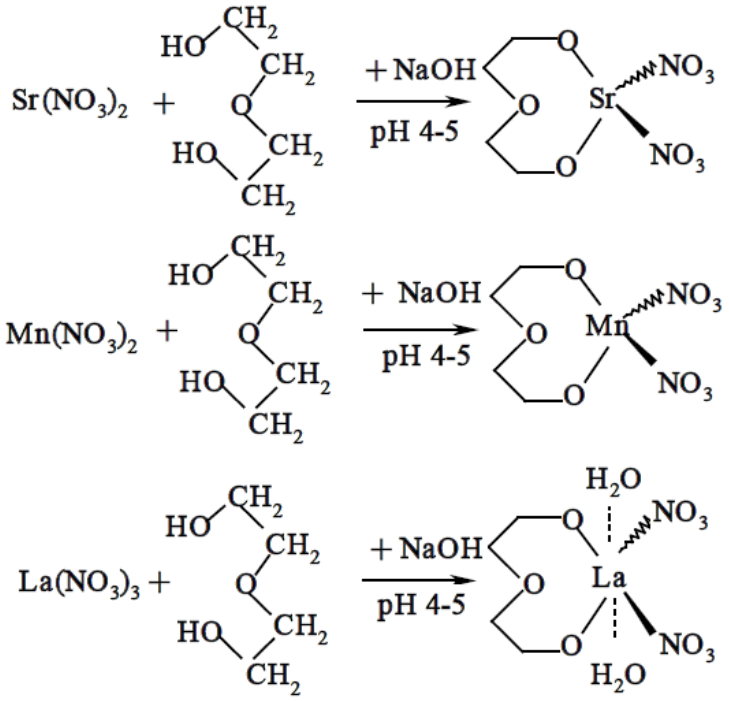
Рисунок 4.16 – $_{139}$La ЯМР спектри: 1 – DEG; 2 – DEG+La_{3+}; 3 – DEG+La_{3+}+ NaOH; 4 – DEG + La_{3+}+ Sr_{2+}; 5 – DEG + La_{3+}+ Sr_{2+}+ NaOH.

Таблиця 4.4 – Положення сигналів у спектрах ЯМР $_{1}$H та $_{13}$C розчинів солей металів в діетиленгліколі

	Хімічний зсув ^{1}H, м. ч.				Хімічний зсув ^{13}C, м. ч.	
	A (**H**$_2$O)	*B* (-O**H**)	*C* (-C**H**$_2$-OH)	*D* (-C**H**$_2$-O-)	*L* (-**C**H$_2$-OH)	*N* (-**C**H$_2$-O-)
DEG	4.42	3.71	2.95	2.82	69.00	57.82
DEG + Sr^{2+}	3.4		2.147	2.022	73.301	62.286
DEG + Sr^{2+} + NaOH	3.381		2.116	1.999	73.305	62.182
DEG + La^{3+}	3.685		2.171	2.052	73.454	62.472
DEG + La^{3+}+ NaOH	3.467		2.153	2.035	73.49	62.413

Проаналізувавши результати комплексних ЯМР досліджень можна зазначити, що формування аморфного прекурсору манганіту LSMO відбувається за схемами (4.1)-(4.3), що включають процеси комплексоутворення та термічний розклад одержаних комплексів. Так, за зміною сигналів у спектрах 1H та 13C

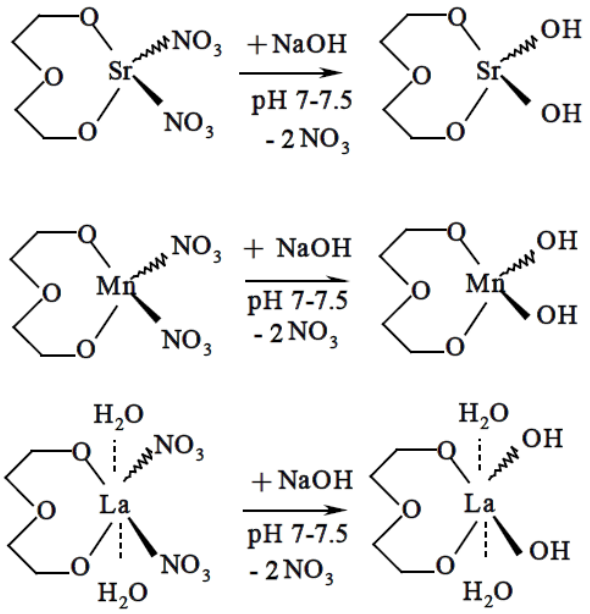
можна говорити про утворення комплексів між DEG та катіонами металів. Характер зміни спектрів ЯМР 1Н та 13С при утворенні комплексів вказує на те, що в координації молекули DEG навколо центрального іона приймають участь всі три атоми кисню і залежно від домінуючого стану ліганду в координаційній сфері іона металу відбувається зміна екранування відповідних атомів вуглецю та водню.



(4.1)

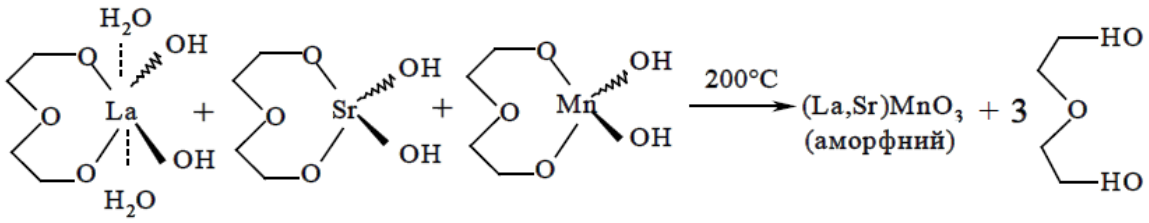
Таблиця 4.5 – Параметри сигналів ^{139}La ЯМР спектрів

№	Зразок	Хімічний зсув ^{139}La, м.ч.			
		F	E	K	Q
1	La^{3+}	–	–	–	0
2	DEG+La^{3+}	729,6	-640,8	-1766,3	–
3	DEG+ La^{3+}+ NaOH	729,6	-640,0	-1766,3	–
4	DEG + La^{3+}+Sr^{2+}	729,6	-640,8	-1766,3	-64
5	DEG + La^{3+}+ Sr^{2+}+NaOH	1983,9	-640,8	-1254,4	307,2



(4.2)

При введені в систему Mn^{2+} - DEG іонів OH-, зміщення сигналів у спектрах практично не відбувається, що говорить про близьку будову комплексів металів з DEG в лужному середовищі при заміні нітратних груп на гідроксильні. Згідно з спектрами ЯМР 139La існує три нееквівалентних оточення іонів La^{3+}, що узгоджується зі спектрами ЯМР 1H та 13C. А введення в систему іонів OH- демонструє спектр, який підтверджує зміни у координаційній сфері, тобто перехід до гідроксокомплексів [361].



(4.3)

Результати РФА для наночастинок манганіту LSMO, синтезованих осадженням з DEG, наведені на рис. 4.17. Відповідно до одержаних даних, при температурі 200°C відбувається розклад гідроскокомплексів з утворенням аморфного прекурсору (рис. 4.17 (1)). Кристалічна структура перовськіту починає формуватися в одну стадію при 600°C, і повністю формується при 800°C (рис. 4.17 (3) і (4)).

З рентгенограми (5) (рис. 4.17) видно, що утворені наночастинки є однофазними та кристалізуються в структурі деформованого перовськіту з просторовою групою *R-3c*. За допомогою програмного забезпечення Fullprof були розраховані параметри елементарної комірки a = 5,4992(3) Å, c = 13,358(1) Å, V = 349,85 Å^3 (фактор Брегга R_B = 7,39 %, фактор відповідності форми R_f = 6,10 %).

З даних дифрактограм (пік (101)) за формулою Шеррера (2.7) був розрахований середній кристалічний розмір частинок LSMO, який становить близько 22 нм.

Морфологію синтезованих наночастинок досліджували методом ТЕМ-мікроскопії, відповідні результати представлені на рис. 4.18. Як видно з даних мікрофотографій, наночастинки LSMO є слабкоагломерованими. За допомогою програмного забезпечення Image Tool та OriginLab були розраховані розподіл частинок за розмірами та їх середні діаметри, які відповідно до проведених розрахунків становлять 25 – 30 нм, і частинки характеризуються вузьким розподілом за розмірами.

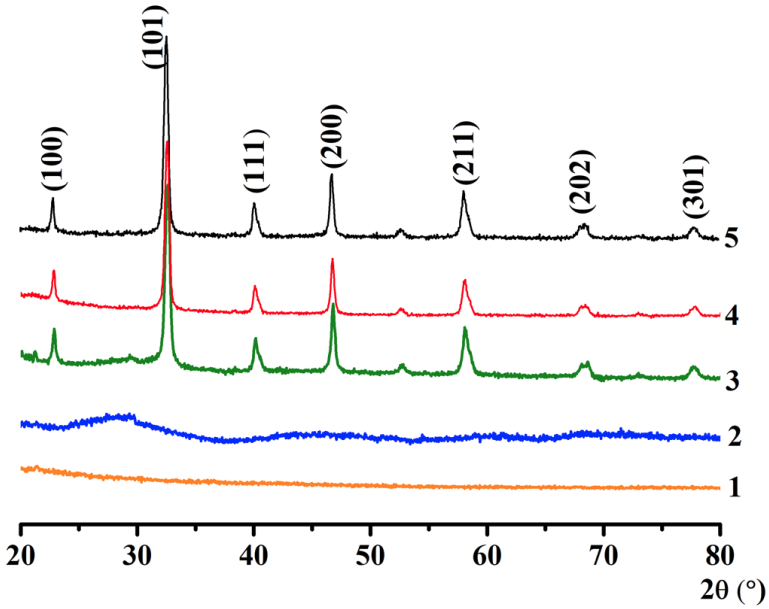


Рисунок 4.17 – Дифрактограми для наночастинок манганіту LSMO, синтезованих осадженням з розчину DEG, та після термообробки при різних температурах: 1 – 200°C; 2 – 500°C; 3 – 600°C; 4 – 700°C; 5 – 800°C.

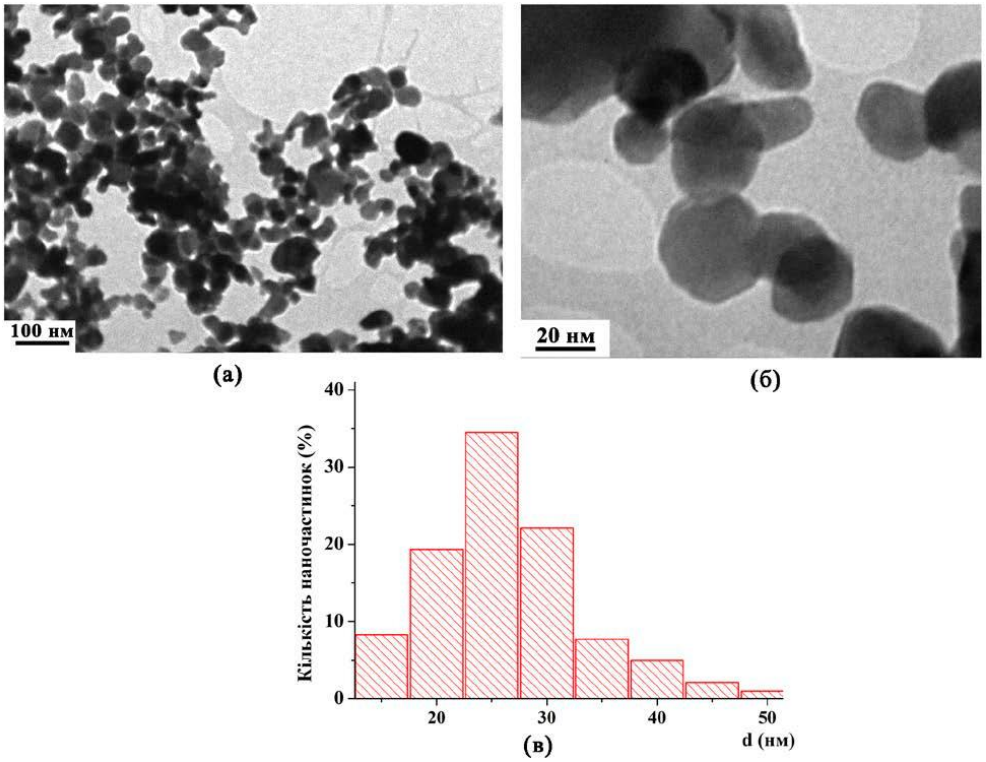


Рисунок 4.18 – ТЕМ-зображення наночастинок LSMO, синтезованих осадженням з розчину DEG (а, б) та гістограма розподілу наночастинок за розмірами (в)

Результати розрахунків розмірів частинок отримані за допомогою РФА та ТЕМ добре узгоджуються між собою, а також вказують на те, що частинки LSMO є однодоменними, оскільки їх розмір менше критичного ($d_{кр}$ = 70 нм) для однодоменних частинок.

4.1.5 Магнітні властивості синтезованих наночастинок

Дослідження магнітних параметрів для наночастинок LSMO, синтезованих різними методами, наведені на рис. 4.19. Встановлено, що для усіх синтезованих наночастинок манганітів намагніченість прямує до насичення у магнітному полі з високим значенням напруженості *H*, як при кімнатній температурі 25°C, так і при низькій -263°C. Як видно із вставок на рис. 4.19, коерцитивна сила для наночастинок LSMO при -263°C є незначною, а при 25°C прямує до 0, що вказує на те, що такі частинки можуть проявляти суперпарамагнітні властивості.

На прикладі наночастинок LSMO одержаних з обернених мікроемульсій встановлено, що зі зменшенням розмірів наночастинок зменшується і величина

намагніченості. Така закономірність спостерігається і для наночастинок синтезованих іншими методами. Дану закономірність можна пояснити за рахунок магнітного розупорядкування поверхневих шарів наночастинок в той час як зменшення розмірів наночастинок призводить до збільшення їх площі поверхні і відповідно розупорядкування.

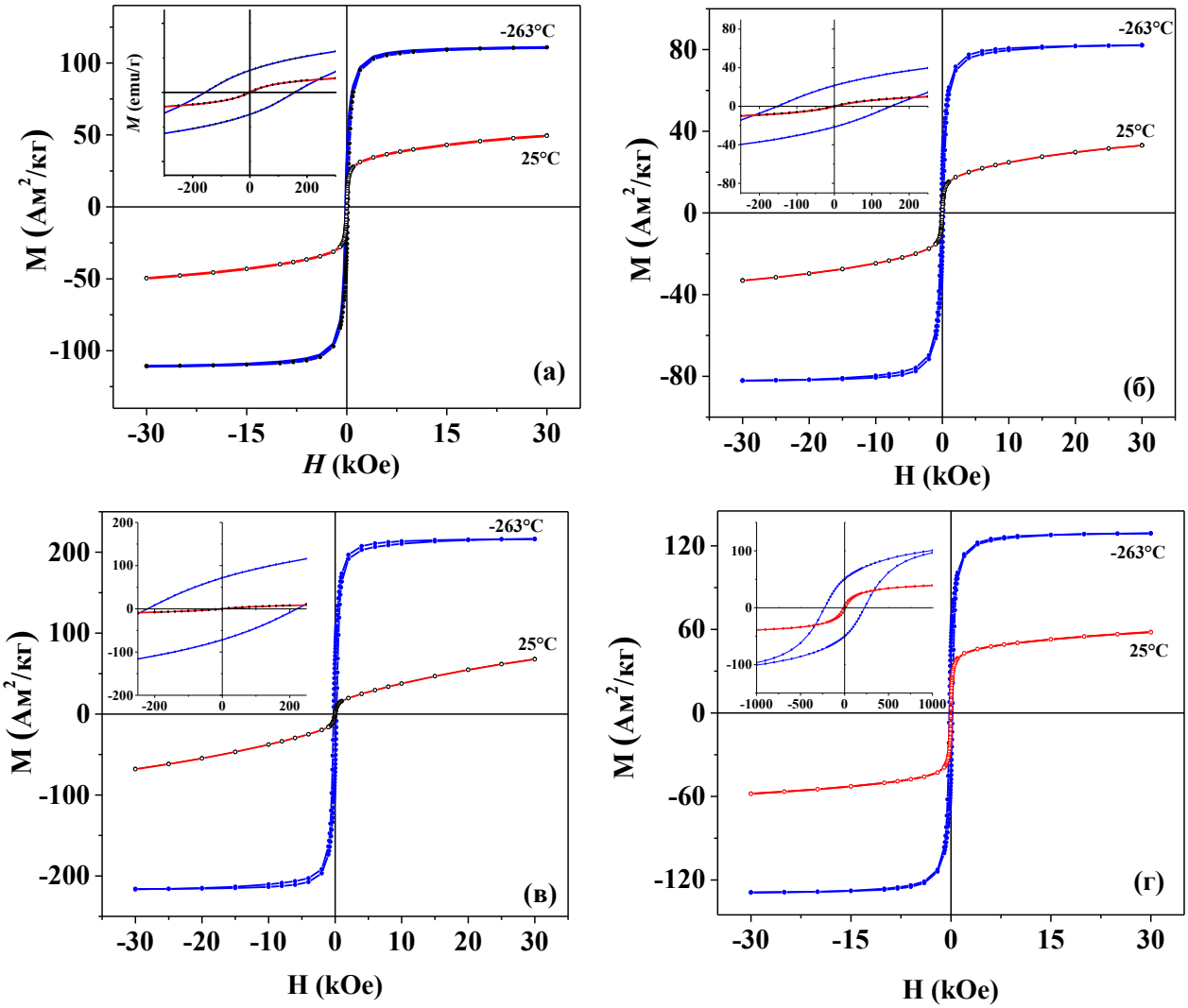


Рисунок 4.19. Залежності намагніченості *M* від напруженості зовнішнього магнітного поля *H* для наночастинок LSMO, синтезованих осадженням з розчину DEG (а), осадженням з мікроемульсій на основі Triton X-100 (б) та CTAB (в) і золь-гель методом (г), виміряні при температурах 10 K та 300 K. На вставках наведені польові залежності намагніченості в слабких магнітних полях.

З метою визначення температури блокування наночастинок LSMO, синтезованих різними методами, було досліджено температурні залежності

намагніченості в нульовому (ZFC) та ненульовому магнітному полі (FC). Відповідно максимум на кривій намагніченості, виміряній в ненульовому магнітному полі відповідає температурі блокування (рис. 4.20). Як видно з рис. 4.20, для наночастинок LSMO, одержаних різними методами, температура блокування знаходиться в діапазоні кімнатної температури 270 – 320 К.

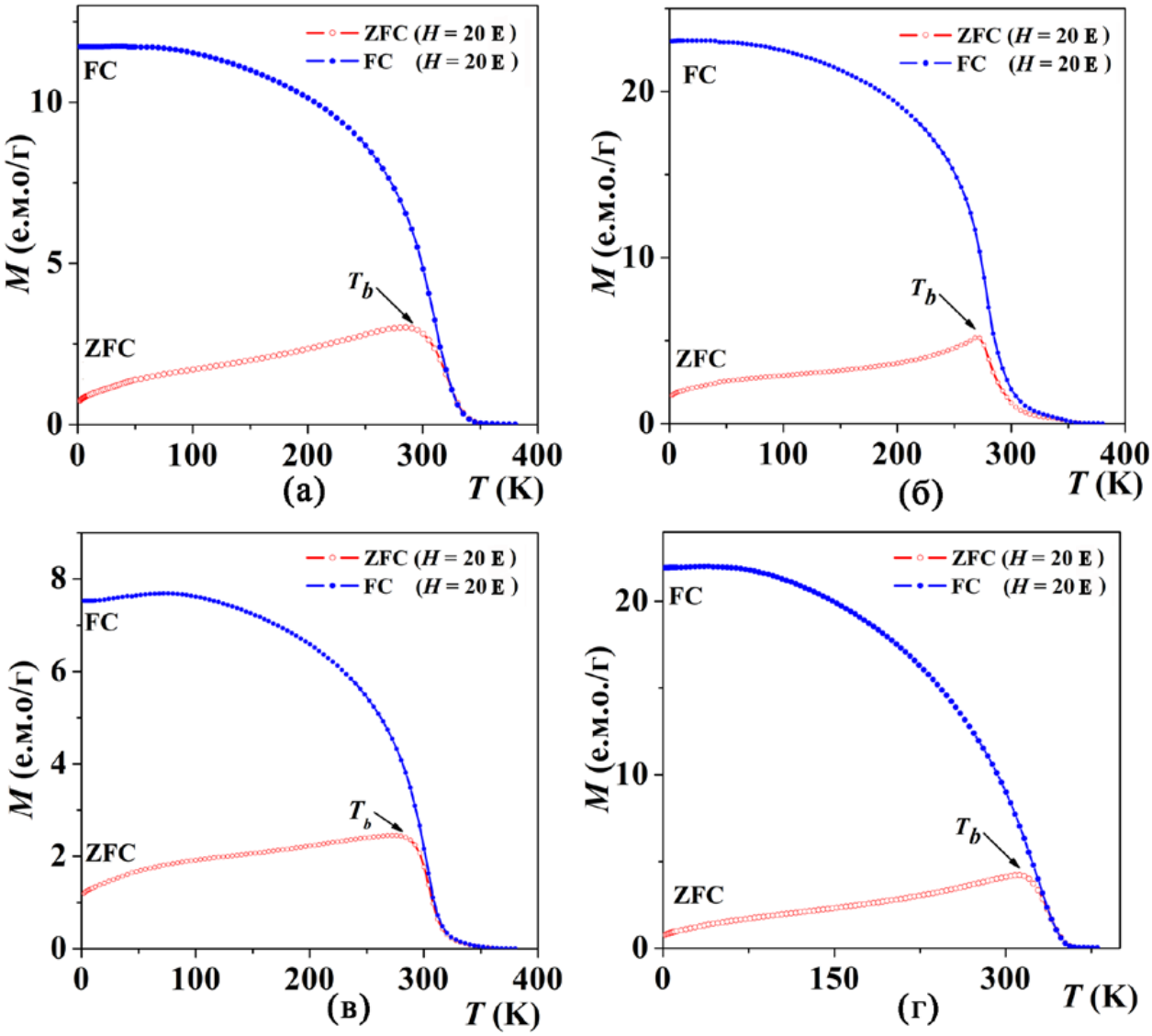


Рисунок 4.20 – Температурні залежності намагніченості для наночастинок LSMO, синтезованих осадженням з розчину DEG (а), осадженням з мікроемульсій на основі Triton X-100 (б) та CTAB (в) і золь-гель методом (г). Криві отримані в магнітному полі Hmeasur = 20 E після охолодження в нульовому магнітному полі (ZFC) і в полі H = Hmeasur (FC)

Порівнюючи значення *Тв* для наночастинок LSMO, синтезованих з мікроемульсій на основі Triton X-10 та CTAB, видно що частинки з меншими розмірами (LSMO синтезовані з Triton X-100) мають меншу температуру блокування (272 К). Даний факт можна пояснити тим, що зі зменшенням розмірів наночастинок теплові флуктуації магнітного моменту стають досить значними, і при цьому зменшується коерцитивна сила.

4.1.6 Встановлення механізму нагрівання магнітних наночастинок в змінному магнітному полі

В зв'язку з можливістю нагрівання магнітних наночастинок в змінному магнітному полі, за рахунок процесів перемагнічування [468], вони привертають особливу увагу дослідників. Саме тому на прикладі наночастинок LSMO було досліджено механізм нагріву наночастинок при дії на них змінного магнітного поля.

Магнітні втрати, які виникають при дії АС-поля на наночастинки, спричиняють нагрів частинок і кількісно описуються питомими втратами енергії SLP (specific loss power) – розсіяна енергія на одиницю маси магнітних частинок) [469]. Показано, що на ефективність нагріву феромагнітних матеріалів можна впливати за рахунок зміни ряду параметрів: розмір наночастинок, форма, склад, частота та амплітуда прикладено АС-поля тощо.

При дії змінного магнітного поля на магнітні наночастинки магнітні втрати виникають за рахунок різних процесів перемагнічування, зокрема релаксація Нееля, Броуна, втрати на тертя у в'язких суспензіях, а також за рахунок прояви гістерезису (механізм Стонера-Вольфгарта) (рис.4.21). При релаксації Нееля виділення теплоти відбувається через швидку зміну напряму магнітних моментів, обертовий рух яких ускладнюється енергією анізотропії і полягає у повороті магнітного домену наночастинки в заданому напрямку відповідно до типу її кристалічної структури [470]. Броунівський механізм релаксації пов'язаний з фізичним обертанням наночастинок і теплота при цьому

виділяється за рахунок в’язкого тертя між наночастинками та дисперсним середовищем.

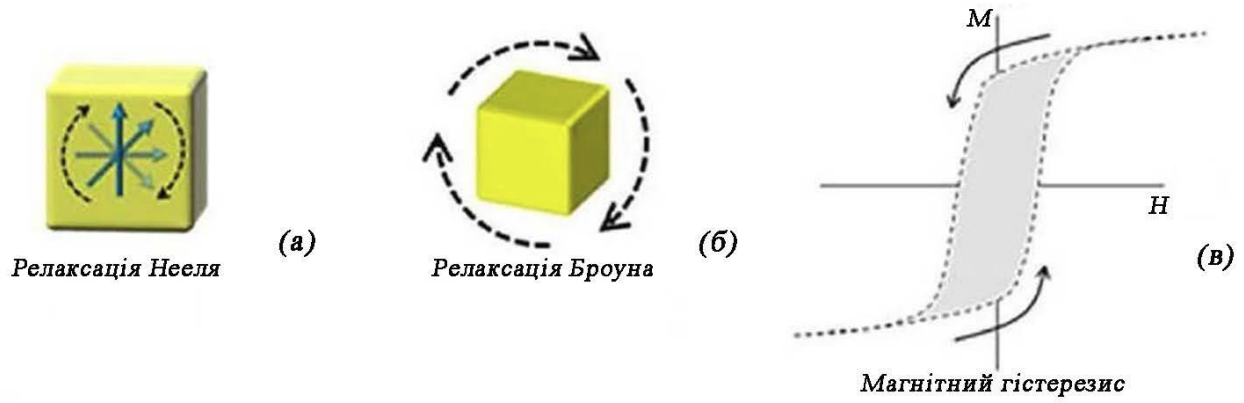


Рис 4.21 – Схематичне зображення основних магнітних втрат: (а) втрати при Неелівській релаксації; (б) втрати при Броунівській релаксації; (в) гістерезисні втрати [471].

Щодо ефективності нагріву наночастинок манганіту, то дослідження, описані в [471], показали: 1) залежність SLP від амплітуди магнітного поля носить пороговий характер і SLP стає значимим лише при певних величинах магнітного поля; 2) залежність SLP від частоти є майже лінійною. Такі типи залежностей є характерними лише для магнітних втрат за механізмом Стонера-Вольфгарта, оскільки вклад у нагрів магнітних втрат за механізмами Нееля та Броуна є незначним та незалежними від частоти, порівняно з магнітними втратами за механізмом. Тому саме цей механізм магнітних втрат в магнітному полі є відповідальним за ефективність нагріву магнітних наночастинок при прикладанні змінного магнітного поля.

Магнітні властивості ансамблів частинок Стонера-Вольфгарта (СВ) залежать від багатьох параметрів [471, 472]. Найбільш важливими серед них є тип анізотропії частинок і їх взаємне розташування в ансамблі [473]. Серед зовнішніх параметрів додатково до температури додаються початковий стан ансамблю (який може бути нерівноважним) і час спостереження за ансамблем - час вимірювання.

У певному інтервалі значень магнітних полів наявність у кожної частинки, наприклад одноосної анізотропії, призводить до виникнення бар'єру, що розділяє два енергетичних мінімуми в фазовому просторі орієнтацій магнітного моменту (рис. 4.22). Час життя в кожному з мінімумів буде визначатися висотою бар'єру і температурою. Встановлення термодинамічної рівноваги в такому ансамблі відбуватиметься шляхом термоактиваційної переорієнтації магнітного моменту через бар'єр з характерним для даної температури часом релаксації [101, 474].

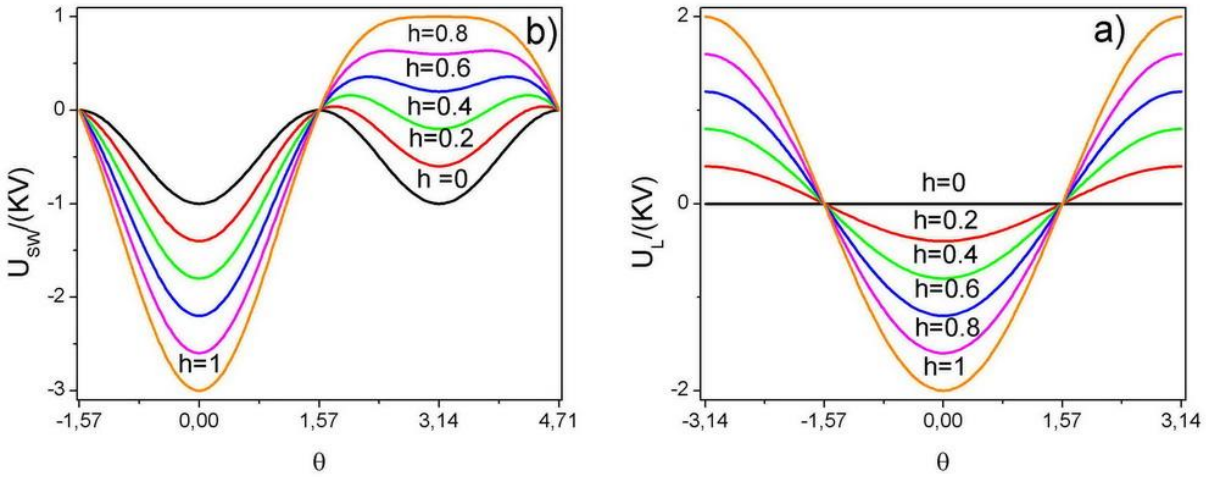


Рисунок 4.22. Залежності нормованої потенційної енергії частинки від орієнтації магнітного моменту (θ) при різних значеннях магнітного поля h. a) - для ланжевенівскої частинки; b) - для одноосної СВ-частинки, орієнтованої легкою віссю вздовж магнітного поля (1 = 0). (θ) - кут між напрямком магнітного моменту частинки і напрямом магнітного поля, h - нормоване на ms/(2K) магнітне поле, V - об'єм частинки, ms - її намагніченість насичення, K - константа одноосної анізотропії СВ-частинки [101].

Так як цей процес відбувається в часі, то, в залежності від характерного для кожного експерименту часу спостереження за системою (часу вимірювання) і температури, магнітний стан ансамблю можна умовно розділити на два типи: заблокований та розблокований стани.

Блокований стан буде відповідати всій ділянці температур, нижче деякої характерної температури, при якій в кожній експериментальній точці система не встигає наблизитися до свого рівноважного стану за встановлений час

вимірювання. Як результат такого стану в магнітних властивостях системи будуть проявлятися ефекти блокування, пов'язані з метастабільністю системи, які в разі магнитостатичних вимірювань з протяжкою магнітного поля будуть відповідати виникненню коерцитивної сили і залишкової намагніченості (реманентності) на кривих перемагнічування.

Розблокований стан буде відповідати всій ділянці температур, вище тієї ж характерної температури. У цьому температурному діапазоні система характеризується малим в порівнянні з часом вимірювання часом релаксації і в кожній експериментальній точці система встигає наближатися до свого, відповідного цій точці рівноважного стану. Як результат ефекти блокування практично не будуть проявлятися. Значення ж цієї характерної температури, що розділяє блокований і розблокований стани, називається температурою блокування. Її значення буде сильно залежати від часу вимірювання, характерного для кожного з експериментів.

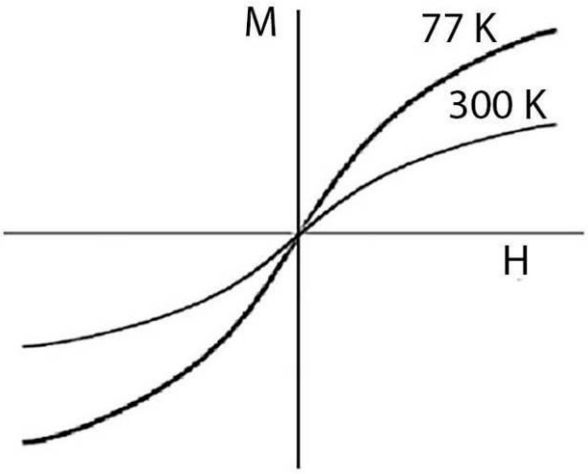


Рисунок 4.23 – Залежності намагніченості M від зовнішнього поля H для феримагнітних наночастинок, що характеризуються суперпарамагнітними властивостями [479].

При дослідженні магнітних властивостей феримагнетиків в метастабільних станах, якими є суперпарамагнетики при температурах нижче температури блокування T_b, як правило, вимірюють криву намагніченості аж до досягнення намагніченості насичення (рис. 4.23) [479].

Для визначення температурної залежності намагніченості проводили два типи вимірювання — при охолодженні у нульовому магнітному полі (zero field cooling, ZFC) і охолодженні у ненульовому магнітному полі (field cooling, FC). У методиці ZFC зразок охолоджували (зазвичай до температури рідкого гелію) у відсутності магнітного поля, а потім включали невелике постійне магнітне поле (80 - 8000 А/м) і починали повільно збільшувати температуру, реєструючи значення намагніченості. Методика FC відрізняється від ZFC тільки тим, що зразок охолоджували у ненульовому магнітному полі. Для магнітно-неоднорідних магнетиків криві FC і ZFC зазвичай збігаються при високих температурах, але починають розходитися нижче деякої температури $T_н$ (температура незворотності). При цьому крива ZFC має максимум при деякій температурі T_{max}, яку часто ототожнюють із середньою температурою блокування (T_b), а крива FC, як правило, монотонно зростає аж до найнижчих температур (рис. 4.24). Температура, яка відповідає максимуму на кривій ZFC, приблизно співпадає із середньою температурою переходу частинок в суперпарамагнітний стан, яка відповідає максимуму розподілення всіх частинок по об’єму. Також слід зазначити, що різниця між кривими ZFC та FC може спостерігатися не тільки у системах магнітних наночастинок, але і в макроскопічних магнетиках з елементами неупорядкованості, і навіть в упорядкованих ферромагнетиках із значною магнітною анізотропією [475].

Температурні залежності намагніченості доцільно використовувати для характеристики особливостей суперпарамагнетизму наночастинок. Зокрема в роботах [476, [477]] проведені дослідження показали, що наночастинки $CoFe_2O_4$ та $MgFe_2O_4$ проявляють суперпарамагнітну поведінку. При цьому суперпарамагнітні властивості залежать від магнітокристалічної анізотропії E_A частинок, яка є важливим параметром для суперпарамагнетизму. Відповідно до рівняння $KV = kT_B$, а також згідно [476] при збільшенні анізотропії та розмірів досліджуваних частинок зростає температура блокування.

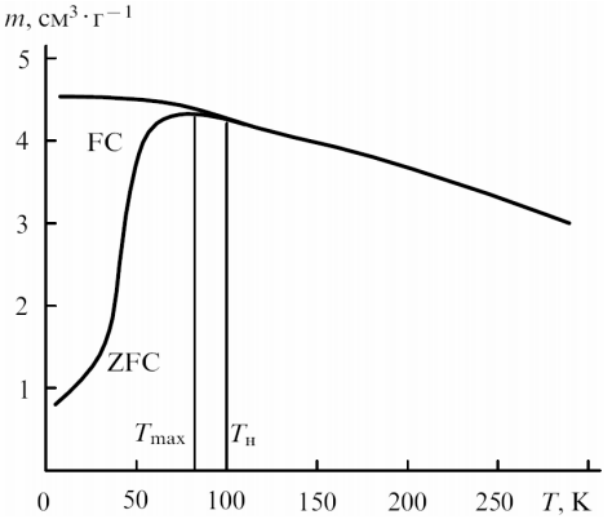


Рисунок 4.24. – Криві температурної залежності магнітного моменту (ZFC- і FC-вимірювання) для зразка, що містить наночастинки γ–Fe_2O_3 в поліетиленовій матриці [479].

Відомо, що зі зміною розміру феримагнітного матеріалу змінюється коерцитивна сила [24,97,102,478]. Однією з причин зростання H_c при зменшенні розміру частинок є те, що коерцитивна сила повинна бути тим менша, чим більше є можливостей (механізмів) повороту спінів у напрямку, протилежному вихідному. У багатодоменних частинках такий поворот може бути додатково пов'язаний зі зміщенням границь доменів. При зменшенні розміру частинок кількість доменів зменшується, і роль міждоменних границь у процесах перемагнічування стає менш помітною. Тому, коерцитивна сила зростає зі зменшенням d аж до критичного розміру частинок $d_{кр}$. Однак при подальшому зменшенні розмірів частинок при переході до однодоменних частинок зростає роль теплових флуктуацій. Цим пояснюється зменшення H_c при $d < d_{кр}$ [479].

Слід зазначити, що наночастинки можуть бути одноденними, але ще не проявляти суперпарамагнітні властивості. Поняття суперпарамагнітна поведінка передбачає як мінімум дві вимоги. По-перше, вище температури блокування система не повинна проявляти гістерезис і друге – крива намагнічування повинна змінюватися в залежності від температури в тій мірі, що при різній температурі повинні (приблизно) накладатися при побудові залежності від H/T [480], як

показано для наночастинок металічного заліза діаметром 2.2 нм при -196 та 25°С (рис. 4.25). Магнітні вимірювання наночастинок при 4.2 К представлені гістерезисом, який накладається із відповідними залежностями при -196 та 25°С.

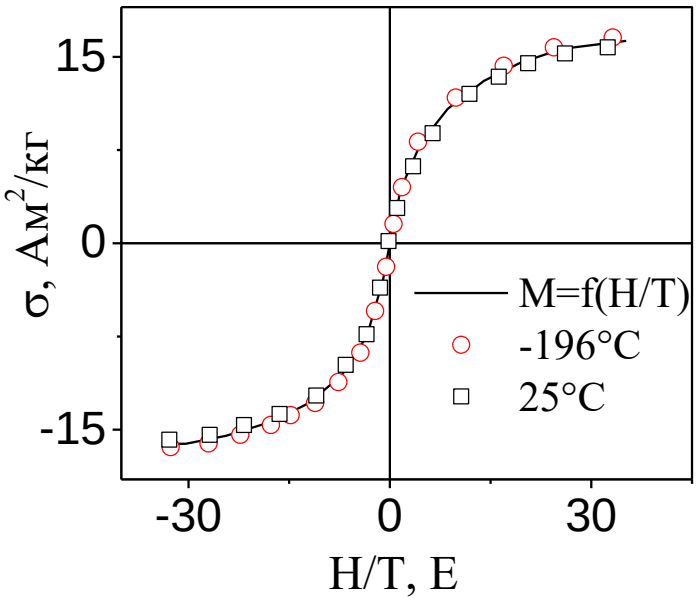


Рисунок 4.25. – Намагніченість М як функція Н/Т при 77 і 200 К для металічних наночастинок Fe.

Відповідно до літературних даних розміри, при яких феримагнітні наночастинки переходять в однодоменний стан (d_o) та розміри при яких матеріали починають проявляти суперпарамагнітні властивості (d_c) значно різняться [481,482].

Оскільки на низьких частотах температура блокування магнітних наночастинок значно нижче кімнатної, тому вони не нагріваються в магнітному полі. Тому важливо розробити наночастинки, для яких температура блокування буде близькою, але дещо нижче кімнатної. Температура блокування значно залежить від частоти прикладеного магнітного поля.

Відомо, що не весь діапазон частот підходить для медичного застосування [483, 484]. При низьких частотах (<5.4 кГц) збільшується поріг стимуляції серцевої тканини, що згубно впливає на організм. А при високих частотах (>1МГц) поле не проникає глибоко в тканини, і може прогріти глибоко розташовані пухлини.

Тому при накладанні поля частотою 100 – 400 кГц (частоти, які використовують для гіпертермії) температура блокування буде зміщуватися у більш високотемпературну область (рис. 4.26).

На верхній панелі рисунку 4.26 представлений розподіл частинок за розміром. Менші частинки (показані червоним кольором) відображають суперпарамагнітну поведінку. Більші частинки (показані синім) знаходяться в заблокованому стані. Поведінка частинок всередині перехідної області (показана темно-синім кольором) дуже чутлива до параметрів постійного магнітного поля, таких як частота і амплітуда.

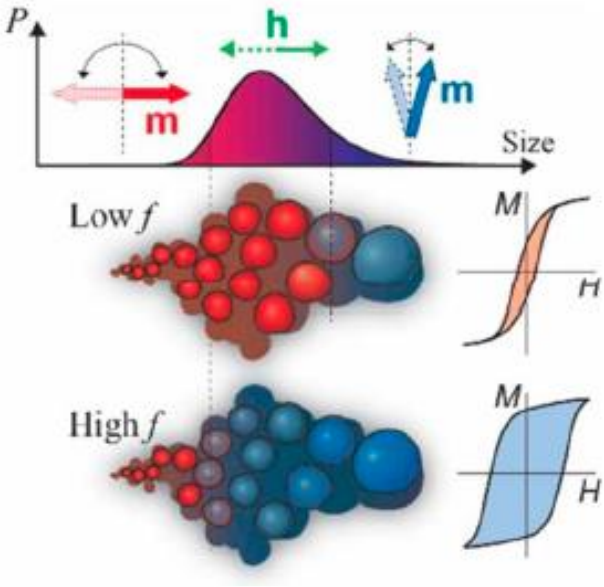


Рисунок 4.26. Ілюстрація впливу зміни частоти постійного магнітного поля на поведінку магнітних наночастинок [485].

Зміни параметрів змінного магнітного поля можуть призвести до якісного перетворення магнітної поведінки, як це показано на середній і нижній панелях (рисунок 4.26). Це дозволяє розширити діапазон температур, в якому магнітні втрати будуть виникати за механізмом Стонера-Вольфгарта, і забезпечує значну ефективність нагріву магнітних наночастинок у змінному магнітному полі. Після закінчення дії магнітного поля температура блокування зміститься нижче кімнатної температури, і наночастинки перейдуть у суперпарамагнітний стан. Це дозволить уникнути подальшій взаємодії між частинками та запобігти їх

агрегації, що саме й представляє значний інтерес для їх практичного застосування в медицині.

4.1.7 Дослідження величини нагріву магнітних наночастинок синтезованих різними методами при дії змінного магнітного поля

Зважаючи на те, що температура блокування для усіх синтезованих наночастинок LSMO, знаходиться в діапазоні, близькому до кімнатної температури, можна припусти, що вони будуть ефективно нагріватися в змінному магнітному полі при частотах 100 – 400 кГц.

З метою дослідження ефективності нагріву наночастинок LSMO, синтезованих різними методами, на їх основі було розроблено серію магнітних рідин з концентрацією магнітних наночастинок 50 мг/ мл. Дослідження проводили за методикою описаною в роботі [486]. Для кількісної оцінки ефективності нагріву наночастинок в змінному магнітному полі було проведено вимірювання залежності температури від часу (рис. 4.27).

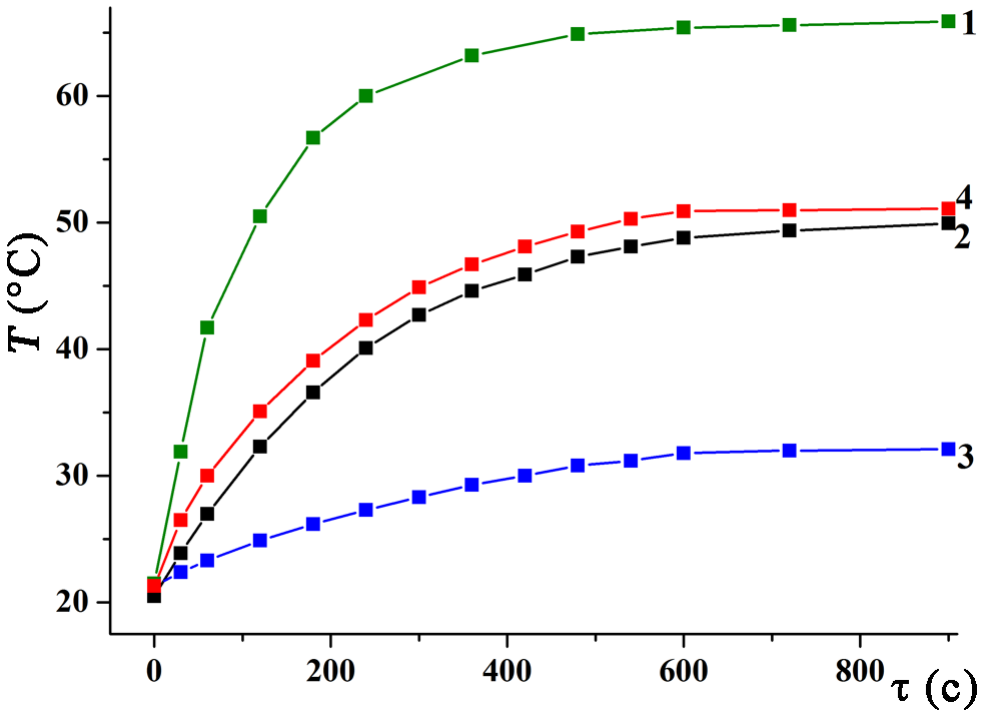


Рисунок 4.27 – Залежності температури нагріву в змінному магнітному полі від часу для наночастинок LSMO синтезованих золь-гель методом (1), осадженням з розчину DEG (2), осадженням з мікроемульсій на основі Triton X-100 (3) та CTAB (4).

За допомогою програмного забезпечення OriginLab з залежностей, представлених на рис. 4.27, були розраховані відповідні значення питомих втрат потужності SLP для усіх синтезованих наночастинок LSMO. Отримані дані наведені в табл. 4.6.

Таблиця.4.4.

Метод синтезу $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$		Золь-гель синтез	Осадження з неводних розчинів	Синтез з мікроемульсій на основі ПАР (CTAB)	Синтез з мікроемульсій на основі ПАР (Triton X-100)
Середній розмір частинок D, нм		23-35	25-35	20-40	20-35
Коерцитивна сила H, Oe	300 K	11.89	3.8	5.17	4.65
	10 K	159.99	225.65	221.35	153.83
Намагніченість насичення M, emu/g	300 K	34.84	46.92	67	17.45
	10 K	105.42	127.49	202	77.68
Температура блокування, K		300	315	272	292
SLP Вт/г		38	15	21	9

Як видно з кривих на рис. 4.27, розроблені магнітні рідини нагріваються до певної стабільної температури через певний проміжок часу при дії зовнішнього змінного магнітного поля, що є задовільним з точки зору гіпертермії. У випадку наночастинок синтезованих з обернених мікроемульсій (криві 2, 3), вищою ефективністю нагріву в змінному магнітному полі мають наночастинки, синтезовані з мікроемульсій на основі CTAB. Це добре узгоджується з даними проведених магнітних вимірювань (рис. 4.19, 4.20), які свідчать про те, що такі наночастинки характеризуються вищими значеннями намагніченості та температури блокування.

Беручи до уваги також розміри наночастинок (20 – 40 нм), можна стверджувати, що ефективність нагріву, так само як і магнітні характеристики,

істотно залежить від діаметру синтезованих наночастинок LSMO. Так, зі зменшенням частинок все більший вклад мають теплові флуктуації магнітних моментів, що призводить до зсуву температури блокування в область нижчих температур. Разом з цим дія механізму, який відповідає за нагрів наночастинок в змінному магнітному полі теж зсуваються в більш низькотемпературну область, при цьому зменшується максимальна температура та ефективність нагріву. В той же час зростання величини SLP пояснюється тим, що для наночастинок з більшим діаметром потрібно затратити більшу кількість енергії на деформацію доменних структур та на переорієнтацію магнітних моментів. Більші частинки мають більшу площу контакту з в'язким середовищем і таким чином при терті виділяється більша кількість тепла.

Як показали проведені дослідження, наночастинки синтезовані золь-гель методом нагріваються в магнітному полі до необхідної температури (43 – 45°C) (рис. 4.27). Однак ефективність нагріву таких наночастинок дещо відрізняється. Так, наночастинки, одержані після термообробки прекурсору LSMO, перетертого з амоній нітратом, нагріваються з меншою ефективністю, порівняно з наночастинками, які попередньо піддавали дії ультразвуку впродовж 3 год. Значення SLP становлять 9 та 38 Вт/г відповідно. Таким чином, це підтверджує той факт, що, окрім намагніченості, ефективність нагріву суттєво залежить від розмірів синтезованих наночастинок.

4.2. Вплив хімічних заміщень в підгратці лантану на температуру Кюрі

Одним із важливих параметрів, при застосуванні манганітів, зокрема в медицині є температура їх нагріву при дії змінного магнітного поля, яка в свою чергу залежить від величини температури Кюрі. Відомо, що співвідношення іонів марганцю Mn^{4+}/Mn^{3+} в манганітах, впливає на величину температури Кюрі. При частковому заміщенні лантану на стронцій зміна температури Кюрі є різкою. В той же час, додаткові заміщення в підгратці марганцю можуть призводити до зміни співвідношення Mn^{4+}/Mn^{3+}, що в свою чергу дозволяє більш плавно

керувати температурою Кюрі у вузькому діапазоні і є перспективним з точки зору практичного застосування.

З метою встановлення можливості плавного керування температурою Кюрі було проведено дослідження заміщень в підгратці марганцю та в підгратці лантану.

4.2.1 Зміна фізико-хімічних властивостей манганітів при заміщенні марганцю на залізо

Для дослідження впливу іонів заліза на фізико-хімічні властивості манганіту LSMO було синтезовано серію наночастинок твердих розчинів складу $La_{0,77}Sr_{0,23}(Mn_{1-y}Fe_y)O_3$, де y = 0; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1 (LSMO-Fe). Враховуючи результати досліджень, описані в розділі 4.1, наночастинки системи LSMO-Fe синтезували золь-гель методом за наведеною методикою. Термообробку аморфних прекурсорів проводили при температурі 800°C впродовж 2 год.

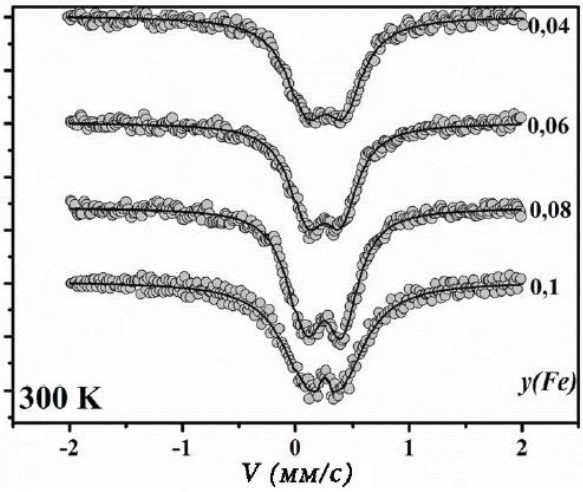


Рисунок 4.28 – Мессбауерівські спектри для $La_{0,77}Sr_{0,23}(Mn_{1-y}Fe_y)O_3$ наночастинок

З метою вияснення ступеню окиснення іонів заліза (Fe^{2+} та Fe^{3+}) в структурі перовськіту було проведено Мессбауерівські дослідження синтезованих зразків $La_{0,77}Sr_{0,23}(Mn_{1-y}Fe_y)O_3$ (рис. 4.28). Як видно з одержаних спектрів, для усіх зразків спостерігається значення ізомерного зсуву ~ 0,37 мм/с, що вказує на валентний стан заліза Fe^{3+} [487]. Проте відповідно до рис. 4.28, незалежно від концентрації заліза у зразках, на спектрах можна побачити сигнал у вигляді дублету, хоча

відомо, що для магнітовпорядкованих Fe-вмісних матеріалів у Мессбауерівських спектрах спостерігається наявність секстету Причинами такого явища можуть бути або негомогенність магнітного стану, або динамічні ефекти, притаманні частинкам в суперпарамагнітному чи парамагнітному стані [488].

Для усіх синтезованих наночастинок а також керамічних зразків одержаних на їх основі було проведено рентгеноструктурні дослідження, відповідні дифрактограми наведені на рис 4.29 (а). Як показали результати проведених досліджень, усі наночастинки є однофазними і кристалізуються в структурі деформованого перовськіту з просторовою групою R-3c. За методом Рітвельда було розраховано кристалографічні параметри, а одержані результати зведено до табл. 4.5.

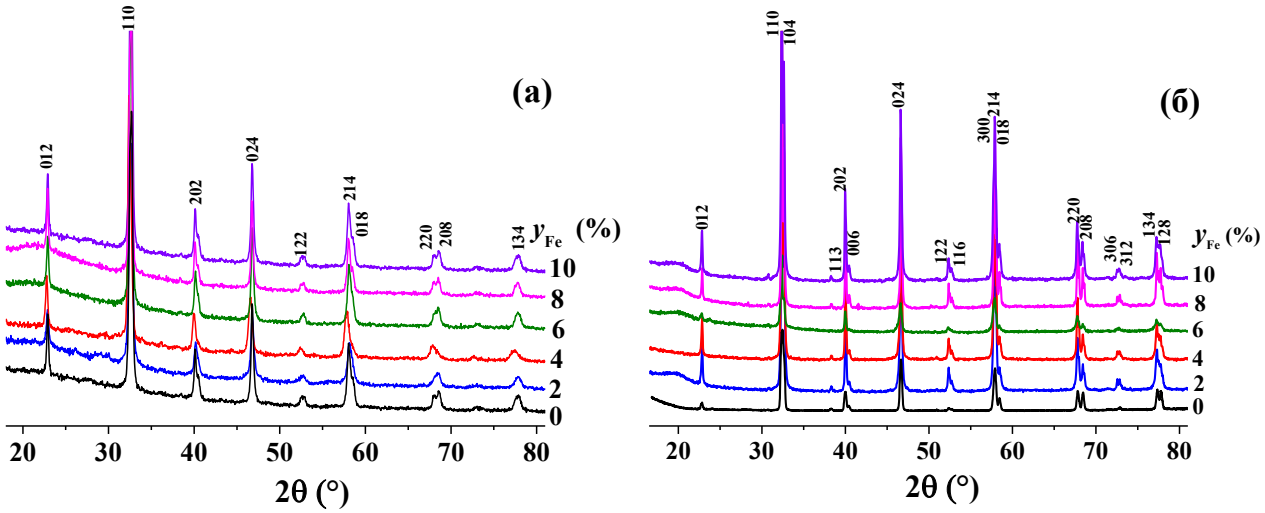


Рисунок 4.29 – Результати РФА для наночастинок $La_{0,77}Sr_{0,23}(Mn_{1-y}Fe_y)O_3$ (а) та керамічних зразків на їх основі (б)

Як видно з представлених результатів (таблиця 4.5), об’єм елементарної комірки для наночастинок манганіту зростає із збільшенням вмісту заліза, що свідчить про гетеровалентне заміщення менших за розміром іонів Mn^{4+} більшими іонами Fe^{3+} в системі $La_{0.773+}Sr_{0.232+}Mn_{0.773+}Mn_{0.23-y4+}Fe_{y3+O3-y/2}$. (y = 0 – 0,1) (іонні радіуси для іонів Mn^{3+}, Mn^{4+} та Fe^{3+} 0,65; 0,53 та 0,645 Å відповідно) [489].

В той же час для керамічних зразків відповідних складів характер зміни кристалографічних параметрів є протилежний (рис. 4.30.): відбувається

ізовалентне заміщення більших іонів Mn^{3+} на іони Fe^{3+}, що мають менший радіус, в системі $La_{0.773+}Sr_{0.232+}Mn_{0.77-y3+}Mn_{0.234+}Fe_{y3+}O_3$ [490].

Таблиця 4.5

Кристалографічні параметри наночастинок $La_{0.77}Sr_{0.23}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ (y = 0; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1) та керамічних зразків на їх основі

	0	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10
Наночастинки						
a, Å	5,4992(2)	5,5001(8)	5,5018 (8)	5,5019(7)	5,5066(9)	5,5076(7)
c, Å	13,352(1)	13,358(2)	13,386(3)	13,391(3)	13,396(3)	13,397(2)
V, $Å^3$	349,68(4)	349,95(9)	350,91(8)	351,05(8)	351,78(1)	351,93(8)
R_B, %	6,1	6,42	5,32	5,81	7,51	5,62
R_f, %	7,83	8,46	6,65	7,45	9,64	7,39
Керамічні зразки						
a, Å	5,5253(2)	5,5253(1)	5,5248(1)	5,5236(2)	5,5224(1)	5,5222(2)
c, Å	13,383(6)	13,373(1)	13,367(3)	13,363(4)	13,362(4)	13,360(2)
V, $Å^3$	353,83(2)	353,57(2)	353,34(1)	353,08(8)	352,91(1)	352,82(8)
R_B, %	5,6	3,8	4,2	2,7	5,37	4,57
R_f, %	6,9	4,9	5,4	4,92	9,73	8,76

Як видно з рис. 4.30 у випадку наночастинок $La_{0.77}Sr_{0.23}Mn_{1-y}Fe_yO_3$, і у випадку керамічних зразків на їх основі при y = 0; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1 параметри елементарної комірки змінюються лінійно, згідно з правилом Вегарда [491]. Це вказує на утворення неперервного ряду твердих розчинів заміщення в даному концентраційному діапазоні.

Для синтезованих наночастинок системи LSMO-Fe було проведено дослідження їх морфологію методом ТЕМ мікроскопії, деякі репрезентативні ТЕМ-зображення представлено на рис. 4.31. Розраховані середні розміри наночастинок наведено до табл. 4.6. Як видно з одержаних результатів, середні розміри наночастинок системи $La_{0,77}Sr_{0,23}(Mn_{1-y}Fe_y)O_3$ (y = 0; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08;

0,1) знаходиться в межах 25 – 35 нм., що може вказувати на те що такі частинки є однодоменними.

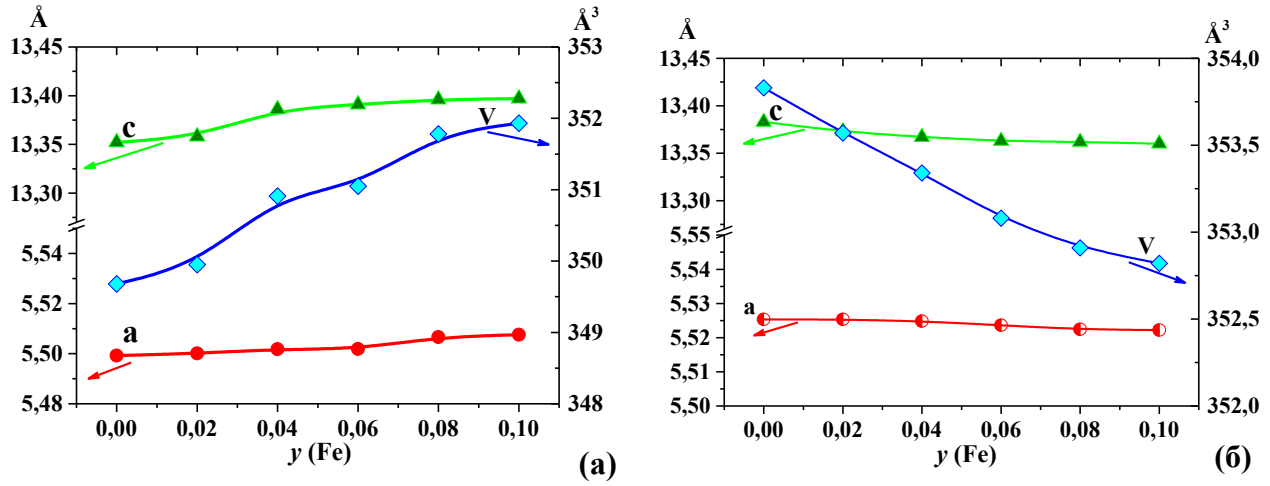


Рисунок 4.30 – Залежність параметрів елементарної комірки від вмісту заліза для наночастинок $La_{0.77}Sr_{0.23}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ (а) та керамічних зразків на їх основі (б).

Таблиця 4.6

Середні розміри наночастинок $La_{0.77}Sr_{0.23}Mn_{1-y}Fe_yO_3$, (y = 0; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1) синтезованих золь-гель методом

y	0	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10
d, нм	34	25	27	32	35	33
σ, нм	±6	±5	±6	±9	±6	±6
σ, %	18	19	24	29	18	17

Оскільки однодоменні наночастинки можуть проявляти суперпарамагнітні властивості, було проведено дослідження їх магнітних властивостей в інтервалі кімнатних температур 25-30°C (рис. 4.32). Як видно з одержаних результатів, при температурі 30°C наночастинки з більшим вмістом заліза (0,08 та 0,1) характеризуються низькими значеннями намагніченості (< 1 Ам^2/кг) та практично лінійною польовою залежністю намагніченості, що є типовим для парамагнітного стану. Наночастинки із вмістом заліза від 0 до 0,06 мають вищі значення намагніченості, та криві залежностей виходять на насичення при високих значеннях величини магнітного поля. Для наночастинок з вмістом заліза менше

0,04 спостерігається незначний гістерезис з малими значеннями коерцитивної сили та залишкової намагніченості, що може бути наслідком полідисперсності наночастинок та їх часткової агломерації

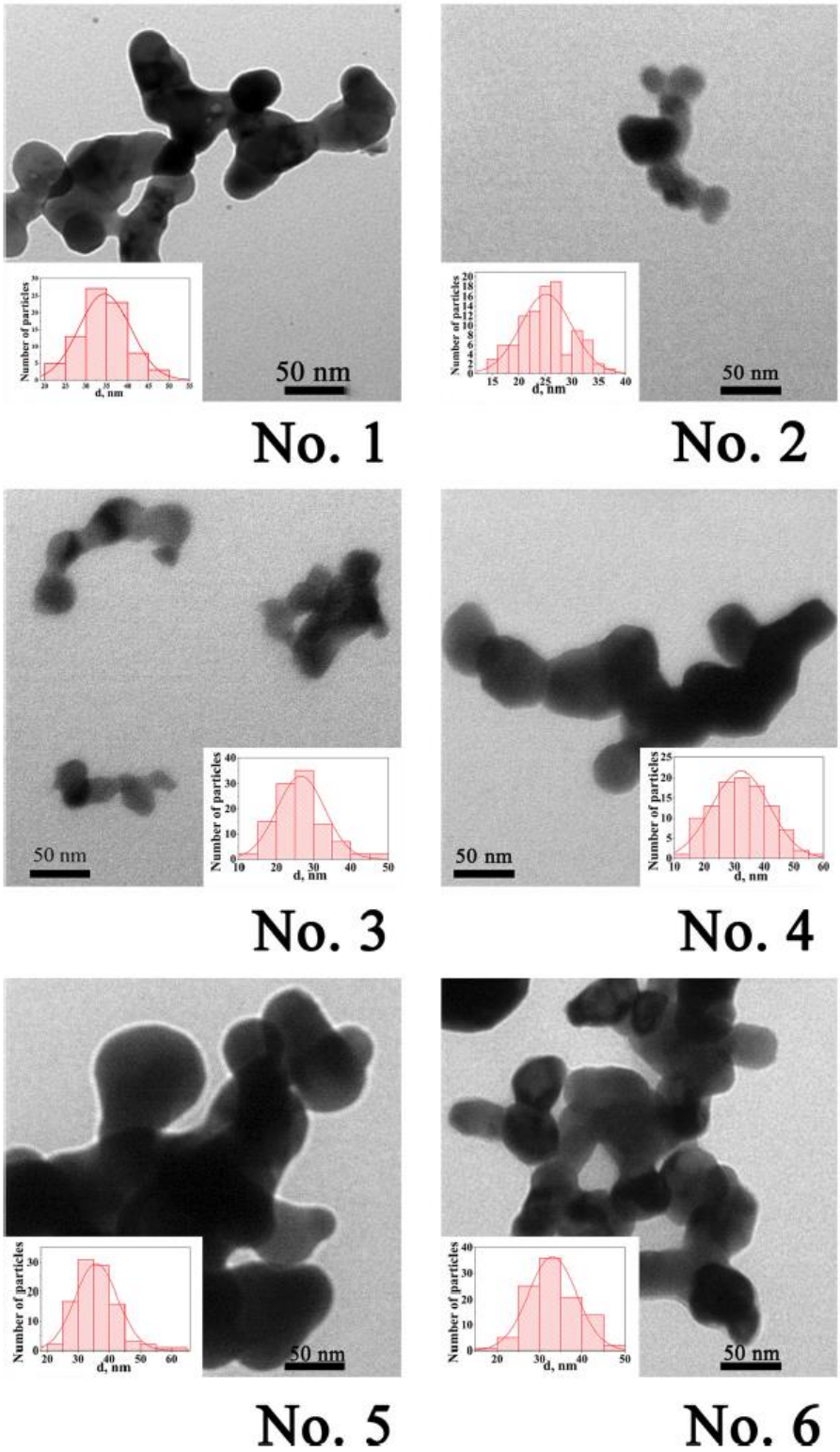


Рисунок 4.31 – ТЕМ зображення наночастинок $La_{0.77}Sr_{0.23}Mn_{1-y}Fe_yO_3$: (№1) y=0; (№2) y=0,02; (№3) y=0,04; (№4) y=0,06; (№5) y=0,08; (№6) y=0,1.

Проведені дослідження показали, що криві M(H) описуються функцією Ланжевена [492] (вставка до рис. 4.32), що може вказувати на суперпарамагнітну поведінку цих наночастинок.

В роботі [493] було показано, що температурну поведінку ансамблю наночастинок можна описати, ввівши поняття усередненої температури Кюрі TC. Тому припускається, що в даному випадку поведінка намагніченості ансамблю наночастинок буде описуватися законом $M(T) \sim \sqrt{T_C - T}$.

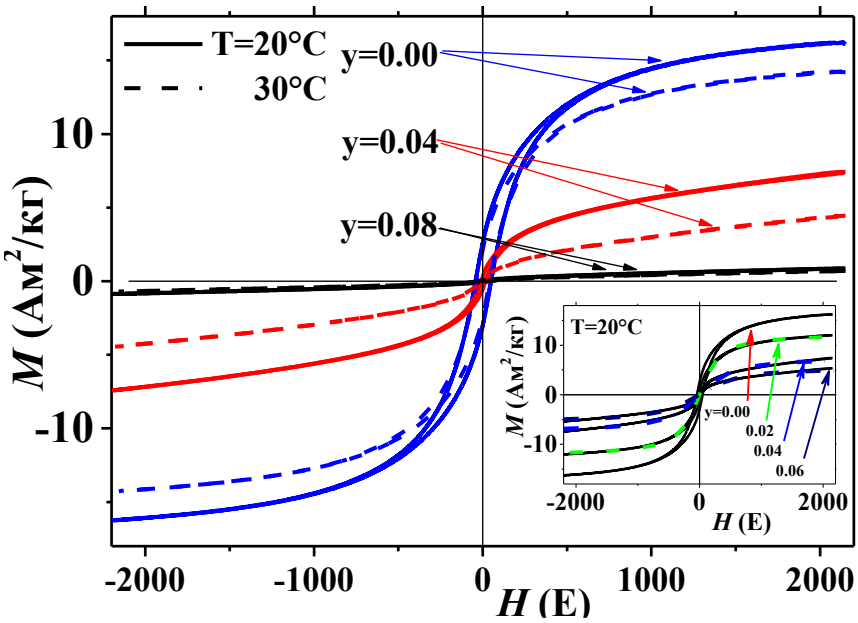


Рисунок 4.32 – Залежність намагніченості наночастинок $La_{0.77}Sr_{0.23}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ від величини магнітного поля при температурах 293 та 300 К. Для чіткості рисунка дані для y=0,02; y=0,06 та y=0,1 не представлені. На вставці показано апроксимацію експериментальних даних функцією Ланжевена.

Температурні залежності квадрату намагніченості, нормованої на масу, m = M(T, H=6 кЕ)/M(100 K, H=6 кЕ) для наночастинок $La_{0.77}Sr_{0.23}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ наведені на рис. 4.33 (а). Як показують одержані результати, ці залежності мають лінійний характер у широкому температурному діапазоні. З кривих на рис. 4.33 було оцінено значення температури Кюрі, яка відповідає точкам перетину лінійної ділянки залежності з віссю температури. Найвищою температурою Кюрі (343 К) характеризується зразок манганіту, що не містить іонів заліза. Для наночастинок із вмістом заліза ≤ 0,04 значення температури Кюрі дещо вищі, а

для наночастинок із вмістом заліза 0,06 вона наближається до кімнатної і становить близько 287 К.

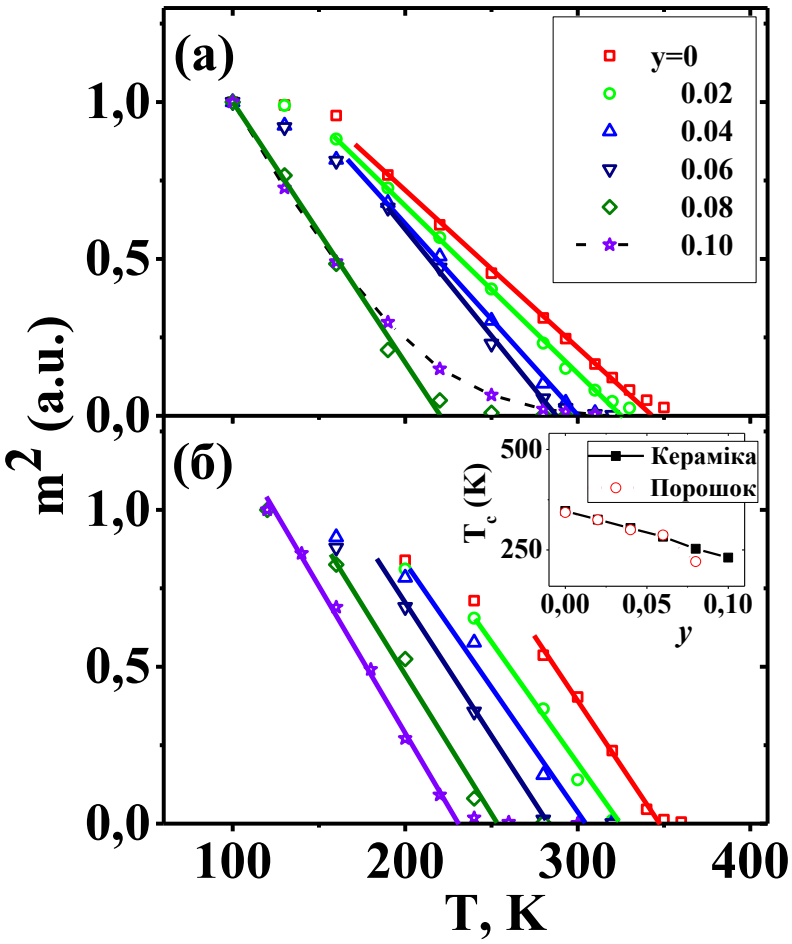


Рисунок 4.33 – Температурні залежності квадрату намагніченості, нормованої на масу m = M(T, H=6 кЕ)/M(100 K, H=6 кЕ) для $La_{0.77}Sr_{0.23}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ наночастинок (а) та керамічних зразків на їх основі (б).

Що ж стосується наночастинок із вмістом заліза 0,08, та 0,1 то для них точка Кюрі знаходиться в діапазоні температур значно нижче кімнатної температури (221 К), що вказує на парамагнітні властивості таких наночастинок при кімнатній та вище температурах навіть у сильному магнітному полі. Тому оцінити температуру Кюрі шляхом екстраполяції кривої до осі температур неможливо. Аналогічні дослідження було проведено для відповідних керамічних зразків на основі синтезованих наночастинок $La_{0.77}Sr_{0.23}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ (рис. 4.33 (б)).

Таким чином оцінюючи числові значення намагніченості та температури Кюрі для наночастинок та керамічних зразків манганіту $La_{0.77}Sr_{0.23}Mn_{1-y}Fe_yO_3$, наведених в таблиці 4.7, можна зробити висновок, що наночастинки із вмістом заліза 0; 0,02 та 0,04 при кімнатній температурі перебувають у феромагнітному стані, тоді як наночастинки з вмістом заліза 0,06; 0,08 та 0,1 є парамагнітними в даних умовах.

Таблиця 4.7

Магнітні параметри для наночастинок $La_{0.77}Sr_{0.23}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ (y = 0; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1) та керамічних зразків на їх основі

y	*M*(*H* = 2 кЕ; *T* = 293 K), Ам²/кг		*T*$_C$, K		SLP, Вт/г
	Керамічні зразки	Наночастики	Керамічні зразки	Наночастинки	
0	51	16	347	343	37
0,02	39	12	326	325	11
0,04	13	7	304	300	5
0,06	3	2	283	287	4
0,08	1	0.7	253	221	2
0,10	0.8	0.8	231	–	1

Для дослідження ефективності нагріву одержаних наночастинок в змінному магнітному полі було проведено за методикою, описаною в [494]. Результати досліджень представлені на рис. 4.34., а розраховані значення питомих втрат енергії SLP наведено в табл. 4.7.

Як показали результати проведених досліджень (рис. 4.34.), здатність Fe-заміщених наночастинок нагріватися в змінному магнітному полі зменшується із збільшенням вмісту заліза у складі наночастинок. Розраховані значення SLP добре узгоджуються з даними магнітних вимірювань (табл. 4.7.) [495]. Проте важливим є той факт, що при дії змінного магнітного поля криві на рис. 4.34. виходять на насичення при певних значеннях Tmax. На вставці до рис. 4.34 проведено порівняння максимальної температури нагріву наночастинок та їх температури Кюрі і як видно з наведених даних, числові значення досить близькі.

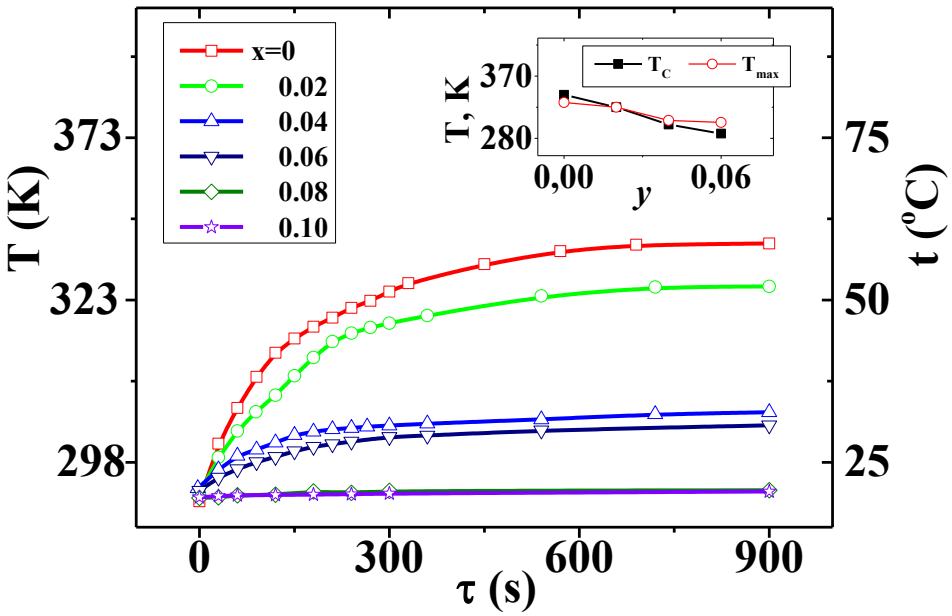


Рисунок 4.34 – Залежність температури нагріву від часу для наночастинок $La_{0.77}Sr_{0.23}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ (y = 0; 0.02; 0.04; 0.06; 0.08; 0.1)

Таким чином проведені дослідження показали, що для Fe-заміщених наночастинок манганіту в діапазоні заміщень Fe від 0 до 0.04 можна з високою точністю керувати температурою нагріву, тому ці матеріали є перспективними при використанні їх в медицині в ролі індукторів магнітної наногіпертремії.

4.2.2. Вплив неодиму та самарію на структурні та магнітні властивості манганітів

Окрім гетеровалентних заміщень в підгратці марганцю, на магнітні параметри, а саме на температуру Кюрі, можуть також впливати також ізовалентні заміщення в підгратці Лантану. Тому цікавим з точки зору можливості тонкого регулювання температури Кюрі у вузькому діапазоні було дослідження заміщень в підгратці іонів лантану іонами інших РЗЕ зокрема Nd та Sm.

З метою проведення відповідних досліджень в роботі було синтезовано 2 серії наночастинок матеріалів системи $La_{0.7-x}Ln_xSr_{0.3}MnO_3$ (LSMO-Ln) де Ln – Nd, Sm, а x = 0; 0,01; 0,04; 0,06; 0,08 (LSMO-Nd, LSMO-Sm). Як і у випадку наночастинок системи LSMO-Fe, наночастинки LSMO-Nd та LSMO-Sm були

синтезовані золь-гель методом за методикою, описаною в підрозділі 4.1. з подальшою термообробкою синтезованих аморфних прекурсорів при 800°С впродовж 2 год.

Вивчення структурних особливостей для усіх синтезованих наночастинок LSMO-Nd та LSMO-Sm показало, що усі наночастинки є однофазними та кристалізуються в структурі деформованого перовськіту з просторовою групою R-3c. (рис. 4.35.)

Розраховані кристалографічні параметри (наведені в табл. 4.8.) вказують на те, що із збільшенням вмісту РЗЕ (Nd та Sm) об'єм елементарної комірки зменшується. Враховуючи те, що іони Nd^{3+} та Sm^{3+} є менші за розміром, порівняно з іонами La^{3+} ($r(Nd^{3+})$=1.27Å; $r(Sm^{3+})$=1.24Å; $r(La^{3+})$=1.36Å) [489]), можна зробити висновок, що у випадку наночастинок $La_{0.7-x}Ln_xSr_{0.3}MnO_3$ (Ln – Nd та Sm) відбувається ізовалентне заміщення більших іонів La^{3+} меншими за розмірами іонами Nd^{3+} та Sm^{3+}.

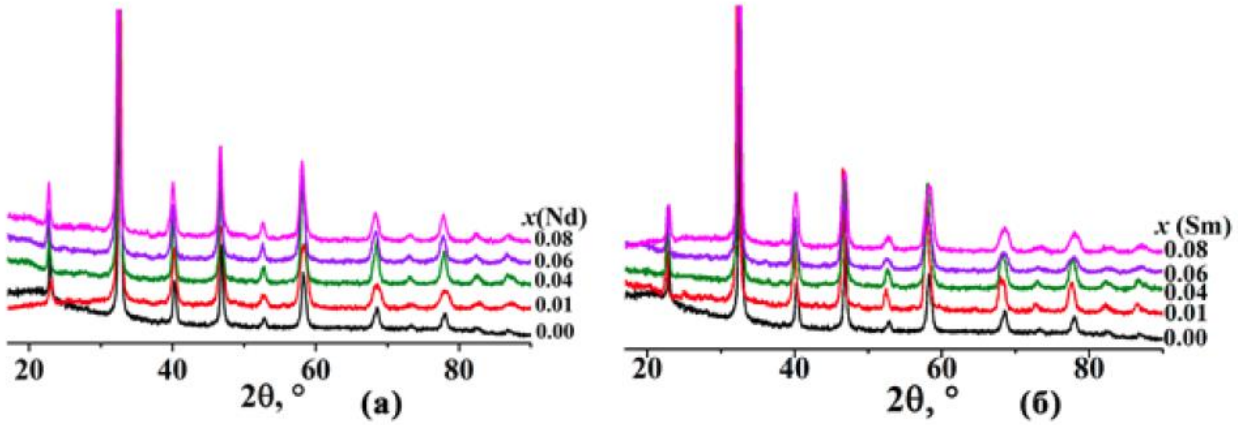


Рисунок 4.35 – Дані РСА для наночастинок $La_{0.7-x}Ln_xSr_{0.3}MnO_3$, де Ln – Nd (а) та Sm (б).

В той же час немонотонна зміна кристалографічних параметрів (табл. 4.8) пов'язана з кількома причинами: невпорядкованістю кристалічної структури наночастинок після термообробки при 800°С, а також залежністю кисневої нестехіометрії від хімічного складу наночастинок (в даному випадку, від вмісту іонів Nd^{3+} та Sm^{3+}) [496].

Таблиця 4.8

Кристалографічні параметри наночастинок $La_{0.7-x}Ln_xSr_{0.3}MnO_3$ (Ln – Nd та Sm), синтезованих золь-гель методом та після 800°C

x	0.00	0.01	0.04	0.06	0.08
$La_{0.7-x}Nd_xSr_{0.3}MnO_3$					
a, Å	5.4911(8)	5.4901(7)	5.4867(2)	5.4914(2)	5.4908 (2)
c, Å	13.3632(1)	13.3498(2)	13.3482(7)	13.3326(7)	13.3270(9)
V, Å^3	348.94(5)	348.48(9)	347.99(2)	348.18(2)	347.96(3)
Rb, %	5.60	9.14	5.07	4.52	5.87
Rf, %	8.19	12.8	6.36	5.77	7.57
$La_{0.7-x}Sm_xSr_{0.3}MnO_3$					
a, Å	5.4911(8)	5.4948(2)	5.4942(2)	5.4921(3)	5.4832(3)
c, Å	13.3632(1)	13.3563(8)	13.3290(7)	13.3024(1)	13.3088(1)
V, Å^3	348.94(5)	349.23(3)	348.47(2)	347.49(4)	346.52(4)
Rb, %	5.60	5.84	4.85	7.16	6.93
Rf, %	8.19	6.23	6.24	11.2	9.52

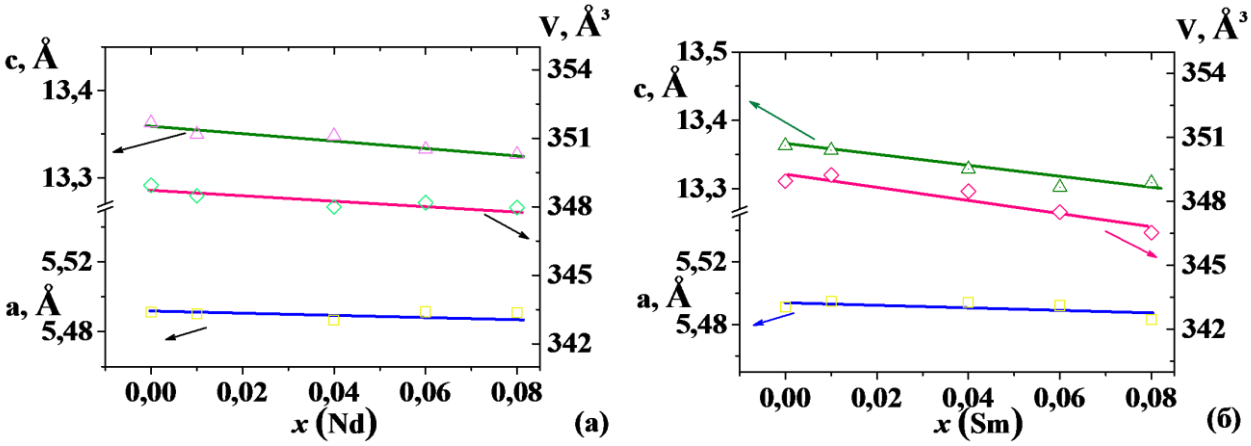


Рисунок 4.36 – Залежність кристалографічних параметрів від вмісту Ln для наночастинок $La_{0.7-x}Ln_xSr_{0.3}MnO_3$, де Ln – Nd (а) та Sm (б).

Морфологію та розподіл синтезованих наночастинок $La_{0.7-x}Ln_xSr_{0.3}MnO_3$ за розмірами було досліджено методом ТЕМ мікроскопії, відповідні зображення

наведені на рис. 4.37, а також розраховано за формулою Шерера використовуючи результати рентгеноструктурного аналізу.

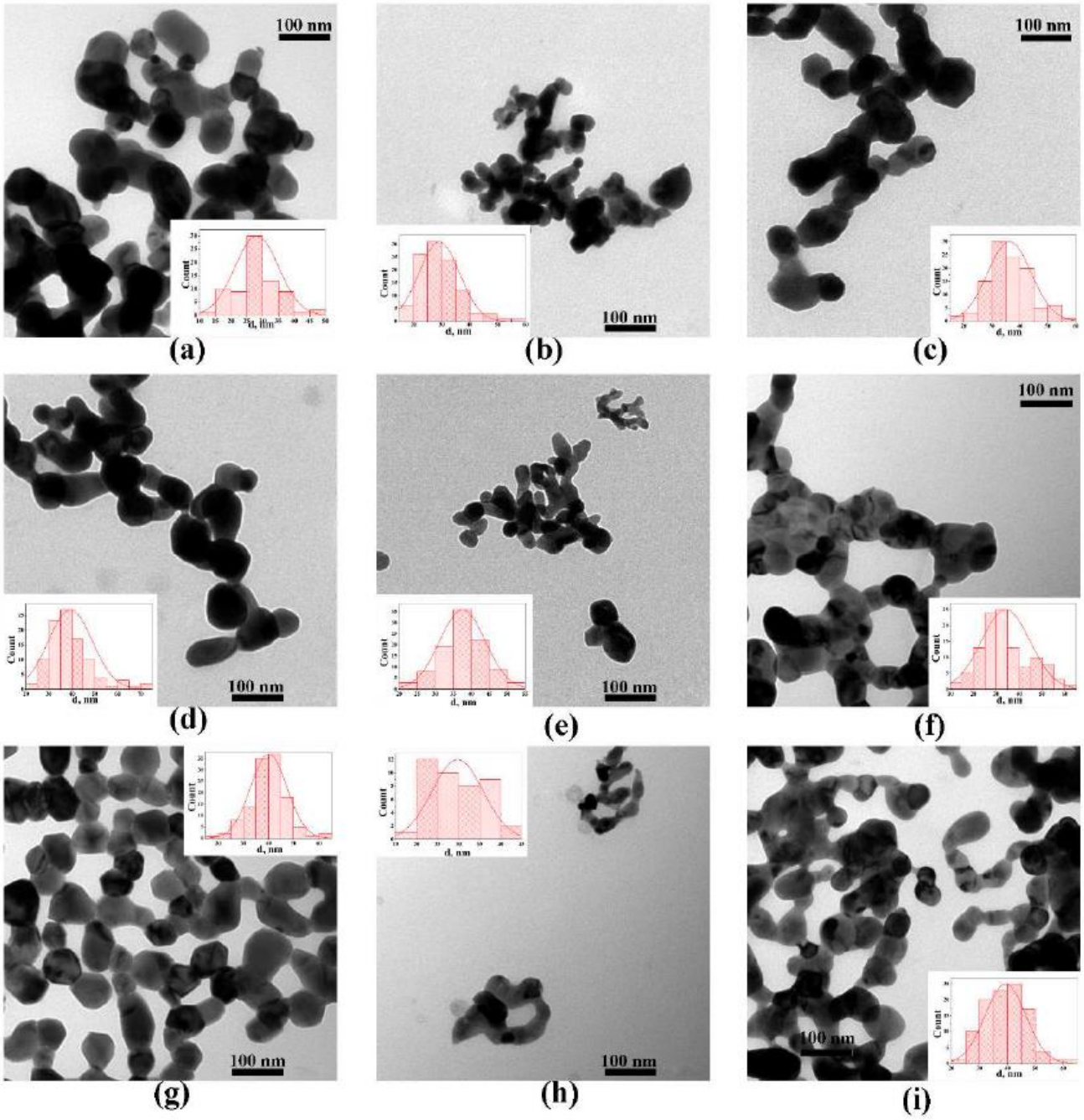


Рисунок 4.37 –ТЕМ-зображення та розподіл частинок за розмірами для системи $La_{0.7-x}Ln_xSr_{0.3}MnO_3$ (Ln=Nd, Sm): (a) – x=0.00; (b) – x(Nd)=0.01; (c) – x(Nd)=0.04; (d) – x(Nd)=0.06; (e) – x(Nd)=0.08; (f) – x(Sm)=0.01; (g) – x(Sm)=0.04; (h) – x(Sm)=0.06; (i) – x(Sm)=0.08.

Як видно з даних табл. 4.9, середній кристалічний розмір одержаних наночастинок знаходиться в межах 30 – 38 нм. при цьому результати РФА та ТЕМ

добре узгоджуються в між собою, що вказує на те, що такі наночастинки є кристалічно впорядкованими (недефектними) та однодоменними.

Таблиця 4.9

Розміри наночастинок, розраховані з даних РФА (dXRD) та ТЕМ (dTEM) для наночастинок $La_{0.7-x}Ln_xSr_{0.3}MnO_3$ (Ln – Nd та Sm)

x	$La_{0.7-x}Nd_xSr_{0.3}MnO_3$		$La_{0.7-x}Sm_xSr_{0.3}MnO_3$	
	d_{XRD}, nm	d_{TEM}, nm	d_{XRD}, nm	d_{TEM}, nm
0.00	31	28±6	31	28±6
0.01	30	32±6	34	34±10
0.04	37	36±7	36	38±6
0.06	36	39±9	36	39±6
0.08	36	38±6	38	39±7

Дослідження магнітних властивостей синтезованих наночастинок наведено на рис. 4.38. Як видно з одержаних результатів, всі криві виходять на насичення, а значення намагніченості насичення монотонно зменшуються із збільшенням вмісту РЗЕ (Nd або Sm) у наночастинках.

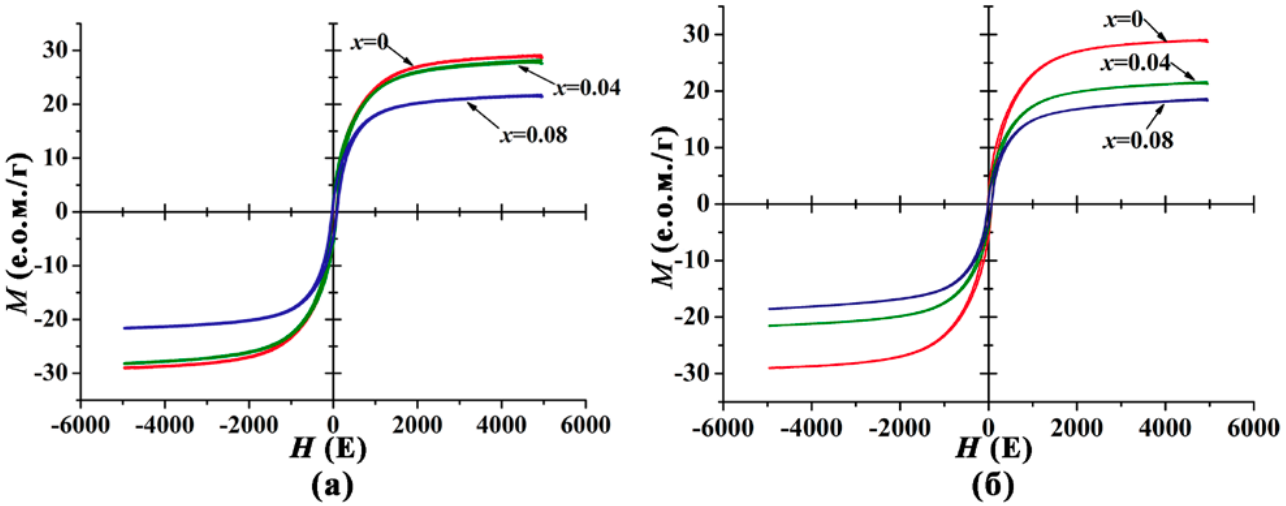


Рисунок 4.38 – Польові залежності намагніченості для $La_{0.7-x}Ln_xSr_{0.3}MnO_3$ (Ln – Nd (а)та Sm(б)) при 300 К. Дані для x = 0.01 та 0.06 не наводяться для чіткості рисунка. На вставках наведено польові залежності намагніченості в слабких полях.

З метою кількісної оцінки значення температури Кюрі було наведено температурну залежність квадрату намагніченості, нормованої на масу m = M(T, H=5 кЕ)/M(110 K, H=5 кЕ) для наночастинок $La_{0.7-x}Ln_xSr_{0.3}MnO_3$, де (Ln=Nd, Sm), відповідні криві наведені на рис. 4.39. Значення температури Кюрі визначали за точками перетину лінійних ділянок з віссю температур.

Як видно з представленого рисунка (рис. 4.39.), залежності мають лінійний характер в широкому температурному діапазоні. Зі збільшенням вмісту РЗЕ в складі наночастинок значення температури Кюрі монотонно зменшуються і при вмісті Nd та Sm 0.08 становить ~85 та 50°C відповідно. Одержані результати вказують на те, що такий підхід ізовалентного заміщення іонів лантану іонами РЗЕ (Nd та Sm) дає можливість плавно підлаштовувати температуру Кюрі в певному температурному інтервалі з високою точністю.

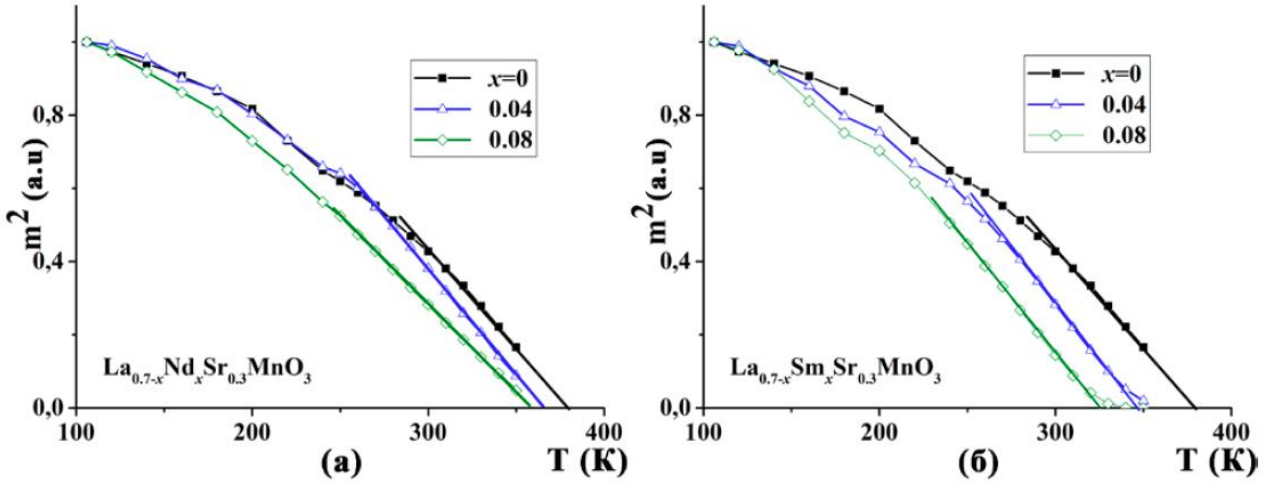


Рисунок 4.39 – Температурні залежності квадрату нормованої намагніченості для наночастинок $La_{0.7-x}Ln_xSr_{0.3}MnO_3$ (Ln – Nd (а)та Sm(б)). Дані для x = 0.01, 0.02 та 0.06 не наводяться для чіткості рисунка.

Дослідження ефективності нагріву синтезованих наночастинок $La_{0.7-x}Ln_xSr_{0.3}MnO_3$ при дії на них змінного магнітного поля приведені на рис. 4.40, а розраховані значення SLP наведено в табл. 4.10.

Було встановлено, що всі наночастинки ефективно нагріваються при дії на них змінного магнітного поля, однак ця ефективність зменшується із збільшенням вмісту іонів РЗЕ.

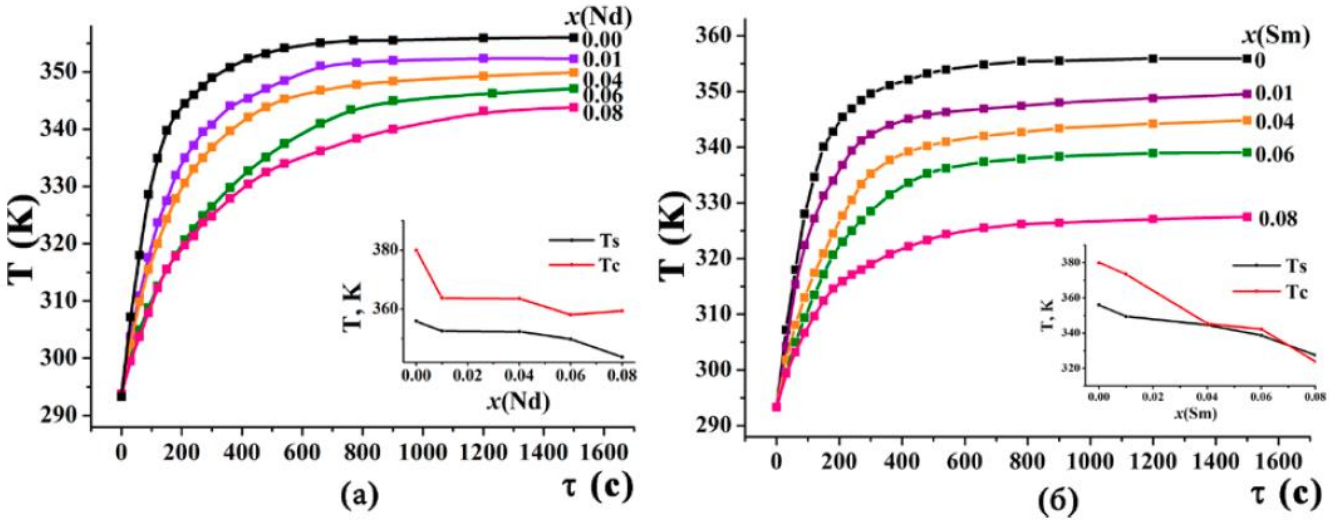


Рисунок 4.40 – Залежності температури нагріву від часу для магнітних рідин на основі наночастинок $La_{0.7-x}Ln_xSr_{0.3}MnO_3$ (Ln – Nd (а) та Sm (б)). Порівняння температури та максимальної температури нагріву наведені на вставках.

Таблиця 4.10

Значення питомих втрат енергії (SLP) для наночастинок манганіту $La_{0.7-x}Ln_xSr_{0.3}MnO_3$ (Ln – Nd та Sm)

x	0.00	0.01	0.04	0.06	0.08
SLP(Nd), W/g	43	39	29	27	20
SLP(Sm), W/g	43	35	24	18	15

Як було показано в розділі 4.1.6, ефективність нагріву наночастинок залежить від їх магнітного моменту, коерцитивної сили та форми петлі гістерезису. Проведені дослідження магнітних властивостей показали, що для наночастинок $La_{0.7-x}Ln_xSr_{0.3}MnO_3$ намагніченість зменшується із збільшенням вмісту Ln. В той же час, зміни коерцитивної сили із зміною концентрації іонів Ln при кімнатній температурі практично не спостерігається. Як наслідок, зменшення SLP та величини температури нагріву для наночастинок $La_{0.7-x}Ln_xSr_{0.3}MnO_3$ прямо

пропорційне збільшенню кількості Ln. Як видно з рис. 4.40., Sm-заміщені наночастинки манганіту проявляють слабшу ефективність нагріву, порівняно з Nd-заміщеними наночастинками. Це пов’язано з тим, що вони мають нижчі значення намагніченості та коерцитивної сили.

Таким чином, проведені дослідження наночастинок системи $La_{0.7-x}Ln_xSr_{0.3}MnO_3$ (Ln – Nd та Sm) показали, що ізовалентні заміщення іонів La^{3+} іонами Nd^{3+} та Sm^{3+}, впливають на властивості одержаних наночастинок, та дозволяє плавно (в межах x від 0 до 0,08) підлаштовувати та контролювати їх температуру Кюрі та відповідно, температуру нагріву при дії на них змінного магнітного поля. Тобто, використовуючи Sm-заміщені і Nd-заміщені наночастинки, можна більш точно керувати температурою нагріву в вузькому діапазоні температур, що може бути перспективними при використанні таких матеріалів в якості індукторів магнітної гіпертермії.

4.3. Висновки до розділу 4

Використовуючи методи синтезу осадженням з розчину діетиленгліколю, з обернених мікроемульсій та золь-гель метод було синтезовано слабкоагломеровані наночастинки манганіту $(La,Sr)MnO_3$ зі структурою перовськіту. Встановлено, що при синтезі наночастинок кристалічна структура починає формуватися в одну стадію після термообробки при температурі 600°C і повністю формується при 800°C.

Показано, що метод та умови синтезу суттєво впливають на розміри наночастинок та їх розподіл за розмірами, при цьому всі частинки є слабкоагломерованими, з середніми діаметрами в межах 20 – 40 нм.. Досліджено магнітні властивості синтезованих наночастинок та їх ефективність нагріву при дії змінного магнітного поля. Встановлено, що наночастинки манганіту, синтезовані золь-гель методом, характеризуються кращою ефективністю нагріву в змінному магнітному полі (SLP = 38 Вт/г).

Проведено дослідження механізму питомих втрат потужності для синтезованих наночастинок під дією на них змінного магнітного поля. Показано, що магнітні втрати енергії які виникають саме за механізмом Стонера-Вольфгарта, і забезпечують значну ефективність нагріву магнітних наночастинок.

Встановлена можливість контрольованого впливу на фізико-хімічні властивості матеріалів зі структурою перовськіту $(La,Sr)MnO_3$ за рахунок часткового заміщення іонів Mn на Fe або йонів La на Nd або Sm. Зокрема: синтезовано серії наночастинок $La_{0.77}Sr_{0.23}Mn_{1-y}Fe_yO_{3\pm\delta}$ (y=0; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1) та $La_{0.7-x}Ln_xSr_{0.3}MnO_3$ (Ln = Nd, Sm; x=0; 0,01; 0,04; 0,06; 0,08) золь-гель методом. Проведено структурні та електрофізичні дослідження синтезованих твердих розчинів та показано, що часткове заміщення іонів Mn на Fe та іонів La на Nd або Sm дозволяє плавно контролювати температуру нагріву наночастинок під дією змінного магнітного поля.

РОЗДІЛ 5. КОМПОЗИЦІЙНІ СТРУКТУРИ НА ОСНОВІ ФЕРОМАГНІТНИХ НАНОЧАСТИНОК ТА ПЛІВОК

5.1. Core/shell структури на основі наночастинок зі шпінельною структурою $Fe_3O_4/CoFe_2O_4$

З метою збільшення питомих втрат потужності для наночастинок зі структурою шпінелі було проведено дослідження створення структур типу ядро/оболонка на основі наночастинок Fe_3O_4 в якості ядра та $CoFe_2O_4$ в якості оболонки.

5.1.1. Синтез нанорозмірних core/shell структур $Fe_3O_4/CoFe_2O_4$ осадженням із розчину діетиленгліколю.

Синтез core/shell структур проводили за схемою приведеною на рис. 5.1. у відповідності до методики описаній в роботі [296 497]. В якості core використовували Fe_3O_4 синтезований з розчину діетиленгліколю за методикою описаною в розділі 3.2. Синтез оболонки (shell) $CoFe_2O_4$ проводили в атмосферою аргону. Для синтезу 1 ммоль $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ та 2 ммоль $Fe(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ розчиняли в діетиленгліколі (DEG) і перемішували 1 год. Окремо готували 8 ммоль NaOH в DEG. Лужний розчин додавали по каплям до розчину солей і перемішували 2 год. Потім в розчин вносили синтезовані частинки Fe_3O_4 в діетиленгліколі і перемішували 2 год. Утворену реакційну суміш нагрівали при 200–220°C впродовж 90 хв, виходячи на задану температуру за 1.5 год. Після завершення температурної обробки додавали олеїнову кислоту і перемішували до охолодження реакційної маси. Синтезовані core/shell структур відділяли шляхом центрифугування та промивали водно-спиртовим розчином, одержані наночастинки сушили на повітрі при температурі 30–50°C.

При синтезі core/shell структур вважали, що наночастинки Fe_3O_4 (core) мали сферичну форму з середнім розміром 4 нм на які осаджували різну кількість $CoFe_2O_4$. Об’єм покриття $CoFe_2O_4$ (shell) розраховувався у відповідності до методики [498], за рівнянням $V = 4/3*\pi*((R_2)^3-(R_1)^3)$ (R_1, R_2 – відповідно радіус

початкової та покритої сферичної частинки) та враховуючи, що m = ρ·V (m – маса наночастинки, ρ – густина частинки 5 г/см^3), наприклад, для покриття одного граму наночастинок Fe_3O_4 із середнім розміром 4 нм, товщиною покриття (shell) 1 нм необхідно 1.2 г $CoFe_2O_4$ (товщиною 2 нм — 3.5 г; товщиною 3.5 нм — 10.1 г). Таким чином, були синтезовані core/shell структури із товщиною shell 1 нм (**Fe/Co1)**, 2.5 нм (**Fe/Co2,5)** та 3.5 нм (**Fe/Co3,5)** (рис. 5.2).

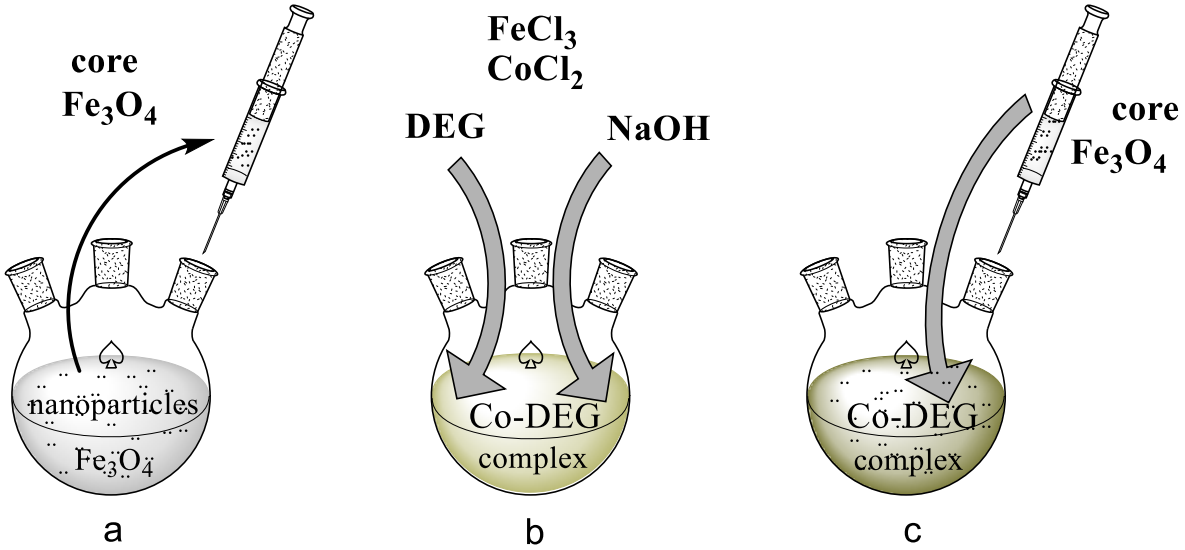


Рисунок 5.1 – Схема синтезу core/shell структур осадження із розчину діетиленгліколю.

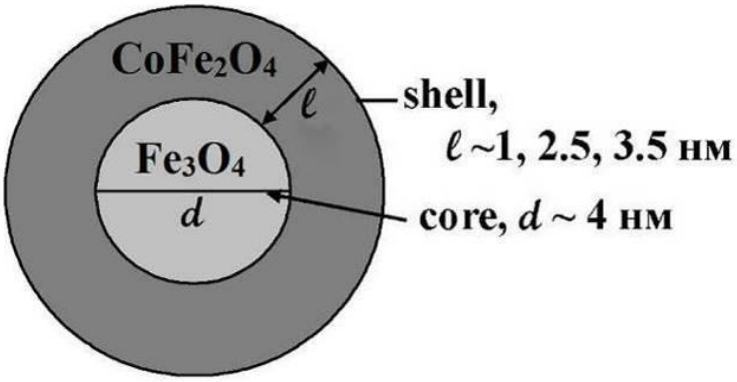
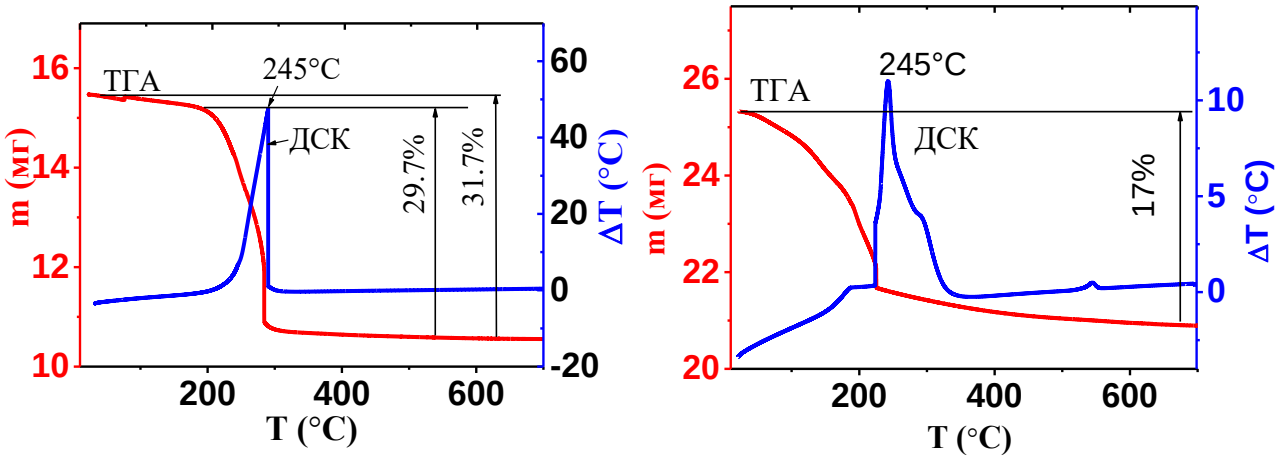


Рисунок 5.2– Схематичне зображення core/shell структури $Fe_3O_4/CoFe_2O_4$.

Отримані наночастинки були досліджені за допомогою методу диференційно-термічного аналізу, результати досліджень приведені на рис. 5.3. При нагріванні всі досліджуванні зразки характеризуються двома областями втрати маси від 25 – 200°C та 200 - 350°C. Перший температурний діапазон (від

25 – 200°C) відповідає випаровуванні адсорбованих молекул води та спирту, які використовувались при синтезі та відмиванні наночастинок. Друга область від 200 до 350°C відповідає розкладу молекул олеїнової кислоти та залишків діетиленгліколю, що підтверджується відповідними екзотермічними ефектами при 245°C.



(а) (б)

Рисунок 5.3. – Криві диференційно-термічного аналізу core/shell наноструктур Fe/Co1 (а) та Fe/Co3.5 (б).

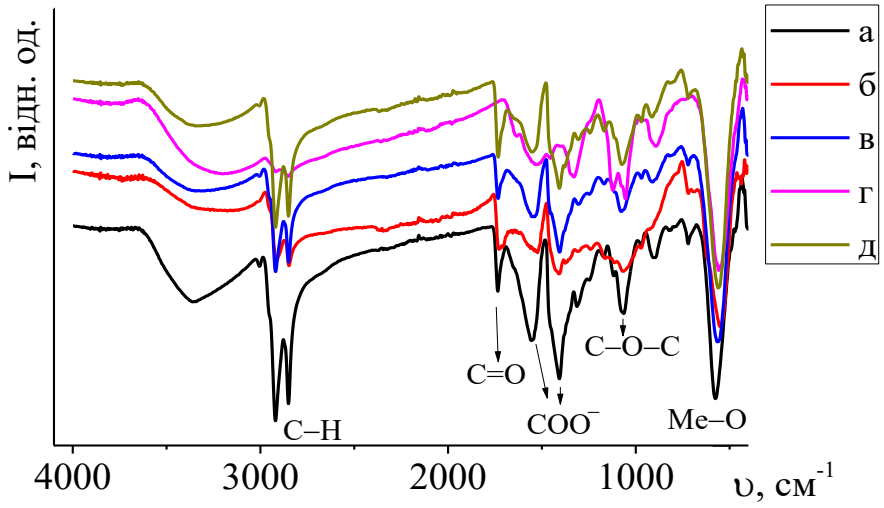


Рисунок 5.4. – ІЧ спектри для синтезованих наночастинок та core/shell наноструктур: (а) Fe; (б) Co; (в) Fe/Co1; (г) Fe/Co2.5; (д) Fe/Co3.5.

Проведені дослідження ІЧ спектрів для синтезованих наночастинок core/shell структур показані на рис. 5.4. На спектрах проявляються характеристичні смуги

поглинання груп олеїнової кислоти: смуга при 1730 $см^{-1}$ відповідає υ(C=O) зв'язку незв'язаної COOH групи, а також смуги поглинання 2840 і 2917 $см^{-1}$, що відповідають асиметричним та симетричним валентним коливанням CH_2 груп. А також асиметричні $\upsilon_{as}(COO^-)$ та симетричні $\upsilon_s(COO^-)$ коливання при 1553 та 1407 $см^{-1}$ відповідно. Смуга поглинання при 1080 $см^{-1}$ може бути віднесена до симетричних валентних коливань C–O–C груп молекул діетиленгліколю.

На спектрах всіх досліджуваних зразків проявляються смуги поглинання 560 $см^{-1}$, що відповідають валентним коливанням груп υ(A–O) в тетраедричних позиціях кристалічної гратки шпінелі. В ближній області спектрів спостерігається широка смуга поглинання при 3377 $см^{-1}$, що відноситься до валентних коливань зв'язаних OH–груп. Смуги 724, 908 та 1302 $см^{-1}$ належать деформаційним коливанням груп (A–OH) [499].

5.1.2. Мікроструктурні та кристалохімічні властивості core/shell наночастинок

На рис. 5.5. представлено результати рентгенофазового аналізу синтезованих core/shell наноструктур. Як видно з представлених рентгенограм, отримані наночастинки мають кристалічну структуру типу шпінелі (JCPDS Card Number 19-0629 [500]).

Для підтвердження утворення саме core/shell структур було проведено порівняльний аналіз дифрактограм індивідуальних частинок Fe_3O_4 та $CoFe_2O_4$, приготовленої на їх основі механічної суміші (mix Fe_3O_4 та $CoFe_2O_4$, 1:2) та core/shell структури Fe/Co1 (рис. 5.6) [497]. Зйомку дифрактограми проводили в діапазоні кутів 2θ від 32° до 42° при експозиції 30 секунд в точці та кроком 0.01°. Моделювання та аналіз профілю піків здійснювалися за допомогою функції псевдо-Войта [501] використовуючи програму PeackFit. В якості внутрішнього еталону використовували порошки NaCl, при цьому загальне відхилення від нульової точки для знятих рентгенограм не перевищувало 0.01°.

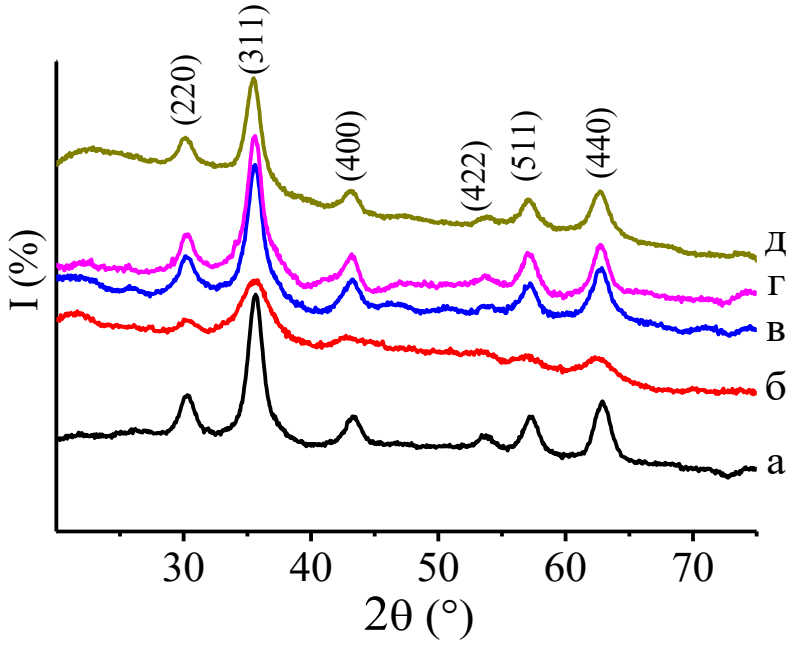


Рисунок 5.5. – РФА дослідження для індивідуальних наночастинок та core/shell структур: (а) Fe; (б) Co; (в) Fe/Co1; (г) Fe/Co2.5; (д) Fe/Co3.5 [497].

Проведені дослідження показали, що для індивідуальних наночастинок Fe_3O_4 на рентгенограмах спостерігається наявність піків відбиття від площин (311) та (222), які характеризуються максимумом при кутах відповідно 2θ = 35.63° та 2θ = 37.42°. В той же час для наночастинок $CoFe_2O_4$ спостерігається наявність піку відбиття лише від площини (311), який характеризується максимумом при 2θ = 35.62°. Аналіз рентгенограми знятої для механічної суміші індивідуальних наночастинок Fe_3O_4 та $CoFe_2O_4$, показав, що форма дифракційного піку описується параметрами піків окремих частинок Fe_3O_4 та $CoFe_2O_4$ (рис. 5.6). При цьому на рентгенограмі відсутній дифракційний пік від площини (222), характерного для наночастинок Fe_3O_4, що пов'язано з накладанням основних піків наночастинок з великою величиною інтенсивності. В той же час, аналіз рентгенограми core/shell наночастинок показав, що вона не відповідає рентгенограмі суміші наночастинок Fe_3O_4 та $CoFe_2O_4$ і характеризується наявністю дифракційних піків відбиття від площин (311) та (222) з максимумом при кутах 2θ =35.59° та 2θ =37.33° відповідно. Крім того, можна зазначити, що кристалічна структура оболонки $CoFe_2O_4$ повторює кристалічну структуру ядра

Fe_3O_4, на що вказують наявність піку відбиття від площини (222), а також зменшення кристалографічних параметрів елементарної комірки самої core/shell структури, та зміщення положення максимуму кута піків. Таким чином проведені моделювання вказують саме на утворення саме core/shell структури, а не механічної суміші наночастинок Fe_3O_4 та $CoFe_2O_4$.

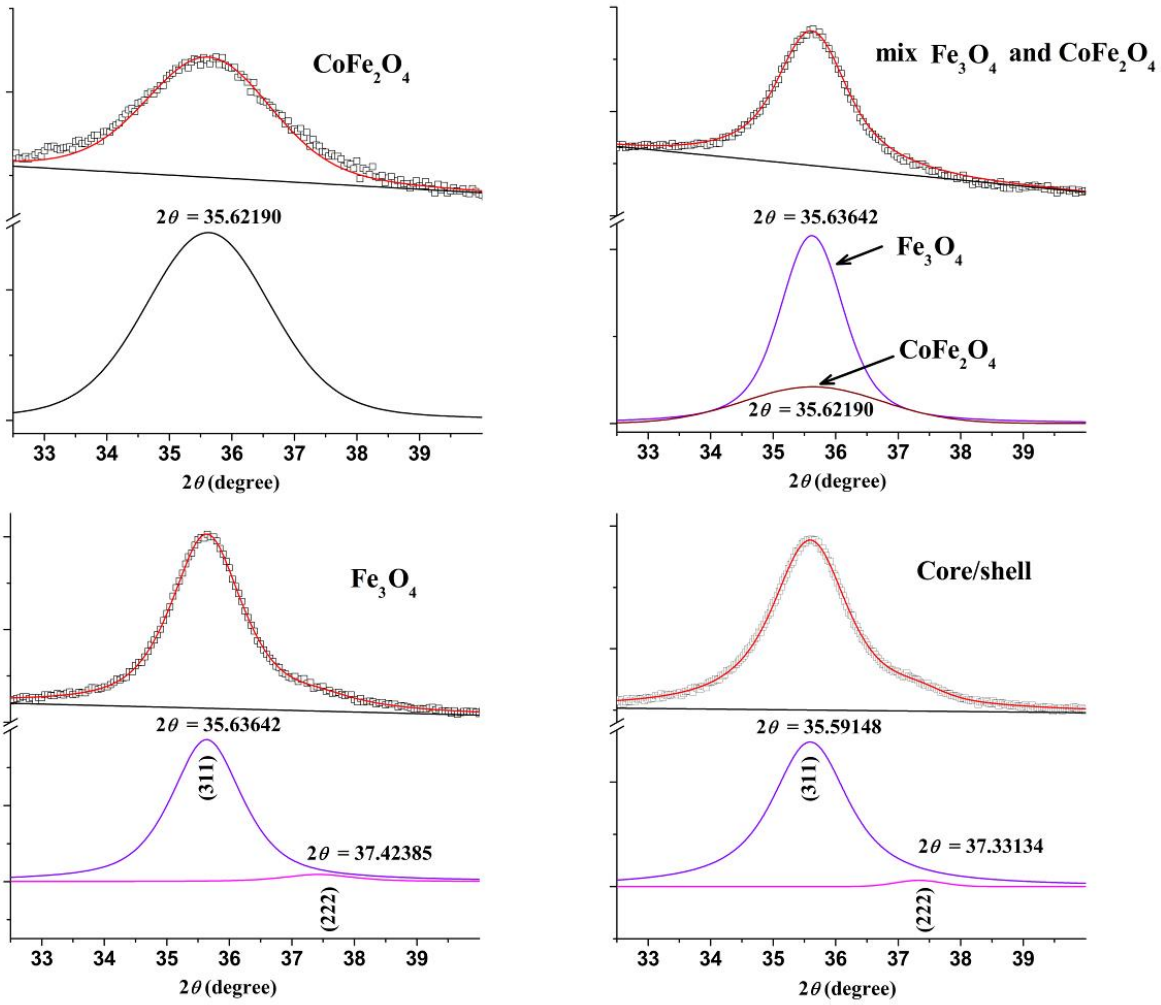


Рисунок 5.6. – РФА дослідження для індивідуальних наночастинок Fe_3O_4, та $CoFe_2O_4$, їх механічної суміші (mix Fe_3O_4 та $CoFe_2O_4$, 1:1) та core/shell структури з товщиною shell ~1 nm. Експериментальні дані показані квадратиками, базова лінія (пряма лінія під експериментальною кривою) та розраховані за допомогою функції псевдо-Войта криві (накладені на експериментальну криву та приведені окремо) показані суцільними лініями [497].

Особливості формування кристалічної структури core/shell наночастинок, в залежності від товщини $CoFe_2O_4$-shell, також досліджували методом мессбауерівської спектроскопії. На рис. 5.7. представлені мессбауерівські спектри індивідуальних наночастинок $CoFe_2O_4$, Fe_3O_4 та core/shell структур із різною товщиною $CoFe_2O_4$-shell знятих при температурі 25 та -195°C. Мессбауерівські спектри наночастинок Fe_3O_4 та $CoFe_2O_4$ при кімнатній температурі (див. рис. 5.7, *а, б*) описують дублети (ізомерний зсув δ = 0.34 мм/с, відносна площа спектра 49%), що вказує на суперпарамагнітні властивості структури [502,503]. В той же час, при пониженні температури до -195°C мессбауерівський спектр являє собою суперпозицією шести розширених асиметричних ліній дозволеної магнітної компоненти та недозволеної, яка представляє собою квадрупольний дублет у центрі спектру, який характеризується ізомерним зсувом δ = 0.47 мм/с та відносною площею S = 20% (рис. 5.7, *е, є*). Характеристики мессбауерівських спектрів при 25°C та -195°C вказують на наявність суперпарамагнітної релаксації частинок Fe_3O_4 та $CoFe_2O_4$, яка характерна для наночастинок із подібними параметрами [428, 503]. Із розрахованих середніх значень ізомерного зсуву при обох температурах слідує, що наночастинки Fe_3O_4 є сильно окисненими і представляють собою маґеміт γ-Fe_2O_3, який теж має структуру шпінелі [504].

У випадку наночастинок кобальтового фериту, значення δ узгоджується з очікуваним для нанорозмірних частинок $CoFe_2O_4$ з виявленням сполук тривалентного заліза Fe^{3+}[505].

В той же час, мессбауерівський спектр при 25°C для наночастинок core/shell структури, характеризується квадрупольною компонентою в центрі спектру, накладеною на магніторозщеплену компоненту з розширеними та асиметричними лініями (рис. 5.7, в, г, д). Із збільшенням товщини $CoFe_2O_4$-shell від 1 до 3.5 нм мессбауерівські спектри при 25°C та -195°C характеризуються поступовим зменшенням відносної інтенсивності квадрупольного дублету за рахунок збільшення відносної інтенсивності магнітного секстету (рис. 5.7, в, г, д при 25°C та ж, з и при -195°C). При збільшенні зовнішньої оболонки $CoFe_2O_4$ слід очікувати зростання розмірів початкових частинок та відповідно зменшення явища

суперпарамагнітної релаксації. Варто зазначити про зниження середнього значення ізомерного зсуву при обох температурах із збільшенням оболонки.

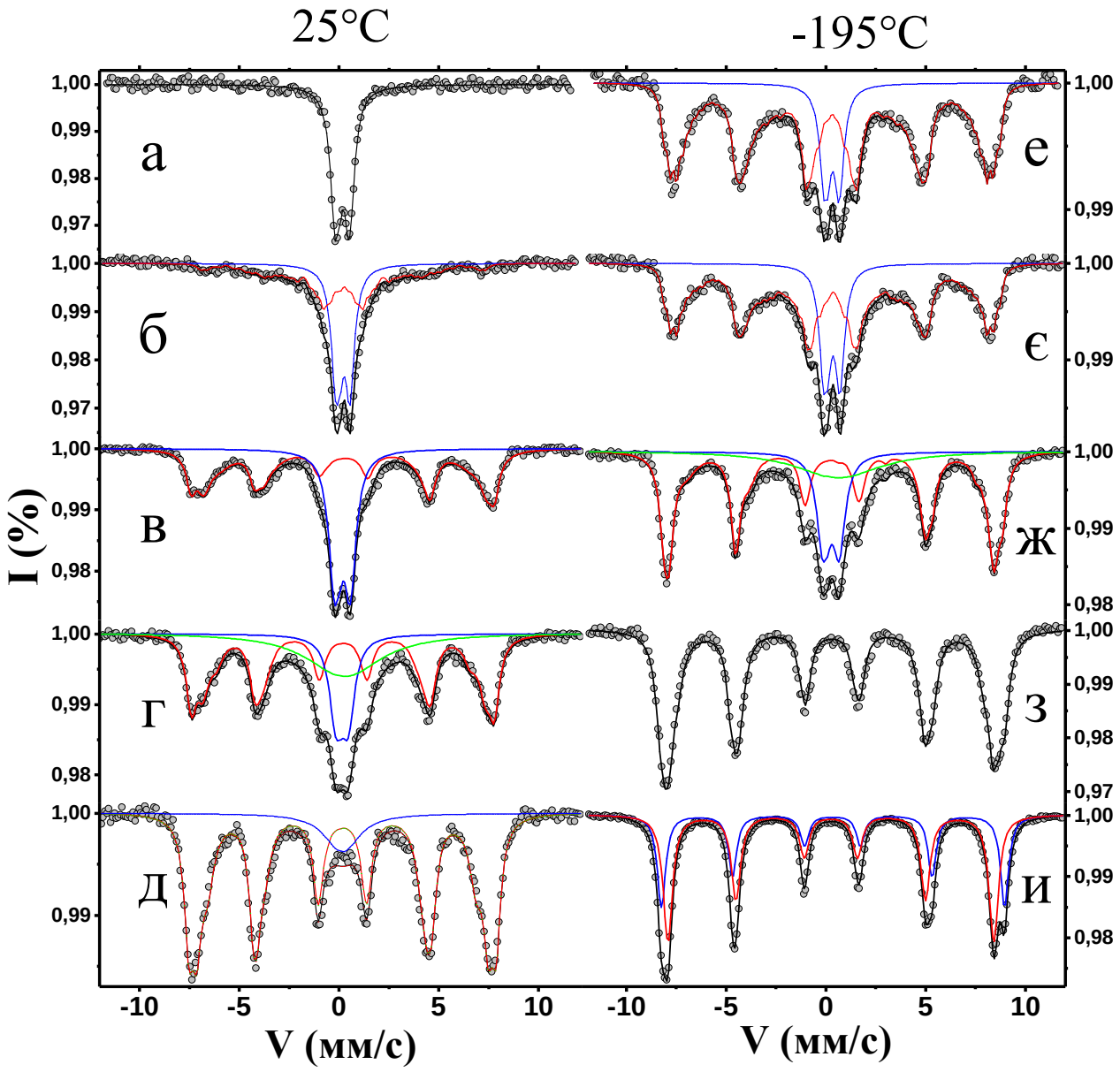


Рисунок 5.7. – Мессбауерівські спектри отриманні при 25°C та -195°C для наночастинок (а,е) Fe_3O_4; (б, є) $CoFe_2O_4$; (в, ж) Fe/Co1; (г, з) Fe/Co2.5; (д, и) Fe/Co3.5 [497].

Для наноструктур Fe/Co3.5 із товстою оболонкою значення (δ ~ 0.33 мм/с при 25°C) узгоджуються із наявністю лише сполук тривалентного заліза. В той же час, для частинок із найтоншою оболонкою $CoFe_2O_4$, δ становить приблизно 0.41 мм/с при 25°C, що вказує на значне зменшення кількості Fe^{3+} в core/shell структурі і

передбачає, таким чином, утворення суміші Fe_3O_4 та $CoFe_2O_4$. Мессбауерівський спектр при -195°C для Fe/Co3.5 (рис. 5.7., и) проявляє надтонку структуру із досить вузькими лініями, що узгоджується із магнітно блокованою структурою. Спектр може бути описаний двома дискретними компонентами, які відносяться до тривалентного заліза у октаедричних та тетраедричних позиціях кристалічної ґратки. Враховуючи, що магнітні секстети відповідають ідеальним фазам γ–Fe_2O_3 і $CoFe_2O_4$ з використанням модельного підходу важко оцінити їх співвідношення, оскільки вони характеризуються подібними параметрами надтонкої структури. У випадку двох інших зразків Fe/Co2.5 та Fe/Co1, значення ізомерного зсуву вказують на те, що в структурі присутні як магнетит Fe_3O_4, так і маґгеміт γ–Fe_2O_3, які покриті шаром $CoFe_2O_4$, і які, кількісно не вдається оцінити.

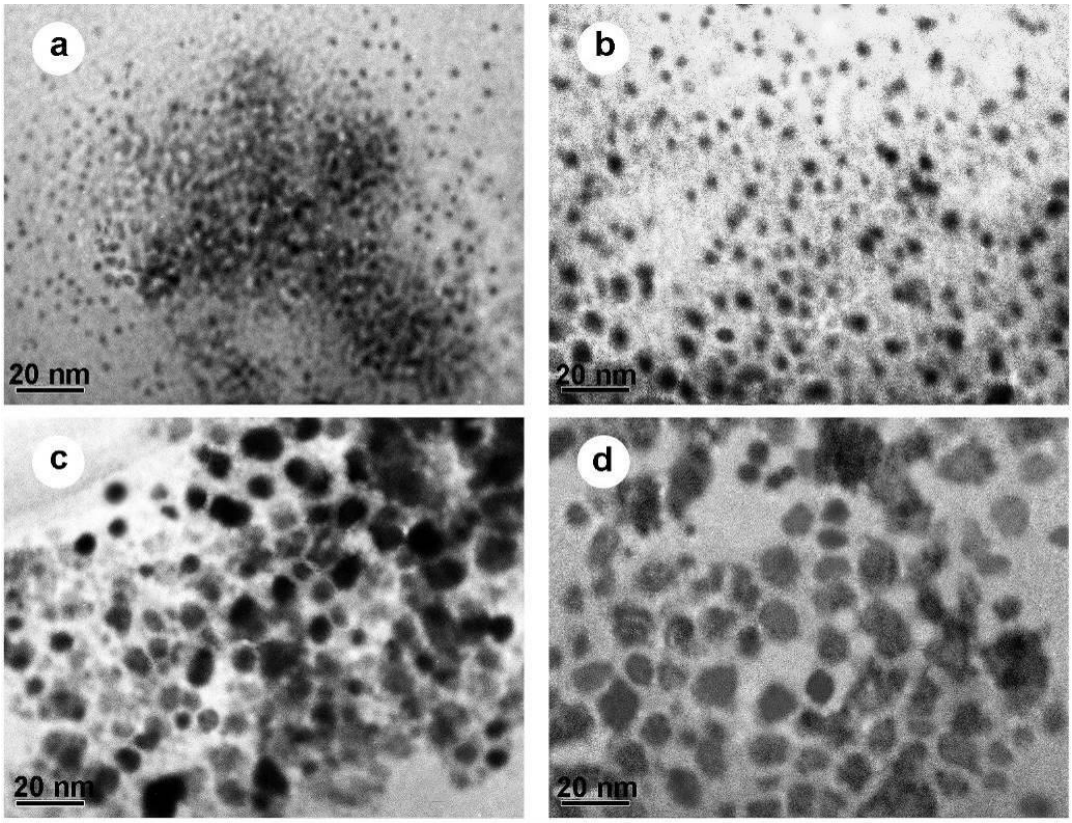


Рисунок 5.8 – Мікрофотографії індивідуальних наночастинок Fe (a), Co (b) та core/shell структур Fe/Co1 (c), Fe/Co3.5 (d) [497].

На рис. 5.8. представлено результати електронно-мікроскопічних досліджень наночастинок Fe_3O_4, $CoFe_2O_4$ та $Fe_3O_4/CoFe_2O_4$ core/shell структури із товщиною

оболонки 1 та 3.5 нм. Як видно з наведених мікрофотографій, синтезовані наночастинки, мають форму близьку до сферичної та є слабко агломерованими. Використовуючи одержані результати було розраховано розподіл частинок по розмірах (рис. 5.9.) та визначено середні розміри наночастинок (табл. 5.1.). Результати розрахунку показали, що середній розмір індивідуальних наночастинок $CoFe_2O_4$ і Fe_3O_4 становить 2.5 нм і 4 нм відповідно, при цьому частинки характеризуються достатньо вузьким розподіленням по розмірах (рис. 5.9.). Для core/shell структур із збільшенням товщини shell спостерігається зростання середніх розмірів, а також величини розподілу по розміру (рис. 5.9, табл. 5.1).

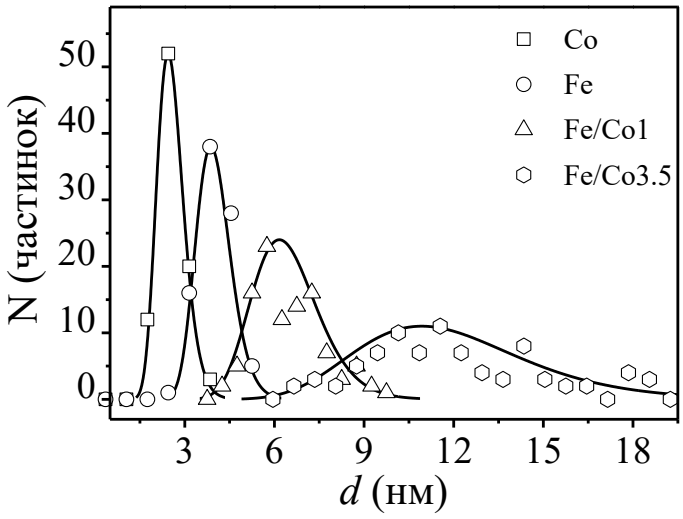


Рисунок 5.9. – Розподілення індивідуальних наночастинок та core/shell структур по розмірах [497].

5.1.3. Магнітні властивості та питомі втрати енергії для core/shell структур $Fe_3O_4/CoFe_2O_4$ в широкому інтервалі температур

На рис. 5.10 представлені залежності намагніченості насичення M від прикладеного магнітного поля H для індивідуальних наночастинок $CoFe_2O_4$, Fe_3O_4 та core/shell структур Fe/Co1, Fe/Co3.5. Вимірювання магнітних досліджень були проведені при -263°C та 25°C результати приведені в табл. 5.1.

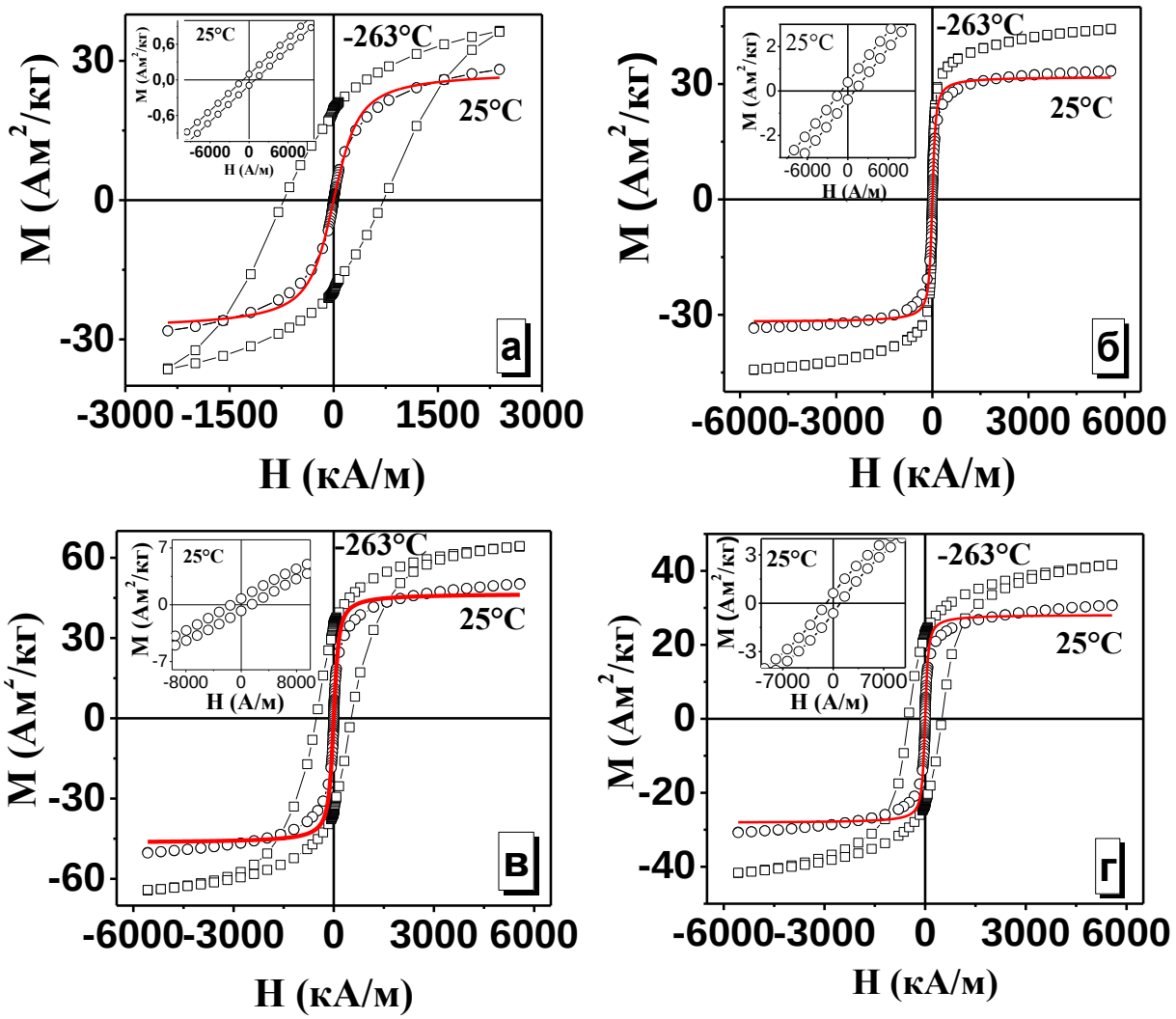


Рисунок 5.10. – Залежності намагніченості *M* від магнітного поля *H* для наночастинок $CoFe_2O_4$ (а), Fe_3O_4 (б) та core/shell структур Fe/Co1 (в), Fe/Co3.5 (г). На вставці показані ці ж залежності в області малих полів при кімнатній температурі.

При кімнатній температурі індивідуальні наночастинки $CoFe_2O_4$ та Fe_3O_4 проявляють набагато нижчі значення намагніченості у порівнянні із об'ємними зразками $M_s^{\text{Fe3O4 обємн}} \approx 96.4$ Ам²/кг, $M_s^{\text{CoFe2O4 обємн}} \approx 94$ Ам²/кг. Така поведінка пов'язана із утворенням поверхневої оболонки із розупорядкованими магнітними спінами [506]. Крім того проведені дослідження показали, що синтезовані індивідуальні наночастинки та core/shell структури проявляють незначну коерцитивну силу (≤1 кА/м) при кімнатній температурі (відсутній гістерезис намагнічування), при цьому криві добре описуються функцією Ланжевена (1.1),

що вказує на їх суперпарамагнітні властивості [506, 507, 508]. Слід зазначити, що коерцитивна сила при збільшенні розмірів наночастинок Fe_3O_4, $CoFe_2O_4$ та core/shell структур Fe/Co1, Fe/Co2.5, Fe/Co3.5 за рахунок збільшенням товщини оболонки, проходить через максимум, що відповідає літературним даним [509] (табл. 5.1). При понижені температури спостерігається збільшення коерцитивної сили на 1–2 порядки, що пов'язано із збільшенням упорядкування магнітної структури та зменшенням явища суперпарамагнітної релаксації.

Таблиця 5.1. – Структурні та магнітні характеристики індивідуальних наночастинок $CoFe_2O_4$ та Fe_3O_4 та core/shell структур

Параметр \ Склад	$CoFe_2O_4$	Fe_3O_4	Fe/Co1	Fe/Co2.5	Fe/Co3.5
d_{TEM}, нм	2–4	3–5	5–8	6–11	8–18
H_c, кА/м					
at 25°C	0.7	1.0	1.4	–	0.9
at -263°C	722.9	17.3	525.4	–	501.7
M_s, Ам^2/кг					
при 25°C	28.1	33.3	50.1	–	30.6
при -263°C	36.4	44.2	64.1	–	41.6

d_{TEM} – розмір наночастинок розрахований із мікрофотографій; H_c – коерцитивна сила; M_s – намагніченість насичення.

На рис. 5.11 представлені температурні залежності намагніченості для наночастинок $CoFe_2O_4$, Fe_3O_4, та core/shell структур Fe/Co1, Fe/Co3.5 виміряних в полі $H_{вимір}$ = 1.6 кА/м після охолодження в нульовому магнітному полі (ZFC) і в полі $H = H_{вимір}$ (FC). Криві $M_{FC}(T)$ і $M_{ZFC}(T)$ співпадають при достатньо високих температурах, проте, починають розходитись в області низьких температур (рис. 5.11). Максимуми на кривих $M_{ZFC}(T)$ для наночастинок $CoFe_2O_4$ та Fe_3O_4 спостерігаються при температурах блокування T_b = -133 і -180°C відповідно [428]. Нижче цієї температури криві $M_{FC}(T)$ і $M_{ZFC}(T)$ розходяться. Представлені температурні залежності намагніченості для core/shell структур (Fe/Co1 та Fe/Co3.5) показали, що їх температурі блокування T_b становлять 12°C та -18°C

відповідно. Підвищення T_b для core/shell структур в порівнянні з індивідуальними наночастинками пов'язано із збільшенням розмірів при покриванні оболонкою [476] та зміною обмінної взаємодії між магнітно-м'яким ядром та магнітно-твердою оболонкою [510].

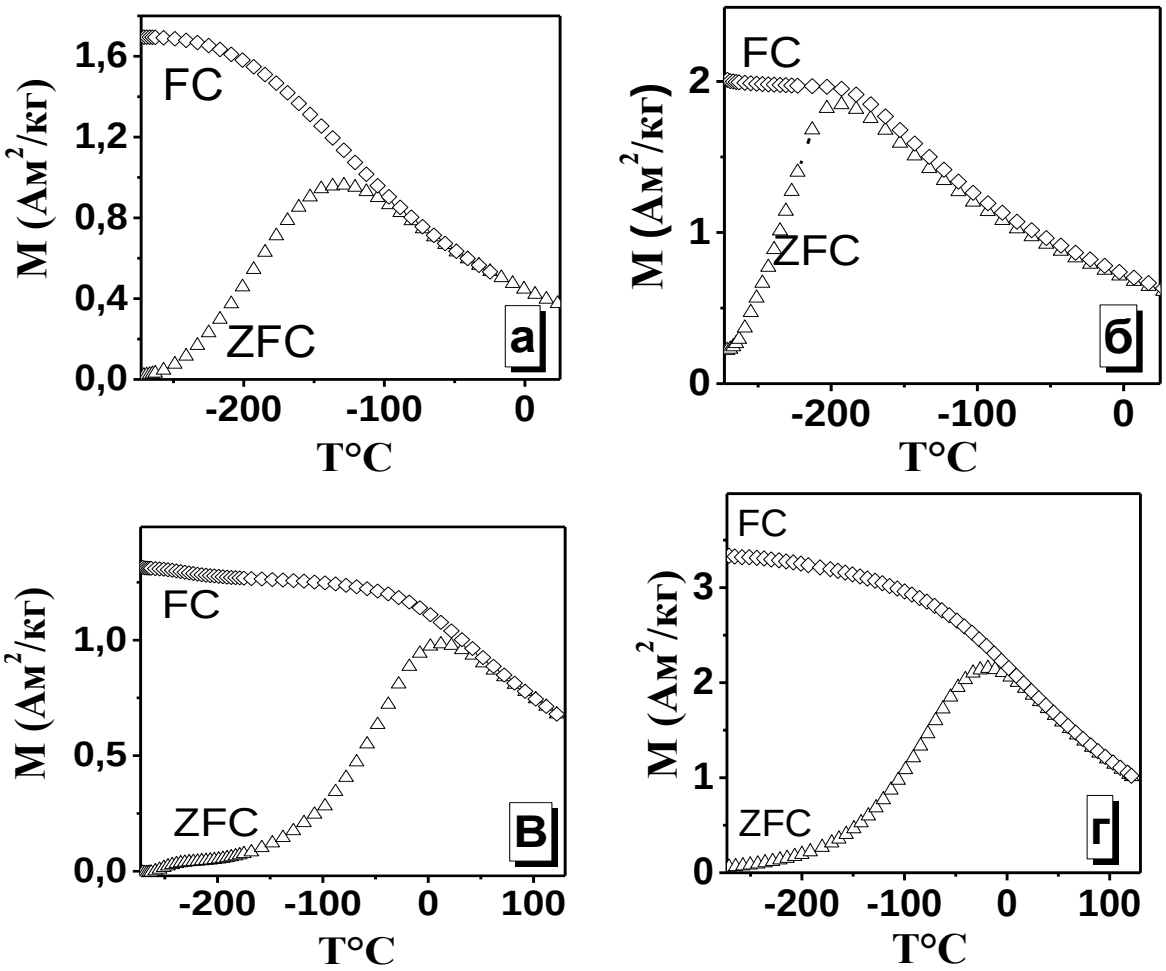


Рисунок 5.11. – Температурні залежності намагніченості насичення *M* для індивідуальних наночастинок $CoFe_2O_4$ (в) Fe_3O_4 (г) та core/shell структур Fe/Co1 (а), Fe/Co3.5 (б).

Для підтвердження утворення саме core/shell структур а не механічних сумішей було проведені дослідження магнітних властивостей наступних систем: окремо індивідуальні наночастинки Fe_3O_4 і CoF_2O_4, їх механічна суміш (отримана шляхом змішування розчинів попередньо синтезованих наночастинок Fe_3O_4 і CoF_2O_4 та їх термообробки при 200°C), а також, core/shell структури (Fe/Co1) із товщиною оболонки 1 нм. Масове співвідношення фаз Fe_3O_4 до CoF_2O_4 в сумішах відповідало їх співвідношення в core/shell структурі Fe/Co1. Результати

отриманих при температурі -270°C залежностей *M(H)* для досліджених наночастинок та сумішей наведено в таблиці 5.2. Як видно з представлених даних (табл. 5.2) механічна суміш та core/shell структура (Fe/Co1) характеризуються однаковою магнітною анізотропією K яка була розрахована як:

$$K = (1/2)\times M_s\times H_{ir},$$

де K – магнітна анізотропія, M_s – намагніченість насичення і H_{ir} – величина поля при якому криві гістерезису з'єднуються в одну лінію.

Таблиця 5.2. – Властивості наночастинок феритів-шпінелей

Зразок	M_s (10K) [Ам^2/кг]	H_{ir} [кА/м]	K (10K) [Дж/м^3]
Fe	55.8	318	5.9×10^5
Co	40.7	6685	9×10^6
mix	49.2	6685	1.1×10^7
Fe/Co1	54.2	6050	1.1×10^7

Температурні залежності намагніченості *M* для наночастинок Fe_3O_4, CoF_2O_4, механічної суміші та core/shell структури Fe/Co1 характеризуються температурою блокування T_b, яка, як відомо зростає з збільшенням розмірів наночастинок [511], що і спостерігається для синтезованих сполук (табл. 5.2). В той же час наночастинки Co із середніми розмірами 2.5 нм мають більшу T_b ніж більші за розмірами частинки Fe (4 нм), що може бути пояснене значним збільшення магнітної анізотропії для кобальтового фериту K(Co)>>K(Fe) (див. табл. 5.2). Зсув T_b в сторону вищих температур для механічної суміші наночастинок зумовлено збільшенням магнітної анізотропії (див. табл. 5.2), що виникає за рахунок диполь-дипольної взаємодії між магнітно твердою ($CoFe_2O_4$) та магнітно м'якою (Fe_3O_4) фазами (рис. 5.12). Згідно [512, 513] при утворенні ядро-оболонка структури слід очікувати виникнення обмінної магнітної взаємодії між магнітно м'яким ядром та магнітно твердою оболонкою, що і підтверджується найвищою температурою блокування для наночастинок Fe/Co1 (~285 K). На збільшення значення T_b для

Fe/Co1 додатково вносить вклад існуюча дипольна взаємодія між частинками та зростання ефективних розмірів [476].

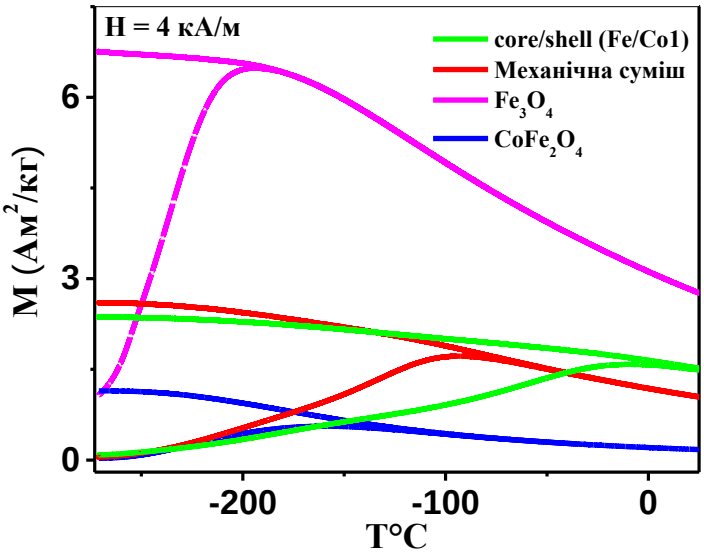


Рисунок 5.12 – Температурні залежності намагніченості *M* для наночастинок Fe_3O_4, $CoFe_2O_4$, їх механічних сумішей та core/shell структури Fe/Co1.

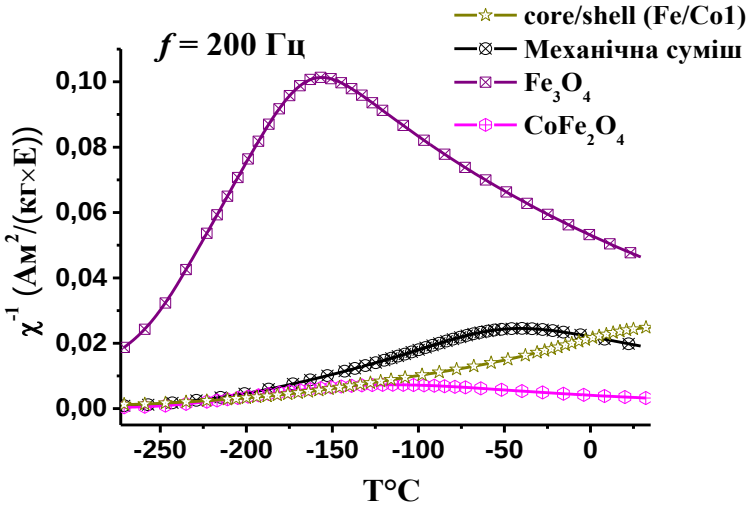


Рисунок 5.13 – Температурна залежність магнітної сприйнятливості χ при частоті магнітного поля 200 Гц для індивідуальних наночастинок $CoFe_2O_4$, Fe_3O_4, їх суміші та core/shell структури.

Обмінна магнітна взаємодія, що виникає між ядром та оболонкою в core/shell структурі Fe/Co1 ускладнює обертові рухи магнітних спінів при перемагнічуванні наночастинок [514] і відповідно впливає на магнітну сприйнятливість магнітних матеріалів χ. Для Fe/Co1 наночастинок χ сильно зміщується в сторону високих

температур (рис. 5.13), що вказує на вплив обмінної взаємодії між ядром і оболонкою, яка може виникати лише на міжатомному рівні при утворенні структури ядро-оболонка.

На рис. 5.14 зображено залежності температури нагрівання магнітних рідин, приготовлених на основі різних наночастинок (Fe_3O_4, $CoFe_2O_4$ та core/shell структур $Fe_3O_4/CoFe_2O_4$) від часу при дії змінного магнітного поля (частотою 300 кГц і напруженістю 7.7 кА/м).

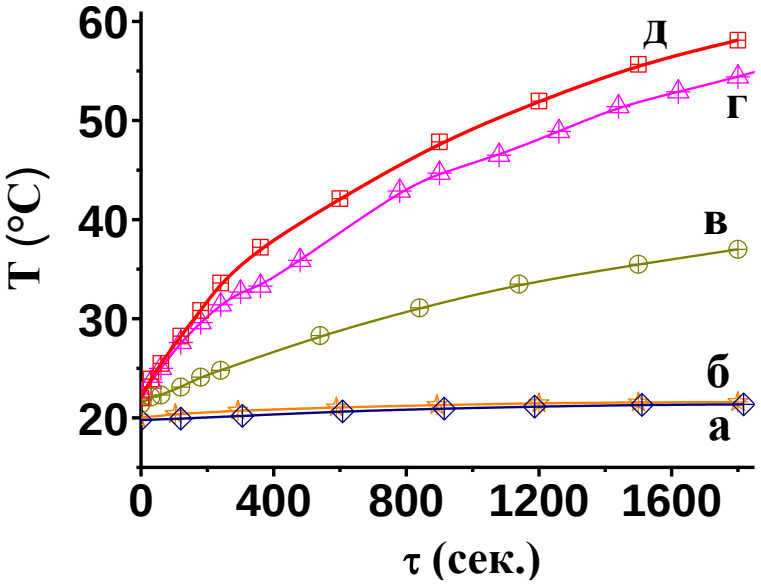


Рисунок 5.14. – Залежність температури нагрівання магнітної рідин від часу дії змінного магнітного поля для наночастинок: (а) Fe_3O_4; (б) $CoFe_2O_4$; (в) Fe/Co3.5; (г) Fe/Co2.5; (д) Fe/Co1.

Результати досліджень показали, що суперпарамагнітні індивідуальні наночастинки $CoFe_2O_4$ та Fe_3O_4 практично не нагріваються при дії АС-поля. В той же час, core/shell структури значно швидше нагріються при дії змінного магнітного поля і, що підтверджує існування обмінної магнітної взаємодії між складовими ядро-оболонка в core/shell структурах [515]. Отриманні залежності (рис. 5.14) були використанні для розрахунку величини SLP (табл. 5.3). Для розрахунку SLP готували магнітні рідини на основі синтезованих наночастинок використовуючи 0.1%-водні розчини агарози.

Таблиця 5.3 – Характеристики питомих втрат потужностей індивідуальних наночастинок $CoFe_2O_4$ та Fe_3O_4 та core/shell структур

Параметр \ Склад	$CoFe_2O_4$	Fe_3O_4	Fe/Co1	Fe/Co2.5	Fe/Co3.5
SLP, Вт/г	0.14	0.15	5.10	3.28	1.28

Результати досліджень показали, що синтезовані в діетиленгліколі наночастинки $CoFe_2O_4$ та Fe_3O_4 є суперпарамагнітними і слабко агломерованими, проте вони не нагріваються при дії АС-поля. В той час, як core/shell структури $Fe_3O_4/CoFe_2O_4$, які проявляють властивості подібні до суперпарамагнітних, є нанорозмірними та слабко агломерованими, характеризуються високими температурами нагрівання, і тому представляють великий інтерес для гіпертермії при лікуванні злоякісних пухлин.

5.2. Структури ядро/оболонка на основі наночастинок манганітів $(La,Sr)MnO_3$

Проведені дослідження синтезу наночастинок манганітів (розділ 4) показали, що під час синтезу вони дуже схильні до агломерації. З метою зменшення агломерації було проведено дослідження створення структур типу ядро/оболонка на основі наночастинок $(La,Sr)MnO_3$ в якості ядра та неорганічної (SiO_2) і органічної оболонок.

5.2.1. Синтез нанорозмірних core/shell $(La,Sr)MnO_3/SiO_2$ структур та дослідження впливу неорганічної оболонки на властивості наночастинок

Синтез core/shell $(La,Sr)MnO_3/SiO_2$ структур проводили кількома методами: Метод пошарового нанесення «layer by layer» та методом осадження контрольованої кількості SiO_2

Синтез core/shell структур методом осадження контрольованої кількості SiO_2 проводили з використанням методики розробленої авторами [516, 517, 518]

для покриття поверхні частинок $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$. Розрахунок товщини оболонки проводили у відповідності до методики синтезу core/shell структур $Fe_3O_4/CoFe_2O_4$ (розділ 5.1). Для одержання core/shell структур в якості ядра (core) використовували феромагнітні наночастинки манганіту $(La,Sr)MnO_3$, синтезовані золь-гель методом, для нанесення оболонки SiO_2.використовували тетраетоксисилан, як вихідний реагент кремнію. В процесі роботи було синтезовано кілька core/shell структур з різною товщиною оболонки SiO_2.

Для отриманих core/shell структур було проведено рентгенівські дослідження рис. 5.15. Як видно з представлених рентгенограм при збільшенні товщини шару SiO_2 рефлекси, що відповідають структурі манганіту лантану стронцію зникають.

Також було проведено дослідження ІЧ спектрів синтезованих наночастинок з різною товщиною покриття та вихідних реагентів (рис. 5.16).

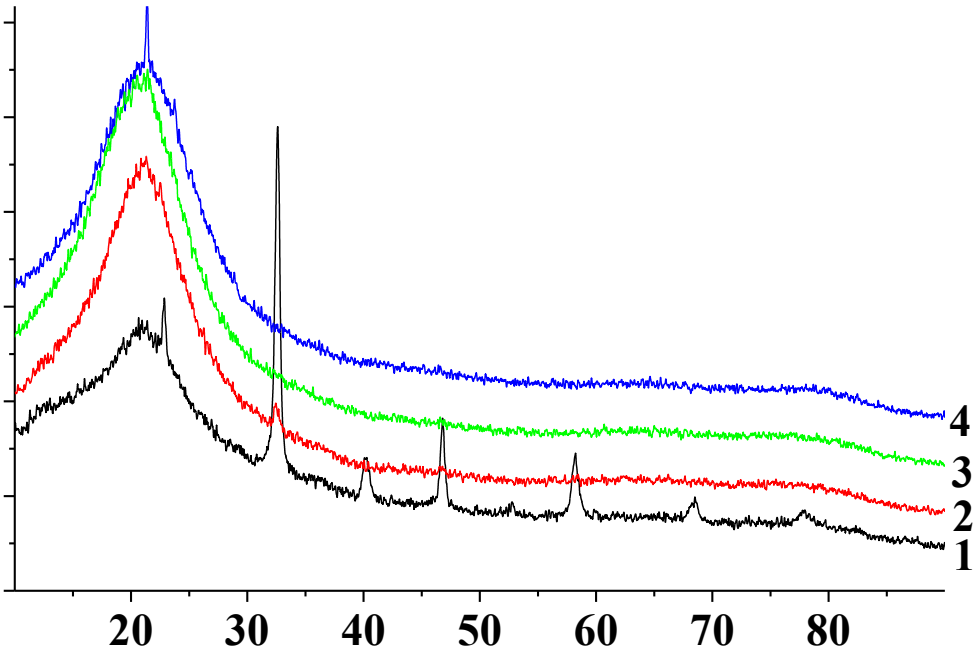


Рисунок 5.15. Рентгенограми порошків сполуки $(La,Sr)MnO_3$ вкритої шаром SiO_2·. 1 – $(La,Sr)MnO_3/SiO_2$·(R шару SiO_2 = 15нм); 2 - (R шару SiO_2 = 25нм); 3 - (R шару SiO_2 = 50 нм); 4 – наночастинки SiO_2.

З отриманих даних видно, що зі збільшенням товщини шару SiO_2 на спектрах зникають піки, що відповідають деформаційним коливанням зв'язків метал кисень в структурі манганіту натомість з'являються піки характерні валентним та деформаційним коливанням в структурі SiO_2. Інтенсивність відповідних піків збільшується з збільшенням товщини покриття.

Для визначення ступеня покриття наночастинок манганіту оксидом кремнію, а також візуальної оцінки товщини покриття були проведені електронні мікроскопічні дослідження отриманих нанокомпозитів з різною товщиною покриття (рис. 5.17, 5.18).

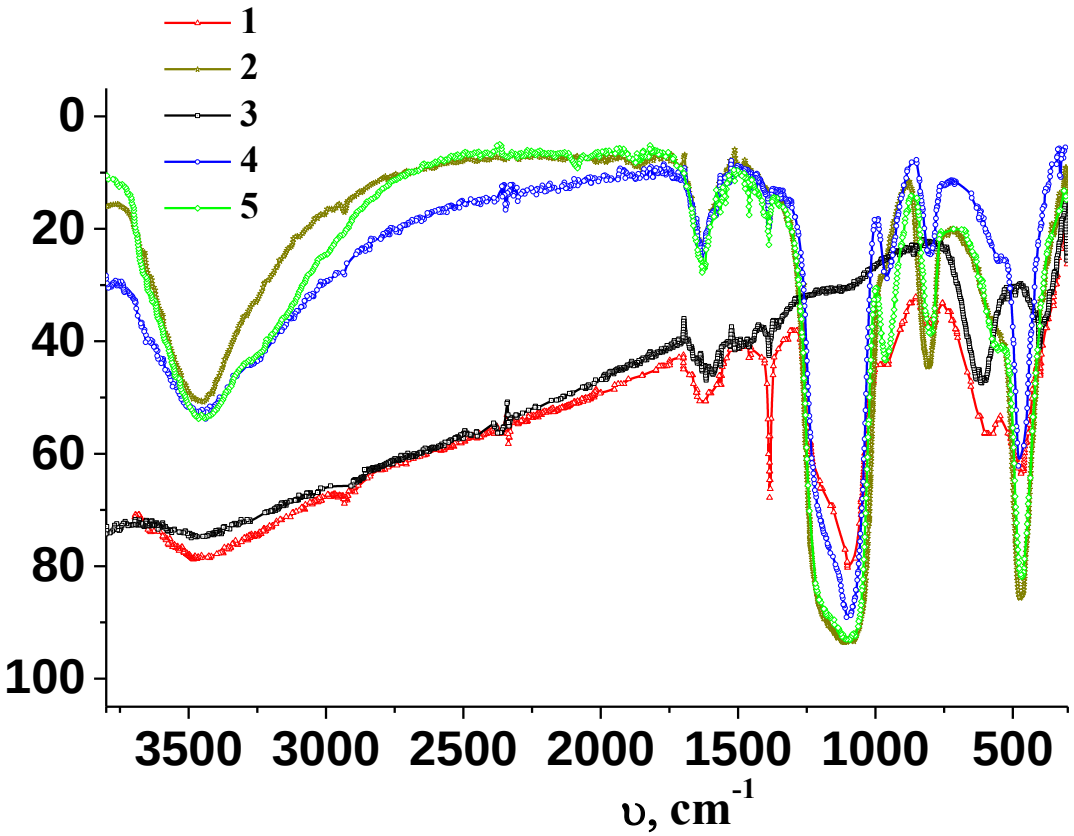


Рисунок 5.16. ІЧ спектри порошків сполуки $(La,Sr)MnO_3$ вкритої шаром SiO_2. 1 - $(La,Sr)MnO_3$; 2 – наночастинки SiO_2; 3 - $(La,Sr)MnO_3$ -SiO_2 (R шару SiO_2 = 15нм); 4 - (R шару SiO_2 = 25нм); 5 - (R шару SiO_2 = 50 нм).

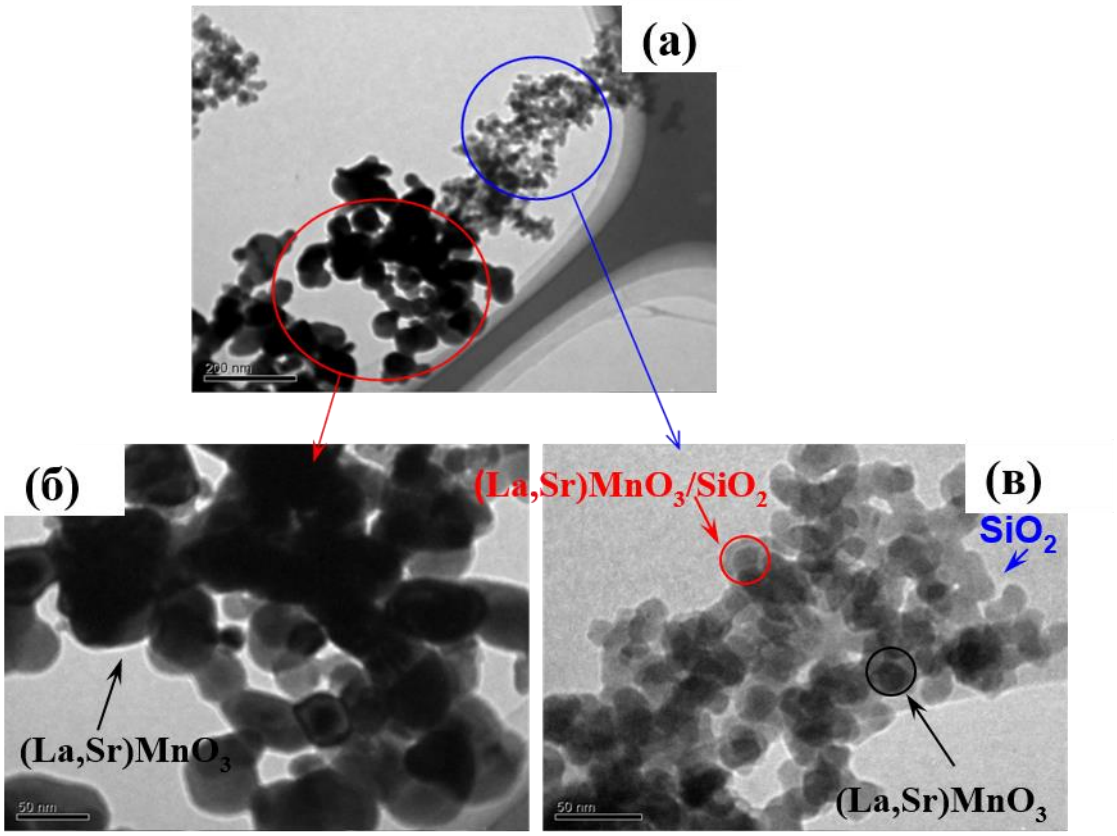


Рисунок 5.17. Електроні мікрофотографії (TEM) порошку нанокомпозитів на основі прекурсору $(La,Sr)MnO_3$ вкритого шаром SiO_2 з теоретичною товщиною шару SiO_2 рівною 5 нм.

Як показали результати електронних мікроскопічних досліджень (рис. 5.17 а) в отриманих нанокомпозитах спостерігаються два типи частинок які мають світлі або темні забарвлення і крім того різні розміри частинок рис. 5.17 б та рис. 5.17 в.

Враховуючи той факт що початкові частинки мали розміри біля 50 нм, можна припустити, що темно забарвлені частинки з більшими розмірами є саме феромагнітний матеріал. Тоді як менші за розмірами частинки, що мають світліше забарвлення, являються оксидом кремнію, який утворив окремі агломерати і не покрив поверхню феромагнітних частинок.

Більш детальне вивчення мікроструктури отриманих композитів (рис. 5.18) показало, що світліші частинки оксиду кремнію які мають менші розміри кристалізуються на поверхні великих за розмірами частинок манганіту лантану стронцію.

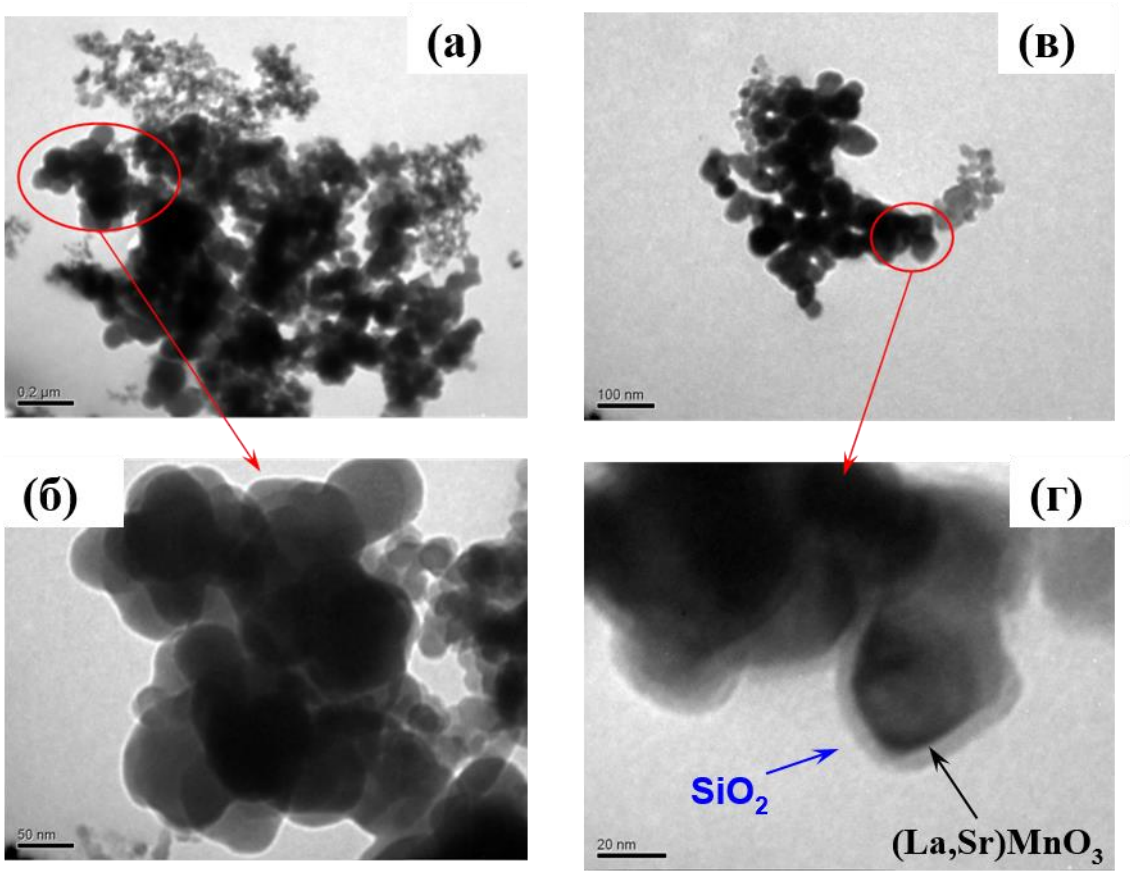


Рисунок 5.18. Електроні мікрофотографії (ТЕМ) порошку нанокомпозитів на основі прекурсору $(La,Sr)MnO_3$ вкритого шаром SiO_2 з теоретичною товщиною шару SiO_2 рівною 15 нм.

Для вивчення впливу концентрації SiO_2 який наносився на поверхню манганіту було проведено електронні мікроскопічні дослідження частинок з більшою теоретичною товщиною шару SiO_2 (рис. 5.18).

Було встановлено, що збільшення вмісту фази SiO_2 призводить до пропорційного збільшення фази мілких частинок світлого забарвлення на фоні великих за розмірами темних агломератів. Такий результат вказує на те що основна частина оксиду кремнію виділяється на поверхні феромагнітного матеріалу у вигляді окремої фази (рис. 5.18 а), а не вкриває поверхню як було передбачено теоретично.

Проте при проведенні мікроскопічних досліджень на високих збільшеннях було встановлено, що не дивлячись на виділення оксиду кремнію у вигляді окремої фази все-таки спостерігається покриття магнітних наночастинок шаром

SiO_2 що спостерігається на рис. 5.17 г. Товщина покривного шару становить біля 5 нм.

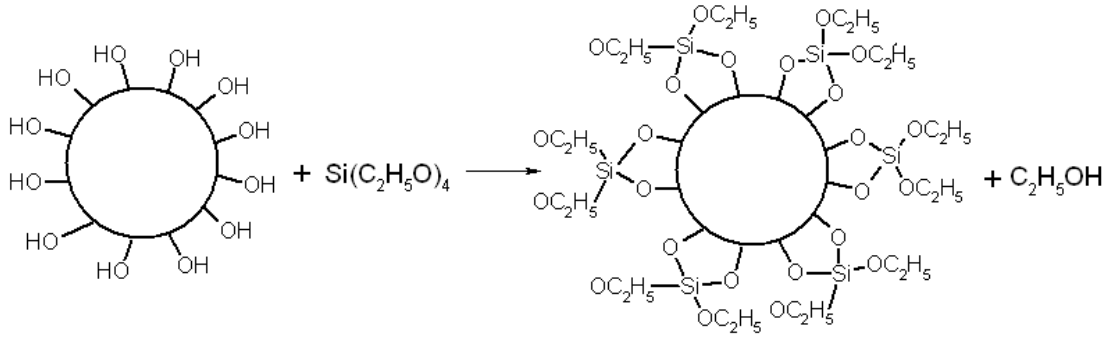
Таким чином в результаті проведеної роботи показано можливість покриття поверхні манганітів лантану-стронцію оксидом кремнію проте використання даного методу призводить до утворення окремої фази SiO_2 на поверхні феромагнітних матеріалів.

На наступному етапі було проведено нанесення оболонки SiO_2 методом пошарового нанесення «layer by layer». Метод пошарового нанесення є одним з можливих методів для створення нанокомпозитів типу core/shell структур [365]. Суть методу полягає в контрольованому нанесенні на поверхню певних наночастинок шару або шарів іншого типу матеріалу за рахунок створення певних функціональних груп на поверхні наночастинок хімічних реакцій з їх участю. Перевагою даного методу над іншими є можливість контролювати товщину покриття за рахунок можливості пошарового нанесення речовини.

Враховуючи особливості даного методу нами було запропоновано дослідити можливість його використання для покриття феромагнітного матеріалу на основі манганіту лантану стронцію $(La,Sr)MnO_3$ шаром з SiO_2 (до п'яти шарів).

Процес одержання core/shell структур можна описати кількома схемами реакцій які протікають в кілька етапів.

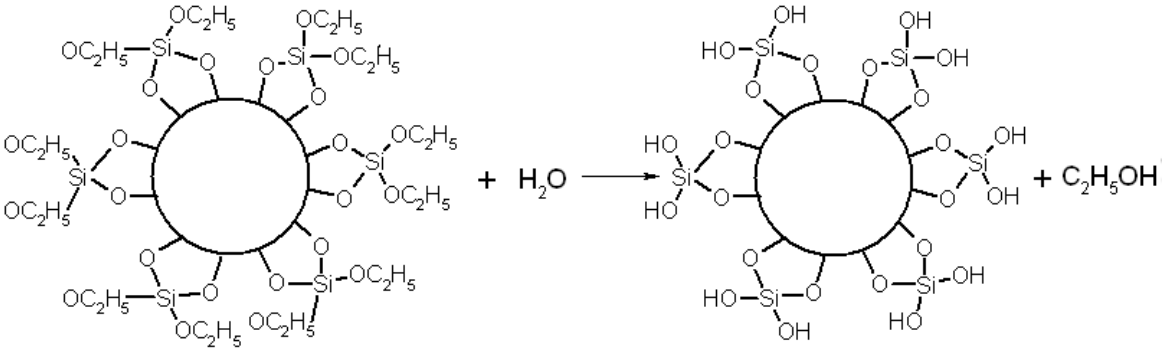
На першому етапі перед покриттям на поверхню синтезованих наночастинок манганіту прививали функціональні гідроксильні групи OH- шляхом кип’ятіння частинок в розведеному (10%) розчині аміаку.



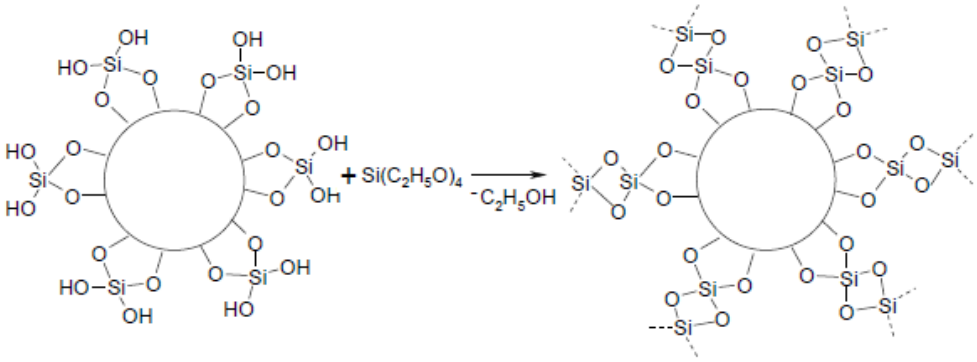
(5.1)

Одержані наночастинки відділяли центрифугуванням зі швидкістю 2000 об/хв, після чого проводили декантацію водної фази, а магнітні частинки, що

залишилися, переводили в спиртовий розчин та диспергували на ультразвуковій бані впродовж 10 хв. До отриманої суспензії додавали 1 мл тетраетоксисилану $Si(OC_2H_5)_4$ та перемішували на магнітній мішалці впродовж 10 год у відповідності до методики [365] (схема реакції 5.1). Отриманий розчин розділяли центрифугуванням, наночастинки переводили в водну фазу, яку кип'ятили впродовж 30 хв. (схема реакції 5.2).



(5.2)



(5.3)

Для нанесення декількох шарів SiO_2 процедуру повторювали відповідно до описаної методики (схема реакції 5.3). Отримані після синтезу наночастинки висушували на повітрі при температурі 150°C.

Проведені рентгенівські дослідження нанокомпозитів з трьома шарами оксиду кремнію представлено на рис. 5.19. На рентгенограмі зразку висушеного при температурі 150°C спостерігалась наявність аморфного гало в області 2θ = 10-30°, а також піки від кристалічних частинок. Такий ефект можна пояснити утворенням аморфної фази оксиду кремнію на поверхні частинок манганіту.

Для визначення ступеня покриття наночастинок манганіту оксидом кремнію, а також оцінки товщини покриття були проведені електронні мікроскопічні

дослідження отриманих нанокомпозитів з різною кількістю нанесених шарів SiO_2 (рис.5.20).

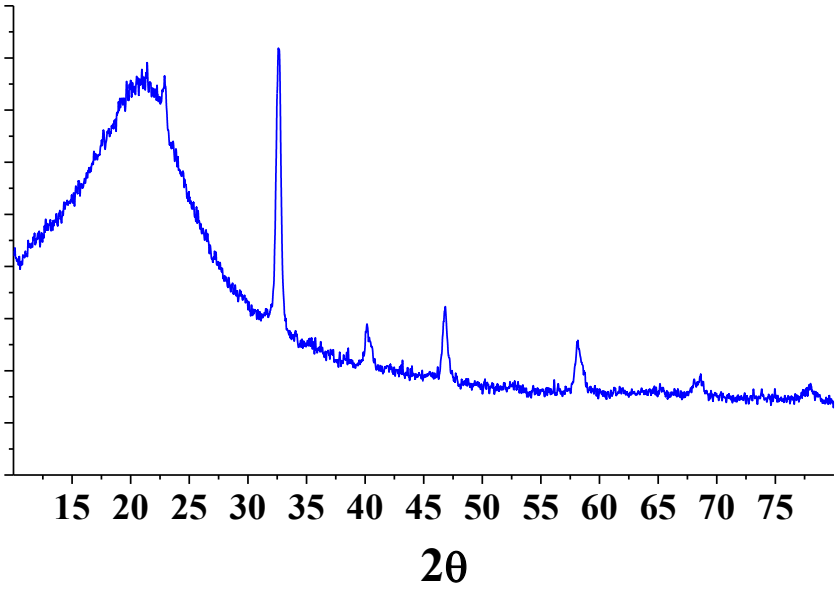


Рисунок 5.19. Рентгенограма нанокомпозиту на основі сполуки $(La,Sr)MnO_3$ з нанесеними трьома шарами SiO_2.

На відміну від попереднього методу нанесення (методом прямого синтезу) в даному випадку процес осадження оксиду кремнію відбувалося безпосередньо на поверхні наночастинок.

Як показали результати електронних мікроскопічних досліджень при нанесенні трьох шарів SiO_2 (рис. 5.20.) спостерігається утворення оболонки оксиду кремнію на поверхні феромагнітних наночастинок. Цікавим є також те, що при збільшенні кількості нанесених шарів майже відсутні окремі частинки оксиду кремнію, при цьому товщина трьох нанесених шарів SiO_2 становить біля 5 нм.

Для вивчення впливу покриття поверхні феромагнітних наночастинок $(La,Sr)MnO_3$ оксидом кремнію на властивості проводились магнітні вимірювання отриманих нанопорошків рис. 5.21. Дослідження проводили на зразках покритих 3-ма шарами SiO_2 після їх термообробки при температурі 800°C.

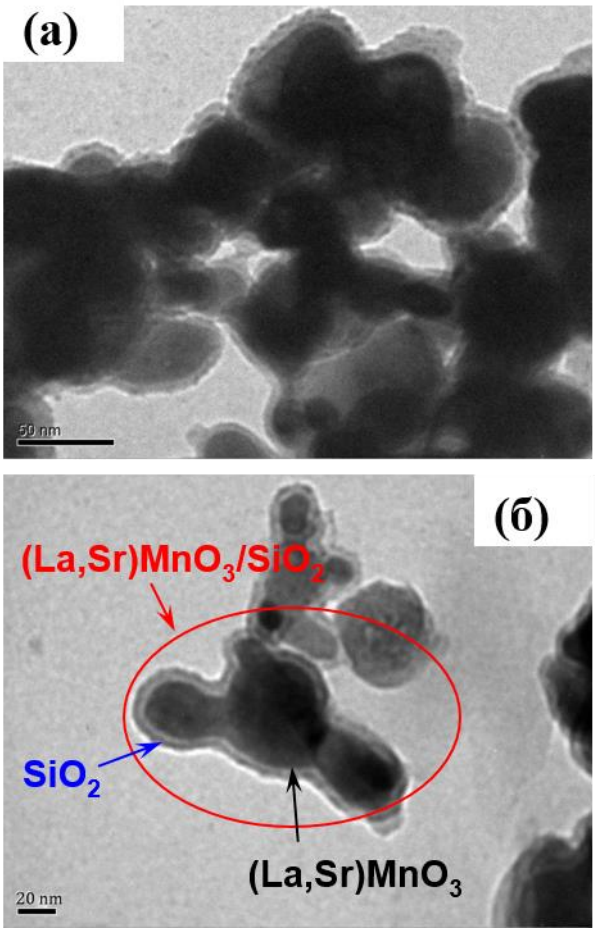


Рисунок 5.20. Електроні мікрофотографії (TEM) порошку нанокомпозитів на основі прекурсору $(La,Sr)MnO_3$ вкритого одним (а) та трьома (б) шарами SiO_2.

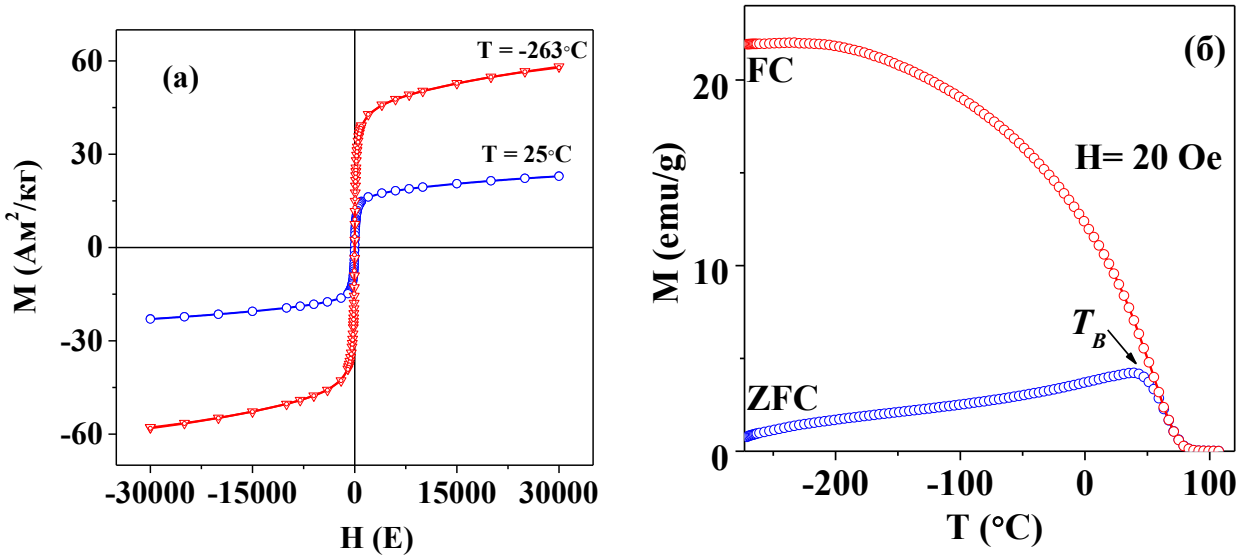


Рисунок 5.21 Залежність намагніченості насичення від магнітного поля (а) та температури (б) для “core/shell” наноструктур $(La,Sr)MnO_3/SiO_2$ (вимірювання проводились при температурах -263 та 25°C).

Як показали результати досліджень нанесення шару SiO_2 на поверхню феромагнітних наночастинок $(La,Sr)MnO_3$ призводить до зменшення величини намагніченості насичення даних матеріалів що пояснюється зменшенням долі магнітної фази в питомому об'ємі зразка табл. 5.4. В той же час величина коерцитивної сили для даних зразків знаходиться в межах похибки експерименту.

В роботі також було досліджено магнітні властивості магнітних рідин на основі $(La,Sr)MnO_3/SiO_2$ наноструктур. На рис. 5.22 наведено результати вимірювань температури нагріву магнітних рідин створених на основі наночастинок $(La,Sr)MnO_3$ синтезованих золь-гель методом з температурою термообробки 800°C та покриті 3-ма шарами SiO_2. Для порівняння наведено властивості магнітних рідин на основі частинок не покритих SiO_2. Як видно з отриманих результатів покриття наночастинок значно не впливає на величину температури нагріву магнітної рідини в порівнянні зі зразком що не має модифікованої поверхні, а впливає на величину питомих втрат потужності (табл. 5.4).

Таблиця 5.4.

Склад та метод синтезу	Коерцитивна сила, H, Oe		Намагніченість насичення M, $Ам^2/кг$		SLP, Вт/г
	25°C	-263°C	25°C	-263°C	
$(La,Sr)MnO_3$ золь-гель	11.89	159.99	34.84	105.42	38
$(La,Sr)MnO_3$ золь-гель покриті 3-ма шарами SiO_2	9.48	220.37	17.5	50.25	11

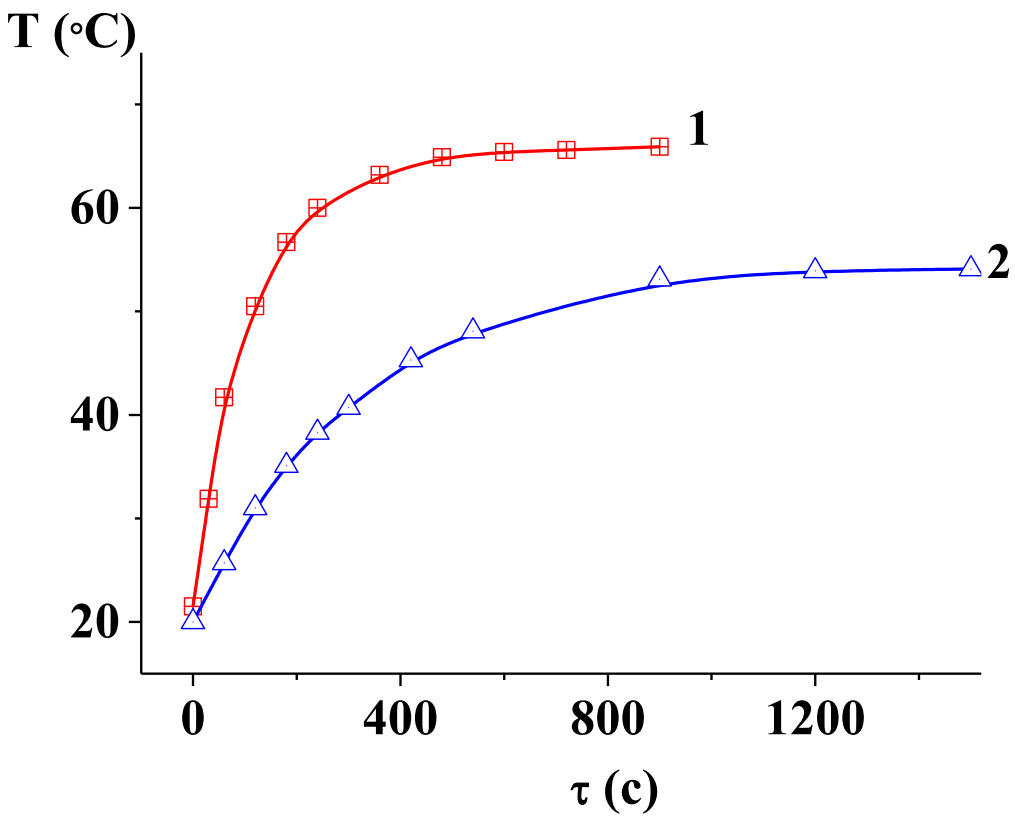


Рисунок 5.22. Залежності температури нагріву від часу для магнітних рідин на основі манганіту лантану стронцію $(La,Sr)MnO_3$ (1) та core/shell наноструктур $(La,Sr)MnO_3/SiO_2$ (2). Зразки термооброблені при температурі 800°C.

Таким чином, синтезовані феромагнітні наночастинки $(La,Sr)MnO_3$ і “core/shell” структури $(La,Sr)MnO_3/SiO_2$ проявляють властивості, які дозволяють розглядати їх як потенційно перспективні індуктори гіпертермії глибоко розташованих пухлин, і потребують подальших досліджень.

5.2.2. Вплив органічної оболонки на властивості наночастинок $(La,Sr)MnO_3$

Як показали результати досліджень наведені в розділі 4 синтезовані наночастинки $(La,Sr)MnO_3$ мають схильність до агломерації. З метою зменшення агломерації наночастинок було запропоновано створення нанорозмірних core/shell структур на основі наночастинок манганіту LSMO та органічних речовин. Для одержання органо-неорганічних core/shell наноструктур використовували наночастинки манганіту LSMO, синтезовані золь-гель методом

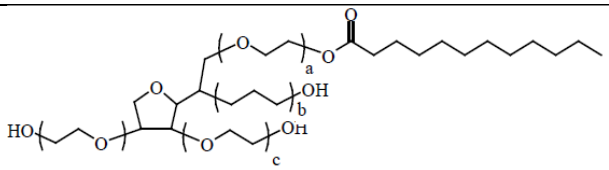
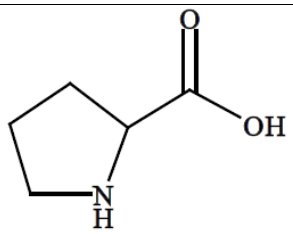
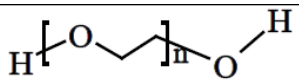
за методикою описаною в розділі 2. Органічні речовини, які використовували при розробці органо-неорганічних core/shell наноструктур наведені в табл. 5.5. Вибір органічних речовин обумовлений їх біологічною сумісністю. Синтез проводили за методикою описаною в роботі [367, 519]

При одержанні core/shell структур вибрали 4 різних співвідношення наночастинок LSMO до органічної речовини (PS 80, L-pro та PEG) – 2:1, 1:1, 1:2 і 1:10. Кількості компонентів брали з розрахунку на концентрацію магнітних частинок 50 мг/мл.

Для створення core/shell структур спочатку необхідну кількість полісорбату 80, L- проліну, або поліетиленгліколю розчиняли в 10 мл бідистильованої води. Додавали до отриманого розчину кількість 0,5 г магнітних наночастинок та піддавали дії ультразвуку впродовж 3 год. Отриманий колоїдний розчин розділяли центрифугуванням зі швидкістю 7000 об/хв, а одержані частинки диспергували в 10 мл бідистильованої води.

Таблиця 5.5

Органічні речовини, які використовували при розробці органо-неорганічних core/shell структур на основі наночастинок LSMO

Назва речовини	Формула	Тип речовини
Полісорбат 80 (PS 80)		Неіоногенна ПАР
L-пролін (L-pro)		Амінокислота
Поліетиленгліколь (PEG)		Багатоатомний спирт

Для встановлення наявності органічної оболонки на поверхні наночастинок манганіту LSMO було проведено ІЧ-спектроскопічний та диференційний-термічний аналіз.

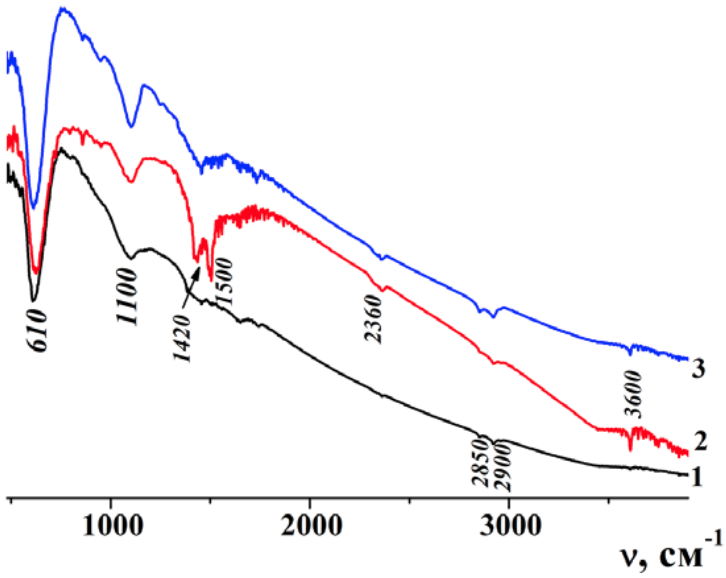


Рисунок 5.23 – ІЧ-спектри для core/shell наноструктур на основі наночастинок манганіту LSMO та органічної оболонки: PS 80 (1), L-pro (2) та PEG (3)

На рис. 5.23. наведено ІЧ-спектри core/shell наноструктрур, отриманих при максимальному співвідношенні органічних компонентів до магнітних частинок 10:1. Як видно зі спектрів, в відповідних областях наявні сигнали, які відносяться до коливань функціональних груп органічних компонентів характерних для різних функціональних груп органічних молекул PS 80, L-pro та PEG (табл. 5.6), що свідчить про наявність на поверхні наночастинок манганіту відповідної органічної оболонки. Коливання з частотою 500 – 450 $см^{-1}$ на спектрах відповідають зв’язкам Ме – О.

З метою визначення кількості органічних сполук, які привились на поверхню наночастинок, було проведено диференційно-термічний (ДТА) та термогравіметричний аналіз (ТГА). Одержані результати зведено до табл. 5.6. а репрезентативні термограми зображені на рис. 5.24.

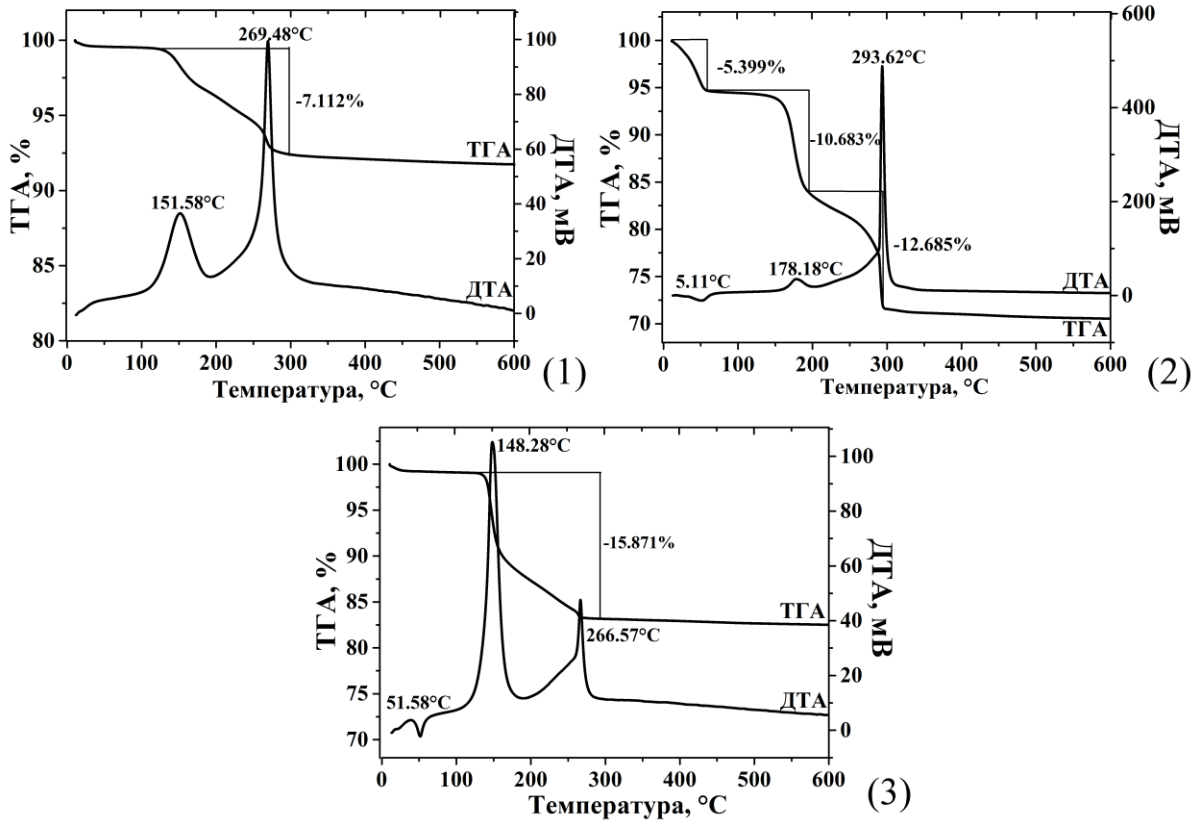


Рисунок 5.24 – Результати ДТА і ТГА для органо-неорганічних core/shell наноструктур на основі наночастинок LSMO та органічної оболонки: PS 80 (а), L-pro (б) та PEG (в) (при вихідних співвідношеннях компонентів 1:10).

Таблиця 5.6 – Результати термічного аналізу для наночастинок манганіту LSMO, синтезованих золь-гель методом та покритих органічною оболонкою

n*	LSMO: PS 80		LSMO: PEG		LSMO: L-pro	
	$T_{макс}$, ºC	Δm (% мас)	$T_{макс}$, ºC	Δm (% мас.)	$T_{макс}$, ºC	Δm (% мас.)
1:10	151-269	7,11	148-267	15,87	178; 294	10,68; 12,37
1:2	162-244	2,57	157-262	4,11	266	3,57
1:1	161-248	2,00	153-251	2,94	255	2,60
2:1	235	1,11	226	1,01	250	1,61

*n – концентраційне співвідношення магнітних частинок та органічного компонента

Як видно з даних таблиці, найбільша втрата маси спостерігається при концентраційних співвідношеннях вихідних компонентів 1:10. При менших концентраційних співвідношеннях втрата маси є дуже малою (табл. 5.6). Тобто при десятикратному надлишку органічних реагентів спостерігається максимальна кількість покриття на поверхні наночастинок манганіту. Отримані дані також підтверджуються результатами ІЧ-спектроскопії.

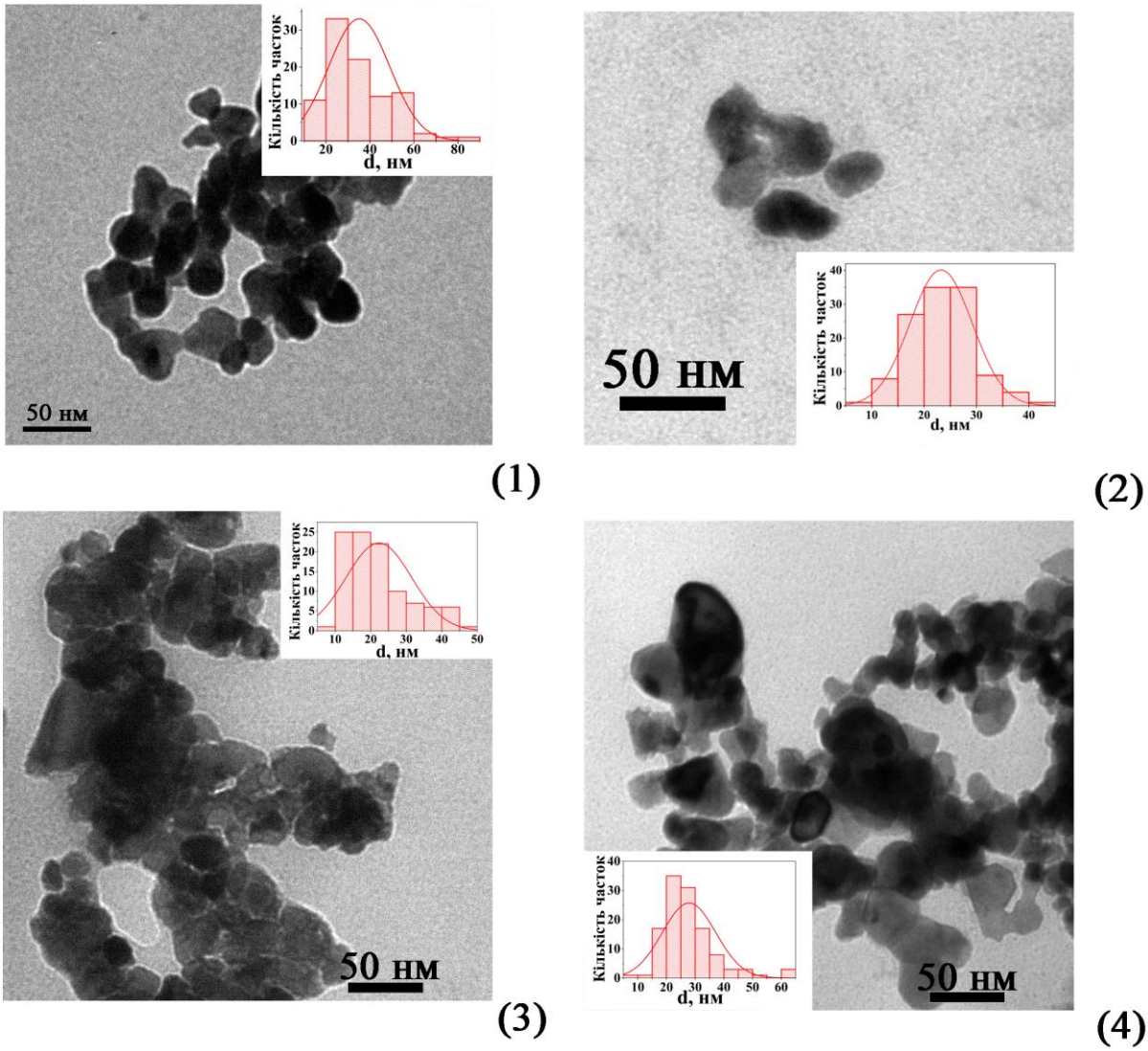


Рисунок 5.25 – ТЕМ-зображення для core/shell структур на основі наночастинок LSMO та розподіл частинок за розмірами: LSMO без покриття (а); LSMO:PS 80 (б); LSMO: L-pro (в); LSMO:PEG (г) (масштаб 50 нм)

Для вивчення морфології синтезованих наноструктур було проведено мікроструктурні дослідження за допомогою просвічуючого електронного

мікроскопа (TEM) та розраховано розміри часток і їх розподіл за розмірами (рис. 5.25). З одержаних мікрофотографій були розраховані середні розміри наночастинок та методами математичного моделювання згідно з проведено розрахунок розподілу часток за розмірами табл. 5.7. Для наночастинок, покритих полісорбатом 80, поліетиленгліколем та L-проліном середні розміри знаходяться в межах 20 – 30 нм. З рис. 5.25 видно, що у всіх випадках наночастинки є кристалічними і порівняно з наночастинками манганіту без органічного покриття в них спостерігається зменшення кількості агломератів і величини розподілу наночастинок за розмірами. Однак найнижчий ступінь агломерації спостерігається для наночастинок, покритих полісорбатом 80 (при концентраційному співвідношенні наночастинок та полісорбату 80 1:10).

Наночастинки манганіту, покриті полісорбатом 80, L-проліном та поліетиленгліколем, було використано для приготування магнітних рідин та дослідження ефективності їх нагріву від часу під дією змінного магнітного поля (рис. 5.26). З одержаних залежностей було розраховано значення питомих втрат потужності SLP, та результати зведено до табл. 5.7.

Таблиця 5.7 – Розміри наночастинок LSMO без покриття та покритих органічною оболонкою (при співвідношеннях 1:10) та відповідні їм SLP

Наночастинки манганіту	d, нм	σ, нм	SLP, Вт/г
LSMO	32	±8	37
LSMO:PS 80	23	±6	9
LSMO:L-pro	22	±9	9
LSMO:PEG	28	±9	4

Як видно з наведених результатів (рис. 5.26, табл. 5.7), при збільшенні величини органічної оболонки на поверхні наночастинок спостерігається зменшення значень SLP. Порівняно із значенням для вихідного манганіту вони суттєво нижчі, що пов’язано з зменшенням масової концентрації магнітної фази у магнітній рідині за рахунок її розбавлення органічною оболонкою.

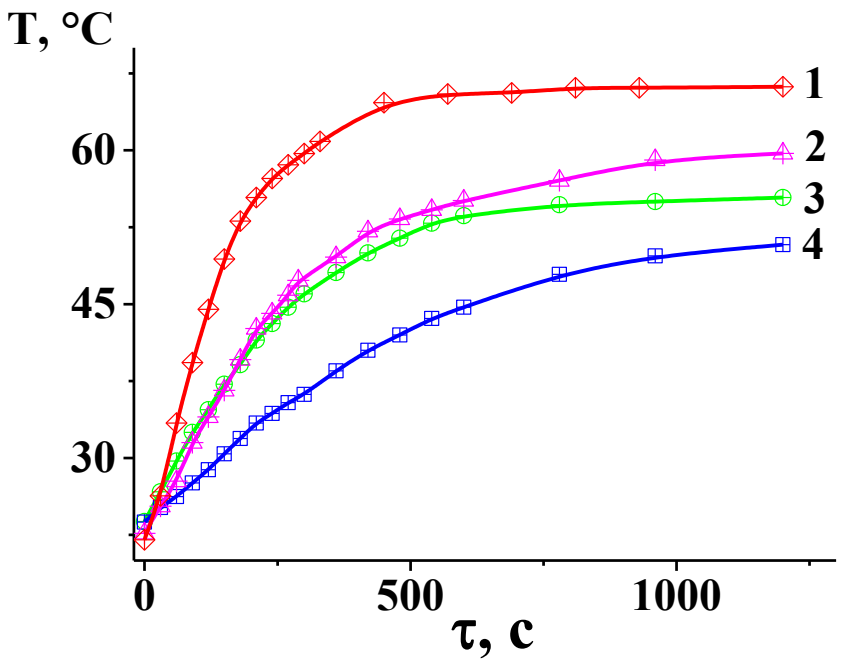


Рисунок 5.26 – Залежність температури нагріву від часу для магнітних рідин на основі наноструктур манганіту LSMO з органічною оболонкою PS 80 (2), L-pro (3) і PEG (4). Крива 1 відображає залежність температури нагріву від часу для вихідних наночастинок LSMO.

Співставивши результати, отримані в ході комплексних досліджень, можна зазначити, що наночастинки, покриті L-проліном, володіють вищими значеннями SLP порівняно з наночастинками, покритими полісорбатом 80 та поліетиленгліколем, та мають менші розміри. Однак, як видно з рис. 3, вони є найбільш агломеровані, що в подальшому зумовлює низьку стабільність магнітних рідин на їх основі. Кращими в даному випадку є зразок манганіту, покритий полісорбатом 80. Хоча кількість полісорбату 80 (згідно з результатами ДТА) на поверхні та значення питомих втрат потужності для таких часток є дещо нижчими, але на мікрофотографіях спостерігається найменший відсоток утворених агрегатів, тобто такі частки є слабше агломеровані і потенційно найкращі для створення стабільних магнітних рідин. Проте за рахунок зменшення концентрації магнітної фази ефективність нагріву магнітних рідин зменшується, що обов’язково потрібно враховувати при подальших дослідженнях таких наноструктур в в якості індукторів гіпертермії.

5.3. Композиційні резонансні структури на основі феромагнітних матеріалів

При створенні композиційних резонансних НВЧ структур було використано наночастинки феримагнітних матеріалів $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ зі структурою шпінелі синтезовані методом осадження з водних розчинів (розділ 3.4). Композиційні структури представляли собою керамічні циліндричні резонатори на основі діелектричного матеріалу з низькими діелектричними втратами в НВЧ діапазоні з нанесеною на поверхню магнітною плівкою, яка включала ферит зі струкутрою шпінелі та органічний фотополімер.

Діелектричні резонатори виготовлялись за методикою описаною в роботі [520] на основі кераміки тетратинату барію легованого оксидом цинку у співвідношенні $(BaTi_4O_9)_{0.92}$-$(ZnO)_{0.08}$. Феритова плівка наносилася на поверхню діелектричного резонатора. Для нанесення плівок використовували суспензії, що складалися з наночастинок фериту та органічної складової. В якості органічної складової використовували фотополімер (промисловий ультрафіолетовий клей Permabond UV630), характеристики полімеру наведені в табл. 5.8 [521]. Використання фотополімеру дозволило зробити процес виготовлення плівок простим з технологічної точки зору та здійснювати їх орієнтування (намагнічування) при виготовлені композиційних структур.

Таблиця 5.8

Характеристики УФ клею Permabond UV630

Хімічний тип	Метакриловий ефір (однокомпонентний)
В’язкість, при 25°C	200 - 300 мПа·с
Густина	1,1
Довжина хвилі випромінювання, що використовується для полімеризації	365 - 420 нм
Робоча температура	від -55 до +120°C
Діелектрична міцність	12 КВ/мм
Діелектрична проникність на частоті 1 МГц, при 25°C	4

Суміш феритового порошку й полімеру перемішувалась за допомогою гомогенізатора *IKA T10 standard* впродовж 5 хв. Використовувались суміші з різними концентраціями феритових наночастинок у фотополімері. Отримана суспензія наносилась на діелектричні резонатори (методом трафаретного друку), накривалась захисним склом й полімеризувалась під світлом ультрафіолетових (УФ) ламп. Товщина плівок регулювалась і перевірялась за допомогою електронного мікрометра. Плівки фериту полімеризувались за відсутності магнітного поля й в перпендикулярно та паралельно направленому до осі резонатора магнітному полі величиною H = 2900 Е (рис. 5.27). Для полімеризації плівок використовувались 2 ультрафіолетові лампи, час полімеризації плівок: 1 год. у магнітому полі під світлом лампи з довжиною хвилі λ = 385 нм, потужністю 6 Вт та 10 хв. під світлом УФ лампи з λ = 365 нм й потужністю 36 Вт.

Окремо виготовлялись композиційні резонатори, в яких плівки фериту полімеризувались за умови відсутності магнітного поля та в магнітному полі величиною H = 2900 Е, направленому перпендикулярно або паралельно до осі резонатора (рис. 5.27).

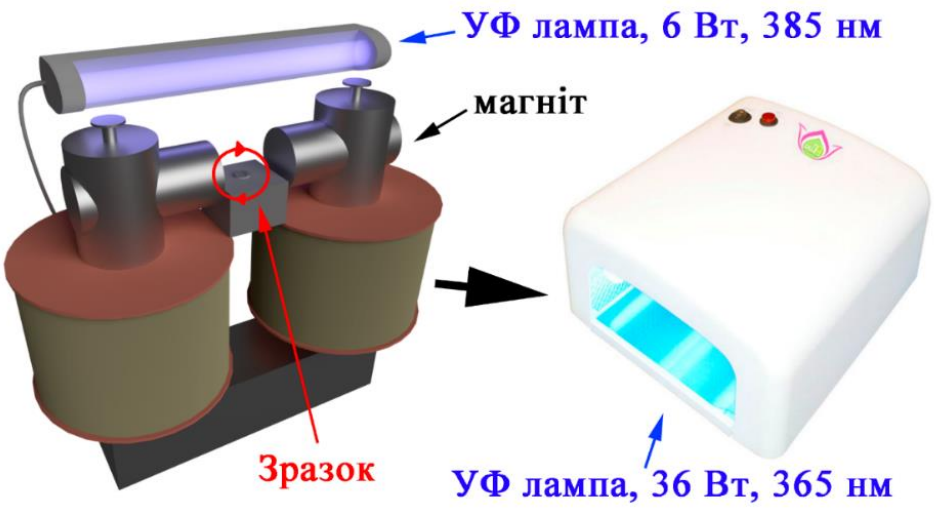


Рисунок 5.27. Процес полімеризації магнітної плівки в магнітному полі під дією світла УФ ламп. [522]

На першому етапі при виготовленні композиційних структур було визначено оптимальну товщину магнітної плівки. Для цього було були створені композиційні структури з різною товщиною плівки й проведено дослідження їх амплітудно-частотних характеристик. В даному випадку магнітні плівки полімеризувались без впливу магнітного поля.

На рис. 5.28 наведені амплітудно-частотні характеристики композиційних структур з різною товщиною плівок фериту нікелю (h = 50, 70, 100 та 200 мкм) для співвідношення нанопорошку фериту та фотополімеру у плівкоутворюючій суспензії рівному 175 мг/мл при декількох значеннях прикладеного зовнішнього магнітного поля.

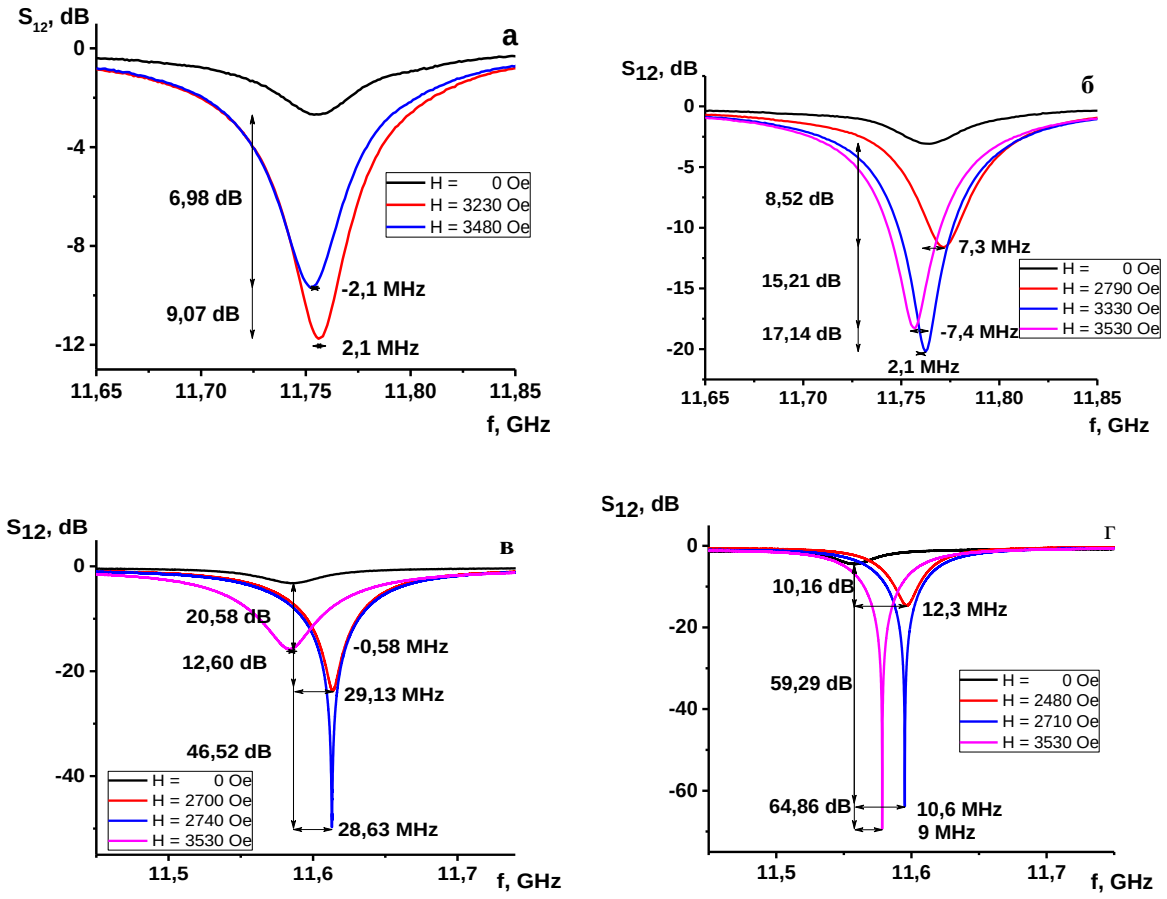


Рисунок 5.28. Амплітудно-частотні характеристики композиційних резонансних елементів з товщиною плівки фериту а – 50 мкм, б – 70 мкм, в – 100 мкм, г – 200 мкм при різних значеннях зовнішнього магнітного поля.

Як видно з рис. 5.28, прикладання зовнішнього постійного магнітного поля до хвилевідної лінії з поміщеною всередину композиційною структурою викликало зміну рівня поглинання (S12) та частоти резонансу внаслідок впливу феромагнітного резонансу (ФМР). Відповідно, найбільш сильна зміна електромагнітних параметрів резонансу відбувалася при величинах зовнішнього магнітного поля, близьких до поля ФМР.

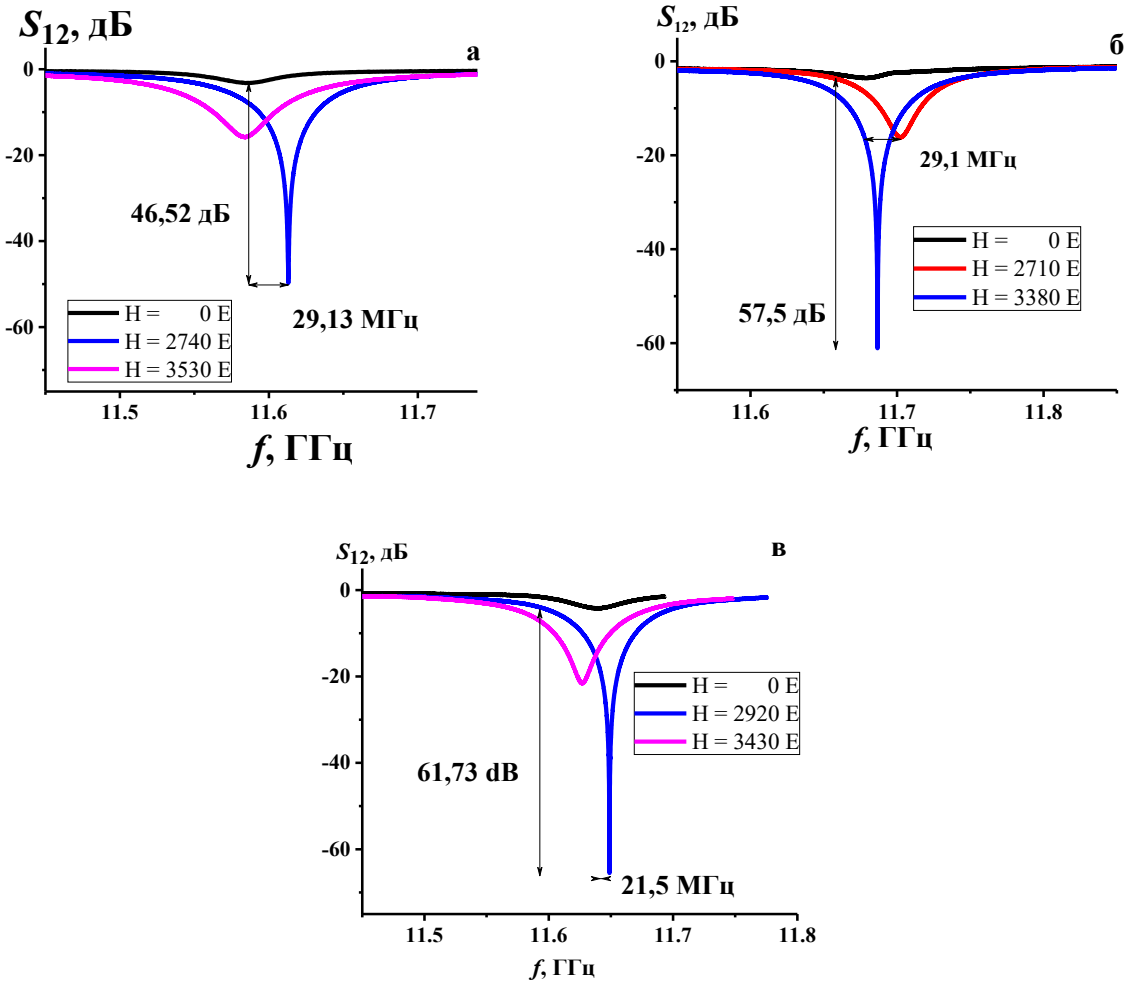


Рис. 5.29. Амплітудно-частотні характеристики композиційних резонансних елементів з магнітними плівками товщиною 100 мкм, отриманих із плівкоутворюючих суспензій з різною концентрацією фериту, при різних значеннях магнітного поля, концентрації фериту: а – 175, б – 350, в – 525 мг/мл.

Спостерігається зміщення частоти як у бік збільшення (за значень поля, менших від резонансного), так і в бік зменшення (за значень поля, більших від резонансного) відносно початкового значення, причина цього – зміна знаку

величини високочастотної магнітної сприйнятливості фериту до і після резонансу [369, 523]. При цьому максимальна зміна рівня поглинання на резонансній частоті становила від ΔS = 9 дБ для плівки товщиною h = 50 мкм, до понад ΔS > 60 дБ при h = 200 мкм (див. рис. 5.28 г). Причиною збільшення величини зміщення резонансної частоти при зростанні товщини плівки є посилення впливу фериту на властивості композиційної структури при збільшенні об’єму фериту.

Таблиця 5.9. Деякі НВЧ характеристики розроблених композиційних елементів з різною товщиною плівок

Товщина плівки фериту, мкм	Максимальний зсув частоти, МГц	Модельні параметри залежностей поглинання		
		$4\pi M$, Г	ΔH, Е	H_a, Е
50	8.5	490±30	1010±80	-385±15
70	7.5	375±20	955±70	-510±15
100	29.0	1330±100	1150±90	-450±20
200	12.5	350±25	1260±80	-550±20

Наведені на рис. 5.28 результати показують, що найбільше зміщення резонансної частоти при дії зовнішнього магнітного поля досягається у випадку композиційного елементу з товщиною магнітної плівки 100 мкм. На рис. 5.29 наведені параметри для композиційних структур з товщиною плівок фериту 100 мкм, але з різними концентраціями фериту у плівкоутворюючій суспензії (175, 350, 525 мг/мл). Як видно з рисунків, збільшення концентрації фериту у суспензії збільшило зміну рівня поглинання, але також збільшило втрати за відсутності поля (що небажано). Зміщення частоти резонансу при збільшенні концентрації фериту у плівці не збільшило максимального частотного зсуву, що узгоджується з теоретичними даними. Тому з точки зору можливості керування резонансною частотою та величини мінімальної добротності композиційної структури доцільним виявилось використання елементів з товщиною магнітної плівки 100 мкм з концентрацією фериту у плівкоутворюючій суспензії 175 мг/мл [368].

Результати вимірів спектрів передачі енергії отриманих композиційних елементів представлені в табл. 5.9.

5.4. Висновки до розділу 5

Використовуючи метод синтезу осадженням з розчину діетиленгліколю синтезовано core/shell структури на основі сполук зі структурою шпінелі $Fe_3O_4/CoFe_2O_4$. За допомогою різних методів досліджень (рентгеноструктурний аналіз, мессбауерівська спектроскопія, дослідження магнітних властивостей) показано утворення саме core/shell структур а не механічних сумішей. Встановлено, що одержані core/shell структури є суперпарамагнітними та проявляють низькі значення коерцитивної сили (0.9–1.4 кА/м). Результати дослідження питомих втрат енергії показали, що в core/shell структурах спостерігається синергетичний ефект за рахунок оболонки, що призводить до підвищення питомих втрат енергії порівняно з індивідуальними наночастинками проте зі збільшенням товщини оболонки вище 1 нм величина SLP зменшується від 5 до 1.2 Вт/г.

Показано можливість одержання core/shell структур на основі наночастинок манганіту $(La,Sr)MnO_3$ (ядро) та оксиду кремнію SiO_2 (оболонка). Встановлено, що методом пошарового нанесення можна контрольовано наносити оболонку SiO_2 на поверхню наночастинок, та показано, що наявність оболонки, впливає агломерацію та магнітні властивості наночастинок. Зокрема зменшується агломерація та намагніченість core/shell структур, порівняно з вихідними частками, а також питомі втрати потужності, що зокрема пов’язано зі зменшення масової концентрації магнітної фази в об’ємі зразка.

Розроблено органо-неорганічні core/shell структури на основі наночастинок манганіту з органічною оболонкою (полісорбат 80, L-пролін та поліетиленгліколь). Показано, що такий підхід дозволяє зменшити агломерацію наночастинок зокрема наночастинки покриті полісорбатом 80 є слабкоагломерованими, мають малі розміри (20 – 30 нм) та задовільні значення

SLP з точки зору гіпертермії, і можуть бути використані в ролі потенційних індукторів гіпертермії.

Досліджено особливості створення композиційних структур на основі наночастинок феритів $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ та фотополімеру. Встановлено оптимальні умови (товщина плівки фериту 100 мкм та концентрація фериту в плівкоутворюючій суспензії 175 мг/мл.) з точки зору керованого магнітним полем зміщення частоти та втрат енергії поза областю ФМР.

РОЗДІЛ 6. ЗАСТОСУВАННЯ ФЕРОМАГНІТНИХ МАТЕРІАЛІВ ЗІ СТРУКТУРАМИ ШПІНЕЛІ ТА ПЕРОВСЬКІТУ

6.1. Медико біологічні аспекти застосування магнітних наночастинок

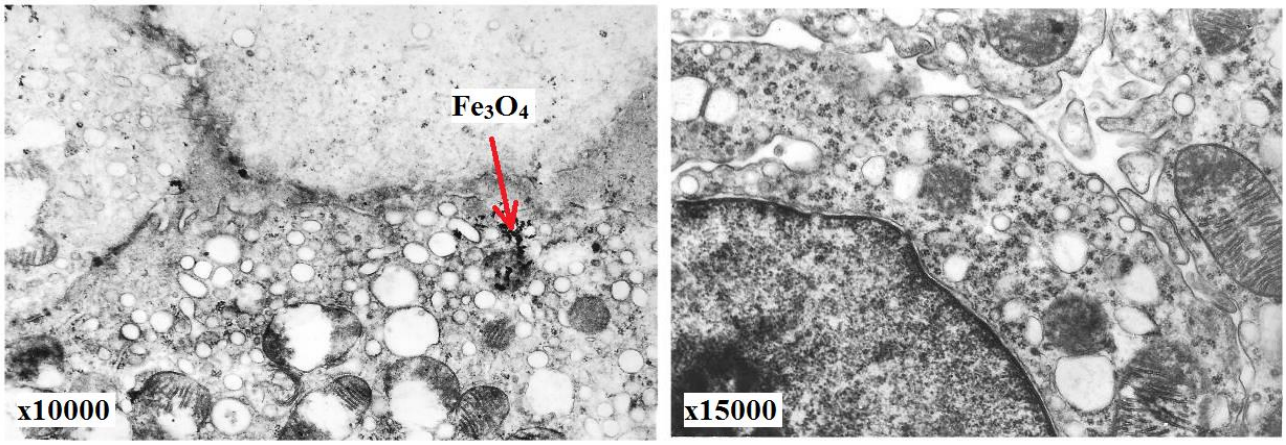
Дослідження магнітних рідин (МР) розроблених нами на основі синтезованих наночастинок Fe_3O_4 та $La_{0,75}Sr_{0,25}MnO_3$ в умовах *in vivo* при дії факторів пухлинного мікрооточення були спільно проведені в Інституті експериментальної патології, онкології і радіобіології імені Р. Е. Кавецького НАН України під керівництвом доктора медичних наук, професора Осінського Сергія Петровича. Магнітні рідини були приготовлені на основі наночастинок Fe_3O_4 та $La_{0,75}Sr_{0,25}MnO_3$ які характеризувалися високими значеннями SLP відповідно (~35 Вт/г та ~38 Вт/г).

6.1.1. Випробування магнітних рідин на основі наночастинок Fe_3O_4 зі структурою шпінелі у дослідах з перещепленою пухлиною щура.

Введення магнітної рідини в місце розташування злоякісної пухлини проводили двома шляхами, зокрема: введення через кровоносні судини (хвостову вену) та безпосередньо в пухлину.

Встановлено, що гранично допустима доза введення в хвостову вену магнітної рідини на основі наночастинок Fe_3O_4 з концентрацією 50 мг/мл становить 50 мг на кілограм живої маси. При цьому суттєвих змін у гістологічній структурі нормальних тканин (печінка, нирки, селезінка, легені) не спостерігається. В той же час після внутрішньовенного введення у тканинах були помітні агломеровані наночастинки оксиду заліза. У тварин, яким магнітну рідину вводили у пухлину, у нормальних тканинах таких частинок не було виявлено.

Як показали результати електронно-мікроскопічних досліджень при внутрішньовенному введенні магнітних рідин на основі наночастинок Fe_3O_4, після 40 та 70 діб частинки присутні у цитоплазмі клітин печінки та нирок (рис. 6.1). При цьому спостерігались зміни ультраструктури клітин печінки та нирок, крім того у нирках вони були дещо виразнішими: венозний застій та дистрофія епітелію ниркових канальців.



(а) (б)

Рисунок 6.1. – Реактивні зміни органел гепатоцитів печінки щура на 41 добу (а), 72 добу (б) та наявність наночастинок Fe_3O_4.

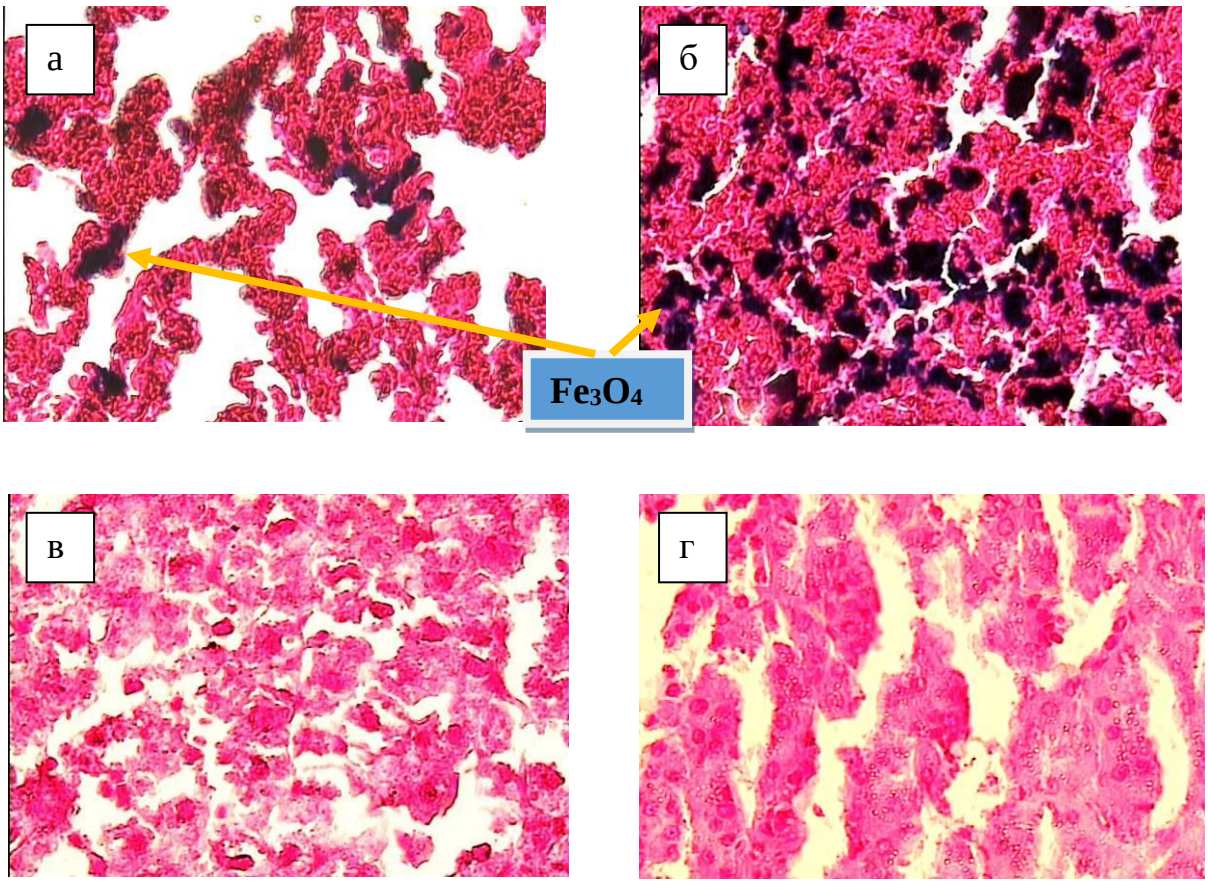


Рисунок 6.2 – Розподілення наночастинок магнетиту в легенях (а), селезінці (б), печінці (в) та нирках (г) щурів через 48 год після однократного внутрішньовенного введення. Чорні точки на мікрофотографіях відповідають наночастинкам магнетиту.

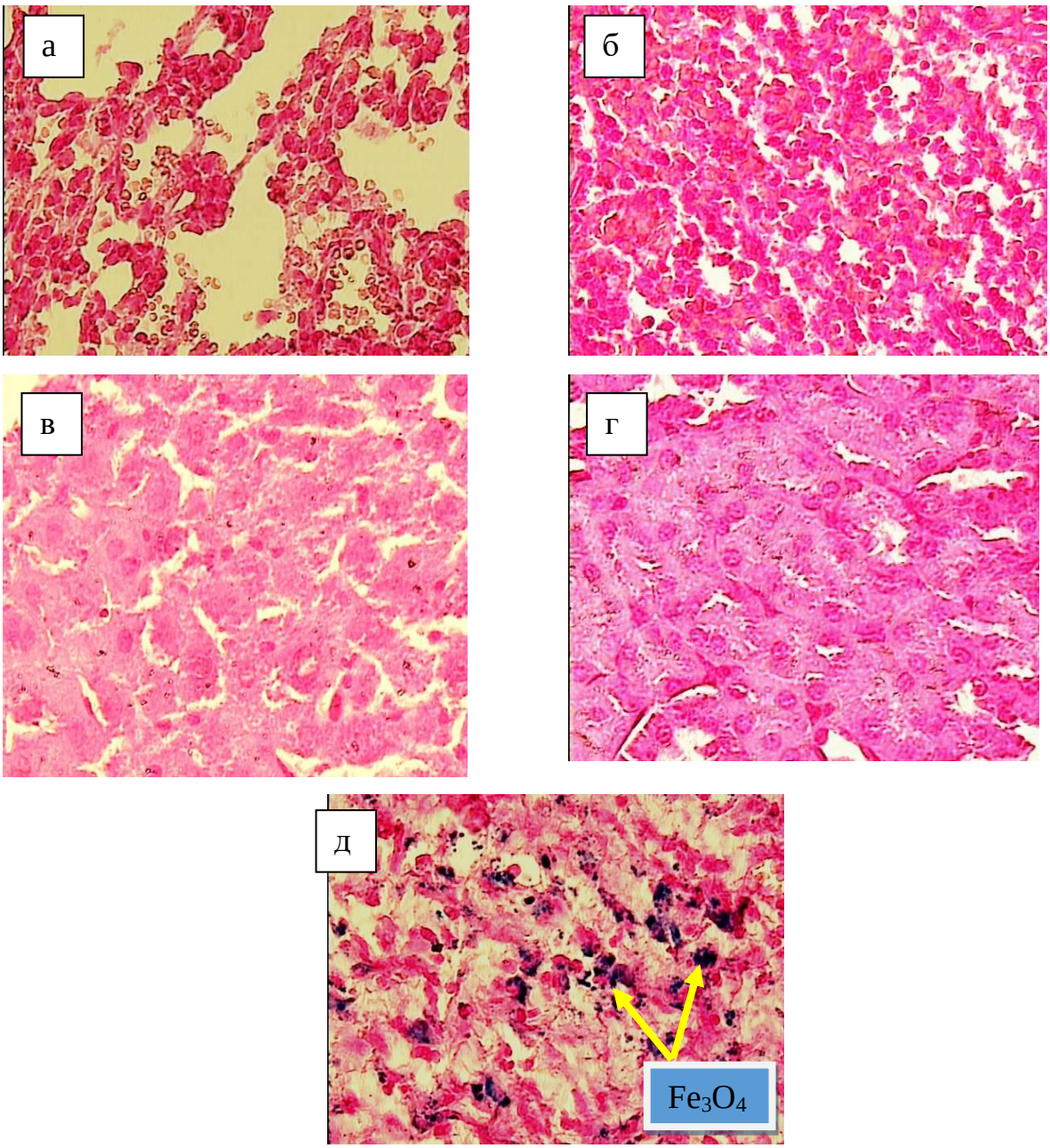


Рисунок 6.3 – Розподілення наночастинок магнетиту в легенях (а), селезінці (б), печінці (в), нирках (г) та пухлині (д) миші через 48 год після однократного введення безпосередньо в пухлину. Чорні точки на мікрофотографіях відповідають наночастинкам магнетиту.

Виявлені зміни є морфологічним відображенням порушень сорбційної функції нирок, які спричинені наночастинками оксиду заліза. Слід зазначити, що знайдені зміни вказують на проникнення наночастинок у клітини, які реагують на потрапляння до них чужих агентів реактивними змінами, що є проявом захисних реакцій клітини. В той же час присутні і деструктивні зміни внутрішньоклітинних

структур, що повинно порушувати функцію клітини. При цьому важливо зазначити про відсутність відмічених змін при використанні методів введення наночастинок безпосередньо в пухлину.

Як показали результати гістохімічних досліджень (рис. 6.2) через 48 годин, після внутрішньовенного введення МР дозою 50 мг/кг (через хвостову вену), наночастинки не доходять до пухлини та концентруються в основному в легенях та селезінці. В той же час при введенні МР безпосередньо в пухлину у дозі 200 мг/кг тіла, наночастинки розподіляються виключно в пухлині і не спостерігаються у таких органах як печінка, нирки, селезінка, легені від 24 до 96 год (рис. 6.3), що вказує про затримку наночастинок у пухлині та нерозповсюдження в організмі.

Було встановлено, що гранично допустима доза введення магнітної рідини в пухлину із концентрацією наночастинок Fe_3O_4 50 мг/мл становить 300 мг на кілограм живої маси. Показано, що магнітні рідини на основі магнетиту Fe_3O_4 є безпечними для тварин і не викликали побічних ефектів.

6.1.2. Доклінічні випробування магнітної рідин на основі наночастинок ($La_{1-x}Sr_xMnO_3$) із структурою перовськіту в якості індуктора гіпертермії

Гостра токсичність.

Визначалася гостра токсичність магнітної рідини (МР) на основі лантан-стронцію манганіту ($La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$). Дослідження проведено згідно загальноприйнятих вимог до вивчення гострої токсичності. МР вводилася тваринам (миши лінії C57Bl/6; самці, маса 20-22г) в дозах: 50, 100, а далі в дозах до 400 мг/кг маси з кроком в 100 мг/кг, внутрішньочеревно, у фізіологічному розчині. При введенні МР у таких дозах, як 50 та 100 мг/кг втрати маси тіла не спостерігалося, навпаки, маса тварин поступово збільшувалася приблизно на 26±3,0% на кінець спостереження.

Починаючи з дози 200 мг/кг на першу добу після ін´єкції спостерігається коливання втрати маси тіла в межах 1,6±0,4% порівняно з вихідним значенням, що являє собою допустиме при нормальному рості. Вже на 4-у добу після

введення субстанції маса тіла тварин не тільки набувала первинного значення, але спостерігалося її збільшення аж до закінчення терміну експерименту на 25±2,1%.

При введенні субстанції у більш високих дозах, а саме 300-400 мг/кг спостерігалася найбільш вагома втрата маси тіла вже на 1-у добу після введення в середньому на 8,5±2,6%. Починаючи з 4-ої доби після введення речовини маса тіла тварин починає поступово відновлюватися і навіть збільшувалася в середньому на 7,9±0,5%. В цілому, не дивлячись на значні дози речовини, що вводилися, тварини почувалися нормально, поведінка тварин не змінювалися, вони приймали їжу як завжди і спраги не відчували.

Виходячи з отриманих даних, було визначено, що максимально стерпна доза (МСД), тобто доза, яка не призводить до загибелі ні однієї тварини та не викликає падіння маси тіла більше, ніж на 10%, є 300 мг/кг маси тіла, а так, як МСД дорівнює 1/6 LD_{50}, то LD_{50} для МР лантан-стронцію манганіту ($La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$) становить 1,8 г/кг маси тіла.

Гістологічні дослідження.

Усі морфологічні дослідження були виконані через 48 годин після введення МР. При введенні МР лантан-стронцію манганіту у дозі 300 мг/кг (МСД), внутрішньопухлинно щурам з карциномою Герена (малі за розміром пухлини – об’єм 1,5-4,0 $см^3$ та великі - 5,0-12,0 $см^3$) встановлено, що у пухлинній тканині відсутні суттєві зміни гістологічної структури. Структурних змін печінки, нирки, селезінки та серця не виявлено. Це свідчить про відсутність пошкоджуючої дії МР манганіту на нормальні тканини.

Вплив магнітної рідини манганіту та магнетиту на функцію печінки та нирок.

Для оцінки характеру впливу магнітної рідини манганіту на функцію печінки та нирок були використані загальновизнані тести, зокрема визначення концентрації креатиніну та білірубіну і активності аланінамінотрансферази і аспартатамінотрансферази у сироватці крові. Враховуючи те, що у терапевтичній схемі магнітна рідина вводиться у пухлину, у дослідах з визначення впливу магнітної рідини на функцію печінки і нирок магнітна рідина також вводилась у

пухлину. Щурам з перещепленою карциномою Герена вводили магнітну рідину манганіту у дозі 200 мг/кг маси. У сироватці крові визначали концентрацію креатиніну і білірубіну та активність вищезазначених ферментів. Отримані результати наведені у таблиці 6.1.

Таблиця 6.1.

Концентрація креатиніну, білірубіну та активність аланінамінотрансферази і аспартатамінотрансферази у сироватці крові після введення магнітної рідини манганіту у пухлину (карцинома Герена щурів)

	Показники			
Групи тварин	Креатинін, ммоль/л	Білірубін, мкмоль/л	АЛТ, МЕ/л	АСТ, МЕ/л
Інтактний контроль (тварини з пухлиною)	50,1 ± 8,65	1,4 ± 0,2	40,4 ± 4,8	75,8 ± 32,1
Щури з пухлиною, через 24 год після введення МР	76,1 ± 13,4	1,63 ± 0,2	39,8 ± 8,1	109,3 ± 9,55
Щури з пухлиною, через 11 діб після введення МР манганіту та дії ЗМП (30 хв)	53,5 ± 9,7	1,25 ± 0.14	31,6 ± 8,7	57,3 ± 7,5
Норма (література)	68 - 104	0 - 1,67	110 - 140	72 - 196

Дані таблиці чітко демонструють відсутність токсичного впливу магнітної рідини манганіту на функцію печінки та нирок на протязі доби після введення у пухлину. Важливо, що терапевтична процедура, тобто введення у пухлину магнітної рідини манганіту та вплив ЗМП, не впливала на функцію печінки та нирок у відносно довготривалому спостереженні - через 11 діб. Слід зазначити, що планується розширити терміни спостереження, хоча співставлення з даними літератури вказує, що при внутрішньо пухлинному введенні токсичні ефекти магнітної рідини манганіту не мають місця.

Розповсюдження наночастинок манганіту у тканинах організму, оцінене за визначенням концентрації іонів марганцю.

Досліди виконані зі щурами з перещепленою карциномою Герена. Магнітна рідина манганіту вводилась у пухлину. Вводили 1 мл магнітної рідини, в якому знаходилось 11,9275 мг марганця. Через певні проміжки часу у тканинах визначали концентрацію іонів марганцю за допомогою атомно-адсорбційного спектрометра С-115 М «Selme» (Україна). Отримані результати наведені у таблицях 6.2-6.4.

Таблиця 6.2.

Концентрація іонів марганцю у тканинах та сечі щурів з карциномою Герена після введення у пухлину магнітної рідини манганіту

	Концентрація іонів марганцю						
	мкг/мл		**мкг/г**				
Групи щурів	кров	сеча	пухлина	печінка	нирки	селезінка	легені
Інтактні	87,6 ±0,19	0,49 ±0,08	8,20 ±1,09	13,2 ±1,67	74,8 ±6,0	1,30 ±0,25	5,0 ±0,67
МР, через 24 год	87,54 ±1,9	0,63 ±0,06	378,9 ±25,5	118,1 ±20,3	80,9 ±3,1	63,9 ±4,5	1140,4 ±31,2
МР, через 48 год	87, 9±0,34	2,20 ±0,19	332,3 ±48,3	24,4 ±2,7	77,4 ±0,95	32,9 ±7,7	744,6 ±22,4

Таблиця 6.3.

Вміст іонів марганцю у тканинах та сечі щурів після введення магнітної рідини манганіту у карциному Герена (вміст у мкг)

Об’єкт	контроль	через 24 години	через 48 годин
кров	788,6	787,4	791,6
сеча (доба)	11,2	8,8	25,3
пухлина	167,6	4260,0	4620,9
печінка	66,3	720,0	130,0
нирки	37,4	80,9	77,4
селезінка	0,55	57,8	32,1
легені	4,85	1058,4	812,6
загалом	1076,5	6973,3	6489,9

Таблиця 6.4.

Зростання концентрації іонів марганцю у тканинах та сечі щурів після введення у пухлину магнітної рідини манганіту

	Збільшення вмісту іонів марганцю по відношенню до початкового після введення магнітної рідини манганіту	
Об'єкт	через 24 год	через 48 год
кров	немає змін	немає змін
сеча	в 1,3 рази	в 4,5 рази
пухлина	в 46 разів	в 40,5 разів
печінка	в 9,1 рази	в 1,8 рази
нирки	немає змін	немає змін
селезінка	в 49 разів	в 25 разів
легені	в 228 разів	в 149 разів

Таким чином, після введення 1 мл магнітної рідини, в якій міститься манганіт із вмістом марганцю 11 мг, наночастинки розповсюджуються по організму, виходячи з пухлини завдяки попаданню у судини пухлини та через них у загальний кровообіг. Через 1 добу після введення магнітної рідини у тканинах залишилось та виведено з сечею 5896,8 мкг або 5,8968 мг марганцю. Виходячи з цього слід припустити, що 5103,2 мкг або 5,1032 мг марганцю надійшло до інших органів щура.

З таблиць 6.2-6.4 видно, що після введення магнітної рідини манганіту у пухлину вміст іонів марганцю не змінюється у крові та нирках. В той же час через 48 годин зростає вміст марганцю у сечі у 4,5 рази, що вказує на початок його виведення з організму. Найбільш цікавими і важливими виявились дані щодо розподілу марганцю в інших органах, зокрема збільшення його концентрації у печінці через добу у 9 разів та зменшення вже через дві добі, зростання вмісту марганцю у селезінці через добу у 49 разів з подальшим зменшенням. Особливо помітним є підвищення вмісту марганцю через добу у легенях у 228 разів та суттєве зменшення через дві доби. На цьому фоні вміст марганцю у пухлині, куди

вводилась магнітна рідина, виявився підвищеним через добу у 46 раз та через дві добі у 40 разів. Поява марганцю у нормальних органах свідчить про виведення його з пухлини, найвірогідніше за рахунок попадання наночастинок у кровоносні судини з подальшим потраплянням у кровообіг. Враховуючи ту обставину, що локальний кровообіг у пухлині гетерогенний, накопичення манганіту у пухлині та ступінь його виведення дуже варіабельний. Завелике накопичення манганіту у легенях потребує особливої уваги та осмислення з точки зору механізмів. Справа в тому, що кровообіг у печінці, в якій не спостерігалось такого значного підйому вмісту манганіту, дуже активний, навіть активніший за легені, але ця обставина не супроводжувалась подібним до легень зростанням концентрації манганіту. Подальші дослідження повинні роз'яснити механізми розподілу манганіту, хоча вже зараз можна припустити поступове виведення манганіту з організму та відсутність токсичного впливу на функцію печінки та нирок. В той же час довгострокове знаходження манганіту в організмі та вплив його на нормальні органи і системи потребує спеціального вивчення, на що вказують численні публікації відносно розробки нанотехнологій та застосування їх продуктів у різних сферах діяльності людини, зокрема у медицині як з діагностичними, так і з лікувальними цілями.

Подразнююча дія МР манганіту.

Проведено дослідження щодо визначення подразнюючого впливу магнітної рідини манганіту на шкіру та роговицю ока щура. Досліди виконано згідно вимог Фармакопейного комітету та за стандартних умов проведення таких досліджень.

У шкіру щура після видалення волосся тричі з перервою в одну добу втирали магнітну рідину манганіту, після чого велось спостереження за місцем втирання. Відмічено, що через 2 доби після третього втирання змін шкіри не виявлено, запального процесу не було, колір шкіри залишався природнім.

Нанесення 2-3 крапель магнітної рідини манганіту на роговицю ока згідно вищезазначеної схеми не привело до пошкоджень роговиці.

Отримані дані свідчать про відсутність подразнюючої дії магнітної рідини манганіту.

6.1.3. Розробка потенційних індукторів магнітної наногіпертермії на основі наночастинок зі структурами шпінелі та перовськіту

Дослідження направлені на вияснення можливості використання магнітних рідин в гіпертермії при безпосередньому введені в пухлину білих щурів (карцинома Герена). Для визначення теплового ефекту МР на перещеплену пухлину за умов дії АС-поля (300 кГц, 7,7 кА/м) у пухлину вводили магнітну рідину (0,6–1,0 мл), після чого тварину розміщували у спеціальній сітці-гамачку, який закріплювали на штативі таким чином, щоб стегно тварини локалізувалось у центрі котушки генератора магнітного поля (рис. 6.4).

Рисунок 6.4 – Проведення гіпертермії пухлини, що перещеплена на правому стегні білого щура. Праве стегно знаходиться в котушці генератора змінного магнітного поля.

На рис. 6.5 чітко видно, що температура пухлини підвищується до необхідного для реалізації терапевтичного ефекту гіпертермії — 42–44°С. Отримані результати чітко продемонстрували, що МР на основі Fe_3O_4 здатна підвищувати температуру пухлини, тобто “нагрівати” пухлину за умов дії АС-поля, та є ефективним індуктором локальної гіпертермії пухлин.

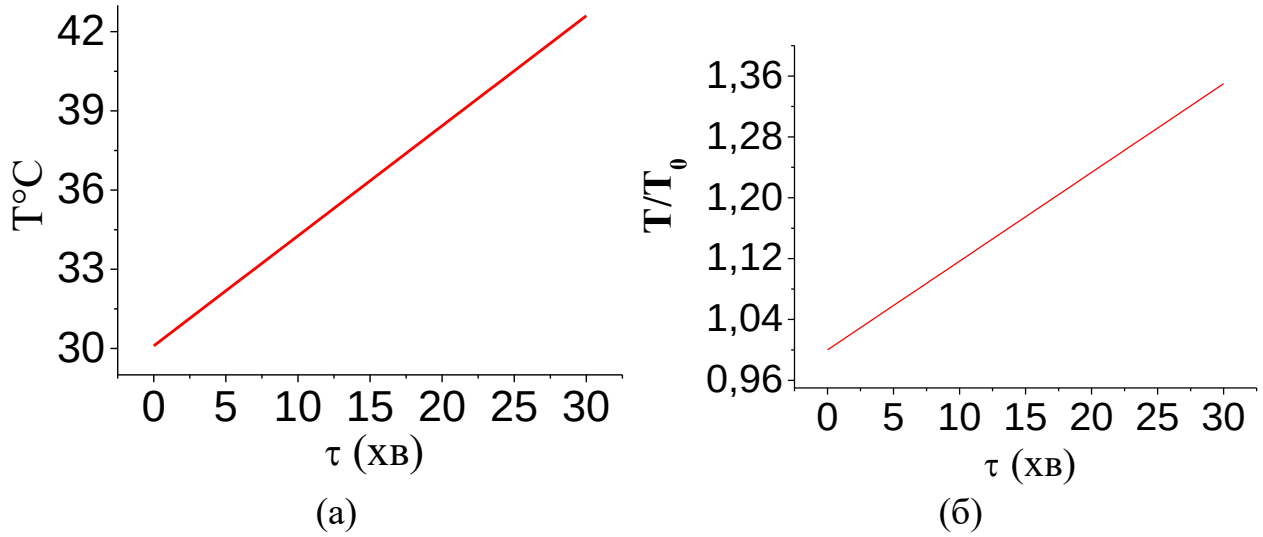


Рисунок 6.5 – Температура пухлини (карцинома Герена) після введення МР та дії АС-поля (а) та залежність зміни температури тканин пухлини (T/T_0) від часу дії АС-поля (б).

Оцінку протипухлинного ефекту наногіпертермії (гіпертермії з використанням магнітних наночастинок) здійснювали на щурах з перещепленою у м'яз стегна карциномою Герена. Коли пухлина досягала об'єму 1,2–1,7 см^3 в неї вводили магнітну рідину в кількості 0.5 мл і опромінювали змінним магнітним полем впродовж 30 хв (величиною 7,7 кА/м і частотою 300 кГц) (рис. 6.4). Процедуру впливу магнітного поля на пухлину проводили два-три рази із інтервалом у два дні. Встановлено, що у 10% щурів пухлини регресували, у інших спостерігали затримку роста пухлини на 5–7 діб у порівнянні з пухлинами, які не піддавались впливу наногіпертермії. Наведемо один найбільш показовий приклад (рис. 6.6): об'єм пухлини в стегні не тільки не збільшувався, а навіть зменшувався майже до повного зникнення (крива 1); для порівняння представлено зміни об'єму контрольної пухлини (пухлина, що не піддавалася гіпертермічному впливу) (крива 2), які показали зростання більше чим в 9 раз (рис. 6.6).

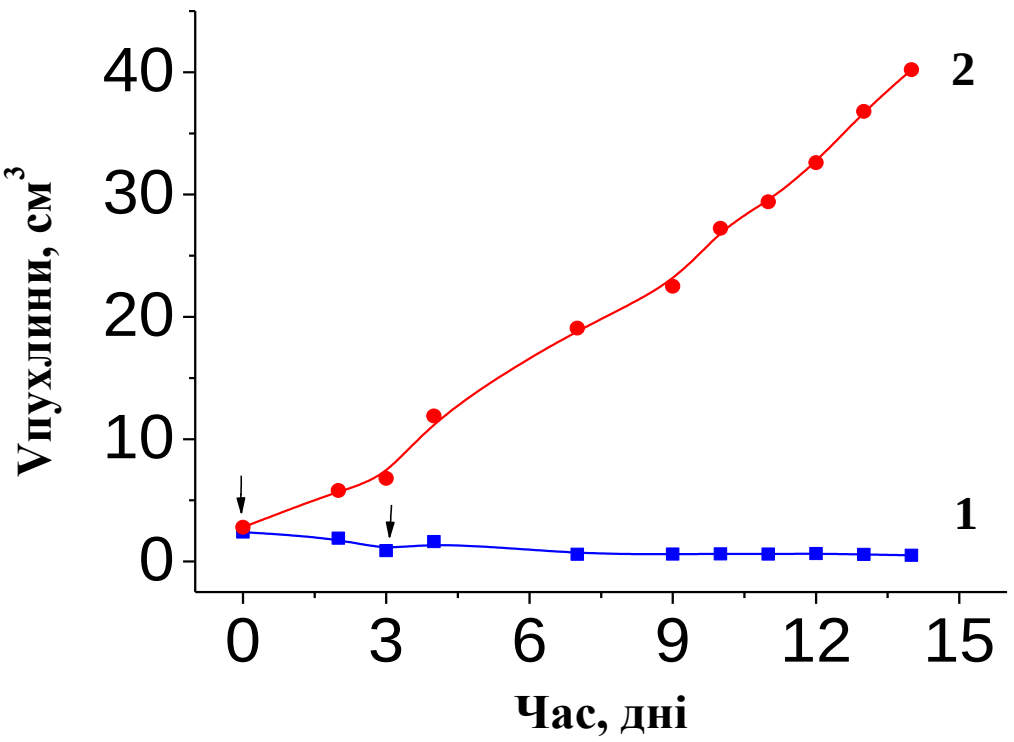


Рисунок 6.6 – Об’єм карциноми Герена за умов впливу наногіпертермії (крива 1, впливи помічено стрілками) та без гіпертермії (інтактна пухлина, крива 2).

Також було показано, що введення магнітної рідини в пухлину карциносаркома Волкера з подальшою дією змінного магнітного поля протягом 30 хв призводить до затримки росту пухлини з 7-8-го дня після першого лікування до 20-го дня порівняно з ростом необробленої пухлини. При цьому під впливом дії магнітного поля на введену магнітну рідину в пухлині була досягнута середня температура 46,7 – 47,0°С на 30-й хвилині лікування. Повна регресія пухлини спостерігалась в 15% випадків.

У дослідах з перещепленими пухлинами (карциноми легені Льюіс) щурів і мишей показано, що однократне введення магнітної рідини манганіту у пухлину у дозі 200 мг/кг маси з послідуючою дією змінного магнітного поля (300 кГц, 7,7 кА/м) впродовж 20-30 хвилин 3-4 рази з 2-денною перервою призводить до повної регресії пухлини у 35% щурів та 57% мишей. Виявлено антиметастатичний ефект наногіпертермії зокрема відзначено відсутність метастазів у 43% мишей. Отримані дані також вказують на можливість використання наногіпертермії у режимі

термоабляції.

В результаті проведених досліджень була оптимізована методика наногіпертермії та показано, що використання магнітних наночастинок манганіту призводить до зменшення та з часом повної зупинки росту онкологічних пухлин, а в ряду випадків призводить до загибелі пухлини, що дозволяє рекомендувати їх в ролі індуктора магнітної наногіпертермії.

6.2. Наночастинки манганітів лантану-стронцію як основа композиційних структур лівосторонніх середовищ

Синтезовані в роботі наночастинки манганітів лантану стронцію $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$ було використано для одержання керамічних зразків які застосовувались при розробці лівосторонніх середовищ. Лівосторонні середовища представляли собою одновимірний фотонний кристал (1D PC) [524] який був зібраний з 6-8 подвійних комірок (двошарових) в кінці якого розміщували керамічний зразок феромагнітного матеріалу. Кожна комірка складається з шарів тефлону (ε_t = 2.06, товщиною d_t = 1,1 мм) і кварцу (ε_t = 4.5, товщиною d_t = 1,9 мм) (рис. 6.7) експериментальна техніка докладно описана в роботі [525]. Відповідні параметри елементів фотонного кристалу були підібрані таким чином, щоб отриманий фотонний кристал мав заборонену зону в частотному діапазоні 22 40 ГГц [525].

Експериментальні дослідження електродинамічних спектрів для розроблених лівосторонніх середовищ були зареєстровані за допомогою аналізатору кіл NA5230 при температурах (T = 290-400 K) і в магнітних полях до 7500 Е. Вектор постійного магнітного поля був орієнтований паралельно шарам PC і направлений перпендикулярно до магнітної складової змінного поля. Система, PC із феромагнітним матеріалом, була розміщена в хвилеводі і розташована між полюсами електромагніту

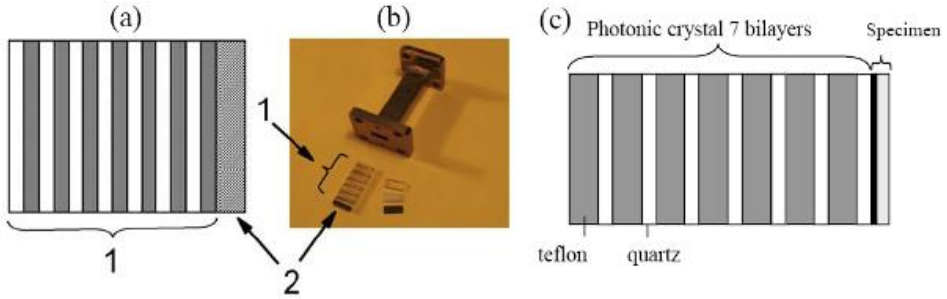


Рисунок 6.7 – Структура фотонного кристалу: (a) – схема; (b) –загальний вигляд. 1 – фотонний кристал (PC), 2 – об'ємний зразок $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$. (c) – фотонний кристал з об'ємним зразком

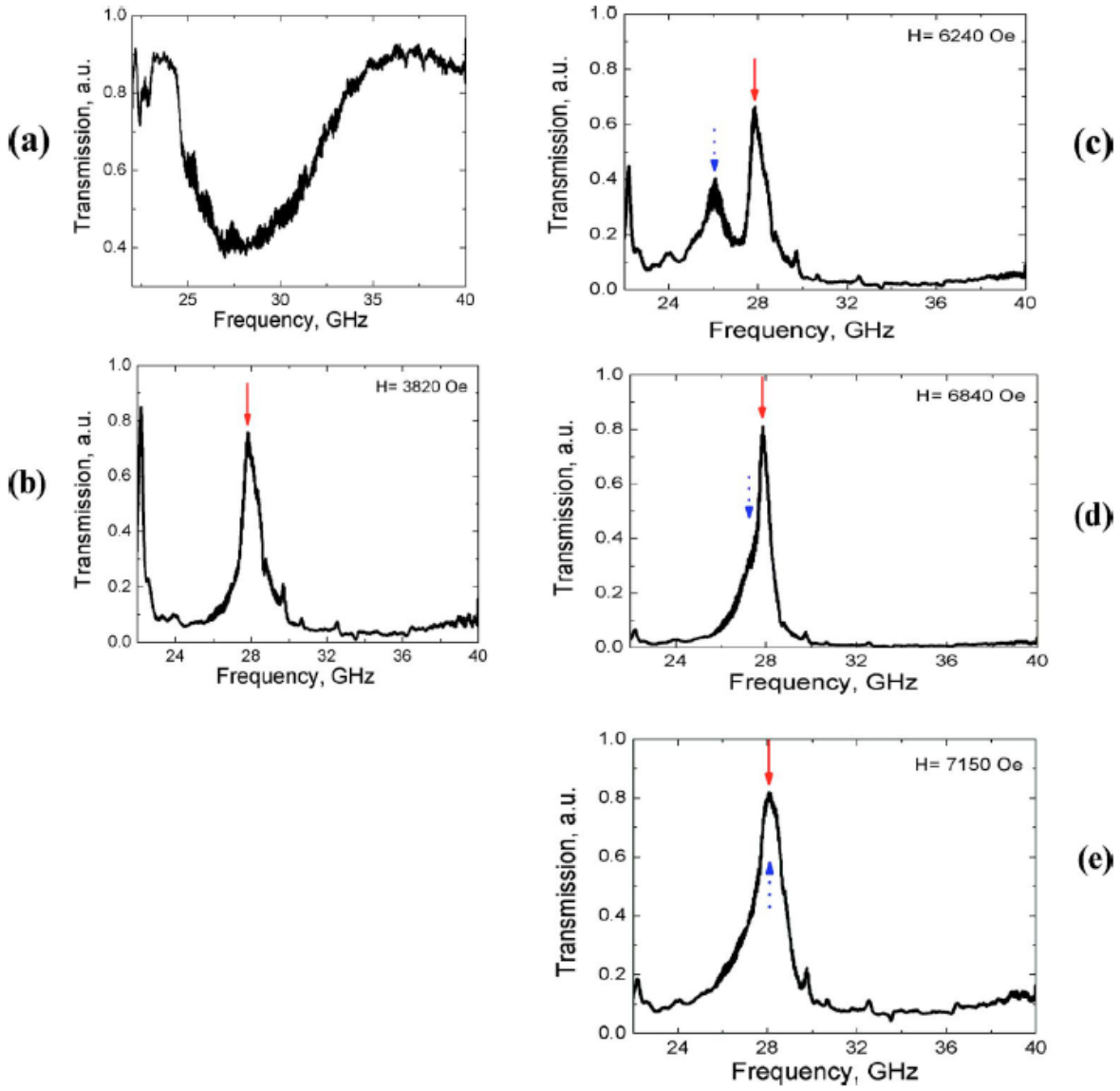


Рисунок 6.8. Експериментальні спектри передачі енергії структури фотонного кристалу без (a) та з (б - е) феромагнітним матеріалом $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$. Графіки (б-е) відрізняються різною величиною прикладеного постійного магнітного поля H.

На рис. 6.8а показано типовий спектр забороненої зони, спектр було записано з фотонного кристалу без феромагнітного зразка. В присутності зразка манганіту на межі фотонного кристалу в забороненій зоні з’являється пік, що відповідає діелектричному резонансу (рис. 6.8 б) при якому система проявляє від’ємне значення діелектричної проникності. Положення піку діелектричного резонансу від частоти, залежить від кількості шарів фотонного кристалу та геометрії (товщини) феромагнітного матеріалу (манганіту), але не залежить від зовнішнього магнітного поля.

При прикладені постійного магнітного поля в забороненій зоні з'являється другий пік рис.6.8 с (позначений синьою стрілочкою), що відповідає феромагнітному резонансу (що характеризується від’ємним значенням магнітної проникності). Положення піку феромагнітного резонансу від частоти залежить від величини прикладеного магнітного поля (рис. 6.8 с, д, е). В той же час інтенсивність даного піку залежить від температури системи. При збільшенні температури інтенсивність зменшується, а при температурі ~ 75°C повністю зникає. Такий ефект пов'язаний з фазовим переходом об’ємного зразка манганіту з феромагнітного в парамагнітний стан.

Проведені дослідження показують, що система фотонного кристалу з феромагнітним зразком манганіту на межі фотонного кристалу фактично в певному частотному діапазоні від 20 до 40 ГГц при прикладанні постійного магнітного поля проявляє одночасно від’ємні значення діелектричної та магнітної проникності.

Відомо, що зразок $La_{0,775}Sr_{0,225}MnO_3$ в магнітному стані являє собою феромагнетик з металевим характером провідності. Експериментальне положення піку Тамма (пік 1 Рис. 6.8 b) у забороненій зоні фотонного кристалу підтверджує металеву провідність та від'ємну діелектричну проникність зразка манганіту в цьому діапазоні температур. Як описано в роботах [526, 527, 528] в зовнішньому статичному магнітному полі зразок манганіту може знаходитись у феромагнітному резонансі. Відповідно при прикладанні сильного постійного магнітного поля для об’ємного зразку манганіту можна досягти одночасно

від'ємних значень магнітної та діелектричної проникності в певному високочастотному діапазоні.

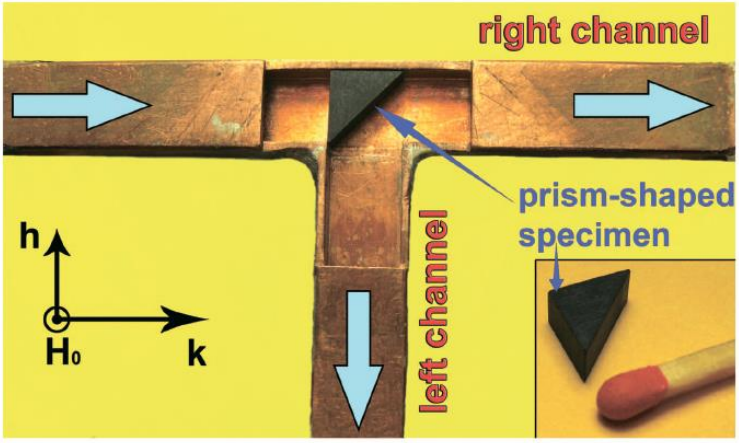


Рисунок 6.9. Схема установки вимірювань передачі енергії для зразка у формі призми (для перевірки лівостороннього заломлення енергії).

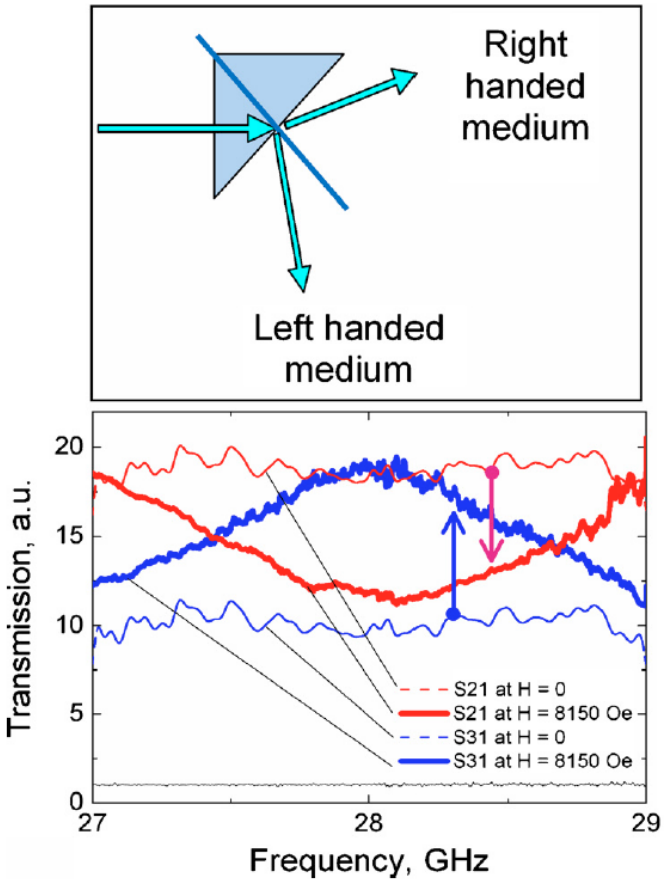


Рисунок 6.10. Спектри передачі енергії Т-подібного хвилеводу, що використовувався для демонстрації негативності показника заломлення манганіту (a) загальний вигляд; (b) спектри пропускання через "прямий" канал (S21) та "перпендикулярний" канал (S31) для H = 0 та при H = 8150 Oe.

Для перевірки наведених результатів проведено експеримент, який демонструє негативність показника заломлення манганіту. Концептуальна конструкція цього експерименту представлена на рис. 6.9. Призма, виготовлена з дослідженого матеріалу манганіту, встановлена в Т-подібний хвилевід. Зовнішнє магнітне поле (H) вертикально прикладається до тригональної грані призми. На рис. 6.10 наведено спектри передачі енергії через призму феромагнітного матеріалу. Різка зміна заломлення спостерігалася при переході середовища у лівосторонній стан (f = 28 ГГц та магнітне поле H = 8150 Oe). Потік випромінювання енергії, що поширювався спочатку в “прямому” каналі, змінив свій напрямок на “перпендикулярний” канал (див. Рис. 6.10 (b)).

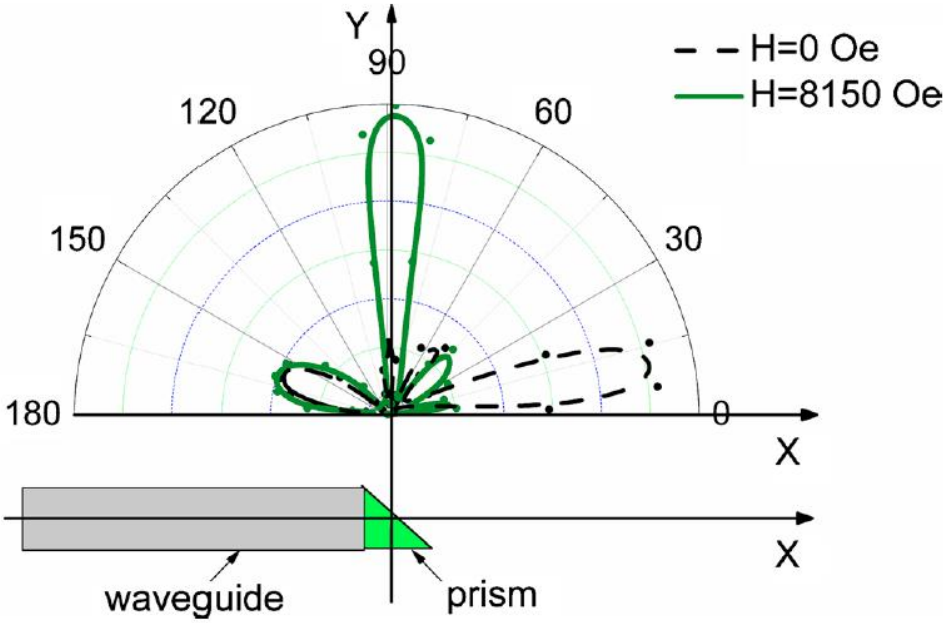


Рисунок 6.11. Експериментальні дані кутового розподілу напруженості електромагнітного поля, розсіяного призмою з феромагнітного матеріалу, за наявності (суцільна лінія) та відсутності (пунктирна лінія) зовнішнього прикладеного магнітного поля.

Як видно на рис. 6.10б при H = 8150 Oe, сигнал у "прямому" каналі (S21) падає, тоді як у "перпендикулярному" каналі (S31) він досягає приблизно значення попереднього сигналу в "прямому" каналі при H = 0.

Кутовий розподіл напруженості електромагнітного поля, розсіяного з призмою, в зоні далекого поля також досліджувались експериментально у

присутності та у відсутності зовнішнього прикладеного магнітного поля. Згідно з рис. 6.11, максимальна інтенсивність суттєво змінює свій кутовий напрямок після дії зовнішнього магнітного поля. Зміна напрямку максимальної інтенсивності свідчить про появу лівосторонніх властивостей матеріалу призми. Зазначимо, що наявність бічних пелюсток на рис. 6.11 обумовлена дифракційними ефектами в системі хвилевод-призма.

Таким чином проведений експеримент демонструє принципово нові лівосторонні властивості манганіту $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$ в певних частотних та магнітних полях, що відкриває нові можливості використання цих матеріалів.

6.3. Композиційні резонансні елементи для НВЧ техніки

6.3.1. Вплив магнітного поля на фізичні характеристики резонансних елементів

Створенні в роботі композиційні резонансні структури (описані в розділах 2.2 та 5.3) на основі феримагнітних матеріалів $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ було використано для розробки НВЧ елементів.

Було показано, що в спектрах передачі енергії композиційних резонансних елементів з товщиною плівки 100 мкм та концентрацією фериту у плівкоутворюючій суспензії 175 мг/мл представлених на рис. 6.12., відбувається зміщення резонансної частоти як в бік збільшення, так і в бік зменшення в залежності від направленості магнітного поля що діяло при полімеризаціїї плівок феритів [369].

Було встановлено, що максимальний зсув резонансної частоти під дією магнітного поля склав Δf = 71 МГц на частоті 10,9-11 ГГц для резонатора, плівка фериту якого полімеризувалась у магнітному полі $H_{\parallel}$ = 2900 Е, направленому паралельно осі. Резонатор, плівка якого намагнічувалась у полі, перпендикулярному відносно осі резонатора, змінював рівень поглинання й резонансну частоту в більш вузьких межах, зсув частоти склав Δf = 37 МГц.

Причиною такого ефекту є упорядкування окремих нанокристалічних частинок у складі плівки при намагнічуванні вздовж осі резонатора. Натомість, при перпендикулярному намагнічуванні, наночастинки в плівці композиційного резонатору, розташовуються більш хаотично.

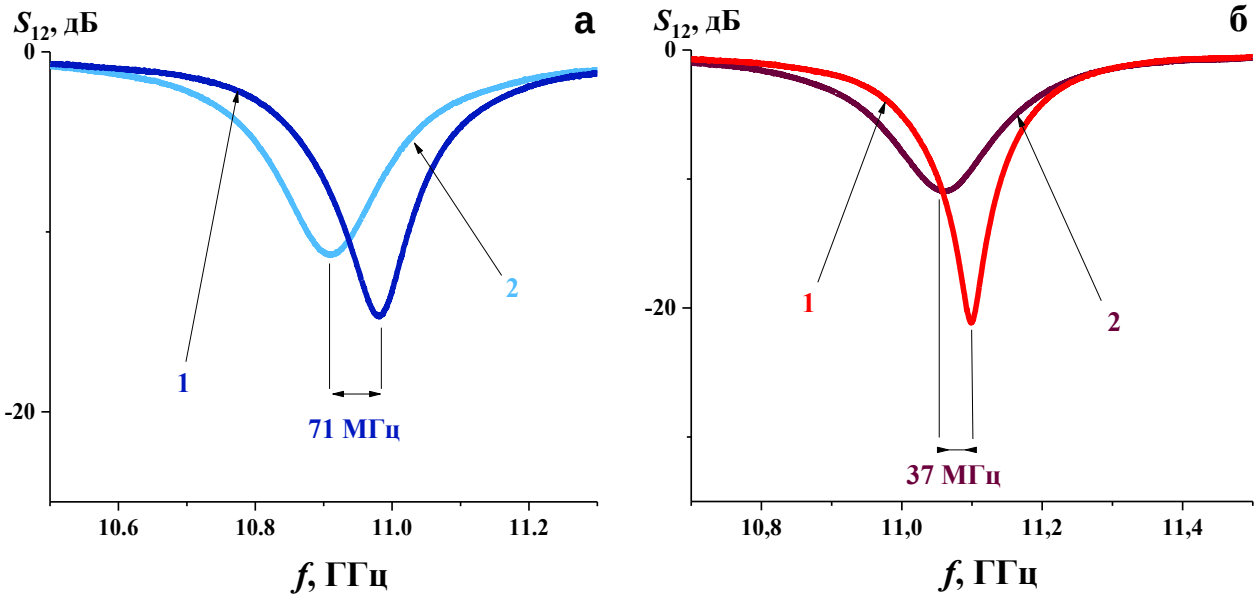


Рисунок 6.12. Спектри передачі енергії композиційних резонаторів з феритовими плівками, полімеризованими в магнітному полі, направленому паралельно (а) та по нормалі (б) до осі резонатора. Напруженість зміщуючого магнітного поля: крива 1 – 1430 Е, крива 2 – 3530 Е.

Для визначення внеску відбивання енергії в коефіцієнт передачі наведено спектри параметрів S_{11} та S_{22} (рис. 6.13). В перерахунку виходить, що на резонансній частоті 11 ГГц за умови максимальної розв’язки відбивання не перевищує 9% за потужністю, а на інших частотах в робочому діапазоні відбивання є ще меншим. Такі значення є прийнятними, тому надалі не аналізували спектри відбивання. Також відбивання композиційними резонансними елементами за необхідності може бути зменшене шляхом узгодження резонатора у хвилеводі за допомогою невеликих діелектричних вставок зі спеціальною геометрією [529].

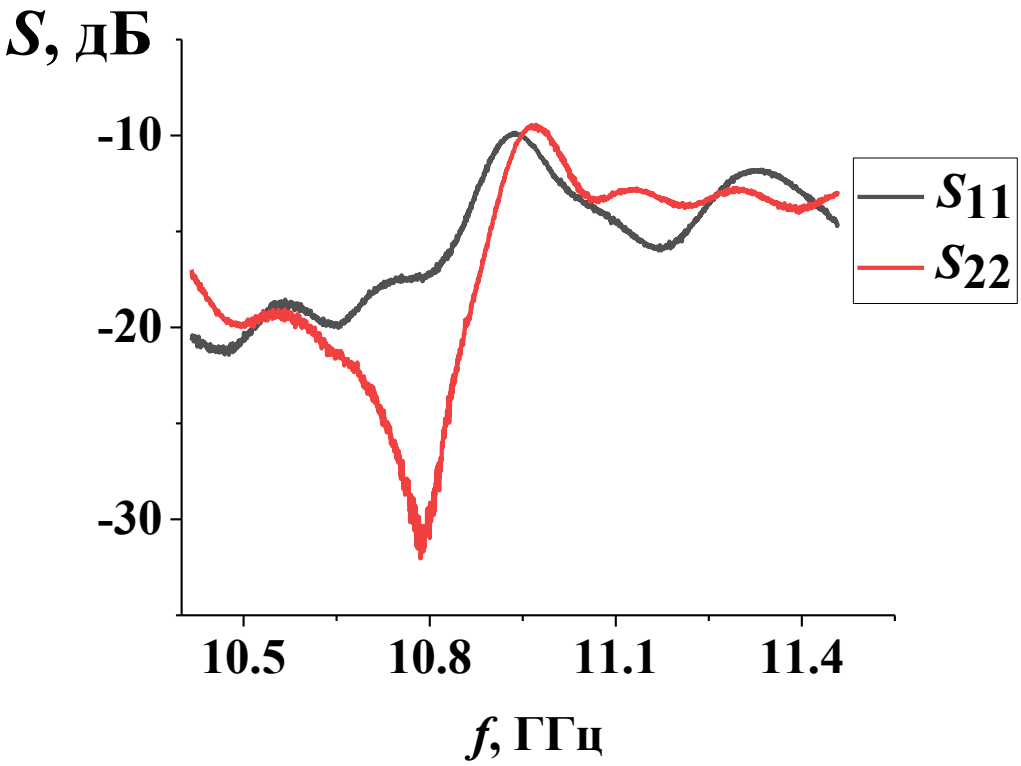


Рисунок 6.13. Спектри коефіцієнта відбивання S_{11} та S_{22} композиційного резонатора при напруженості магнітного поля, яке відповідає максимальній розв'язці спектру передачі енергії S_{12} та S_{21}.

6.3.2. Ефект невзаємності в композиційних резонансних елементах

Під невзаємністю елементів розуміють вибірковість поглинання ними енергії електромагнітної хвилі відносно напрямку розповсюдження хвилі. Тому виділяють «прямий» та «зворотний» напрями проходження хвилі, для яких поглинання є мінімальним та максимальним відповідно. Також невзаємність у сильних магнетиках є проявом ФМР / АФМР (антиферомагнітний резонанс) й є індукованою магнітним полем властивістю, яка не спостерігається за відсутності зовнішнього постійного магнітного поля. На практиці невзаємні компоненти виконують захисні функції в НВЧ системах. Наприклад, генератори в системах НВЧ повинні надсилати сигнал на випромінювачі/антени з мінімальним затуханням. Проте відбитий від антени сигнал не повинен потрапляти назад на вихід генератора, оскільки це може призводити до самозбудження генератора, його неправильної роботи й виходу з ладу.

Проведені експериментальні дослідження композиційних резонансних елементів у хвилевідній лінії показали, що розроблені елементи володіють сильною невзаємністю електрофізичних властивостей, величина якої сягає ~ 50 (53) дБ, тобто різниця в поглинанні енергії в «прямому» та «зворотному» напрямку сягає ~ 99,8 % (рис. 6.14). Тому такі резонатори можуть бути використані при розробці керованих НВЧ фільтрів та вентилів.

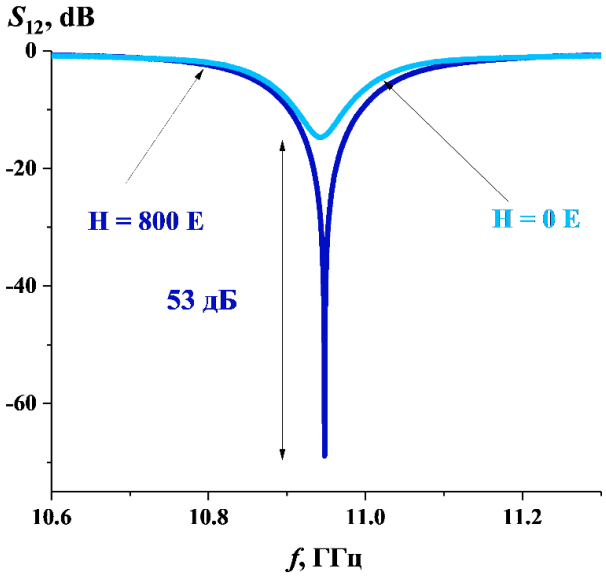


Рисунок 6.14. Зміна спектру коефіцієнту передачі енергії композиційного резонансного елементу, полімеризованого в магнітному полі, паралельному до осі резонатора.

В той же час, хоча спостерігалися високі значення поглинання енергії, прямі втрати в окремих випадках досягали значення 10-14 дБ (80 %), однак для технічного застосування необхідні, щоб значення прямих втрат не перевищували 1,5 дБ. Тому з метою визначення принципової можливості отримання необхідних характеристик невзаємного елементу було проведене моделювання композиційного резонатора в хвилевідному тракті за допомогою програмного забезпечення *ANSYS HFSS* (рис. 6.15) [530]. При розрахунках підбирались характеристики модельних компонент композиційного резонансного елемента, які є максимально наближеними до параметрів реального прототипу. Модель

хвилеводу представляла собою металевий (срібний) паралелепіпед, а коливання в частотному діапазоні 8-12 ГГц подавались на вхід та вихід моделі.

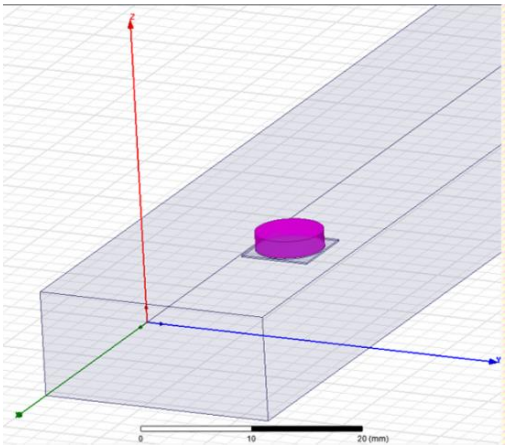


Рисунок 6.15. Модель вимірювальної комірки з поміщеним в неї композиційним резонатором у вьюпорті програмного забезпечення *Ansys HFSS*.

В результаті проведеного моделювань було встановлено, що при розташуванні резонатора біля вузької стінки хвилеводу в точках максимуму магнітного поля на частоті власної моди $H_{01\delta}$ (6.16) можливе досягнення значень прямих втрат менше $S < 0{,}8$ дБ, зворотні втрати при цьому досягали значень $S < 34$ дБ (рис. 6.17а). Отримані результати добре узгоджуються з експериментальними, зокрема відносно положення резонаторів в вимірювальній комірці, хоча в такому положенні в якості робочої моди очікується коливання *E*-типу. Причиною такого результату є досить значні розміри резонатора у порівнянні з хвилеводом й невисоке значення діелектричної проникності резонатора в області НВЧ, через що стінки хвилеводу мають відчутний вплив на отриману систему й відбувається збудження моди $H_{01\delta}$, або, можливо, збудження кількох мод коливань одночасно.

Крім того проведені моделювання показали, що, як видно з рис. 6.18, в композиційному резонансному елементі за рахунок присутності діелектричного резонатора відбувається концентрація енергії електромагнітного поля всередині структури, що призводить до підвищення амплітуди змінного магнітного поля в феритовій плівці приблизно в 12,6 разів у порівнянні з амплітудою поля в решті хвилеводу [531]. Таким чином, діелектричний резонатор збільшує ефективність

взаємодії феритової плівки з електромагнітним полем і підсилює невзаємний ефект композиційної структури.

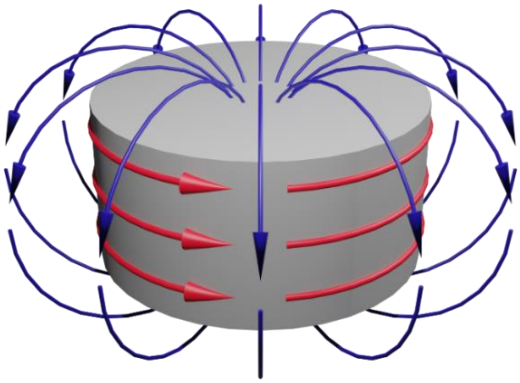


Рисунок 6.16. Розподіл електричного та магнітного полів в діелектричному резонаторі для моди $H_{01\delta}$

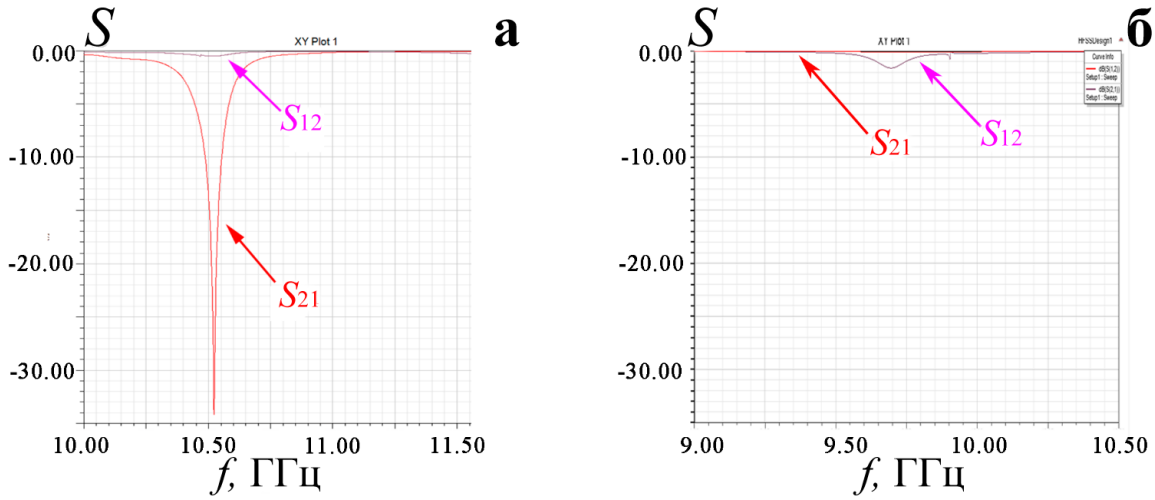


Рисунок 6.17. Спектри передачі енергії *HFSS*-моделі композиційного резонансного елемента (а) та плівки фериту без немагнітного діелектричного резонатора (б).

Для порівняння на рис. 6.17б наведено спектр поглинання феритової плівки з тими ж самими магнітними та діелектричними параметрами, що і в композиційному резонансному елементі. Як видно з представленого рисунку, величина коефіцієнта передачі енергії є значно меншою, ніж для композиційного резонансного елемента.

Таким чином, проведене моделювання показує теоретичну можливість створення композиційних резонансних елементів в яких можливе досягнення як

високих значень розв’язки, так і малих значень втрат енергії при проходженні хвилі у відповідному напрямку.

Таблиця 6.5.

Частоти прийому-передачі користувачів безпровідного та супутникового зв’язку [532]. Символ «*»: напрям сигналу – телефон-базова станція; символ «**»: напрям сигналу – базова станція – телефон

Користувач	Частотний діапазон, МГц	Кількість каналів	Ширина каналу, МГц
CDMA 450	463-467.5*, 453-457.5**	-	4,5
CDMA 800	869-894*, 824-849**	-	5
GSM 900	890-915*, 935-960**	124	0,4
E-GSM	880-915*, 925-960**	174	0,4
GSM 1900 (США)	1850 – 1910*, 1930 – 1990**	299	0,4
3*G UMTS*	1920–1980*, 2110–2170**	-	60
Wi-Fi	2412-2484	14	5,1
4*G YOTA*	2500-2700	-	200
Wi-Fi	5150-5905	-	755
Військовий супутниковий зв’язок (*SAT COM uplink*)	7900-8400	500	1
Різноманітні радари	8500-10550	2550	0,8
Високоточні радари	9000-9200	200	1
Погодні та морські радари	9300-9500	200	1
Поліцейські радари	10525	-	-
Комерційні мережі мобільного зв’язку, мережі зв’язку «в полі зору» (*line-of-sight (LOS) communications*) та електронні системи збору інформації (*ENG*)	10550-10680	130	1
line-of-sight мережі зв’язку	10700	-	-
Комерційний зв’зок *X-band* діапазону	10700-13250	2550	1
Комерційні мережі зв’язку (*Ku-band SAT COM downlink*)	11700-12200	500	1

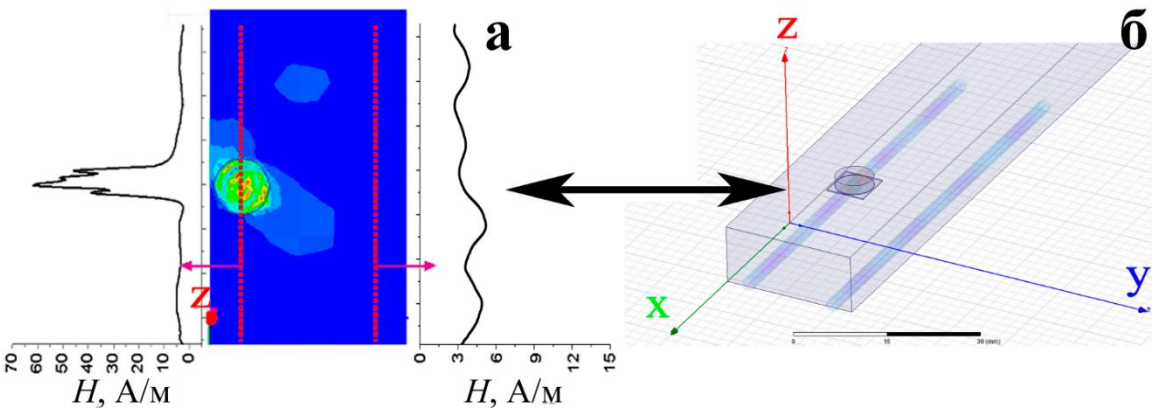


Рисунок 6.18. Розподіл магнітного поля вздовж прямокутного металевого резонатора з поміщеним всередину композиційним резонатором.

Порівнюючи характеристики розроблених композиційних елементів з відомими нелінійними елементами можна зазначити, що вони мають свої переваги та недоліки. У порівнянні з елементами, в яких використовуються об’ємні ферити, створені резонансні елементи з плівками феритів мають менші можливості щодо керування частотою, зате мають менші розміри та більшу добротність. При цьому, як показано в роботі, за рахунок сенергетичного ефекту феритової плівки та немагнітного діелектричного резонатора збільшується ефективність керування характеристиками композиційного резонатора при малих об’ємах магнітного компоненту. Якщо ж порівнювати отримані резонатори з існуючими невзаємними компонентами техніки НВЧ, то можна виділити більшу універсальність, менші вимоги до зовнішнього намагнічуючого поля (4000 Е проти 6000-8000 Е) та більш високу розв’язку (30-40 дБ проти 20 дБ для промислових моноелементних вентилів). Тому за умови отримання якісних композиційних резонансних елементів вони можуть мати широку область застосувань, основні напрямки яких наведені таблиці 6.5.

6.4. Висновки до розділу 6

Проведено дослідження магнітних рідин на основі синтезованих наночастинок Fe_3O_4 та $La_{0,75}Sr_{0,25}MnO_3$ в умовах in vitro та in vivo. Показано

необхідність введення магнітної рідини безпосередньо в пухлину та встановлено, гранично допустима доза введення магнітної рідини на основі відповідних наночастинок. В результаті проведених досліджень була оптимізована методика наногіпертермії та визначено, що використання магнітних наночастинок манганіту призводить до зменшення та з часом повної зупинки росту онкологічних пухлин, а в ряду випадків призводить до загибелі пухлини, що дозволяє рекомендувати їх в ролі індуктора магнітної наногіпертермії.

На основі синтезованих наночастинок манганіту $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$ одержано керамічні зразки які використано для створення лівосторонніх середовищ. Проведені дослідження які показали, що структура яка складалась з фотонного кристалу з феромагнітним зразком манганіту на межі фотонного кристалу в певному частотному діапазоні від 20 до 40 ГГц при прикладанні постійного магнітного поля проявляє одночасно від'ємні значення діелектричної та магнітної проникності. Проведений експеримент за результатами якого вперше продемонстровано, що манганіт лантану-стронцію $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$ проявляє лівосторонні властивості в певних частотних та магнітних полях, що відкриває нові можливості використання цих матеріалів.

На основі феримагнітних наночастинок зі структурою шпінелі $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ було виготовлено композиційні резонансні елементи. Показано, що в розроблених композиційних резонансних елементах можна керувати частотою їх діелектричного резонансу за допомогою магнітного моля. Встановлено, що в залежності від умов створення резонансних елементів максимальне зміщення частоти резонансу може складати порядку 71 МГц. Показано, що такі композиційні структури проявляють високу невзаємність спектру коефіцієнту передачі енергії, порядку 40 дБ. Встановлено, що такий ефект проявляється за рахунок сенергетичної дії діелектричної та магнітної фаз композиційної структури. Отримані магнітокеровані композиційні резонансні елементи можна використовувати як сучасну заміну традиційних невзаємних елементів у системах безпровідного зв'язку: GSM, Wi-Fi, 5G, радарні системи.

ВИСНОВКИ

В роботі вирішена важлива наукова проблема щодо розробки синтетичних підходів, встановлення закономірностей хімічних процесів, які протікають при синтезі слабкоагломерованих нанорозмірних частинок, core/shell та композиційних структур, на основі феромагнітних оксидних сполук зі структурами шпінелі та перовськіту, а також досліджено фактори, що впливають на фізико-хімічні властивості матеріалів та визначають взаємозв'язок між хімічним складом, структурою і властивостями при розробці сучасних матеріалів для НВЧ техніки і потенційних матеріалів медичного спрямування.

1. Синтезовано наночастинки AFe_2O_4 (A = Mn, Co, Ni, Zn) методом осадження із розчину диетиленгліколю. Встановлено, що визначальними в направленому синтезі є процеси комплексоутворення, що дозволяє отримати слабкоагломеровані наночастинки з розмірами 2–8 нм та вузьким розподіленням по розмірах. Рентгеноструктурні дослідження показали, що отримані наночастинки вже при температурі синтезу 200°C є кристалічними, однофазними та мають структуру типу шпінелі. Визначено, що наночастинки характеризуються суперпарамагнітними властивостями в області кімнатних температур. Встановлено, що синтезовані із розчину диетиленгліколю, кристалічні наночастинки слабко нагріваються в зовнішньому змінному магнітному полі (H = 9 кА/м, f = 300 кГц) і, відповідно, проявляють низькі значення питомих втрат енергії (SLP) (0.03–1.5 Вт/г).

2. Використовуючи різні методи синтезу (осадженням із розчину диетиленгліколю, кріохімічний синтез та осадженням із мікроемульсій) синтезовано наночастинки Fe_3O_4. Показано, що, в залежності від вибору методу синтезу, можна одержати наночастинки розмірами від 5 до 15 нм з невеликим розподілом по розмірам, які є слабкоагломерованими та кристалічними. Встановлено, що в залежності від методу синтезу можна одержати наночастинки Fe_3O_4, які характеризуються температурою блокування від 90 до 400 К із низькою коерцитивною силою (0.3–8 кА/м) та намагніченістю насичення 40–60 Ам^2/кг, що

характерно для суперпарамагнетиків. Показано, що, в залежності від вибору методу синтезу, наночастинок, питомі втрати енергії (SLP) досягають значень 0.2 - 34 Вт/г.

3. Проведено синтез наночастинок $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, (x = 0 – 1) зі структурою шпінелі, методом осадження з водного розчину та показано, що в процесі синтезу частинки є аморфними, а утворення кристалічної структури відбувається після високотемпературної термообробки (T ≥ 500°C) при цьому частинки залишаються слабкоагломерованими та мають розміри 15-40 нм. Досліджено магнітні властивості синтезованих наночастинок $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ та встановлено, що при x ≥ 0,75 їх температура Кюрі знаходиться в інтервалі 44-65°C, що забезпечує нагрів рідин на основі таких наночастинок під дією зовнішнього змінного магнітного поля до 42-45°C. Показано, що такі наночастинки проявляють високі значення питомих втрат енергії (SLP) (0.9 – 15,9 Вт/г).

4. Використовуючи методи синтезу осадженням з розчину діетиленгліколю, з обернених мікроемульсій та золь-гель метод було синтезовано слабкоагломеровані наночастинки манганіту $(La,Sr)MnO_3$ зі структурою перовськіту. Встановлено, що при синтезі наночастинок кристалічна структура починає формуватися в одну стадію після термообробки при температурі 600°C і повністю формується при 800°C. Показано, що метод та умови синтезу суттєво впливають на розміри наночастинок та їх розподіл за розмірами, при цьому всі частинки є слабкоагломерованими, з середніми діаметрами в межах 20 – 40 нм. Досліджено магнітні властивості синтезованих наночастинок та показано, що їх ефективність нагріву при дії змінного магнітного поля може досягати значень (SLP) = 38 Вт/г. Проведено дослідження механізму питомих втрат енергії для синтезованих наночастинок під дією на них зовнішнього змінного магнітного поля та показано, що магнітні втрати енергії описуються механізмом Стонера-Вольфгарта, який забезпечує значну ефективність нагріву магнітних наночастинок.

5. Встановлено можливість контрольованого впливу на фізико-хімічні властивості матеріалів зі структурою перовськіту $(La,Sr)MnO_3$ за рахунок

часткового заміщення іонів Mn на Fe ($La_{0.77}Sr_{0.23}Mn_{1-y}Fe_yO_{3\pm\delta}$ y = 0 - 0,1) або йонів La на Nd чи Sm ($La_{0.7-x}Ln_xSr_{0.3}MnO_3$ Ln = Nd, Sm; x = 0 - 0,08). Показано, що часткове заміщення іонів Mn на Fe та іонів La на Nd або Sm дозволяє плавно контролювати температуру нагріву наночастинок під дією змінного магнітного поля.

6. Використовуючи метод синтезу осадженням з розчину діетиленгліколю синтезовано core/shell структури на основі сполук зі структурою шпінелі $Fe_3O_4/CoFe_2O_4$. За допомогою різних методів досліджень (рентгеноструктурний аналіз, мессбауерівська спектроскопія, дослідження магнітних властивостей) показано утворення саме core/shell структур а не механічних сумішей. Встановлено, що одержані core/shell структури є суперпарамагнітними та проявляють низькі значення коерцитивної сили (0.9–1.4 кА/м). Показано, що в core/shell структурах спостерігається синергетичний ефект за рахунок оболонки, що призводить до підвищення питомих втрат енергії порівняно з індивідуальними наночастинками проте зі збільшенням товщини оболонки вище 1 нм величина SLP зменшується від 5 до 1.2 Вт/г.

7. Одержано core/shell структури на основі наночастинок манганіту $(La,Sr)MnO_3$ (ядро) та оксиду кремнію SiO_2 (оболонка). Встановлено, що методом пошарового нанесення можна контрольовано наносити оболонку SiO_2 на поверхню наночастинок, та показано, що наявність оболонки, впливає агломерацію та магнітні властивості наночастинок. Зокрема зменшується агломерація та намагніченість core/shell структур, порівняно з вихідними частками, а також питомі втрати енергії, що зокрема пов’язано зі зменшення масової концентрації магнітної фази в об’ємі зразка. Розроблено органо-неорганічні core/shell структури на основі наночастинок манганіту з органічною оболонкою (полісорбат 80, L-пролін та поліетиленгліколь). Показано, що такий підхід дозволяє зменшити агломерацію наночастинок зокрема наночастинки покриті полісорбатом 80 є слабкоагломерованими, мають малі розміри (20 – 30 нм) та задовільні значення SLP з точки зору гіпертермії, і можуть бути використані в ролі потенційних індукторів гіпертермії.

8. Проведено дослідження магнітних рідин на основі синтезованих наночастинок Fe_3O_4 та $La_{0,75}Sr_{0,25}MnO_3$ в умовах *in vitro* та *in vivo*. Встановлено, що при внутрішньовенному введенні магнітної рідини наночастинки не доходять до пухлини та концентруються в основному в легенях та селезінці. В той же час при введенні магнітної рідини безпосередньо в пухлину наночастинки розподіляються виключно в пухлині і не спостерігаються в інших органах. Визначено, гранично допустимі дози введення магнітної рідини на основі відповідних наночастинок. В результаті проведених досліджень була оптимізована методика наногіпертермії та визначено, що використання магнітних наночастинок манганіту призводить до зменшення та з часом повної зупинки росту онкологічних пухлин, а в ряду випадків призводить до загибелі пухлини, що дозволяє рекомендувати їх в ролі індуктора магнітної наногіпертермії.

9. На основі синтезованих наночастинок манганіту $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$ одержано керамічні зразки які використано для створення лівосторонніх середовищ. Проведені дослідження які показали, що структура яка складалась з фотонного кристалу з феромагнітним зразком манганіту на межі фотонного кристалу в певному частотному діапазоні від 20 до 40 ГГц при прикладанні постійного магнітного поля проявляє одночасно від’ємні значення діелектричної та магнітної проникності. Проведений експеримент за результатами якого вперше продемонстровано, що манганіт лантану-стронцію $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$ проявляє лівосторонні властивості в певних частотних та магнітних полях, що відкриває нові можливості використання цих матеріалів.

10. Розроблено композиційні структури на основі високодобротних немагнітних резонаторів та магнітної плівки на основі наночастинок феритів $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ та фотополімеру (Permabond UV630). Встановлено оптимальні умови синтезу плівок (товщина плівки фериту 100 мкм та концентрація фериту в плівкоутворюючій суспензії 175 мг/мл.), які забезпечили розробку керованих магнітним полем резонансних НВЧ елементів. Показано, що в залежності від умов синтезу резонансних елементів максимальне зміщення частоти резонансу при дії зовнішнього магнітного поля (H = 280 кА/м) може складати ~ 71 МГц. Показано,

що такі композиційні структури проявляють високу невзаємність спектру коефіцієнту передачі енергії, ~ 40 дБ. Встановлено, що такий ефект проявляється за рахунок сенергетичної дії діелектричної та магнітної фаз композиційної структури. Отримані магнітокеровані композиційні резонансні елементи можна використовувати як сучасну заміну традиційних невзаємних елементів у системах безпровідного зв’язку: GSM, Wi-Fi, 5G, радарні системи.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Sugimoto, Mitsuo. "The past, present, and future of ferrites." Journal of the American Ceramic Society 82.2 (1999): 269-280.
2. McHenry, M. E., and D. E. Laughlin. "Nano-scale materials development for future magnetic applications." Acta materialia 48.1 (2000): 223-238
3. Gutfleisch, Oliver, et al. "Magnetic materials and devices for the 21st century: stronger, lighter, and more energy efficient." Advanced materials 23.7 (2011): 821-842.
4. Miriam Colombo, Susana Carregal-Romero, Maria F. Casula, at all. Biological applications of magnetic nanoparticles Chem. Soc. Rev., 2012, 41, 4306–4334
5. Eerenstein, Wilma, N. D. Mathur, and James F. Scott. "Multiferroic and magnetoelectric materials." nature 442.7104 (2006): 759-765.
6. Nan, Ce-Wen, et al. "Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions." Journal of applied physics 103.3 (2008): 1.
7. Smith, David R., John B. Pendry, and Mike CK Wiltshire. "Metamaterials and negative refractive index." Science 305.5685 (2004): 788-792.
8. Enkrich, C., et al. "Magnetic metamaterials at telecommunication and visible frequencies." Physical review letters 95.20 (2005): 203901.
9. Aharoni, Amikam. Introduction to the Theory of Ferromagnetism. Vol. 109. Clarendon Press, 2000.
10. Chikazumi, Soshin, and Chad D. Graham. Physics of Ferromagnetism 2e. No. 94. Oxford University Press on Demand, 2009.
11. Сич, А. М.; Нагорний, П. Г.; Павленко, В. О. Основи матеріалознавства Частина II Функціональні неорганічні матеріали; Український фітосоціологічний центр: Київ, 2006.

12. Крупичка, С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов; Мир: Москва, 1976; Т. 2.

13. ДСТУ 2725-94 Матеріали магнітні. Терміни та визначення.

14. Jeong, Unyong, et al. "Superparamagnetic colloids: controlled synthesis and niche applications." Advanced Materials 19.1 (2007): 33-60.

15. Skomski, Ralph, and David J. Sellmyer. "Curie temperature of multiphase nanostructures." Journal of Applied Physics 87.9 (2000): 4756-4758.

16. Смит, Я., and Х. Вейн. "Ферриты. Физические свойства и практическое применение." Монография/Я. Смит, Х. Вейн.–М.: Издательство иностранной литературы (1962).

17. Барьяхтар, В.; Иванов, Б. А. В мире магнитных доменов; Наук. думка: Киев, 1986.

18. Hubert, Alex, and Rudolf Schäfer. Magnetic domains: the analysis of magnetic microstructures. Springer Science & Business Media, 2008.

19. Хуберт, А., Н. Н. Кирова, and С. А. Бразовский. Теория доменных стенок в упорядоченных средах: Пер. с нем. Мир, 1977.

20. Леонтьєв, В.О.; Бевз, С.В.; Видмиш, В.А. Електротехнічні матеріали: навчальний посібник; ВНТУ: Вінниця, 2013.

21. Лившиц Б. Г. Физические свойства металлов и сплавов: М.: Металлургия, 1980. – 318 с.

22. Левин, Б. Е., Ю. Д. Третьяков, and Л. М. Летюк. "Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов." М.: Металлургия 471 (1979): 1.

23. Журавлев Г.И. Химя и технология ферритов; Химия: Ленинград, 1970.

24. Гречихин, Л. И., and Н. Г. Куць. "Ферриты: структура, свойства, применение." Прогресивні технології і системи машинобудування 2 (2012): 74-088.

25. Кравченко А.Ф. Магнитная электроника. – Новосибирск: Изд-во Сиб. Отд. РАН, 2002. 395 с.

26. Елманов, Г. Н., М. Г. Исаенкова, and Е. А. Смирнов. "Физические свойства металлов и сплавов." (2014).

27. Sudakar, C., G. N. Subbanna, and T. R. N. Kutty. "Wet chemical synthesis of multicomponent hexaferrites by gel-to-crystallite conversion and their magnetic properties." Journal of magnetism and magnetic materials 263.3 (2003): 253-268.

28. Nowosielski, R., R. Babilas, and J. Wrona. "Microstructure and magnetic properties of commercial barium ferrite powders." Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 20.1-2 (2007): 307-310.

29. Yusoff, A. N., et al. "Electromagnetic and absorption properties of some microwave absorbers." Journal of Applied Physics 92.2 (2002): 876-882.

30. Ghasemi, A., et al. "Electromagnetic properties and microwave absorbing characteristics of doped barium hexaferrite." Journal of Magnetism and Magnetic Materials 302.2 (2006): 429-435.

31. Гусев, Александр, and Андрей Ремпель. Нанокристаллические материалы. Litres, 2018.

32. Суздалев, Игорь Петрович. "Нанотехнология." Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига (2006): 592.

33. Васюхно, М. В. Наномагнітні матеріали. Diss. Сумський державний університет, 2015.

34. Salata, Oleg V. "Applications of nanoparticles in biology and medicine." Journal of nanobiotechnology 2.1 (2004): 1-6.

35. Барьяхтар, Виктор Григорьевич, А. Н. Богданов, and Д. А. Яблонский. "Физика магнитных доменов." Успехи физических наук 156.9 (1988): 47-92.

36. Брук, Ю. М. "Теория доменных стенок в упорядоченных средах." Успехи физических наук 116.7 (1975): 557-558.

37. Губин, Сергей Павлович, et al. "Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства." Успехи химии 74.6 (2005): 539-574.

38. Miller, Joel S., and Marc Drillon, eds. Magnetism: Molecules to materials IV. Vol. 4. John Wiley & Sons, 2001.

39. Bragg, W. H. "The structure of magnetite and the spinels." Nature 95.2386 (1915): 561-561.

40. Issa, Bashar, et al. "Magnetic nanoparticles: surface effects and properties related to biomedicine applications." International journal of molecular sciences 14.11 (2013): 21266-21305.

41. Yang, Yang, et al. "Synthesis of nonstoichiometric zinc ferrite nanoparticles with extraordinary room temperature magnetism and their diverse applications." Journal of Materials Chemistry C 1.16 (2013): 2875-2885.

42. O'Neill, H. St C., and W. A. Dollase. "Crystal structures and cation distributions in simple spinels from powder XRD structural refinements: $MgCr_2O_4$, $ZnCr_2O_4$, Fe_3O_4 and the temperature dependence of the cation distribution in $ZnAl_2O_4$." Physics and Chemistry of Minerals 20.8 (1994): 541-555.

43. Brockman, Frank G. "The cation distribution in ferrites with spinel structure." Physical Review 77.6 (1950): 841.

44. Mathew, Daliya S., and Ruey-Shin Juang. "An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions." Chemical engineering journal 129.1-3 (2007): 51-65.

45. Song, Qing. Size and shape controlled synthesis and superparamagnetic properties of spinel ferrites nanocrystals. Diss. Georgia Institute of Technology, 2005.

46. Matsuura, Tamifusa, Keiji Yamada, and Akio Yoshimori. "Theory of Correlation Function for the Cation Distribution in Magnetite." Progress of Theoretical Physics 36.4 (1966): 679-694.

47. Ситидзе Ю., Сато. Х. Феррити [перевод на русский под редакцией И.И. Петрова]. -Мир: Москва, 1964.

48. Бокий, Г. Б. Кристаллохимия; Наука: Москва, 1971.

49. Шевченко, Л.Л. Кристалохімія. Підручник; Вища школа: Київ 1993.

50. Локтев, В. М., and Ю. Г. Погорелов. "Особенности физических свойств и колоссальное магнитосопротивление манганитов." Физика низких температур 26, (2000). 231–261.

51. Труханов, С. В., Д. П. Козленко, and А. В. Труханов. "Кристаллическая и магнитная структуры анион-дефицитного манганита $La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_{2.85}$ под действием высокого давления." Физика и техника высоких давлений 19,№ 2 (2009): 25-31.

52. Haghiri-Gosnet, A. M., and J. P. Renard. "CMR manganites: physics, thin films and devices." Journal of Physics D: Applied Physics 36.8 (2003): R127.

53. Зиман, З. З. "Zyman ZZ Fundamentals of structural crystallography: texbook.– Kharkiv: VN Karazin Kharkiv National University, 2008.–212 p." (2008).

54. Lee, Hong-Sub, and Hyung-Ho Park. "Band structure analysis of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ perovskite manganite using a synchrotron." Advances in Condensed Matter Physics 2015 (2015).

55. Tokura, Y., and Y. Tomioka. "Colossal magnetoresistive manganites." Journal of magnetism and magnetic materials 200.1-3 (1999): 1-23.

56. Сосин, Тикадзуми. Физика ферромагнетизма: Магнитные свойства вещества: Пер. с яп. Мир, 1983.

57. Tikadzumi, S. "Физика ферромагнетизма: магнитные характеристики и практическое применение." (1987): 419.

58. Dörr, Kathrin. "Ferromagnetic manganites: spin-polarized conduction versus competing interactions." Journal of Physics D: Applied Physics 39.7 (2006): R125.

59. Dagotto, Elbio. "Open questions in CMR manganites, relevance of clustered states and analogies with other compounds including the cuprates." New Journal of Physics 7.1 (2005): 67.

60. Tokura, Yoshinori, ed. Colossal magnetoresistive oxides. CRC Press, 2000.

61. Jonker, G. H., and J. H. Van Santen. "Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure." physica 16.3 (1950): 337-349.

62. Zener, Clarence. "Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure." Physical Review 82.3 (1951): 403.

63. De Gennes, P-G. "Effects of double exchange in magnetic crystals." Physical Review 118.1 (1960): 141.

64. Verstelle, J. C., et al. "Handbuch der Physik." (1968).

65. Dagotto, Elbio, Takashi Hotta, and Adriana Moreo. "Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation." Physics reports 344.1-3 (2001): 1-153.

66. Urushibara, A., et al. "Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$." Physical Review B 51.20 (1995): 14103.

67. von Helmolt, R_, et al. "Giant negative magnetoresistance in perovskitelike $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_x$ ferromagnetic films." Physical Review Letters 71.14 (1993): 2331.

68. Локтев В.М. Особенности физических свойств и колоссальное магнитосопротивление манганитов / В.М. Локтев, Ю.Г. Погорелов // ФНТ. – 2000. – Т. 26, № 3. – С. 171 – 193.

69. Нагаев Э.Л. Манганиты лантана и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением / Нагаев Э.Л. // УФН. – 1996. – Т.166, № 8. – С. 833 – 858.

70. Ramakrishnan, T. V., et al. "Colossal magnetoresistance manganites: A new approach." Journal of Chemical Sciences 115.5 (2003): 767-774.

71. Губкин М.К. О природе гигантского магнитосопротивления в ферромагнитных лантановых манганитах / М.К. Губкин, Т.М. Перекалина // Письма в ЖЭТФ. – 1994. – Т. 10. – С. 727–730.

72. Li, X. W., et al. "Low-field magnetoresistive properties of polycrystalline and epitaxial perovskite manganite films." *Applied physics letters* 71.8 (1997): 1124-1126.

73. Пащенко, В. П., С. И. Харцев, and О. П. Черенков. "Неорган. материалы. 1999." *T* 35: 1509-1516.

74. Троянчук О.И. Магнитные свойства нестехиометрических ортоманганитов $A_{1-x}MnO_{3\pm\gamma}$ / Троянчук О.И., Зубец А.В., Шаповалова Е.Ф.// Неорган. Материалы. –1997. –Т. 33, №12. – Р. 1512–1516.

75. Millis, Andrew J., Peter B. Littlewood, and Boris I. Shraiman. "Double exchange alone does not explain the resistivity of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$." Physical review letters 74.25 (1995): 5144.

76. Furukawa, Nobuo. "Transport properties of the Kondo lattice model in the limit S=∞ and D=∞." Journal of the Physical Society of Japan 63.9 (1994): 3214-3217.

77. Uehara, M., et al. "Percolative phase separation underlies colossal magnetoresistance in mixed-valent manganites." *nature* 399.6736 (1999): 560-563.

78. Калита, В. М., et al. "Магнитные свойства нанопорошков $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$." Физика низких температур (2008).

79. Chatterji, Tapan, ed. Colossal magnetoresistive manganites. Springer Science & Business Media, 2012.

80. Goodenough, John B. "Electronic structure of CMR manganites." *Journal of applied physics* 81.8 (1997): 5330-5335.

81. Zener, Clarence. "Interaction between the d-shells in the transition metals. III. Calculation of the Weiss factors in Fe, Co, and Ni." *Physical Review* 83.2 (1951): 299.

82. Anderson, Patric W., and H. Hasegawa. "Considerations on double exchange." *Physical Review* 100.2 (1955): 675.

83. Dagotto, Elbio, Takashi Hotta, and Adriana Moreo. "Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation." *Physics reports* 344.1-3 (2001): 1-153.

84. Kolhatkar, Arati G., et al. "Tuning the magnetic properties of nanoparticles." International journal of molecular sciences 14.8 (2013): 15977-16009.

85. Okimoto, Y., et al. "Anomalous variation of optical spectra with spin polarization in double-exchange ferromagnet: $La_{1-x}Sr_xMnO_3$." Physical Review Letters 75.1 (1995): 109.

86. Dabrowski, B., et al. "Structure-properties phase diagram for $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (0.1<~ x<~ 0. 2)." Physical Review B 60.10 (1999): 7006.

87. Gaudon, Manuel, et al. "Preparation and characterization of $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+\delta}$ ($0 \leqslant x \leqslant 0.6$) powder by sol–gel processing." Solid State Sciences 4.1 (2002): 125-133.

88. Kharton, Vladislav V., et al. "Oxygen Nonstoichiometry, Mixed Conductivity, and Mössbauer Spectra of $Ln_{0.5}A_{0.5}FeO_{3-\delta}$ (Ln= La− Sm, A= Sr, Ba): Effects of Cation Size." Chemistry of Materials 20.20 (2008): 6457-6467.

89. Bogdanov, A. N. "Magnetic domains. The analysis of magnetic microstructures." (1999): 151-152.

90. Binns, Chris. Nanomagnetism: fundamentals and applications. Newnes, 2014.

91. Manh, D. H., et al. "Structural and magnetic study of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ nanoparticles and AC magnetic heating characteristics for hyperthermia applications." Physica B: Condensed Matter 444 (2014): 94-102.

92. Leslie-Pelecky, Diandra L., and Reuben D. Rieke. "Magnetic properties of nanostructured materials." Chemistry of materials 8.8 (1996): 1770-1783.

93. Mørup, Steen, Mikkel Fougt Hansen, and Cathrine Frandsen. "Magnetic nanoparticles." Comprehensive nanoscience and technology. Elsevier, 2011. 437-491.

94. Dey, P., and T. K. Nath. "Tunable room temperature low-field spin polarized tunneling magnetoresistance of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ nanoparticles." Applied physics letters 89.16 (2006): 163102.

95. Gubin, Sergey P., ed. *Magnetic nanoparticles*. John Wiley & Sons, 2009.

96. Dutz, S., et al. "Hysteresis losses of magnetic nanoparticle powders in the single domain size range." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 308.2 (2007): 305-312.

97. Николаев, В. И., and А. М. Шипилин. "О влиянии обрыва обменных связей на точку Кюри." *Физика твердого тела* 45.6 (2003): 1029.

98. Bean, C. P., and undJ D. Livingston. "Superparamagnetism." *Journal of Applied Physics* 30.4 (1959): S120-S129.

99. Хёрд, К. М. "Многообразие видов магнитного упорядочения в твердых телах." *Успехи физических наук* 142.2 (1984): 331-355.

100. Cullity, Bernard Dennis, and Chad D. Graham. *Introduction to magnetic materials*. John Wiley & Sons, 2011.

101. Bedanta, Subhankar, and Wolfgang Kleemann. "Supermagnetism." Journal of Physics D: Applied Physics 42.1 (2008): 013001.

102. Hanna, Melvin W. "Magnetism, A Treatise on Modern Theory and Materials. Volume I. Edited by George T. Rado and Harry Suhl." Inorganic Chemistry 4.9 (1965): 1376-1376.

103. Batlle, Xavier, and Am lcar Labarta. "Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties." Journal of Physics-London-D Applied Physics 35.6 (2002): R15-R42.

104. Coffey, William, and Yu P. Kalmykov. The Langevin equation: with applications to stochastic problems in physics, chemistry and electrical engineering. Vol. 27. World Scientific, 2012.

105. Cohen, A. "A Padé approximant to the inverse Langevin function." Rheologica acta 30.3 (1991): 270-273.

106. Kroeger, Martin. "Simple, admissible, and accurate approximants of the inverse Langevin and Brillouin functions, relevant for strong polymer deformations and flows." Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics 223 (2015): 77-87.

107. Wohlfarth, E. P. "The magnetic field dependence of the susceptibility peak of some spin glass materials." Journal of Physics F: Metal Physics 10.9 (1980): L241.

108. Stoner, Edmund Clifton, and E. P. Wohlfarth. "A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys." Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences 240.826 (1948): 599-642.

109. Wohlfarth, Erich Peter. "Relations between different modes of acquisition of the remanent magnetization of ferromagnetic particles." Journal of Applied Physics 29.3 (1958): 595-596.

110. Stoner, E. C., and E. P. Wohlfarth. "A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys." IEEE Transactions on Magnetics 27.4 (1991): 3475-3518.

111. Mehdaoui, Boubker, et al. "Optimal size of nanoparticles for magnetic hyperthermia: a combined theoretical and experimental study." Advanced Functional Materials 21.23 (2011): 4573-4581.

112. Баранов, Дмитрий Александрович, and Сергей Павлович Губин. "Магнитные наночастицы: достижения и проблемы химического синтеза." Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии 1.1-2 (2009).

113. Cushing, Brian L., Vladimir L. Kolesnichenko, and Charles J. O'connor. "Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles." Chemical reviews 104.9 (2004): 3893-3946.

114. Yin, J. S., and Z. L. Wang. "Preparation of self-assembled cobalt nanocrystal arrays." Nanostructured materials 11.7 (1999): 845-852.

115. Юрков, Г. Ю., et al. "Наночастицы оксида железа (III) в матрице полиэтилена." Неорганические материалы 38.2 (2002): 186.

116. Massart, R. "Préparation de Ferrofluides Aqueux en l'Absence de Surfactant: Comportement en Fonction du pH et de la Nature des Ions Présents en Solution." (1980).

117. Massart, R., and V. Cabuil. "Effect of some parameters on the formation of colloidal magnetite in alkaline-medium-yield and particle-size control." Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique 84.7-8 (1987): 967-973.

118. Cannas, Carla, et al. "Spherical nanoporous assemblies of iso-oriented cobalt ferrite nanoparticles: synthesis, microstructure, and magnetic properties." Chemistry of Materials 20.20 (2008): 6364-6371.

119. El-Okr, M. M., et al. "Synthesis of cobalt ferrite nano-particles and their magnetic characterization." Journal of Magnetism and Magnetic Materials 323.7 (2011): 920-926.

120. Maaz, K., et al. "Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite ($CoFe_2O_4$) nanoparticles prepared by wet chemical route." Journal of magnetism and magnetic materials 308.2 (2007): 289-295.

121. Reznitskii, Leonid A., and Arkadii Stepanovich Guzei. "Thermodynamic properties of alkaline earth titanates, zirconates, and hafnates." Russian Chemical Reviews 47.2 (1978): 99.

122. Ignatiev, Alexander A. Magnetoelectronics of Microwaves and Extremely High Frequencies in Ferrite Films. Springer Science & Business Media, 2009.

123. Gubin, Sergei P., et al. "Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties." *Russian Chemical Reviews* 74.6 (2005): 489.

124. Лимарь, Тамара Федоровна, et al. "Способ получения порошков для изготовления керамики." (1980).

125. Лимарь, Тамара Федоровна, et al. "Способ получения керамического материала на основе оксидов бария и титана для пластин магнитных головок." (1992).

126. Лимарь, Т. Ф., Савоськина АИ Барабанщикова РМ, and Ю. Н. Величко. "Сравнительная оценка титаната бария, полученного разными способами." Электронная техника. Сер 8 (1971): 33-41.

127. Чалый В.П. Гидроокиси металов. – К.: Наук. Думка, 1972. – 154 с.

128. Васерман И. М. "О зависимости состава осадка от метода химического осаждения" Журн. прикл. хим. 40.6 (1967): 1246-1252.

129. Васерман И. М., Фомина Е.А., Браинина Х.З. "Автоматическое регулирование процесса осаждения основного карбоната никеля по значению pH среды в системе $Ni(NO_3)_2$-Na_2CO_3-H_2O" Журн. прикл. хим. 32.12 (1959): 2619-2624.

130. Васерман И. М., Фомина Е.А. "Автоматическое регулирование по значению pH среды непрерывного процеса химичаского осаждения соединений переменного состава" Журн. прикл. хим. 38 (1965): 1507-1513.

131. Ansari, Sumayya M., et al. "Size and chemistry controlled cobalt-ferrite nanoparticles and their anti-proliferative effect against the MCF-7 breast cancer cells." ACS Biomaterials Science & Engineering 2.12 (2016): 2139-2152.

132. Sontu, Uday Bhasker, Vijayakumar Yelasani, and Venkata Ramana Reddy Musugu. "Structural, electrical and magnetic characteristics of nickel substituted cobalt ferrite nano particles, synthesized by self combustion method." Journal of Magnetism and Magnetic Materials 374 (2015): 376-380.

133. Boobalan, T., N. Suriyanarayanan, and S. Pavithradevi. "Structural, magnetic and dielectric properties of nanocrystalline cobalt ferrite by wet hydroxyl chemical route." Materials science in semiconductor processing 16.6 (2013): 1695-1700.

134. Massart, R., et al. "Preparation and properties of monodisperse magnetic fluids." Journal of Magnetism and Magnetic Materials 149.1-2 (1995): 1-5.

135. Bee, Agnes, Rene Massart, and Sophie Neveu. "Synthesis of very fine maghemite particles." Journal of Magnetism and Magnetic Materials 149.1-2 (1995): 6-9.

136. Lee, Wen-Jiung, and Tsang-Tse Fang. "The effect of the molar ratio of cations and citric acid on the synthesis of barium ferrite using a citrate process." Journal of materials science 30.17 (1995): 4349-4354.

137. Figueroa, Carlos A., et al. "Dissolution of nickel ferrite in aqueous solutions containing oxalic acid and ferrous salts." Journal of colloid and interface science 225.2 (2000): 403-410.

138. Tourinho, Francisco Augusto, Raymonde Franck, and René Massart. "Aqueous ferrofluids based on manganese and cobalt ferrites." Journal of Materials Science 25.7 (1990): 3249-3254.

139. Moumen, N., et al. "Micellar factors which play a role in the control of the nanosize particles of cobalt ferrite." Supramolecular Science 2.3-4 (1995): 161-168.

140. Tourinho, F., et al. "Synthesis and mangeitc properties of managanese and cobalt ferrite ferrite ferrofluids." Trends in colloid and Interface science III (1989): 128-134.

141. Auzans, E., et al. "Synthesis and properties of Mn-Zn ferrite ferrofluids." Journal of materials science 34.6 (1999): 1253-1260.

142. Zins, D., V. Cabuil, and R. Massart. "New aqueous magnetic fluids." Journal of Molecular Liquids 83.1-3 (1999): 217-232.

143. Pourbaix, Marcel. "Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution." NACE 307 (1974).

144. Laurent, Sophie, et al. "Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications." Chemical reviews 108.6 (2008): 2064-2110.

145. Kolesnichenko, Vladimir L. "Synthesis of nanoparticulate magnetic materials." Magnetic nanoparticles (2009).

146. Jolivet, Jean-Pierre, Corinne Chanéac, and Elisabeth Tronc. "Iron oxide chemistry. From molecular clusters to extended solid networks." Chemical communications 5 (2004): 481-483.

147. Zi, Z. F., et al. "Synthesis of magnetoresistive $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ nanoparticles by an improved chemical coprecipitation method." Journal of magnetism and magnetic materials 321.15 (2009): 2378-2381.

148 Белоус, А. Г.; Пашкова, Е. В.; Вьюнов, О. И.; Данильченко, К. П.; Янчевский, О. З.; Товстолыткин, А. И.; Хоменко, Б. С.; Дурилин, Д. А. "Влияние способа получения на фазовые превращения, структуру и магниторезистивные свойства манганитов $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3\pm\gamma}$. "Укр. Хим. Журн. 71 (2005): 17 – 23.

149. Makovec, Darko, Miha Drofenik, and Andrej Žnidaršič. "Hydrothermal synthesis of manganese zinc ferrite powders from oxides." Journal of the American Ceramic Society 82.5 (1999): 1113-1120.

150. Xu, Huayun, et al. "A comparative study of nanoparticles and nanospheres $ZnFe_2O_4$ as anode material for lithium ion batteries." Int. J. Electrochem. Sci 7.9 (2012): 7976-7983.

151. Wang, Maw-Ling, Zong-Whie Shih, and Cheng-Hsiung Lin. "Reaction of α-Fe_2O_3 with $Ba(OH)_2$ under hydrothermal conditions." Journal of crystal growth 139.1-2 (1994): 47-53.

152. Inoue, Masashi, Toshihiro Nishikawa, and Tomoyuki Inui. "Glycothermal synthesis of rare earth iron garnets." Journal of materials research 13.4 (1998): 856-860.

153. Woo, Kyoungja, Jangwon Hong, and Jae-Pyoung Ahn. "Synthesis and surface modification of hydrophobic magnetite to processible magnetite@ silica-propylamine." Journal of magnetism and magnetic materials 293.1 (2005): 177-181.

154. Алымов, Михаил Иванович, and Виктор Александрович Зеленский. "Методы получения и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов." (2005).

155. Sousa, Marcelo Henrique, et al. "New electric double-layered magnetic fluids based on copper, nickel, and zinc ferrite nanostructures." The Journal of Physical Chemistry B 105.6 (2001): 1168-1175.

156. Jang, Jung-tak, et al. "Critical enhancements of MRI contrast and hyperthermic effects by dopant-controlled magnetic nanoparticles." Angewandte Chemie International Edition 48.7 (2009): 1234-1238.

157. Li, Zhen, Qiao Sun, and Mingyuan Gao. "Preparation of water-soluble magnetite nanocrystals from hydrated ferric salts in 2-pyrrolidone: mechanism leading to Fe_3O_4." Angewandte Chemie International Edition 44.1 (2005): 123-126..

158. Rozman, Marko, and Miha Drofenik. "Hydrothermal synthesis of manganese zinc ferrites." Journal of the American Ceramic Society 78.9 (1995): 2449-2455.

159. Willard, M. A., et al. "Chemically prepared magnetic nanoparticles." International materials reviews 49.3-4 (2004): 125-170.

160. Lee, Jae-Hyun, et al. "Exchange-coupled magnetic nanoparticles for efficient heat induction." Nature nanotechnology 6.7 (2011): 418-422.

161. Mehdaoui, Boubker, et al. "Optimal size of nanoparticles for magnetic hyperthermia: a combined theoretical and experimental study." Advanced Functional Materials 21.23 (2011): 4573-4581.

162. Behdadfar, Behshid, et al. "Synthesis of aqueous ferrofluids of $Zn_xFe_{3-x}O_4$ nanoparticles by citric acid assisted hydrothermal-reduction route for magnetic

hyperthermia applications." Journal of Magnetism and Magnetic Materials 324.14 (2012): 2211-2217.

163. Spooren, Jeroen, Richard I. Walton, and Franck Millange. "A study of the manganites $La_{0.5}M_{0.5}MnO_3$ (M= Ca, Sr, Ba) prepared by hydrothermal synthesis." Journal of Materials Chemistry 15.15 (2005): 1542-1551.

164. Sin, Wai Lun, Kin Hung Wong, and Pei Li. "Synthesis and Magnetic Properties of $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ Rod-like Particles." Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry 38.3 (2008): 260-263.

165. Daengsakul, Sujittra, et al. "Magnetic and cytotoxicity properties of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($0\leq x\leq 0.5$) nanoparticles prepared by a simple thermal hydro-decomposition." Nanoscale research letters 4.8 (2009): 839-845.

166. Anwar, M. S., et al. "Microwave assisted hydrothermal synthesis and magnetocaloric properties of $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ manganite." Journal of nanoscience and nanotechnology 12.7 (2012): 5523-5526.

167. Елисеев, А. А., А. В. Лукашин, and Ю. Д. Третьяков. "Функциональные наноматериалы." (2010).

168. Максимов, А. И., et al. "Основы золь-гель-технологии нанокомпозитов." (2008).

169. Raoufi, Davood, and Taha Raoufi. "The effect of heat treatment on the physical properties of sol–gel derived ZnO thin films." Applied surface science 255.11 (2009): 5812-5817.

170. Сергеев, Г. Б. Нанохимия": учебное пособие-2 изд, М.: КДУ, 2007г., 305стр. ISBN 978-5-98227-288-14.

171. Hench, Larry L., and Jon K. West. "The sol-gel process." Chemical reviews 90.1 (1990): 33-72.

172. Kotsyubynsky, V., et al. "Mesoporous γ-Fe 2 O 3: Synthesis, structure, magnetic and electrochemical properties." International Conference on Oxide Materials for

Electronic Engineering-fabrication, properties and applications (OMEE-2014). IEEE, 2014.

173. Pillai, V., and D. O. Shah. "Synthesis of high-coercivity cobalt ferrite particles using water-in-oil microemulsions." Journal of Magnetism and Magnetic Materials 163.1-2 (1996): 243-248.

174. Cao, Jungang, et al. "Sol–gel combustion synthesis of magnetic $MnFe_2O_4$ oxide and FeNi alloy: product dependence on the reduction ability." Applied Physics A 117.4 (2014): 2019-2023.

175. Xu, Jing, et al. "Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles by sol–gel method." Journal of Magnetism and magnetic Materials 309.2 (2007): 307-311.

176. Kakihana, Masato. "Invited review “sol-gel” preparation of high temperature superconducting oxides." Journal of sol-gel science and technology 6.1 (1996): 7-55.

177. Kakihana, Masato, and Masahiro Yoshimura. "Synthesis and characteristics of complex multicomponent oxides prepared by polymer complex method." Bulletin of the Chemical Society of Japan 72.7 (1999): 1427-1443.

178. Pechini, Maggio P. "Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor." U.S. Patent No. 3,330,697. 11 Jul. 1967.

179. Vasseur, Sébastien, et al. "Lanthanum manganese perovskite nanoparticles as possible in vivo mediators for magnetic hyperthermia." Journal of magnetism and magnetic materials 302.2 (2006): 315-320.

180. Sakka, Sumio, and Hiromitsu Kozuka, eds. Handbook of sol-gel science and technology. 1. Sol-gel processing. Vol. 1. Springer Science & Business Media, 2005.

181. Солопан, С. А., et al. "Особенности создания наноматериалов на основе модифицированных манганитов лантана—стронция для гипертермии опухолей." Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології 8 (2010): 775 – 786.

182. Fanun, Monzer, ed. Microemulsions: properties and applications. Vol. 144. CRC press, 2008.

183. Stubenrauch, Cosima, ed. Microemulsions: background, new concepts, applications, perspectives. Wiley, 2009.

184. Kumar, Promod, and Kashmiri Lal Mittal, eds. Handbook of microemulsion science and technology. CRC press, 1999.

185. Vaidya, Sonalika, et al. "Nanospheres, nanocubes, and nanorods of nickel oxalate: control of shape and size by surfactant and solvent." The Journal of Physical Chemistry C 112.33 (2008): 12610-12615.

186. Ganguli, Ashok K., Aparna Ganguly, and Sonalika Vaidya. "Microemulsion-based synthesis of nanocrystalline materials." Chemical Society Reviews 39.2 (2010): 474-485.

187. Liu, Chao, et al. "Reverse micelle synthesis and characterization of superparamagnetic $MnFe_2O_4$ spinel ferrite nanocrystallites." The Journal of Physical Chemistry B 104.6 (2000): 1141-1145.

188. Liu, Chao, et al. "Chemical control of superparamagnetic properties of magnesium and cobalt spinel ferrite nanoparticles through atomic level magnetic couplings." Journal of the American Chemical Society 122.26 (2000): 6263-6267.

189. Seip, Candace T., et al. "Magnetic properties of a series of ferrite nanoparticles synthesized in reverse micelles." IEEE transactions on magnetics 34.4 (1998): 1111-1113.

190. Zhou, Z. H., et al. "Synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles from emulsions." Journal of Materials Chemistry 11.6 (2001): 1704-1709.

191. Ahmad, Tokeer, et al. "Reverse micellar synthesis and properties of nanocrystalline GMR materials ($LaMnO_3$, $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ and $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$): Ramifications of size considerations." Journal of Chemical Sciences 118.6 (2006): 513-518.

192. Uskoković, Vuk, and Miha Drofenik. "Synthesis of lanthanum–strontium manganites by oxalate-precursor co-precipitation methods in solution and in reverse micellar microemulsion." Journal of Magnetism and Magnetic Materials 303.1 (2006): 214-220.

193. Ely, Teyeb Ould, et al. "Synthesis of nickel nanoparticles. Influence of aggregation induced by modification of poly (vinylpyrrolidone) chain length on their magnetic properties." Chemistry of materials 11.3 (1999): 526-529.

194. Hyeon, Taeghwan, et al. "Synthesis of highly crystalline and monodisperse cobalt ferrite nanocrystals." The Journal of Physical Chemistry B 106.27 (2002): 6831-6833.

195. Kataby, G., et al. "Self-assembled monolayer coatings on amorphous iron and iron oxide nanoparticles: Thermal stability and chemical reactivity studies." Langmuir 13.23 (1997): 6151-6158.

196. Hassanjani-Roshan, Amir, et al. "Synthesis of iron oxide nanoparticles via sonochemical method and their characterization." Particuology 9.1 (2011): 95-99.

197. Han, Man Huon. Development of synthesis method for spinel ferrite magnetic nanoparticle and its superparamagnetic properties. Georgia Institute of Technology, 2008.

198. Feldmann, Claus. "Polyol-mediated synthesis of nanoscale functional materials." Advanced Functional Materials 13.2 (2003): 101-107.

199. Caruntu, Daniela, et al. "Reactivity of 3d transition metal cations in diethylene glycol solutions. Synthesis of transition metal ferrites with the structure of discrete nanoparticles complexed with long-chain carboxylate anions." Inorganic chemistry 41.23 (2002): 6137-6146.

200. Goloverda, Galina, et al. "Synthesis of ultrasmall magnetic iron oxide nanoparticles and study of their colloid and surface chemistry." Journal of magnetism and magnetic materials 321.10 (2009): 1372-1376.

201. Фрумина Н.С., Лисенко Н.Ф., Чернова М.А. "Аналитическая химия элементов. Хлор. " М.: Наука. 1983.

202. Feldmann, Claus. "Polyol-mediated synthesis of nanoscale functional materials." Solid State Sciences 7.7 (2005): 868-873.

203. Caruntu, Daniela. "Nanocrystalline Transition Metal Ferrites Synthesis, Characterization and Surface Functionalization." (2006).

204. Hedayatnasab, Ziba, Faisal Abnisa, and Wan Mohd Ashri Wan Daud. "Review on magnetic nanoparticles for magnetic nanofluid hyperthermia application." Materials & Design 123 (2017): 174-196.

205. Salunkhe, Ashwini B., Vishwajeet M. Khot, and S. H. Pawar. "Magnetic hyperthermia with magnetic nanoparticles: a status review." Current topics in medicinal chemistry 14.5 (2014): 572-594.

206. Семко, Л. С., et al. "Синтез та властивості нанокомпозитів на основі магнетиту, модифікованого оксидом кремнію." Доп. НАН України. 3 (2007). 153–160.

207. Pradhan, Aswini K., et al. "Synthesis and magnetic characterizations of manganite-based composite nanoparticles for biomedical applications." Journal of Applied Physics 103.7 (2008): 07F704.

208. Ghosh Chaudhuri, Rajib, and Santanu Paria. "Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications." Chemical reviews 112.4 (2012): 2373-2433.

209. Ларин, М. Ю., et al. "Биодеградируемые иммуномагнитные сорбенты в онкологии." Российский биотерапевтический журнал 4.3 (2005).

210. Zhang, Qiao, et al. "Core–shell nanostructured catalysts." Accounts of Chemical Research 46.8 (2013): 1816-1824.

211. Grüttner, Cordula, et al. "Preparation and characterization of magnetic nanospheres for in vivo application." Scientific and clinical applications of magnetic carriers. Springer, Boston, MA, 1997. 53-67.

212. Горбик, П. П., et al. "Медико–біологічні нанокмпозити на основі магнетиту: синтез, модифікація, функціолізація поверхні для застосування in vitro." Химия, физика и технология поверхности 11-12 (2006): 22.

213. Thorat, N. D., et al. "Highly water-dispersible surface-functionalized LSMO nanoparticles for magnetic fluid hyperthermia application." New Journal of Chemistry 37.9 (2013): 2733-2742.

214. Kaman, O., et al. "The magnetic and hyperthermia studies of bare and silica-coated $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ nanoparticles." Journal of Nanoparticle Research 13.3 (2011): 1237-1252.

215. Epherre, Romain, et al. "Manganite perovskite nanoparticles for self-controlled magnetic fluid hyperthermia: about the suitability of an aqueous combustion synthesis route." Journal of Materials Chemistry 21.12 (2011): 4393-4401.

216. Hao, Rui, et al. "Synthesis, functionalization, and biomedical applications of multifunctional magnetic nanoparticles." Advanced materials 22.25 (2010): 2729-2742.

217. Cicha, Iwona, et al. "Magnetic nanoparticles for medical applications." Nanomedicine 12.8 (2017): 825-829.

218. Berry, Catherine C., and Adam SG Curtis. "Functionalisation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine." Journal of physics D: Applied physics 36.13 (2003): R198.

219. Lu, An-Hui, E. emsp14L Salabas, and Ferdi Schüth. "Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application." Angewandte Chemie International Edition 46.8 (2007): 1222-1244.

220. Bautista, M. C., et al. "Comparative study of ferrofluids based on dextran-coated iron oxide and metal nanoparticles for contrast agents in magnetic resonance imaging." Nanotechnology 15.4 (2004): S154.

221. Jain, Tapan K., et al. "Biodistribution, clearance, and biocompatibility of iron oxide magnetic nanoparticles in rats." Molecular pharmaceutics 5.2 (2008): 316-327.

222. McNamara, Karrina, and Syed AM Tofail. "Nanosystems: the use of nanoalloys, metallic, bimetallic, and magnetic nanoparticles in biomedical applications." Physical chemistry chemical physics 17.42 (2015): 27981-27995.

223. Frimpong, Reynolds A., and J. Zach Hilt. "Magnetic nanoparticles in biomedicine: synthesis, functionalization and applications." Nanomedicine 5.9 (2010): 1401-1414.

224. Xuan, Shouhu, et al. "Synthesis of biocompatible, mesoporous Fe_3O_4 nano/microspheres with large surface area for magnetic resonance imaging and therapeutic applications." ACS applied materials & interfaces 3.2 (2011): 237-244.

225. Das, Beauty, et al. "Bio-based hyperbranched polyurethane/Fe3O4 nanocomposites: smart antibacterial biomaterials for biomedical devices and implants." Biomedical Materials 8.3 (2013): 035003.

226. Mou, Xianbo, et al. "Applications of magnetic nanoparticles in targeted drug delivery system." Journal of nanoscience and nanotechnology 15.1 (2015): 54-62.

227. Xiong, Fei, et al. "A functional iron oxide nanoparticles modified with PLA-PEG-DG as tumor-targeted MRI contrast agent." Pharmaceutical research 34.8 (2017): 1683-1692.

228. Thiesen, Burghard, and Andreas Jordan. "Clinical applications of magnetic nanoparticles for hyperthermia." International journal of hyperthermia 24.6 (2008): 467-474.

229. Singh, Neenu, et al. "Potential toxicity of superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPION)." Nano reviews 1.1 (2010): 5358.

230 ttps://www.scopus.com/term/analyzer.uri?sid=31f631562d9d0703d2bf8cca3a00e47d&origin=resultslist&src=s&s=TITLE-ABS-KEY%28magnetic+nanoparticles+for+medical+application%29&sort=plf-f&sdt=b&sot=b&sl=61&count=3717&analyzeResults=Analyze+results&txGid=0f8f71db50b37ec60da3433820ba2305

231. Wunderlich, John. "Cell separation: Methods and selected applications, vol. 2: Edited by TG Pretlow II and TP Pretlow, Academic Press, New York, 1983. 327 pp. $39.50." (1984): 304.

232. Rheinländer, Thomas, et al. "Magnetic fractionation of magnetic fluids." Journal of magnetism and magnetic materials 219.2 (2000): 219-228.

233. Moore, Lee R., et al. "Progenitor cell isolation with a high-capacity quadrupole magnetic flow sorter." Journal of magnetism and magnetic materials 225.1-2 (2001): 277-284.

234. Todd, Paul, et al. "Multistage magnetic particle separator." Journal of Magnetism and Magnetic Materials 225.1-2 (2001): 294-300.

235. Liberti, Paul A., Chandra G. Rao, and Leon WMM Terstappen. "Optimization of ferrofluids and protocols for the enrichment of breast tumor cells in blood." Journal of magnetism and magnetic materials 225.1-2 (2001): 301-307.

236. Edelstein, R. L., et al. "The BARC biosensor applied to the detection of biological warfare agents." Biosensors and Bioelectronics 14.10-11 (2000): 805-813.

237. Hofmann, Wolf-K., et al. "Characterization of gene expression of CD34+ cells from normal and myelodysplastic bone marrow." Blood, The Journal of the American Society of Hematology 100.10 (2002): 3553-3560.

238. Arruebo, Manuel, et al. "Magnetic nanoparticles for drug delivery." Nano today 2.3 (2007): 22-32.

239. Singh, Rajesh, and James W. Lillard Jr. "Nanoparticle-based targeted drug delivery." Experimental and molecular pathology 86.3 (2009): 215-223.

240. Hofmann, Andreas, et al. "Combined targeting of lentiviral vectors and positioning of transduced cells by magnetic nanoparticles." Proceedings of the National Academy of Sciences 106.1 (2009): 44-49.

241. Ведерникова, І. О.; Левітін, Є. Я.; Онопрієнко, Т. О.; Цихановська, І. В.; Александров, О. В.; Кунцевіч, С. П. Фізико-хімічні дослідження частинок магнетиту – компоненту магнітних лікарських форм. Фармаком. 4 (2004): 64–68.

242. Laurent, Sophie, et al. "Superparamagnetic iron oxide nanoparticles for delivery of therapeutic agents: opportunities and challenges." Expert opinion on drug delivery 11.9 (2014): 1449-1470.

243. Hola, Katerina, et al. "Tailored functionalization of iron oxide nanoparticles for MRI, drug delivery, magnetic separation and immobilization of biosubstances." Biotechnology advances 33.6 (2015): 1162-1176.

244. Kohler, Nathan, et al. "Methotrexate-modified superparamagnetic nanoparticles and their intracellular uptake into human cancer cells." Langmuir 21.19 (2005): 8858-8864.

245. Kohler, Nathan, et al. "Methotrexate-immobilized poly (ethylene glycol) magnetic nanoparticles for MR imaging and drug delivery." Small 2.6 (2006): 785-792

246. McBain, Stuart C., Humphrey HP Yiu, and Jon Dobson. "Magnetic nanoparticles for gene and drug delivery." International journal of nanomedicine 3.2 (2008): 169.

247. Ulbrich, K.; Holá, K.; Šubr, V.; Bakandritsos, A.; Tuček, J.; Zbořil, R. Targeted Drug Delivery with Polymers and Magnetic Nanoparticles: Covalent and Noncovalent Approaches, Release Control, and Clinical Studies. Chem. Rev. 2016, 116, 5338–5431.

248. Xiao, Shili, et al. "PAMAM dendrimer/pDNA functionalized-magnetic iron oxide nanoparticles for gene delivery." Journal of biomedical nanotechnology 11.8 (2015): 1370-1384.

249. Kievit, Forrest M., et al. "PEI–PEG–chitosan-copolymer-coated iron oxide nanoparticles for safe gene delivery: synthesis, complexation, and transfection." Advanced functional materials 19.14 (2009): 2244-2251.

250. Narang, Jagriti, et al. "Fabrication of TG biosensor based on magnetic nanoparticles/zinc oxide/zinc hexacyanoferrate film: novel matrix for electrochemical sensing." Advanced Science Letters 20.7-8 (2014): 1331-1336.

251. Yang, Zhengpeng, et al. "Potentiometric glucose biosensor based on core–shell Fe_3O_4–enzyme–polypyrrole nanoparticles." Biosensors and Bioelectronics 51 (2014): 268-273.

252. Choi, Hyung Kyu, and Ji Hoon Lee. "Role of magnetic Fe_3O_4 graphene oxide in chemiluminescent aptasensors capable of sensing tumor markers in human serum." Analytical Methods 5.24 (2013): 6964-6968.

253. Abakumov, Maxim A., et al. "VEGF-targeted magnetic nanoparticles for MRI visualization of brain tumor." Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine 11.4 (2015): 825-833.

254. Tse, Brian Wan-Chi, et al. "PSMA-targeting iron oxide magnetic nanoparticles enhance MRI of preclinical prostate cancer." Nanomedicine 10.3 (2015): 375-386.

255. Na, Hyon Bin, In Chan Song, and Taeghwan Hyeon. "Inorganic nanoparticles for MRI contrast agents." Advanced materials 21.21 (2009): 2133-2148.

256. Jun, Young-Wook, Jae-Hyun Lee, and Jinwoo Cheon. "Chemical design of nanoparticle probes for high-performance magnetic resonance imaging." Angewandte Chemie International Edition 47.28 (2008): 5122-5135.

257. Wang, Yi-Xiang J. "Superparamagnetic iron oxide based MRI contrast agents: Current status of clinical application." Quantitative imaging in medicine and surgery 1.1 (2011): 35.

258. Li, Li, et al. "Superparamagnetic iron oxide nanoparticles as MRI contrast agents for non-invasive stem cell labeling and tracking." Theranostics 3.8 (2013): 595.

259. Szpak, Agnieszka, et al. "T 1–T 2 Dual-modal MRI contrast agents based on superparamagnetic iron oxide nanoparticles with surface attached gadolinium complexes." Journal of Nanoparticle Research 16.11 (2014): 1-11.

260. Sun, Conroy, Jerry SH Lee, and Miqin Zhang. "Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery." Advanced drug delivery reviews 60.11 (2008): 1252-1265.

261. Karakatsanis, Andreas, et al. "The Nordic SentiMag trial: a comparison of super paramagnetic iron oxide (SPIO) nanoparticles versus Tc 99 and patent blue in the detection of sentinel node (SN) in patients with breast cancer and a meta-analysis of earlier studies." Breast cancer research and treatment 157.2 (2016): 281-294.

262. Fan, Ching-Hsiang, et al. "SPIO-conjugated, doxorubicin-loaded microbubbles for concurrent MRI and focused-ultrasound enhanced brain-tumor drug delivery." Biomaterials 34.14 (2013): 3706-3715.

263. Lee, Jae-Hyun, et al. "Artificially engineered magnetic nanoparticles for ultra-sensitive molecular imaging." Nature medicine 13.1 (2007): 95-99.

264. Lee, Nohyun, and Taeghwan Hyeon. "Designed synthesis of uniformly sized iron oxide nanoparticles for efficient magnetic resonance imaging contrast agents." Chemical Society Reviews 41.7 (2012): 2575-2589.

265. Wang, Feng, et al. "Luminescent nanomaterials for biological labelling." Nanotechnology 17.1 (2005): R1.

266. Solopan, S., et al. "Nanohyperthermia of malignant tumors. I. Lanthanum-strontium manganite magnetic fluid as potential inducer of tumor hyperthermia." Experimental Oncology 33 (2011): 131–135.

267. Sharma, R., A. Sharma, and C. J. Chen. "State of art on bioimaging by nanoparticles in hyperthermia and thermometry: visualization of tissue protein targeting." The Open Nanomedicine Journal 3.1 (2011): 10–23.

268. Shetake, Neena G., et al. "Magnetic nanoparticle-mediated hyperthermia therapy induces tumour growth inhibition by apoptosis and Hsp90/AKT modulation." International Journal of Hyperthermia 31.8 (2015): 909-919.

269. Kumar, Challa SSR, and Faruq Mohammad. "Magnetic nanomaterials for hyperthermia-based therapy and controlled drug delivery." Advanced drug delivery reviews 63.9 (2011): 789-808.

270. Perigo, Elio Alberto, et al. "Fundamentals and advances in magnetic hyperthermia." Applied Physics Reviews 2.4 (2015): 041302.

271. Eheman, Christie, et al. "Annual report to the nation on the status of cancer, 1975-2008, featuring cancers associated with excess weight and lack of sufficient physical activity." (2012): 2338-2366.

272 Cancer Research UK, CancerStats, http://www.cancerresearchuk.org/health-professional/cancer-statistics-for-the-uk.

273 National Cancer Institute, State Cancer Profiles, http://statecancerprofiles.cancer.gov/, accessed in 2012.

274 Gabriel, Janice Ann, ed. The biology of cancer. John Wiley & Sons, 2007.

275. Ortega, Daniel, and Quentin A. Pankhurst. "Magnetic hyperthermia." Nanoscience 1.60 (2013): e88.

276. Mahmoudi, Keon, et al. "Magnetic hyperthermia therapy for the treatment of glioblastoma: a review of the therapy's history, efficacy and application in humans." International Journal of Hyperthermia 34.8 (2018): 1316-1328.

277. Kobayashi, Takeshi, Akira Ito, and Hiroyuki Honda. "Magnetic nanoparticle-mediated hyperthermia and induction of anti-tumor immune responses." Hyperthermic Oncology from Bench to Bedside. Springer, Singapore, 2016. 137-150.

278. Habash, Riadh WY, et al. "Thermal therapy, part 2: hyperthermia techniques." Critical Reviews™ in Biomedical Engineering 34.6 (2006): 491–542.

279. Jordan, Andreas, et al. "Inductive heating of ferrimagnetic particles and magnetic fluids: physical evaluation of their potential for hyperthermia." International journal of hyperthermia 9.1 (1993): 51-68.

280. Kobayashi, Takeshi. "Cancer hyperthermia using magnetic nanoparticles." Biotechnology journal 6.11 (2011): 1342-1347.

281. Huang, Hui S., and James F. Hainfeld. "Intravenous magnetic nanoparticle cancer hyperthermia." International journal of nanomedicine 8 (2013): 2521.

282. Sadhukha, Tanmoy, Timothy S. Wiedmann, and Jayanth Panyam. "Inhalable magnetic nanoparticles for targeted hyperthermia in lung cancer therapy." Biomaterials 34.21 (2013): 5163-5171.

283. Kuznetsov, A. A., et al. "Smart" mediators for self-controlled inductive heating." Eur. Cells Mater 3.2 (2002): 75-77.

284. Gilchrist, R. K., et al. "Selective inductive heating of lymph nodes." Annals of surgery 146.4 (1957): 596.

285. Belous, A. G., et al. "Nanoparticles of spinel and perovskite ferromagnets and prospects for their application in medicine." AIP Conference Proceedings. Vol. 1627. No. 1. American Institute of Physics, 2014.

286. Müller, Robert, et al. "Preparation of magnetic nanoparticles with large specific loss power for heating applications." Journal of magnetism and magnetic materials 289 (2005): 13-16.

287. Laurent, Sophie, et al. "Magnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications." Future medicinal chemistry 2.3 (2010): 427-449.

288. Liu, Gang, et al. "Applications and potential toxicity of magnetic iron oxide nanoparticles." Small 9.9-10 (2013): 1533-1545.

289. Nemala, H., et al. "Investigation of magnetic properties of Fe_3O_4 nanoparticles using temperature dependent magnetic hyperthermia in ferrofluids." Journal of Applied Physics 116.3 (2014): 034309.

290. Ankamwar, Balaprasad, et al. "Biocompatibility of Fe_3O_4 nanoparticles evaluated by in vitro cytotoxicity assays using normal, glia and breast cancer cells." Nanotechnology 21.7 (2010): 075102.

291. Sun, Jing, et al. "Synthesis and characterization of biocompatible Fe_3O_4 nanoparticles." Journal of biomedical materials research Part A 80.2 (2007): 333-341.

292. Tian, Qing-hua, et al. "Synthesis of size-controllable Fe_3O_4 magnetic submicroparticles and its biocompatible evaluation in vitro." Journal of Central South University 23.11 (2016): 2784-2791.

293. Han, Donglai, et al. "Synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles via chemical coprecipitation method: modification of surface with sodium dodecyl sulfate and biocompatibility study." Nanoscience and Nanotechnology Letters 8.4 (2016): 335-339.

294. Yelenich, O. V., et al. "Synthesis of iron oxide nanoparticles by different methods and study of their properties." Solid State Phenomena. Vol. 230. Trans Tech Publications Ltd, 2015. 108–113.

295. Yelenich, O. V., et al. "Synthesis and properties of AFe_2O_4 (A= Mn, Fe, Co, Ni, Zn) nanoparticles produced by deposition from diethylene glycol solution." Russian Journal of Inorganic Chemistry 58.8 (2013): 901-905.

296. Yelenich, O. V., et al. "Synthesis and properties MFe_2O_4 (M= Fe, Co) nanoparticles and core–shell structures." Solid State Sciences 46 (2015): 19-26.

297. Nikiforov, V. N., et al. "Magnetism and Verwey transition in magnetite nanoparticles in thin polymer film." Journal of alloys and compounds 569 (2013): 58-61.

298. Hergt, Rudolf, et al. "Magnetic properties of bacterial magnetosomes as potential diagnostic and therapeutic tools." Journal of Magnetism and Magnetic Materials 293.1 (2005): 80-86.

299. Ikeda, N., et al. "Experimental study on thermal damage to dog normal brain." International journal of hyperthermia 10.4 (1994): 553-561.

300. Natividad, Eva, et al. "New insights into the heating mechanisms and self-regulating abilities of manganite perovskite nanoparticles suitable for magnetic fluid hyperthermia." Nanoscale 4.13 (2012): 3954-3962.

301. Pollert, Emil, et al. "New Tc-tuned magnetic nanoparticles for self-controlled hyperthermia." Journal of Magnetism and Magnetic Materials 316.2 (2007): 122-125.

302. Goldman, Alex. Modern ferrite technology. Springer Science & Business Media, 2006.

303. Owens, C. Dale. "A survey of the properties and applications of ferrites below microwave frequencies." Proceedings of the IRE 44.10 (1956): 1234-1248.

304. Sugimoto, Mitsuo. "The past, present, and future of ferrites." Journal of the American Ceramic Society 82.2 (1999): 269-280.

305. Устинов, А., В. Кочемасов, and Е. Хасьянова. "Ферритовые материалы для устройств СВЧ-Электроники." Основные критерии выбора. Электроника НТБ 8 (2015): 00148.

306. Abe, M. "New developments in ferrite plating." Le Journal de Physique IV 7.C1 (1997): C1-467.

307. Pance, Kristi, and Glen Rochford. "Multiple band and multiple frequency dielectric resonators tunable filters for base stations." 2008 38th European Microwave Conference. IEEE, (2008): 488–491.

308. Харинская, М. "Микроволновые ферритовые материалы. Ну, как без них СВЧ-приборам обойтись!." Электроника: наука, технология, бизнес 1 (2000): 24-27.

309. Григорьев, Андрей Дмитриевич. Электродинамика и техника СВЧ: Учеб. для вузов по спец." Электронные приборы и устройства". Высш. шк, 1990.

310. Özgür, Ümit, Yahya Alivov, and Hadis Morkoç. "Microwave ferrites, part 2: passive components and electrical tuning." Journal of Materials Science: Materials in Electronics 20.10 (2009): 911-952.

311. Sebastian, Mailadil T., Rick Ubic, and Heli Jantunen, eds. Microwave materials and applications. John Wiley & Sons, 2017.

312. Вонсовский, С. В., ed. Ферромагнитный резонанс и поведение ферромагнетиков в переменных магнитных полях: Сборник статей. Иностранной литературы, 1952.

313. Гуревич, Александр Григорьевич. Ферриты на сверхвысоких частотах. Физматгиз, 1960.

314. Gurevich, Aleksandr Grigor'evich. Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках. Наука,, 1973.

315. Монсов, Я. А. Нелинейный ферромагнитный резонанс. Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1971.

316. Moeller, Carl W. "Magnetism: A treatise on modern theory and materials. Volumes 1 and 3 Rado, George T.; Suhl, Harry; ed. s." (1964): A810.

317. Engheta, Nader, and Richard W. Ziolkowski, eds. Metamaterials: physics and engineering explorations. John Wiley & Sons, 2006.

318. Bose, Jagadis Chunder. "On the rotation of plane of polarisation of electric wave by a twisted structure." Proceedings of the Royal Society of London 63.389-400 (1898): 146-152.

319. Lindman, K. F. "Om en genom ett isotropt system av spiralformiga resonatorer alstrad rotationspolarisation av de elektro-magnetiska vågorna." Ö fversigt af Finska Vetenskaps-Societetens förhandlingar, A (1914): 1-32.

320. Kock, Winston E. "Metal-lens antennas." Proceedings of the IRE 34.11 (1946): 828-836.

321. Kock, Winston E. "Metallic delay lenses." Bell System Technical Journal 27.1 (1948): 58-82.

322. Слюсар, В. "Метаматериалы в антенной технике: история и основные принципы." Электроника: наука, технология, бизнес 7 (2009): 70-79.

323. Walser, Rodger M. "Metamaterials: What are they? what are they good for?." APS March Meeting Abstracts. 2000.

324. Foteinopoulou, Stavroula. "Photonic crystals as metamaterials." Physica B: Condensed Matter 407.20 (2012): 4056-4061.

325. Pimenov, Andrei, et al. "Negative refraction observed in a metallic ferromagnet in the gigahertz frequency range." Physical review letters 98.19 (2007): 197401.

326. Веселаго, Виктор Георгиевич. "Электродинамика веществ с одновременно отрицательными значениями ε и μ." Успехи физических наук 92.7 (1967): 517-526.

327. Pendry, John B., et al. "Magnetism from conductors and enhanced nonlinear phenomena." IEEE transactions on microwave theory and techniques 47.11 (1999): 2075-2084.

328. Smith, David R., et al. "Composite medium with simultaneously negative permeability and permittivity." Physical review letters 84.18 (2000): 4184.

329. Butko, L. N., et al. "Method for determining the effective permeability and permittivity of metamaterial." AIP Conference Proceedings. Vol. 1874. No. 1. AIP Publishing LLC, 2017.

330. Shelby, Richard A., David R. Smith, and Seldon Schultz. "Experimental verification of a negative index of refraction." science 292.5514 (2001): 77-79.

331. Акимова, Татьяна Васильевна, et al. "Ферритовые материалы для повышенных рабочих температур." Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники 2 (2010): 38-42.

332. Меньшова, С. Б., Р. М. Вергазов, and В. Г. Андреев. "Ферриты изделия стратегического значения." Труды Международного симпозиума «Надежность и качество» 1 (2008).

333. Гусев, А. И. "Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства." Екатеринбург: УрО РАН 53 (1998).

334. Барыбин, Анатолий, et al. Физико-химия наночастиц, наноматериалов и наноструктур. Litres, 2019.

335. He, Chunnian, et al. "Carbon-encapsulated Fe_3O_4 nanoparticles as a high-rate lithium ion battery anode material." ACS nano 7.5 (2013): 4459-4469.

336. Cui, Hong, et al. "An electrochemical sensor based on a magnetic Fe_3O_4 nanoparticles and gold nanoparticles modified electrode for sensitive determination of trace amounts of arsenic (III)." Analytical Methods 4.12 (2012): 4176-4181.

337. Zhang, Zhanxia, et al. "Sensitive electrochemical sensor for hydrogen peroxide using Fe_3O_4 magnetic nanoparticles as a mimic for peroxidase." Microchimica Acta 174.1 (2011): 183-189.

338. Цихановська, Ірина Василівна, et al. "Магнітні рідини. Очищення води від нафтопродуктів." Вост.-европ. журн. передовых технологий. 61 (2013): 28–31.

339. Baun, Anders, et al. "Ecotoxicity of engineered nanoparticles to aquatic invertebrates: a brief review and recommendations for future toxicity testing." Ecotoxicology 17.5 (2008): 387-395.

340. Fischer, Hans C., and Warren CW Chan. "Nanotoxicity: the growing need for in vivo study." Current opinion in biotechnology 18.6 (2007): 565-571.

341. Hofmann, Andreas, et al. "Combined targeting of lentiviral vectors and positioning of transduced cells by magnetic nanoparticles." Proceedings of the National Academy of Sciences 106.1 (2009): 44-49.

342. Petranovska, A. L., et al. "Магнітні рідини на основі магнетиту і доксорубіцину для спрямованої доставки лікарського засобу." Хімія, фізика та технологія поверхні 6.3 (2015): 343-353.

343. Caruthers, Shelton D., Samuel A. Wickline, and Gregory M. Lanza. "Nanotechnological applications in medicine." Current opinion in Biotechnology 18.1 (2007): 26-30.

344. Calero, Macarena, et al. "Efficient and safe internalization of magnetic iron oxide nanoparticles: two fundamental requirements for biomedical applications." Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine 10.4 (2014): 733-743.

345. Singh, Shailendra Pratap, et al. "Comparative study of genotoxicity and tissue distribution of nano and micron sized iron oxide in rats after acute oral treatment." Toxicology and applied pharmacology 266.1 (2013): 56-66.

346. Bergs, J. W. J., et al. "Hyperthermia, cisplatin and radiation trimodality treatment: a promising cancer treatment? A review from preclinical studies to clinical application." International journal of hyperthermia 23.4 (2007): 329-341.

347. Жаврид, Э. А. "Гипертермия и гипергликемия в онкологии." К.: Наукова Думка, (1987).

348. van der Zee, Jill, et al. "The Kadota fund international forum 2004–Clinical group consensus." International Journal of Hyperthermia 24.2 (2008): 111-122.

349. Goya, G. F., V. Grazu, and M. Ricardo Ibarra. "Magnetic nanoparticles for cancer therapy." Current nanoscience 4.1 (2008): 1-16.

350. van Landeghem, Frank KH, et al. "Post-mortem studies in glioblastoma patients treated with thermotherapy using magnetic nanoparticles." Biomaterials 30.1 (2009): 52-57.

351. Taylor, Erik N., and Thomas J. Webster. "Multifunctional magnetic nanoparticles for orthopedic and biofilm infections." International journal of nanotechnology 8.1-2 (2011): 21-35.

352. Taylor, Erik N., and Thomas J. Webster. "The use of superparamagnetic nanoparticles for prosthetic biofilm prevention." International journal of nanomedicine 4 (2009): 145.

353. Wimpenny, Ian, Hareklea Markides, and Alicia J. El Haj. "Orthopaedic applications of nanoparticle-based stem cell therapies." Stem cell research & therapy 3.2 (2012): 1-12.

354. Tokura, Y. "Critical features of colossal magnetoresistive manganites." Reports on Progress in Physics 69.3 (2006): 797.

355. Tovstolytkin, A. I., et al. "Discrete deposition as a powerful tool to govern magnetoresistance of the doped manganite films." Journal of applied physics 98.4 (2005): 043902.

356. Куницький, Юрій Анатолійович, et al. "Основи спінтроніки: матеріали, прилади та пристрої." (2013).

357. Kleemann, Wolfgang. "Switching magnetism with electric fields." Physics 2 (2009): 105.

358. O'Handley, B., and J. K. Huang. "Enhanced Performance is Piezo-based Energy Harvesters." UTA Workshop on Piezoelectric Energy Harvesting, The University of Texas Arlington, TX. 2006.

359. Blamire, Mark G., et al. "The materials science of functional oxide thin films." Advanced Materials 21.38-39 (2009): 3827-3839.

360. Yelenich, O. V., S. O. Solopan, and A. G. Belous. "Polyol synthesis and properties of AFe_2O_4 nanoparticles (A= Mn, Fe, Co, Ni, Zn) with spinel structure." Solid State Phenomena. Vol. 200. Trans Tech Publications Ltd, (2013): 149–155.

361. Shlapa, Yulia, et al. "Synthesis of ferromagnetic $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ nanoparticles by precipitation from diethylene glycol solution and their properties." Journal of Advanced Ceramics 5.3 (2016): 197-203.

362. Солопан, С. О., Є. Д. Фатєєв, and А. Г. Білоус. "Особливості синтезу слабкоагломерованих наночастинок Fe_3O_4 з мікроемульсій." Украинский химический журнал 78,№ 5 (2012): 3-7.

363. Solopan, S. O., et al. "Effect of nanoparticles agglomeration on electrical properties of $La_{1-x}A_xMnO_3$ (A= Sr, Ba) nanopowder and ceramic solid solutions." Solid state sciences 14.4 (2012): 501-505.

364. Polishchuk, Dmytro, et al. "Profound Interfacial Effects in $CoFe_2O_4/Fe_3O_4$ and $Fe_3O_4/CoFe_2O_4$ Core/Shell Nanoparticles." Nanoscale research letters 13.1 (2018): 1-10.

365. Малыгин, А. А. "Технология молекулярного наслаивания и некоторые области ее применения." Журнал прикладной химии 69.10 (1996): 1585-1593.

366. Shlapa, Yu Yu, S. A. Solopan, and A. G. Belous. "Magnetothermic Effect in Core/Shell Nanocomposite $(La,Sr)MnO_3/SiO_2$." Theoretical and Experimental Chemistry 54.2 (2018): 92-98.

367. Шлапа, Ю. Ю., et al. "Органо-неорганічні композиційні структури типу ядро–оболонка на основі феромагнітних наночасток манганіту $(La,Sr)MnO_3$." Украинский химический журнал 81,№ 12 (2015): 99-103.

368. Zavislyak, I. V., et al. "Dielectric-ferrite film heterostructures for magnetic field controlled resonance microwave components." Materials Science and Engineering: B 197 (2015): 36-42.

369. Popov, M. A., et al. "Microwave composite structures on the base of nickel-zinc ferrite $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ nanoparticles in the photopolymer matrix." Journal of Magnetism and Magnetic Materials 469 (2019): 398-404.

370. Комплексонометрический метод определения содержания основного вещества. Реактивы и особо чистые вещества: ГОСТ 10398–76; ИПК изд-во стандартов: Москва, 2002.

371. Пришбл, Р. "Комплексоны в химическом анализе. М." Л.: Химия (1960).

372. Боровских, Л. В., Г. Н. Мазо, and В. М. Иванов. "Определение средней степени окисления марганца в сложных манганитах." Вестник Московского университета. Серия 2. Химия 40.6 (1999).

373. Полуэктов, Николай Сергеевич, et al. "Аналитическая химия стронция." (1978).

374. Вассерман, И. М. "Химическое осаждение из растворов." Л.: Химия 205 (1980).

375. Winburn, Ryan S., et al. "Rietveld quantitative X-ray diffraction analysis of NIST fly ash standard reference materials." Powder Diffraction 15.3 (2000): 163-172.

376. McCusker, L. B., et al. "Rietveld refinement guidelines." Journal of Applied Crystallography 32.1 (1999): 36-50.

377. Holzwarth, Uwe, and Neil Gibson. "The Scherrer equation versus the'Debye-Scherrer equation'." Nature nanotechnology 6.9 (2011): 534-534.

378. Barbieri, Luisa, et al. "Crystallization of (Na_2O–MgO)–CaO–Al_2O_3–SiO_2 glassy systems formulated from waste products." Journal of the American Ceramic Society 83.10 (2000): 2515-2520.

379. Zak, A. Khorsand, et al. "X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods." Solid State Sciences 13.1 (2011): 251-256.

380. Альмяшев, В. И., et al. "Комплексный термический анализ." (2017).

381. Peddis, Davide, et al. "Interparticle interactions and magnetic anisotropy in cobalt ferrite nanoparticles: influence of molecular coating." Chemistry of Materials 24.6 (2012): 1062-1071.

382. Ферриты сверхвысокочастотные и изделия из них. Методы измерения кажущейся плотности. ОСТ II 707.026.4-86.

383. Ферриты сверхвысокочастотные и изделия из них. Методы измерениянамагниченности насыщения. ОСТ II 707.026.1-82.

384. Wildeboer, R. R., P. Southern, and Q. A. Pankhurst. "On the reliable measurement of specific absorption rates and intrinsic loss parameters in magnetic hyperthermia materials." Journal of Physics D: Applied Physics 47.49 (2014): 495003.

385. Vekas, Ladislau, Doina Bica, and Mikhail V. Avdeev. "Magnetic nanoparticles and concentrated magnetic nanofluids: synthesis, properties and some applications." China Particuology 5.1-2 (2007): 43-49.

386. Bubnovskaya, Larissa, et al. "Magnetic fluid hyperthermia of rodent tumors using manganese perovskite nanoparticles." Journal of Nanoparticles 2014 (2014).

387. Veverka, M., et al. "Magnetic heating by silica-coated Co–Zn ferrite particles." Journal of Physics D: Applied Physics 47.6 (2014): 065503.

388. Bubnovskaya, L., et al. "Nanohyperthermia of malignant tumors. II. In vivo tumor heating with manganese perovskite nanoparticles." Experimental oncology 34 (2012): 336–339.

389. Caruntu, Daniela, Gabriel Caruntu, and Charles J. O'Connor. "Magnetic properties of variable-sized Fe_3O_4 nanoparticles synthesized from non-aqueous homogeneous solutions of polyols." Journal of physics D: Applied physics 40.19 (2007): 5801.

390. Caruntu, Daniela, et al. "Synthesis of variable-sized nanocrystals of Fe_3O_4 with high surface reactivity." Chemistry of materials 16.25 (2004): 5527-5534.

391. Sivakumar, P., et al. "Preparation of sheet like polycrystalline $NiFe_2O_4$ nanostructure with PVA matrices and their properties." Materials Letters 65.9 (2011): 1438-1440.

392. Zhang, Ling, Rong He, and Hong-Chen Gu. "Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles." Applied Surface Science 253.5 (2006): 2611-2617.

393. Lee, Sang-Yup, and Michael T. Harris. "Surface modification of magnetic nanoparticles capped by oleic acids: Characterization and colloidal stability in polar solvents." Journal of colloid and interface science 293.2 (2006): 401-408.

394. Pérez-Dieste, V., et al. "Thermal decomposition of surfactant coatings on Co and Ni nanocrystals." Applied physics letters 83.24 (2003): 5053-5055.

395. Töpfer, J., and A. Angermann. "Nanocrystalline magnetite and Mn–Zn ferrite particles via the polyol process: Synthesis and magnetic properties." Materials Chemistry and Physics 129.1-2 (2011): 337-342.

396. Chikuzami, S. "Physics of ferromagnetism." Clarendon, Oxford (1997).

397. Pradeep, A., P. Priyadharsini, and G. Chandrasekaran. "Structural, magnetic and electrical properties of nanocrystalline zinc ferrite." Journal of Alloys and Compounds 509.9 (2011): 3917-3923.

398. Singh, Jitendra Pal, et al. "Observation of bulk like magnetic ordering below the blocking temperature in nanosized zinc ferrite." Journal of magnetism and magnetic materials 324.16 (2012): 2553-2559.

399. Singh, J. P., et al. "Bulk like magnetic ordering in nanosized zinc ferrite below blocking temperature." J. Magn. Magn Mater 324 (2012): 2553-2559.

400. Blanco-Gutierrez, V., et al. "Neutron diffraction study and superparamagnetic behavior of $ZnFe_2O_4$ nanoparticles obtained with different conditions." Journal of Solid State Chemistry 184.7 (2011): 1608-1613.

401. Yoon, Sunghyun. "Temperature dependence of magnetic anisotropy constant in cobalt ferrite nanoparticles." Journal of magnetism and magnetic materials 324.17 (2012): 2620-2624.

402. Briceño, Sarah, et al. "Effects of synthesis variables on the magnetic properties of $CoFe_2O_4$ nanoparticles." Journal of Magnetism and Magnetic Materials 324.18 (2012): 2926-2931.

403. Yelenich, O. V., et al. "Superparamagnetic behavior and AC-losses in $NiFe_2O_4$ nanoparticles." Solid state sciences 20 (2013): 115-119.

404. Chen, Xi, et al. "Superparamagnetism versus superspin glass behavior in dilute magnetic nanoparticle systems." Physical Review B 72.21 (2005): 214436.

405. Yelenich, Oleksandr, et al. "Magnetic properties and AC losses in AFe_2O_4 (A= Mn, Co, Ni, Zn) nanoparticles synthesized from nonaqueous solution." Journal of Chemistry 2015 (2015).

406. Bedanta, S., et al. "Magnetic nanoparticles: a subject for both fundamental research and applications." Journal of nanomaterials 2013 (2013).

407. Coffey, W. T., and JT YPK. "Waldron. The LangeVin Equation: With Applications in Physics, Chemistry and Electrical Engineering." (1996).

408. Rosensweig, Ronald E. "Heating magnetic fluid with alternating magnetic field." Journal of magnetism and magnetic materials 252 (2002): 370-374.

409. Carrey, Julian, Boubker Mehdaoui, and Marc Respaud. "Simple models for dynamic hysteresis loop calculations of magnetic single-domain nanoparticles: Application to magnetic hyperthermia optimization." Journal of Applied Physics 109.8 (2011): 083921.

410. Rosensweig, Ronald E. "Heating magnetic fluid with alternating magnetic field." Journal of magnetism and magnetic materials 252 (2002): 370-374.

411. Zhang, K., et al. "Synthesis and magnetic characterizations of La1− x Sr x MnO3 nanoparticles for biomedical applications." Journal of nanoscience and nanotechnology 10.9 (2010): 5520-5526.

412. Білоус А.Г; Товстолиткін О. І.; Солопан С. О.; Шлапа Ю. Ю.; Федорчук О. П. Нанорозмірні оксидні магнетики: синтез, властивості, застосування. Укр. Хім. Журн. 83 (2017): 3 – 24.

413. Fortin, Jean-Paul, et al. "Size-sorted anionic iron oxide nanomagnets as colloidal mediators for magnetic hyperthermia." Journal of the American Chemical Society 129.9 (2007): 2628-2635.

414. Fanun, Monzer, ed. Microemulsions: properties and applications. Vol. 144. CRC press, 2008.

[415] Kida, Tetsuya, et al. "Photocatalytic hydrogen production from water over a $LaMnO_3$/CdS nanocomposite prepared by the reverse micelle method." Journal of Materials Chemistry 13.5 (2003): 1186-1191.

416. Sivakumar, P., et al. "Preparation of sheet like polycrystalline $NiFe_2O_4$ nanostructure with PVA matrices and their properties." Materials Letters 65.9 (2011): 1438-1440.

417. Yelenich, O. V., et al. "Superparamagnetic behavior and AC-losses in $NiFe_2O_4$ nanoparticles." Solid state sciences 20 (2013): 115-119.

418. Cannas, Carla, et al. "$CoFe_2O_4$ and $CoFe_2O_4/SiO_2$ core/shell nanoparticles: magnetic and spectroscopic study." Chemistry of Materials 22.11 (2010): 3353-3361.

419. Russell, J. D. "Infrared spectroscopy of ferrihydrite: evidence for the presence of structural hydroxyl groups." Clay minerals 14.2 (1979): 109-114.

420. Pérez-Dieste, V., et al. "Thermal decomposition of surfactant coatings on Co and Ni nanocrystals." Applied physics letters 83.24 (2003): 5053-5055.

421. Peddis, Davide, et al. "Spin-canting and magnetic anisotropy in ultrasmall $CoFe_2O_4$ nanoparticles." The Journal of Physical Chemistry B 112.29 (2008): 8507-8513.

422. He, Y. T., and S. J. Traina. "Transformation of magnetite to goethite under alkaline pH conditions." Clay minerals 42.1 (2007): 13-19.

423. Hütten, Andreas, et al. "Ferromagnetic FeCo nanoparticles for biotechnology." Journal of Magnetism and Magnetic Materials 293.1 (2005): 93-101.

424. Mørup, Steen, Mikkel Fougt Hansen, and Cathrine Frandsen. "Magnetic interactions between nanoparticles." Beilstein journal of nanotechnology 1.1 (2010): 182-190.

425. Keune, Werner. "Application of Mössbauer spectroscopy in magnetism." ICAME 2011. Springer, Dordrecht, 2013. 13-45.

426. Töpfer, J., and A. Angermann. "Nanocrystalline magnetite and Mn–Zn ferrite particles via the polyol process: Synthesis and magnetic properties." Materials Chemistry and Physics 129.1-2 (2011): 337-342.

427. Cornell, Rochelle M., and Udo Schwertmann. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses. John Wiley & Sons, 2003.

428. García, I., et al. "Evolution of the magnetic properties of $Co_{10}Cu_{90}$ nanoparticles prepared by wet chemistry with thermal annealing." Journal of nanoscience and nanotechnology 12.9 (2012): 7529-7534.

[429] Goya G. F. Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles // G. F. Goya [et al] // J. Appl. Phys. – 2003. – V. 94, N 5. – P. 3520-3528.

430. Coisson, Marco, et al. "Hysteresis losses and specific absorption rate measurements in magnetic nanoparticles for hyperthermia applications." Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects 1861.6 (2017): 1545-1558.

431. Coïsson, M., et al. "Specific absorption rate determination of magnetic nanoparticles through hyperthermia measurements in non-adiabatic conditions." Journal of Magnetism and Magnetic Materials 415 (2016): 2-7.

432. Hergt, Rudolf, et al. "Physical limits of hyperthermia using magnetite fine particles." IEEE Transactions on magnetics 34.5 (1998): 3745-3754.

433. Khandhar, Amit P., et al. "Enhancing cancer therapeutics using size-optimized magnetic fluid hyperthermia." Journal of applied physics 111.7 (2012): 07B306.

434. Sharifi, Ibrahim, Hooman Shokrollahi, and S. Amiri. "Ferrite-based magnetic nanofluids used in hyperthermia applications." Journal of magnetism and magnetic materials 324.6 (2012): 903-915.

435. Tovstolytkin, A. I., et al. "Nickel-zinc spinel nanoferrites: Magnetic characterization and prospects of the use in self-controlled magnetic

hyperthermia." Journal of Magnetism and Magnetic Materials 473 (2019): 422-427.

436. Naughton, Brian T., and David R. Clarke. "Lattice expansion and saturation magnetization of nickel–zinc ferrite nanoparticles prepared by aqueous precipitation." Journal of the American Ceramic Society 90.11 (2007): 3541-3546.

437. Brünger, Axel T. "Free R value: a novel statistical quantity for assessing the accuracy of crystal structures." Nature 355.6359 (1992): 472-475.

438. Zhou, Bo, et al. "Effect of SiO_2 coating on the magnetic properties of Ni–Zn ferrite." Physica B: Condensed Matter 405.1 (2010): 374-378.

439. George, Mathew, et al. "Finite size effects on the structural and magnetic properties of sol–gel synthesized $NiFe_2O_4$ powders." Journal of Magnetism and Magnetic Materials 302.1 (2006): 190-195.

440. Gao, Pengzhao, et al. "Structural and magnetic properties of $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (x= 0, 0.5 and 1) nanopowders prepared by sol–gel method." Journal of Magnetism and Magnetic Materials 348 (2013): 44-50.

441. Kumar, Aditya, and Sudhakar Subudhi. "Preparation, characteristics, convection and applications of magnetic nanofluids: A review." Heat and Mass Transfer 54.2 (2018): 241-265.

442. Rathore, Deepshikha, Rajnish Kurchania, and R. K. Pandey. "Structural, Magnetic and dielectric properties of $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (x= 0, 0.5 and 1) nanoparticles synthesized by chemical co-precipitation method." Journal of nanoscience and nanotechnology 13.3 (2013): 1812-1819.

443. Arulmurugan, R., et al. "Effect of zinc substitution on Co–Zn and Mn–Zn ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation." Journal of Magnetism and Magnetic Materials 288 (2005): 470-477.

444. Chinnasamy, C. N., et al. "Mixed spinel structure in nanocrystalline $NiFe_2O_4$." Physical Review B 63.18 (2001): 184108.

445. Morr, A. H., and K. Haneda. "Magnetic structure of small $NiFe_2O_4$ particles." Journal of Applied Physics 52.3 (1981): 2496-2498.

446. Daffé, Niéli, et al. "Magnetic anisotropies and cationic distribution in $CoFe_2O_4$ nanoparticles prepared by co-precipitation route: Influence of particle size and stoichiometry." Journal of Magnetism and Magnetic Materials 460 (2018): 243-252.

447. Miyazaki, Terunobu, and Hanmin Jin. The physics of ferromagnetism. Vol. 158. Springer Science & Business Media, 2012.

448. Naughton, Brian T., and David R. Clarke. "Lattice expansion and saturation magnetization of nickel–zinc ferrite nanoparticles prepared by aqueous precipitation." Journal of the American Ceramic Society 90.11 (2007): 3541-3546.

449. Peddis, Davide, et al. "Cationic distribution and spin canting in $CoFe_2O_4$ nanoparticles." Journal of Physics: Condensed Matter 23.42 (2011): 426004.

450. Patade, Supriya R., et al. "Preparation and characterisations of magnetic nanofluid of zinc ferrite for hyperthermia." Nanomaterials and Energy 9.1 (2020): 8-13.

451. Omelyanchik, Alexander, et al. "Magnetocrystalline and Surface Anisotropy in $CoFe_2O_4$ Nanoparticles." Nanomaterials 10.7 (2020): 1288.

452. Coïsson, M., et al. "Specific absorption rate determination of magnetic nanoparticles through hyperthermia measurements in non-adiabatic conditions." Journal of Magnetism and Magnetic Materials 415 (2016): 2-7.

453. De la Presa, P., et al. "Study of heating efficiency as a function of concentration, size, and applied field in γ-Fe_2O_3 nanoparticles." The Journal of Physical Chemistry C 116.48 (2012): 25602-25610.

454. Hervault, Aziliz, and Nguyễn Thị Kim Thanh. "Magnetic nanoparticle-based therapeutic agents for thermo-chemotherapy treatment of cancer." Nanoscale 6.20 (2014): 11553-11573.

455. Shaterabadi, Zhila, Gholamreza Nabiyouni, and Meysam Soleymani. "Physics responsible for heating efficiency and self-controlled temperature rise of magnetic nanoparticles in magnetic hyperthermia therapy." Progress in biophysics and molecular biology 133 (2018): 9-19.

456. Pashley, Richard M., and Marilyn E. Karaman. Applied colloid and surface chemistry. J. Wiley, 2004.

457. Brinker, C. Jeffrey, and George W. Scherer. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. Academic press, 2013.

458. Gunther, Harald, Harold Guenther, and H. Gunther. NMR spectroscopy: an introduction. Chichester: Wiley, 1980.

459. Бутина, Е. А., et al. "Комплексообразование в системах Fe2+, Ca2+, Mg2+-лимонная, янтарная, оксиэтилидендифосфоновая кислоты." Известия высших учебных заведений. Пищевая технология 2 (1992): 52 – 53.

460. Маррел, Дж, С. Кеттл, and Дж Теддер. "Химическая связь." (1980).

461. Sakka, Sumio, and Hiromitsu Kozuka, eds. Handbook of sol-gel science and technology. 1. Sol-gel processing. Vol. 1. Springer Science & Business Media, 2005.

462. Klein, Lisa, Mario Aparicio, and Andrei Jitianu, eds. Handbook of Sol-Gel Science and Technology. Springer International Publishing, 2016.

463. Liu, Guang-Yin, et al. "Facile synthesis of nanocrystalline $Li_4Ti_5O_{12}$ by microemulsion and its application as anode material for Li-ion batteries." Journal of Power Sources 220 (2012): 84-88.

464. Kucheryavy, Pavel, et al. "Superparamagnetic iron oxide nanoparticles with variable size and an iron oxidation state as prospective imaging agents." Langmuir 29.2 (2013): 710-716.

465. Li, Yongcheng, and C-W. Park. "Particle size distribution in the synthesis of nanoparticles using microemulsions." Langmuir 15.4 (1999): 952-956.

466. Liu, Z. L., et al. "Synthesis of magnetite nanoparticles in W/O microemulsion." Journal of Materials Science 39.7 (2004): 2633-2636.

467. Kumar, Promod, and Kashmiri Lal Mittal, eds. Handbook of microemulsion science and technology. CRC press, 1999.

468. Duguet, Etienne, et al. "Magnetic nanoparticles and their applications in medicine." (2006): 157-168.

469. Wang, Shu-Yi, Shujuan Huang, and Diana-Andra Borca-Tasciuc. "Potential sources of errors in measuring and evaluating the specific loss power of magnetic nanoparticles in an alternating magnetic field." IEEE Transactions on magnetics 49.1 (2012): 255-262.

470. Kurti, Nicholas. Selected works of louis neel. CRC Press, 1988.

471. Kalita, V. M., et al. "Mechanisms of AC losses in magnetic fluids based on substituted manganites." Physical Chemistry Chemical Physics 17.27 (2015): 18087-18097.

472. Néel, L. "Influence of thermal fluctuations on the magnetization of ferromagnetic small particles." CR Acad. Sci 228.6 (1949): 664.

473. Carrey, Julian, Boubker Mehdaoui, and Marc Respaud. "Simple models for dynamic hysteresis loops calculation: Application to hyperthermia optimization." arXiv preprint arXiv:1007.2009 (2010).

474. Manh, D. H., et al. "Structural and magnetic study of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ nanoparticles and AC magnetic heating characteristics for hyperthermia applications." Physica B: Condensed Matter 444 (2014): 94-102.

475. Joy, P. A., PS Anil Kumar, and S. K. Date. "The relationship between field-cooled and zero-field-cooled susceptibilities of some ordered magnetic systems." Journal of physics: condensed matter 10.48 (1998): 11049.

476. Liu, Chao, Adam J. Rondinone, and Z. John Zhang. "Synthesis of magnetic spinel ferrite $CoFe_2O_4$ nanoparticles from ferric salt and characterization of the size-

dependent superparamagnetic properties." Pure and applied chemistry 72.1-2 (2000): 37-45.

477. Chen, Qi, and Z. John Zhang. "Size-dependent superparamagnetic properties of $MgFe_2O_4$ spinel ferrite nanocrystallites." Applied physics letters 73.21 (1998): 3156-3158.

478. Schmid, Günter, ed. Nanoparticles: from theory to application. John Wiley & Sons, 2011.

479. Habib, A. H., et al. "Evaluation of iron-cobalt/ferrite core-shell nanoparticles for cancer thermotherapy." Journal of Applied Physics 103.7 (2008): 07A307.

480. Bean, C. P., and I. S. Jacobs. "Magnetic granulometry and super-paramagnetism." Journal of applied Physics 27.12 (1956): 1448-1452.

481. Noh, Seung-hyun, et al. "Nanoscale magnetism control via surface and exchange anisotropy for optimized ferrimagnetic hysteresis." Nano letters 12.7 (2012): 3716-3721.

482. Žvátora, Pavel, et al. "Influence of surface and finite size effects on the structural and magnetic properties of nanocrystalline lanthanum strontium perovskite manganites." Journal of Solid State Chemistry 204 (2013): 373-379.

483. Pankhurst, Q. A., et al. "Progress in applications of magnetic nanoparticles in biomedicine." Journal of Physics D: Applied Physics 42.22 (2009): 224001.

484. O'Grady, Kevin. "Progress in applications of magnetic nanoparticles in biomedicine." Journal of Physics D: Applied Physics 42.22 (2009): 220301.

485. Kalita, V. M., et al. "Interplay between superparamagnetic and blocked behavior in an ensemble of lanthanum–strontium manganite nanoparticles." Physical Chemistry Chemical Physics 19.39 (2017): 27015-27024.

486. Pollert, E., et al. "Core–shell $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ nanoparticles as colloidal mediators for magnetic fluid hyperthermia." Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences 368.1927 (2010): 4389-4405.

487. Hernández, T., et al. "Fe doping in $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ magnetoresistant perovskite." Journal of alloys and compounds 323 (2001): 440-443.

488. Patil, R. M., et al. "Superparamagnetic iron oxide/chitosan core/shells for hyperthermia application: Improved colloidal stability and biocompatibility." Journal of magnetism and magnetic materials 355 (2014): 22-30.

489 Shannon, RD T., and C. Tfc Prewitt. "Effective ionic radii in oxides and fluorides." Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry 25.5 (1969): 925-946.

490. Полек, Т. І., et al. "Кристалографічні, магнітні та магніторезистивні властивості кераміки $La_{0,77}Sr_{0,23}Mn_{1-y}Fe_yO_3$." Металлофизика и новейшие технологии 38 (2016): 479 – 492.

491. Ashcroft, N. W., and A. R. Denton. "Vegard's Law." Phys. Rev. A 43.6 (1991): 3161-3164.

492. Yelenich, O. V., et al. "Magnetic properties and high heating efficiency of $ZnFe_2O_4$ nanoparticles." Materials Chemistry and Physics 146.1-2 (2014): 129-135.

493. Kalita, V. M., et al. "Magnetic properties of La 0.7 Sr 0.3 MnO 3 nanopowders." Low Temperature Physics 34.6 (2008): 436-445.

494. Veverka, M., et al. "Magnetic heating by cobalt ferrite nanoparticles." Nanotechnology 18.34 (2007): 345704.

495. Shlapa, Yulia, et al. "Iron-doped (La, Sr) MnO 3 manganites as promising mediators of self-controlled magnetic nanohyperthermia." Nanoscale research letters 11.1 (2016): 1-8.

496. Shlapa, Yulia, et al. "Effect of Synthesis Temperature on Structure and Magnetic Properties of $(La,Nd)_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ Nanoparticles." Nanoscale research letters 12.1 (2017): 1-7.

497. Flores-Martinez, Nancy, et al. "Giant Exchange-Bias in Polyol-Made $CoFe_2O_4$-CoO Core–Shell Like Nanoparticles." Particle & Particle Systems Characterization 35.11 (2018): 1800290.

498. Mornet, Stéphane, et al. "Controlled growth of silica shell on $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ nanoparticles used as precursors of ferroelectric composites." Chemistry of materials 17.17 (2005): 4530-4536.

499. Горбик, П. П., et al. "Синтеза нанокомпозитів магнетит/гідроксоапатит та дослідження їх властивостей." Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології 6 (2008): 1273–1281.

500. He, Y. T., and S. J. Traina. "Transformation of magnetite to goethite under alkaline pH conditions." Clay minerals 42.1 (2007): 13-19.

501. Sánchez-Bajo, F., and F. L. Cumbrera. "The use of the pseudo-Voigt function in the variance method of X-ray line-broadening analysis." Journal of Applied Crystallography 30.4 (1997): 427-430.

502. López, J. L., et al. "Investigation of the static and dynamic magnetic properties of $CoFe_2O_4$ nanoparticles." Journal of magnetism and magnetic materials 320.14 (2008): e327-e330.

503. Malik, Rakesh, et al. "Mössbauer and magnetic studies in nickel ferrite nanoparticles: effect of size distribution." Journal of Magnetism and Magnetic Materials 322.23 (2010): 3742-3747.

504. Santoyo Salazar, Jaime, et al. "Magnetic iron oxide nanoparticles in 10− 40 nm range: composition in terms of magnetite/maghemite ratio and effect on the magnetic properties." Chemistry of materials 23.6 (2011): 1379-1386.

505. Tang, Huan, et al. "A study of the magnetic properties of cobalt ferrite-coated zinc ferrite particles." Journal of Applied Physics 61.8 (1987): 3886-3888.

506. Mazario, Eva, et al. "Magnetic hyperthermia properties of electrosynthesized cobalt ferrite nanoparticles." The Journal of Physical Chemistry C 117.21 (2013): 11405-11411.

507. De la Presa, P., et al. "Study of heating efficiency as a function of concentration, size, and applied field in γ-Fe_2O_3 nanoparticles." The Journal of Physical Chemistry C 116.48 (2012): 25602-25610.

508. Kovacheva, D., et al. "Synthesis and characterization of magnetic nano-sized Fe_3O_4 and $CoFe_2O_4$." Bulgarian Chemical Communications Proceedings of the III rd National Crystallographic Symposium. Vol. 44. 2012.

509. Maaz, K., et al. "Temperature dependent coercivity and magnetization of nickel ferrite nanoparticles." Journal of Magnetism and Magnetic Materials 322.15 (2010): 2199-2202.

510. López-Ortega, Alberto, et al. "Applications of exchange coupled bi-magnetic hard/soft and soft/hard magnetic core/shell nanoparticles." Physics Reports 553 (2015): 1-32.

511. Joshi, H. H., et al. "Magnetic properties of magnesium-cobalt ferrites synthesized by co-precipitation method." Bulletin of materials science 20.1 (1997): 93-101.

512. Zhang, Qian, et al. "Model driven optimization of magnetic anisotropy of exchange-coupled core–shell ferrite nanoparticles for maximal hysteretic loss." Chemistry of Materials 27.21 (2015): 7380-7387.

513. Zeng, Hao, et al. "Exchange-coupled nanocomposite magnets by nanoparticle self-assembly." Nature 420.6914 (2002): 395-398.

514. Issa, Bashar, et al. "Magnetic nanoparticles: surface effects and properties related to biomedicine applications." International journal of molecular sciences 14.11 (2013): 21266-21305.

515. Solopan, S. O., et al. "Core/shell architecture as an efficient tool to tune DC magnetic parameters and AC losses in spinel ferrite nanoparticles." Journal of Alloys and Compounds 788 (2019): 1203-1210.

516. Vogt, Carmen, et al. "High quality and tuneable silica shell–magnetic core nanoparticles." Journal of nanoparticle research 12.4 (2010): 1137-1147.

517. Stöber, Werner, Arthur Fink, and Ernst Bohn. "Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range." Journal of colloid and interface science 26.1 (1968): 62-69.

518.El-Toni, Ahmed Mohamed, Shu Yin, and Tsugio Sato. "Control of silica shell thickness and microporosity of titania–silica core–shell type nanoparticles to depress the photocatalytic activity of titania." Journal of colloid and interface science 300.1 (2006): 123-130.

519. Lu, An-Hui, E. emsp14L Salabas, and Ferdi Schüth. "Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application." Angewandte Chemie International Edition 46.8 (2007): 1222-1244.

520. Belous, Anatolii G., et al. "The homogeneity range and the microwave dielectric properties of the $BaZn_2Ti_4O_{11}$ ceramics." Journal of the European Ceramic Society 26.16 (2006): 3733-3739.

521. https://www.permabond.com/wp-content/uploads/2016/04/UV630_TDS.pdf

522. Belous, Anatolii, et al. "Magnetically tunable composite ferrite-dielectric microwave elements." Journal of Magnetism and Magnetic Materials 505 (2020): 166691.

523. Kittel, Charles. "Introduction to solid state physics." (1976).

524. Goto, T., et al. "Optical Tamm states in one-dimensional magnetophotonic structures." Physical review letters 101.11 (2008): 113902.

525. Chernovtsev, S. V., D. P. Belozorov, and S. I. Tarapov. "Magnetically controllable 1D magnetophotonic crystal in millimetre wavelength band." Journal of Physics D: Applied Physics 40.2 (2007): 295.

526 Belozorov, D. P., et al. "Temperature curve of magnetization and left-handed properties of $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$." Applied Physics Letters 100.17 (2012): 171104.

527. Belozorov, D. P., et al. "Left-handed properties of manganite-perovskites $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ at various dopant concentrations." AIP Advances 4.3 (2014): 037116.

528. Khodzitsky, M. K., et al. "Negative permittivity and left-handed behavior of doped manganites in millimeter waveband." Applied Physics Letters 97.13 (2010): 131912.

529. Микаэлян, А. Л. "Теория и применение ферритов на сверхвысоких частотах." Л.: Госэнергоиздат (1963): 664.

530. Банков, С. Е. "Анализ и оптимизация СВЧ структур с помощью HFSS/С. Е.. Банков, АА Крушин, ВД Разевич." М. Солон-Пресс (2004).

531. Belous, Anatolii, et al. "Magnetically Controlled Nanocomposite for Microwave Elements." 2019 IEEE 9th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP). IEEE, 2019.

532. Whitaker, Jerry C., ed. The electronics handbook. Crc Press, 1996.

ДОДАТОК А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Khodzitsky M. K. Left-handed behavior of strontium-doped lanthanum manganite in the millimeter waveband /M. K. Khodzitsky, T. V. Kalmykova, S. I. Tarapov, D. P. Belozorov, A. M. Pogorily, A. I. Tovstolytkin, A. G. Belous**, S.A. Solopan** // Applied Physics Letters. – 2009. – V.95. – P.082903.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення структурних досліджень та інтерпретація результатів, підготовка рукопису статті).

2. **Солопан С.О.** Золь-гель синтез плівок системи $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$ та їх властивості **/ С.О. Солопан**, О.І. В'юнов, А.Г. Білоус // Укр. Хім. Журн. – 2010. – Т.76, № 5. – С.17-20.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення та інтерпретація структурних досліджень, дослідження морфології плівок та інтерпретація результатів, підготовка рукопису статті).

3. Khodzitsky M.K. Negative permittivity and left-handed behavior of doped manganites in millimeter wave band / M.K. Khodzitsky, S.I. Tarapov, D.P. Belozorov, A.M. Pogorily, A.I. Tovstolytkin, A.G. Belous, **S.A. Solopan**.// Applied Physics Letters. – 2010. – V.97. – P.131912.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення структурних досліджень та інтерпретація результатів, підготовка рукопису статті).

4. **Солопан С.А.** Особенности создания наноматериалов на основе модифицированных манганитов лантана-стронция для гипертермии опухолей / **С.А. Солопан**, А.Г. Белоус, С.П. Осинский, А.И. Товстолыткин //Наносистемы наноматериалы нанотехнологии. – 2010. Т.8, № 4. – С.775–786.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення та інтерпретація структурних досліджень та дослідження морфології

наночастинок, дослідження ефективності нагріву наночастинок в магнітному полі та інтерпретація результатів, підготовка рукопису статті).

5. **Solopan S.** Nanohyperthermia of malignant tumors. I. Lanthanum-strontium manganite magnetic fluid as potential inducer of tumor hyperthermia /**S. Solopan**, A. Belous, A. Yelenich, L. Bubnovskaya, A. Kovelskaya, A. Podoltsev, I. Kondratenko, S. Osinsky //Experimental Oncology. – 2011. – V.33. – P.130–135.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення структурних та морфологічних досліджень наночастинок, дослідження ефективності нагріву наночастинок в магнітному полі та інтерпретація результатів, підготовка рукопису статті).

6. Bubnovskaya L. Nanohyperthermia of malignant tumors. II. in vivo tumor heating with manganese perovskite nanoparticles/ L. Bubnovskaya, A. Belous, **A. Solopan**, A. Podoltsev, I. Kondratenko, A. Kovelskaya, T. Sergienko, S. Osinsky //Experimental Oncology. – 2012. – V.34. – P.336–339.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, створення магнітних рідин, дослідження ефективності нагріву наночастинок в магнітному полі та інтерпретація результатів, підготовка рукопису статті).

7. Belozorov D. P. Temperature curve of magnetization and left-handed properties of $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$ / D. P. Belozorov, T. V. Kalmykova, S. I. Tarapov, A. M. Pogorily, A. I. Tovstolytkin, A. G. Belous, **S. A. Solopan** //Applied Physics Letters. – 2012. – V.100. – P.171104

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення та інтерпретація структурних досліджень, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

8. Єленіч О.В. Синтез слабоагломерованих наночастинок на основі сполук Fe_3O_4 та $CoFe_2O_4$ з неводних розчинів /О.В. Єленіч, **С.О. Солопан,** Ю.М. Трощенков, А.Г. Білоус // Укр. Хім. Журн. – 2012. – Т.78, №3. – С.11-15.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення та інтерпретація структурних досліджень, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

9. **Солопан С.О.** Особливості синтезу слабкоагломерованих наночастинок Fe_3O_4 з мікроемульсій /**С.О. Солопан,** Є.Д. Фатєєв, А.Г. Білоус // Укр. Хім. Журн. – 2012. – Т.78, №5. – С.3-8.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення та інтерпретація морфологічних досліджень, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

10. **Solopan S.O.** Effect of nanoparticles agglomeration on electrical properties of $La_{1-x}A_xMnO_3$ (A = Sr, Ba) nanopowder and ceramic solid solutions **/S.O. Solopan**, O.I. V'yunov, A.G. Belous, T.I. Polack, A.I. Tovstolytkin //Solid State Sciences. – 2012. – V.14. – P.501–505.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення та інтерпретація морфологічних досліджень, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

11. Yelenich O.V. Polyol synthesis and properties of AFe_2O_4 nanoparticles (A = Mn, Fe, Co, Ni, Zn) with spinel structure /O.V. Yelenich, **S.O. Solopan**, A. G. Belous //Solid State Phenomena. – 2013. – V.200. – P.149-155.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення морфологічних досліджень та інтерпретація результатів, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

12. Yelenich O. V. Synthesis and properties of AFe_2O_4 (A = Mn, Fe, Co, Ni, Zn) nanoparticles produced by deposition from diethylene glycol solution /O. V. Yelenich, **S. O. Solopan**, V. V. Trachevskii, A. G. Belous //Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2013. - V.58, №8. – P.901–905.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення морфологічних досліджень та інтерпретація результатів, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

13. Yelenich O.V. Superparamagnetic behavior and AC-losses in $NiFe_2O_4$ nanoparticles /O.V. Yelenich**,** **S.O. Solopan**, T.V. Kolodiazhnyi, V.V. Dzyublyuk, A.I. Tovstolytkin, A.G. Belous //Solid State Sciences. – 2013. – V.20. – P.115–119.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення структурних та морфологічних досліджень, інтерпретація результатів, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

14. Єленіч О.В. Синтез наночастинок $NiFe_2O_4$ із неводних розчинів та їх властивості / О.В. Єленіч, **С.О. Солопан**, А.Г. Білоус // Укр. Хім. Журн. – 2013. – Т.79, №7. – С.3-8.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення структурних та морфологічних досліджень, інтерпретація результатів, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

15. Yelenich O.V. Magnetic properties and high heating efficiency of $ZnFe_2O_4$ nanoparticles /O.V. Yelenich, **S.O. Solopan**, T.V. Kolodiazhnyi, V.V. Dzyublyuk, A.I. Tovstolytkin A. G. Belous //Materials Chemistry and Physics. – 2014. – V.146. – P.129-135.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення структурних та морфологічних досліджень, інтерпретація результатів, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

16. Bubnovskaya L. Magnetic Fluid Hyperthermia of Rodent Tumors Using Manganese Perovskite Nanoparticles /L. Bubnovskaya, A. Belous, **S. Solopan**, A. Kovelskaya, L. Bovkun, A. Podoltsev, I. Kondtratenko, S. Osinsky //Journal of Nanoparticles. – 2014. – V.2014. (http://dx.doi.org/10.1155/2014/278761)

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення структурних та морфологічних досліджень наночастинок, дослідження ефективності нагріву наночастинок в магнітному полі та інтерпретація результатів, підготовка рукопису статті).

17. Belous A. G. Nanoparticles of spinel and perovskite ferromagnets and prospects for their application in medicine /A. G. Belous, **S. O. Solopan**, O. V. Yelenich, A. I. Tovstolytkin, T. V. Kolodiazhnyi, S. P. Osinsky, L. N. Bubnovskaya //AIP Conference Proceedings. – 2014. – V.1627. – P.13. (http://dx.doi.org/10.1063/1.4901650)

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення структурних та морфологічних досліджень наночастинок, дослідження ефективності нагріву наночастинок в магнітному полі та інтерпретація результатів, підготовка рукопису статті).

18. **Солопан С.А.** Влияние особенностей синтеза наночастиц (La,Sr)MnO_3 на их свойства /**С.А. Солопан,** А.В. Еленич, А.И. Товстолыткин, А.Г. Белоус // Наносистемы наноматериалы нанотехнологии. – 2014. – Т.12, №1. – С.189–198.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення структурних та морфологічних досліджень наночастинок, дослідження ефективності нагріву наночастинок в магнітному полі та інтерпретація результатів, підготовка рукопису статті).

19. Belozorov D. P. Left-handed properties of manganite-perovskites $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ at various dopant concentrations /D. P. Belozorov, A. A. Girich, S. I. Tarapov, A. M. Pogorily, A. I. Tovstolytkin, A. G. Belous, **S. A. Solopan** // AIP Advances. – 2014. V.4. –P.037116. (http://dx.doi.org/10.1063/1.4869310)

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення та інтерпретація структурних досліджень, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

20. Полек Т. І. Структурні, електричні та магнеторезистивні властивості заміщених стронцієм манганітів лантану /Т. І. Полек, О. І. Товстолиткін, **С. О. Солопан**, А. Г. Білоус, С. В. Недух, С. І. Тарапов //Металлофиз. новейшие технол. – 2015. – Т.37, №10. – С.1395—1404.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення структурних досліджень, інтерпретація результатів, участь в обговоренні одержаних результатів).

21. Belous A.G. Properties and potential applications of ferromagnetic nanostructures in medicine and microwave engineering /A.G. Belous, E.D. Solovyova, **S.O. Solopan**, O.V. Yelenich, L.N. Bubnovskaya, S.P. Osinsky //Solid State Phenomena. – 2015. – V.230. – P.95-100.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення структурних та морфологічних досліджень наночастинок, дослідження ефективності нагріву наночастинок в магнітному полі та інтерпретація результатів, підготовка рукопису статті).

22. Yelenich O.V. Synthesis of iron oxide nanoparticles by different methods and study of their properties /O.V. Yelenich, **S.O. Solopan**, T.V. Kolodiazhnyi, J.M. Greneche, A.G. Belous //Solid State Phenomena. – 2015. – V.230. – P.108-113.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення та інтерпретація структурних досліджень, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

23. Tovstolytkin A.I. Quasistatic magnetic properties and dynamic hysteretic losses in (La,Sr)MnO_3 nanoparticles fabricated by different technological routes /A.I. Tovstolytkin, **S.O. Solopan**, V.M. Kalita, S.M. Ryabchenko, A.G. Belous //Solid State Phenomena. – 2015. – V.230. – P.101-107.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення морфологічних досліджень наночастинок, дослідження ефективності нагріву наночастинок в магнітному полі та інтерпретація результатів, участь в обговоренні одержаних результатів).

24. Yelenich O. Magnetic properties and AC losses in AFe_2O_4 (A = Mn, Co, Ni, Zn) nanoparticles synthesized from nonaqueous solution /O. Yelenich, **S. Solopan**, T. Kolodiazhnyi, Y. Tykhonenko, A. Tovstolytkin, A. Belous //Journal of Chemistry. – 2015. – V.2015. – Article ID 532198. (http://dx.doi.org/10.1155/2015/532198)

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення структурних та морфологічних досліджень наночастинок, дослідження ефективності нагріву наночастинок в магнітному полі та інтерпретація результатів, участь в обговоренні одержаних результатів).

25. Kalita V.M. Mechanisms of AC losses in magnetic fluids based on substituted manganites /V. M. Kalita, A. I. Tovstolytkin, S. M. Ryabchenko, O. V. Yelenich, **S. O. Solopan,** A. G. Belous //Phys. Chem. Chem. Phys. – 2015. – V.17. – P.18087 – 18097.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення морфологічних досліджень наночастинок, дослідження ефективності нагріву наночастинок в магнітному полі та інтерпретація результатів, участь в обговоренні одержаних результатів).

26. Yelenich O.V. Synthesis and properties MFe_2O_4 (M = Fe, Co) nanoparticles and core-shell structures /O.V. Yelenich, **S.O. Solopan**, J.M. Greneche, A.G. Belous //Solid State Sciences. – 2015. – V.46. – P.19-26.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення та інтерпретація структурних досліджень, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

27. Zavislyak I.V. Dielectric-ferrite film heterostructures for magnetic field controlledresonance microwave components / I.V. Zavislyak, M.A. Popov, E.D. Solovyova, **S.A. Solopan**, A.G. Belous // Materials Science and Engineering B. – 2015. V.197. – P.36–42.

(Особистий внесок здобувача: синтез плівок, проведення та інтерпретація структурних досліджень, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

28. Шлапа Ю. Ю. Органо-неорганічні композиційні структури типу ядро-оболонка на основі феромагнітних наночастинок манганіту $(La,Sr)MnO_3$/ Ю. Ю. Шлапа, **С. О. Солопан**, Є. В. Одинець, А. Г. Білоус // Укр. Хім. Журн. – 2015. – Т. 81, №3. – С. 99 – 103.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків типу ядро-оболонка, проведення та інтерпретація мікроструктурних досліджень, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

29. Shlapa Y. Iron doped $(La,Sr)MnO_3$ manganites as promising mediators of self-controlled magnetic nanohyperthermia / Y. Shlapa, M. Kulyk, V. Kalita, T. Polek, A. Tovstolytkin, J.-M. Greneche, **S. Solopan,** A. Belous // Nanoscale Research Letters. – 2016. – V. 11. – P. 24.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення та інтерпретація структурних досліджень та дослідження морфології

наночастинок, дослідження ефективності нагріву наночастинок в магнітному полі та інтерпретація результатів, підготовка рукопису статті).

30. Полек Т.І. Кристалографічні, магнітні та магнеторезистивні властивості кераміки $La_{0,77}Sr_{0,23}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ / Т.І. Полек, О.І. Товстолиткін, М.М. Кулик, Ю. Ю. Шлапа, **С. О. Солопан,** А. Г. Білоус // Металофізика та новітні технології. – 2016. – Т. 38, №4. – С. 479 – 492.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення та інтерпретація структурних досліджень, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

31. Nagornyi V. Structure of water-based magnetic liquids by small-angle X-Ray scattering /. Nagornyi, V.I. Petrenko, M.V. Avdeev, **S.O. Solopan**, O.V. Elenich, A.G. Belous, A.A. Veligzhanin, A.Yu. gruzinov, Ya.V. Zubavichus, L.A. Bulavin //Romanian Journal of Physics. – 2016. – V.61, №3-4. – P.483–490.

(Особистий внесок здобувача: синтез наночастинок, виготовлення магнітних рідин, участь в обговоренні одержаних результатів, підготовка рукопису статті).

32. Shlapa Y. Synthesis of ferromagnetic $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ nanoparticles by precipitation from diethylene glycol solution and their properties / Y. Shlapa, **S. Solopan**, O. Yelenich, V. Trachevskii, A. Belous // Journal of Advanced Ceramics. – 2016. – V. 5. – P. 197 – 203.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення та інтерпретація структурних досліджень та дослідження морфології наночастинок, дослідження ефективності нагріву наночастинок в магнітному полі та інтерпретація результатів, підготовка рукопису статті).

33. Белоус А.Г. Синтез и свойства ферромагнитных наноструктур, и их возможное применение в медицине и СВЧ технике / А.Г. Белоус, **С.А. Солопан**, А.В. Еленич, Ю.Ю. Шлапа, С.П. Осинский, Л.Н. Бубновская, Л. В. Бовкун // Монография «Фундаментальные проблемы создания новых веществ и материалов химического производства». – Киев: Академпериодика, 2016. – С. 91 – 101.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення та інтерпретація структурних досліджень та дослідження морфології наночастинок, дослідження ефективності нагріву наночастинок в магнітному полі, участь у обговоренні результатів).

34. Shlapa Yu. Lanthanum-strontium manganites for magnetic nanohyperthermia: fine tuning of parameters by substitutions in the lanthanum sublattice / Yu. Shlapa, **S. Solopan**, A. Bodnaruk, M. Kulyk, V. Kalita, Yu. Tykhonenko-Polishchuk, A. Tovstolytkin, V. Zinchenko, A. Belous // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – V. 702. – P. 31 – 37.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення та інтерпретація структурних досліджень та дослідження морфології наночастинок, дослідження ефективності нагріву наночастинок в магнітному полі та інтерпретація результатів, підготовка рукопису статті).

35. Shlapa Yu. Effect of synthesis temperature on structure and magnetic properties of $(La,Nd)_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ nanoparticles / Yu. Shlapa, **S. Solopan**, A. Bodnaruk, M. Kulyk, V. Kalita, Yu. Tykhonenko-Polishchuk, A. Tovstolytkin, A. Belous // Nanoscale Research Letters. – 2017. – V. 12. – P.100.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення та інтерпретація структурних досліджень та дослідження морфології наночастинок, дослідження ефективності нагріву наночастинок в магнітному полі та інтерпретація результатів, підготовка рукопису статті).

36. Kalita V. M. Interplay between superparamagnetic and blocked behavior in an ensemble of lanthanum–strontium manganite nanoparticles /V. M. Kalita, D. M. Polishchuk, D. G. Kovalchuk, A. V. Bodnaruk, **S. O. Solopan**, A. I. Tovstolytkin, S. M. Ryabchenko and A. G. //Phys. Chem. Chem. Phys. – 2017. – V.19. – P.27015 – 27024.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, інтерпретація структурних досліджень та дослідження морфології наночастинок, дослідження ефективності нагріву наночастинок в магнітному полі, участь у обговоренні результатів).

37. Shydlovska O. Synthesis and comparative characteristics of biological activities of (La,Sr)MnO_3 and Fe_3O_4 nanoparticles /O. Shydlovska, N. Zholobak, S. Dybkova, S. Osinsky, L. Bubnovskaya, O. Yelenich, **S. Solopan**, A. Belous // European Journal of Nanomedicine. – 2017. – V.9. – P.33-43.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, одержання магнітних рідин, дослідження морфології наночастинок, дослідження ефективності нагріву магнітних рідин в змінному магнітному полі, участь у обговоренні результатів).

38. Nagornyi A.V. Structural aspects of magnetic fluid stabilization in aqueous agarose solutions. / A.V. Nagornyi, V. I. Petrenko, M. V. Avdeev, O. V. Yelenich, **S. O. Solopan**, A. G. Belous, A. Yu. Gruzinov, O. I. Ivankov, L. A. Bulavin //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – V.431. – P.16-19.

(Особистий внесок здобувача: синтез наночастинок, виготовлення магнітних рідин, дослідження морфології наночастинок, участь у обговоренні результатів).

39. Білоус А.Г. Нанорозмірні оксидні магнетики: синтез, властивості, застосування / А.Г. Білоус, О. І. Товстолиткін, **С. О. Солопан**, Ю. Ю. Шлапа, О. П. Федорчук // Укр. Хім. Журн. – 2017. – Т. 83, №7. – С. 3 – 24.

(Особистий внесок здобувача: синтез наночастинок зі структурою перовськіту, проведення та інтерпретація структурних досліджень та дослідження морфології наночастинок, дослідження ефективності нагріву наночастинок в магнітному полі та інтерпретація результатів, участь в обговоренні результатів).

40. Shlapa Yu. Effect of synthesis method of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ nanoparticles on their properties / Yu. Shlapa, **S. Solopan**, A. Belous // Nanoscale Research Letters. – 2018. – V. 13. – P.13.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення та інтерпретація структурних досліджень та дослідження морфології наночастинок, дослідження ефективності нагріву наночастинок в магнітному полі та інтерпретація результатів, підготовка рукопису статті).

41. Polishchuk D. Profound interfacial effects in $CoFe_2O_4/Fe_3O_4$ and $Fe_3O_4/CoFe_2O_4$ core/shell nanoparticles/ D. Polishchuk, N. Nedelko, **S. Solopan**, A. Ślawska-Waniewska, V. Zamorskyi, A. Tovstolytkin, A. Belous //Nanoscale Research Letters. – 2018. V.13. – P.67. (http://dx.doi.org/10.1186/s11671-018-2481-x)

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення та інтерпретація структурних досліджень та дослідження морфології наночастинок, підготовка рукопису статті).

42. Belous A. Synthesis, properties and applications of some magnetic oxide based nanoparticles and films / A. Belous, A. Tovstolytkin, **S. Solopan,** Yu. Shlapa, O. Fedorchuk //Acta Physica Polonica A. – 2018. – V.133. – P.1006-1012.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення та інтерпретація структурних досліджень та дослідження морфології наночастинок, підготовка рукопису статті).

43. Shlapa Yu.Yu. Magnetothermic Effect in Core/Shell Nanocomposite $(La,Sr)MnO_3/SiO_2$ /Shlapa, Yu Yu; **Solopan S.A.** Belous, AG; //Theoretical and Experimental Chemistry. – 2018. – V.54. – P.92-98.

(Особистий внесок здобувача: синтез нанокомпозитів, дослідження структури та морфології наночастинок, підготовка рукопису статті).

44. Nagornyi A.V. Structural aspects of $Fe_3O_4/CoFe_2O_4$ magnetic nanoparticles according to X-Ray and neutron scattering / Nagornyi A.V., Avdeev M.V., Yelenich O.V., **Solopan S.O.**, Belous A.G., Shulenina A.V., Turchenko V.A., Soloviov D.V., Bulavin L.A., Aksenov V.L. //Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2018. – V.12. – P.737-743.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, виготовлення магнітних рідин, дослідження морфології наночастинок, участь в обговоренні результатів).

45. Popov M.A. Microwave composite structures on the base of nickel-zinc ferrite $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ nanoparticles in the photopolymer matrix / M.A. Popov, O.P. Fedorchuk, **S.O. Solopan,** I.V. Zavislyak, A.G. Belous//Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. – V.469. – P.398-404.

(Особистий внесок здобувача: синтез наночастинок, синтез композиційних структур, дослідження морфології наночастинок, проведення та інтерпретація структурних досліджень, участь в обговоренні результатів).

46. Tovstolytkin A.I. Nickel-zinc spinel nanoferrites: Magnetic characterization and prospects of the use in self-controlled magnetic hyperthermia / A.I. Tovstolytkin, Kulyk, V.M. Kalita, S.M. Ryabchenko, V.O. Zamorskyi, O.P. Fedorchuk, **S.O. Solopan,** A.G. Belous//Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. – V.473. – P.422-427.

(Особистий внесок здобувача: синтез наночастинок, проведення структурних та морфологічних досліджень, підготовка рукопису статті).

47. Bereznyak E.G. Binding parameters of magnetite nanoparticles interaction with anticancer drug doxorubicin /E.G. Bereznyak, E.V. Dukhopelnikov, D.A. Pesina, N.A. Gladkovskaya, A.S. Vakula, T.D. Kalmykova, S.I. Tarapov, S.D. Polozov, N.V. Krasnoselsky, A.G. Belous, **S.A. Solopan** //BioNanoScience. – 2019. – V.9. – P.406-413.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення та інтерпретація структурних морфологічних досліджень наночастинок, підготовка рукопису статті).

48. **Solopan S.O.** Core/shell architecture as an efficient tool to tune DC magnetic parameters and AC losses in spinel ferrite nanoparticles / **S.O. Solopan,** N. Nedelko, S. Lewińska, A. Ślawska-Waniewska, V.O. Zamorskyi, A.I. Tovstolytkin, A.G. Belous //Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V.788. – P.1203-1210.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення рентгеноструктурних досліджень та дослідження морфології наночастинок, дослідження ефективності нагріву наночастинок в магнітному полі, підготовка рукопису статті).

49. Bodnaruk A.V. Critical behavior of ensembles of superparamagnetic nanoparticles with dispersions of magnetic parameters / A.V. Bodnaruk, V.M. Kalita, M.M. Kulyk, S.M. Ryabchenko, A.I. Tovstolytkin, S.O. Solopan, A.G. Belous //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2019. – V.31. – P.375801.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення та інтерпретація структурних досліджень, дослідження ефективності нагріву наночастинок в магнітному полі, участь в обговоренні результатів).

50. Федорчук О.П. Синтез нанорозмірних магнітних матеріалів на базі оксидних систем і створення невзаємних композиційних елементів на їх основі / О.П. Федорчук, **С.О. Солопан,** М.О. Попов, І.В. Зависляк, А.Г. Білоус // Укр. Хім. Журн. – 2019. – Т. 85, №7. – С. 16-23.

(Особистий внесок здобувача: синтез наночастинок, синтез композиційних структур, проведення рентгеноструктурних досліджень, підготовка рукопису статті).

51. Tovstolytkin A.I. Unusual magnetic and calorimetric properties of lanthanum-strontium manganite nanoparticles / A.I. Tovstolytkin, Ya.M. Lytvynenko, A.V. Bodnaruk, O.V. Bondar, V.M. Kalita, S.M. Ryabchenko, Yu.Yu. Shlapa, **S.O. Solopan**, A.G. Belous //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2020. – V.498. – P.166088.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення та інтерпретація структурних досліджень, дослідження ефективності нагріву наночастинок в магнітному полі, участь в обговоренні результатів).

52. Shlapa Yu. Nanoparticles of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($0.23 \leq x \leq 0.25$) manganite: features of synthesis and crystallochemical properties / Yu. Shlapa, **S. Solopan,** A. Belous //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2020. – V.510. – P.166902.

(Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення та інтерпретація рентгеноструктурних досліджень, та морфології наночастинок, участь в обговоренні результатів).

53. Belous A. Magnetically tunable composite ferrite-dielectric microwave elements / A. Belous, O. Fedorchuk, **S. Solopan**, M. Popov, I. Zavislyak //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2020. – V.505. – P.166691.

(Особистий внесок здобувача: синтез наночастинок, синтез композиційних структур, проведення рентгеноструктурних досліджень, підготовка рукопису статті).

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертаційної роботи дисертантом:

1. **Солопан С.О.** Особливості золь-гель синтезу нанорозмірних частинок твердих розчинів заміщених манганітів лантану та модифікація їх поверхні оксидом кремнію /**С.О. Солопан**, А.Г. Білоус, // Конференція «Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро - та наноструктур» ФММН-2010. – Харків, Україна. –2010. – С.72-75.

2. **Солопан С.О.** Особливості золь-гель синтезу нанорозмірних оксидних сполук та їх властивості /**С.О. Солопан**, С.Д. Кобилянська, К.Д. Соловйова //І Міжнародна конференція молодих вчених ССТ-2010. – Львів, Україна. – 25-27 листопада, 2010. – С.174-175.

3. Фатєєв Є.Д. Синтез неагломерованих нанорозмірних частинок $(La,Sr)MnO_3$ з мікроемульсій / Є.Д. Фатєєв, **С.О. Солопан** //XIII наукової конференції "Львівські хімічні читання – 2011" м. Львів, Україна. – 2011. 28.05-01.06 – С. Н79.

4. **Солопан С.О.** Особливості синтезу неагломерованих феромагнітних нанорозмірних частинок AFe_2O_4 (A = Mn, Fe, Co) та (La,Sr)MnO3 з неводних середовищ / **С.О. Солопан**, О.В. Єленіч, А.Г. Білоус //XVIII Українська конференція з неорганічної хімії. – Харків, Україна. – 2011. 27.06-01.07 – С.45.

5. **Солопан С.О.** Дослідження особливостей методів модифікації поверхні твердого розчину $(La,Sr)MnO_3$ оксидом кремнію / **С.О. Солопан**, Н.І. Ручко //XVIII Українська конференція з неорганічної хімії. – Харків, Україна. – 2011. 27.06-01.07 – С.198.

6. Yelenich O.V. Synthesis and properties of AFe_2O_4 (A=Mn, Fe, Co, Ni, Zn) – based nanoparticles coprecipitated from nonaqueous solutions /O.V. Yelenich, **S.O. Solopan**, A.I. Tovstolytkin. // International conference Oxide Materials for Electronic Engineering "OMEE-2012" – Lviv, Ukraine. – September 3-7. – 2012. – P.71-72.

7. Білоус А.Г. Синтез, структура, властивості core/shell наноструктур на основі манганітів зі структурою перовськіту /А.Г. Білоус, **С.О. Солопан**, О.В. Єленіч // Наукова звітна сесія «Фундаментальні проблеми створення нових

речовин і матеріалів хімічного виробництва» – Київ, Україна. – 20 грудня. – 2012. – С.26-27.

8. **Солопан С.О.** Вплив особливостей синтезу наночастинок манганітів лантану стронцію (La,Sr)MnO_3 на їх властивості /**С.О. Солопан**, О.В. Єленіч, О.І. Товстолиткін, А.Г. Білоус //IV Международная научная конференция «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии» НАНСИС-2013. – Киев, Украина. –2013. – С.177.

9. Білоус А.Г. Синтез, структурні особливості і властивості феромагнітних core/shell наноструктур на основі сполук зі структурою шпінелі /А.Г. Білоус, **С.О. Солопан**, О.В. Єленіч // Наукова звітна сесія «Фундаментальні проблеми створення нових речовин і матеріалів хімічного виробництва» – Київ, Україна. – 12 грудня. – 2013. – С.26-27.

10. **Solopan S.** Influence of synthesis conditions on the properties of nanoparticles and core/shell structures based on Fe_3O_4 **/S. Solopan**, O. Yelenich, T. Kolodiazhnyi, J. Greneche, A. Belous // International conference Oxide Materials for Electronic Engineering “OMEE-2014” – Lviv, Ukraine. – May 26-30. – 2014. – P.83-84.

11. **Солопан С.О.** Синтез нанорозмірних частинок феромагнітних та літій провідних матеріалів з обернених мікроемульсій / **С.О. Солопан**, О.В. Єленіч, С.Д. Кобилянська, А.Г. Білоус //XIX Українська конференція з неорганічної хімії. – Одеса, Україна. – 2014. 7-11 вересня. – С.184.

12. Білоус А. Г., Синтез і властивості феромагнітних наночастинок на основі AFe_2O_4 (A – Mn, Fe, Co, Ni, Zn) із структурою шпінелі і їх можливе використання в медицині і НВЧ-техніці / А.Г. Білоус, **С.О. Солопан**, О.В. Єленіч, Ю.Ю. Шлапа, К.Д. Соловйова//Наукова звітна сесія «Фундаментальні проблеми створення нових речовин і матеріалів хімічного виробництва» – Київ, Україна. – 10 грудня. – 2015. – С.54-55.

13. **Solopan S.O.** Microwave ferromagnetic materials with spinel structure: influence on properties of synthesis features / **S.O. Solopan**, A.A. Skorokhod, O.P.

Fedorchuk //XVI International conference on physics and technology of thin films and nanosystems – Ivano-Frankivsk, Ukraine. – May 15-20. – 2017. – P.355.

14. **Солопан С.О.** Синтез та властивості феромагнітних наночастинок і core/shell сполук на їх основі / **С.О. Солопан,** Ю.Ю. Шлапа, А.Г. Білоус //XX Українська конференція з неорганічної хімії. – Дніпро, Україна. – 2018. – P.84.

15. **Solopan S.** Core/shell architecture as an efficient tool to tune DC magnetic parameters and AC losses in spinel ferrite nanoparticles spectra / **S. Solopan**, N. Nedelko, S. Lewinska, A. Ślawska-Waniewska, V. Zamorskyi, A. Tovstolytkin, A. Belous //6th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2018. – Kiev, Ukraine. – 2018. – P.389.

Опубліковані праці, в яких додатково відображено результати проведених досліджень:

1. Пат. на корисну модель 80013, МПК A61N 2/08 (2006.01) Спосіб наногіпертермії злоякісних пухлин. Осинський С.П., Білоус А.Г., Бубновська Л.М., Ковельска А.В., **Солопан С.О.**, Єленіч О.В., Подольцев О.Д., Кондратенко І.П. Заявл. 21.11.2012; Опубл. 13.05.2013, бюл. № 9

2. Пат. на корисну модель 123709, МПК H01M 6/50 (2006.01), H01M 6/52 (2006.01), H01F 1/10 (2006.01), H01F 1/34 (2006.01). Метод синтезу нікель-марганець-цинкових НВЧ феритів зі структурою шпінелі. Білоус А.Г., **Солопан С.О.**, Ступін Ю.Д., Хоменко Б.С., Коваленко Л.Л., Федорчук О.П. Заявл. 24.07.2017; Опубл. 12.03.2018; бюл. № 5.

3. Пат. на корисну модель 123708, МПК (2018.01), C01F 11/02 (2006.01), C01F 17/00, C01G 45/02 (2006.01), B82B 1/00. Метод синтезу наночастинок $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ осадженням із обернених мікроемульсій. Білоус А. Г., Шлапа Ю. Ю., **Солопан С. О.,** Хоменко Б. С. Заявл. 24.07.2017; Опубл. 12.03.2018, бюл. №5.