

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

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

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

02.00.01 – неорганічна хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

Київ – 2021

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України

Науковий консультант: доктор хімічних наук, професор, академік НАН України
Білоус Анатолій Григорович,
Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, завідувач відділу хімії твердого тіла

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор, член-кореспондент НАН України
Слободяник Микола Семенович,
Київський національний університет ім. Тараса Шевченка МОН України, завідувач кафедри неорганічної хімії;

доктор хімічних наук, старший науковий співробітник,
Кириллов Святослав Олександрович,
Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України, директор;

доктор хімічних наук, старший дослідник,
Колотілов Сергій Володимирович,
Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, в.о. заступника директора з наукової роботи.

Захист відбудеться «25» березня 2021 р. о 10⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.218.01 в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського Національної академії наук України за адресою: 03142, Київ-142, просп. Палладіна, 32/34, конференц зал.

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського Національної академії наук України за адресою: 03142, Київ-142, просп. Палладіна, 32/34, або на сайті Інституту за посиланням <http://www.ionc.kiev.ua>

Автореферат розісланий «22» лютого 2021 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
к.х.н.



Г. Г. Яремчук

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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 А – 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 $\text{tg}\delta \leq 10^{-3}$ 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 слабоагломерованих 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 ($\sim 585^\circ\text{C}$), 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 $43 - 45^\circ\text{C}$, необхідною для магнітної гіпертермії, що дозволить уникнути перегріву здорових тканин. Особливий інтерес в цьому напрямку представляють саме гетерозаміщені манганіти лантану $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ (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 широкозонних 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 $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ 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 задачі 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 виявлення 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 ($\text{A} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) одержаних різними методами (осадженням з розчину діетиленгліколю, осадженням з обернених мікроемульсій з використанням різних поверхнево-активних речовин (Triton X – 100, Brij-35, СТАВ), 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 $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ одержаних різними методами (осадженням з розчину діетиленгліколю, осадженням з обернених мікроемульсій з використанням різних поверхнево-активних речовин (Triton X – 100, Brij-35, СТАВ), 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 $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ шляхом часткового заміщення в катіонних підгратках (йонів Mn на Fe та йонів 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 ($\text{A} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) та перовськіту $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, $[\text{La}_{0.7-x}\text{Ln}_x]\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($\text{Ln} - \text{Nd}, \text{Sm}$), $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$; 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 виявлення можливості їх використання в медицині та НВЧ техніці.

Методи дослідження. Методами хімічного аналізу (комплексометричне 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 (ТЕМ, 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 наведеному 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-активних речовин Triton X-100, Brij-35, СТАВ) на властивості синтезованих наночастинок. Виявлено, що наночастинки, синтезовані кріохімічним методом мають значно вищі температури блокування в порівнянні з наночастинок 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 $\geq 800^\circ C$ при цьому частинки залишаються слабкоагломерованих, проявляють суперпарамагнітні властивості та ефективно нагріваються при дії на них змінного магнітного поля до заданих температур ($43-45^\circ C$).

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 ($43-45^\circ C$) 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 агрегацію між наночастинок та розміри наночастинок.

На основі синтезованих наночастинок $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ 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 $(\text{BaTi}_4\text{O}_9\text{-ZnO})$ та феромагнітної плівки на основі наночастинок нікель-цинкових феритів $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 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 ($\text{SLP} \sim 33,8 \text{ Вт/г}$), а також є нетоксичними та біосумісними 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 ($43 - 45^\circ\text{C}$) 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 опробованні 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 проходять 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., Товстоліткіним 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., Зависяка 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); I 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. Харків, 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 Українська конференція по неорганічній хімії (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 найменувань). Загальний обсяг роботи становить 373 сторінки, що містять 35 таблиць та 148 рисунків.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** висвітлено загальну характеристику роботи, детально обґрунтовано актуальність теми, показано зв'язок роботи з науковими програмами і темами установи в якій вона була виконана, сформульовано мету та основні задачі дослідження, наведена наукова новизна та практичне значення отриманих результатів. Відображено особистий внесок здобувача, наведено інформацію щодо апробації та публікацій результатів отриманих в роботі, наведено структуру та обсяг роботи.

У **першому розділі** проведений аналіз літературних даних за темою дисертаційної роботи. Розглянуто вплив структурних та розмірних факторів на фізико-хімічні властивості феромагнітних матеріалів. Показано, що значний науковий і практичний інтерес представляють наночастинки із структурами шпінелі (AFe_2O_4 , $\text{A} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$) та перовськіту ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$).

На основі аналізу літературних даних показано, що однією з важливих характеристик матеріалів є можливість контролювати значення температури Кюрі та суперпарамагнітні властивості матеріалів. Причина такого інтересу, перш за все, пов'язана з дослідженнями можливості застосування магнітних наночастинок в медицині (магнітні гіпертермія) та є однією з вимог для їх використання.

Розглянуті відомі методи синтезу слабкоагломерованих наночастинок феромагнітних матеріалів та їх недоліки. Наведено обґрунтування розробки методів синтезу нанорозмірних слабкоагломерованих частинок феритів як зі структурою шпінелі, так і структурою перовськіту. Показано шляхи покращення фізико-хімічних характеристик за рахунок створення core/shell структур. Наведено основні області можливого практичного застосування наночастинок феромагнітних матеріалів: 1) в

медицині – гіпертермія, доставка ліків, діагностика та 2) в НВЧ техніці – магнітокеровані резонансні елементи, феритові вентиля, лівосторонні матеріали (композиційні структури, в яких одночасно проявляються від’ємні значення магнітної та діелектричної проникності).

Грунтуючись на проведеному аналізі літературних джерел, сформульовані основні завдання, які вирішувались в процесі виконання дисертаційної роботи, спрямовані на 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 виявлення можливості використання синтезованих магнітних наносистем в медицині та НВЧ техніці.

У **другому розділі** описано вихідні реагенти, систематизовано експериментальні підходи, які були використані для одержання результатів дисертаційної роботи. Наведені методики хімічного аналізу та фізико-хімічних досліджень і обробки експериментальних даних та алгоритми розрахунків. Описано методики синтезу наночастинок різними методами (осадженням з розчину діетиленгліколю, осадженням з обернених мікроемульсій, кріохімічним методом та золь-гель методом), методики одержання core/shell структур. Також наведено основні методи дослідження синтезованих магнітних наночастинок та core/shell структур на їх основі: хімічний аналіз, рентгенівський дифракційний (РФА) та термічний аналіз (ДТА), ядерний магнітний резонанс (ЯМР), ІЧ- та Мессбауерівська спектроскопія, електронна мікроскопія (ТЕМ), магнітні вимірювання, надвисокочастотні дослідження властивостей та дослідження нагріву магнітних наночастинок при дії змінного магнітного поля (вимірювання SLP).

Третій розділ дисертації присвячений синтезу слабкоагломерованих наночастинок, сполук зі структурою шпінелі AFe_2O_4 ($\text{A} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$), різними методами та дослідженню їх властивостей.

На першому етапі роботи було проведено дослідження процесів комплексоутворення, які протікають при синтезі наночастинок AFe_2O_4 з розчину діетиленгліколю (DEG), в надії що використання саме цього методу та відповідного органічного розчинника дозволить ізолювати частинки в процесі синтезу та запобігти їх агломерації.

За допомогою ряду досліджень (ЯМР, ІЧ спектроскопія, РФА, ДТА) встановлено хімічні процеси, які відбуваються під час синтезу, та показано, що цей метод дозволяє одержати кристалічні однофазні нанорозмірні частинки в процесі синтезу (рис. 1, 2). Проведено рентгенівські та мікроструктурні дослідження, які показали, що синтезовані частинки є нанорозмірні (2 – 8 нм), однодоменні, слабкоагломеровані та характеризуються вузьким розподілом за розмірами.

Дослідження магнітних властивостей синтезованих наночастинок показали, що такі частинки характеризуються малими значеннями коерцитивної сили, при цьому криві залежностей намагніченості від величини магнітного поля описуються функцією Ланжевена, що вказує на їх суперпарамагнітні властивості. Також встановлено, що при дії на такі частинки зовнішнього змінного магнітного поля, вони

характеризуються малими значеннями питомих втрат енергії, які є недостатніми для їх використання в медицині, зокрема в магнітній гіпертермії.

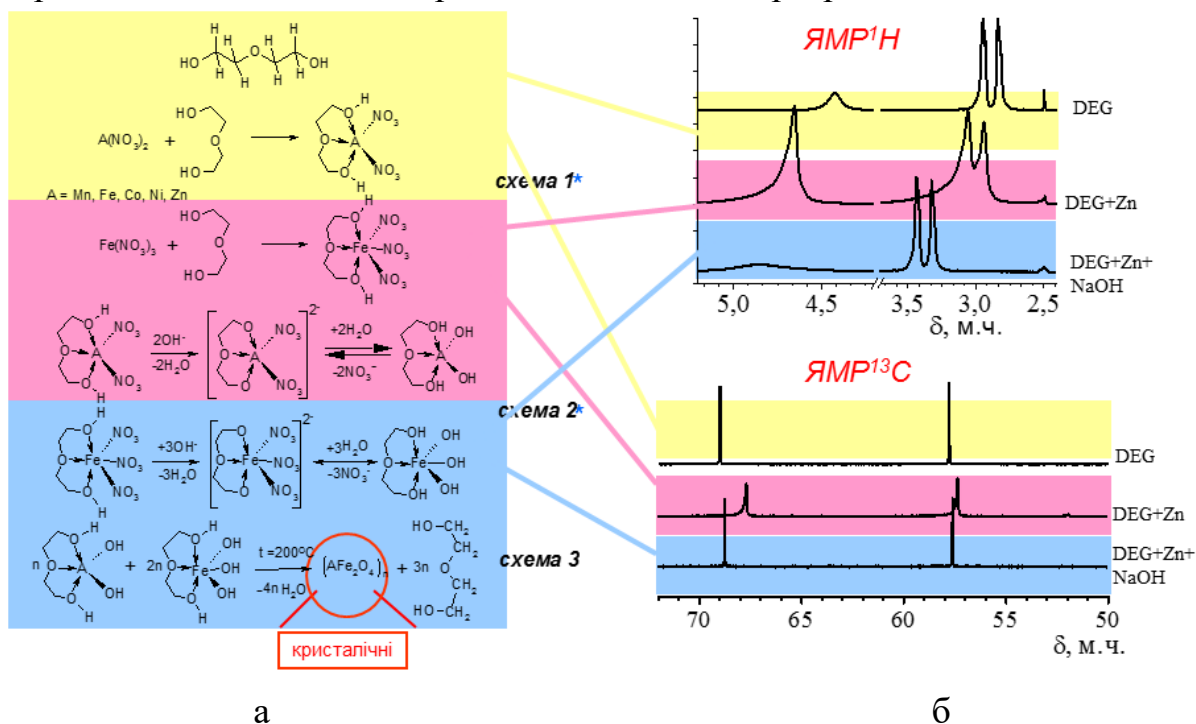


Рисунок 1 – Схеми перебігу реакцій (а) та ЯМР спектри (б) сполук при синтезі наночастинок феритів AFe_2O_4 ($A = Fe, Mn, Co, Ni, Zn$)

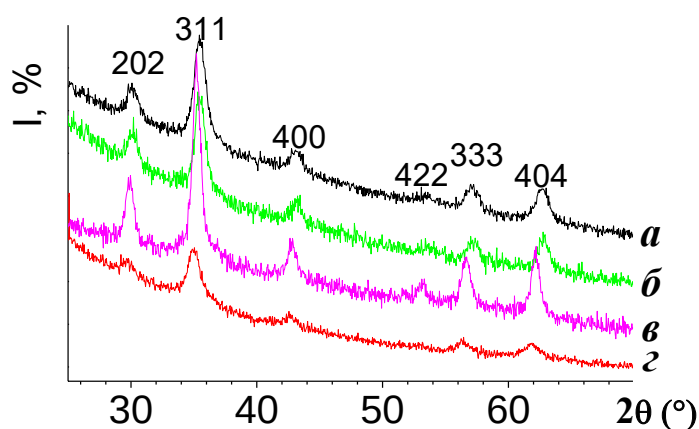


Рисунок 2 – Рентгенограми наночастинок: (а) – $MnFe_2O_4$; (б) – Fe_3O_4 ; (с) – $CoFe_2O_4$; (д) – $NiFe_2O_4$; (е) – $ZnFe_2O_4$.

Використовуючи різні методи синтезу (осадження із розчину діетиленгліколю ($Fe-DEG$), кріохімічний метод ($Fe-Crio$), осадження із мікроемульсій на основі різних поверхнево-активних речовин: Triton X-100 - ($Fe-Triton$); Brij-35 - ($Fe-Brij$); CTAB - ($Fe-CTAB$)), синтезовано наночастинок Fe_3O_4 зі структурою шпінелі та показано вплив методів синтезу на фізико-хімічні властивості синтезованих наночастинок. Для всіх наночастинок оксиду заліза, синтезованих різними методами,

було проведено детальні рентгенівські та мессбауерівські дослідження (рис. 3, 4). Проведені дослідження показали, що наночастинок оксиду заліза є хімічно не стабільними та можуть мати домішкові фази як маггеміту, так і гетиту, в залежності від методу синтезу. Як видно з представлених результатів на рентгенограмах (рис. 3), деяких зразків проявляються додаткові дифракційні піки (позначені зірочкою), що належать кристалічній структурі гетиту $FeOOH$, а на мессбауерівських спектрах для відповідних зразків проявляються додаткові лінії фази гетиту із квадрупольним розщепленням $\Delta = 0.23$ мм/с.

Проведені мікроструктурні дослідження, які показали, що використовуючи різні методи синтезу, можна одержати слабкоагломеровані однодоменні наночастинки Fe_3O_4 різного розміру та агломерації, в залежності від методу (рис. 5).

Дослідження магнітних властивостей показали, що всі синтезовані наночастинки характеризуються малими значеннями коерцитивної сили та проявляють суперпарамагнітні властивості (рис. 6) (залежності намагніченості від величини магнітного поля описуються функцією Ланжевена).

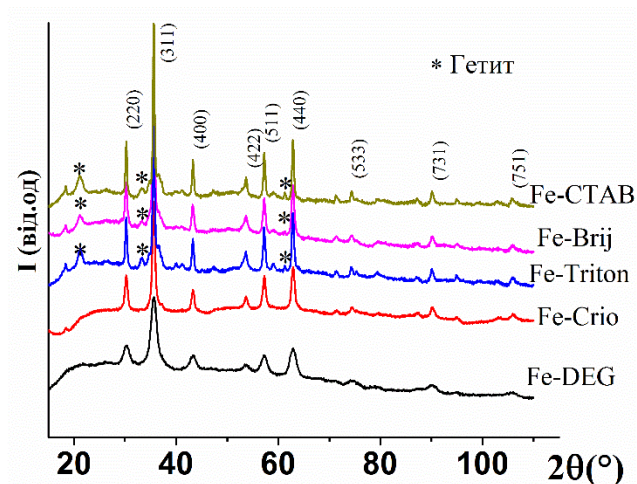


Рисунок 3 — Рентгенограми наночастинок Fe_3O_4 , синтезованих різними методами.

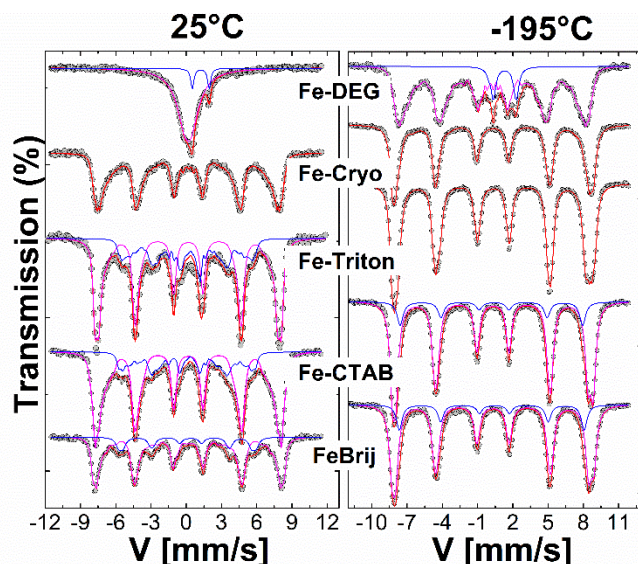


Рисунок 4 — Мессбауерівські дослідження наночастинок Fe_3O_4 , синтезованих різними методами.

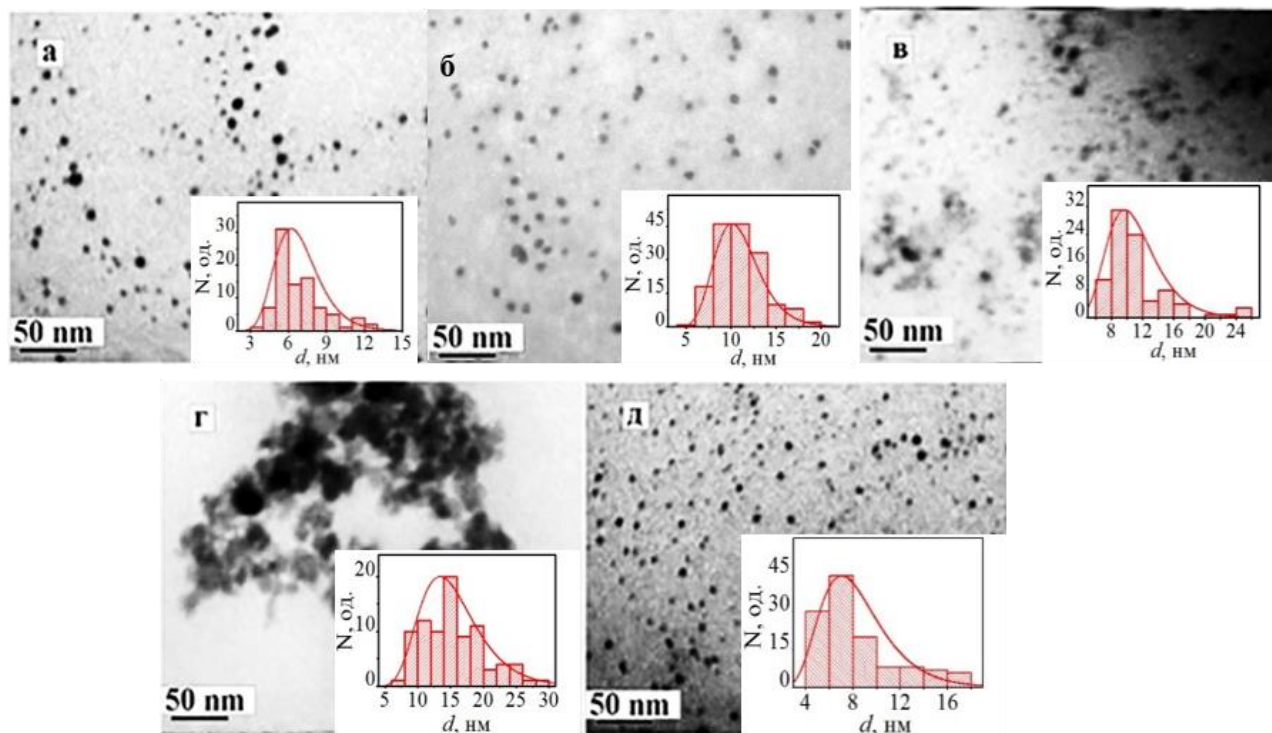


Рисунок 5 — TEM зображення наночастинок Fe_3O_4 , синтезованих різними методами: (а) – (Fe-DEG); (б) – (Fe-Crio); (в) – (Fe-Triton); (г) - (Fe-Brij); (д) (Fe-CTAB). Вставки: діаграми розподілу наночастинок за розмірами.

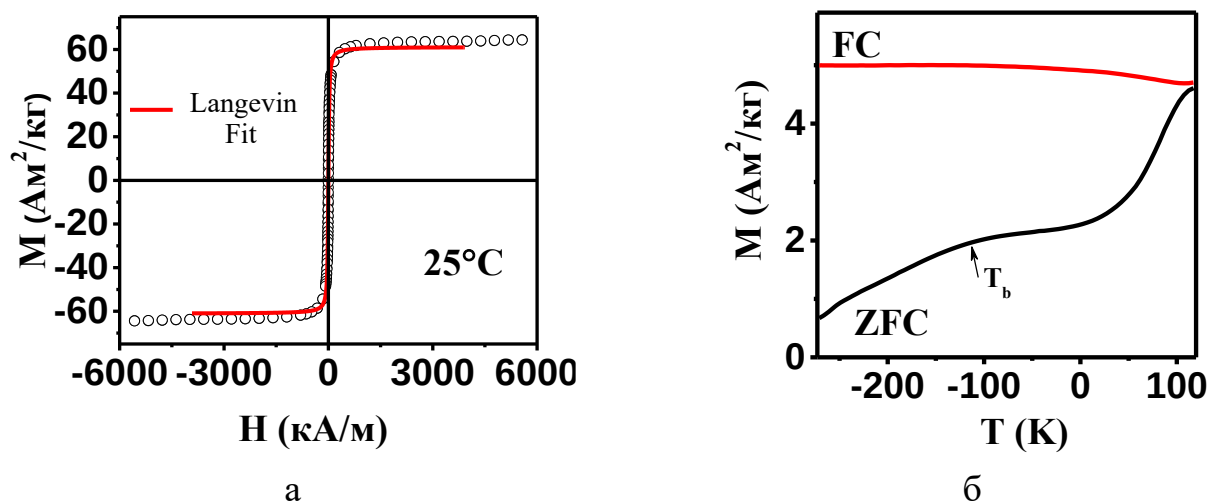


Рисунок 6 – Експериментальні залежності намагніченості (M) від величини магнітного поля (H) (а), та від температури (б) для наночастинок Fe_3O_4 , синтезованих кріохімічним методом. Експериментальні значення отримані при $T = 25^\circ\text{C}$ зображені символами, результати їх апроксимації функцією Ланжевена -червоною лінією. Крива FC отримана при охолодженні зразка в полі ($H = 1,6 \text{ kA/m}$), крива ZFC отримана при охолодженні зразка в нульовому полі ($H = 0$).

Встановлено значення питомих втрат енергії (SLP) для синтезованих наночастинок при дії на них змінного магнітного поля. Проведено аналіз отриманих результатів та показано вплив різних методів на фізико-хімічні характеристики синтезованих наночастинок, основні результати зведено до таблиці 1.

Таблиця 1 – Властивості наночастинок Fe_3O_4 , синтезованих різними методами.

Зразок	d_{TEM} , нм	H_c , кА/м		M_s , Am^2/kg		T_b , $^\circ\text{C}$	SLP, $\text{Вт}/\text{Г}_{(\text{Fe}_3\text{O}_4)}$
		25°C	-265°C	25°C	-265°C		
(Fe-DEG)	6.9 ± 1.9	0,954	14,8	47.0	55.3	-180	0.19
(Fe-Crio)	11.0 ± 3.2	0,318	15,76	64.4	74.4	-120	33.8
(Fe-Triton)	11.2 ± 4.07	2,58	19,7	60.1	67.8	-120	25.8
(Fe-Brij)	15.6 ± 4.8	0,636	18,94	59.8	67.5	-120	19.7
(Fe-CTAB)	8.5 ± 3.3	2,3	14,4	52.2	59.9	-120	16.1

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

Таким чином, проведені дослідження показали, що, використовуючи різні методи синтезу, можна впливати на розміри наночастинок Fe_3O_4 та їх властивості.

Проте основним недоліком для використання наночастинок зі структурою шпінелі зокрема і Fe_3O_4 , в медицині, залишається їх висока температура Кюрі ($T_{\text{C Fe}_3\text{O}_4} = 585^\circ\text{C}$), яка не дозволяє контролювати температуру їх нагріву при дії на них

зовнішнього змінного магнітного поля. Відомо, що нікелевий ферит має високі значення температури Кюрі ($T_{C \text{ NiFe}_2\text{O}_4} = 590^\circ\text{C}$), в той же час як цинковий ферит (ZnFe_2O_4) є парамагнетиком. Враховуючи те, що ці матеріали між собою можуть утворювати тверді розчини, температура Кюрі в них буде лінійно змінюватись, що дозволить зменшити її при частковому заміщенні нікелю на цинк. Тому, використовуючи методику послідовного осадження з водного розчину (рис. 7), проведено синтез наночастинок твердих розчинів $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.

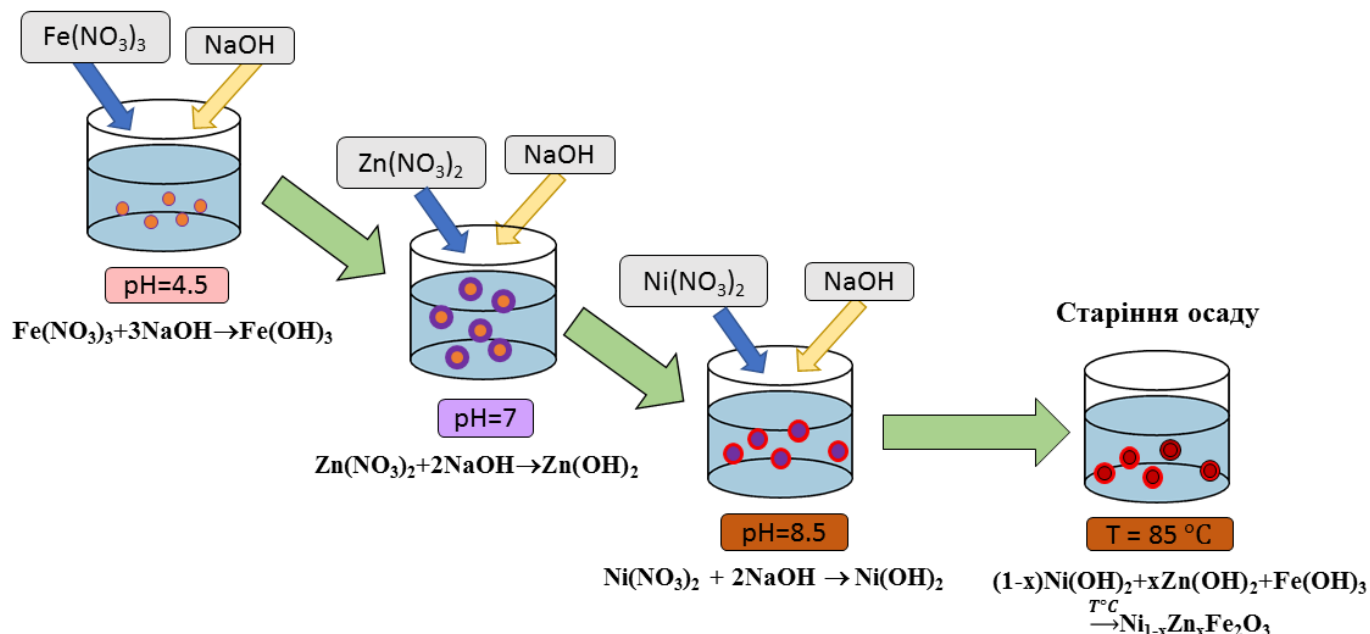


Рисунок 7 – Схема синтезу наночастинок твердих розчинів $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ методом послідовного осадження.

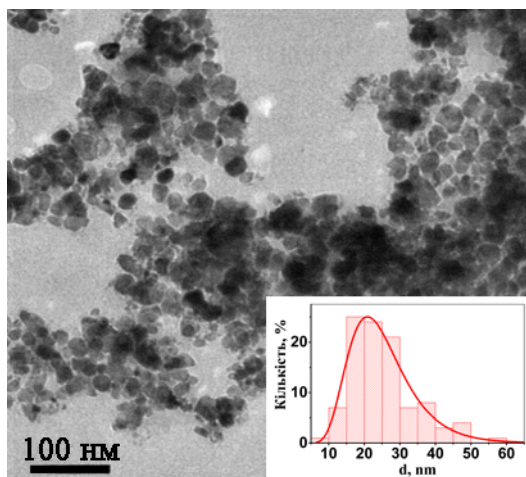


Рисунок 8 – ТЕМ зображення наночастинок NiFe_2O_4 , після термообробки при температурі 700°C

На основі результатів проведених досліджень було встановлено, що синтез відбувається у відповідності до представлених схем (рис. 7), при цьому в процесі синтезу відбувається утворення аморфних осадів, які потребують додаткової термообробки, а утворення кристалічної структури частинок починає відбуватись вже після термообробки при температурі 500°C в одну стадію.

Проведені мікроструктурні дослідження показали, що навіть після термообробки при температурі 700°C синтезовані частинки залишаються нанорозмірними, слабоагломерованими та мають вузький розподіл за розмірами (рис. 9).

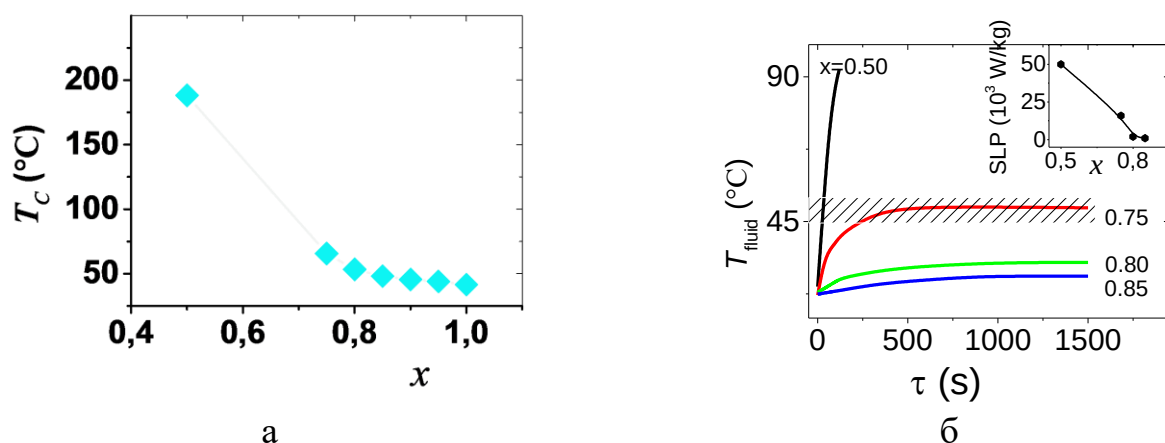
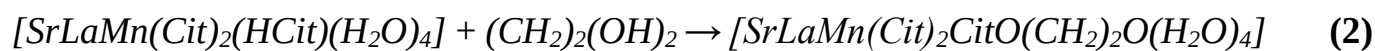
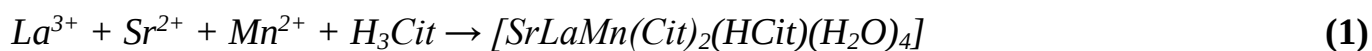


Рисунок 9 – Залежності: (а) - температури Кюрі для наночастинок $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ від співвідношення Ni та Zn; (б) – температури нагрівання магнітної рідини T_{fluid} на основі наночастинок $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ залежно від часу нагрівання при дії на них змінного магнітного поля. Вставка показує концентраційну залежність значень SLP для зразків з $x \geq 0,5$.

Дослідження магнітних властивостей синтезованих наночастинок твердих розчинів $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ показали, що в таких твердих розчинах спостерігається зміна їх температури Кюрі в залежності від співвідношення нікелю та цинку (рис. 9 а). Також встановлено, що при дії на наночастинок $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.75-0.85$) змінного магнітного поля вони можуть контролювано нагріватись до фіксованих температур (рис. 9 б), зокрема, до температури 43-45°C, що робить їх перспективними для використання в саморегулюючій магнітній наногіпертермії.

В четвертому розділі наводяться результати дослідження різних методів синтезу слабоагломерованих наночастинок, сполук зі структурою перовськіту $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ та їх властивостей. З метою вибору оптимального методу синтезу наночастинок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, які б за своїми фізико-хімічними властивостями задовольняли вимогам їх застосування як в медицині так і в НВЧ техніці, було використано різні методи синтезу: золь-гель метод, осадження з обернених мікроемульсій на основі різних поверхнево-активних речовин (Triton X-100, СТАВ), метод осадження з розчину діетиленгліколю (DEG).

Використовуючи різні методи досліджень, зокрема і дані ЯМР спектроскопії (рис. 10), було запропоновано схеми реакцій, які проходять в процесі синтезу для кожного з методів синтезу. Зокрема, показано, що при синтезі золь-гель методом в процесі синтезу відбувається утворення комплексів металів з лимонною кислотою (схема 1), які при додаванні етиленгліколю, утворюють полімерний гель (схема 2).



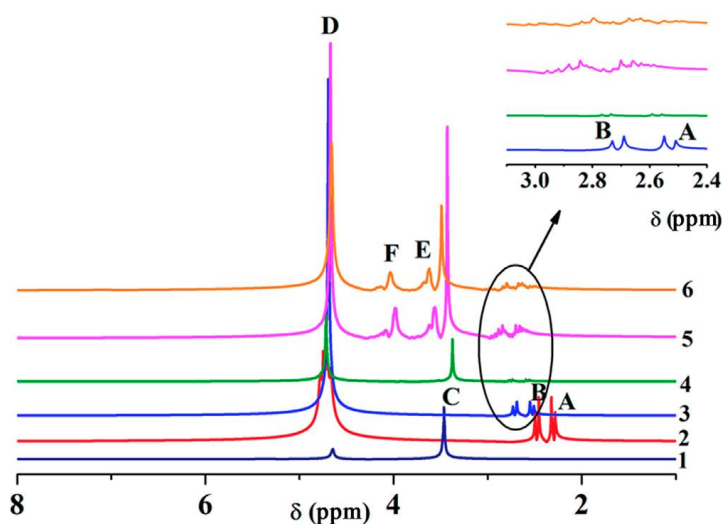


Рисунок 10 – ^1H ЯМР спектри для реакційних сумішей при золь-гель синтезі:

- 1 – $(\text{CH}_2)_2(\text{OH})_2$;
- 2 – H_3Cit ;
- 3 – $\text{M}^{n+} + \text{H}_3\text{Cit}$;
- 4 – $\text{M}^{n+} + \text{H}_3\text{Cit} + (\text{CH}_2)_2(\text{OH})_2$;
- 5 – $\text{M}^{n+} + \text{H}_3\text{Cit} + (\text{CH}_2)_2(\text{OH})_2$ після нагрівання при $T = 80^\circ\text{C}$;
- 6 – $\text{M}^{n+} + \text{H}_3\text{Cit} + (\text{CH}_2)_2(\text{OH})_2 + \text{NH}_3$ при нагріванні $T = 80^\circ\text{C}$ ($\text{M}^{n+} = \text{La}^{3+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$).

У випадку ж синтезу методом осадження з розчину діетиленгліколю схеми реакцій є подібними до синтезу наночастинок зі структурою шпінелі (AFe_2O_4 , $\text{A} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$), а саме відбувається утворення комплексів металів з діетиленгліколем та їх деструкція при нагріванні.

Особливість синтезу наночастинок манганітів зі структурою перовськіту полягала в тому, що незалежно від методу, в процесі синтезу на першому етапі відбувається утворення аморфних прекурсорів, які потребують додаткової термообробки. Утворення кристалічних частинок відбувається в одну стадію після термообробки при температурі 600°C . В той же час було показано, що при використанні золь-гель методу синтезу, на відміну від інших методів, можна впливати на агрегацію частинок за рахунок зміни рН на етапі утворення полімерного гелю. Зокрема, при кислих значеннях рН відбувалось утворення сильно агрегованих наночастинок, а при лужних значеннях рН слабоагрегованих. Це може бути пов'язано з тим, що в кислому середовищі відбувається утворення комплексів металів з подальшою їх полімеризацією з етиленгліколем. В той же час при лужних значеннях рН може відбуватись утворення гідроксидів металів, які рівномірно розподіляються в полімерній матриці і взаємодіють з відповідним полімерним гелем за рахунок водневих зв'язків.

Оскільки для утворення кристалічних частинок було проведено їх термообробку при температурі $\geq 600^\circ\text{C}$, деякі частинки мали незначну агрегацію. Для зменшення агрегації наночастинок були запропоновані методи їх механо-хімічної обробки.

Проведені мікроструктурні дослідження синтезованих різними методами наночастинок показали, що незалежно від високотемпературної термообробки (при 800°C), частинки залишаються нанорозмірними і використовуючи різні методи можна синтезувати частинки різного розміру та ступеня агрегації (рис. 11). Як видно з даних, наведених в табл. 2, наночастинки манганіту, синтезовані різними методами, мають середні розміри в діапазоні 20 – 40 нм. Оскільки середній розмір одномоментності для манганіту становить близько 70 нм, то синтезовані наночастинки є одномоментними, що є необхідною умовою для одержання саме суперпарамагнітних властивостей, які не дозволяють взаємодіяти наночастинкам, за рахунок залишкової намагніченості, після відключення зовнішнього магнітного поля.

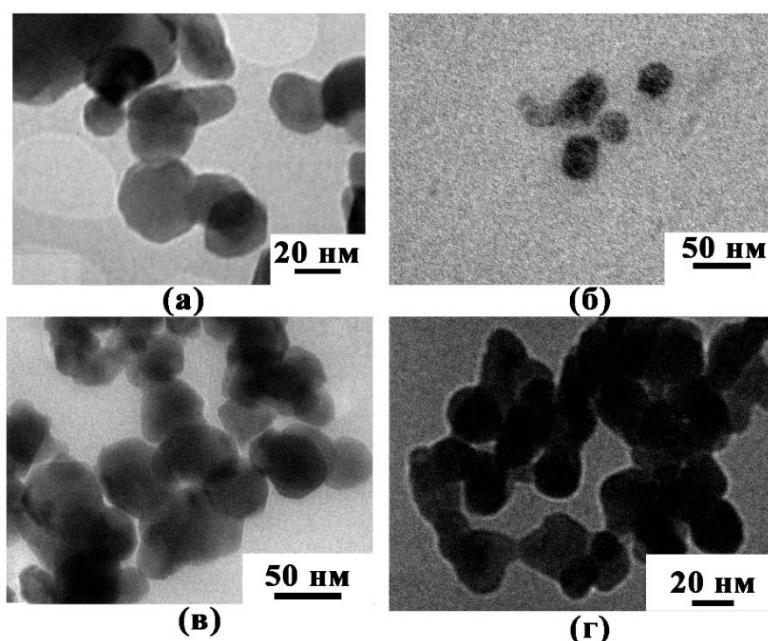


Рисунок 11 – TEM зображення наночастинок LSMO, синтезованих осадженням з розчину DEG (а), осадженням з мікроемульсій на основі Triton X-100 (б) та СТАВ (в) і золь-гель методом (г).

Результати дослідження фізичних властивостей (табл. 2), проведених для наночастинок манганіту, синтезованих різними методами, свідчать про те, що магнітні властивості, зокрема намагніченість наночастинок, суттєво залежать від їх розмірів. Показано, що при кімнатній температурі усі наночастинок характеризуються незначною коерцитивною силою та описуються рівнянням Ланжевена, що вказує на їх суперпарамагнітну поведінку.

Таблиця 2 – Основні параметри наночастинок LSMO, синтезованих різними методами

Наночастинок манганіту LSMO	LSMO- золь-гель	LSMO- СТАВ	Triton X-100	LSMO- DEG
Середній розмір наночастинок, нм	35±5	26±8	19±5	25 ±5
Коерцитивна сила H_c , кА/м (при $T = 300$ K)	0,41	0,94	0,33	0,31
Намагніченість насичення M_s , Ам ² /кг (при $T = 300$ K)	45	59	32	49
Температура блокування, К	~315	~290	~270	~290
SLP, Вт/г	38	21	2	15

Дослідження ефективності нагріву магнітних рідин на основі синтезованих наночастинок, при дії на них змінного магнітного поля, показали, що із зменшенням намагніченості, здатність частинок нагріватися також зменшується (табл. 2). Проведені дослідження показали, що температура нагріву усіх синтезованих наночастинок манганіту через певний час при дії на них зовнішнього змінного

магнітного поля виходить на насичення і стає постійною, що є принципово важливим для їх практичного використання в медицині в ролі індукторів магнітної гіпертермії.

Показано, що в магнітному полі ($H = 9$ кА/м, $f = 300$ кГц) краще нагріваються наночастинки манганіту, синтезовані золь-гель методом, які мають вище значення намагніченості при кімнатній температурі.

Проведено дослідження механізму питомих втрат енергії для синтезованих наночастинок під дією на них змінного магнітного поля частотою 100 – 400 кГц (частоти, які використовують для гіпертермії). Показано, що залежність SLP від амплітуди магнітного поля носить пороговий характер і SLP стає значимим лише при певних величинах магнітного поля при цьому залежність SLP від частоти є майже лінійною. Такі типи залежностей є характерними лише для магнітних втрат що відбуваються за механізмом Стонера-Вольфгарта, оскільки вклад у нагрів магнітних втрат за механізмами Нееля та Броуна є незначними та незалежними від частоти, в порівняно з магнітними втратами за механізмом Стонера-Вольфгарта. Тому саме цей механізм магнітних втрат є відповідальним за ефективність нагріву магнітних наночастинок при прикладанні змінного магнітного поля.

З метою встановлення можливості плавного керування температурою Кюрі було проведено дослідження заміщень для $(La,Sr)MnO_3$ в підгратці марганцю на залізо та в підгратці лантану на неодим чи самарій.

Дослідження впливу іонів заліза на фізико-хімічні властивості наночастинок манганіту $(La,Sr)MnO_3$ золь-гель методом було синтезовано серію наночастинок складу $La_{0,77}Sr_{0,23}(Mn_{1-y}Fe_y)O_3$, де $y = 0 - 0,1$. Проведені Мессбауерівські та РФА дослідження (рис. 12) які показали, що утворення однофазних твердих розчинів відбувається в діапазоні заміщення $y = 0 - 0,1$ при цьому заміщенні іони заліза входять в структуру в стані Fe^{3+} , відбувається гетеровалентне заміщення менших за розміром іонів Mn^{4+} більшими іонами Fe^{3+} .

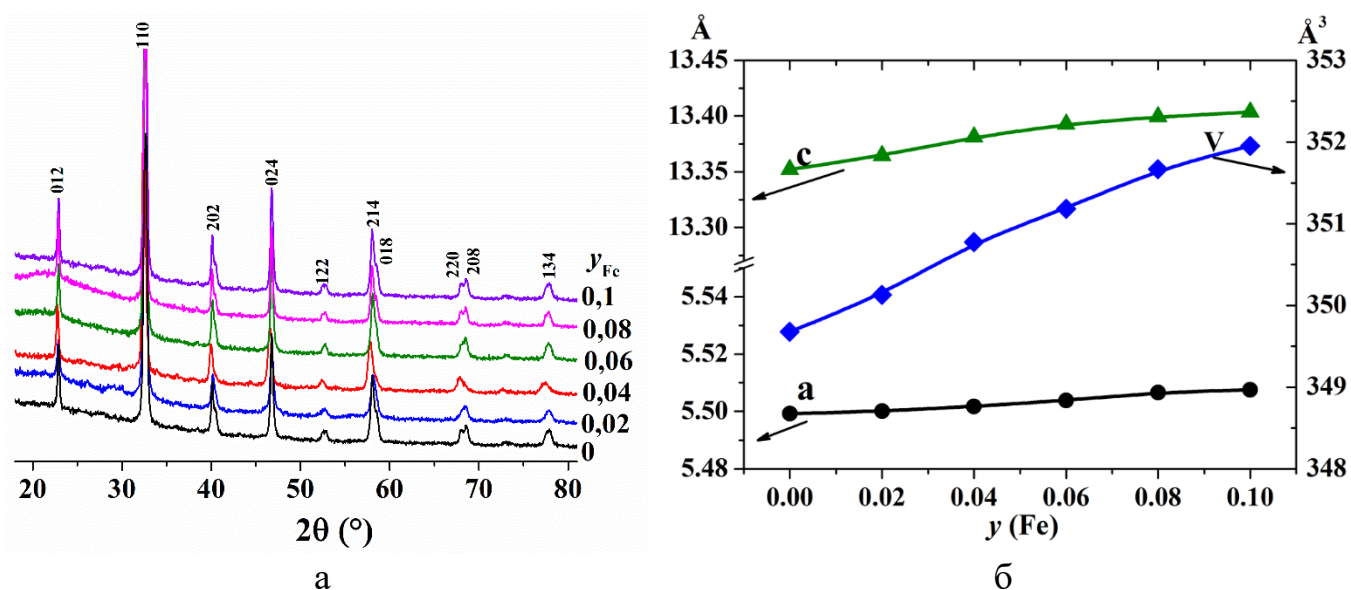


Рисунок 12 – Рентгенограми (а), та залежність параметрів елементарної комірки від вмісту заліза (б) для наночастинок $La_{0,77}Sr_{0,23}Mn_{1-y}Fe_yO_3$. Зразки синтезовані золь-гель методом після термообробки при температурі $T = 800^\circ\text{C}$.

За даними TEM-мікроскопії середні розміри наночастинок $\text{La}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}(\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_3$ ($y = 0 - 0,1$) знаходяться в межах 25 – 35 нм. Дослідження магнітних параметрів наночастинок системи $\text{La}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y = 0 - 0,1$) показали, що при збільшенні вмісту заліза відбувається зменшення намагніченості та температури Кюрі, що може бути пов'язано зі зменшенням магнітного моменту синтезованих наночастинок. Встановлено, що здатність наночастинок Fe-заміщених манганітів нагріватися при дії на них змінного магнітного поля зменшується із збільшенням вмісту заліза у складі наночастинок. Результати проведених досліджень показали, за допомогою зміни концентрації заміщення марганцю на залізо в системі $\text{La}_{0,77}\text{Sr}_{0,23}(\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_3$ при $y = 0-0,04$ можна з високою точністю керувати температурою Кюрі та відповідно нагрівом наночастинок, що є важливим при їх використанні як в медицині, так і в техніці.

Для дослідження впливу ізовалентних заміщень в підґратці лантану на магнітні параметри, зокрема на температуру Кюрі, золь-гель методом було синтезовано 2 серії наночастинок системи $\text{La}_{0,7-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (LSMO-Ln) де Ln – Nd, Sm; $x = 0 \div 0,08$. Проведені РФА дослідження показали, що утворення однофазних твердих розчинів відбувається в діапазоні заміщення $y = 0 - 0,08$. На основі розрахунків параметрів елементарної комірки досліджених систем, було встановлено, що об'єм елементарної комірки зменшується, що свідчить про ізовалентне заміщення більших іонів La^{3+} меншими за розмірами іонами Nd^{3+} або Sm^{3+} (рис. 13). За результатами досліджень TEM-мікроскопії розраховані середні розміри усіх наночастинок, які знаходяться в діапазоні 30 – 40 нм.

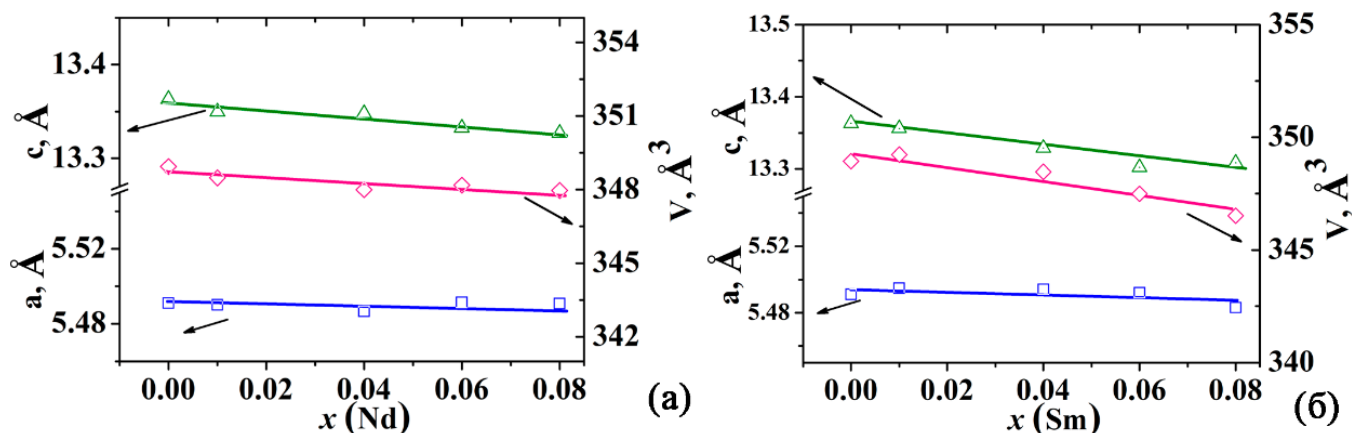


Рисунок 13 – Залежність кристалографічних параметрів від вмісту Ln для наночастинок $\text{La}_{0,7-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, де Ln – Nd (а) та Sm (б). Зразки синтезовані золь-гель методом після термообробки при температурі $T = 800^\circ\text{C}$.

Дослідження магнітних властивостей системи $\text{La}_{0,7-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (Ln – Nd та Sm) показали, що зі збільшенням вмісту РЗЕ в складі наночастинок значення намагніченості насичення та температури Кюрі монотонно зменшуються (рис. 14 а) і при вмісті Nd або Sm 0,08 становить $\sim 357\text{ K}$ та 324 K відповідно. В той же час при дії на частинки змінним магнітним полем вони здатні ефективно нагріватись до певної температури (рис. 14 б).

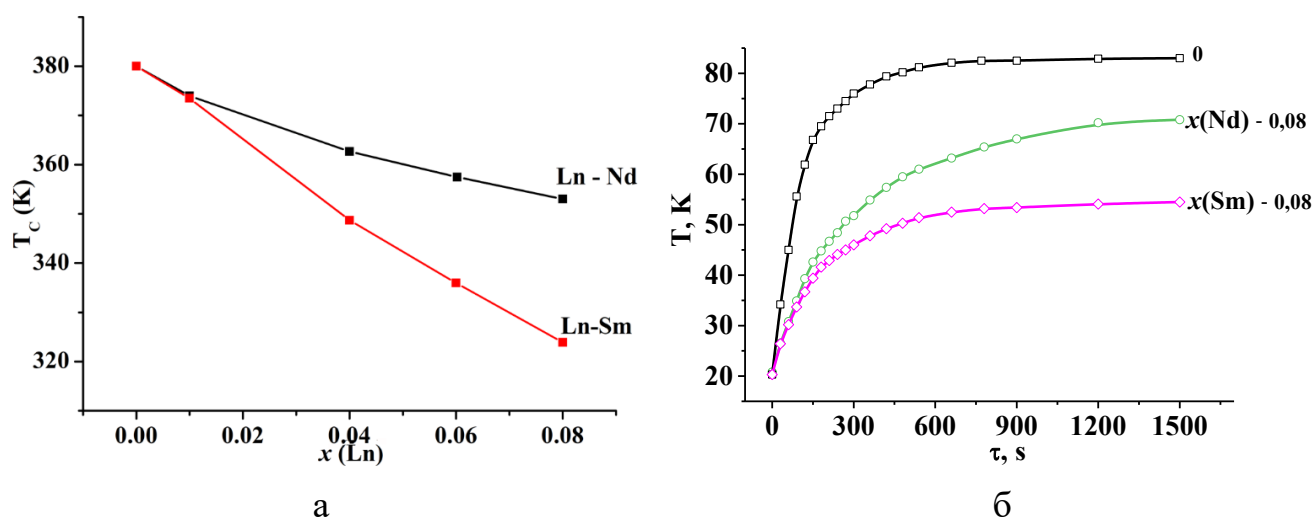


Рисунок 14 – Залежності температури нагріву від часу дії змінного магнітного поля для магнітних рідин на основі наночастинок $\text{La}_{0.7-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x = 0$, $x = 0,08$ для Nd та Sm).

Таким чином, проведені дослідження наночастинок системи $\text{La}_{0.7-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (Ln – Nd та Sm) показали, що ізовалентні заміщення іонів La^{3+} іонами Nd^{3+} чи Sm^{3+} , впливають на властивості одержаних наночастинок та дозволяють 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.

У **п'ятому розділі** приведені результати досліджень синтезу та вивчення властивостей core/shell наноструктур на основі феромагнітних наночастинок, зі структурою шпінелі та перовськіту.

З метою підвищення фізико-хімічних характеристик матеріалів зі структурою шпінелі, зокрема величини питомих втрат енергії, було розроблено методику синтезу core/shell структур ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$), загальна схема якої представлена на рисунку 15. Було синтезовано та проведено дослідження властивостей серії core/shell структур ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$) із різною товщиною оболонки shell – 1, 2.5 та 3.5 нм. За допомогою ряду методів: рентгеноструктурного аналізу, Мессбауерівської спектроскопії та електронної мікроскопії, було доказано утворення саме core/shell структур, а не механічних сумішей. Зокрема за результатами рентгенівських досліджень (рис. 16) для core/shell структур спостерігалось зміщення кута положення основного піку відбиття, що не відповідало ні індивідуальним частинкам, ні їх механічній суміші та могло вказувати на утворення саме core/shell структур. Ці результати також були додатково підтверджені мессбауерівськими дослідженнями. 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.

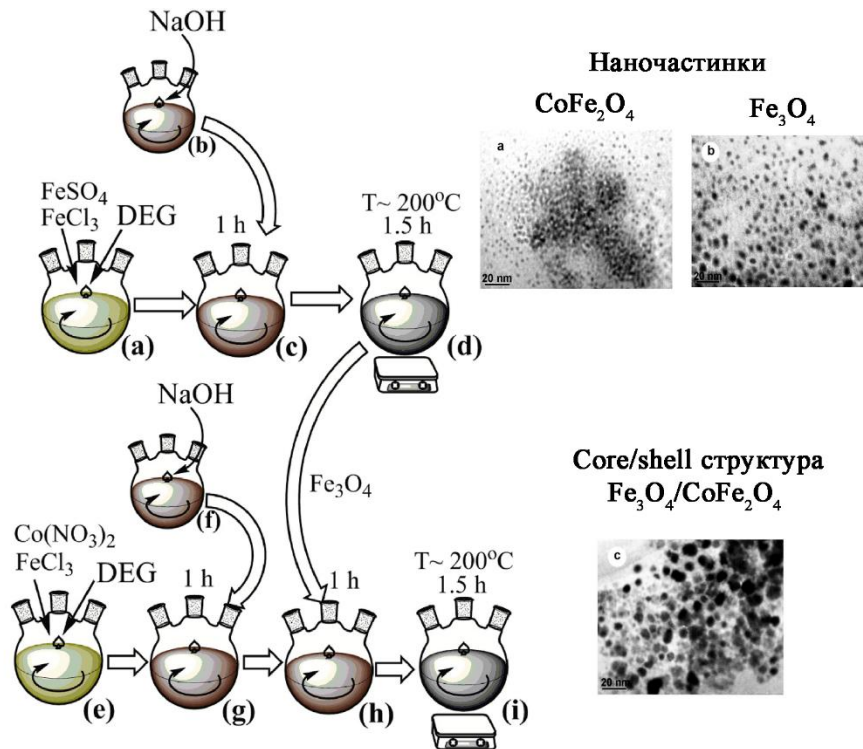


Рисунок 15 – Схема синтезу наночастинок core/shell структур Fe₃O₄/CoFe₂O₄

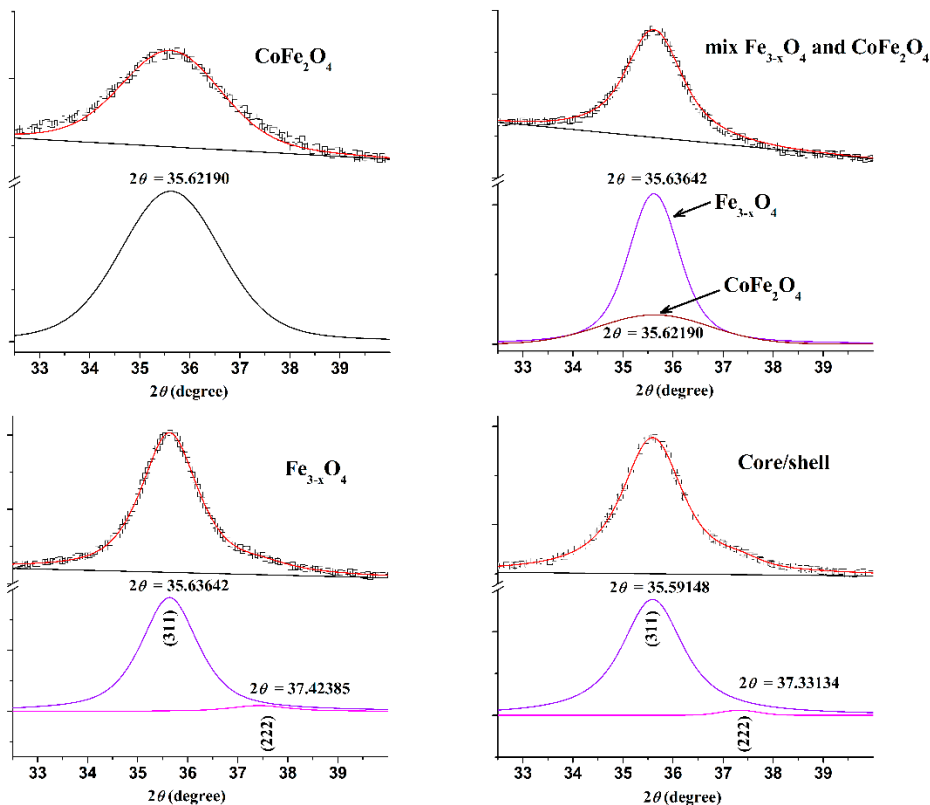


Рисунок 16 – Результати рентгеноструктурних розрахунків для індивідуальних наночастинок Fe₃O₄ та CoFe₂O₄, механічних сумішей на їх основі (mix Fe₃O₄ та CoFe₂O₄, 1:1) та core/shell структур Fe₃O₄/CoFe₂O₄ з товщиною shell ~1 нм. Експериментальні дані показані квадратиками, базова лінія (пряма лінія під експериментальною кривою) та розраховані за допомогою функції псевдо-Войта криві (накладені на експериментальну криву та приведені окремо) показані суцільними лініями

Для зменшення агломерації наночастинок $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ зі структурою перовськіту на їх основі було створено core/shell структуру з неорганічною (SiO_2) та органічною оболонками. Core/shell структури складу $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3/\text{SiO}_2$ синтезували методом пошарового нанесення SiO_2 на поверхню магнітних наночастинок. На рис. 17 наведено результати РФА для наночастинок LSMO та відповідних core/shell структур.

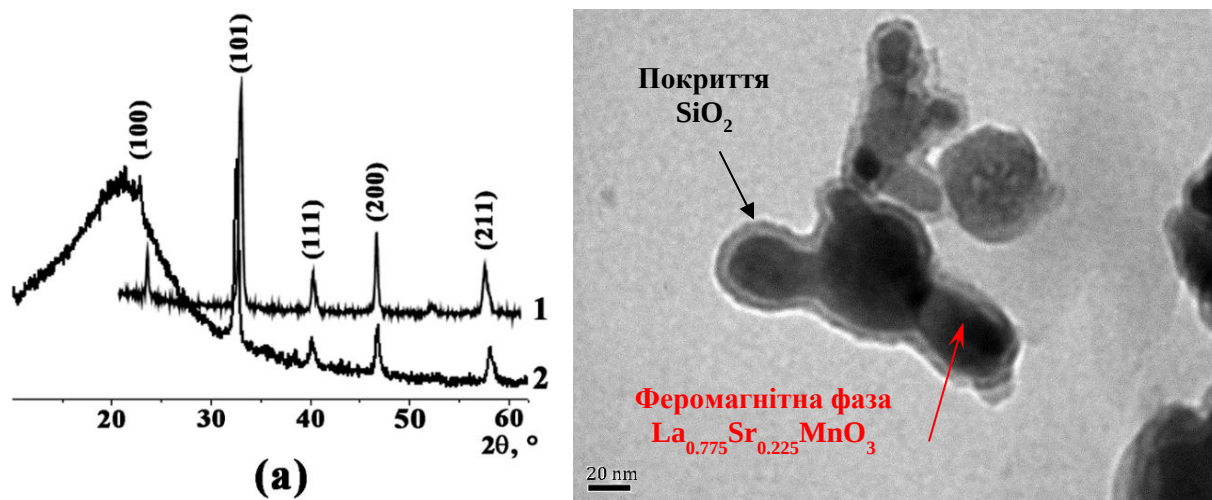


Рисунок 17 – (а) Результати РФА для наночастинок LSMO (1) та наночастинок LSMO, покритих SiO_2 (core/shell структур) (2); (б) – TEM-зображення core/shell структур LSMO/ SiO_2

Як видно із дифрактограми (рис. 17, а), в області малих кутів 2θ ($10 - 30^\circ$) спостерігається широке гало, яке можна пояснити наявністю на поверхні магнітних наночастинок аморфної фази SiO_2 . Решта піків на дифрактограмі відповідають відбиттю рентгенівського випромінювання від кристалічних площин наночастинок манганіту $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$. За результатами електронної мікроскопії (рис. 17, б) синтезованих core/shell структур на TEM-зображеннях спостерігається чітке розмежування магнітного матеріалу $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ (core) та SiO_2 (shell). Розраховані з даних мікроскопії розміри наночастинок становили $40 - 45$ нм, а товщина оболонки $\text{SiO}_2 \sim 5$ нм. Проведені дослідження намагніченості для core/shell структур показали, що намагніченість core/shell структур зменшується порівняно з намагніченістю індивідуальних наночастинок $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$. Така поведінка намагніченості може бути обумовлена декількома причинами: по-перше, за рахунок зменшення концентрації магнітної фази в одиниці об'єму, а по-друге, за рахунок поверхневих ефектів, зокрема, наявності на поверхні магнітних наночастинок немагнітного шару (оболонка SiO_2), який містить спіни, неколінеарні з магнітним полем. Дослідження питомих втрат енергії для core/shell структур при дії на них змінного магнітного поля дещо зменшується (SLP core/shell структур становить 11 Вт/г, а для індивідуальних наночастинок SLP становить 38 Вт/г). При цьому варто зазначити, що залежності температури нагріву для core/shell структур при дії на них змінного магнітного поля залишається незмінною та через певний проміжок часу їх температура нагріву виходить на насичення.

Для зменшення агломерації магнітних наночастинок $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ і покращення їх дисперсності та стабільності в рідкому середовищі було синтезовано орґано-

неорганічні core/shell наноструктури. В якості оболонки використовували органічні речовини різної природи: полісорбат 80 (PS 80 – неіоногенна поверхнево-активна речовина), L-пролін (L-pro – амінокислота) та поліетиленгліколь (PEG – багатоатомний спирт). За результатами комплексних досліджень (ІЧ-спектроскопія, ДТА аналіз, електронна мікроскопія) було встановлено наявність органічної оболонки на поверхні манганіту при концентраційному співвідношенні магнітних наночастинок до органічного компонента (PS 80, L-pro або PEG) 1: 10. Як показали результати TEM мікроскопії, такий підхід (створення core/shell структур) дозволяє зменшити агломерацію наночастинок, при цьому середні розміри наноструктур знаходяться в діапазоні 20 – 30 нм. Відбувається зменшення характеристик магнітних властивостей зокрема і величини питомих втрат енергії. Дослідження магнітних властивостей показали, що одночасно зі зменшенням розмірів та агломерації наночастинок відбувається зменшення магнітних характеристик зокрема і величини питомих втрат енергії. Проте такі наноструктури при дії на них змінного магнітного поля контролювано нагріваються до заданої температури (43 – 45°C).

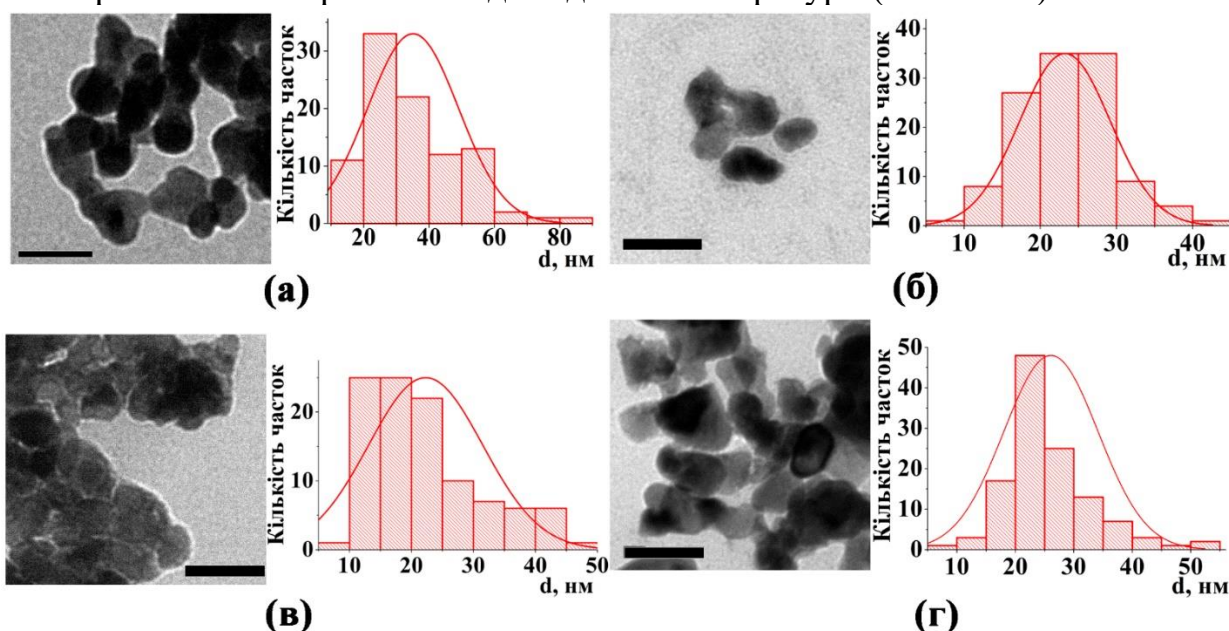


Рисунок 18 – Результати TEM досліджень для core/shell структур на основі наночастинок LSMO та органічної оболонки та розподіл наночастинок за розмірами: LSMO без покриття (а); LSMO:PS 80 (б); LSMO: L-pro (в); LSMO:PEG (г) (масштаб 50 нм)

Була розроблена методика створення композиційних резонансних НВЧ елементів. Для їх створення використовували наночастинки феримагнітних матеріалів $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, синтезовані методом осадження з водних розчинів, які наносили у вигляді плівки на поверхню високочастотних (матеріалів з малими значеннями діелектричних втрат $\text{tg}\delta \leq 10^{-3}$ в НВЧ діапазоні), керамічних діелектричних резонаторів на основі легованого тетратинату барію. Для нанесення плівок використовували суспензії, що складалися з наночастинок фериту та фотополімеру (Permagbond UV630). Полімеризацію проводили в магнітному полі, що дозволило впливати на орієнтацію магнітних наночастинок і відповідно на зміщення резонансної частоти елементів при дії зовнішнього магнітного поля.

В шостому розділі приведені результати досліджень спрямовані на встановлення можливості застосування розроблених нанорозмірних частинок та композиційних структур в медицині та НВЧ техніці.

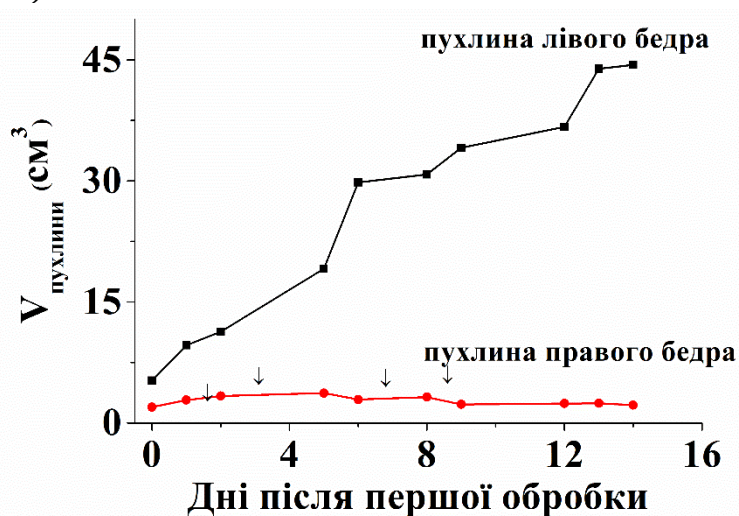
Для практичного застосування розроблених наноматеріалів в медицині було проведено дослідження щодо розробки магнітної рідини на основі синтезованих наночастинок зі структурами шпінелі та перовськіту і дані їх медико-біологічних досліджень в магнітній гіпертермії (в експериментах *in vitro* та *in vivo*).

Дослідження біологічних характеристик в експериментах *in vitro* для магнітних рідин на основі наночастинок Fe_3O_4 та $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ проводили за чотирьома характеристиками: цитотоксичність, генотоксичність, антиоксидантна та антивірусна активність. Проведені дослідження показали, що наночастинки манганіту характеризуються відносно низькою токсичністю, відсутністю генотоксичної дії та проявляють невелику антиоксидантну та антивірусну активність, та можуть бути використані в подальших дослідженнях в магнітній гіпертермії.

Дослідження магнітних рідин на основі синтезованих наночастинок Fe_3O_4 та $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ в умовах *in vivo* при дії факторів пухлинного мікрооточення були проведені в ІЕПОР ім. Р. Е. Кавецького НАН України. Дослідження токсичності наночастинок показали, що при внутрішньопухлинному введенні наночастинки не спричиняють порушення гістологічної структури та функцій основних органів. Встановлено, що максимально стерпна доза для наночастинок манганіту $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ складає 300 мг/кг маси тіла (при внутрішньопухлинному введенні) та 50 мг/кг маси тіла (при внутрішньовенному введенні).



а



б

Рисунок 19 – Фотографія щура у спеціально створеній сітці-гамаку (стегнова кістка розташована в котушці генератора магнітного поля) - (а); графіки росту карциноми Герена (пухлина привита до обох стегон) після 4-крокової гіпертермії (MF+AMF). Червона крива – оброблена пухлина; чорна крива – необроблена пухлина (б).

Оскільки наночастинки $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ на відміну від наночастинок Fe_3O_4 , при дії на них змінного магнітного поля, здатні контролювано нагріватись до певної температури тому в подальшому саме їх використовували для випробування в ролі індукторів магнітної гіпертермії. Для досліджень використовували пухлину

карцинома Герена, яку попередньо прививали до лівого і правого стегна білого щура (рис. 19 а). В пухлину правого стегна вводили магнітну рідину на основі наночастинок манганіту та піддавали її 4-разовій дії магнітного поля впродовж 30 хв з інтервалом 2-3 дні, а пухлину лівого стегна залишали без змін. В результаті проведеного експерименту було показано, що об'єм пухлини правого стегна на 13-й день після першої обробки становив $2,7 \text{ см}^3$, тоді як об'єм пухлини, яку лишили без змін (лівого стегна), виріс до 47 см^3 . При 4-разовій обробці пухлини з магнітною рідиною її ріст припинявся, а в деяких випадках спостерігалась повна регресія пухлини (рис. 19 б). Це дозволяє розглядати наночастинок $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ як перспективні індуктори магнітної гіпертермії.

Вперше досліджено можливість поєднання гіпертермії з використанням магнітних наночастинок манганіту $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ та хіміотерапії зокрема з цисплатиною. Результати досліджень, наведені в таблиці 3, показали, що такий підхід дає можливість вдвічі зменшити концентрацію цисплатини, якщо паралельно з хіміотерапією проводити гіпертермію магнітними наночастинами. При цьому було показано, що кількість щурів з повною регресією пухлини становила 70%. Тобто такі наночастинок і магнітні рідини можна використовувати як окремі індуктори магнітної гіпертермії, так і в поєднанні з хіміотерапією при двократному зменшенні хіміе-терапевтичних препаратів.

Таблиця 3 – Оцінювали ефективність наногіпертермії (НГТ) у поєднанні з хіміотерапією цисплатиною.

Карцинома Герена (n*=15)	Кількість щурів з повною регресією пухлини (%)	Кількість вилікуваних щурів (%)
MF+AMF+цисплатина (1.5 mg/kg b.w.)	70,0	70,0
цисплатина (3.0 mg/kg b.w.)	65,0	65,0

*n – кількість щурів, на яких було проведено експеримент

Синтезовані наночастинок манганітів лантану стронцію $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ було використано для одержання керамічних зразків та їх застосування при розробці лівосторонніх середовищ (композиційних структур, в яких одночасно проявляються від'ємні значення магнітної та діелектричної проникності). На рис. 20 наведена схема демонстрації заломлення електромагнітної хвилі в лівосторонніх та правосторонніх середовищах, а також експериментальна конструкція частини Т-подібного хвилеводу та призмоподібного зразка манганіту з від'ємним коефіцієнтом заломлення. Зазначена призма поміщалась в Т-подібний хвилевід та вертикально до призми прикладалось зовнішнє магнітне поле (H). Як показали результати досліджень на спектрах передачі енергії через призму феромагнітного матеріалу спостерігалась зміна напрямку заломлення електромагнітної хвилі при переході середовища у лівосторонній стан ($f = 28 \text{ ГГц}$ та дії постійного магнітного поля $H = 650 \text{ кА/м}$) – стан

в якому в матеріалі одночасно проявляються від'ємні значення магнітної та діелектричної проникності. Потік випромінювання енергії, що поширювався спочатку в “правому каналі”, після дії зовнішнього магнітного поля змінив свій напрямок на “лівий канал” (рис. 20, б). Зміна напрямку електромагнітної хвилі свідчить про появу лівосторонніх властивостей матеріалу призми. Таким чином проведений експеримент демонструє принципово нові лівосторонні властивості манганіту $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ в певних частотних та магнітних полях, що відкриває нові можливості використання цих матеріалів в НВЧ техніці.

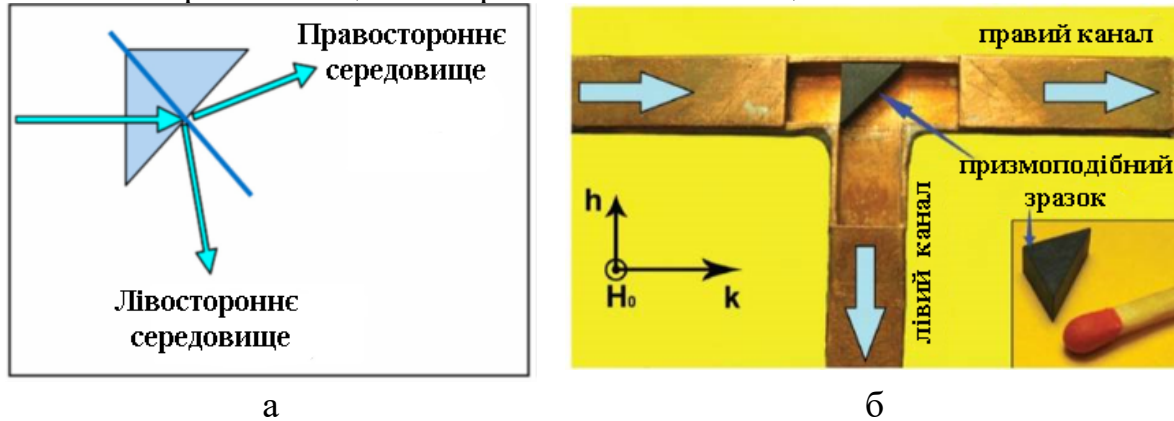


Рисунок 20 – Схема демонстрації заломлення електромагнітної хвилі в лівосторонніх та правосторонніх середовищах (а), загальний вигляд частини Т-подібного хвилеводу та призмоподібного зразка манганіту з від'ємним коефіцієнтом заломлення (б).

Проведено дослідження властивостей розроблених композиційних резонансних елементів створених на основі наночастинок феримагнітних матеріалів зі структурою шпінелі $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ та встановлено можливість їх застосування в техніці для систем зв'язку надвисокочастотного діапазону. Було показано, що в спектрах передачі енергії (рис. 21) композиційних резонансних елементів відбувається зміщення резонансної частоти.

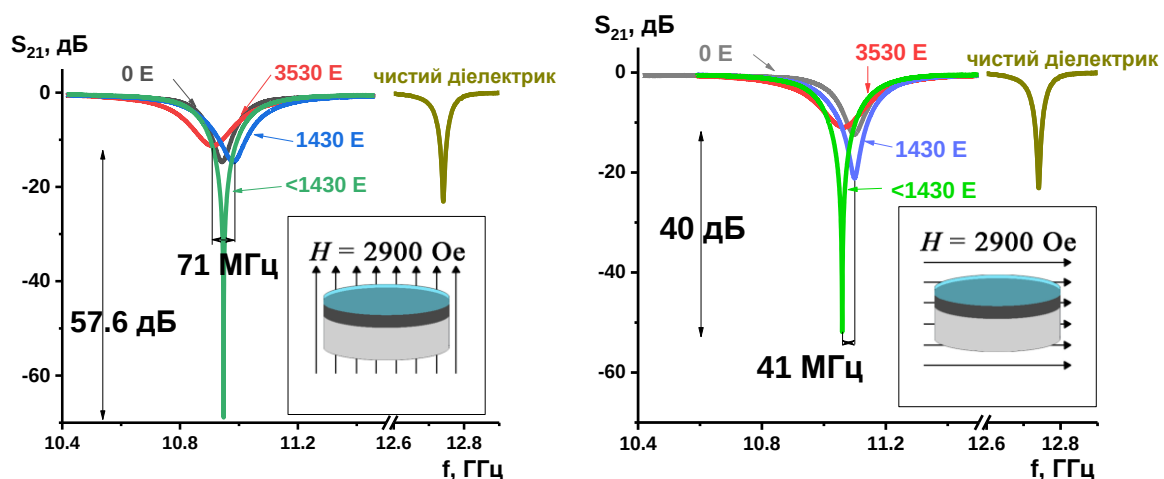


Рисунок 21 – Спектри поглинання чисто діелектричного резонатора та композиційних резонаторів «немагнітний діелектрик-ферит» при різних значеннях магнітного поля. На вставках зображено напрям орієнтуючого магнітного поля, яке прикладалось при полімеризації феритової плівки.

Проведені дослідження дозволили розробити композиційні структури на основі високодобротних діелектричних резонаторів із нанесеною на них магнітною плівкою в яких вперше показано можливість зміни резонансної частоти діелектричного резонансу таких структур, при дії зовнішніх магнітних полів.

Таблиця 4 – Переваги отриманих вентилів (невзаємних пристроїв) порівняно зі стандартними

	Промислові феритові вентилі [1]	Композиційні резонансні елементи
Розв'язка, дБ	~ 20	≥ 40
Зміщуюче магнітне поле, кА/м	~ 550-650	< 300
Вплив на поглинання поза областю ФМР	відчутний	незначний

[1] <https://ferrite-domen.com/images/pr2/pr2.pdf>

Було показано, що в розроблених композиційних резонансних структурах діелектричний резонатор виконує функцію концентратора магнітного поля. Концентрація магнітного поля в феритовій плівці композиційної структури в 8 разів більше ніж за межами такої композиційної структури. Діелектричний резонатор збільшує ефективність взаємодії феритової плівки з електромагнітним полем і підсилює «невзаємний ефект» (явище, при якому енергія передається від генератора на навантаження без втрат і повністю не пропускається відбитий сигнал на генератор) композиційної структури. Проведені експериментальні дослідження композиційних резонансних елементів у хвилеводній лінії показали, що розроблені елементи характеризуються сильною невзаємністю електрофізичних властивостей, величина якої сягає ~ 57 дБ, тобто різниця в поглинанні енергії в «прямому» та «зворотному» напрямку сягає ~ 99,8 % (рис. 21). Такі композиційні резонатори можуть бути використані при розробці НВЧ фільтрів та вентилів і є перспективними при розробці розв'язуючих елементів (феритових вентилів) які на сьогоднішній день за своїми параметрами переважають існуючі аналоги (таблиця 4).

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 ($\text{A} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) методом осадження із розчину диетилengліколю. Встановлено, що визначальними в наведеному 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 діетиленгліколю, кристалічні наночастинки слабо 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 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 слабоагломерованими 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 Ам²/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 $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, ($x = 0 - 1$) 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 ($T \geq 500^\circ\text{C}$) при цьому частинки залишаються слабоагломерованими та мають розміри 15-40 нм. Досліджено магнітні властивості синтезованих наночастинок $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ та встановлено, що при $x \geq 0,75$ 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 слабоагломеровані наночастинки манганіту $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ 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 слабоагломерованими, 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 $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ за рахунок часткового заміщення іонів Mn на Fe ($\text{La}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ у = 0 - 0,1) або іонів La на Nd чи Sm ($\text{La}_{0.7-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 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 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$. 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 $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ (ядро) та оксиду кремнію SiO_2 (оболонка). Встановлено, що методом пошарового нанесення можна контролювано 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 слабоагломерованими, 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 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ 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 $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ 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 $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ 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 $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 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 безпроводного зв'язку: GSM, Wi-Fi, 5G, радарні системи.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ 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 $\text{La}_{0,775}\text{Sr}_{0,225}\text{MnO}_3$ 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 та інтерпретація структурних досліджень та дослідження морфології наночастинок, дослідження ефективності нагріву наночастинок в магнітному полі 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 $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ / 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. Трощенко, 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 слабоагломерованих 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 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (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. Kondratenko, 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. Товстольткин, 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 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 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. Товстоліткін, **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 $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ 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. Nagorny V. Structure of water-based magnetic liquids by small-angle X-Ray scattering / Nagorny, 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 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 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: Академперіодика, 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 $(\text{La,Nd})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 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)MnO₃ and Fe₃O₄ 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. Nagorny A.V. Structural aspects of magnetic fluid stabilization in aqueous agarose solutions. / A.V. Nagorny, 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_xMnO₃ 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 CoFe₂O₄/Fe₃O₄ and Fe₃O₄/CoFe₂O₄ 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)MnO₃/SiO₂ /Shlapa, Yu Yu; **Solopan S.A.** Belous, AG; //Theoretical and Experimental Chemistry. – 2018. – V.54. – P.92-98.

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

44. Nagorny A.V. Structural aspects of Fe₃O₄/CoFe₂O₄ magnetic nanoparticles according to X-Ray and neutron scattering / Nagorny 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_xFe₂O₄ 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. Зависяк, 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 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.23 \leq x \leq 0.25$) 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 $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ 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 ($\text{A} = \text{Mn, Fe, Co}$) та $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ 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 $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ 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 ($\text{A}=\text{Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$) – 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 $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ 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 ($\text{A} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$) 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. Соловійова//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., Ковельська А.В., **Солопан С.О.**, Сленіч 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 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 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.

АНОТАЦІЯ

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

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, 2021.

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 техніці НВЧ зв'язку.

В роботі проведено дослідження хімічних процесів, які протікають при синтезі слабкоагломерованих феромагнітних нанорозмірних частинок, зі структурою шпінелі AFe_2O_4 (A = Mn, Fe, Co, Ni, Zn) та перовськіту $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ одержаних різними методами (осадження з неводного розчину, осадження з обернених мікроемульсій кріохімічному та золь-гель методах).

Проведено синтез та досліджено властивості core/shell структур ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$) із різною товщиною shell – 1, 2.5 та 3.5 нм. Синтезовано core/shell наноструктури на основі наночастинок $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ з органічними (полісорбат 80, L-пролін та поліетиленгліколь) та неорганічними (SiO_2) речовинами.

Встановлено, що синтезовані нанорозмірні частинки зокрема зі структурою перовськіту $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ можуть бути використані як в медицині, в ролі індукторів магнітної гіпертермії так і в техніці. Вперше показано, що в певних умовах такі матеріали проявляють лівосторонні властивості.

На основі наночастинок нікель-цинкових феритів $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ розроблено композиційні резонансні НВЧ елементи в яких вперше показано можливо керування їх резонансною частотою зовнішнім постійним магнітним полем.

Ключові слова: ферромагнітні наночастинки, структура шпінелі, структура перовськіту, core/shell структури, морфологія, магнітні властивості, питомі втрати енергії, надвисокочастотні властивості.

АНОТАЦИЯ

Солопан С.О. Синтез, структура и свойства наноразмерных магнитных систем на основе оксидных соединений со структурами шпинели и перовскита. – Рукопись

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия. Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, 2021.

Диссертационная работа посвящена синтезу наноразмерных ферромагнитных материалов (слабкоагломерованных наночастиц, core/shell структур) со структурой шпинели и перовскит, созданию композиционных структур на их основе, изучению их свойств (структурных, магнитных и т.д.) и возможности практического использования как в медицине в частности: в роли индукторов магнитной гипертермии так и в технике СВЧ связи.

В работе проведено исследование химических процессов, протекающих при синтезе слабкоагломерованных ферромагнитных наноразмерных частиц, со структурой шпинели AFe_2O_4 ($\text{A} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$) и перовскита $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ полученных разными методами (осаждением из неводного раствора, осаждением из обратных микроэмульсий криохимическом и золь-гель методах). На примере наночастиц магнетита (Fe_3O_4), со структурой шпинели, установлено влияние методов синтеза на свойства синтезированных наночастиц.

Показано, что после синтеза наночастиц со структурой перовскита $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ все наночастицы являются аморфными, а их кристаллизация происходит в одну стадию после дополнительной термообработки при температуре $\approx 800^\circ\text{C}$ при этом частицы остаются слабкоагломерованных, проявляют суперпарамагнитные свойства и эффективно нагреваются при воздействии на них переменного магнитного поля до заданных температур ($43 - 45^\circ\text{C}$).

Проведен синтез и исследованы свойства core/shell структур ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$) с разной толщиной shell - 1, 2.5 и 3.5 нм, и показано, что core/shell структуры характеризуются более высокими температурами блокировки и значениями удельных

потерь мощности (на 1-2 порядка), чем индивидуальные наночастицы (Fe_3O_4 и CoFe_2O_4). Синтезированы core/shell наноструктуры на основе наночастиц $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ с органическими (полисорбат 80, L-пролин и полиэтиленгликоль) и неорганическими (SiO_2) веществами. Показано, что создание таких core/shell структур позволяет уменьшать агломерацию между наночастицами и размеры наночастиц.

Проведены медико-биологических исследований магнитных жидкостей на основе синтезированных наночастиц со структурой шпинели и перовскит в экспериментах *in vitro* и *in vivo*. Показано, что ферромагнитные наночастицы на основе $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ могут быть использованы в качестве индукторов магнитной гипертермии.

На основе синтезированных наночастиц $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ получены керамические материалы и впервые показано, что в определенных условиях такие материалы проявляют левосторонние свойства (одновременно проявляют отрицательные значения диэлектрической и магнитной проницаемости).

На основе наночастиц никель-цинковых ферритов $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ со структурой шпинели разработаны композиционные резонансные СВЧ элементы в которых впервые показано возможно управления их резонансной частотой внешним постоянным магнитным полем.

Ключевые слова: ферромагнитные наночастицы, структура шпинели, структура перовскита, core/shell структуры, морфология, магнитные свойства, удельные потери мощности, сверхвысокочастотные свойства.

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, 2021.

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 the technique of microwave communication.

The study of chemical processes that occur in the synthesis of weakly agglomerated ferromagnetic nanosized particles with the structure of spinel AFe_2O_4 ($\text{A} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$) and perovskite $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ obtained by different methods (precipitation from non-aqueous solution, deposition from inverted microemulsions by cryochemical and sol-gel methods).

Synthesis and properties of core/shell structures ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$) with different shell thicknesses - 1, 2.5 and 3.5 nm were investigated. Core/shell nanostructures based on nanoparticles $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ with organic (polysorbate 80, L-proline and polyethylene glycol) and inorganic (SiO_2) substances were synthesized.

It is established that the synthesized nanosized particles in particular with the structure of perovskite $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ can be used both in medicine, as inducers of magnetic hyperthermia

and in engineering. It has been shown for the first time that under certain conditions such materials exhibit left-handed properties.

Composite resonant microwave elements have been developed on the basis of nanoparticles of nickel-zinc ferrites $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, in which it is shown for the first time that it is possible to control their resonant frequency by an external constant magnetic field.

Keywords: *ferromagnetic nanoparticles, spinel structure, perovskite structure, core/shell structures, morphology, magnetic properties, specific loss power, microwave frequency properties.*