

PACS numbers: 47.63.mh, 75.50.Gg, 75.60.-d, 81.07.Nb, 87.19.xj, 87.85.Rs, 91.25.fa

Синтеза та властивості нанорозмірних однодомених феритів-шпінелей

П. П. Горбик^{*,†}, М. В. Абрамов^{*}, І. В. Дубровін^{*}, С. М. Махно^{*},
С. П. Туранська^{*}

^{*}Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України,
вул. Генерала Наумова, 17,
03164 Київ, Україна

[†]Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
просп. Перемоги, 37,
03056 Київ, Україна

Оглядаються дослідження, присвячені розробці методик синтези та вивченню властивостей нанорозмірних феритів-шпінелей в однодоменому стані. Зазначені матеріяли використовуються для: хемічного конструювання магнеточутливих наноконкомпозитів з багаторівневою ієрархічною наноархітектурою та функціями розпізнавання мікробіологічних об'єктів у біологічних середовищах; цільового доставляння лікарських препаратів до клітин- та органів-мішеней і депонування; комплексної хеміо-, імуно-, радіологічної нейтронзахоплювальної, гіпертермічної, фотодинамічної онкотерапії та діагностики в режимі реального часу; адсорбції йонів важких металів, токсинів, решток клітинного розкладання та видалення їх з організму за допомогою зовнішнього магнетного поля; розробки нового покоління магнеточутливих адсорбентів медичного, екологічного, технічного призначення, композитних наноструктурних спеціальних матеріялів, середовищ і покриттів із заданими діелектричними і магнетними втратами, що ефективно взаємодіють з електромагнетним випроміненням надвисокочастотного діапазону.

The review presents investigations devoted to development of synthesis techniques and studying properties of nanosized single-domain ferrite spinels. Above-mentioned materials are used for: chemical fabrication of magnetosensitive nanocomposites with multilevel hierarchical nanoarchitecture and functions of recognition of microbiological objects in biologic media; targeted delivery of drugs into specific cells and organs and deposition; complex chemo-, immuno-, radiology neutron capture, hyperthermic, photodynamic cancer therapy and diagnostics in a real-time regime;

adsorption of heavy-metal ions, toxins, cell decomposition debris and elimination of them from the body via the external magnetic field; development of a new generation of magnetosensitive adsorbents for medical, ecology, technical destination, composite nanostructured special materials, media and covers with beforehand set dielectric and magnetic losses to interact effectively with electromagnetic eradiation of super-high-frequency band.

Обозреваются исследования, посвящённые разработке методик синтеза и изучению свойств наноразмерных однодоменных ферритов-шпинелей. Указанные материалы используются для химического конструирования магниточувствительных нанокомпозитов с многоуровневой иерархической наноархитектурой и функциями распознавания микробиологических препаратов в биологических средах; целевой доставки лекарственных препаратов к клеткам- и органам-мишеням и депонирования; комплексной химио-, иммуно-, радиологической нейтронзахватной, гипертермической, фотодинамической онкотерапии и диагностики в режиме реального времени; адсорбции ионов тяжёлых металлов, токсинов, остатков клеточного разложения и удаления их из организма с помощью внешнего магнитного поля; разработки нового поколения магниточувствительных адсорбентов медицинского, экологического, технического предназначения, композитных наноструктурных специальных материалов, сред и покрытий с заданными диэлектрическими и магнитными потерями, которые эффективно взаимодействуют с электромагнитным излучением сверхвысокочастотного диапазона.

Ключові слова: ферити-шпинелі, нанотехнології, синтез, однодоменний стан, намагнетованість, електромагнетні властивості.

Keywords: ferrite spinels, nanotechnologies, synthesis, single-domain state, magnetization, electromagnetic properties.

Ключевые слова: ферриты-шпинели, нанотехнологии, синтез, однодоменное состояние, намагниченность, электромагнитные свойства.

(Отримано 17 лютого 2017 р., остаточний варіант — 28 лютого 2017 р.)

1. ВСТУП

Напрямами сучасних досліджень у галузі фізики металів є, зокрема, розвиток уявлень про природу металічного стану, вивчення електронної структури та властивостей металів і сполук на їх основі, атомної будови, процесів самоорганізації, структурних перетворень, фазових переходів у металах, металовмісних гетерофазних структурах, наноматеріалах, наноструктурованих системах тощо, в тому числі за умов впливу фізичних полів різної природи, включаючи екстремальні [1–3]. У цьому зв'язку значний інтерес дослідників викликають ферити — магнетні матерія-

ли з феримагнетними властивостями (феримагнетики) на основі сполук оксиду заліза Fe_2O_3 з більш основними оксидами інших металів. Ферити поєднують високу намагнетованість з металічними, напівпровідниковими або діелектричними властивостями, тому знайшли широке застосування в радіоелектроніці, радіо- та електротехніці, обчислювальній техніці тощо [4, 5].

Серед феритів одним з найбільш вивчених і найбільш використовуваних є ферит заліза (магнетит, Fe_3O_4). Магнетит має біогенну природу й характеризується високою біосумісністю та відсутністю мутагенності [6], що обумовлює його широке використання в біомедицинській галузі. Кристалічна ґратниця Fe_3O_4 містить різновалентні атоми Феруму, при $T_c \approx 120$ К спостерігається структурне фазове перетворення типу метал–напівпровідник (Вервеїв перехід). Однак встановлено дані, що свідчать про можливе існування поблизу 120 К в Fe_3O_4 не одного, а двох, й навіть серії фазових переходів [4], тобто, питання про природу металічного стану магнетиту залишається дискусійним. Особливий інтерес дослідників до Fe_3O_4 пояснюється також і тим, що магнетит відноситься до класу так званих мультифероїків [7], матеріалів, в яких одночасно спостерігається два види упорядкування: магнетне й електричне. Якщо ці упорядкування пов'язані між собою, то впливаючи магнетним полем на матеріал, можна змінювати його електричну поляризацію, і навпаки — керувати його намагнетованістю, впливаючи електричним полем.

На сучасному етапі особливий інтерес до феритів також пояснюється розвитком нанотехнологій. Одержання феритів у нанорозмірному стані є актуальною задачею з точки зору вирішення як фундаментальних проблем фізики та хемії твердого тіла, так і розвитку ряду унікальних прикладних науково-технічних напрямків [8]. Так, нанорозмірні структури з феримагнетними властивостями знайшли застосування при виготовленні новітніх функціональних електронних матеріалів надвисокочастотної (НВЧ) техніки, елементів пам'яті магнетних носіїв інформації, магнетних рідин, систем герметизації, амортизаторів, каталізаторів, сенсорів, пігментів, сепараторів, засобів очистки води тощо. Відома значна кількість варіантів медико-біологічного застосування наночастинок феритів, серед яких найважливішими є, наприклад, спрямована доставка лікарських засобів до клітин- та органів-мішеней, електромагнетна локальна гіпертермія, контрастування в магнеторезонансній томографії, виготовлення діагностичних тест-систем, засобів імуномагнетної сепарації тощо.

Минулого десятиріччя в Інституті хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України з використанням нанорозмірних феритів обґрунтовано й експериментально підтверджено концепцію хемічного конструювання магнеточутливих нанокомпозитів (НК) з

багаторівневою ієрархічною наноархітектурою та функціями медико-біологічних нанороботів: розпізнавання мікробіологічних об'єктів у біологічних середовищах; цільової доставки лікарських препаратів до клітин- та органів-мішеней і депонування; комплексної хеміо-, імуно-, радіологічної нейтронзахоплювальної, гіпертермічної, фотодинамічної онкотерапії та діагностики в режимі реального часу; адсорбції йонів важких металів, токсинів, решток клітинного розкладу та їх видалення з організму за допомогою зовнішнього магнетного поля [9–15].

Вказані наноструктури використані, зокрема, при створенні нової вітчизняної лікарської форми онкологічного препарату «Фероплат», вперше експериментально обґрунтованого в Інституті експериментальної патології, онкології і радіобіології ім. Р. Є. Кавецького НАН України, який перебуває на стадії практичного впровадження. Ідея препарату «Фероплат» полягає в стратегії подолання резистентності злоякісних пухлин до цисплатину шляхом фармакологічної корекції обміну ендогенного заліза, що забезпечується застосуванням залізовмісного нанокompозиту та цисплатину.

При виконанні зазначеної тематики розроблено технології синтезу нанодисперсних феритів-шпінелей в однодоменому стані, широкий діапазон зміни хемічних і фізичних властивостей яких дозволив задовольнити комплексу жорстких умов, що стосуються, зокрема, біосумісності, біоактивності та біодоступності лікарських засобів на їх основі. Синтезовано перспективні для практичного впровадження нові магнеточутливі наноматеріали, нанокompозити широкого функціонального призначення з різною хемічною природою поверхні та магнетні рідини. Як відомо, ферити, що мають структуру шпінелі, кристалізуються в кубічній ґратниці з просторовою групою $Fd\bar{3}m$, $Z = 8$. Їх загальна формула $MeFe_2O_4$, де Me — двовалентний метал: Нікель, Кобальт, Манган, Магній, Купрум, Ферум, Цинк, Кадмій.

Серед інших розробок, виконаних співробітниками Інституту хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України із застосуванням нанорозмірних феритів-шпінелей, зазначимо створення нового покоління магнеточутливих адсорбентів медичного, екологічного, технічного призначення [12, 13] та композитних наноструктурних спеціальних матеріалів, середовищ і покриттів із заданими діелектричними та магнетними втратами, що ефективно взаємодіють з електромагнетним випроміненням надвисокочастотного (НВЧ) діапазону [16].

Метою цієї роботи є огляд виконаних в Інституті хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України досліджень, присвячених синтезі та вивченню властивостей нанорозмірних однодомених феритів-шпінелей.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ

Методи дослідження: рентгенофазова аналіза, інфрачервона (ІЧ) спектроскопія, Рентгенова фотоелектронна спектроскопія, електронна та оптична мікроскопія, диференційна термічна аналіза, вимірювання магнетних, електричних та електрофізичних характеристик, структурно-адсорбційні мірювання, лазерна кореляційна спектроскопія, теоретичні розрахунки.

Рентгенофазову аналізу наноструктур виконували за допомогою дифрактометра ДРОН-4-07 (випромінення $\text{Cu}_{K\alpha}$ з ніклевим фільтром у відбитому пучку, геометрія знімання за Бреггом–Брентано). Розмір кристалітів визначали за шириною відповідної найбільш інтенсивної лінії згідно з Шерреровим рівнянням.

Для вивчення морфології та розподілу наночастинок за розмірами використовували їх дисперсії у воді. Розмір та форму частинок визначали методами електронної мікроскопії: растровим електронним мікроскопом (РЕМ) JEM100CX-II, а також просвітлювальними електронними мікроскопами (ПЕМ) JEOL 2010 і JEM-2100F (Японія).

Дослідження методами атомної силової мікроскопії (АСМ) виконували за допомогою приладу NanoScope-300 (Digital Instruments, США).

Петлі гістерезису магнетного моменту зразків вимірювали за допомогою лабораторного вібраційного магнетометра Фонерого типу за кімнатної температури. Опис установки та методик мірювань викладено в роботі [17]. Розмагнетовані наночастинок для запобігання взаємодії було розподілено в матриці парафіну з об'ємною концентрацією $\approx 0,05$. Для порівняння використовували матеріали з відомим значенням питомої намагнетованості насичення (σ_s): протестований зразок нікелю і наночастинок Fe_3O_4 (98%) виробництва фірми 'Nanostructured & Amorphous Materials Inc.', США. Похибка мірювання σ_s по відношенню до еталонного зразка не перевищувала 2,5 %.

Дослідження дійсної (ϵ') та уявної (ϵ'') складової комплексної діелектричної проникності, електропровідності (σ) композитів проведено в надвисокочастотному (НВЧ) діяпазоні 8–12 ГГц за допомогою інтерферометра на основі вимірювача різниці фаз РФК 2-18 та вимірювача коефіцієнта стоячих хвиль і послаблення Р 2-60 безелектродною методою; електропровідність на низьких частотах 0,1, 1 і 10 кГц досліджували двоконтактною методою за допомогою вимірювача іммітансу Е 7-14 [16]. Частотні залежності складових комплексної електропровідності композитів визначали шляхом розрахунків спектрів імпедансу $Z^* = Z' + iZ''$ в діяпазоні частот 10^{-1} – 10^6 Гц, одержаних на імпедансному спектрометрі Solartron SI 1260. Похибки визначення ϵ' , ϵ'' та σ не пе-

ревищували 5%.

Питому поверхню (S_{num}) зразків визначали методом термодесорбції Нітрогенових атомів на приладі KELVIN 1042 фірми 'COSTECH Instruments'. Розмір наночастинок (НЧ) оцінювали за формулою $D_{\text{ВЕТ}} = 6/(\rho S_{\text{ВЕТ}})$, де ρ — густина матеріялу НЧ, $S_{\text{ВЕТ}}$ — значення питомої площі поверхні, розрахованої за теорію полімолекулярної адсорбції Брунауера, Еммета і Теллера (БЕТ).

Дослідження стану поверхні нанодисперсних зразків здійснювали методами ІЧ-спектроскопії (Фур'є-спектрометр 'Perkin Elmer', модель 1720X) та Рентгенової фотоелектронної спектроскопії (РФС) за допомогою електронного спектрометра ЕС-2402 з енергоаналізатором PNOIBOS-100-SPECS ($E_{\text{MgK}\alpha} = 1253,6$ еВ, $P = 200$ Вт, $p = 2 \cdot 10^{-7}$ Па), спектрометр оснащений йонною гарматою IQE-11/35 і джерелом повільних електронів FG-15/40 для компенсації зарядки поверхні діелектриків.

Вимірювання оптичної густини (D) та спектрів поглинання здійснено методами спектрофотометричної аналізи (Spectrometer Lambda 35 UV/Vis Perkin Elmer Instruments).

Дослідження біосумісності наноматеріалів здійснювали за їх впливом на життєздатність клітин хлібопекарських дріжджів *Saccharomyces cerevisiae*. Життєздатність клітин визначали цитохімічною методою [18, 19] за допомогою камери Горяєва із застосуванням методи оптичної мікроскопії (біологічний мікроскоп типу Bresser Erudit) та барвника метиленового синього шляхом реєстрації зміни їх концентрації при розмноженні в суспензіях за температури 22°C, що містили наноконізити, клітини дріжджів, мінімальне синтетичне живильне середовище (МСЖС) [20], фізіологічний розчин (ФР). Чисельно життєздатність (K) оцінювали за формулою: $K = M_1/(M_1 + M_2) \cdot 100\%$, де M_1 — кількість живих клітин, M_2 — кількість загиблих клітин. Одержані дані порівнювали з результатами досліджень контрольних зразків. Концентрацію клітин (n , мл⁻¹) розраховували за формулою Горяєвої камери: $n = N \cdot 2,5 \cdot 10^5$, де N — кількість клітин над великим квадратом камери.

Розрахунок концентрації гідроксильних груп на поверхні наноструктур визначали за даними термогравіметричної аналізи за допомогою дериватографу Q-1500.

3. НАНОРОЗМІРНІ ФЕРИТИ В ОДНОДОМЕННОМУ СТАНІ: СИНТЕЗА ТА ВЛАСТИВОСТІ

3.1. Синтеза й особливості нанодисперсного магнетиту

Синтезу нанодисперсного магнетиту здійснено за Ельморовою методикою [21] — співосадженням солей заліза відповідно до реак-

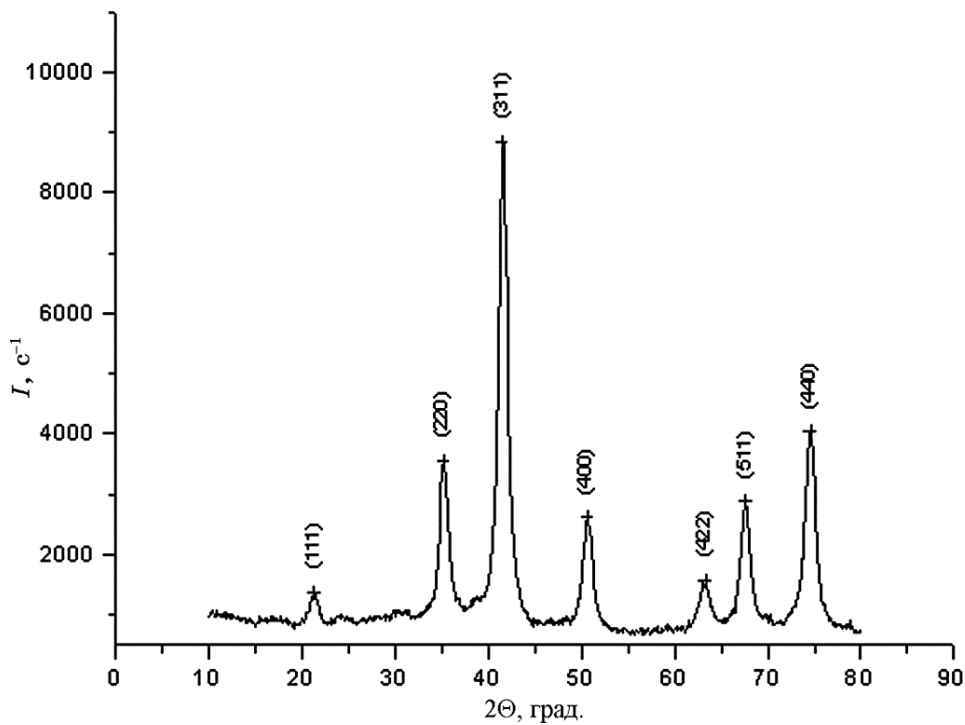


Рис. 1. Дифрактограма нанодисперсного магнетиту.¹

ції $\text{Fe}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 8\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{NH}_4^+$.

Рентгенову дифрактограму (дифрактометр ДРОН-4-07) синтезованого магнетиту наведено на рис. 1, середній розмір кристалітів Fe_3O_4 , визначений за формулою Шеррера, становить 10 нм.

Визначена за тепловою десорбцією Аргону питома поверхня синтезованого магнетиту становила 90—180 м²/г.

У результаті вивчення ІЧ-спектрів поверхні магнетиту виявлено функціональні групи ОН, концентрація яких, розрахована за даними термогравіметричної аналізи, дорівнювала 2,2 ммоль/г або 24 мкмоль/м² за $S_{\text{пит}} = 90$ м²/г.

На рисунку 2 наведено ПЕМ-зображення масиву частинок магнетиту (а), гістограму розподілу за розмірами N частинок (б), які знаходяться в обведеній ділянці з середнім арифметичним значенням розміру в ансамблі $d_0 = 9,38$ нм і середньоквадратичним відхиленням від середнього розміру $\sigma_d = 3,38$ нм, та криву логарифмічно нормального розподілу з наступними параметрами: математичне очікування розміру $M(d) = 9,38$ нм і $\sigma_d = 3,38$ нм (б).

Теоретичну частоту (m_i) наявності в ансамблі частинки розміром, який належить середині i -того інтервалу розраховували за формулою:

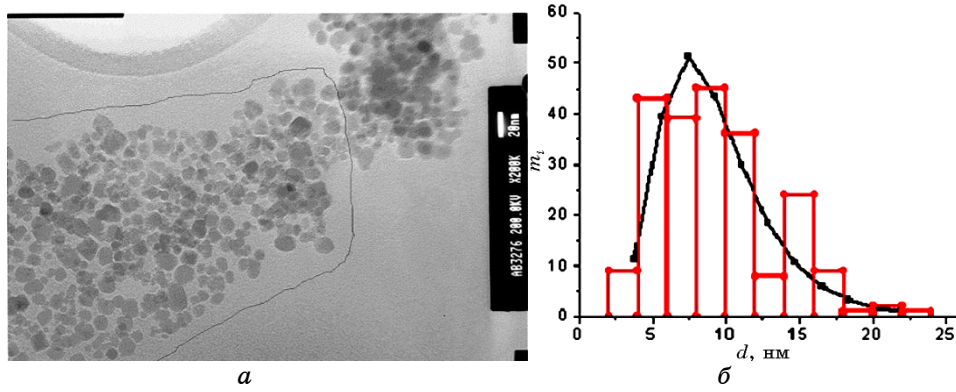


Рис. 2. ПЕМ-зображення частинок магнетиту (а), гістограма розподілу за розмірами частинок (з обведеної ділянки) і крива логарифмічно нормального розподілу з параметрами: $M(d) = 9,38$ нм і $\sigma_d = 3,38$ нм (б).²

$$m_i = Nhf(d_i), \quad (1)$$

де

$$f(d_i) = \frac{1}{d_i \sigma_{\ln d} \sqrt{2\pi}} e^{-[\ln d_i - M(\ln d)]^2 / 2\sigma_{\ln d}^2}, \quad (2)$$

$h = (\ln d_{\max} - \ln d_{\min})/11$ — ширина інтервалу, $M(\ln d)$, $\sigma_{\ln d}$ — математичне очікування і середньоквадратичне відхилення (СКВ) логарифма розміру, відповідно; $N = 217$.

У роботі [22] показано, що умова абсолютної однодоменності (однорідної намагнетованості за всіх значеннях перемагнетовувального поля) частинки магнетиту при 300 К виконується при $d < 50$ нм. Отже, частинки дослідженого ансамблю розмірами 3–23 нм є абсолютно однодоменними.

На основі аналізу літературних даних щодо значень питомої намагнетованості насичення (σ_s) монодисперсій магнетиту з різним діаметром частинок було одержано емпіричну залежність:

$$\sigma_s = a - b \left[1 + e^{\left(\frac{d}{c} - 2,1\right)} \right]^{-1}, \quad (3)$$

де постійні a , b і c становлять $82,0 \text{ Гс} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{см}^3$, $92,2 \text{ Гс} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{см}^3$ і 3 нм відповідно, яка уможливорює знайти σ_s частинки діаметром d (нм) в діапазоні 4–42 нм.

Характерний час теплових флуктуацій (τ_N) магнетного моменту однодоменної частинки з одновісною анізотропією за умови $KV/k_B T \geq 1$ визначали за Неєлевою формулою [23, 24]:

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right), \quad (4)$$

де $\tau_0 = \text{const} = 10^{-9} - 10^{-13}$ с, K є густина енергії магнетної анізотропії, V — об'єм частинки, k_B — Больцманова стала, T — температура.

Зі збільшенням об'єму частинки τ_N швидко зростає. Наприклад, при $\tau_0 = 10^{-9}$ с, $K = |K_1|$, $K_1 = -1,35 \cdot 10^5$ ерг/см³ (значення для магнетиту [23]) і $T = 300$ К, τ_N складає $4,4 \cdot 10^{-9}$ с, $2,0 \cdot 10^{-3}$ с і $10,0$ с для сферичних частинок діаметром 9,4 нм, 20,0 нм і 23,4 нм, відповідно.

Температура блокування (T_b) відповідає умові $t_{\text{вим}} = \tau_N$, де $t_{\text{вим}}$ — час мірвання магнетної характеристики. Якщо $t_{\text{вим}} = 10$ с, $\tau_0 = 10^{-9}$ с, то з формули (4) одержуємо $KV/k_B T \approx 23,0$. Тоді $T_b \approx KV/23k_B$. Температура блокування для дослідженого ансамблю частинок ($d_0 = 9,38$ нм) складала 135–150 К при значенні намагнетовувального поля 100 Е. Частинки магнетиту з $d > 23,4$ нм перебувають у блокованому стані при $T \approx 300$ К і, вірогідно, викликають гістерезу (рис. 3).

Рівноважна намагнетованість таких ансамблів досягається за Неелевым механізмом релаксації магнетних моментів частинок, формула (4).

На рисунку 3 наведено криву магнетної гістерези ансамблю

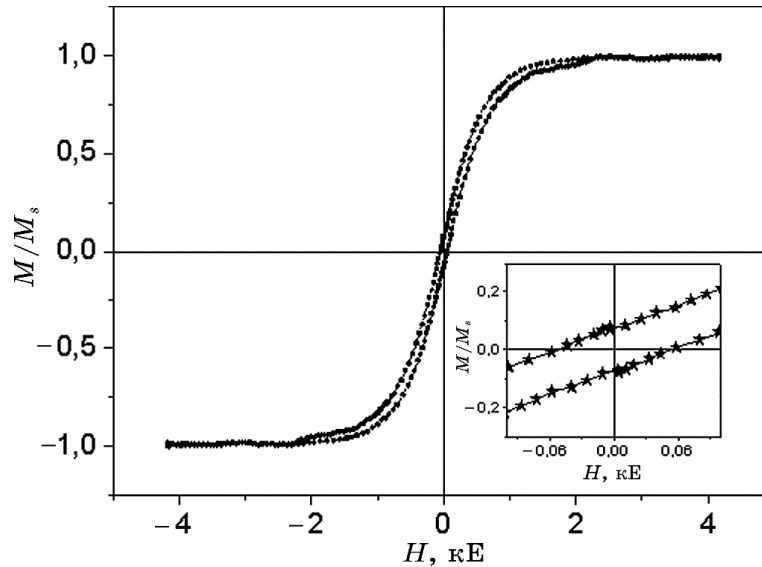


Рис. 3. Крива магнетної гістерези ансамблю модифікованих наночастинок $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ол.На}$. На вставці — початкова ділянка кривої.³

наночастинок Fe_3O_4 з модифікованою поверхнею олеатом натрію (ол.На). Вказане модифікування здійснено з метою запобігання агрегації наночастинок магнетиту і, як свідчили експериментальні результати, практично не впливає на намагнетування окремих частинок. Петлі гістерези магнетного моменту зразків вимірювали за допомогою вібраційного магнетометра на частоті 228 Гц за кімнатної температури [17]. Для досліджень використовували сухі розмагнетовані високодисперсні зразки.

Для одержання співвідношень, справедливих для ансамблю однакових суперпарамагнетних частинок, використовують класичний закон П. Лянжевена, що описує намагнетованість ансамблю молекул парамагнетного газу [25]:

$$\frac{\bar{m}}{m} = \text{cth}\alpha - \alpha^{-1} \equiv L(\alpha), \quad (5)$$

де \bar{m} — компонента середнього магнетного моменту частинки вздовж напрямку поля напруженості H , m — абсолютна величина магнетного моменту частинки, $L(\alpha)$ — Лянжевенівська функція, $\alpha = mH/(k_B T)$.

Для монодисперсної колоїдної магнетної рідини (МР):

$$\frac{\bar{m}}{m} = \frac{M(H)}{\phi M_d} = \frac{M(H)}{M_s} = L(\alpha), \quad \alpha = \frac{\pi}{6} \frac{M_d H d^3}{k_B T}, \quad (6)$$

де $M(H)$ — намагнетованість МР у полі H , M_d і M_s — намагнетованість насичення твердого магнетика та магнетної рідини відповідно, ϕ — об'ємна доля твердої фракції.

Для полідисперсної колоїдної МР на основі магнетиту [25]:

$$\frac{M(H)}{\phi_\rho M_s} = \frac{\sum_i n_i (d_i - 2\varepsilon)^3 L\left(\frac{M_s H}{k_B T} \frac{\pi}{6} (d_i - 2\varepsilon)^3\right)}{\sum_i n_i d_i^3}, \quad (7a)$$

$$M(H) = n \bar{m}, \quad (7б)$$

$$M_s = n m, \quad (7в)$$

де d_i — зовнішній діаметр НЧ-магнетиту, ϕ_ρ — об'ємна доля твердої фракції в МР, розрахована за густиною колоїду, ε — товщина поверхневого шару НЧ-магнетиту з неколінеарними відносно об'ємних магнетними моментами, n і n_i — кількість всіх частинок і частинок i -го діаметра в одиничному об'ємі МР, відповідно, $M_s = \rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \sigma_s^{\text{bulk}} \approx 5,24 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3} \times 92,0 \text{ Гс}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{см}^3 \approx 482,1 \text{ Гс}$. Було виявлено [25], що для узгодження експериментальної кривої

намагнетування з теоретичною, необхідно допустити, що частинки мають шар з неколінеарними відносно об'ємних магнетними моментами товщиною $\approx 0,83$ нм (постійна ґратниці магнетиту при 300 К становить 0,824 нм). Виникнення згаданого шару спочатку вважали результатом хемічної взаємодії частинки з стабілізуючою поверхнево-активною речовиною [25]. Однак, вимірюваннями Мессбауерових спектрів колоїдних частинок Fe_3O_4 його зафіксовано не було [26].

Узгодження вказаних кривих нами було досягнуто не шляхом внесення в формулу (5) параметру ϵ , а при допущенні, що M_d залежить від діаметру частинки: $M_d = \rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \sigma_s$, де значення σ_s розраховували за формулою (3). Тоді

$$\frac{M(H)}{M_s} = \frac{\sum_{i=1}^{11} m_i d_i^3 \sigma_s L\left(\frac{\rho \sigma_s H}{k_B T} \frac{\pi}{6} d_i^3\right)}{\sum_{i=1}^{11} m_i d_i^3 \sigma_s}, \quad (8)$$

де m_i одержували за формулою (1).

3.1.1. Дослідження біосумісності нанорозмірного магнетиту

Задля дослідження біосумісності нанорозмірного магнетиту вивчено його взаємодію з модельними клітинами в зразках таких двох серій [27]: (1) суспензія дріжджових клітин (початкова концентрація ($n_0 \approx 2,5 \cdot 10^7$ мл $^{-1}$) у фізіологічному розчині, що містить МСЖС; (2) суспензія фізіологічного розчину та вихідного нанорозмірного однодоменого магнетиту (170 мкг/мл), що містила клітини дріжджів ($n_0 \approx 2,5 \cdot 10^7$ мл $^{-1}$) та МСЖС. Зазначимо, що концентрацію магнетиту в розчині вибирали з урахуванням можливості адсорбційної іммобілізації на його поверхні терапевтичних доз необхідних онкопрепаратів [27–29].

З метою перевірки можливості використання біосумісних однодомених магнеточутливих наночастинок магнетиту у якості ефективних носіїв лікарських засобів було синтезовано зразки серії 3 — суспензії дріжджових клітин ($n_0 \approx 2,5 \cdot 10^7$ мл $^{-1}$) у фізіологічному розчині, що містили МСЖС і наноконізити Fe_3O_4 /доксорубіцин (ДР) (маса іммобілізованого ДР в зразку ($M_{\text{ДР}}$) становила 0,7 мг).

Досліджені зразки всіх серій містили 1,3 мл фізіологічного розчину (0,9% NaCl) та 1 мл мінімального синтетичного середовища в якості живильної речовини. Маса клітин дріжджів становила 0,5 мг. Наночастинки магнетиту, наноконізити та клітини дріжджів у суспензіях відповідних серій зразків приводили в контакт струшуванням.

Кількість клітин для кожного із зразків відповідних серій підраховували методом світлової мікроскопії із застосуванням горяєвської камери після початку досліду, через 16 годин та через 3,5 доби. Досліджували по три зразки кожної серії, задля одержання статистично достовірних результатів, а підрахунок кількості клітин проводили у 5–7 великих квадратах камери, усереднюючи результати.

Результати досліджень зміни концентрації клітин дріжджів у зразках наведено на рис. 4–6. Аналіза даних досліджень (рис. 4)

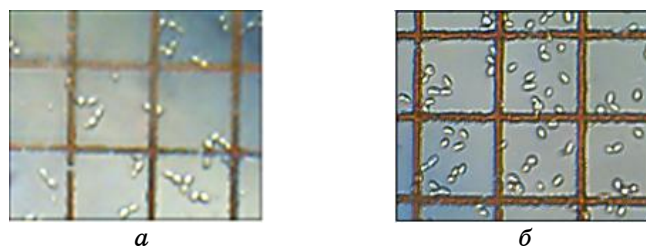


Рис. 4. Зміна кількості клітин дріжджів у контролях серії 1: *a* — на початку досліджень, *б* — через 16 годин.⁴

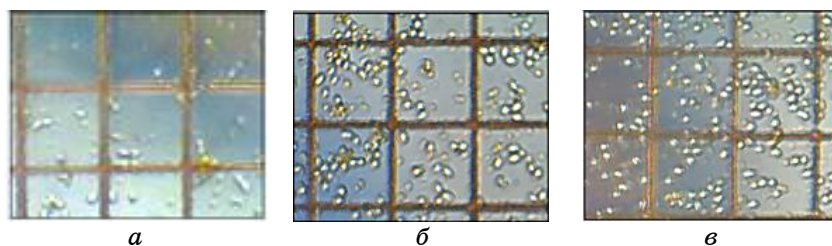


Рис. 5. Зміна кількості клітин дріжджів у контролях серії 2 (фізрозчин, клітини дріжджів, МСЖС, магнетит): *a* — на початку, *б* — через 16 годин, *в* — через 3,5 доби.⁵

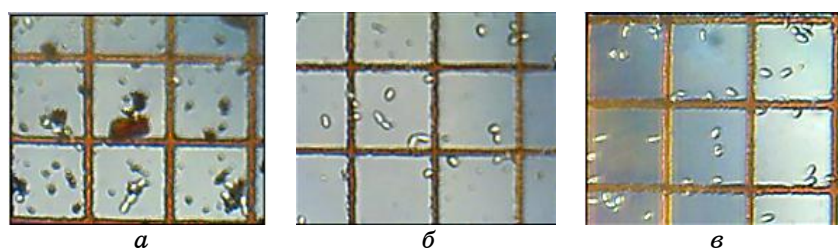


Рис. 6. Взаємодія нанокompatитів $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДР}$ з клітинами дріжджів (серія 3): *a* — на початку, *б* — через 16 годин, *в* — через 3,5 доби.⁶

свідчить, що в суспензіях клітин дріжджів ($n_0 \approx 2,5 \cdot 10^7$ мл⁻¹) у фізіологічному розчині з поживною речовиною (контролі типу 1) спостерігається збільшення їх кількості [27], яке призводило до зростання їх концентрації удвічі через 16 годин ($5 \cdot 10^7$ мл⁻¹). В подальшому швидкість їх поділу сповільнювалась (можливо, через зменшення поживної речовини), проте, через 3,5 доби їх концентрація сягала $\approx 10^8$ мл⁻¹. Життєздатність дріжджових клітин в експериментах серії 1 суттєво не змінювалась і становила $\approx 98-99\%$.

Аналіза даних досліджень, наведених на рис. 5, свідчить, що в суспензії фізіологічного розчину та вихідного нанорозмірного однодоменного магнетиту (170 мкг/мл), яка містила клітини дріжджів ($n_0 \approx 2,5 \cdot 10^7$ мл⁻¹) та поживну речовину (контролі типу 2), також спостерігається досить активний поділ, внаслідок якого концентрація клітин через 16 годин становила $\approx 6,5 \cdot 10^7$ мл⁻¹, а через 3,5 доби перевершувала 10^8 мл⁻¹. Життєздатність клітин дріжджів, як і в попередньому випадку, на всіх стадіях досліджень зразків серії 2 становила $\approx 98-99\%$. Наведені дані свідчать про біосумісність нанорозмірного однодоменного магнетиту по відношенню до клітин дріжджів в умовах експерименту. Деяке перевищення швидкості клітинної проліферації в зразках серії 2 порівняно з попереднім випадком може бути пояснено ефектом малих доз, який полягає в стимулюванні життєдіяльності клітин унаслідок адсорбції продуктів метаболізму поверхнею магнетиту.

Зазначимо, що форма клітин у дослідах зі зразками серій 1 та 2 була округлою, поділ відбувався без особливостей.

Результати досліджень на рис. 6 свідчать, що наявність наноконкомпозитів Fe₃O₄/ДР (кількість іммобілізованого ДР в зразку 0,7 мг) у суспензіях дріжджових клітин ($n_0 \approx 2,5 \cdot 10^7$ мл⁻¹) у фізіологічному розчині з поживною речовиною (серія 3) призводить до істотного пригнічення клітинної проліферації, механізм якої є характерним для дії антибіотика антрациклінового ряду доксорубіцину. Так, через 16 годин концентрація клітин дріжджів практично не змінилася, лише через 3,5 доби їх кількість дещо зростала і становила $\approx 3 \cdot 10^7$ мл⁻¹. Зазначимо, що в методиці на визначення цитотоксичності прийнято користуватись дозою IC₅₀, за якої спостерігається загибель $\approx 50\%$ клітин [27].

Наведені дані свідчать, що магнеточутливий однодоменний нанорозмірний магнетит по відношенню до клітин дріжджів *Saccharomyces cerevisiae* у використаних концентраціях є біосумісним. Одержані результати можуть бути корисними для використання в розробках нових форм лікарських засобів спрямованої доставки. Слід відмітити, що адсорбційні властивості однодоменної системи Fe₃O₄ та наноструктур на її основі досліджено також у роботах [30–34].

3.1.2. Вплив гідротермальної обробки на дисперсність і магнетні характеристики синтетичного магнетиту

Одним з актуальних завдань сучасної нанохемії залишається оптимізація умов синтезу наночастинок бажаного розміру, форми і властивостей, розробка нових більш досконалих метод одержання наноструктур [35, 36]. Хемічні методи синтезу стабільних магнетних наноструктур в колоїдних розчинах вважають найбільш продуктивними, дешевими, простими і надійними [37].

Нижче наведено результати розробки методики формування нанорозмірних частинок магнетиту рекристалізацією прекурсорів при гідротермічному обробленні, встановлення кореляції між технологічними умовами росту частинок та їх розмірами, структурними та магнетними властивостями [38].

Особливістю синтезу магнетиту рідинно-фазовою методою [25] є те, що за її допомогою відносно легко може бути одержано матеріал, що складається з частинок середнім розміром $\approx 6-8$ нм. В якості можливої методи одержання частинок магнетиту з розміром 30 нм і більше ми вирішили скористатися здатністю його частинок до рекристалізації при гідротермічному обробленні (ГО), яка сприяє збільшенню їх розміру [39].

Матеріал, виготовлений за методикою [22], піддавали ГО за температури ≈ 373 К в інтервалі 0–10 год. Для нагрівання використовували термічне (ТО) і мікрохвильове оброблення (МХ) водної суспензії магнетиту (потужність мікрохвильової печі 1,3 кВт, відношення періоду повторення електричних імпульсів опромінення до їх тривалості складала 80%, а частота — 2500 МГц).

Розміри наночастинок у зразках, що пройшли ГО, визначали за допомогою метод ПЕМ, АСМ і розраховували за Шерреровою формулою (дифракційний максимум 311), що дало близькі результати (див. рис. 7). ГО приводило до поступового збільшення

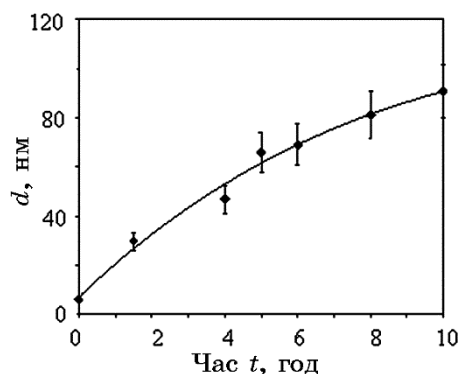


Рис. 7. Зміна середнього діаметра наночастинок магнетиту при МХ ГО.⁷

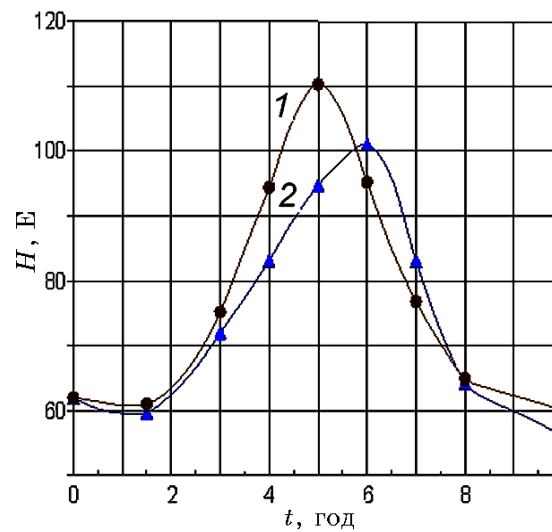


Рис. 8. Залежність коерцитивної сили нанорозмірних порошоків магнетиту від часу та виду ГО: 1 — МХ, 2 — ТО.⁸

середнього діаметра частинок і дозволяло оцінити час рекристалізації для досягнення його необхідної величини. Так, частинки магнетиту з середнім діаметром 60 нм було одержано при часі рекристалізації 5 годин МХ ГО (рис. 7). Розмір приблизно 70% частинок знаходився в інтервалі 50–70 нм.

Як видно з рис. 8, величина коерцитивної сили частинок за температури 373 К приймає максимальне значення в межах 10 годин ТМ-оброблення матеріалу. При гідротермічному обробленні 5–6 годин значення коерцитивної сили зростає від 60 до 100–110 Е. Характер зміни коерцитивної сили від часу ГО-оброблення пов'язаний з ростом і ступенем кристалічності окремих нанорозмірних частинок, одержаних в результаті рекристалізації матеріалу. Початковий період (3–4 години оброблення) відповідає збільшенню розміру частинок і їх переходу з суперпарамагнетного стану в область блокованого стану. Максимальне значення коерцитивної сили відповідає, вірогідно, матеріалу, що складається з монодомених частинок. Зниження значення коерцитивної сили означає перехід розміру частинок через критичний розмір одnodомених і формування багатодомених частинок.

Залежність питомої намагнетованості насичення частинок магнетиту від часу (t) ГО матеріалу також містить максимум при $t \approx 6$ годин (рис. 9).

Вважаючи, що густина магнетиту становить $5,24 \text{ г/см}^3$, для намагнетованості насичення було одержано максимальне значення 422 кА/м ($81,6 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$), що становить 89% від величини

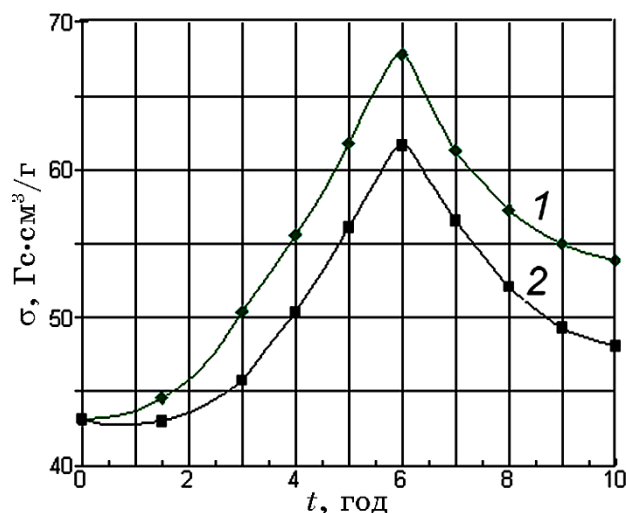


Рис. 9. Залежність питомої намагнетованості насичення нанорозмірних частинок магнетиту від часу і виду ГО: 1 — МХ, 2 — ТО.⁹

475 кА/м, характерної для масивного зразка магнетиту. Зазвичай, величини намагнетованості насичення M_s наночастинок менші, ніж значення M_s для масивного (bulk) матеріалу, що обумовлено поверхневими ефектами, такими, як часткове окиснення і відхилення приповерхневого шару від стехіометрії, адсорбцією молекул тощо. Поверхневі ефекти починають відігравати більш важливу роль в міру зменшення середнього розміру частинок, і саме цим пояснюється та обставина, що чим менше стає їх розмір частинки, тим меншими стають значення M_s .

На коерцитивну силу одержуваного матеріалу, окрім часу ГО-оброблення, впливає тип оброблення. Так, видно, що при МХ ГО коерцитивна сила матеріалу стає на 10% більшою, аніж при ТО, що пов'язано, вірогідно, з рівномірним нагріванням матеріалу і швидким перебігом процесів по всьому його об'ємові. На це вказує також те, що для досягнення максимального значення коерцитивної сили потрібно на $\approx 20\%$ менше часу при МХ-обробленні матеріалу (рис. 8).

3.1.3. Властивості нанодисперсного магнетиту в НВЧ-діапазоні

Тангенс кута діелектричних втрат ($\text{tg}\delta$) зразків магнетиту залежав від технологічних умов синтезу і складав $\text{tg}\delta = 0,34\text{--}0,65$ на довжині електромагнетної хвилі $\lambda = 3$ см, насипна густина зразків при цьому становила $0,92\text{--}1,31$ г/см³.

3.2. Синтеза, структура та магнетні характеристики твердих розчинів системи $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$

Марганцеві ферити належать до класу феритів-шпінелей. Вони є одними з основних матеріалів НВЧ-техніки [40]. Наночастинки марганцевих феритів використовуються у медицині як агенти МРТ [41, 42] і засоби гіпертермії в складі композитів [43, 44] для ефективної гіпертермії канцерогенних пухлин [45].

У загальному випадку розподіл катіонів у фериті-шпінелі можна представити у вигляді $(\text{Me}_\delta^{2+}\text{Fe}_{1-\delta}^{3+})_A[\text{Me}_{1-\delta}^{2+}\text{Fe}_{1+\delta}^{3+}]_B\text{O}_4$. Якщо $\delta = 1$, реалізується нормальна шпінель, при $\delta = 0$ — обернена, при $\delta = 1/3$ — статистичний розподіл катіонів по тетра- (A) і октаедричних (B) позиціях кубічної структури. Ферити зі структурою нормальної шпінелі $\text{Zn}^{2+}[\text{Fe}_2^{3+}]\text{O}_4$ і $\text{Cd}^{2+}[\text{Fe}_2^{3+}]\text{O}_4$ взагалі є не феримагнетними. Ферити Феруму, Мангану, Кобальту, Літію, Ніклю та Купруму мають структуру оберненої шпінелі [46], є феримагнетними, а їх намагнетованість визначається йонами Me^{2+} у позиціях B. Мангановий ферит (група симетрії $Fd\bar{3}m$) — магнето-м'який матеріал характеризується високим значенням σ_s , наприклад, масивний монокристал MnFe_2O_4 має значення $\sigma_s^{\text{bulk}} \approx 80$ Гс·см³/г при 300 К [47], значною величиною ($\approx 10^3$) початкової магнетної сприйнятливості, питомого електроопору ($\approx 10^3$ Ом·см), хемічною стабільністю і біосумісністю [48]. Розподіл катіонів у структурі MnFe_2O_4 було знайдено [49] як $(\text{Mn}_{0,8}^{2+}\text{Fe}_{0,2}^{3+})_A[\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_{1,8}]_B\text{O}_4$.

Магнетні характеристики НЧ-феритів-шпінелей залежать від їх розмірів. Наприклад, наночастинки фериту марганцю майже сферичної форми середнього розміру 5 нм було синтезовано [50] методом хемічного співосадження. Кристалічна фаза наночастинок ідентифікована як MnFe_2O_4 , постійна ґратниці становила 8,5075 Е. За кімнатної температури зразки показали суперпарамагнетну поведінку й намагнетованість насичення 69 Гс·см³/г. Згідно [42] склад НЧ $[\text{Mn}_{0,78}\text{Fe}_{0,22}][\text{Mn}_{0,22}\text{Fe}_{1,78}]\text{O}_4$ середнього розміру $\langle d_{\text{ТЕМ}} \rangle = 8,2 \pm 0,5$ нм характеризуються $\sigma_s \approx 65,7$ Гс·см³/г при 300 К. Вважається [25], що зменшення σ_s частинки діаметром d відбувається внаслідок наявності поверхневого шару товщиною $\varepsilon \approx (d/2)[1 - (\sigma_s/\sigma_s^{\text{bulk}})^{1/3}]$, спіни якого не здійснюють внесок у магнетний момент частинки. В той же час її ядро діаметром $(d - 2\varepsilon)$ характеризується питомою намагнетованістю масивного матеріалу (σ_s^{bulk}).

Задля синтези твердих розчинів НЧ $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ з високими значеннями S_{num} було використано [51] модифіковану Ельморову методику [21]. Як реагенти застосовували кристалогідрати солей металів з чистотою: $\text{MnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$), $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$), $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$) і NaOH ($\geq 96\%$), NaCl ($\geq 99,5\%$). Щоб обмежити коагуляцію частинок при синтезі використовували хлорид

натрію як індиферентний диспергант. Для приготування розчинів і промивання феромагнетного осаду після процесу синтезу використовували дистильовану воду.

Вихідні речовини розчиняли у мінімальній кількості води з врахуванням стехіометричних коефіцієнтів, потім розчини об'єднували і повільно вливали 0,5М розчину NaOH при інтенсивному перемішуванні. Реакція легко починалася в процесі перемішування і супроводжувалася виділенням значної кількості тепла, розчин поступово перетворювався в колоїд. Після цього осад кілька разів промивали водою методом декантації доти, поки питома провідність надосадової рідини не знижувалася до значення < 2 мкСм/см. Для прискорення осадження та полегшення відмивання НЧ використовували постійний лабораторний магнет. Відмитий осад піддавали рекристалізації за температури 373 К впродовж часу, необхідного для утворення частинок певного середнього розміру. Потім осад промивали в ацетоні і залишали в етиловому спирті. На останній стадії осад збирали на фільтр і висушували за температури 80°C впродовж 2 години, потім відпалювали 2 години при 700°C в атмосфері інертного газу для одержання кінцевого порошку.

3.2.1. Аналіза фазового складу та морфології поверхні

Результати Рентгенової дифракції для зразків, відпалених за різних температур, містить рис. 10. Наночастинки $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x =$

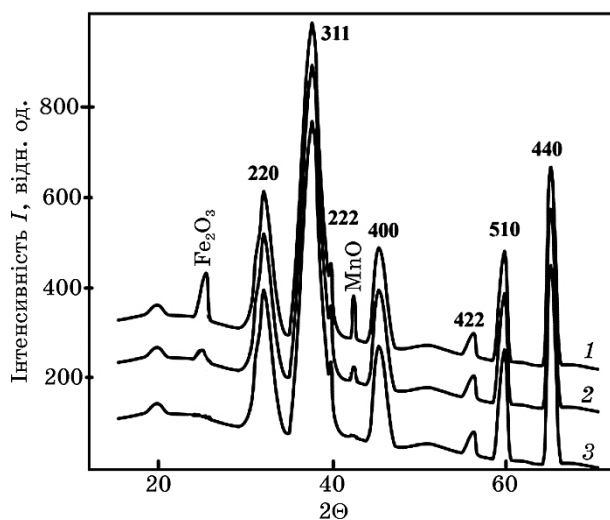


Рис. 10. Рентгенові дифрактограми наночастинок складу $(\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4})\text{Fe}_2\text{O}_4$, відпалених при 400°C (1), 600°C (2) і 700°C (3).¹⁰

= 0–0,6) зі структурою шпінелі утворювалися в тому випадку, коли кінцевий порошкоподібний продукт відпалювали 2 год при температурах понад 700°C. На дифрактограмах зразків, термічно оброблених при 400 і 600°C, є слабкі дифракційні рефлекси від фаз Fe₂O₃ і MnO. При збільшенні температури до 700°C фази Fe₂O₃ і MnO зникали і в дифрактограмі з'являвся інтенсивний пік (Fe_{1-x}Mn_x)Fe₂O₄. Це підтверджує те, що тривалість і температура є достатніми для повноти реакції синтезу. Ступінь кристалічності фериту зі структурою шпінелі підвищувалася при збільшенні температури відпалу. Розмір кристалітів, розрахований згідно Шеррерового рівняння, становив близько 8, 10 і 12 нм для частинок (Fe_{1-x}Mn_x)Fe₂O₄, відпалених за температур 400°C, 600°C і 700°C, відповідно.

Статистичну аналізу ПЕМ-зображень здійснювали за допомогою функції густини нормального розподілу:

$$f(d) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{d-M(d)}{\sigma}\right)^2}, \quad (9)$$

де $M(d)$, σ — математичне очікування та СКВ діаметра відповідно.

Питому площу поверхні ансамблів сферичних частинок розраховували згідно рівняння

$$S_{num} = \frac{6 \sum_{i=1}^k m_i d_i^2}{\rho \sum_{i=1}^k m_i d_i^3}, \quad (10)$$

де ρ — густина частинки.

На рисунках 11, а, в, д представлено ПЕМ-зображення наночастинок синтезованого фериту складу (Fe_{0,6}Mn_{0,4})Fe₂O₄, з наступним відпалом за температури 700°C, і ТЕМ-зображення наночастинок магнетиту, одержаних за Ельморовою реакцією за температур 20°C і 50°C відповідно. Задля проведення статистичної аналізу НЧ вважали рівновеликими сферами.

На рисунках 11, б, г, е зображені гістограми розподілу наночастинок за діаметрами (1) і гістограми густини нормального розподілу (2) наночастинок (Fe_{0,6}Mn_{0,4})Fe₂O₄, Fe₃O₄ (20°C) і Fe₃O₄ (50°C), одержані за формулою (7) та даними табл. 1 [51].

Середньоквадратичне і стандартне відхилення (див. табл. 1) співвідносяться як $s/\sigma = [n/(n-1)]^{0,5}$, де $n/(n-1)$ — Бесселева поправка. При $n > 55$ оцінені величини s і σ практично співпадають. Різниця між d_0 і $M(d)$ оцінювалась наступним чином. За визначенням $M(x) = \int df(x)dx$. Якщо, наприклад, $\sigma \approx 2,9$ нм, $\tau = |d_0 - M(d)| \approx 0,3$ нм і ймовірність $P\{|d_0 - M(d)| \leq \tau\} > 0,97$. Тоді, за Чебишовою теоремою [52],

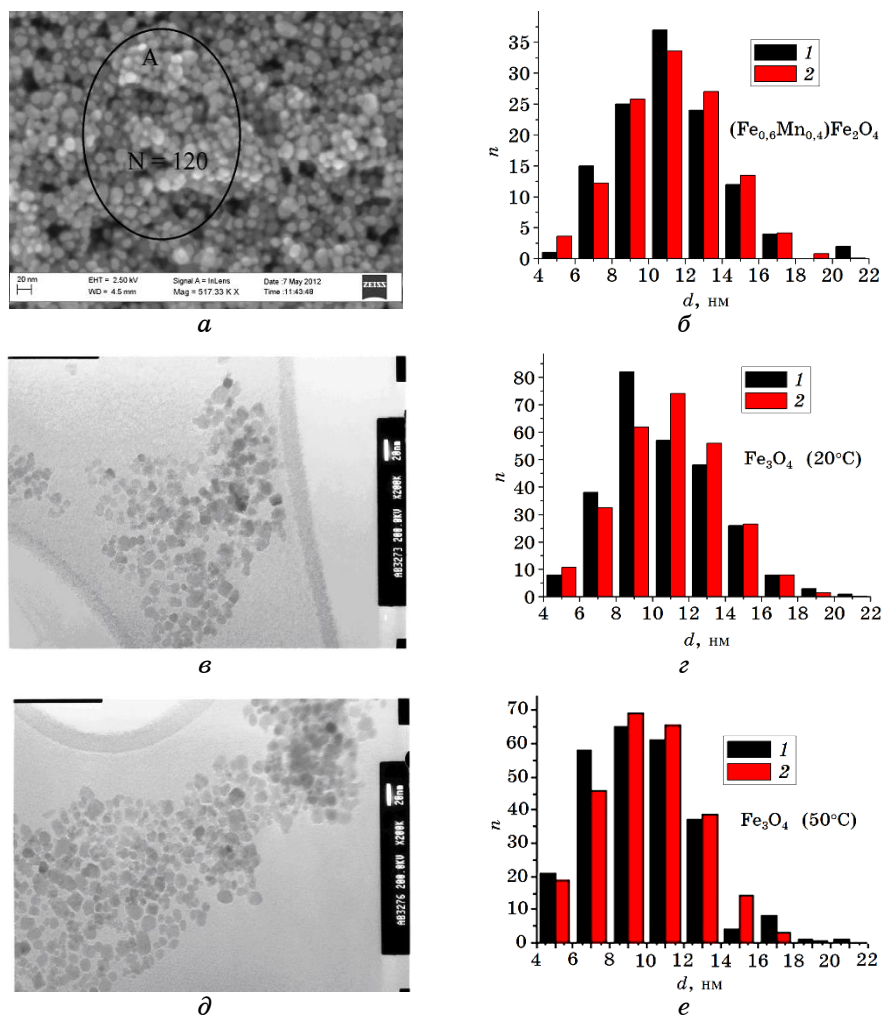


Рис. 11. (а, в, д) ПЕМ-зображення складів НЧ (а) $(\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4})\text{Fe}_2\text{O}_4$, (в) Fe_3O_4 (синтеза при 20°C) і (д) Fe_3O_4 (синтеза при 50°C). (б, г, е) Гістограми розподілу за діаметрами (1) і густини нормального розподілу (2) складів НЧ (б) $(\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4})\text{Fe}_2\text{O}_4$, (г) Fe_3O_4 (синтеза при 20°C) і (е) Fe_3O_4 (синтеза при 50°C).¹¹

справедлива нерівність $1 - \sigma^2/(\tau^2 n) > 0,97$, де n — об'єм вибірки і $n > (1 - P)^{-1} \sigma^2 / \tau^2 \approx 3115$. При $\sigma \approx 2,9$ нм $\tau = 0,6$ нм и $P\{|d_0 - M(d)| \leq \tau\} > 0,94$ $n > 389$. При $\sigma \approx 2,9$ нм $\tau = 0,8$ нм и $P\{|d_0 - M(d)| \leq \tau\} > 0,92$ $n > 164$.

Тобто для вибірок об'ємом $n > 164$ з ймовірністю $P > 0,92$ модуль різниці між середнім арифметичним і математичним очікуванням d становить не більше 0,8 нм за умови нормального розподілу частинок з $\sigma \approx 2,9$ нм.

ТАБЛИЦЯ 1. Статистичні параметри ансамблів наночастинок, де n — кількість частинок у вибірці, d_0 — середнє арифметичне діаметра, а $s = [(n - 1)^{-1}\Sigma(d_i - d_0)^2]^{0,5}$ — стандартне відхилення.¹²

№	Склад	n	d_0 , нм	s , нм	S_{num} , М ² /Г	$S_{num}(d_0)$, М ² /Г	S_{num} , М ² /Г	S_{num}^{norm} , М ² /Г	S'_{num} , М ² /Г
1	(Fe _{0,6} Mn _{0,4})Fe ₂ O ₄	120	11,08	2,863	91,05	103,2		91,5	90,0
2	Fe ₃ O ₄ 20εС	271	10,78	2,934	92,64	106,1	92,0	93,3	92,8
3	Fe ₃ O ₄ 50εС	256	9,75	2,912	99,76	117,3	98,0		99,8

В зразках твердого розчину (Fe_{0,6}Mn_{0,4})Fe₂O₄ не спостерігалось значної агломерації, чому сприяло, ймовірно, введення в реакційний простір інертної неорганічної солі як інгібітора агломерації. Зразки фериту характеризуються практично нормальним розподілом наночастинок за діаметрами в діапазоні від 4 до 22 нм і середнім розміром, близьким до 11 нм (рис. 11, б).

3.2.2. Магнетні властивості системи (Fe_{1-x}Mn_x)Fe₂O₄

На рисунках 12 і 13, а також у табл. 2 наведено експериментальні магнетні характеристики шпінелей складу (Fe_{1-x}Mn_x)Fe₂O₄. Питома намагнетованість насичення зразків, одержаних з матеріялу, який проходив термооброблення при 700°C, зі зменшенням у ньому долі марганцю (x) немонотонно зростає з 0,7 до 60,0

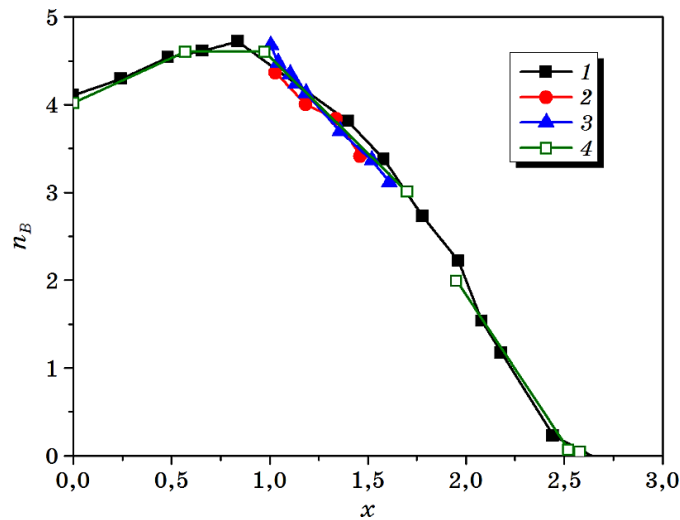


Рис. 12. Магнетні моменти n_B (на одну молекулу) при 0 К для матеріялів Mn_xFe_{3-x}O₄-системи [40]: 1 — дані [47], 2 — [48], 3 — [49], 4 — наші дані.¹³

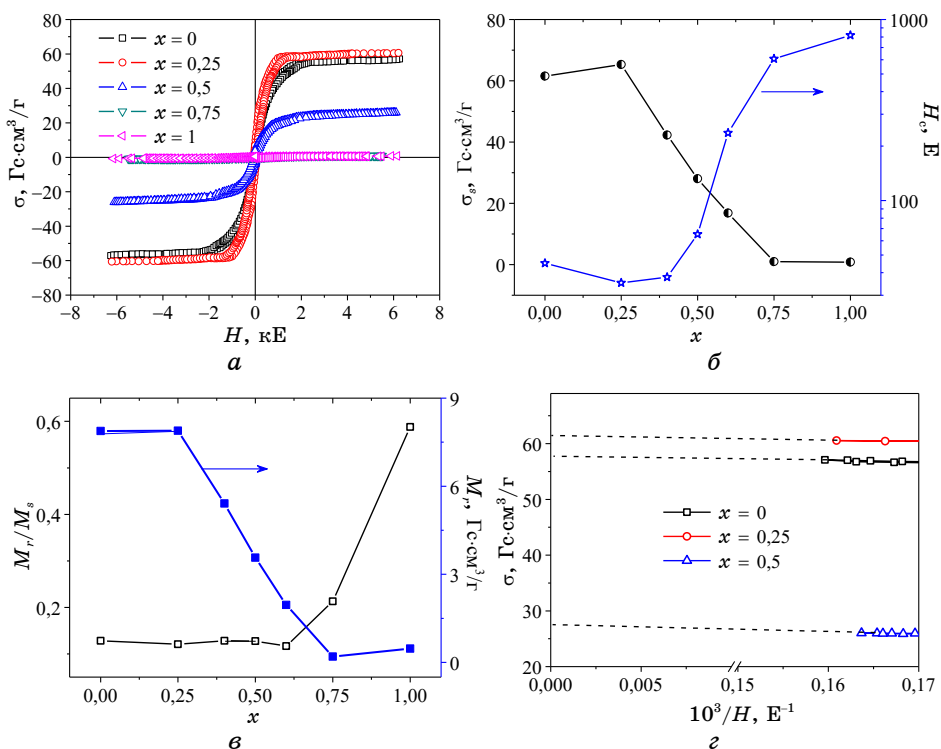


Рис. 13. Петлі гістерези (а), концентраційна залежність питомої намагнетованості насичення та коерцитивної сили (б), концентраційна залежність відносної залишкової намагнетованості та залишкової намагнетованості (в) зразків складу $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ та експериментальні значення питомої намагнетованості зразків з $x \in [0,25; 0,5]$ залежно від H^{-1} (г).¹⁴

G \cdot cm 3 /g з максимумом 63,0 G \cdot cm 3 /g при $x = 0,25$ (рис. 13, в). Вона має меншу величину за відповідну характеристику масивних кристалів Fe_3O_4 і MnFe_2O_4 (відповідно, 92 і 80 G \cdot cm 3 /g при 300 К) [28] і знаходиться у діапазоні значень, характерних для нанорозмірних матеріалів.

3.2.3. Властивості нанодисперсних зразків системи $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ в НВЧ-діапазоні

У таблиці 3 наведено результати вимірювання властивостей нанодисперсних зразків системи $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ в НВЧ-діапазоні (для $\lambda = 3$ см). З даних, які містяться у табл. 3, випливає, що максимальними значеннями діелектричних втрат характеризуються зразки для яких $x = 0,5-0,75$.

ТАБЛИЦЯ 2. Магнетні характеристики шпінелей складу $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$, відпалених за температури 700°C , де H_c — коерцитивна сила, $\sigma_{10\text{кЕ}}$ — питома намагнетованість при $H = 10$ кЕ, σ_s — питома намагнетованість насичення, σ_r — залишкова питома намагнетованість, σ_r/σ_s — відносна залишкова питома намагнетованість, а n_B — число Борових магнетонів на одну формульну одиницю $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ при 0 К.¹⁵

№ зразка	$x_{\text{поч}}$	$x_{\text{кінц}}$	n_B	σ_s , Гс·см ³ /Г	H_c , Е	$\sigma_{10\text{кЕ}}$, Гс·см ³ /Г	σ_r , Гс·см ³ /Г	σ_r/σ_s
1	0	0	4,09	61,5(1)	45,(1)	56,9(5)	7,8(8)	0,13
2	0,25	0,57	4,61	65,2(8)	35,(1)	60,4(5)	7,8(9)	0,12
3	0,4	0,975	4,60	42,2(7)	37,(8)	39,1(4)	5,4(1)	0,13
4	0,5	1,7	3,01	28,0(1)	65,(2)	25,9(4)	3,5(7)	0,13
5	0,6	1,95	1,99	16,8(1)	236,(3)	15,5(7)	1,9(6)	0,12
6	0,75	2,52	0,07	0,9(3)	606,(8)	0,8(7)	0,2(2)	0,21
7	1,0	2,58	0,04	0,7(9)	817,(5)	0,7(4)	0,4(7)	0,59

ТАБЛИЦЯ 3. Властивості нанодисперсних зразків $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ в НВЧ-діапазоні.¹⁶

x	ε'	ε''	m , г	ρ , г/см ³	ε'/ρ	ε''/ρ	$\text{tg}\delta$
0	2,8	0,96	0,846	0,920	3,045	1,044	0,343
0,25	2,7	0,8	0,831	0,903	2,989	0,886	0,296
0,5	3,4	1,6	0,881	0,958	3,551	1,671	0,471
0,75	4,1	2	1,088	1,183	3,467	1,691	0,488
1	3,4	0,9	0,84	0,913	3,724	0,986	0,265

3.3. Синтеза, структура та магнетні характеристики твердих розчинів $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$

Масивний монокристал нікелевого фериту характеризується питоною намагнетованістю насичення $\sigma_s^{\text{bulk}} \approx 50,3$ Гс·см³/Г при 300 К (для порівняння $\sigma_s^{\text{bulk}}(300 \text{ К}) \text{Fe}_3\text{O}_4 \approx 92,0$ Гс·см³/Г) [47], високими значеннями початкової магнетної сприйнятливості (≈ 80) і питомого електроопору $\rho_0 \approx 2 \cdot 10^6$ Ом·см (для магнетиту при 300 К $\rho_0 \approx 5 \cdot 10^{-3}$ Ом·см [56]).

В роботі [57] NiFe_2O_4 наночастинки діаметром $d \approx 30$ нм і питоною площею поверхні $S_{\text{num}} \approx 55,2$ м²/г були одержані золь-гель методом з використанням поліакрилової кислоти в якості хелатного агента. Автори [58] одержували НЧ фериту нікелю, використовуючи радіочастотний термічний плазмовий розігрів. В роботі [59] шляхом примусового гідролізу солей заліза і нікелю в діети-

ленгліколі при 473 К одержували кристаліти NiFe_2O_4 з середнім діаметром $D_{\text{XRD}} = 4,4$ нм (оцінка за розширенням (311) рефлексу) і середнім діаметром $\langle D_{\text{TEM}} \rangle = 2,8$ нм. Перше значення відповідає середньому об'єму частинок, друге — середньому діаметра частинок ансамблю. Діаметер середнього об'єму частинок ансамблю, незалежно від їх розподілу за діаметрами, вірогідно, завжди буде більшим за середній діаметер частинок ансамблю. Температура блокування одержаних НЧ в полі 100 Е складає ≈ 50 К — температура, за якої спостерігається максимум магнетної сприйнятливості.

Для синтезу наночастинок твердих розчинів $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ нами використано модифіковану Ельморову методику. Як реагенти застосовували кристалогідрати солей металів наступної чистоти: $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$), $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$) і NaOH ($\geq 96\%$), NaCl ($\geq 99,5\%$). Для приготування всіх розчинів і промивання феримагнетного осаду після синтезу використовувалася дистильована вода.

Вихідні речовини розчиняли у воді з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів, потім розчини змішувалися. Реакція легко розпочиналася в процесі перемішування і супроводжувалася виділенням значної кількості теплоти, а суміш поступово перетворювалася в колоїдну систему. Після цього осад кілька разів промивали водою методом декантації доти, доки питома провідність надосадової рідини не знижувалася до значень < 2 мкСм/см. Для прискорення процесу осадження осаду та полегшення процесу відмивання використовували постійний магнет. Відмитий осад рекристалізували за температури 373 К протягом часу, необхідного для формування частинок певного розміру. Потім осад промивали ще один раз в ацетоні і зберігали в етиловому спирті. На останній стадії продукт збирали на фільтр і висушували в сушильній шафі за температури 80°C протягом двох годин, потім відпалювали за температури 400°C, 600°C або 700°C дві години для одержання кінцевого зразку.

Рентгенові дифрактограми зразків, відпалених за різних температур, представлено на рис. 14. Наночастинки $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ зі структурою типу шпінелі утворювалися в тому випадку, коли кінцевий зразок відпалювали 2 години за температури понад 400°C.

Було встановлено наступне. Розмір кристалітів, розрахований за Шерреровим рівнянням, склав приблизно 18 нм, 25 нм і 36 нм для частинок $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$, відпалених за температур 400°C, 600°C і 700°C, відповідно. Питома площа поверхні зразків складу $(\text{Fe}_{0,6}\text{Ni}_{0,4})\text{Fe}_2\text{O}_4$ за міряннями методом БЕТ складала 28,3 м²/г, 33,1 м²/г і 74,0 м²/г для частинок $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$, відпалених за температур 400°C, 600°C і 700°C відповідно. Зменшення параметра елементарної ґратниці в зразках зі збільшенням в складі сис-

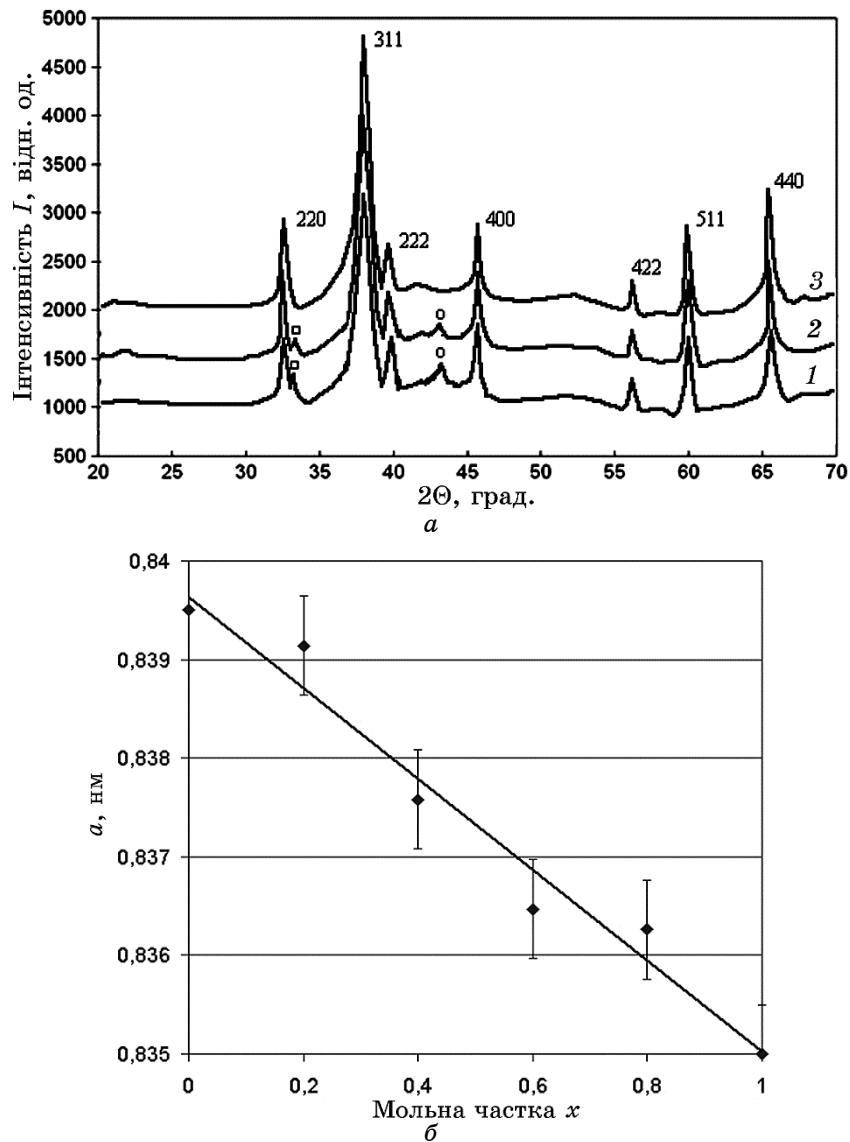


Рис. 14. (а) Рентгенові дифрактограми зразків НЧ твердих розчинів феритів складу $(\text{Fe}_{0,6}\text{Ni}_{0,4})\text{Fe}_2\text{O}_4$, відпалених при температурах: 400°C (1), 600°C (2), 700°C (3). (б) Залежність параметра елементарної комірки ґратниць твердих розчинів $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ від мольної частки Ni.¹⁷

теми кількості Ni пов'язано зі зменшенням йонного радіуса Ni^{2+} (0,069 нм) у порівнянні з Fe^{2+} (0,074 нм) [47].

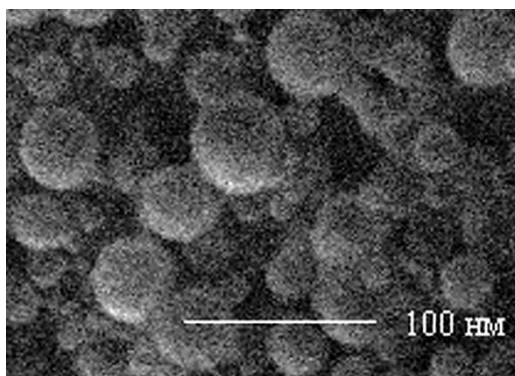
Наявність (при $T = \text{const}$) лінійної залежності параметра елементарної комірки ґратниці від концентрації одного з компонен-

тів системи, свідчить про виконання Веґардового закону і, отже, про утворення твердих розчинів заміщення в даній системі.

Аналіза РЕМ-зображень ансамблю наночастинок $(\text{Fe}_{0,6}\text{Ni}_{0,4})\text{Fe}_2\text{O}_4$ -сполуки, відпаленої за температури 600°C (рис. 15) свідчить, що НЧ характеризуються розподілом за розмірами, близьким до логнормального,

$$f(D) = \frac{1}{D\sqrt{2\pi}\sigma_{\ln D}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln D - M(\ln D)}{\sigma_{\ln D}}\right)^2} \quad (11)$$

в діяпазоні $\approx 7\text{--}50$ нм з середнім діаметром НЧ ≈ 26 нм. Це значення узгоджується з величиною середнього розміру наночасти-



a

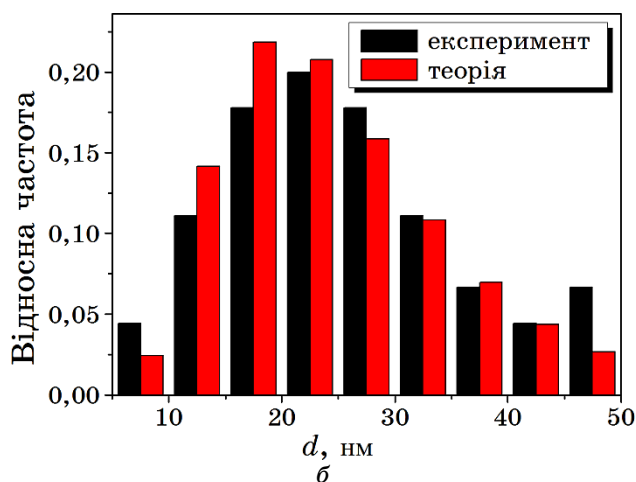


Рис. 15. РЕМ-зображення (*a*) та гістограми експериментального і теоретичного логнормального $(3,145, 0,4435)$ розподілу за діаметрами (*б*) наночастинок складу $(\text{Fe}_{0,6}\text{Ni}_{0,4})\text{Fe}_2\text{O}_4$, відпалених при 600°C .¹⁸

ТАБЛИЦЯ 4. Статистичні параметри ансамблю наночастинок.¹⁹

N	d_0 , нм	s_D , нм	$(\ln d)_0$	$s_{\ln D}$	S_{num}^{TEM} , м ² /Г	d_{BET} , нм
54	25,76	11,01	3,145	0,443	33,28	43,49

нок, розрахованими за шириною дифракційних рефлексів та кривих BET.

На рисунку 15, *a* наведено РЕМ-зображення відпалених за температури 600°C наночастинок $(Fe_{0,6}Ni_{0,4})Fe_2O_4$. Частинки мають майже сферичну форму. Рисунок 15, *б* містить експериментальну і теоретичну, розраховану за формулою (11), гістограми їх розподілу за діаметрами.

В таблиці 4 наведено статистичні параметри ансамблю наночастинок $(Fe_{0,6}Ni_{0,4})Fe_2O_4$. Розмір частинок оцінювали за формулою $d_{BET} = 6/(\rho S_{BET})$, де ρ — густина матеріялу наночастинок, а питома площа поверхні оцінювалася за даними TEM: $S_{num}^{TEM} = (6/\rho) \times \sum n_i d_i^2 / \sum n_i d_i^3$.

Магнетні характеристики шпінелей складу $(Fe_{1-x}Ni_x)Fe_2O_4$, відпалених при температурі 700°C наведені в табл. 5.

Петлі гістерезису ансамблів наночастинок твердих розчинів феритів складу $(Fe_{1-x}Ni_x)Fe_2O_4$ і залежність їх питомої намагнетованості насичення від мольної долі нікелю за нашими та даними авторів [60] представлені на рис. 16.

Питома намагнетованість насичення зразків, що одержані з твердих розчинів, які проходили термообробку за температури 700°C, із зменшенням у них долі нікелю монотонно зростає з 66,1 Гс·см³/Г до 90,0 Гс·см³/Г (рис. 16, *б*).

ТАБЛИЦЯ 5. Магнетні характеристики шпінелей складу $(Fe_{1-x}Ni_x)Fe_2O_4$, відпалених за температури 700°C, де H_c — коерцитивна сила, $\sigma_{3,75кЕ}$ — питома намагнетованість при $H = 3,75$ кЕ, σ_s — питома намагнетованість насичення, σ_r — залишкова питома намагнетованість, σ_r/σ_s — відносна залишкова питома намагнетованість, а n_B — магнетні моменти матеріялів системи $Ni_xFe_{3-x}O_4$ (у розрахунку на молекулу) при 0 К.²⁰

№ зразка	x	n_B	σ_s , Гс·см ³ /Г	H_c , Е	$\sigma_{3,75кЕ}$, Гс·см ³ /Г	σ_r , Гс·см ³ /Г	σ_r/σ_s
1	0	4,09	76	45,(1)	69,7	7,8(8)	0,13
2	0,2	4,61	69,3	35,(1)	63,6	7,8(9)	0,12
3	0,4	4,60	64,7	37,(8)	59,4	5,4(1)	0,13
4	0,6	3,01	54,2	65,(2)	49,7	3,5(7)	0,13
5	0,8	1,99	50,7	236,(3)	46,5	1,9(6)	0,12
6	1,0	0,07	41,3	606,(8)	37,9	0,2(2)	0,21

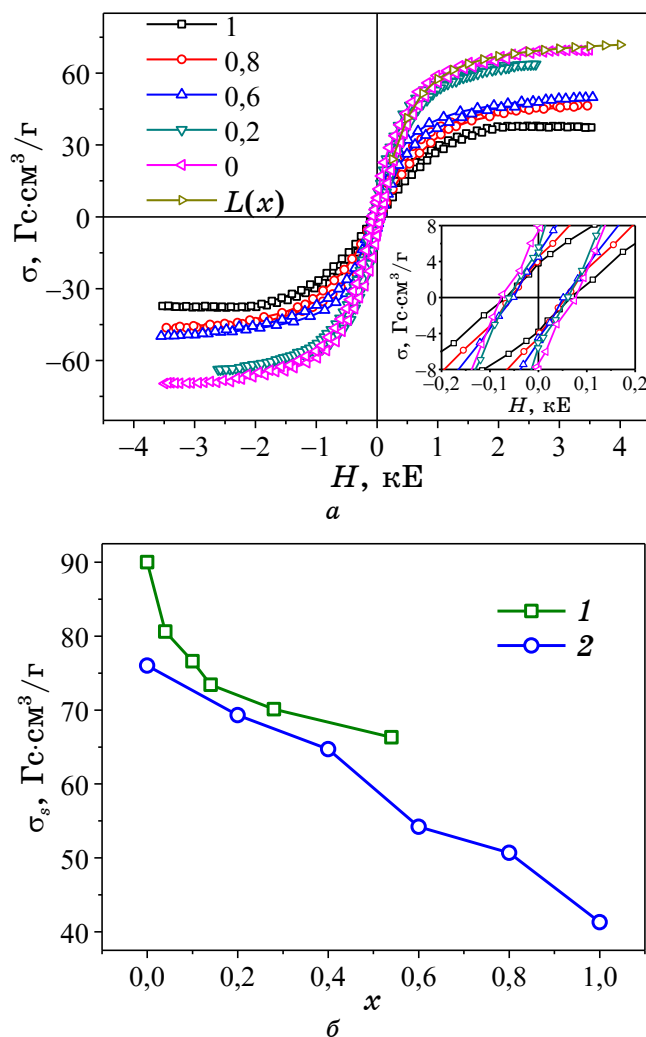


Рис. 16. (а) Петлі гістерези зразків складу $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$, де вставка містить початкову ділянку. (б) Залежність питомої намагнетованості насичення ансамблів наночастинок твердих розчинів феритів від мольної долі нікелю (1), де 2 — дані авторів роботи [14].²¹

3.3.1. Властивості нанодисперсних зразків системи $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ в НВЧ-діяпазоні

У таблиці 6 наведено результати вимірювання властивостей нанодисперсних зразків системи $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ в НВЧ-діяпазоні ($\lambda = 3$ см). Видно, що максимальними значеннями діелектричних втрат характеризуються зразки, для яких $x \in [0,5; 0,75]$.

ТАБЛИЦЯ 6. Властивості нанодисперсних зразків $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ в діапазоні надвисоких частот.²²

x	ε'	ε''	m , г	ρ , г/см ³	ε'/ρ	ε''/ρ	$\text{tg}\delta$
0	2,8	0,96	0,846	0,920	3,045	1,044	0,343
0,25	2,7	0,8	0,831	0,903	2,989	0,886	0,296
0,5	3,4	1,6	0,881	0,958	3,551	1,671	0,471
0,75	4,1	2	1,088	1,183	3,467	1,691	0,488
1	3,4	0,9	0,84	0,913	3,724	0,986	0,265

3.4. Синтеза, структура та магнетні характеристики твердих розчинів $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$

Синтезу наночастинок твердих розчинів $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ з високою питомою поверхнею здійснювали за модифікованою Ельморовою методикою [21, 61]. Як реагенти застосовували кристалогідрати солей металів з чистотою: $\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$), $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$) і NaOH ($\geq 96\%$), NaCl ($\geq 99,5\%$). Щоб обмежити коагуляцію частинок при синтезі використовували хлорид натрію в якості індиферентного диспергantu. Синтезу здійснювали за методом, аналогічною описаній у випадку одержання феритів $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$. На останній стадії відмитий осад після збирання на фільтр і висушування за температури 80°C відпалювали 2 години при 400°C , 600°C та 700°C для одержання кінцевого продукту.

3.4.1. Аналіза фазового складу та морфології поверхні

Результати Рентгенової дифракції для зразків, відпалених при різних температурах, представлені на рис. 17.

Наночастинки $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ зі структурою шпінелі утворювалися в тому випадку, коли кінцевий порошок відпалювали 2 години за температур понад 400°C . На дифрактограмах зразків, які піддавали термічному обробленню при 400°C і 600°C є слабкі дифракційні піки від фаз Fe_2O_3 і CoO . При збільшенні температури до 700°C фази Fe_2O_3 і CoO зникали і в спектрі з'являвся інтенсивний пік $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$. Це підтверджує те, що тривалість і температура є достатніми для повного протікання реакції синтезу. Ступінь кристалічності фериту кобальту зі структурою шпінелі підвищувався при збільшенні температури відпалу. Розмір кристалітів, розрахований за Шерреровим рівнянням, становив 18 нм, 30 нм і 36 нм для частинок $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$, відпалених при температурах 400°C , 600°C і 700°C відповідно.

Параметри елементарних комірок (a) зразків зі значеннями $x =$

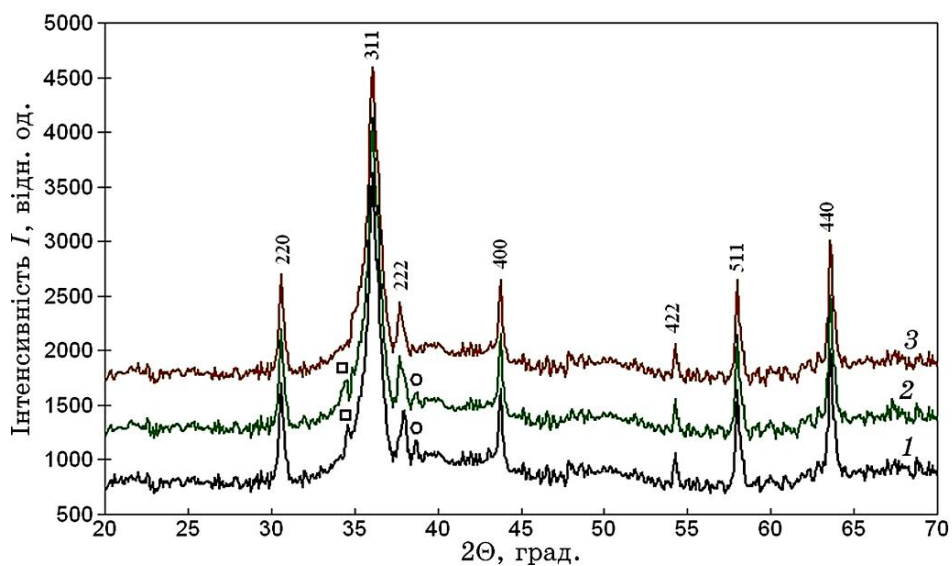


Рис. 17. Рентгенові дифрактограми наночастинок $(\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4})\text{Fe}_2\text{O}_4$ відпалених при 400°C (1), 600°C (2) і 700°C (3), де □ — Fe_2O_3 , а ○ — Co .²³

$x = 0$ та $x = 1$ є близькими до значень, які наведено в літературі (див. рис. 18).

Спостерігається зменшення параметра елементарної комірки a в зразках із збільшенням вмісту Co , що пов'язано зі зменшенням

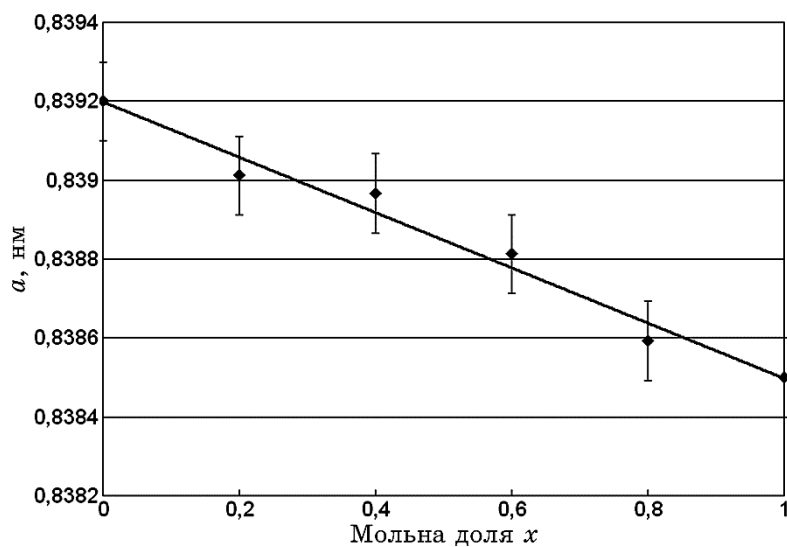


Рис. 18. Параметри елементарної комірки твердих розчинів $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$.²⁴

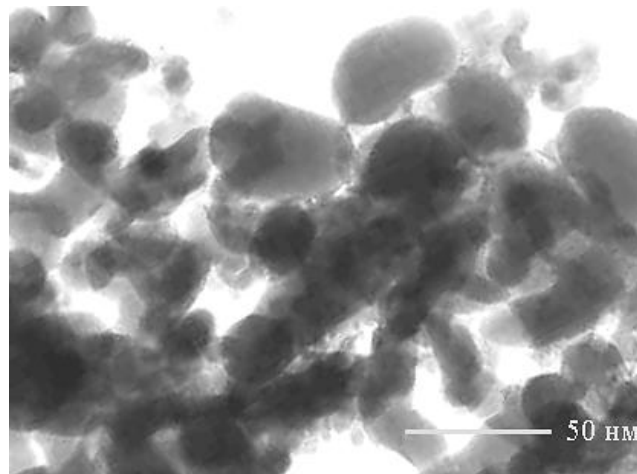


Рис. 19. ПЕМ-зображення наночастинок $(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})\text{Fe}_2\text{O}_4$.²⁵

йонного радіуса Co^{2+} (0,073 нм) у порівнянні з йонним радіусом Fe^{2+} (0,074 нм) [62]. За постійної температури наявна лінійна залежність a від концентрації одного з компонентів системи, що свідчить про виконання Вегардового закону і про утворення твердих розчинів заміщення в даній системі $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$.

На рисунку 19 наведено ПЕМ-зображення наночастинок фериту кобальту, одержаного після відпалу за температури 700°C . Частинки твердого розчину демонструють відсутність значної агломерації, завдяки сприянню, вірогідно, введення в реакційний простір інертної неорганічної солі, як інгібітору агломерації. Статистичне оброблення зображень на рис. 19 свідчило, що наночастинки характеризуються розподілом за розміром в діапазоні від 20 до 50 нм і середнім розміром близько 30 нм. Це значення узгоджується із значеннями, розрахованими за шириною дифракційних рефлексів і кривими адсорбції азоту (БЕТ). Питома площа поверхні зразків становила $S_{\text{БЕТ}} = (28,3-74,0) \text{ м}^2/\text{г}$.

3.4.2. Магнетні властивості системи $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$

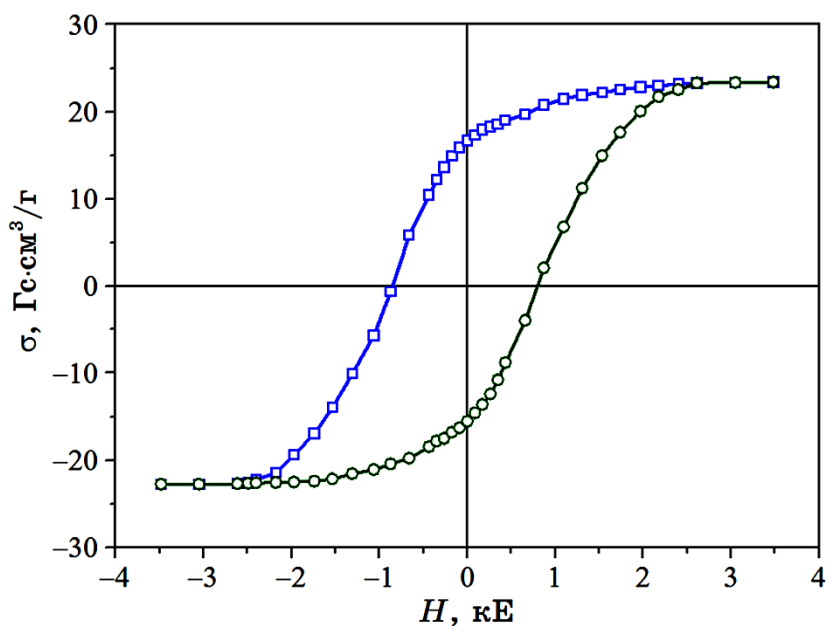
Питома намагнетованість насичення (σ_s) зразків, одержаних з матеріалу, який проходив термообробку при 700°C , із збільшенням у ньому долі кобальту (x), немонотонно зростає з 21,3 до 43,2 $\text{Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$ з максимумом 51,2 $\text{Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$ при $x = 0,8$ (табл. 7). Вона має меншу величину, ніж відповідна характеристика масивних кристалів Fe_3O_4 і CoFe_2O_4 (відповідно 92 і 80 $\text{Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$ при 300 К) [63] і знаходиться у діапазоні значень, характерних для відповідних нанорозмірних матеріалів [64].

ТАБЛИЦЯ 7. Магнетні характеристики зразків системи $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$.²⁶

№ зразка	x	$\sigma_{2,6 \text{ кЕ}}^{1)}$ (Гс·см ³ /г)	σ_s (Гс·см ³ /г)	H_c (Е)
1	0	15,8	21,3	169
2	0,2	15,3	20,7	873
3	0,4	22,8	30,8	837
4	0,6	29,1	39,3	648
5	0,8	37,9	51,2	657
6	1,0	32	43,2	684

Коерцитивна сила (H_c) зразків становить 870–840 Е у випадку твердих розчинів $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ для $x \in [0,2; 0,4]$ і зменшується до 650–680 Е для інших феритів кобальту. Ця характеристика, що пропорційна кристалографічній анізотропії матеріалу, ясно свідчить про суттєву різницю магнетних властивостей феритів кобальту і фериту заліза (зразок № 1, $H_c \approx 169$ Е). Петлю гістерези для зразка № 3 складу $(\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4})\text{Fe}_2\text{O}_4$ подано на рис. 20.

Магнетні характеристики синтезованих феритів свідчать про можливість застосування їх в медико-біологічних галузях, насамперед, як засобів льокальної електромагнетної гіпертермії, а також магнетних носіїв лікарських препаратів.

Рис. 20. Петля гістерезису зразка складу $(\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4})\text{Fe}_2\text{O}_4$.²⁷

ТАБЛИЦЯ 8. Електрофізичні властивості фериту кобальту CoFe_2O_4 .²⁸

ε'	ε''	m , г	ρ , г/см ³	ε'/ρ	ε''/ρ	$\text{tg}\delta$
2,75	0,65	0,987	1,072	2,563	0,605	0,236

3.4.3. Діелектричні параметри нанодисперсного фериту кобальту в НВЧ-діапазоні

Діелектричні параметри синтезованих зразків нанодисперсного фериту кобальту CoFe_2O_4 на довжині електромагнетної хвилі $\lambda = 3$ см наведено в табл. 8.

3.5. Синтеза, структура і магнетні характеристики твердих розчинів $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$

На даний час тверді розчини $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($1 \geq x \geq 0$) в нанорозмірному стані одержано такими методами: співсадженням [65, 66], твердофазними реакціями [67], мікрохвильовим нагріванням [68], відновленням [69, 70], золь-гель-синтезом [71], гідротермальною синтезом [72], ультразвуковою термічною синтезом [73], механохімічною синтезом [74], плазмохімічною синтезом [75], твердофазною хемічною синтезом [76, 77]. В роботі [78], де наночастинки $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ розміром від 20 до 100 нм синтезовано методом співсадження з наступним гідротермальним обробленням, повідомляється про перспективність їх використання для магнетної гіпертермії. Розмір наночастинок фериту заданого складу при заданій температурі визначає їх доменний стан та форму петлі гістерези.

Для синтезу наночастинок твердих розчинів $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ нами було використано модифіковану Ельморову методу. Як реагенти використовували кристалогідрати солей металів високої чистоти: $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)\text{OH}$, NaCl . Задля обмеження процесу коагуляції частинок при синтезі використовували хлорид натрію в якості індиферентного диспергantu.

Вихідні речовини розчиняли у воді з врахуванням стехіометричних коефіцієнтів, потім розчини змішувалися. В процесі реакції відбувалось виділення значної кількості теплоти, а суміш поступово перетворювалася в колоїд. Після цього осад кілька разів промивався водою методом декантації доти, доки питома провідність надосадової рідини не знижувалася до значень < 2 мкСм/см. Для прискорення процесу осадження осаду та полегшення процесу відмивання використовували постійний магнет. Відмитий осад піддавали рекристалізації при температурі 373 К

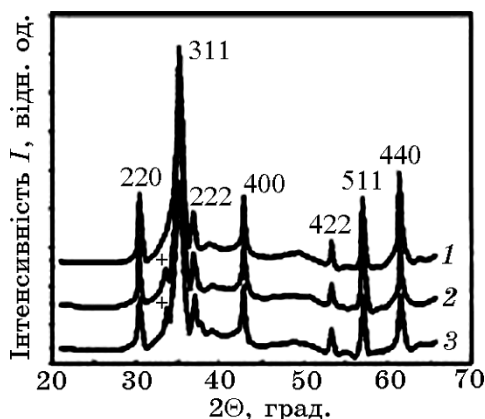


Рис. 21. Рентгенові дифрактограми наночастинок $(\text{Fe}_{0.6}\text{Zn}_{0.4})\text{Fe}_2\text{O}_4$, відпалених при 400°C (1), 600°C (2) і 700°C (3); + позначають рефлекси Fe_2O_3 .²⁹

впродовж часу, необхідного для формування частинок певного розміру. Потім осад промивали ще раз в ацетоні і зберігали в етиловому спирті. На останній стадії продукти збирали на фільтр і висушували в сушильній шафі за температури 80°C впродовж двох годин, потім дві години відпалювали за температури 400°C, 600°C або 700°C

Результати Рентгенової аналізи зразків, відпалених за різних температур, наведено на рис. 21. Наночастинки $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ зі структурою типу шпінелі утворювалися в тому випадку, коли кінцевий продукт відпалювали дві години за температури понад 400°C (рис. 22). При температурах відпалювання 400°C і 600°C на дифрактограмах спостерігалися слабкі дифракційні рефлекси

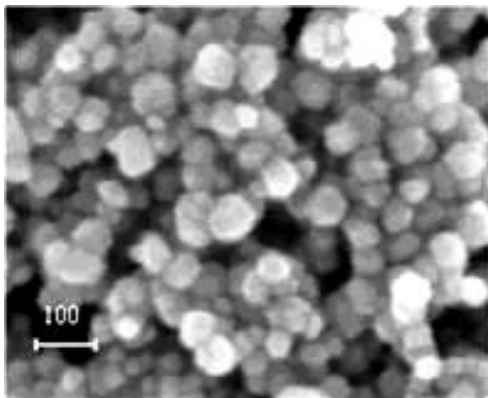


Рис. 22. Електронно-мікроскопічні зображення наночастинок твердих розчинів $(\text{Fe}_{0.6}\text{Zn}_{0.4})\text{Fe}_2\text{O}_4$. Середній розмір наночастинок ≈ 36 нм.³⁰

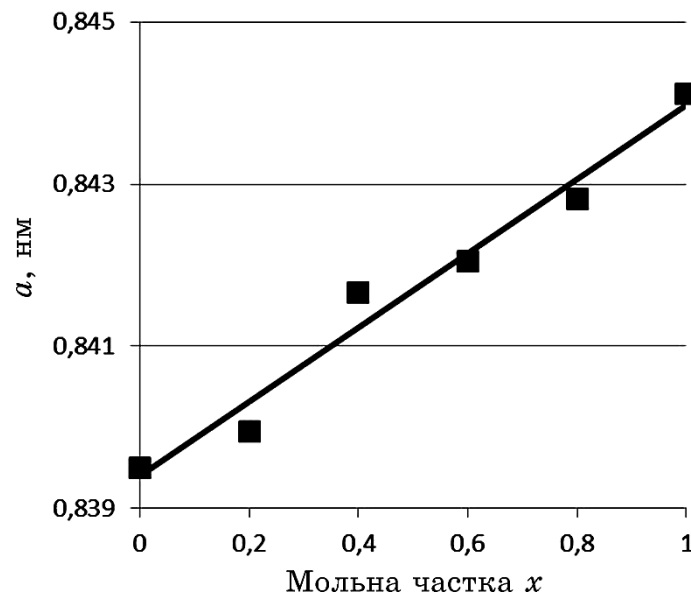


Рис. 23. Залежність параметра елементарної комірки ґратниці твердого розчину $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ від вмісту Цинку.³¹

від фаз Fe_2O_3 і ZnO . За температури спікання у 700°C фази Fe_2O_3 і ZnO зникали та з'являлися інтенсивні рефлекси $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$, що свідчило про достатність тривалості й температури для повноти реакції синтезу.

Ступінь кристалічності фериту цинку також підвищувалася при збільшенні температури відпалу. Розмір кристалітів становив близько 16 нм, 28 нм і 40 нм для частинок $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$, відпалених при 400°C , 600°C і 700°C відповідно. Параметри елементарних комірок ґратниць зразків зі значеннями $x = 0$ і $x = 1$ (рис. 23) узгоджуються з літературними даними [79, 80]. Спостерігається ріст параметра елементарної комірки ґратниць зразків зі збільшенням вмісту Zn в системі, що, вірогідно, пов'язано зі збільшенням йонного радіуса Zn^{2+} (0,074 нм) у порівнянні з Fe^{3+} (0,067 нм) [80]. Наявність (за постійної температури) лінійної залежності параметра a від концентрації одного з компонентів системи (Веґардів закон) свідчить про утворення твердих розчинів заміщення в даному концентраційному інтервалі.

Залежності дійсної (ϵ') і уявної (ϵ'') складових комплексної діелектричної проникності та електропровідності (σ) синтезованих твердих розчинів $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ від мольної долі цинку наведено на рис. 24. Видно, що максимальні значення ϵ' і ϵ'' спостерігаються для вихідного магнетиту ($x = 1$) та при $x = 1$. Мінімальні значення ϵ' спостерігались при $x \in [0,2; 0,6]$.

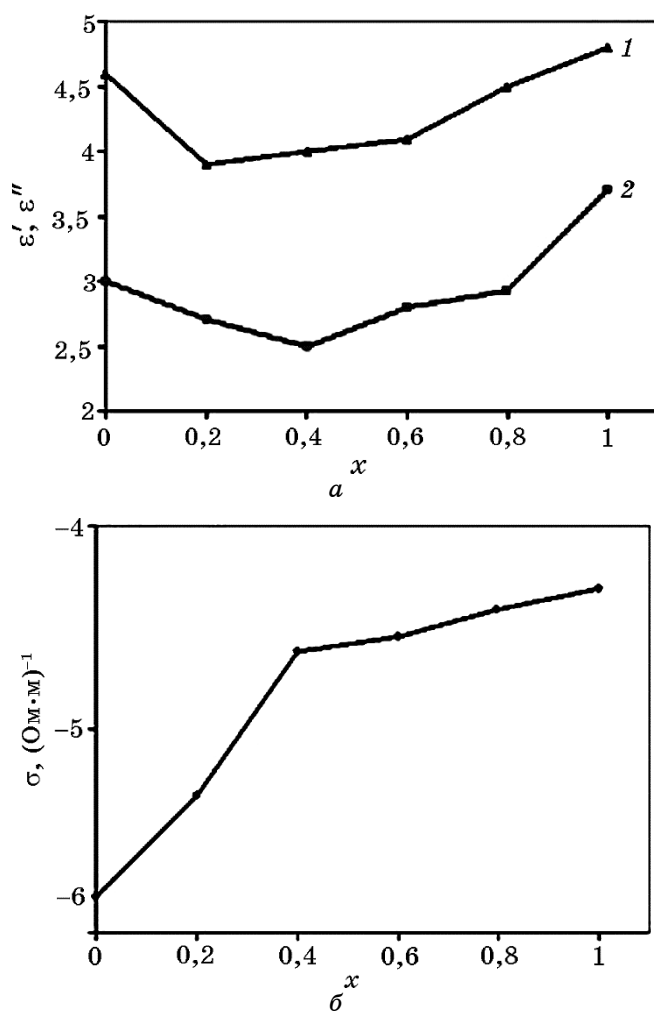


Рис. 24. Залежності дійсної, ϵ' (1), та уявної, ϵ'' (2), складових комплексної діелектричної проникності (а) й електропровідності, σ (б), синтезованих твердих розчинів $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ від мольної долі Цинку.³²

На рисунку 25 наведено типові криві магнетного гістерезису зразків складу $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ при $x = 0,2$ і $x = 0,4$ (а), а також $x = 0,6$, $x = 0,8$ і $x = 1,0$ (б). Середній розмір наночастинок у зразках становив ≈ 30 нм, максимальні значення намагнетованості спостерігались в системах при $x \in [0,2; 0,4]$.

Слід зазначити, що збільшення середнього розміру кристалітів $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ призводило до збільшення питомої намагнетованості насичення σ_s зразків. Так, синтезований нанорозмірний цинковий ферит $(\text{Fe}_{0,2}\text{Zn}_{0,8})\text{Fe}_2\text{O}_4$ із середнім розміром кристалітів 42

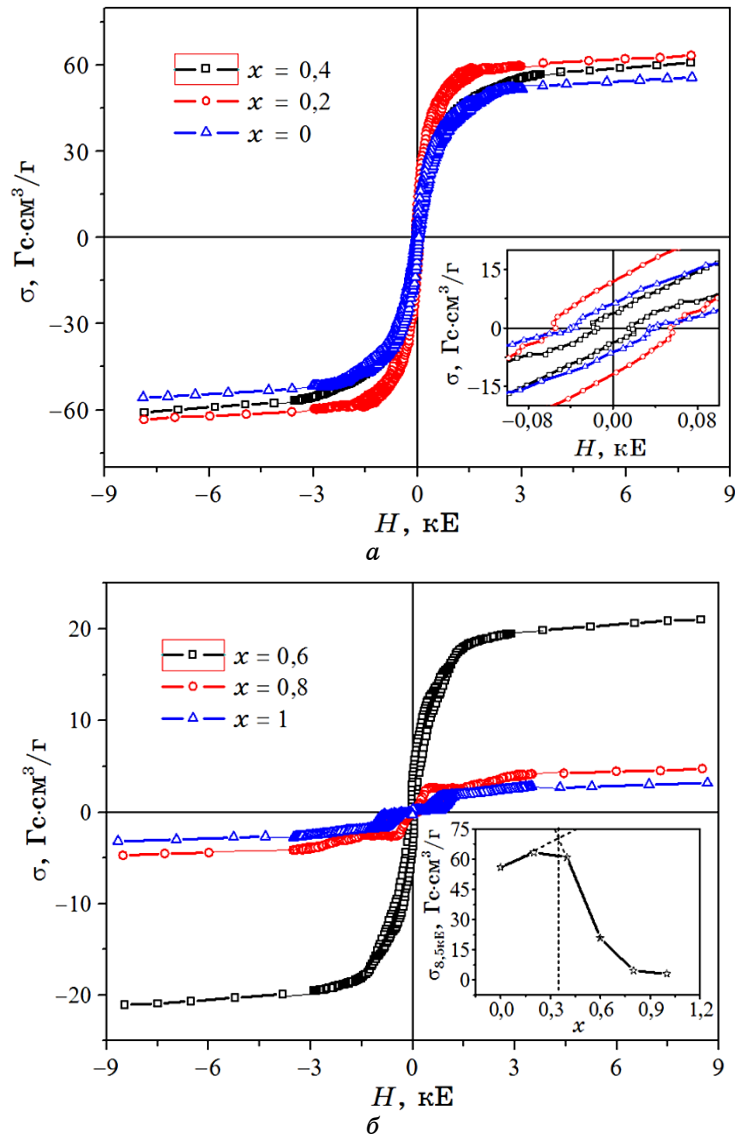


Рис. 25. Петлі магнетної гістерези зразків складу $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ при $x = 0,2$ і $x = 0,4$ (а), а також для $x = 0,6$, $x = 0,8$ і $x = 1,0$ (б). Вставки містять початкові ділянки кривих (а) та залежність $\sigma_{(8,5\text{кЕ})}(x)$ (б).³³

ним характеризується досить високим значенням питомої намагнетованості насичення $\sigma_s \approx 104,7 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{Г}$ (рис. 26).

Наведені дані свідчать про істотній вплив розміру наночастинок фериту на питому намагнетованість наситу та форму петлі гістерези зразків.

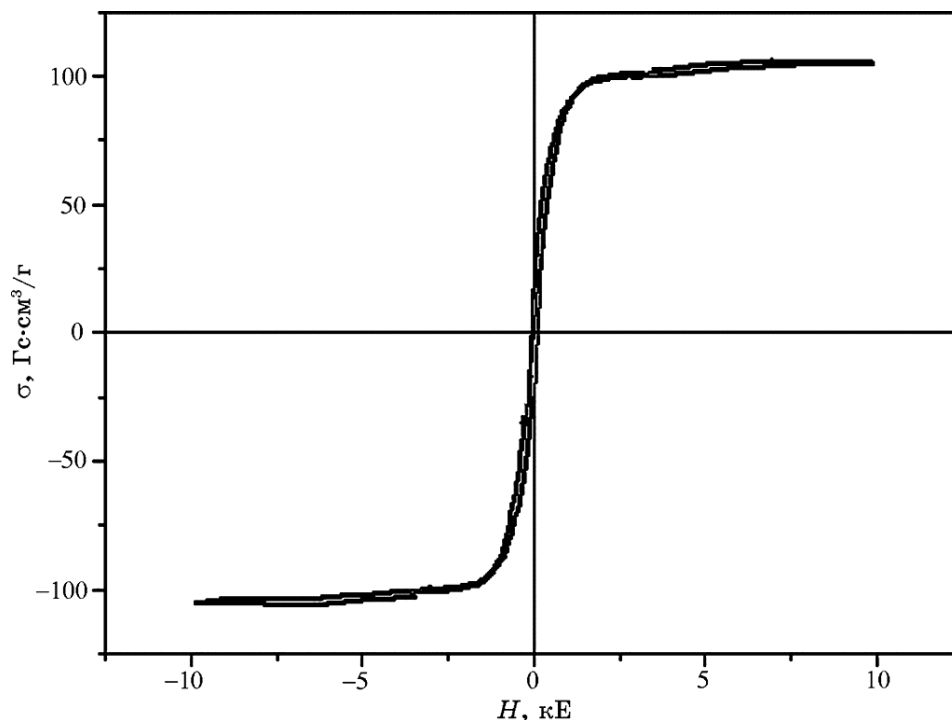


Рис. 26. Петлі гістерезису зразка $(\text{Fe}_{0.2}\text{Zn}_{0.8})\text{Fe}_2\text{O}_4$.³⁴

4. ВИСНОВКИ

Узагальнено результати досліджень, присвячених розробці методик синтези та вивченню властивостей нанорозмірних однодомених феритів-шпінелей. Розроблені нанотехнології і наноматеріали використано для: хемічного конструювання магнеточувливих нанокомпозитів із багаторівневою ієрархічною наноархітектурою та функціями розпізнавання мікробіологічних об'єктів у біологічних середовищах; цільової доставки лікарських препаратів до клітин- та органів-мішеней і депонування; комплексної хеміо-, імуно-, радіологічної нейтронзахоплювальної, гіпертермічної, фотодинамічної онкотерапії та діагностики в режимі реального часу; адсорбції йонів важких металів, токсинів, решток клітинного розкладу та їх видалення з організму за допомогою зовнішнього магнетного поля; розробки нового покоління магнеточувливих адсорбентів медичного, екологічного, технічного призначення, композитних наноструктурних спеціальних матеріалів, середовищ і покриттів із заданими діелектричними та магнетними втратами, що ефективно взаємодіють з електромагнетним випроміненням надвисокочастотного діапазону.

ПОДЯКА

Роботу виконано в рамках проекту № 38/17-н цільової комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми створення нових наноматеріалів і нанотехнологій» на 2015–2019 рр.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. О. М. Івасишин, С. Г. Лень, В. М. Надутов, В. А. Татаренко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **38**, № 1: 1 (2016).
2. І. Ю. Сагалянов, Ю. І. Прилуцький, Т. М. Радченко, В. А. Татаренко, *Успехи физ. мет.*, **11**, № 1: 95 (2010).
3. Т. М. Радченко, В. А. Татаренко, *Успехи физ. мет.*, **9**, № 1: 1 (2008).
4. А. В. Куневич, А. В. Подольский, И. Н. Сидоров, *Ферриты: Энциклопедический справочник. Магниты и магнитные системы* (Санкт-Петербург: Лик: 2004).
5. А. В. Бугаев, Б. П. Захарченя, Ф. А. Чудновский, *Фазовый переход металл-полупроводник и его применение* (Ленинград: Наука: 1979).
6. *Биогенный магнетит и магниторецепция. Новое о биомагнетизме* (Ред. Дж. Киршвинк, Д. Джонс, Б. Мак-Фадден) (Москва: Мир: 1989).
7. М. Д. Глинчук, А. В. Рагуля, *Наноферроики* (Київ: Наукова думка: 2010).
8. С. П. Губин, Ю. А. Кокшаров, Г. Б. Хомутов, Г. Ю. Юрков, *Успехи химии*, **74**, № 4: 539 (2005).
9. *Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур* (Ред. А. П. Шпак, П. П. Горбик) (Київ: Наукова думка: 2007).
10. *Nanomaterials and Supramolecular Structures. Physics Chemistry, and Applications* (Eds. A. P. Shpak and P. P. Gorbyk) (Springer: 2009), p. 63.
11. П. П. Горбик, В. В. Туров, *Наноматериалы и наноконструкции в медицине, биологии, экологии* (Ред. А. П. Шпак, В. Ф. Чехун) (Київ: Наукова думка: 2011).
12. І. В. Уварова, П. П. Горбик, С. В. Горобець, О. А. Іващенко, Н. В. Ульяновченко, *Наноматериали медичного призначення* (Ред. В. В. Скороход) (Київ: Наукова думка: 2014).
13. П. П. Горбик, *Наносистеми, наноматериали, нанотехнології*, **11**, № 2: 323 (2013).
14. P. P. Gorbyk, L. B. Lerman, A. L. Petranovska, and S. P. Turanska, *Advances in Semiconductor Research: Physics of Nanosystems, Spintronics and Technological Applications* (New York: Nova Science Publishers: 2014), Ch. 9, pp. 161–198.
15. P. P. Gorbyk, L. B. Lerman, A. L. Petranovska, S. P. Turanska, and Ie. V. Pylypchuk, *Fabrication and Self-Assembly of Nanobiomaterials, Applications of Nanobiomaterials* (Ed. A. Grumezescu) (Elsevier: 2016), p. 499.
16. С. Н. Махно, П. П. Горбик, *Поверхность*, № 2 (17): 14 (2010).
17. Н. В. Борисенко, И. В. Дубровин, Н. В. Абрамов, В. М. Богатырев, М. В. Гаевая, П. П. Горбик, *Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур* (Ред. А. П. Шпак, П. П. Горбик) (Київ: Наукова думка: 2007).

18. В. В. Туров, С. П. Горбик, *Украинский химический журнал*, **69**, № 6: 80 (2003).
19. В. В. Туров, С. П. Горбик, А. А. Чуйко, *Проблемы криобиологии*, № 3: 16 (2002).
20. Ю. В. Саенко, А. М. Шутов, Е. В. Расторгуева, *Цитология*, **52**, № 5: 407 (2010).
21. В. В. Свиридов, *Неорганический синтез* (Минск: Высшая школа: 1996).
22. М. В. Абрамов, П. П. Горбик, *Поверхность*, № 4 (19): 246 (2012).
23. Р. Розенцвейг, *Феррогидродинамика* (Москва: Мир: 1989).
24. L. Néel, *C.R. Acad. Sci.*, **228**, No. 6: 664 (1949).
25. М. И. Шлиомис, *Успехи физ. наук*, **112**, № 3: 427 (1974).
26. В. Е. Фертман, *Магнитные жидкости* (Минск: Высшая школа: 1988).
27. С. П. Туранська, А. П. Кусяк, А. Л. Петрановська, С. В. Горобець, В. В. Туров, П. П. Горбик, *Хімія, фізика та технологія поверхні*, **7**, № 2: 236 (2016).
28. N. V. Abramov, S. P. Turanska, A. P. Kusyak, A. L. Petranovska, and P. P. Gorbyk, *J. Nanostruct. Chem.*, **6**: 223 (2016).
29. I. V. Pylypchuk, D. Kołodzyńska, M. Kozioł, and P. P. Gorbyk, *Nanoscale Res. Lett.*, **11**, No. 1: 168 (2016).
30. А. П. Кусяк, С. П. Туранська, А. Л. Петрановська, П. П. Горбик, *Доповіді НАН України*, № 12: 90 (2015).
31. А. П. Кусяк, А. Л. Петрановська, С. П. Туранська, П. П. Горбик, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **12**, № 3: 451 (2014).
32. А. П. Кусяк, А. Л. Петрановська, П. П. Горбик, *Поверхность*, № 7 (22): 213 (2015).
33. О. М. Камінський, Н. В. Кусяк, А. Л. Петрановська, М. В. Абрамов, С. П. Туранська, П. П. Горбик, В. Ф. Чехун, *Металлофізика и новейшие технологии*, **35**, № 3: 389 (2013).
34. О. М. Камінський, Н. В. Кусяк, А. Л. Петрановська, С. П. Туранська, П. П. Горбик, *Химия, физика и технология поверхности*, **4**, № 3: 283 (2013).
35. O. Buluy, E. Ouskova, Yu. Reznikov, A. Glushchenko, J. West, and V. Reshetnyak, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **375**: 81 (2002).
36. C. Scherer and A. M. Figueiredo Neto, *Brazilian Journal of Physics*, **35**, No. 3A: 718 (2005).
37. Ч. Пул, Ф. Оуэнс, *Нанотехнологии* (Москва: Техносфера: 2006) (пер. с англ.).
38. П. П. Горбик, І. В. Дубровін, А. Д. Четиркін, М. В. Абрамов, *Поверхность*, № 3 (18): 238 (2011).
39. T. J. Daou, G. Pourroy, S. Begin-Colin, J. M. Grenche, C. Ulhaq-Bouillet, P. Legar, P. Bernhardt, C. Leuvre, and G. Rogez, *Chem. Mater.*, **18**: 4399 (2006).
40. Н. Н. Шольц, К. А. Пискарев, *Ферриты для радиочастот* (Москва–Ленинград: Энергия: 1966).
41. B. Sahoo, K. Sanjana, P. Devi, S. Dutta, T. K. Maiti, P. Pramanik, and D. Dhara, *J. Coll. Interface Sci.*, **431**: 31 (2014).
42. K. Vamvakidis, M. Katsikini, D. Sakellari, E. C. Paloura, O. Kalogirou, and D. C. Samara, *Dalton Transactions*, **43** (33): 12754 (2014).
43. S. H. Hosseini, R. Rahimi, and H. Kerdari, *Polymer Journal*, **43**: 745 (2011).

44. D. Rabelo, E. C. D. Lima, N. T. Filho, F. Q. Soares, L. C. Faria, F. Pelegriani, O. Silva, A. C. Oliveira, V. K. Garg, and P. C. Morais, *J. Magn. Magn. Mater.*, **272–276**: E1205 (2004).
45. P. Pradhan, J. Giri, R. Banerjee, J. Bellare, and D. Bahadur, *J. Magn. Magn. Mater.*, **311**, No. 1: 208 (2007).
46. С. Крупичка, *Физика ферритов* (Москва: Мир: 1976) (пер. с англ.).
47. Я. Смит, Х. Вейн, *Ферриты* (Москва: Иностран. лит.: 1962) (пер. с англ.).
48. D. Carta, M. F. Casula, P. Floris, A. Falqui, G. Mountjoy, A. Boni, C. Sangregorio, and A. Corrias, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**: 5074 (2010).
49. J. M. Hastings and L. M. Corliss, *Phys. Rev.*, **104**, No. 2: 328 (1956).
50. K. Zipare, J. Dhumal, S. Bandgar, V. Mathe, and G. Shahane, *J. Nanosci. Nanoeng.*, **1**, No. 3: 178 (2015).
51. П. П. Горбик, І. В. Дубровін, М. В. Абрамов, *Поверхность*, № 7 (22): 186 (2015).
52. *Математическая статистика* (Ред. А. М. Длин) (Москва: Высшая школа: 1975).
53. A. H. Eschenfelder, *J. Appl. Phys.*, **29**: 378 (1958).
54. F. W. Harrison, W. P. Osmond, and R. W. Teale, *Phys. Rev.*, **106**, No. 5: 865 (1957).
55. J. Brož, S. Krupička, and K. Závěta, *Czechoslovakij Fiziceskij Zurnal*, **9**, No. 4: 481 (1959).
56. *Таблицы физических величин: Справочник* (Ред. И. К. Кикоин) (Москва: Атомиздат: 1976).
57. Dong-Hwang Chen and Xin-Rong He, *Materials Research Bulletin*, **36**: 1369 (2001).
58. S. Son, M. Taheri, E. Carpenter, V. G. Harris, and M. E. McHenry, *J. Appl. Phys.*, **91**, No. 10: 7589 (2002).
59. S. Chkoundali, S. Ammar, N. Jouini, F. Fiévet, P. Molinié, M. Danot, F. Villain, and J.-M. Grenèche, *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**: 4357 (2004).
60. E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **A240**: 599 (1948).
61. П. П. Горбик, І. В. Дубровін, М. В. Абрамов, *Поверхность*, № 4 (19): 232 (2012).
62. К. Дей, Д. Селбин, *Теоретическая неорганическая химия* (Ред. К. В. Астахов) (Москва: Химия: 1976) (пер. с англ.).
63. R. Valenzuela, *Magnetic Ceramics* (Cambridge: Cambridge University Press: 1994).
64. S. Ammar, A. Helfen, N. Jouini, F. Fievet, I. Rosenman, F. Villain, Ph. Molinié, and M. Danot, *J. Mater. Chem.*, **11**: 186 (2001).
65. A. Teixeira, T. Ogasawara, and M. C. S. Nybrega, *Mater. Res.*, **9**: 527 (2006).
66. Q. Li, C. Bo, and W. Wang, *Mater. Chem. Phys.*, **124**: 891 (2010).
67. H. Liu, Y. Guo, Y. Zhang, F. Wu, Y. Liu, and D. Zhang, *Mater. Sci. Eng. B*, **178**: 1057 (2013).
68. C. B. R. Jesus, E. C. Mendonça, L. S. Silva, W. S. D. Folly, C. T. Meneses, and J. G. S. Duque, *J. Magn. Magn. Mater.*, **350**: 47 (2014).
69. J. Y. Patil, D. Y. Nadargi, J. L. Gurav, I. S. Mulla, and S. S. Suryavanshi, *Ceram. Int.*, **40**: 10607 (2014).
70. A. Costa, E. Tortella, E. F. Neto, M. R. Morelli, and R. Kiminami, *Mater. Res.*, **7**: 523 (2004).
71. J. Dantas, J. R. D. Santos, R. B. L. Cunha, and R. Kiminami, *Mater. Res.*,

- 16: 625 (2013).
72. L. Han, X. Zhou, L. Wan, Y. Deng, and S. Zhan, *J. Environ. Chem. Eng.*, **2**: 123 (2014).
 73. V. Blanco-Gutierrez, E. Climent-Pascua, M. J. Torralvo-Fernandez, R. Saez-Puche, and M. T. Fernandez-Diaz, *J. Solid State Chem.*, **184**: 1608 (2011).
 74. A. Banerjee, S. Bid, H. Dutta, S. Chaudhuri, D. Das, and S. K. Pradhan, *Mater. Res.*, **15**: 1022 (2012).
 75. I. Mohai, J. Szépvölgyi, I. Berttyi, M. Mohai, J. Gubicza, and T. Ungár, *Solid State Ionics*, **141–142**: 163 (2001).
 76. Y. Cao, D. Jia, P. Hu, and R. Wang, *Ceram. Int.*, **39**: 2989 (2013).
 77. A. Manikandan, L. J. Kennedy, M. Bououdina, and J. J. Vijaya, *J. Magn. Magn. Mater.*, **349**: 249 (2014).
 78. В. Р. Лобаз, *Синтез і реакції полімер-мінеральних магнітних частинок Fe₃O₄ та Zn з олігопероксидною оболонкою* (Автореф. дис. канд. хім. наук) (Львів: Національний ун-т «Львівська політехніка»: 2006).
 79. G. D. Gatta, I. Kantor, T. B. Ballaran, L. Dubrovinsky, and C. McCammon, *Phys. Chem. Miner.*, **34**: 627 (2007).
 80. D. Levy, A. Pavese, and M. Hanfland, *Phys. Chem. Miner.*, **27**: 638 (2000).

REFERENCES

1. O. M. Ivasishin, E. G. Len, V. M. Nadutov, and V. A. Tatarenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 1: 1 (2016) (in Ukrainian).
2. I. Yu. Sagalyanov, Yu. I. Prylutskyu, T. M. Radchenko, and V. A. Tatarenko, *Usp. Fiz. Met.*, **11**, No. 1: 95 (2010) (in Ukrainian).
3. T. M. Radchenko and V. A. Tatarenko, *Usp. Fiz. Met.*, **9**, No. 1: 1 (2008) (in Ukrainian).
4. A. B. Kunevich, A. B. Podolskiy, and I. N. Sidorov, *Ferrity. Entsiklopedicheskiy Spravochnik. Magnity i Magnitnye Sistemy* [Ferrites. Encyclopaedic Reference Book] (St. Petersburg: Lik: 2004) (in Russian).
5. A. V. Bugaev, B. P. Zakharchenya, and F. A. Chudnovskiy, *Fazovyy Perekhod Metall–Poluprovodnik i Ego Primenenie* [Phase Transition Metal–Semiconductor and Its Application] (Leningrad: Nauka: 1979) (in Russian).
6. *Magnetite Biomineralization and Magnetoreception in Organisms: A New Biomagnetism* (Eds. J. L. Kirschvink, D. S. Jones, and B. J. MacFadden) (Springer Science & Business Media: 2013).
7. M. D. Glinchuk and A. V. Ragulya, *Nanoferroiki* [Nanoferroics] (Kiev: Naukova Dumka: 2010) (in Russian).
8. S. P. Gubin, Yu. A. Koksharov, G. B. Khomutov, and G. Yu. Yurkov, *Uspekhi Khimii*, **74**, No. 4: 539 (2005) (in Russian).
9. *Fiziko-Khimiya Nanomaterialov i Supramolekulyarnykh Struktur* [Physics and Chemistry of Nanomaterials and Supramolecular Structures] (Eds. A. P. Shpak and P. P. Gorbyk) (Kyiv: Naukova Dumka: 2007) (in Russian).
10. *Nanomaterials and Supramolecular Structures. Physics, Chemistry, and Applications* (Eds. A. P. Shpak and P. P. Gorbyk) (Springer: 2009), p. 63.
11. P. P. Gorbyk and V. V. Turov, *Nanomaterialy i Nanokompozity v Meditsine, Biologii, Ekologii* [Nanomaterials and Nanocomposites in Medicine, Biology, Ecology] (Eds. A. P. Shpak and V. F. Chekhun) (Kyiv: Naukova Dumka:

- 2011) (in Russian).
12. I. V. Uvarova, P. P. Gorbyk, S. V. Gorobets, O. A. Ivaschenko, and N. V. Ulyanchenko, *Nanomaterialy Medychnogo Pryznachennya* [Nanomaterials of Medical Destination] (Ed. V. V. Skorokhod) (Kyiv: Naukova Dumka: 2014) (in Ukrainian).
 13. P. P. Gorbyk, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **11**, No. 2: 323 (2013) (in Ukrainian).
 14. P. P. Gorbyk, L. B. Lerman, A. L. Petranovska, and S. P. Turanska, *Advances in Semiconductor Research: Physics of Nanosystems, Spintronics and Technological Applications* (New York: Nova Science Publishers: 2014), Ch. 9, pp. 161–198.
 15. P. P. Gorbyk, L. B. Lerman, A. L. Petranovska, S. P. Turanska, and Ie. V. Pylypchuk, *Fabrication and Self-Assembly of Nanobiomaterials, Applications of Nanobiomaterials* (Ed. A. Grumezescu) (Elsevier: 2016).
 16. S. N. Makhno and P. P. Gorbyk, *Poverkhnost'*, No. 2 (17): 14 (2010) (in Russian).
 17. N. V. Borisenko, I. V. Dubrovin, N. V. Abramov, V. M. Bogatyrev, M. V. Gayevaya, and P. P. Gorbyk, *Fiziko-Khimiya Nanomaterialov i Supramolekulyarnykh Struktur* [Physics and Chemistry of Nanomaterials and Supramolecular Structures] (Eds. A. P. Shpak and P. P. Gorbyk) (Kyiv: Naukova Dumka: 2007) (in Russian).
 18. V. V. Turov and S. P. Gorbik, *Ukrainskiy Khimicheskyy Zhurnal*, **69**, No. 6: 80 (2003) (in Russian).
 19. V. V. Turov, S. P. Gorbik, and A. A. Chuiko, *Problemy Kriobiologii*, No. 3: 16 (2002) (in Russian).
 20. Yu. V. Saenko, A. M. Shutov, and E. V. Rastorgueva, *Tsitologiya*, **52**, No. 5: 407 (2010) (in Russian).
 21. V. V. Sviridov, *Neorganicheskyy Sintez* [Inorganic Synthesis] (Minsk: Vysshaya Shkola: 1996) (in Russian).
 22. M. V. Abramov and P. P. Gorbyk, *Poverkhnost'*, No. 4 (19): 246 (2012) (in Ukrainian).
 23. R. E. Rosensweig, *Ferrogidrodinamika* [Ferrohydrodynamics] (Moscow: Mir: 1989) (Russian translation).
 24. L. Néel, *C. R. Acad. Sci.*, **228**, No. 6: 664 (1949).
 25. M. I. Shliomis, *Uspekhi Fiz. Nauk*, **112**, No. 3: 427 (1974) (in Russian).
 26. V. E. Fertman, *Magnitnye Zhidkosti* [Magnetic Fluids] (Minsk: Vysshaya Shkola: 1988) (in Russian).
 27. S. P. Turanska, A. P. Kusyak, A. L. Petranovska, S. V. Gorobets, V. V. Turov, and P. P. Gorbyk, *Khimiya, Fizyka ta Tekhnologiya Poverkhni*, **7**, No. 2: 236 (2016) (in Ukrainian).
 28. N. V. Abramov, S. P. Turanska, A. P. Kusyak, A. L. Petranovska, and P. P. Gorbyk, *J. Nanostruct. Chem.*, **6**: 223 (2016).
 29. I. V. Pylypchuk, D. Kołodyńska, M. Koziół, and P. P. Gorbyk, *Nanoscale Res. Lett.*, **11**, No. 1: 168 (2016).
 30. A. P. Kusyak, S. P. Turanska, A. L. Petranovska, and P. P. Gorbyk, *Dopovidi NAN Ukrainy*, No. 12: 90 (2015) (in Ukrainian).
 31. A. P. Kusyak, A. L. Petranovska, S. P. Turanska, and P. P. Gorbyk, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **12**, No. 3: 451 (2014) (in Ukrainian).

32. A. P. Kusyak, A. L. Petranovska, and P. P. Gorbyk, *Poverkhnost'*, No. 7 (22): 213 (2015) (in Ukrainian).
33. O. M. Kaminskiy, N. V. Kusyak, A. L. Petranovska, M. V. Abramov, S. P. Turanska, P. P. Gorbyk, and V. F. Chekhun, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **35**, No. 3: 389 (2013) (in Ukrainian).
34. O. M. Kaminskiy, N. V. Kusyak, A. L. Petranovska, S. P. Turanska, and P. P. Gorbyk, *Khimiya, Fizyka i Tekhnologiya Poverkhni*, **4**, No. 3: 283 (2013) (in Ukrainian).
35. O. Buluy, E. Ouskova, Yu. Reznikov, A. Glushchenko, J. West, and V. Reshetnyak, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **375**: 81 (2002).
36. C. Scherer and A. M. Figueiredo Neto, *Brazilian Journal of Physics*, **35**, No. 3A: 718 (2005).
37. Ch. P. Poole, Jr. and F. J. Owens, *Nanotekhnologii* [Introduction to Nanotechnology] (Moscow: Tekhnosfera: 2006) (Russian translation).
38. P. P. Gorbyk, I. V. Dubrovin, A. D. Chetyrkin, and M. V. Abramov, *Poverkhnost'*, No. 3 (18): 238 (2011) (in Ukrainian).
39. T. J. Daou, G. Pourroy, S. Begin-Colin, J. M. Grenche, C. Ulhaq-Bouillet, P. Legar, P. Bernhardt, C. Leuvrey, and G. Rogez, *Chem. Mater.*, **18**: 4399 (2006).
40. N. N. Sholts and K. A. Piskarev, *Ferrity dlya Radiochastot* [Ferrites for Radiofrequencies] (Moscow–Leningrad: Energiya: 1966) (in Russian).
41. B. Sahoo, K. Sanjana, P. Devi, S. Dutta, T. K. Maiti, P. Pramanik, and D. Dhara, *J. Coll. Interface Sci.*, **431**: 31 (2014).
42. K. Vamvakidis, M. Katsikini, D. Sakellari, E. C. Paloura, O. Kalogirou, and D. C. Samara, *Dalton Transactions*, **43**, No. 33: 12754 (2014).
43. S. H. Hosseini, R. Rahimi, and H. Kerdari, *Polymer Journal*, **43**: 745 (2011).
44. D. Rabelo, E. C. D. Lima, N. T. Filho, F. Q. Soares, L. C. Faria, F. Pelegrini, O. Silva, A. C. Oliveira, V. K. Garg, and P. C. Morais, *J. Magn. Magn. Mater.*, **272–276**: E1205 (2004).
45. P. Pradhan, J. Giri, R. Banerjee, J. Bellare, and D. Bahadur, *J. Magn. Magn. Mater.*, **311**, No. 1: 208 (2007).
46. S. Krupička, *Fizika Ferritov* [Physics of Ferrites] (Moscow: Mir: 1976) (Russian translation).
47. Y. Smit and C. Vein, *Ferrity* [Ferrites] (Moscow: Inostr. Lit.: 1962) (Russian translation).
48. D. Carta, M. F. Casula, P. Floris, A. Falqui, G. Mountjoy, A. Boni, C. Sangregorio, and A. Corrias, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**: 5074 (2010).
49. J. M. Hastings and L. M. Corliss, *Phys. Rev.*, **104**, No. 2: 328 (1956).
50. K. Zipare, J. Dhumal, S. Bandgar, V. Mathe, and G. Shahane, *J. Nanosci. Nanoeng.*, **1**, No. 3: 178 (2015).
51. P. P. Gorbyk, I. V. Dubrovin, and M. V. Abramov, *Poverkhnost'*, No. 7 (22): 186 (2015) (in Ukrainian).
52. *Matematicheskaya Statistika* [Mathematical Statistics] (Ed. A. M. Dlin) (Moscow: Vysshaya Shkola: 1975) (in Russian).
53. A. H. Eschenfelder, *J. Appl. Phys.*, **29**: 378 (1958).
54. F. W. Harrison, W. P. Osmond, and R. W. Teale, *Phys. Rev.*, **106**, No. 5: 865 (1957).
55. J. Brož, S. Krupička, and K. Závěta, *Czechoslovakij Fiziceskij Zurnal*, **9**, No. 4: 481 (1959).
56. *Tablitsy Fizicheskikh Velichin: Spravochnik* [Tables of Physical Values: Ref-

- erence Book] (Ed. I. K. Kikoin) (Moscow: Atomizdat: 1976) (in Russian).
57. Dong-Hwang Chen, and Xin-Rong He, *Materials Research Bulletin*, **36**: 1369 (2001).
 58. S. Son, M. Taheri, E. Carpenter, V. G. Harris, and M. E. McHenry, *J. Appl. Phys.*, **91**, No. 10: 7589 (2002).
 59. S. Chkoundali, S. Ammar, N. Jouini, F. Fiévet, P. Molinié, M. Danot, F. Villain, and J.-M. Grenèche, *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**: 4357 (2004).
 60. E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **A240**: 599 (1948).
 61. P. P. Gorbyk, I. V. Dubrovin, and M. V. Abramov, *Poverkhnost'*, No. 4 (19): 232 (2012) (in Ukrainian).
 62. M. Clyde Day and Joel Selbin, *Theoretical Inorganic Chemistry* (New York: Reinhold: 1962) (Russian translation).
 63. R. Valenzuela, *Magnetic Ceramics* (Cambridge: Cambridge University Press: 1994).
 64. S. Ammar, A. Helfen, N. Jouini, F. Fievet, I. Rosenman, F. Villain, Ph. Molinie, and M. Danot, *J. Mater. Chem.*, **11**: 186 (2001).
 65. A. Teixeira, T. Ogasawara, and M. C. S. Nybrega, *Mater. Res.*, **9**: 527 (2006).
 66. Q. Li, C. Bo, and W. Wang, *Mater. Chem. Phys.*, **124**: 891 (2010).
 67. H. Liu, Y. Guo, Y. Zhang, F. Wu, Y. Liu, and D. Zhang, *Mater. Sci. Eng. B*, **178**: 1057 (2013).
 68. C. B. R. Jesus, E. C. Mendonça, L. S. Silva, W. S. D. Folly, C. T. Meneses, and J. G. S. Duque, *J. Magn. Magn. Mater.*, **350**: 47 (2014).
 69. J. Y. Patil, D. Y. Nadargi, J. L. Gurav, I. S. Mulla, and S. S. Suryavanshi, *Ceram. Int.*, **40**: 10607 (2014).
 70. A. Costa, E. Tortella, E. F. Neto, M. R. Morelli, and R. Kiminami, *Mater. Res.*, **7**: 523 (2004).
 71. J. Dantas, J. R. D. Santos, R. B. L. Cunha, and R. Kiminami, *Mater. Res.*, **16**: 625 (2013).
 72. L. Han, X. Zhou, L. Wan, Y. Deng, and S. Zhan, *J. Environ. Chem. Eng.*, **2**: 123 (2014).
 73. V. Blanco-Gutierrez, E. Climent-Pascua, M. J. Torralvo-Fernandez, R. Saez-Puche, and M. T. Fernandez-Diaz, *J. Solid State Chem.*, **184**: 1608 (2011).
 74. A. Banerjee, S. Bid, H. Dutta, S. Chaudhuri, D. Das, and S. K. Pradhan, *Mater. Res.*, **15**: 1022 (2012).
 75. I. Mohai, J. Szépvölgyi, I. Bertyti, M. Mohai, J. Gubicza, and T. Ungár, *Solid State Ionics.*, **141–142**: 163 (2001).
 76. Y. Cao, D. Jia, P. Hu, and R. Wang, *Ceram. Int.*, **39**: 2989 (2013).
 77. A. Manikandan, L. J. Kennedy, M. Bououdina, and J. J. Vijaya, *J. Magn. Magn. Mater.*, **349**: 249 (2014).
 78. V. R. Lobaz, *Syntezi i Reaktsii Polimer-Mineralnykh Magnitnykh Chastynok Fe₃O₄ ta Zn z Oligoperoksydnoyu Obolonkoyu* [Synthesis and Reactions of Fe₃O₄ and Zn Polymer–Mineral Particles with Oligoperoxide Shell] (Thesis of Dissert. for Cand. Chem. Sci.) (Lviv: National University 'Lvivska Politekhnikha': 2006) (in Ukrainian).
 79. G. D. Gatta, I. Kantor, T. B. Ballaran, L. Dubrovinsky, and C. McCammon, *Phys. Chem. Miner.*, **34**: 627 (2007).
 80. D. Levy, A. Pavese, and M. Hanfland, *Phys. Chem. Miner.*, **27**: 638 (2000).

^{*}*O. O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
17 General Naumov Str.,
UA-03164 Kyiv, Ukraine*

[†]*National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',
37 Peremohy Ave.,
UA-03056 Kyiv, Ukraine*

¹ Fig. 1. X-ray diffraction pattern of nanodispersed magnetite.

² Fig. 2. TEM images of magnetite particles (*a*), histogram of size distribution of particles (from the outlined area) and curve of logarithmically normal distribution with parameters: $M(d) = 9.38 \text{ nm}$ і $\sigma_d = 3.38 \text{ nm}$ (*b*).

³ Fig. 3. Magnetic hysteresis curve for ensemble of modified $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Na ol.}$ nanoparticles. Inset contains initial area of the curve.

⁴ Fig. 4. Change in cell number for yeast in controls of series 1: *a*—at the beginning of the study, *b*—in 16 hours.

⁵ Fig. 5. Change in cell number for yeast in controls of series 2 (physiologic solution, yeast cells, minimal synthetic nutrient medium (MSNM), magnetite): *a*—at the initial stage of the study, *b*—in 16 hours, *c*—in 3,5 days.

⁶ Fig. 6. Change in cell number because of their interaction with $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{doxorubicin}$ (DOX) nanocomposites (series 3): *a*—at the beginning of the study, *b*—in 16 hours, *c*—in 3,5 days.

⁷ Fig. 7. Time-dependent average diameter of magnetite nanoparticles during the microwave hydrothermal treatment.

⁸ Fig. 8. Dependence of coercive force of nanosized magnetite powders on time and form of hydrothermal processing: 1—microwave, 2—thermal.

⁹ Fig. 9. Dependence of specific saturation magnetization for nanosized magnetite particles on time and form of hydrothermal processing: 1—microwave, 2—thermal.

¹⁰ Fig. 10. X-ray diffraction patterns for nanoparticles of $(\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4})\text{Fe}_2\text{O}_4$ composition annealed at 400°C (1), 600°C (2), and 700°C (3).

¹¹ Fig. 11. (*a, c, d*) TEM images of nanoparticles composed of (*a*) $(\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4})\text{Fe}_2\text{O}_4$, (*c*) Fe_3O_4 (synthesis at 20°C), and (*d*) Fe_3O_4 (synthesis at 50°C). (*b, z, e*) Histograms of diameter distribution (1) and density of normal distribution (2) for nanoparticles composed of (*b*) $(\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4})\text{Fe}_2\text{O}_4$, (*z*) Fe_3O_4 (synthesis at 20°C) (*e*) and Fe_3O_4 (synthesis at 50°C).

¹² TABLE 1. Statistical parameters for ensembles of nanoparticles, where n is a number of particles in the sampling, d_0 is an arithmetical mean diameter, and $s = [(n - 1)^{-1}\Sigma(d_i - d_0)^2]^{0.5}$ —standard deviation.

¹³ Fig. 12. Magnetic moments n_B (per one molecule) at 0 K for materials of $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ system [40]: 1—data of Ref. [47], 2—[48], 3—[49], 4—our data.

¹⁴ Fig. 13. Hysteresis loops (*a*), concentration dependence of specific saturation magnetization and coercive force (*b*), concentration dependence of relative residual magnetization and residual magnetization (*c*) for the samples composed of $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$, and experimental values of specific magnetization for the samples with $x \in [0.25; 0.5]$ depending on H^{-1} (*d*).

¹⁵ TABLE 2. Magnetic parameters for spinels composed of $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ annealed at 700°C, where H_c is a coercive force, $\sigma_{10\text{kOe}}$ —specific magnetization at $H = 10 \text{ kOe}$, σ_s —specific saturation magnetization, σ_r —residual specific magnetization, σ_r/σ_s —relative residual specific magnetization, n_B —Bohr magnetons for one $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ composition unit at 0 K.

¹⁶ TABLE 3. Properties of nanodispersed samples $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ within the super-high-frequency band.

¹⁷ Fig. 14. (*a*) X-ray diffraction patterns for nanoparticles of ferrite solid solutions

composed of $(\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4})\text{Fe}_2\text{O}_4$ annealed at the temperatures: 400°C (1), 600°C (2), 700°C (3). (6) Dependence of the unit cell parameter of $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ solid solutions on Ni molar content.

¹⁸ Fig. 15. SEM images (a) and histograms of experimental and theoretical log-normal (3.145, 0.4435) diameter distribution (b) for nanoparticles composed of $(\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4})\text{Fe}_2\text{O}_4$ annealed at 600°C.

¹⁹ TABLE 4. Statistic parameters of ensemble of nanoparticles.

²⁰ TABLE 5. Magnetic parameters for spinels composed of $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ annealed at 700°C, where H_c —coercive force, $\sigma_{3,75\text{кЕ}}$ —specific magnetization at $H = 3.75$ кОе, σ_s —specific saturation magnetization, σ_r —residual specific magnetization, σ_r/σ_s —relative residual specific magnetization, and n_B —magnetic moments for materials of the $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ system (per one molecule) at 0 K.

²¹ Fig. 16. (a) Hysteresis loops of the samples composed of $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$, where inset contains initial ranges. (b) Dependence of the specific saturation magnetization for ensembles of nanoparticles of ferrite solid solutions on Ni molar content (1), where 2—data of authors in Ref. [14].

²² TABLE 6. Properties of $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanodispersed samples in the super-high-frequency range.

²³ Fig. 17. X-ray diffraction patterns of $(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles annealed at 400°C (1), 600°C (2), and 700°C (3), where \square — Fe_2O_3 and \circ —Co.

²⁴ Fig. 18. Unit cell parameters for $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ solid solutions.

²⁵ Fig. 19. TEM images of $(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles.

²⁶ TABLE 7. Magnetic parameters for the samples of $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ system.

²⁷ Fig. 20. Unit cell parameters for $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ solid solutions.

²⁸ TABLE 8. Electrophysical properties of the cobalt ferrite CoFe_2O_4 .

²⁹ Fig. 21. X-ray diffraction patterns of $(\text{Fe}_{0.6}\text{Zn}_{0.4})\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles annealed at 400°C (1), 600°C (2), and 700°C (3); reflexes of Fe_2O_3 are marked via +.

³⁰ Fig. 22. Electron microscopy (SEM) images of nanoparticles of $(\text{Fe}_{0.6}\text{Zn}_{0.4})\text{Fe}_2\text{O}_4$ solid solutions. Average size of nanoparticles is ≈ 36 nm.

³¹ Fig. 23. Dependence of the unit cell parameter of the lattice of $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ solid solution on the Zn content.

³² Fig. 24. Dependences of real (ϵ') and imaginary (ϵ'') components of complex dielectric permittivity and conductivity (σ) for the synthesized $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ solid solutions on molar Zn content.

³³ Fig. 25. Magnetic hysteresis loops for the samples composed of $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ for $x = 0,2$ and $x = 0,4$ (a) as well as for $x = 0,6$, $x = 0,8$, and $x = 1,0$ (b). Insets contain initial areas of the curves (a) and dependence $\sigma_{(8.5\text{кОе})}(x)$ dependence (b).

³⁴ Fig. 26. Hysteresis loops for $(\text{Fe}_{0.2}\text{Zn}_{0.8})\text{Fe}_2\text{O}_4$ sample.