

ІНСТИТУТ МАГНЕТИЗМУ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК
УКРАЇНИ ТА МІНІСТЕРСТВА ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ЗАМОРСЬКИЙ Владіслав Олексійович

УДК 537.6+538.9

ДИСЕРТАЦІЯ

**КЕРУВАННЯ МАГНІТНИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ТА
КОНТРОЛЬ ГІСТЕРЕЗИСНИХ ВТРАТ У ФЕРИТОВИХ
НАНОЧАСТИНКАХ ТА НАНОКОМПОЗИТАХ**

105 – Прикладна фізика та наноматеріали

Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії у галузі
природничих наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ В.О. Заморський

Науковий керівник:

Товстолиткін Олександр Іванович

доктор фізико-математичних наук,

професор

КИЇВ – 2023

АНОТАЦІЯ

Заморський В.О. Керування магнітними характеристиками та контроль гістерезистних втрат у феритових наночастинках та нанокompозитах. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 – Прикладна фізика та наноматеріали. – Інститут магнетизму НАН України та МОН України, Київ, 2023.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню низки важливих завдань в області фізики магнетизму – з'ясуванню закономірностей зміни статичних та динамічних магнітних характеристик наночастинок феритів-шпінелей та композитів на їх основі в залежності від їх хімічного складу. За допомогою широкого арсеналу експериментальних методик, серед яких вібраційна магнітометрія, калориметричні вимірювання, електронна мікроскопія, рентгеноструктурний аналіз, проведено деталізоване дослідження реальних ансамблів магнітних наночастинок феритів-шпінелей $(\text{Ni,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ і композитів $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ та $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ зі структурою ядро/оболонка, магнітних наночастинок NaFeO_2 , які у об'ємному стані є неколінеарним антиферомагнетиком. На основі аналізу отриманих експериментальних даних та проведеного чисельного моделювання зроблено важливі висновки, які вказують можливі методи розроблення наноматеріалів з оптимізованими та керованими магнітними характеристиками, перспективних для різних технічних та медичних застосувань, таких як індуктори тепла для магнітної гіпертермії.

У першому розділі дисертаційної роботи обговорюються загальні властивості магнітних наночастинок у контексті біомедичних застосувань. Обґрунтовуються необхідні вимоги для створення наноматеріалів з контрольованими та відтворюваними структурними, магнітними та

тепловими характеристиками та методів впливу для отримання параметрів, що відповідають поставленим завданням.

Особлива увага приділена наноматеріалам для використання у магнітній гіпертермії. На основі огляду робіт робляться висновки про вимоги до розміру таких наночастинок та їх відповідної дисперсії, про необхідність перебування феро(фери)магнітних наночастинок в однодоменному стані та про питання біосумісності магнітних наночастинок.

У підсумку зроблено висновки про теперішній стан досліджень властивостей магнітних наночастинок для біомедичних застосувань, а також сформульовано мету роботи та наукові завдання, на розв'язання яких були спрямовані дослідження, що представлені у даній роботі.

У *другому розділі* проведено детальний опис умов виготовлення та методів дослідження ансамблів наночастинок та нанокомпозитів, які вивчалися відповідно до поставлених завдань.

У *третьому розділі* викладено результати систематичних досліджень магнітних і калориметричних властивостей ансамблів наночастинок нікель-цинкового фериту $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ в широкому діапазоні концентрацій $0 \leq x \leq 0,8$. Експериментально підтверджено, що за умов дії змінного магнітного поля ефективність нагріву магнітних наночастинок суттєво зменшується за наближення їх температури до точки Кюрі, що дозволяє розробити системи, які унеможливають перегрів цільової області нагрівання. Визначено діапазон концентрацій, в межах якого параметри магнітних наночастинок задовольняють вимогам, необхідним для їх застосування у самоконтрольованій гіпертермії..

У *четвертому розділі* запропоновано процедуру поглибленого аналізу магнітних параметрів наночастинок, а також викладено результати досліджень композитних наночастинок з архітектурою ядро/оболонка, які складаються з магнітно-твердих і магнітно-м'яких матеріалів. Результати, викладені в цьому розділі, надають підґрунтя для розуміння впливу

архітектури ядро/оболонка на намагніченість та ефективну анізотропію композитних наночастинок $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ та $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, та наведені результати говорять про високу ефективність цього способу виготовлення магнітних наночастинок з метою керування магнітними параметрами для різних технологічних та біомедичних застосувань.

У *п'ятому розділі* викладено результати магнітних і калориметричних досліджень ансамблю наночастинок NaFeO_2 . Зазначено, що об'ємні зразки NaFeO_2 є неколінеарними антиферомагнетиками з нехтовно малою результуючою намагніченістю, однак при переході до наномасштабних розмірів ці матеріали демонструють відносно велику намагніченість, яка є порівнянною з намагніченістю феритів-шпінелей. З'ясовано механізми енергетичних втрат за умов дії змінного магнітного поля. Показано, що магнітні наночастинок NaFeO_2 є перспективними для використання в медицині, зокрема в якості контрастних агентів у магнітній резонансній томографії або теплових індукторів у магнітній гіпертермії.

Ключові слова: магнітні наночастинок, фазові переходи, ферити-шпінелі, блокований стан, суперпарамагнітний стан, однодоменний стан, механізми дисипації енергії, питома потужність втрат, композитні наномагнетиками.

ABSTRACT

Zamorskyi V.O. Control of magnetic characteristics and hysteresis losses in ferrite nanoparticles and nanocomposites. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Dissertation for the Doctor of Philosophy degree in specialty 105 – Applied physics and nanomaterials. – Institute of Magnetism of the National Academy of Sciences of Ukraine and Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2023.

The dissertation is dedicated to solving a number of important tasks in the physics of magnetism - to find out the patterns of changes in the static and dynamic magnetic characteristics of ferrite-spinel nanoparticles and composites based on them, depending on their chemical composition. With the help of a wide arsenal of experimental methods, including vibrational magnetometry, calorimetric measurements, electron microscopy, X-ray structural analysis, a detailed study of real ensembles of magnetic nanoparticle ferrite-spinels $(\text{Ni,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ and composites $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ with a core/shell structure, magnetic nanoparticles NaFeO_2 , which in the bulk state are non-collinear antiferromagnet. Based on the analysis of the obtained experimental data and the conducted numerical simulations, important conclusions were made that indicate possible methods of developing nanomaterials with optimized and controlled magnetic characteristics, promising for various technical and medical applications, such as heat inducers for magnetic hyperthermia.

The first chapter of the thesis discusses the general properties of magnetic nanoparticles in the context of biomedical applications. The necessary requirements for the creation of nanomaterials with controlled and reproducible structural, magnetic, and thermal characteristics and exposure methods for obtaining parameters corresponding to the tasks are substantiated.

Special attention is paid to nanomaterials for use in magnetic hyperthermia. Based on the review of the works, conclusions are made about the requirements for the size of such nanoparticles and their respective dispersion, about the need for ferro(ferro)magnetic nanoparticles to be in a single-domain state, and about the issue of biocompatibility of magnetic nanoparticles.

As a result, conclusions were drawn about the current state of research on the properties of magnetic nanoparticles for biomedical applications, and the purpose of the work and scientific tasks, which were aimed at solving the research presented in this work, were formulated.

The second chapter provides a detailed description of the fabrication conditions and research methods of the nanoparticles ensembles and nanocomposites, which were studied in accordance with the assigned tasks.

The third chapter presents the results of systematic studies of magnetic and calorimetric properties of the ensembles of $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nickel-zinc ferrite nanoparticles over a wide range of concentrations $0 \leq x \leq 0.8$. It has been experimentally confirmed that under the application of an alternating magnetic field, the heating efficiency of magnetic nanoparticles significantly decreases when their temperature approaches the Curie point, which allows the development of the systems that prevent overheating of the target heating area. The range of concentrations within which the parameters of magnetic nanoparticles meet the requirements necessary for their use in self-controlled magnetic hyperthermia has been determined.

In the fourth chapter, a procedure for in-depth analysis of the magnetic parameters of nanoparticles is proposed, as well as the results of studies of composite nanoparticles with a core/shell architecture, which consist of magnetically hard and magnetically soft materials, are presented. The purpose of the work, the results of which are presented in this section, was to understand the influence of the core/shell architecture on the magnetization and effective anisotropy of composite nanoparticles $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$; calculation, measurement and analysis of specific power losses under the action

of an alternating magnetic field, as well as to find a method of the fabrication of magnetic nanoparticles with controlled magnetic parameters for various technological and biomedical applications.

The fifth chapter presents the results of magnetic and calorimetric studies of an ensemble of NaFeO₂ nanoparticles. It is noted that NaFeO₂ bulk samples are non-collinear antiferromagnets with negligibly small resulting magnetization. However, when moving to nanoscale dimensions, these materials demonstrate a relatively high magnetization, which is comparable to the magnetization of ferrite-spinels. The mechanisms of energy losses under the conditions of action of a variable magnetic field have been clarified. It is shown that magnetic nanoparticles of NaFeO₂ are promising for the use in medicine, in particular as contrast agents in magnetic resonance imaging or heat inductors in magnetic hyperthermia.

Key words: magnetic nanoparticles, phase transitions, spinel ferrites, blocked state, superparamagnetic state, single-domain state, energy dissipation mechanisms, specific loss power, composite nanomagnets.

Список публікацій здобувача

Праці в яких опубліковано основні результати дисертації

- 1) **Заморський В. О.**, Солопан С. О., Білоус А. Г., Товстолиткін О. І. / Особливості дисперсії розмірних і магнітних параметрів у наночастинках феритів-шпінелей // Металофізика та новітні технології. – 2022. – Т. 44. №1 – С. 1-8. (Q3, Scopus)
- 2) Nakonechna O.I., Tangra Ankush Kumar, Singh Sarbjit, Bodnaruk A.V., **Zamorskyi V.O.**, Lotey Gurmeet Singh, Belyavina N.N., Sharay I.V., Tovstolytkin A.I. / Aging effects in NaFeO₂ nanoparticles: transformation of crystal structure and magnetic properties // Journal of Magnetism and Magnetic Materials – 2021. – V. 540. – A. 168452. (Q2, Scopus)
- 3) **Заморський В.О.**, Литвиненко Я.М., Погорілий А.М., Товстолиткін О.І., Солопан С.О., Білоус А.Г. Магнітні властивості композитних наночастинок Fe₃O₄/CoFe₂O₄ з архітектурою ядро/ оболонка // Український фізичний журнал – 2020. – Т. 65, № 10. – С. 898–904. (Q3, Scopus)
- 4) Tovstolytkin A.I., Kulyk M.M., Kalita V.M., Ryabchenko S.M., **Zamorskyi V.O.**, Fedorchuk O.P., Solopan S.O., Belous A.G. / Nickel-zinc spinel nanoferrites: Magnetic characterization and prospects of the use in self-controlled magnetic hyperthermia // Journal of Magnetism and Magnetic Materials – 2019. – V. 473. – P. 422-427. (Q2, Scopus)
- 5) Solopan S.O., Nedelko N., Lewińska S., Ślawska-Waniewska A., **Zamorskyi V.O.**, Tovstolytkin A.I., Belous A.G. Core/shell architecture as an efficient tool to tune DC magnetic parameters and AC losses in spinel ferrite nanoparticles // Journal of Alloys and Compounds – 2019. – V. 788. – P. 1203-1210. (Q1, Scopus)
- 6) Polishchuk D., Nedelko N., Solopan S., Ślawska-Waniewska A., **Zamorskyi V.**, Tovstolytkin A. / Profound Interfacial Effects in CoFe₂O₄/Fe₃O₄ and Fe₃O₄/CoFe₂O₄ Core/shell Nanoparticles // Nanoscale Research Letters. – 2018. – V. 13. – P. 67-77. (Q2, Scopus)

Опубліковані тези конференцій

1) Solopan S.O., Nedelko N., Lewinska S., Slawska-Waniewska A., **Zamorskyi V.O.**, Tovstolytkin A.I., Belous A.G. Core/shell architecture as an efficient tool to tune DC magnetic parameters and AC losses in spinel ferrite nanoparticles // Abstract book of International Conference “Nanotechnology and Nanomaterials”, Kyiv, 27–30 August 2018, p. 389.

2) Tovstolytkin A.I., Nedelko N., **Zamorskyi V.O.**, Solopan S.O., Krzyzewski A., Slawska-Waniewska A., Belous A.G. Low-field magnetization and effective anisotropy of core-shell ferrite nanoparticles // Abstract book of the International research and practice conference: “Nanotechnology and nanomaterials”, 23–26 August 2017, Chernivtsi, Ukraine, p. 327.

3) Tovstolytkin A.I., **Zamorskyi V.O.**, Kulyk M.M., Kalita V.M., Ryabchenko S.M., Fedorchuk O.P., Solopan S.O., Belous A.G. Nickel-zinc Spinel Nanoferrites: Magnetic Characterization and Prospects of the Use in Self-Controlled Magnetic Hyperthermia // Proc. of the 2018 IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties, Pt. 4, Zatoka, 9–14 September 2018, p. 04NNLS05 (1-5).

4) Наконечна О.І., Боднарук А.В., **Заморський В.О.**, Товстолиткін О.І. Процеси структурної релаксації та їх вплив на трансформацію магнітних властивостей наночастинок NaFeO_2 // Тези доповідей конференції «Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем» (25 – 27 травня 2021 р., Київ, Україна), С. 89.

5) Наконечна О.І., Боднарук А.В., **Заморський В.О.**, Белявіна Н.Н., Шарай І.В., Товстолиткін О.І. Процеси структурної та магнітної релаксації у наночастинках NaFeO_2 // Тези доповідей III Всеукраїнської конференції молодих учених «Сучасне матеріалознавство. Матеріали та технології» (19 – 20 жовтня 2021 р., Київ, Україна), С. 13.

6) **Zamorskyi V.O.**, Solopan S.O., Belous A.G., Tovstolytkin A.I. / Features of dispersion of dimensional and magnetic parameters in spinel ferrite

nanoparticles // Proceedings of Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2022, Lviv). – 2022. – P. 56

7) **V.O. Zamorskyi**, O. I. Nakonechna, A. V. Bodnaruk, V. M. Kalita, Yu. Yu. Shlapa, S. O. Solopan, A. I. Tovstolytkin / NaFeO₂ magnetic nanoparticles as promising materials for biomedical applications // Proceedings of XXIII International young scientists conference on applied physics, Kyiv – 2023. – P. 45

8) **V.O. Zamorskyi**, O. I. Nakonechna, A. V. Bodnaruk, V. M. Kalita, Yu. Yu. Shlapa, S. O. Solopan, A. I. Tovstolytkin / The efficient heating of fluids with NaFeO₂ magnetic nanoparticles // Proceedings of IX Ukrainian scientific conference on physics of semiconductors, Uzhhorod – 2023. – P. 118

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	14
ВСТУП	15
РОЗДІЛ 1 Магнітні наночастинки для застосувань у системах дистанційного нагріву: фізичні властивості та основні вимоги.....	22
1.1 Фізичні принципи підбору наночастинок	22
1.2 Принципи вибору магнітних наночастинок для біомедичних застосувань.....	30
1.3 Підсумки до вибору зразків для досліджень.....	32
РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ	34
2.1 Методи синтезу зразків	34
2.1.1 Загальний опис методів синтезу наночастинок: переваги та недоліки.....	34
2.1.2 Синтез наночастинок нікель-цинкових феритів	36
2.1.3 Синтез нанокompозитів ядро/оболонка	36
2.1.4 Синтез наночастинок феритів натрію	39
2.2 Методи характеристикації та дослідження зразків	40
2.2.1 Рентгеноструктурний аналіз	40
2.2.2 Електронна мікроскопія	41
2.2.3 Вібраційна магнітометрія.....	41
2.2.4 Калориметричні дослідження.....	42
РОЗДІЛ 3 Наноматеріали для самоконтрольованої магнітної гіпертермії: керування параметрами шляхом хімічних заміщень	44
3.1 Наночастинки нікель-цинкового фериту як перспективні індуктори магнітної автогіпертермії.....	45
3.1.1 Структура, морфологія та елементний склад МНЧ нікель- цинкової шпінелі	46

	12
3.1.2 Магнітні властивості наночастинок $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$	49
3.1.3 Калориметричні властивості магнітних рідин на основі наночастинок $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$	55
3.2 Висновки до розділу 3	58
РОЗДІЛ 4 Композитні наночастинки на основі феритів: аналіз впливу дисперсії магнітних параметрів та нанесення оболонки	59
4.1 Особливості дисперсії розмірних і магнітних параметрів у наночастинках феритів-шпінелей.....	59
4.1.1 Постановка задачі та вибір моделі	60
4.1.2 Результати розрахунків	64
4.2 Архітектура ядро/оболонка як ефективний метод керування магнітними параметрами наночастинок.....	67
4.2.1. Характеризація зразків, що досліджуються	68
4.2.3. Аналіз магнітних властивостей композитних наночастинок ядро/оболонка	70
4.2.3 Теплова ефективність композитних наночастинок ядро/оболонка	79
4.3 Висновки до розділу 4	84
РОЗДІЛ 5 Наночастинки феритів натрію як нові перспективні індуктори магнітної гіпертермії.....	86
5.1 Ефекти довготривалої релаксації в наночастинках фериту натрію	87
5.2 Магнітні властивості ансамблів наночастинок $NaFeO_2$	93
5.3 Калориметричні дослідження рідин на основі наночастинок $NaFeO_2$	97
5.4 Висновки до розділу 5	102
ВИСНОВКИ.....	104

	13
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	108
ДОДАТОК А. Список публікацій за темою дисертації	116

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ЗМП – змінне магнітне поле

МГТ – магнітна гіпертермія

МНЧ – магнітні наночастинки

ПВП – питомі втрати потужності

ПЕМ – просвічуюча електронна мікроскопія

ZFC – zero-field-cooled (магнітометричні вимірювання після охолодження зразка за відсутності магнітного поля)

ВСТУП

Розроблення фізичних основ створення магнітних наночастинок (МНЧ) з керованими властивостями є актуальною проблемою сьогодення, оскільки магнітні наночастинок застосовуються у різних сферах людської діяльності та не є повністю дослідженими, бо при переході до нанорозмірів навіть добре відомі матеріали можуть суттєво змінювати свої властивості. Так, магнітні наночастинок є важливими для роботи за умов, де потрібен дистанційний контроль температури та/або безконтактний нагрів без температурних градієнтів і теплових потоків від зовнішніх джерел, спрямований, наприклад, на затвердіння композитів, склеювання поверхонь, виробництво присадок, температурне керування хімічними реакціями, медичну абляцію, очищення від забруднень рідин тощо. Такий вид нагрівання часто має значну енергоефективність та у багатьох випадках виявляється досить простим у використанні [1], [2].

Не менш важливим є створення МНЧ, які б під дією зовнішніх змінних полів нагрівалися до потрібної, заданої температури, після чого переставали грітися, що дозволить уникнути локального перегріву у місцях їх застосування та, таким чином, покращити якість нагріву і значно спростити їх використання.

Серед іншого, ефективне нагрівання магнітних нанооб'єктів і рідин на їх основі відкрило нові можливості в медицині та біології, у тому числі – використання МНЧ у діагностиці та лікуванні низки захворювань [3], [4]. Підтверджено, що використання магнітних наночастинок як індукторів тепла у магнітній гіпертермії відкриває ефективний спосіб знищення злоякісних пухлин [5]–[7].

Актуальність теми полягає у необхідності пошуку шляхів цілеспрямованого керування енергетичними втратами у магнітних

наночастинках, що є важливим завданням для багатьох сфер. Особливо це важливо для магнітної гіпертермії, оскільки для біомедичних застосувань накладаються жорсткі обмеження на частоту та амплітуду полів, які можуть бути застосовані, на що у даній роботі і зроблено наголос.

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

Дослідження, що складають зміст дисертаційної роботи, були проведені в рамках бюджетних тем Відділу фізики плівок Інституту магнетизму НАН України та МОН України «Електричні та магнітні властивості адаптивних наноструктур на основі перехідних металів та їх оксидів» № держреєстрації 0114U000092 (2014 – 2018 рр.), «Міжчастинкові взаємодії та дисипативні процеси в системах нанорозмірних магнетиків і композитах на їх основі» № держреєстрації 0119U100469 (2019 – 2021 рр.), «Наноструктуровані магнітні композити для систем термоелектронного керування та термостабілізації» № держреєстрації 0120U100457 (2020 – 2021 рр.), «Магнітоплазмонні наноструктури для застосування в галузях біосенсорики і нанофотоніки» № держреєстрації 0121U109049 (2021 – 2023 рр.).

Мета роботи полягає у розробленні методів цілеспрямованої зміни статичних та динамічних магнітних характеристик магнітних наночастинок для контролю гістерезисних втрат шляхом зміни хімічного складу, а також провести кількісний аналіз процесів намагнічування за змінних температур шляхом численого моделювання.

Об'єктом дослідження є магнітні наночастинок на основі оксидів заліза: $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, AFe_2O_4 ($\text{A} = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Co}$), $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$, NaFeO_2 .

Предметом дослідження є закономірності зміни магнітних характеристик та гістерезисних втрат у наночастинках феритів-шпінелей та композитів на їх основі при зміні хімічного складу.

Для досягнення мети у роботі були поставлені наступні **задачі**:

- 1) Дослідити можливість створення наночастинок на основі нікель цинкових феритів для дистанційного нагріву з уникненням їх перегріву вище заданого значення.
- 2) Дослідити можливість використання структури ядро/оболонка з комбінаціями магнітно-твердих та магнітно-м'яких матеріалів як шлях оптимізації магнітних та теплових характеристик МНЧ для дистанційного нагріву.
- 3) Дослідити можливість використання нового (антиферромагнітного в о'ємному стані) матеріалу NaFeO_2 при переході до наномасштабів для потреб дистанційного нагрівання.

Методи дослідження.

- 1) Рентгеноструктурний аналіз, який використовувався для характеристики кристалічної структури МНЧ.
- 2) Просвічуюча електронна мікроскопія, яка використовувалась для визначення розмірів МНЧ.
- 3) Магнітометрія, яка дозволяє отримувати інформацію про магнітні властивості МНЧ.
- 4) Калориметрія, яка є прямим методом перевірки ефективності нагріву МНЧ.
- 5) Чисельне моделювання намагніченості ансамблів МНЧ, що було виконане для більш глибокого аналізу експериментальних даних

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Вперше проведено систематичні дослідження магнітних і калориметричних властивостей нанопорошків нікель-цинкових феритів $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ з середнім розміром наночастинок ~ 55 нм в широкому діапазоні концентрацій $0 \leq x \leq 0,8$. Показано, що немонотонний характер концентраційної залежності намагніченості є результатом комплексної трансформації обмінних взаємодій, спричиненої різним розміром та

спіновим станом іонів Ni^{2+} і Zn^{2+} , у відповідності з висновками теорії Яфета-Кіттеля.

2. На прикладі нікель-цинкових наноферитів різних концентрацій експериментально підтверджено, що за умов дії змінного магнітного поля ефективність нагріву магнітних наночастинок суттєво зменшується за наближення їх температури до точки Кюрі, що дозволяє розробити системи, які унеможливають їх нагрів вище заданої температури. Визначена область концентрацій, в межах якої параметри магнітних наночастинок задовольняють вимогам для їх використання в якості індукторів нагріву в самоконтрольованій магнітній гіпертермії.

3. Для ансамблів суперпарамагнітних наночастинок AFe_2O_4 ($A = Ni, Zn, Co$) виконано порівняння двох різних підходів для розрахунку функцій розподілу наночастинок за розмірами. На додаток до традиційного підходу, який полягає в отриманні таких функцій з даних просвічуючої електронної мікроскопії, запропоновано використовувати процедуру, яка ґрунтується на отриманні цих функцій з аналізу результатів магнітометрії. Зроблено висновок, що запропонований підхід є достатньо ефективним для аналізу ступеня неоднорідності магнітних параметрів ансамблю наночастинок та прогнозування його поведінки під дією електромагнітних полів.

4. Експериментально показано, що синтез композитних наночастинок ядро/оболонка, які включають в себе комбінацію магнітно-твердих $CoFe_2O_3$ і магнітно-м'яких Fe_3O_4 матеріалів, дозволяє в широких межах варіювати магнітні параметри, зокрема коерцитивну силу і ефективну константу анізотропії. Для двох типів композитних магнітних наночастинок, $CoFe_2O_4/Fe_3O_4$ і $Fe_3O_4/CoFe_2O_4$, вперше отримані кількісні дані щодо впливу товщини оболонки на величину ефективної константи анізотропії. Показано, що нанесення $CoFe_2O_4$ оболонки товщиною 2,5 нм на наночастинок Fe_3O_4 призводить до майже трикратного збільшення ефективної константи анізотропії (з $1,8 \times 10^5$ до $5,3 \times 10^5$ Дж/м³), а нанесення Fe_3O_4 оболонки такої ж товщини на наночастинок $CoFe_2O_4$ – до майже

п'ятикратного її зменшення (з $9,7 \times 10^5$ до $1,9 \times 10^5$ Дж/м³), що пов'язано з набуванням МНЧ комбінованих властивостей ядра та оболонки, але не просто їх суми.

5. Для композитних наночастинок $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ з різною товщиною оболонки виконано дослідження енергетичних втрат за умов дії змінного магнітного поля. Для аналізу впливу товщини оболонки на параметри енергетичних втрат виконано порівняння двох підходів: визначення питомих втрат потужності із калориметричних вимірювань і їх розрахунок, виходячи з обчислень площі петлі гістерезису. Показано, що нанесення оболонки дозволяє керувати параметрами енергетичних втрат і може приводити до суттєвого збільшення питомих втрат потужності. Зроблено висновок, що архітектура ядро/оболонка може слугувати ефективним інструментом для керування статичною та динамічною поведінкою магнітних наночастинок.

6. Вперше показано, що наночастинок NaFeO_2 відразу після їх виготовлення знаходяться в метастабільному стані, та при довготривалій витримці за кімнатної температури мають тенденцію переходити в рівноважний стан. Енергія, що виділяється при знятті мікродеформації кристалічної ґратки, достатня для зміни структури кристалічної фази наночастинок. Еволюція параметрів кристалічної структури та магнітних особливостей вказує на процеси релаксації при старінні і призводить до сильної трансформації магнітних параметрів наночастинок.

7. Вперше експериментально показано, що ферити натрію NaFeO_2 , які є неколінеарними антиферомагнетиками в об'ємному стані, демонструють відносно велику результуючу намагніченість при переході до нанометрових масштабів (~ 32 нм). Експериментально підтверджено, що за умов дії змінного магнітного поля рідина на основі наночастинок NaFeO_2 починає ефективно нагріватись, якщо амплітуда змінного магнітного поля перевищує порогову величину, яка визначається значенням коерцитивної сили NaFeO_2 (5,2 мТл).

Практичне значення отриманих результатів. Отримані результати окреслюють напрями цілеспрямованого керування параметрами магнітних наночастинок для технічних та біомедичних застосувань, зокрема, вказують шляхи оптимізації ефективності нагріву магнітних наночастинок в залежності як від параметрів самих наночастинок, так і від зовнішніх умов експерименту (частоти і амплітуди змінного магнітного поля). Також результати є важливими для вибору умов і параметрів синтезу наночастинок з наперед заданою максимальною температурою нагріву, що дозволить використовувати такі наноматеріали в системах, де необхідно уникнути локальних перегрівань.

Особистий внесок здобувача. Усі представлені результати дисертаційної роботи отримані здобувачем у співавторстві з науковим керівником та співробітниками Інституту магнетизму НАН України та МОН України. Частково роботи виконано спільно із співробітниками Інституту загальної та неорганічної хімії імені В.І. Вернадського НАН України, Інституту фізики НАН України, співробітниками Київського національного університету імені Тараса Шевченка, співробітниками Institute of Physics (Polish Academy of Sciences, Poland), співробітниками DAV University, India.

Співатором публікацій Солопаном С.О. у 2021 р. захищено дисертацію на здобуття звання доктора хімічних наук «Синтез, структура та властивості нанорозмірних магнітних систем на основі оксидних сполук зі структурами шпінелі та перовськіту», яка спрямована на поглиблене дослідження питань синтезу магнітних наночастинок, і висновки якої з даною роботою не перетинаються.

За безпосередньої участі автора проведено магнітометричні та калориметричні вимірювання у роботах [Додаток А: 1,5,6] та калориметричні вимірювання у роботах [Додаток А: 2,3,4]. Самостійно автором зроблено обробку магнітометричних та калориметричних даних, та проведено аналіз отриманих експериментальних даних; виконано моделювання у роботах [Додаток А: 2,3,4,5]. Автор брав активну участь в

побудові моделей, обговоренні результатів, формуванні висновків і написанні статей. Постановка завдань і визначення напрямів досліджень здійснювалися спільно з науковим керівником згідно з планом дисертаційної роботи.

Апробація результатів. Матеріали дисертації доповідались на 8 міжнародних конференціях: Nanotechnology and nanomaterials – 2017 (August, Chernivtsi), Nanotechnology and nanomaterials – 2018 (August, Kyiv), Nanomaterials: Applications and Properties – 2018 (September, Zatoka), Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем – 2021 (Травень, Київ), Сучасне матеріалознавство. Матеріали та технології – 2021 (Жовтень, Київ), Nanotechnology and nanomaterials – 2022 (August, L'viv), International young scientists conference on applied physics – 2023 (May, Kyiv), Ukrainian scientific conference on physics of semiconductors – 2023 (May, Uzhhorod).

Публікації. Усього за результатами дисертації опубліковано 14 друкованих праць. Основні результати відображено в 6 статтях у наукових фахових журналах, з яких 4 опубліковано у журналах, які входять до кватилів Q1 та Q2 відповідно до Scimago Scientific Journal Rankings (SJR) [Додаток А: 2,4-6], та 8 тезах та працях конференцій.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, п'яти розділів, висновків та списку використаних джерел. Загальний обсяг дисертації складає 118 машинописних сторінок. Дисертація містить 47 рисунків і 3 таблиці та один додаток, який займає 3 сторінки. Список використаних джерел складається з 77 найменувань і займає 8 сторінок.

РОЗДІЛ 1

МАГНІТНІ НАНОЧАСТИНКИ ДЛЯ ЗАСТОСУВАНЬ У СИСТЕМАХ ДИСТАНЦІЙНОГО НАГРІВУ: ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ОСНОВНІ ВИМОГИ

У цьому розділі обговорюються властивості магнітних наночастинок (МНЧ) в контексті їх застосування для потреб магнітної гіпертермії. Обґрунтовується необхідність створення МНЧ з контрольованими та відтворюваними структурними, розмірними, тепловими та магнітними властивостями. А також важливість створення методів впливу на МНЧ для отримання згаданих параметрів у залежності від подальших потреб.

Магнітна гіпертермія - це багатообіцяючий терапевтичний метод, що використовує властивість МНЧ нагрівати себе та навколишні тканини під дією змінного магнітного поля (ЗМП) та спрямований на термічне ураження ракової тканини [3], [4]. Хоча магнітна гіпертермія зазвичай проводиться як термоабляція пухлини, вона також може використовувати вищу чутливість ракових клітин до підвищеної температури у порівнянні зі здоровою тканиною і може використовуватись у поєднанні з хіміо- та радіотерапією [46,47]. Ефект нагрівання базується на здатності МНЧ перетворювати енергію, що поглинається із високочастотного ЗМП, у тепло. Температурний інтервал, який є оптимальним для руйнування злоякісних пухлин, складає 42-46 °C (315–319 K) [8]–[10].

1.1 Фізичні принципи підбору наночастинок

Магнітними наночастинками називають частинки, які мають розмір в діапазоні 1-100 нм та які мають суттєвий магнітний момент. Цікавими вони є тим, що ними можливо маніпулювати шляхом використання зовнішніх магнітних полів. Варто мати на увазі, що магнітний момент таких

наночастинок зазвичай відмінний від такого, що характерний для об'ємного матеріалу [1], [2], тому маніпуляція МНЧ може бути суттєво ускладненою. Це пов'язано з тим, що приповерхневі шари відіграють більш суттєву роль при зменшенні розмірів МНЧ. Збільшення намагніченості для МНЧ є завжди позитивним для типових практичних застосувань, оскільки це дозволяє використовуючи менші поля для контролю положення МНЧ та підвищує ефективність їх нагріву.

У залежності від розмірів МНЧ можна умовно поділити на 3 типи відповідно до їх поведінки у магнітному полі: суперпарамагнітні, однодоменні та багатодоменні. Схематичні петлі гістерезису наведені на рис. 1.1.

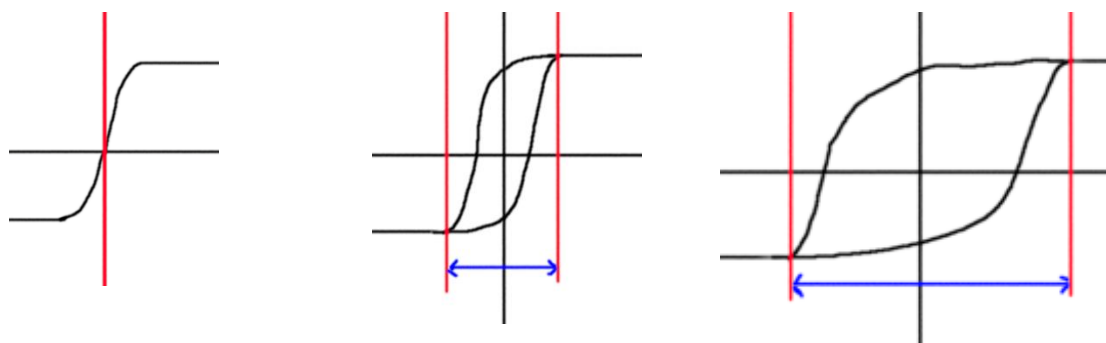


Рисунок 1.1 – Схематичні зображення залежності намагніченості M від поля H . Зліва направо: суперпарамагнітні наночастинок, однодоменні наночастинок, багатодоменні наночастинок.

Таким чином видно, що у суперпарамагнітному стані гістерезису немає, далі він з'являється для однодоменних наночастинок та значно уширюється для багатодоменних. Перехід до багатодоменного стану відбувається за досягнення певного критичного діаметра, що схематично зображено на рис. 1.2. На жаль, багатодоменні МНЧ дуже сильно агломеруються за рахунок магнітної диполь-дипольної взаємодії [11], [12], тому не підходять для багатьох практичних застосувань.

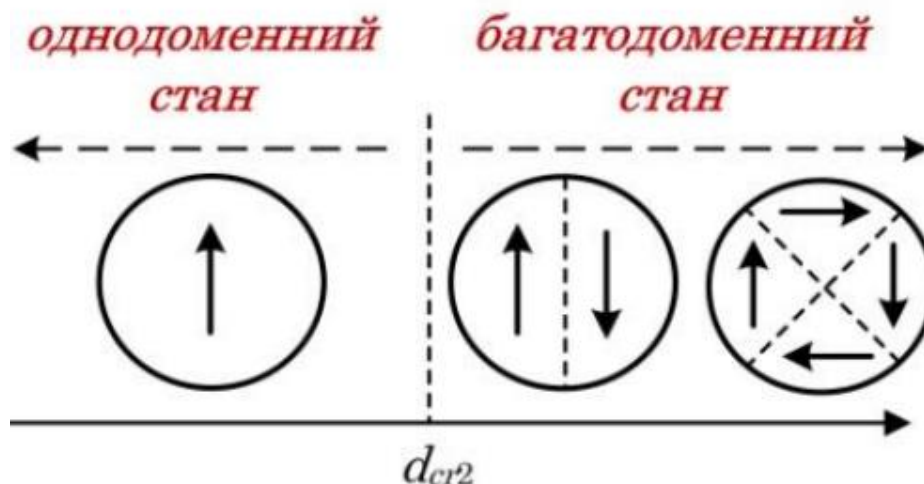


Рисунок 1.2 – Схематично зображений перехід до багатодоменого стану. Запозичено з роботи [13].

Питання про визначення діаметру, за якого МНЧ стають багатодоменими в залежності від їх магнітних параметрів все ще є відкритим, що показано у роботі, присвяченій огляду цього питання [13]. Виявляється, що, хоча є багато різних підходів до оцінки цього значення (підхід Кіттеля, більш строгий Брауна), вони не дають гарантовано точний результат. Більше того, є експериментальні роботи, у яких критичний діаметр переходу може відрізнятися у декілька разів для одного і того ж матеріалу. Так, для типових феритів, які будуть використовуватись у даній роботі, цей діаметр [13] складає 40-70 нм.

Наступним кроком розглянемо можливі механізми нагріву МНЧ. Якщо магнітна рідина на основі однодомених феромагнітних наночастинок знаходиться під впливом змінного магнітного поля, частина енергії поля розсіюється МНЧ і перетворюється на тепло. Для магнітної гіпертермії (МГТ) у діелектричних рідинах зазвичай використовують суспензії з малою концентрацією МНЧ. У цьому випадку вважається, що взаємодією між частинками можна знехтувати і розсіювання енергії

можливо описати як результат процесів, які виникають у окремих частинках.

Для комплексного аналізу механізмів енергетичних втрат необхідно розглянути втрати, пов'язані з:

- 1) збудженням вихрових струмів (eddy current losses, EC-losses);
- 2) перемагнічуванням наночастинки;
- 3) обертанням частинки як цілого (Brown relaxation, BR-losses).

Процеси, які лежать у основі різних типів втрат, схематично показані на рис. 1.3.

Нижче наведені втрати енергії за одиницю часу, нормовані на одиницю об'єму МНЧ. Цю величину будемо позначати як P . Використовуючи густину МНЧ, ρ^{MNP} , можна легко перерахувати отриману величину в питомі втрати потужності (ПВП):

$$\text{ПВП} = P/\rho^{MNP}. \quad (1.1)$$

Втрати, пов'язані з першим механізмом (EC-losses), стають суттєвими у випадку, коли матеріал, що піддається дії ЗМП, характеризується великою електричною провідністю. Питома провідність σ матеріалів, які вважаються можливими кандидатами для використання в якості індукторів МГТ, може бути достатньо великою. Так, у феритах-шпінелях провідність σ може досягати 10^5 См/м, а у заміщених манганітах – 10^6 См/м. Виявляється, що

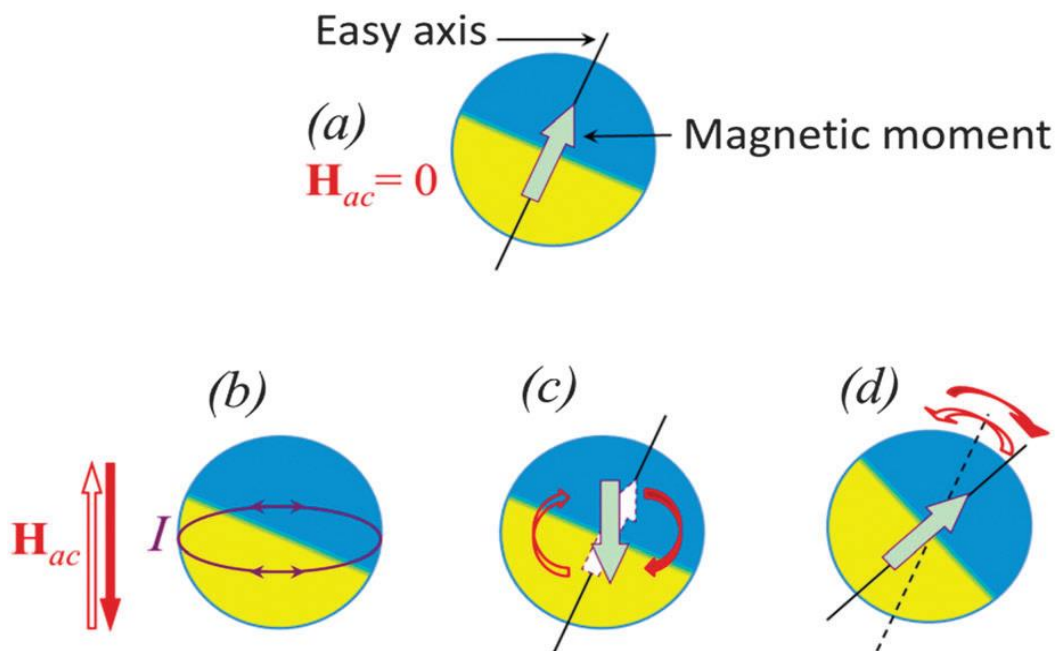


Рисунок 1.3 – Схематичне зображення процесів, які лежать у основі різних типів енергетичних втрат у МНЧ, яка зазнає впливу магнітного поля H_{ac} : (a) початковий стан МНЧ; (b) збудження вихрових струмів (EC-losses); (c) втрати, пов'язані з перемагнічуванням частинки; та (d) обертання частинки, спричинене магнітним полем (BR-losses).

Запозичено з роботи [11].

Для сферичної частинки радіусом R , яка характеризується питомою провідністю σ і поміщена у ЗМП з частотою f , середнє значення втрат на збудження вихрових струмів, розраховане на одиницю об'єму частинки, визначається формулою:

$$P_{EC} = \frac{\sigma}{5} \pi^2 f^2 \mu_0^2 (H_{max} + M_{max})^2 R^2, \quad (1.2)$$

де H_{max} , H_{max} та M_{max} – амплітудні значення магнітної індукції, магнітного поля та намагніченості частинки, відповідно, μ_0 – магнітна константа ($\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м)[11].

Втрати, пов'язані з перемагнічуванням МНЧ, залежать від співвідношення між характерними параметрами МНЧ (намагніченістю

насичення M_s , константою ефективної магнітної анізотропії K_{eff} , коерцитивною силою H_c , об'ємом МНЧ V і часом релаксації системи МНЧ (τ) та зовнішніми параметрами (амплітудою H_{max} і частотою f зовнішнього магнітного поля, а також температурою T). Поведінка однодомених МНЧ залежить від енергетичного балансу між анізотропією ($\epsilon_a = K_{eff}V$) та тепловими флуктуаціями ($\epsilon_T = k_B T$) (тут, k_B – константа Больцмана). Якщо виконується умова $\epsilon_T \gg \epsilon_a$, магнітний момент частинки можна розглядати як такий, що вільно коливається. Останнє приводить до явища суперпарамагнетизму, коли ансамбль частинок поводить себе як парамагнетик, який складається з частинок з відносно великими магнітними моментами. З іншого боку, якщо $\epsilon_T \ll \epsilon_a$, коливання магнітного моменту частинки гальмуються протягом часу проведення експерименту (блокований стан) і магнітний момент орієнтується паралельно чи антипаралельно до осі легкого намагнічування.

Перехід до останнього стану виникає за так званої температури блокування T_b , нижче якої виявляється, що моменти частинок «заморожені» протягом часу вимірювання τ_m . Значення T_b залежить від характерного часу вимірювань та може бути визначене з температурних залежностей намагніченості: намагніченість охолодженого в нульовому полі зразка, виміряна у слабкому магнітному полі, досягає свого максимуму поблизу T_b . ZFC крива намагніченості зазвичай знімається у квазістатичних вимірюваннях, нагріваючи зразок у слабкому магнітному полі після попереднього його охолодження у нульовому полі до температур $T \ll T_b$. Тривалість вимірювання у такому випадку становить порядку сотень секунд.

Якщо магнітне поле настільки слабе, що воно майже не впливає на висоту енергетичного бар'єру ($H_{max} \ll H_a$, де H_a це поле анізотропії ($2K_{eff}/\mu_0 M_s$), M_s – намагніченість насичення частинки), то для описання поведінки ансамблю МНЧ застосовують теорію лінійного відгуку, з врахуванням часу релаксації у формі Нееля-Брауна:

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp(K_{eff} V / k_B T), \quad (1.3)$$

де $\tau_0 \sim 10^{-9}$ с – обернена «частота проб».

Часову залежність намагніченості ансамблю МНЧ (M) описують релаксаційним рівнянням:

$$\frac{d\tilde{M}(t)}{dt} = \frac{1}{\tau} (\tilde{M}_0(H(t)) - \tilde{M}), \quad (1.4)$$

де \tilde{M} та \tilde{M}_0 – миттєве і рівноважне значення намагніченості у полі H , відповідно. Але це значення виявляється дуже малим для застосувань у МГТ, тобто МНЧ у суперпарамагнітному стані майже не гріються [11].

Якщо термічно активовані флуктуації напрямку магнітного моменту не є швидкими порівняно з тривалістю вимірювання ($\tau > \tau_m$), система знаходиться в блокованому стані, а залежність втрат потужності від величини магнітного поля носить пороговий характер.

У випадку слабких магнітних полів ($H_{max} \ll H_a$) реакція системи на зовнішнє магнітне поле буде дуже слабкою, перемагнічування як таке практично відбуватися не буде (спостерігатиметься тільки мінорна петля гістерезису), а, отже, розсіювання енергії ансамблем буде нехтовно малим. Якщо амплітуда магнітного поля порівнянна або більша за поле анізотропії, форма і площа результуючої гістерезисної кривої наближається, але не перевищує теоретичну границю, яка описується моделлю Стонера-Вольфарта [14], [15].

Якщо ансамбль МНЧ вносять у ЗМП, кількість розсіяного тепла у МНЧ протягом одного циклу перемагнічування дорівнює площі петлі гістерезису S . Енергія, розсіяна за секунду і нормована на одиницю об'єму МНЧ, задається наступним чином [11]:

$$P_{sw} = Sf. \quad (1.5)$$

Для МНЧ у блокованому стані і з легкою віссю, спрямованою вздовж напрямку магнітного поля, петля гістерезису є прямокутною з залежною від температури коерцитивною силою H_c . За низьких температур ($T \rightarrow 0$), термічно активоване «перезаселення» енергетичних мінімумів припиняється, а перемагнічування може виникати тільки тоді, коли магнітне поле приведе до зникнення енергетичного бар'єру. Останнє виникає, коли амплітуда поля H_{max} досягає (або перевищує) значення поля анізотропії H_a .

У суспензіях, які містять магнітні наночастинки, відносно високий бар'єр анізотропії може бути подоланий за рахунок обертання частинки як цілої (під дією ЗМП). У цьому випадку виникають втрати на внутрішнє тертя через скінченну в'язкість η рідини. Результуючий час релаксації задається:

$$\tau_B = \frac{4\pi\eta R_h^3}{k_B T}, \quad (1.6)$$

де R_h – гідродинамічний ефективний радіус, який може відрізнитись від геометричного. Такий процес зазвичай називають релаксацією Брауна [11].

У загальному випадку, присутні як процес релаксації Брауна, так і процес перемагнічування, однак домінантним є швидший з них. У такому випадку ефективний час релаксації можливо визначити як:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_B}. \quad (1.7)$$

Для характерних частот МГТ нагрівом за рахунок обертання можливо нехтувати, оскільки вклад виявляється дуже малим [11].

1.2 Принципи вибору магнітних наночастинок для біомедичних застосувань

Для біомедичних застосувань МНЧ мають відповідати деяким додатковим вимогам, що з'являються за рахунок особливостей живих організмів. У попередньому підрозділі вже згадувався механізм нагрівання, пов'язаний вихровими струмами. Для МНЧ цим механізмом нагріву можна знехтувати, але для живої системи цей механізм нагріву виявляється основним [16], що призводить до обмежень на добуток полів та частот, які можуть бути застосовані:

$$(Hf)_{crit} = 4,85 * 10^8, \quad (1.8)$$

де H та f в даному випадку – це комбінації максимумів поля та частоти, які можуть бути застосовані. Ця рівність отримана як експериментальний результат, коли пацієнт ще не відчуває суттєво вплив поля.

Також особливістю є обмеження зверху та знизу на розміри МНЧ: якщо МНЧ занадто великі, то вони не можуть проникнути всередину клітини. У той же час, якщо вони замалі, то вони зможуть проникати крізь міжклітинну мембрану та взаємодіяти з ДНК, таким чином цілком можливо стаючи канцерогеном [17]. Так само, при введенні наночастинок в організм, в залежності від їх форми, розміру та заряду, може суттєво змінюватися місце їх накопичення, що показано у роботі Blanco [18] (рис. 1.4).

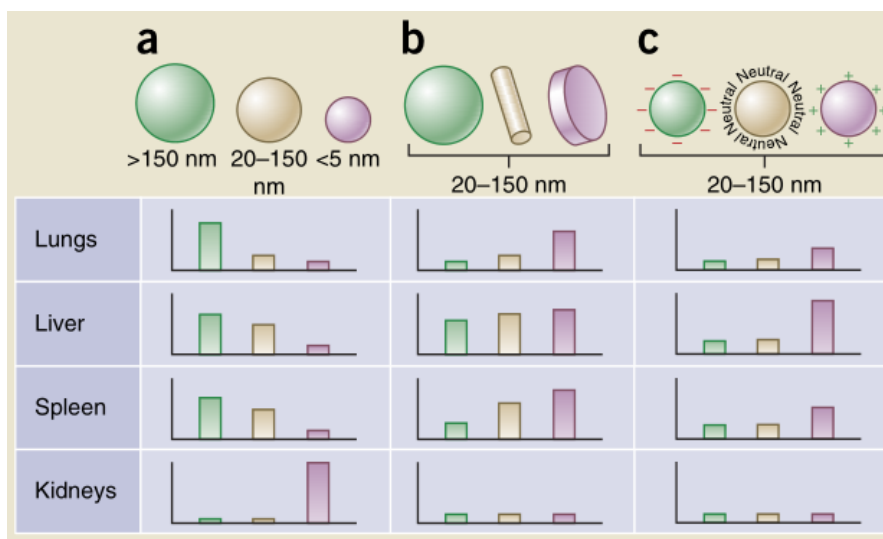


Рисунок 1.4 – Зміна місця накопичення наночастинок у залежності від розміру (a), форми (b) та поверхневого заряду (c). Запозичено з роботи [18].

З іншого боку, є жорсткі обмеження на концентрацію МНЧ. Вони виникають тому, що живий організм – це дуже складна та налагоджена система, в той час як зовнішні втручання порушують роботу цієї системи. Як приклад, можна розглянути випадок непрямого виникнення канцерогенності, коли навіть інертні частинки (такі як оксид кремнію [17], [19]), потрапляючи в організм, створюють там запалення, що, в свою чергу, реалізує умови для виникнення ракових клітин. У певних малих кількостях організм може доволі ефективно боротися з такими проблемами за рахунок таких механізмів як апоптоз, але при збільшенні концентрацій в певний момент пухлина виникне. Отже, стає зрозумілим, що чим менші концентрації МНЧ, тим краще, а для цього потрібно підвищувати ефективність нагріву наночастинок. Також зрозуміло, що наночастинок мають бути біосумісними, тобто не токсичними. На жаль, проблема цитотоксичності є доволі складною та досі відкритою [19], [20].

Наступним важливим питанням є температура нагріву. Є два можливих підходи до термічного руйнування наночастинок пухлин: абляція та магнітна гіпертермія. Абляція полягає у нагріві як мінімум до

50 °C та дією протягом короткого проміжку часу, але недоліком є занадто нещадне руйнування та можливе мандрування живих ракових клітин по організму, тому цей метод не є перспективним. Магнітна гіпертермія (МГТ), у свою чергу, полягає у довгому (до декількох годин) нагріванні області з пухлиною до 42 °C – 45 °C. При цьому вона може одночасно поєднуватись з цільовим вивільненням хімічних препаратів з поверхні наночастинок під час нагріву.

МГТ працює тому, що за таких температур через свою активність ракові клітини є більш вразливими, ніж здорові клітини, тому можливо максимально знизити вплив на здорові клітини.

1.3 Підсумки до вибору зразків для досліджень

Як впливає із аналізу наявних літературних даних, магнітні наночастинок уже зараз широко застосовуються в якості індукторів тепла в тих сферах, де потрібен дистанційний нагрів певних об'єктів. Серед іншого, вельми перспективним виглядає застосування наночастинок у магнітній гіпертермії. Наночастинок феритів-шпінелей AFe_2O_4 (A – зазвичай це Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) одними з перших знайшли використання у якості індукторів тепла. Однак, важливою проблемою залишається питання щодо оптимізації ефективності та контролю нагріву у змінному магнітному полі.

Важливими проблемами, які залишаються практично невирішеними до цього часу, є такі: (1) розроблення наноматеріалів, використання яких унеможливило б появу областей локального перегріву; (2) знаходження шляхів ефективного керування магнітними параметрами та енергетичними втратами за умов дії змінного магнітного поля; (3) пошук нових матеріалів, параметри яких задовольняли б жорстким вимогам для застосування їх у біомедичній галузі.

Таким чином, дисертаційна робота спрямована на розроблення методів керування параметрами наночастинок для цілеспрямованої зміни їх статичних та динамічних магнітних властивостей з метою контролю гістерезисних втрат, а також на моделювання поведінки їх ансамблів на основі кількісного аналізу процесів намагнічування за різних температур.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

Відповідно до поставлених завдань, у дисертаційній роботі досліджено декілька серій зразків, виготовлених методами золь-гель та осадження у діетиленгліколі. Ці методи обрано для того, щоб отримати однодоменні МНЧ з заданими розмірами та без агломерацій. Для аналізу зразків застосовано наступні методи: вібраційна магнітометрія, калориметричні вимірювання, просвічуюча електронна мікроскопія, рентгеноструктурний аналіз.

2.1 Методи синтезу зразків

2.1.1 Загальний опис методів синтезу наночастинок: переваги та недоліки

Умовно методи отримання наночастинок можна поділити на такі, що дозволяють отримувати наночастинок шляхом подрібнення макроскопічних об'єктів (тобто це можуть бути млини, бомбардування частинками (плазмою), тощо), та інші, що ґрунтуються на використанні хімічного синтезу [21]. Перевагою перших методів є можливість отримання наночастинок у промислових масштабах, але такі методи вимагають великих затрат на обладнання та не дають високого контролю над параметрами наночастинок. Інший підхід полягає у хімічному синтезі наночастинок, тобто у використанні методів, у яких наночастинок отримують з певних реагентів. Тут недоліком у багатьох випадках може бути складність широкомасштабного виготовлення наночастинок, а також

проблема потенційної шкідливості (небезпечності) певних реагентів. Однак, у цьому випадку синтез може бути доволі просто реалізований з дуже високим контролем того, які наноструктури можливо отримати. Тобто, оптимізація умов синтезу дозволяє цілеспрямовано керувати хімічним складом, кристалічною структурою, розміром, формою, робить можливим виготовлення шарів наночастинок з різних матеріалів, тощо. Тому саме синтезування наночастинок серед науковців є досить широкоживаним методом.

На жаль, не існує універсального методу синтезу наночастинок з повністю контрольованими параметрами, і тому для кожної задачі потрібно розробляти окремий підхід. Так, наприклад, метод співосадження працює чудово для металооксидів, але не працює для органічних систем. Однією з ознак, яка відіграє важливу роль при виборі методу та умов синтезу, є енергія утворення кристалічної структури. Енергія утворення для структури шпінелі становить приблизно 30-60 кДж/моль, що значно менше, ніж, наприклад, для структури перовскіту. Завдяки цьому в процесі синтезу за відносно низьких температур можливо отримати нанорозмірні слабкоагломеровані кристалічні МНЧ матеріалів зі структурою шпінелі. Ця перевага частково була використана при виконанні даної роботи (синтез наночастинок феритів-шпінелей без додаткової термообробки).

У той час як золь-гель метод має досить широкий спектр застосувань, тут можуть бути токсичними органічні реагенти. Недоліком також є те, що сам метод доволі повільний (але через це дозволяє отримувати дуже якісні структури). Також доволі популярними є методи використання полімерного прекурсора (недолік: токсичний етилен гліколь), мікроемульсійний (недолік: обмежений речовинами з високою температурою плавлення), гідротермальний (недолік: потрібне доволі дороге обладнання).

2.1.2 Синтез наночастинок нікель-цинкових феритів

Нанопорошки $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ з $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75; 0,80$ були синтезовані методом гідроксидного осадження у Відділі хімії твердого тіла Інституту загальної та неорганічної хімії імені В.І. Вернадського НАН України під керівництвом академіка НАН України А.Г. Білоуса.

Оскільки бажані для гіпертермії значення температури Кюрі (~ 330 К) очікуються в області $x > 0,5$ [22], [23], для зразків з $x > 0,5$ використовувався менший крок значень x . Водні розчини $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ використовувались у якості вихідних матеріалів, а гідроксид натрію NaOH – в якості осаджувача. Деталі приготування зразків описані в роботі [Додаток А: 4]. На завершальній стадії отримані продукти термічно обробляли на повітрі за температури 800 °С протягом 2 год.

2.1.3 Синтез нанокомпозитів ядро/оболонка

Нанокомпозити з архітектурою ядро/оболонка були синтезовані у Відділі хімії твердого тіла Інституту загальної та неорганічної хімії імені В.І. Вернадського НАН України під керівництвом академіка НАН України А.Г. Білоуса [24].

При синтезі окремих наночастинок Fe_3O_4 та CoFe_2O_4 вихідні реагенти були взяті у стехіометричному співвідношенні 2:1 ($\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$ або $\text{Fe}^{3+}:\text{Co}^{2+}$), змішували із диетиленгліколем. До отриманого розчину краплями додавали NaOH в диетиленгліколі і перемішували протягом 1 год. Реакційну суміш нагрівали до 200 °С зі швидкістю $2-3$ °С/хв і витримували 1,5 години. Синтезовані наночастинок Fe_3O_4 та CoFe_2O_4 , які знаходилися в розчині диетиленгліколю, були використанні на наступних етапах як основа для синтезу структур ядро/оболонка з різною товщиною оболонки.

Для синтезу магнітно-твердих/магнітно-м'яких структур ядро/оболонка використовували попередньо синтезовані наночастинки з ядром CoFe_2O_4 . На першому етапі відбирали необхідну кількість наночастинок, які слугували ядром (CoFe_2O_4) (рис. 2.1.а). На другому етапі готували вихідний розчин для синтезу оболонки Fe_3O_4 (рис. 2.1.б). Для цього вихідні реагенти, взяті у стехіометричному співвідношенні 2:1 ($\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$), змішували з диетиленгліколем. До отриманого розчину по крапельно додавали NaOH в диетиленгліколь і перемішували 1 год. Кількість матеріалу оболонки (Fe_3O_4), що осаджувалась на ядро (CoFe_2O_4), розраховувалась за рівнянням $V = 4/3\pi[(R_2)^3 - (R_1)^3]$ (де V – об'єм частинки; R_1 , R_2 – відповідно радіус початкової та покритої сферичної частинки). При цьому враховували, що $m = \rho \cdot V$, де m – маса наночастинки, ρ – густина (5 г/см^3). (Наприклад, для покриття одного граму наночастинок CoFe_2O_4 із середнім розміром 4 нм оболонкою близько 1 нм необхідно 1,2 г Fe_3O_4).

На третьому етапі до отриманої реакційної системи для синтезу оболонки (Fe_3O_4) вносили попередньо синтезовані наночастинки, які слугували ядром (CoFe_2O_4), та перемішували 1 год під дією ультразвуку (рис. 2.1.в). Реакційну суміш нагрівали до $200 \text{ }^\circ\text{C}$ і витримували 1,5 години. Структури ядро/оболонка відцентрифугували, промивали та сушили на повітрі або зберігали в розчині гексану.

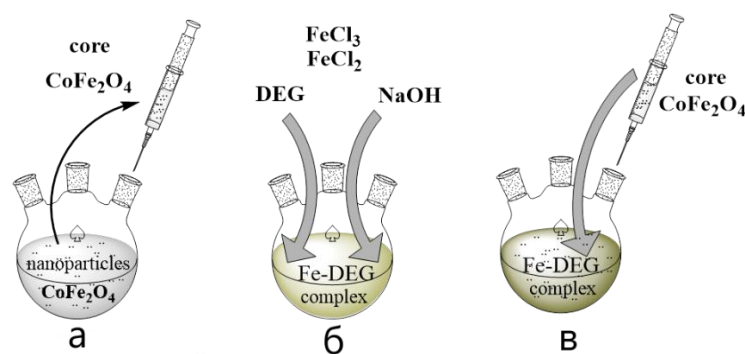


Рисунок 2.1 – Схема синтезу магнітно-твердих/магнітно-м'яких структур ядро/оболонка ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$) [24].

Для синтезу магнітно-м'яких/магнітно-твердих структур ядро/оболонка ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$) як ядро використовували попередньо синтезовані наночастинки Fe_3O_4 . Синтез проводили у відповідності до схем 1-3 (рис. 2.2). На першому етапі відбирали необхідну кількість наночастинок, які слугували ядром (Fe_3O_4) (рис. 2.2.а). На другому етапі, готували вихідний розчин для синтезу оболонки (CoFe_2O_4) (рис. 2.2.б). Для цього, вихідні реагенти, взяті у стехіометричному співвідношенні 2:1 ($\text{Fe}^{3+} : \text{Co}^{2+}$), змішували із диетиленгліколем. До отриманого розчину краплями додавали NaOH , розчинений у диетиленгліколі і перемішували 1 год. Кількість оболонки (CoFe_2O_4), що осаджувалась на ядро (Fe_3O_4), розраховувалась за методикою описаною вище, враховуючи, що початковий середній розмір наночастинок ядро (Fe_3O_4) був 6 нм.

На третьому етапі, в отриману реакційну систему вносили попередньо синтезовані наночастинки Fe_3O_4 -ядро та перемішували 1 год при дії ультразвуку (рис. 2.2.в). Реакційну суміш нагрівали до $200\text{ }^\circ\text{C}$ і витримували 1,5 години. Структури ядро/оболонка відцентрифугували, промивали та сушили на повітрі або зберігали в розчині гексану.

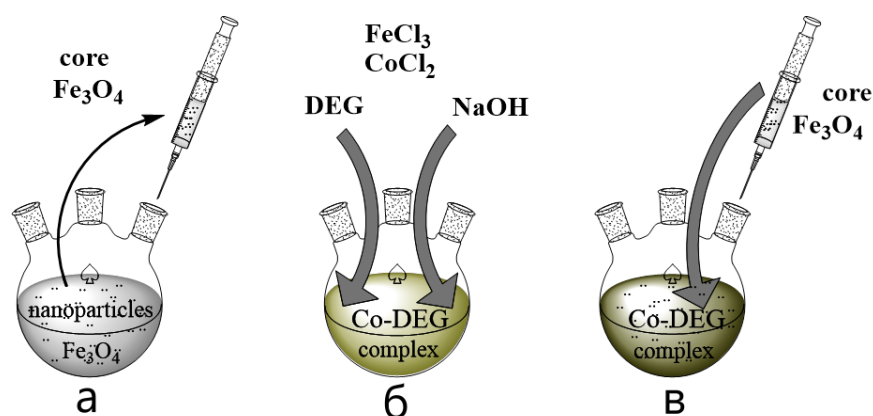


Рисунок 2.2 – Схема синтезу магнітно-м'яких/магнітно-твердих структур ядро/оболонка ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$)[24].

Також були виготовлені суміші наночастинок Fe_3O_4 і CoFe_2O_4 з масовим співвідношенням 1:1,2 і 1:5, що відповідають відношенню маси оболонки до маси ядра наноструктур магнітно-м'якого ядра та магнітно-твердої оболонки.

2.1.4 Синтез наночастинок феритів натрію

Наночастинки NaFeO_2 були синтезовані золь-гель методом в DAV University (Індія) під керівництвом професора Gurmeet Singh Lotey [25]. Хімічні прекурсори, такі як нітрат натрію (NaNO_2), нітрат заліза ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), лимонна кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$), етиленгліколь (CH_2OH)₂ використовувалися для синтезу фериту натрію (NaFeO_2). Для синтезу готували 0,1 М розчину нітрату натрію (NaNO_2) і 0,2 М розчину нітрату заліза ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) в етиленгліколі, а потім по краплях додавали розчин нітрату натрію в нітрат заліза. У цю суміш додавали 0,2 М лимонної кислоти.

Добре відомий факт, що нітрати металів діють як окислювачі та утворюють комплекси, тоді як лимонна кислота є паливом і хелатуючим агентом у реакціях горіння [26]. Змішування цих речовин призводить до утворення комплексних сполук. Додавання лимонної кислоти в цю суміш відіграє важливу роль, оскільки вона контролює розмір, форму, кристалічність, а також діє як поверхнево-активна речовина, яка запобігає агломерації наночастинок, які утворюються згодом [27]. Вищевказану суміш постійно перемішували і нагрівали до 60 °С. Це призвело до випаровування розчинника та утворення зеленувато-коричневого гелю. Отриманий гель витримували в печі з гарячим повітрям за 80 °С протягом кількох годин, щоб отримати висушений порошок. Крім того, цей висушений порошок прожарили за 400 °С для отримання кристалічних наночастинок.

2.2 Методи характеристики та дослідження зразків

2.2.1 Рентгеноструктурний аналіз

МНЧ нікель цинкових феритів досліджували за допомогою дифрактометра ДРОН-4 (випромінювання $\text{CuK}\alpha$). Для фазової характеристики використовували базу даних JCPDS (картка № JCPDS 52–0279). Параметри кристалографічної решітки однофазного продукту розраховували методом Рітвельда, використовуючи програмний пакет FULL – PROF. Середній розмір кристалітів D_{XRD} і неоднорідну деформацію ε розраховували за методом Вільямса–Холла[28]:

$$\beta \cos \theta = 4\varepsilon \tan \theta + \frac{K\lambda}{D_{\text{XRD}} \cos \theta}, \quad (2.1)$$

де β – ширина піку на половині максимуму інтенсивності, θ – кут Брегга, λ – довжина хвилі використовуваного рентгенівського випромінювання ($\lambda = 0.5405$ нм), а $K \approx 0,89$ – коефіцієнт форми.

Синтезовані МНЧ з архітектурою ядро/оболонка досліджували за допомогою дифрактометра X'Pert PANalytical (випромінювання $\text{CoK}\alpha$, напруга 45 кВ, струм 35 мА, Ni-фільтр). Розрахунки перерозподілу інтенсивності та кути рентгенівських піків для окремих сполук та наночастинок ядро/оболонка виконували в програмному забезпеченні PeakFit 4.12.

Кристалічну структуру синтезованого порошку NaFeO_2 досліджували методом аналізу рентгенівської дифракції за процедурою Рітвельда [29]. Дані рентгенівської дифракції зразка отримували за допомогою дифрактометра Shimadzu XRD-6000 (випромінювання $\text{CuK}\alpha$) у дискретному режимі: інтервал сканування 2θ становив $(15-65)^\circ$, крок сканування 0.05° , розрахунковий час на крок становив 4с.

2.2.2 Електронна мікроскопія

Розмір і морфологію МНЧ нікель цинкових феритів досліджували за допомогою просвітлювального електронного мікроскопа JEOL JEM – 1400. Розподіл розмірів частинок був отриманий за допомогою аналізу зображень ПЕМ, використовуючи програмні пакети Image Tool 3 та OriginPro 8.5 SR1. Методи математичного моделювання, описані у роботі[30], були використані для розрахунку розподілу частинок за розмірами.

Для аналізу хімічного складу синтезованих частинок використовували енергодисперсійний рентгенівський мікроаналіз (EDX). Дослідження проводились із використанням аналізатора EDAX Element PV6500/00F на основі електронного мікроскопу SEC mini SEM SNE4500MB. Для проведення вимірювань EDX наночастинки пресували у таблетки із додаванням полівінілового спирту в якості зв'язуючої компоненти, їх поверхню покривали провідною вуглецевою плівкою із використанням SC7620–CF Mini Sputter Coater (Quorum Technologies).

Розміри і морфологія МНЧ наноструктур ядро/оболонка були визначені за допомогою сканувального електронного мікроскопа JEM-1230.

Для якісного та кількісного мікроаналізу МНЧ NaFeO_2 використовували енергодисперсійний рентгенівський спектрометр (EDS) Bruker QUANTAX 200 з кремнієвим дрейфовим детектором XFlash®6. Режим роботи 15 кВ.

2.2.3 Вібраційна магнітометрія

Вимірювання намагніченості в залежності від поля та температури МНЧ $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ та NaFeO_2 проводились за допомогою вібраційного магнітометра LDJ-9500. Магнітні вимірювання наноструктур ядро/оболонка

проводили в інтервалі температур 5-400 К, використовуючи комерційний прилад Quantum Design Physical Property Measurement System, оснащений вібраційним магнітометром.

2.2.4 Калориметричні дослідження

Калориметричні дослідження проводили з використанням калориметра, який являє собою ємність, генератор для створення ЗМП та термометр, зовнішній вигляд зображено на рис. 2.3. При ввімкненні генератора відбувався запис температури магнітної рідини з термометра від часу.



Рисунок 2.3 – Зовнішній вигляд приладу для вимірювання залежності температури магнітної рідини від часу.

Для калориметричного визначення питомих втрат потужності були виготовлені ферорідини на основі синтезованих МНЧ (50 мг/мл) із використанням 1 % водних розчинів олеату натрію та агарози, які занурювались всередину спіралі (5 витків діаметром 3 см), де індукувалось ЗМП з частотою 300 кГц і амплітудою $\mu_0 H_{\max} = 10$ мТл. Температура рідини (T_{fluid}) вимірювалась в режимі реального часу із використанням

оптоволоконного термометра FOTEMP1–ОЕМ (Optocon) із оптоволоконним датчиком температури TS3.

Всі вимірювання і розрахунки виконано у відповідності із процедурою, описаною в роботі [31]. Значення ПВП розраховували із залежності температури рідини T_{fluid} від часу перебування у зовнішньому ЗМП (τ) за формулою [31], [32]:

$$ПВП = \frac{C_{\text{fluid}} \cdot m}{m_{\text{powder}}} \cdot \frac{dT_{\text{fluid}}}{d\tau}, \quad (2.2)$$

де $dT_{\text{fluid}}/d\tau$ – початковий нахил залежності $T_{\text{fluid}}(\tau)$, C_{fluid} і m – питома теплоємність і маса ферорідини, відповідно, а m_{powder} – маса магнітного матеріалу у рідині. Вимірювання та розрахунки виконувались для $m = 10^{-3}$ кг і $C_{\text{fluid}}=4186$ Дж/(кг·К).

РОЗДІЛ 3

НАНОМАТЕРІАЛИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЬОВАНОЇ МАГНІТНОЇ ГІПЕРТЕРМІЇ: КЕРУВАННЯ ПАРАМЕТРАМИ ШЛЯХОМ ХІМІЧНИХ ЗАМІЩЕНЬ

У Розділі 1 цієї роботи було зазначено, що здатність магнітних наночастинок нагріватись під дією змінного магнітного поля лежить в основі прикладних застосувань, спрямованих на забезпечення безконтактного нагріву, який характеризується мінімальними температурними градієнтами і відсутністю теплових потоків від зовнішніх джерел. На даний час актуальною є проблема виготовлення слабо агломерованих наночастинок та оптимізації їх параметрів для використання таких наноматеріалів у якості індукторів тепла в магнітній гіпертермії [1]–[3].

Вище було зазначено, що однією з перепон, які заважають широкому розповсюдженню магнітної гіпертермії є складність контролю температури всередині живих організмів, а також небезпека просторово-нерівномірного нагріву тканини і можливості локального її перегріву. Ці проблеми можуть бути усунені шляхом розроблення нанорозмірних магнетиків з температурою Кюрі, значення якої дещо перевищує діапазон гіпертермії (42 °C – 46 °C (315 K – 319 K)) [33]. За таких умов очікується, що МНЧ будуть нагріватися під дією ЗМП тільки до цієї температури фазового переходу, і, таким чином, ризик перегріву тканини буде значно зменшено, а локальний контроль температури може бути забезпеченим навіть за умов нерівномірного розподілу частинок по об'єму тканини, варіації інтенсивності ЗМП і нерівномірного розсіювання тепла, що виділяється [34], [35].

Ферити-шпінелі із загальною формулою $(X,Y)Fe_2O_4$ дозволяють у широких межах варіювати магнітні параметри. У даному розділі викладено

результати систематичних досліджень магнітних і калориметричних властивостей ансамблів наночастинок нікель-цинкового фериту $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ в широкому діапазоні концентрацій $0 \leq x \leq 0,8$. Експериментально підтверджено, що за умов дії змінного магнітного поля ефективність нагріву магнітних наночастинок суттєво зменшується з наближенням їх температури до точки Кюрі, що дозволяє розробити системи, які унеможливають перегрів цільової області нагрівання. Визначено діапазон концентрацій, в межах якого параметри МНЧ задовольняють вимогам, необхідним для застосування МНЧ у самоконтрольованій гіпертермії.

3.1 Наночастинки нікель-цинкового фериту як перспективні індуктори магнітної автогіпертермії

Об'ємний NiFe_2O_4 – це магнітно-м'який феримагнетик з питомою намагніченістю $\sim 56 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ і температурою Кюрі $T_C \approx 858 \text{ K}$ [22], [36], [37]. Об'ємний ZnFe_2O_4 , навпаки, є антиферромагнетиком з температурою Нееля $\sim 9,5 \text{ K}$ [22], [38]. Сильно Zn-заміщені ($x > 0,5$) об'ємні зразки $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ демонструють понижені значення намагніченості насичення і температури Кюрі [22], [23]. Незважаючи на той факт, що властивості цих феритів можуть сильно змінюватись у нанорозмірному діапазоні, очікується, що заміщення Ni на Zn дозволить керувати значенням температури Кюрі і знайти діапазон концентрацій, в межах якого температура Кюрі задовольняє умовам, необхідним для досягнення режиму саморегульованої гіпертермії.

3.1.1 Структура, морфологія та елементний склад магнітних наночастинок нікель-цинкової шпінелі

Нанопорошки $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ з $x=0; 0.25; 0.50; 0.75; 0.80; 0.85$ були синтезовані методом гідроксидного осадження. Деталі процесу синтезу та характеристики нанопорошків нікель-цинкової шпінелі описані у Розділі 2 цієї роботи.

На рисунку 3.1 представлені рентгенограми синтезованих нанопорошків $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.

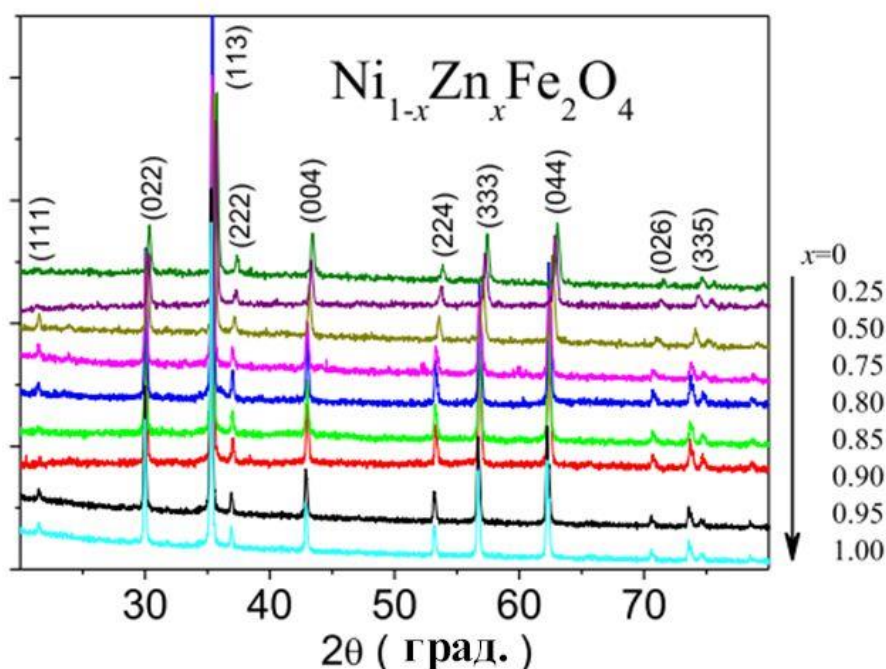


Рисунок 3.1 – Рентгенограми наночастинок $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, що досліджуються, в залежності від вмісту цинку.

З даних рентгенівського аналізу випливає, що всі зразки є кристалічними, однофазними і мають структуру шпінелі із просторовою групою $Fd-3m$. Параметри кристалічної ґратки, розраховані за методом Рітвельда, наведено в Таблиці 3.1. Як видно із даних Таблиці 3.1, параметр ґратки a збільшується зі зростанням вмісту Zn . Така поведінка узгоджується з даними, отриманими як для об'ємних нікель-цинкових феритів, так і для

наночастинок $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, виготовлених методом співосадження у водних розчинах [39], і вказує на ізовалентне заміщення менших іонів Ni^{2+} більшими іонами Zn^{2+} . Середній розмір кристалітів D_{XRD} і неоднорідна деформація ϵ , розраховані за методом Вільямса-Холла, знаходяться в діапазоні (35 ÷ 71) нм і $(0,62 \div 1,20) \times 10^{-3}$, відповідно. У залежності від x обидві величини мають максимум біля $x = 0,75$.

Таблиця 3.1 - Параметр кристалічної ґратки a , середній розмір кристалітів D_{XRD} і параметр неоднорідної деформації ϵ для наночастинок $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. R_{Bragg} – коефіцієнт Брега, а R_f – форм-фактор відповідності [40].

x	0	0,25	0,50	0,75	0,80	0,85	0,90	0,95	1,00
$a, \text{Å}$	8,387	8,395	8,397	8,412	8,416	8,424	8,474	8,476	8,483
$D_{XRD},$ нм	35	44	47	63	71	58	52	66	66
$\epsilon,$ $\times 10^{-3}$	0,62	0,79	0,81	1,20	1,17	0,98	0,76	0,96	0,96
R_f	6,5	4,4	5,2	4,7	5,3	5,1	5,1	4,7	4,73
R_{Bragg}	3,7	3,8	3,5	3,1	3,2	2,9	4,2	8,7	4,1

ПЕМ дослідження показують, що синтезовані частинки є нанорозмірними та слабо агломерованими. Як приклад, на рис. 3.2 наведено фрагмент мікрофотографії для зразка з $x = 0,75$. Середній розмір МНЧ, розрахований із використанням методів математичного моделювання для аналізу ПЕМ зображень, описаних в роботі [30], знаходиться в діапазоні від 50 до 70 нм. Варто зазначити, що аналіз рентгенограм дає значення від 35 до 71 нм, тобто значення є досить близькими, що свідчить про монокристалічність наночастинок.

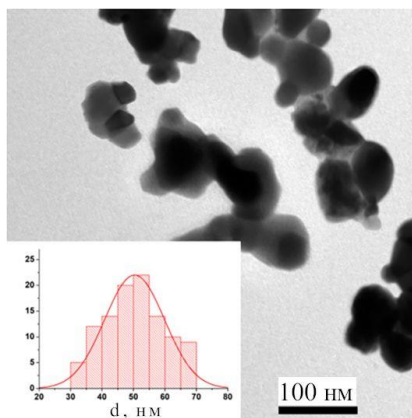


Рисунок 3.2 – Фрагмент мікрофотографії МНЧ $\text{Ni}_{0,25}\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$. На вставці показана діаграма розподілу МНЧ за розмірами.

Результати досліджень енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії дали змогу проаналізувати хімічний склад зразків, що досліджуються (рис. 3.3).

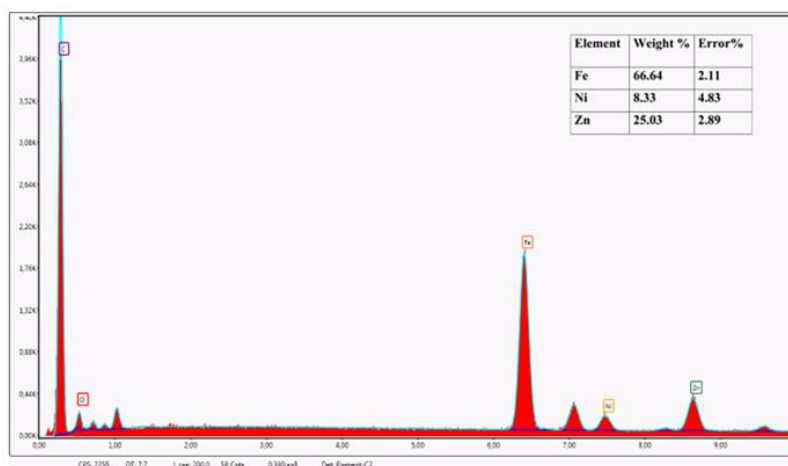


Рисунок 3.3 – Результати енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії наночастинок $\text{Ni}_{0,25}\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

За винятком значної кількості вуглецю, що походить із провідної вуглецевої плівки на поверхні зразків і полівінілового спирту, який використовувався у якості зв'язуючого компонента для МНЧ, ніяких домішок у зразках не було знайдено. Співвідношення між Ni, Zn і Fe співпадає з номінальним з точністю до $\pm 15\%$. Наприклад, для

$\text{Ni}_{0,25}\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ мікроаналіз дає молярне відношення 12,5:37,7:49,8, яке близьке до номінального 12,5:37,5:50 на рис. 3.3.

Узагальнюючи отримані дані, варто підкреслити:

- 1) всі зразки є кристалічними, однофазними і мають структуру шпінелі;
- 2) параметр ґратки a збільшується зі зростанням вмісту Zn, і ця поведінка вказує на ізовалентне заміщення менших іонів Ni^{2+} більшими іонами Zn^{2+} ;
- 3) співвідношення між Ni, Zn і Fe співпадає з номінальним з точністю до $\pm 15\%$;
- 4) синтезовані частинки є нанорозмірними та слабо агломерованими.

3.1.2 Магнітні властивості наночастинок $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

Щоб охарактеризувати магнітну поведінку синтезованих МНЧ, криві намагнічування були виміряні в діапазоні температур 140 К – 360 К для кожного зразка. Польові (H) залежності масової намагніченості (M) для зразків із більш низьким ($x = 0,25$) і більш високим ($x = 0,80$) вмістом цинку показані на рис. 3.4 (а) та (б), відповідно. Для зразків з $x \leq 0,5$, всі криві насичуються, коли $\mu_0 H$ перевищує ~ 300 мТл. Підвищення температури до 360 К майже не впливає на характер кривих, а змінює тільки значення намагніченості насичення M_S . Значення M_S були визначені за допомогою лінійної екстраполяції кривих $M(\mu_0 H)$ з області сильних полів до осі ординат, як показано пунктирною лінією на Рис. 3.4.

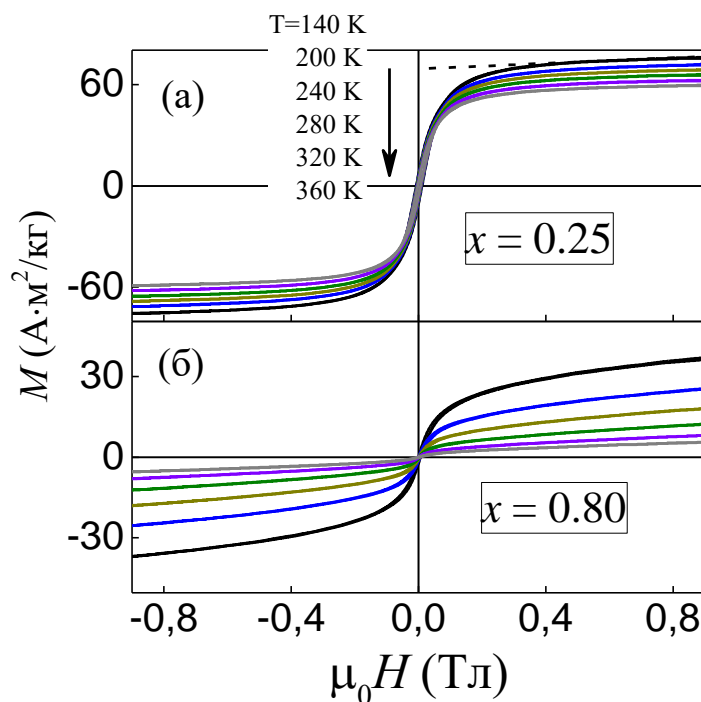


Рисунок 3.4 – Польові залежності масової намагніченості для наночастинок $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ з $x = 0,25$ (а) та $0,80$ (б).

При зміні температури вимірювання від 140 до 360 К M_S зменшується від 35 до 32 $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ ($\sim 8\%$ зменшення) для зразка з $x = 0$ і з 72 до 60 $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ ($\sim 17\%$ зменшення) для зразка з $x = 0,25$. Схожі тенденції були описані у роботах [41]–[43]. Така поведінка свідчить про те, що T_C для МНЧ у цій області концентрацій значно вища, ніж кімнатна температура, і, таким чином, зміна температури нижче і в околі кімнатної лише незначним чином впливає на магнітні характеристики зразків.

Інша поведінка спостерігається для зразків із більш високим вмістом цинку ($x > 0,5$). В області магнітних полів, що використовувалися при вимірюванні залежності M від $\mu_0 H$, насичення не відбувається навіть за низьких температур. Значення намагніченості насичення менші, ніж ті, що характерні для зразків із $x \leq 0,5$ і швидко падають із ростом температури. За зміни температури вимірювання від 140 К до 360 К для зразка з $x = 0,75$ M_S падає від 40 до 13 $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ (зниження на $\sim 68\%$) і від 4 до 1,4 $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ (зменшення на $\sim 65\%$) для $x = 0,80$. Для найвищої температури, що

використовувалась для вимірювань в даній роботі ($T = 360$ К), залежності $M(\mu_0 H)$ близькі до лінійних, з чого випливає, що температура переходу в парамагнітний стан близька до кімнатної. Якісно подібні концентраційні залежності намагніченості насичення і температури Кюрі спостерігалися для низки Zn-заміщених шпінельних феритів в області концентрацій, де x перевищує 0,5 [23], [43], [44].

Щоб краще зрозуміти поведінку досліджуваних МНЧ нікель–цинкових феритів, температурні та концентраційні залежності намагніченості насичення були проаналізовані більш детально.

На рис. 3.5 представлені концентраційні залежності намагніченості насичення, отримані за температури 140 К. Для порівняння наведено також відповідну залежність для об'ємних зразків (дані взято із роботи [22]). Немонотонний характер залежностей $M_s(x)$ означає, що процес заміщення супроводжується процесами перерозподілу катіонів між різними підґратками структури шпінелі [23], [43], [45].

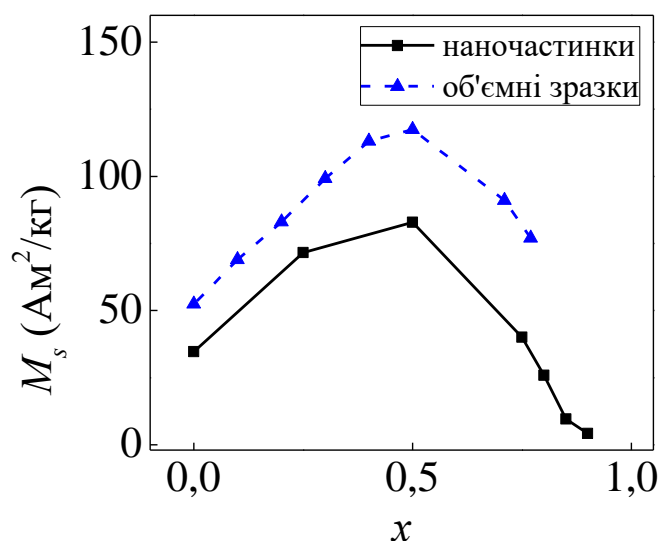


Рисунок 3.5 – Залежність намагніченості насичення від вмісту цинку для наночастинок $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, отримана за температури 140 К. Дані для об'ємних зразків взято із роботи [22]. Вимірювання виконані за температури 5 К.

Спершу зосередимось на аналізі зразків з $x = 0$ та 1. Об'ємний NiFe_2O_4 є добре відомою оберненою шпінеллю з іонами Ni^{2+} в вузлах В і іонами Fe^{3+} , рівномірно розподіленими між вузлами А і В, де А і В позначають вузли, які характеризуються тетраедричним та октаедричним оточенням іонами кисню [45]. У цьому випадку, як і у більшості оксидів зі структурою шпінелі, побічна обмінна взаємодія у ланцюжку А-О-В носить антиферромагнітний характер і за величиною значно переважає взаємодії у ланцюжках А-О-А і В-О-В. У ідеальному випадку магнітний момент підґратки А орієнтується антипаралельно магнітному моменту підґратки В, а результуючий магнітний момент визначається їх різницею.

Морр і Ханеда показали, що NiFe_2O_4 у випадку дуже малих розмірів має неколінеарну спінову структуру поблизу поверхні і що магнітний момент за низьких температур помітно нижче, ніж його значення для об'ємного матеріалу [46]. Вони використали модель, в якій частинка складається з ядра із колінеарним розташуванням спіну та поверхневого шару з магнітним моментом, нахиленим в напрямі намагнічування ядра. Наші результати узгоджуються з цією картиною: M_S NiFe_2O_4 МНЧ ($\sim 35 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$) набагато менші, ніж у об'ємного зразка ($\sim 56 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$).

ZnFe_2O_4 в об'ємному стані має нормальну структуру шпінелі, в якій всі іони Zn^{2+} займають тетраедричні позиції (А-вузли), а всі іони Fe^{3+} - октаедричні позиції (В-вузли). За кімнатної температури ферит цинку є парамагнітним і перехід у магнітновпорядкований (антиферромагнітний) стан відбувається тільки за температур, близьких до 9,5 К [22]. Магнітні властивості значно змінюються, коли розмір частинок зменшується до декількох десятків нанометрів: у цьому масштабі відбувається інверсія катіонів, тобто частина іонів цинку займає положення В, а частина іонів заліза – положення А [22], [39]. Таким чином відбувається трансформація структури із нормальної шпінелі у змішану, що порушує баланс в системі конкуруючих магнітних взаємодій і, як правило, призводить до появи результуючої намагніченості. Ступінь інверсії катіонів залежить від низки

факторів, включаючи розмір частинок [47]. Вклад поверхневої ділянки, яка зазвичай характеризується неколінеарним магнітним упорядкуванням, залежить також від розміру частинок [23], [39], [47].

Як видно із рис. 3.5, заміщення Ni на Zn призводить до початкового збільшення намагніченості насичення з наступним швидким її зменшенням, коли x перевищує 0,75. Для зразка з $x = 0,8$ намагніченість насичення дорівнює $M_S \approx 2 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$.

Немонотонна концентраційна залежність намагніченості насичення може бути пояснена за допомогою теорії Яфета-Кіттеля, яка стверджує, що магнітні моменти у підгратці B стають неколінеарними між собою при зменшенні обмінної взаємодії між підгратками A та B [48], [49]. У цьому випадку результуючий магнітний момент буде визначатися наступною формулою:

$$m_s = m_B \cdot \cos(\alpha_{YK}) - m_A, \quad (3.1)$$

де m_s – результуючий магнітний момент, m_B – магнітний момент підгратки B, α_{YK} – кут Яфета-Кіттеля, m_A – магнітний момент підгратки A. Оскільки очікується, що зі збільшенням вмісту цинку кут Яфета-Кіттеля α_{YK} зростає [48], початковий ріст намагніченості насичення M_S може змінитися спадом.

На рисунку 3.6(а) показані значення кута Яфета-Кіттеля, отримані з даних дифракції нейтронів для об'ємних зразків нікель-цинкового фериту [48]. Ці значення були використані нами для розрахунку концентраційної залежності намагніченості насичення для наночастинок $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. Як видно з рис. 3.6(б), експериментальні і розраховані значення є досить близькими.

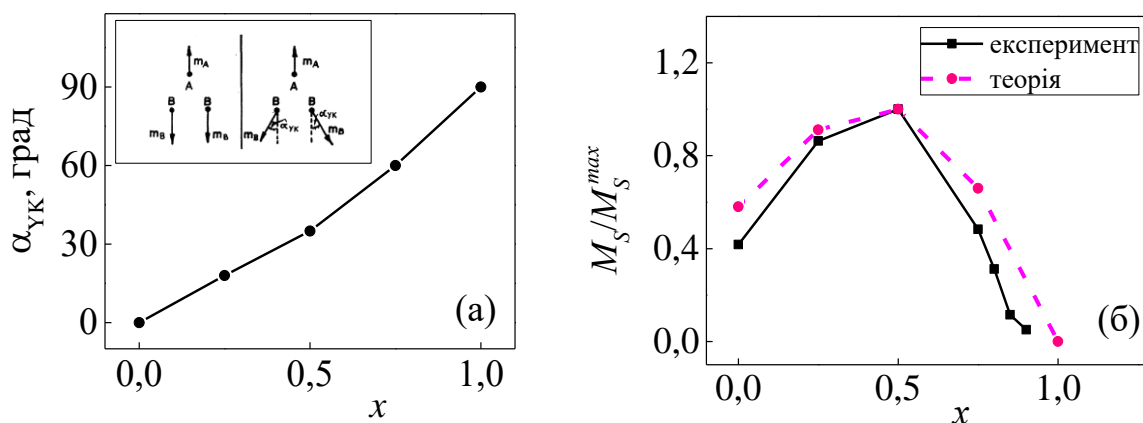


Рисунок 3.6 – На панелі (а) наведені значення кута Яфета-Кіттеля, отримані з даних дифракції нейтронів для об'ємних зразків нікель-цинкового фериту, запозичені з роботи[48]. На вкладці проілюстровано колінеарний (зліва) та неколінеарний (справа) характер впорядкування магнітних моментів у підгратках А і В. На панелі (б) наведені графіки нормованої намагніченості, отримані експериментально і розраховані відповідно до формули (3.1).

На рис. 3.7 показана концентраційна залежність температури Кюрі T_C , яка була кількісно визначена із залежностей $M_S(T)$. Видно, що для зразків із $x \geq 0,5$ температура Кюрі швидко падає зі збільшенням вмісту цинку і наближається до 330 К.

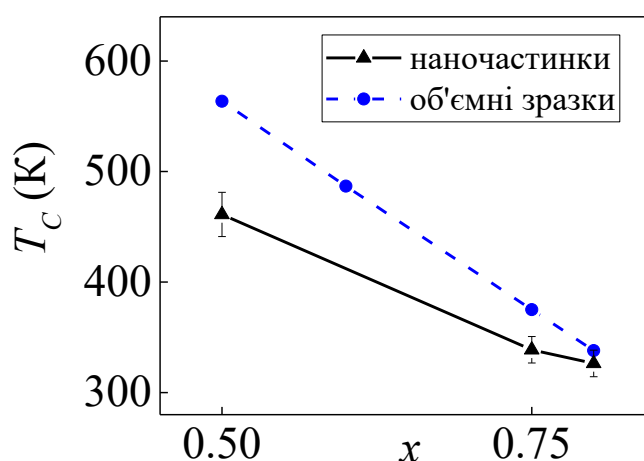


Рисунок 3.7 – Концентраційні залежності температури Кюрі для об'ємних зразків (дані взято з роботи[22]) і наночастинок $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$.

3.1.3 Калориметричні властивості магнітних рідин на основі наночастинок $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

Для отримання характеристик магнітного нагріву синтезованих МНЧ в змінному магнітному полі досліджувалась залежність тепловиділення від часу при ЗМП з фіксованою амплітудою $\mu_0 H_{\max} = 10$ мТл і частотою $f = 300$ кГц.

Графіки залежності температури магнітної рідини від часу перебування у зовнішньому ЗМП для рідин на основі синтезованих МНЧ показані на рис. 3.8.

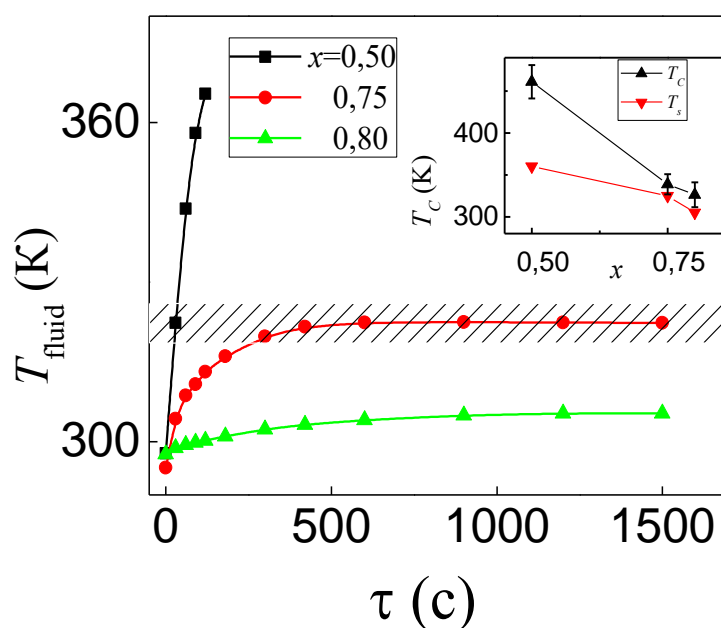


Рисунок 3.8 – Температура рідини T_{fluid} в залежності від часу нагрівання τ для магнітних рідин на основі наночастинок $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Температурний діапазон, що підходить для використання в магнітній гіпертермії заштриховано. На вставці наведені значення температури Кюрі (T_c) і максимальної температури, до якої нагріваються наночастинок під дією змінного магнітного поля (T_s).

Для зразків з $x \leq 0,5$ T_{fluid} швидко зростає і менше ніж за 1 хвилину наближається до температури кипіння рідини. Це робить неможливим точне визначення температури, за якої T_{fluid} досягає насичення. Більш того, як впливає із роботи[32], точність калориметричних вимірювань погіршується поблизу точки кипіння рідини, а результати вимірювань стають ненадійними. У зв'язку з цим подальший аналіз буде в основному зосереджено на зразках із більш високим вмістом цинку ($x > 0,5$), а дані для зразка з $x = 0,5$ будуть представлені для порівняння.

На рис. 3.9 представлені значення питомої втрати потужності як функція вмісту Zn, що були розраховані за формулою (2.2). Варто зазначити, що характер залежностей ПВП(x) корелює з характером залежності $M_S(x)$ (див. рис. 3.5): зразки з високою намагніченістю виявляють високі значення ПВП і навпаки. Слід зазначити, що зразки з $x > 0,75$ демонструють дуже малі значення ПВП.

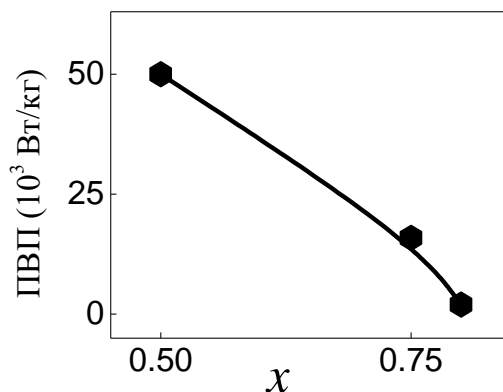


Рисунок 3.9 – Концентраційна залежність значень ПВП для зразків з $x \geq 0,5$.

У зв'язку з тим, що ПВП залежить не лише від параметрів наночастинок, але і від умов проведення експерименту (зокрема, від амплітуди і частоти ЗМП), порівняння наданих значень ПВП з результатами інших дослідницьких груп може бути ускладненим. Тому для порівняння ефективності нагріву, отриманої в різних експериментальних умовах,

запропоновано використання параметра внутрішніх втрат потужності (ВВП)[32], що визначається, як

$$ВВП = \frac{ПВП}{f \cdot H_{\max}^2} \cdot \quad (3.2)$$

Вважається, що параметр ВВП розглядає енергетичні втрати, як незалежні від частоти, що дозволяє напряду порівнювати ефективність нагріву частинок незалежно від напруженості і частоти застосованого змінного поля. Хоча це наближення не завжди є коректним для частинок в суспензіях[50], цей параметр дозволяє більш-менш адекватно характеризувати ефективність нагріву різних магнітних наночастинок.

У нашому випадку ВВП складає 1,25 і 0,75 нН·м²/кг для зразків з $x = 0,50$ і $0,75$, відповідно. Дуже малі значення ВВП (< 0.2 нН·м²/кг) характерні для зразків з $x \geq 0,8$.

Типові значення ВВП, які повідомляються у літературі, для різних МНЧ феритів-шпінелей знаходяться в межах від 0,5 до 3 нН·м²/кг[51], [52] [49,56]. Із аналізу цих даних можливо зробити висновок, що в нашому випадку необхідні подальші роботи для підвищення ефективності нагріву МНЧ $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, особливо тих, які мають вміст Zn близько 0,75.

Важливо, що після різкого підйому початкової температури залежності $T_{\text{fluid}}(\tau)$ досягають насичення за певному значення T_s . На рис. 3.8 порівнюються значення температури T_s і температури Кюрі T_C наночастинок. Спостерігається, що ці значення є досить близькими для зразків з $x = 0,75$ та $0,80$, хоча для інших зразків різниця між T_s і T_C є досить значною.

На рис. 3.8 показаний діапазон температур, який підходить для гіпертермії. Видно, що МНЧ з $x = 0,75$ мають значення T_s в межах цієї області, і таким чином вони є перспективними тепловими індукторами для саморегульованої магнітної гіпертермії.

3.2 Висновки до розділу 3

1. Вперше проведені систематичні дослідження магнітних і калориметричних властивостей нанопорошків нікель-цинкових феритів $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ з середнім розміром наночастинок ~ 55 нм в широкому діапазоні концентрацій $0 \leq x \leq 0,8$. Показано, що намагніченість насичення і температура Кюрі нанопорошків на 20-30 % нижчі за відповідні значення для об'ємних зразків, що свідчить про значну роль приповерхневих шарів у формуванні магнітних властивостей наноферитів.

2. Показано, що немонотонний характер концентраційної залежності намагніченості є результатом комплексної трансформації обмінних взаємодій, спричиненої різним розміром та спіновим станом іонів Ni^{2+} і Zn^{2+} , у відповідності з висновками теорії Яфета-Кіттеля. Визначено концентраційну область, де магнітні параметри і теплові характеристики монотонно змінюються зі зміною вмісту цинку ($0,5 \leq x \leq 0,8$).

3. Експериментально показано, що за умов дії змінного магнітного поля, наночастинки з діаметром, близьким до критичного розміру переходу в однодомений стан, можуть виявляти досить високу теплову ефективність (ПВП $\geq 2 \cdot 10^3$ Вт/кг в полі з амплітудою 10 мТ і частотою 300 кГц), що свідчить про перспективність їх використання у спеціалізованих пристроях дистанційного нагріву.

4. На прикладі нікель-цинкових наноферитів різних концентрацій експериментально підтверджено, що за умов дії змінного магнітного поля ефективність нагріву магнітних наночастинок суттєво зменшується за наближення їх температури до точки Кюрі, що дозволяє розробити системи, які унеможливають перегрів цільової області нагрівання. Вказана властивість особливо важлива для використання магнітних наночастинок в якості індукторів нагріву в самоконтрольованій магнітній гіпертермії.

РОЗДІЛ 4

КОМПОЗИТНІ НАНОЧАСТИНКИ НА ОСНОВІ ФЕРИТІВ: АНАЛІЗ ВПЛИВУ ДИСПЕРСІЇ МАГНІТНИХ ПАРАМЕТРІВ ТА НАНЕСЕННЯ ОБОЛОНКИ

У даному розділі описано вплив дисперсії за розміром наночастинок на їх магнітну поведінку та можливість створення наночастинок з наперед заданими магнітними характеристиками для покращення їх ефективності нагріву в умовах дії ЗМП. Справа в тому, що такі параметри як намагніченість і магнітна анізотропія виявляються фіксованими після виготовлення наночастинок, і для вибраного типу матеріалу і методу виготовлення шляхів впливу на ці параметри практично не існує. Одним із типових шляхів контрольованого впливу на магнітні параметри наночастинок є виготовлення композитних наночастинок ядро/оболонка, в яких ядро має одні параметри, а оболонка – інші.

У першій частині даного розділу запропоновано процедуру поглибленого аналізу магнітних параметрів наночастинок, а в другій - викладено результати досліджень системи ядро/оболонка, яка складається з магнітно-твердих і магнітно-м'яких матеріалів та показано їх високу ефективність.

4.1 Особливості дисперсії розмірних і магнітних параметрів у наночастинках феритів-шпінелей

Традиційно для оцінки ступеня неоднорідності ансамблю магнітних наночастинок використовують просвітлювальну електронну мікроскопію, із результатів якої отримують розподіл наночастинок за розмірами. На жаль, на даний час, питання про те, в якій мірі розподіл магнітних параметрів

(зокрема, магнітних моментів) по ансамблю корелює з розподілом наночастинок за розмірами, практично не досліджене [53], [54].

У межах цього підрозділу запропоновано процедуру розрахунку функцій розподілу наночастинок за розмірами, яка ґрунтується на результатах аналізу магнітних характеристик. На прикладі нанопорошків феритів-шпінелей AFe_2O_4 ($A = Ni, Zn, Co$) отримано її порівняння з відповідною функцією, отриманою з даних ПЕМ. Зроблено висновок, що запропонований підхід є достатньо ефективним для аналізу ступеня неоднорідності магнітних параметрів ансамблю наночастинок та прогнозування його поведінки під дією електромагнітних полів.

Процедура аналізу магнітних і розмірних характеристик виконана на прикладі нанопорошків AFe_2O_4 ($A = Ni, Zn, Co$). Нанопорошки були синтезовані методом осадження з неводних розчинів, де в якості розчинника і вихідних реагентів були обрані діетилен гліколь і нітратні солі металів A і Fe . Детальний опис схеми синтезу і характеристики зразків, а також методики магнітних вимірів представлено в роботах [12], [38], [55].

4.1.1 Постановка задачі та вибір моделі

Залежності намагніченості M від магнітного поля H для нанопорошків AFe_2O_4 ($A = Ni, Zn, Co$), виміряні за кімнатної температури, показано на рис. 4.1. Для всіх зразків, що досліджуються, крива $M(H)$ має вигляд, характерний для намагнічування суперпарамагнітних частинок, тобто показує близькі до нуля значення коерцитивної сили і залишкової намагніченості.

Для випадку, коли всі частинки мають один і той же розмір і характеризуються нехтовно малою анізотропією, магнітна поведінка ансамблю суперпарамагнітних частинок описується з використанням функції Ланжевена [22], [56]

$$L(\xi) = \coth(\xi) - \frac{1}{\xi}. \quad (4.1)$$

Формула для намагніченості M в цьому випадку:

$$M = c\mu L\left(\frac{\mu H}{kT}\right) = c\mu \left[\coth\left(\frac{\mu H}{kT}\right) - \frac{kT}{\mu H} \right], \quad (4.2)$$

де c – концентрація частинок, μ – магнітний момент частинки, k – стала Больцмана, T – температура.

Апроксимація функцією Ланжевена кривих намагнічування, отриманих експериментально, не дає задовільного результату (пунктирна лінія на рис. 4.1 - модельні розрахунки, кружечки - експериментальні результати). Тому будемо проводити оброблення експериментальних даних з урахуванням розкиду магнітних моментів наночастинок.

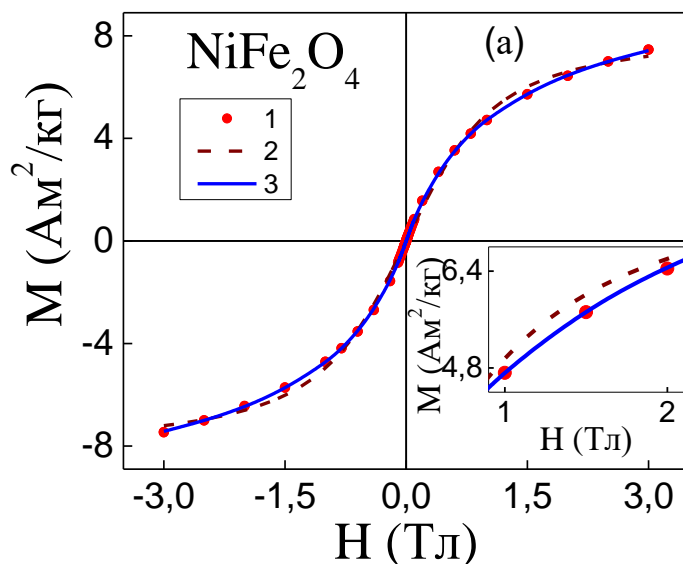
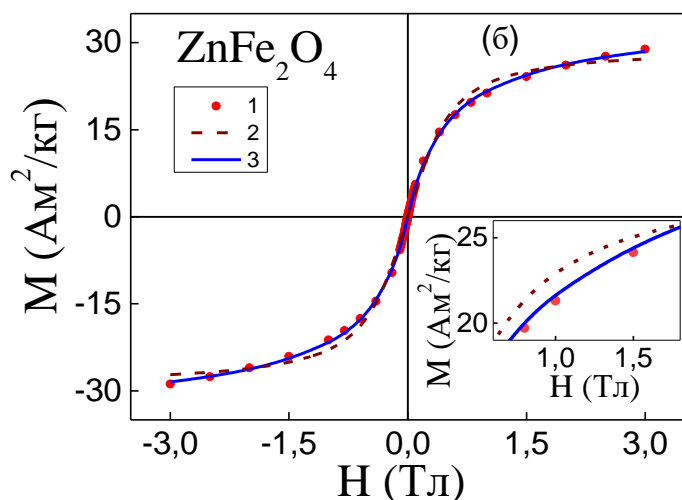
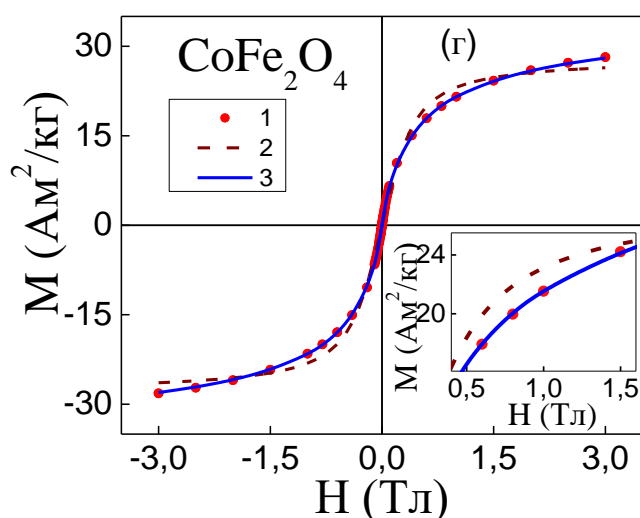


Рисунок 4.1 – Криві намагнічування $M(H)$ для нанопорошків NiFe_2O_4 (а), ZnFe_2O_4 (б) і CoFe_2O_4 (в). 1 – експериментальні дані, 2 – апроксимація функцією Ланжевена в монодисперсному



наближенні, 3 –
апроксимація функцією
Ланжевена, зваженою на
функцію розподілу за
величиною магнітних
моментів. На вставках
показані збільшені графіки
 $M(H)$ в області сильних
полів.



У цьому випадку намагніченість є сумою вкладів магнітних моментів частинок, зважених на відповідну функцію розподілу:

$$M(H, T) = c \int_0^{\infty} \mu L\left(\frac{\mu H}{kT}\right) f(\mu | \mu_0, \sigma) d\mu, \quad (4.3)$$

де μ_0 – середнє значення магнітного моменту, σ – дисперсія, яка характеризує розкид магнітних параметрів.

Для дискретного випадку формулу можливо переписати в такому вигляді:

$$M(H, T) = c \sum_{i=1}^n \mu_i L\left(\frac{\mu_i H}{kT}\right) f(\mu_i | \mu_0, \sigma), \quad (4.4)$$

де μ_i – магнітний момент i -ї частинки, n – кількість частинок у системі.

Надалі будемо вважати, що розкид магнітних моментів обумовлений виключно наявністю розкиду розмірів наночастинок.

У більшості експериментальних робіт, де аналізується розподіл за розміром для частинок різних типів матеріалів, зроблено висновок про те, що в переважній більшості випадків такий розподіл є логнормальним [57]–[60]. Оскільки формула перерахунку функції розподілу частинок за об'ємом на функцію розподілу за величиною магнітних моментів має такий вигляд [61]:

$$f(v|v_0, \sigma_v) dv = \frac{\mu}{M_s} f(\mu|\mu_0, \sigma) d\mu, \quad (4.5)$$

то розподіл за магнітними моментами також буде логнормальним, тобто матиме вигляд:

$$f(\mu|\mu_0, \sigma) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\mu} \exp\left[-\frac{\ln^2(\mu/\mu_0)}{2\sigma^2}\right]. \quad (4.6)$$

У формулі (4.5) σ_v означає дисперсію, яка характеризує розкид наночастинок за об'ємом.

Таким чином, у формулі (4.4) є три параметри (c , μ_0 , σ), які можливо варіювати для досягнення максимального узгодження з експериментом.

Один з способів оптимізації цих параметрів є оптимізація функціоналу Q :

$$Q = \sum_{k=1}^N \left(M(H_k, T) - M^{\text{Experiment}}(H_k, T) \right)^2, \quad (4.7)$$

де $M^{\text{Experiment}}(H_k, T)$ – експериментально отримана намагніченість в магнітному полі, що дорівнює H_k , N – кількість експериментально вимірених точок, а k – порядковий номер точки.

4.1.2 Результати розрахунків

Результати оптимізації функціоналу (4.7) з метою максимального узгодження з експериментальними даними для нанопорошків NiFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 , і CoFe_2O_4 дали такі параметри розподілу за магнітними моментами:

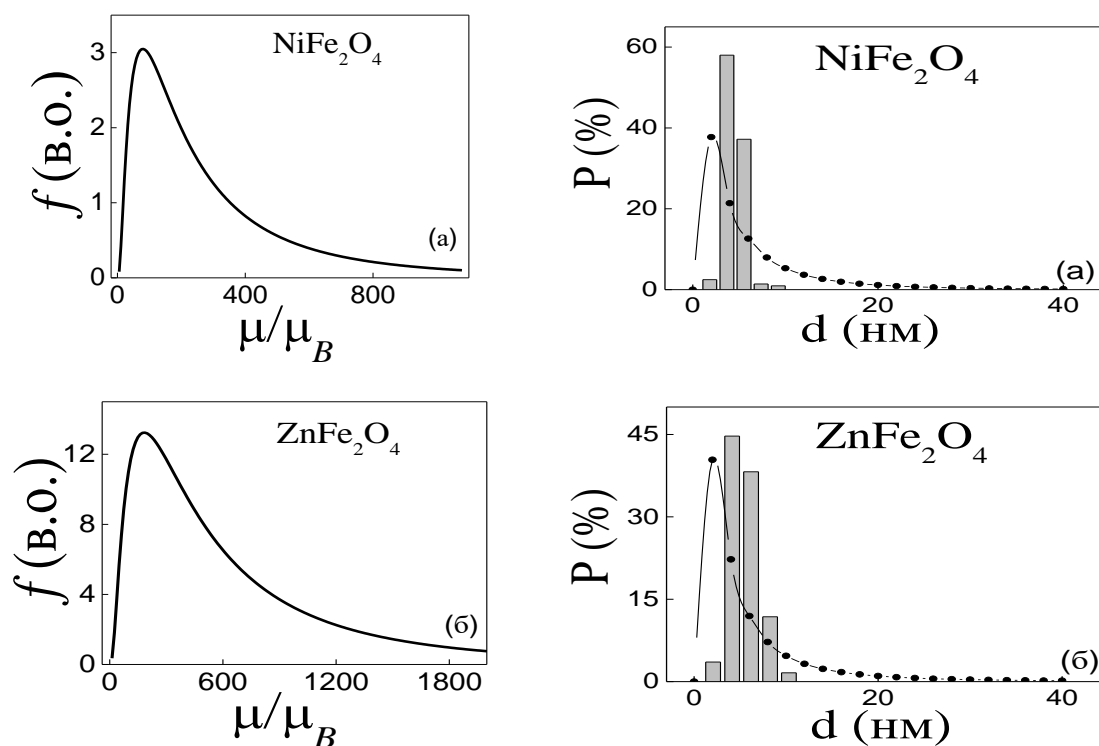
$$\mu_0^{\text{NiFe}_2\text{O}_4} = 344,6 \mu_B, c^{\text{NiFe}_2\text{O}_4} = 1,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}, \sigma^{\text{NiFe}_2\text{O}_4} = 1,07 \mu_B,$$

$$\mu_0^{\text{ZnFe}_2\text{O}_4} = 575,34 \mu_B, c^{\text{ZnFe}_2\text{O}_4} = 3,3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}, \sigma^{\text{ZnFe}_2\text{O}_4} = 1,26 \mu_B,$$

$$\mu_0^{\text{CoFe}_2\text{O}_4} = 582,55 \mu_B, c^{\text{CoFe}_2\text{O}_4} = 3,8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}, \sigma^{\text{CoFe}_2\text{O}_4} = 1,39 \mu_B.$$

На рис. 4.1 суцільною лінією показані графіки, розраховані з використанням виразу (4.4) і з урахуванням функції розподілу магнітних моментів в формі (4.6). Видно, що розрахункові дані демонструють досить добре узгодження з експериментальними.

Функції розподілу магнітних моментів для нанопорошків NiFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 і CoFe_2O_4 , отримані з результатів обробки кривих намагнічування, показано на рис. 4.2.



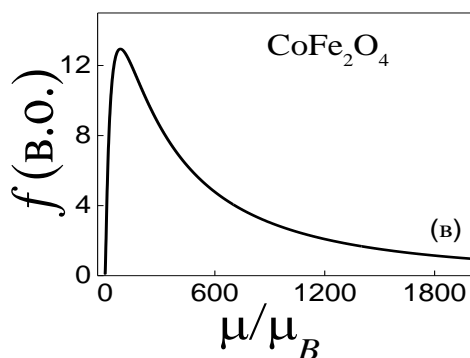


Рисунок 4.2 – Функція розподілу магнітних моментів для нанопорошків NiFe_2O_4 (а), ZnFe_2O_4 (б) і CoFe_2O_4 (в).

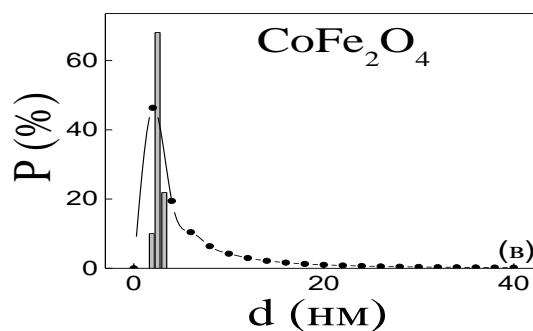


Рисунок 4.3 – Розподіл за розмірами нанопорошків NiFe_2O_4 (а), ZnFe_2O_4 (б) і CoFe_2O_4 (в). Гістограма – розподіл за розмірами наночастинок, отриманий з допомогою ПЕМ (дані взяті з роботи[12]); суцільна крива з точками – розподіл за розмірами, отриманий з магнітних характеристик нанопорошків.

Середні значення діаметрів, розраховані з отриманих даних, складають: $d_0^{\text{NiFe}_2\text{O}_4} = 6,1$ нм, $d_0^{\text{ZnFe}_2\text{O}_4} = 4,6$ нм, $d_0^{\text{CoFe}_2\text{O}_4} = 4,5$ нм. Діаметри були розраховані за формулою $d = \sqrt[3]{\frac{6\mu}{\pi\rho M_s}}$, де ρ – таблична густина, а M_s – намагніченість насичення, отримана з графіків залежностей $M(H)$.

Результати порівняння функцій розподілу за розміром, отриманих з магнітних вимірів, з експериментальними гістограмами, отриманими шляхом обробки ПЕМ зображень нанопорошків NiFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 і CoFe_2O_4 , показані на рис. 4.3. Бачимо, що у всіх випадках параметри розподілу наночастинок, розраховані з кривих намагнічування, виявились меншими в порівнянні з експериментально отриманими гістограмами.

Відомо, що намагніченість насичення наночастинок з розміром до декількох десятків нанометрів, як правило, менша, ніж у відповідного об'ємного матеріалу [62]–[65]. Зменшення середньої намагніченості

наночастинок зазвичай пояснюють, виходячи з припущення, що частинки є магнітно-неоднорідними. Як правило, використовується такий підхід: припускається, що частинки мають сильномагнітну (феро- або феримагнітну) серцевину і слабкомагнітну (часто - парамагнітну) оболонку [64], [66]. Зрозуміло, що для таких неоднорідних магнітних конфігурацій, функція розподілу за розмірами для сильномагнітних областей може істотно відрізнятись від розподілу за діаметрами, що ускладнює опис магнітної поведінки ансамблів наночастинок. Застосування процедури, описаної в даній роботі, дозволяє врахувати ці особливості і дає можливість значно точніше описувати і прогнозувати поведінку ансамблів магнітних наночастинок, особливо в тих випадках, коли внеском від слабкомагнітної оболонки нехтувати неможливо.

4.2 Архітектура ядро/оболонка як ефективний метод керування магнітними параметрами наночастинок

Один з шляхів контролю магнітних властивостей, а саме намагніченості насичення та константи анізотропії, – це синтез композитних систем ядро/оболонка, які включають в себе комбінацію магнітно-твердих і магнітно-м'яких матеріалів. Наприклад, кобальтовий ферит (CoFe_2O_4) – магнітно-твердий матеріал з досить великою магнітокристалічною анізотропією. З іншого боку, магнетит (Fe_3O_4) – це ферит з набагато слабшою магнітною анізотропією. Завдяки однакової кристалографічній структурі та майже повній сумісності кристалічних ґраток між цими феритами-шпінелями, стає можливим епітаксійне вирощування суцільної оболонки на поверхні наночастинок.

Магнітні властивості структур ядро/оболонка визначаються такими параметрами, як розмір, порядок нанесення шарів та геометрична форма ядра та оболонки (сферична або плоска). Крім того, магнітні властивості залежать від різниці в магнітних параметрах між матеріалами ядра та оболонки, а також від наявності різних видів взаємодій між ядром і оболонкою. Не менш важливими факторами при визначенні магнітних властивостей архітектури ядро/оболонка є її розподіл за розміром та зміна мікроструктури при обробці за високих температур.

Мета роботи, результати якої викладені в даному підрозділі, полягала у розумінні впливу архітектури ядро/оболонка на намагніченість та ефективну анізотропію композитних наночастинок $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ та $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$; розрахунку, вимірюванні та аналізі питомих втрат потужності за умов дії змінного магнітного поля, а також у знаходженні способу виготовлення магнітних наночастинок з керованими магнітними параметрами для різних технологічних та біомедичних застосувань.

4.2.1. Характеризація зразків, що досліджуються

У процесі виконання роботи були синтезовані композитні МНЧ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ та $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ з фіксованим діаметром ядра і ефективною товщиною оболонки 0; 1,0 та 2,5 нм (деталі процесу виготовлення наведено у Розділі 2). Також були виготовлені суміші наночастинок Fe_3O_4 і CoFe_2O_4 з масовим співвідношенням 1:1,2 і 1:5, що відповідають відношенню маси оболонки до маси ядра наночастинки для зразків Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (1 нм) і $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (2,5 нм), відповідно. Це було зроблено для того, щоб переконатись у тому, що магнітні параметри сумішей та нанокompозитів суттєво відрізняються, що і було детально підтверджено у роботі [Додаток А: 3].

Нижче для наночастинок з ядром Fe_3O_4 і оболонкою CoFe_2O_4 будуть використані позначення $\text{Fe}/\text{Co}(t_{\text{Co}})$, а для МНЧ з ядром CoFe_2O_4 і оболонкою Fe_3O_4 – $\text{Co}/\text{Fe}(t_{\text{Fe}})$. $t_{\text{Co}(\text{Fe})}$ вказує товщину відповідної оболонки.

Як можливо оцінити з результатів ПЕМ-досліджень, діаметр наночастинок $\text{Co}/\text{Fe}(t_{\text{Fe}})$ зростає від $\sim 4,1$ до $\sim 7,3$ нм зі збільшенням розрахункової товщини t_{Fe} від 0 до 2,5 нм. Слід зазначити, що експериментально отримані товщини оболонки менше розрахункових. Це можна пояснити тим, що не весь матеріал оболонки осаджується на поверхні ядра. Розмір наночастинок $\text{Fe}/\text{Co}(t_{\text{Co}})$ збільшується від $\sim 6,3$ до $\sim 7,9$ нм зі збільшенням розрахункової t_{Fe} від 0 до 2,5 нм. Аналогічно випадку з наночастинками $\text{Co}/\text{Fe}(t_{\text{Fe}})$, експериментально отримана товщина оболонки менше, ніж розрахована.

Для ілюстрації на рис. 4.4 зображені приклади мікрофотографій наночастинок $\text{Fe}/\text{Co}(t_{\text{Co}})$ з $t_{\text{Co}} = 0$ і 1 нм.

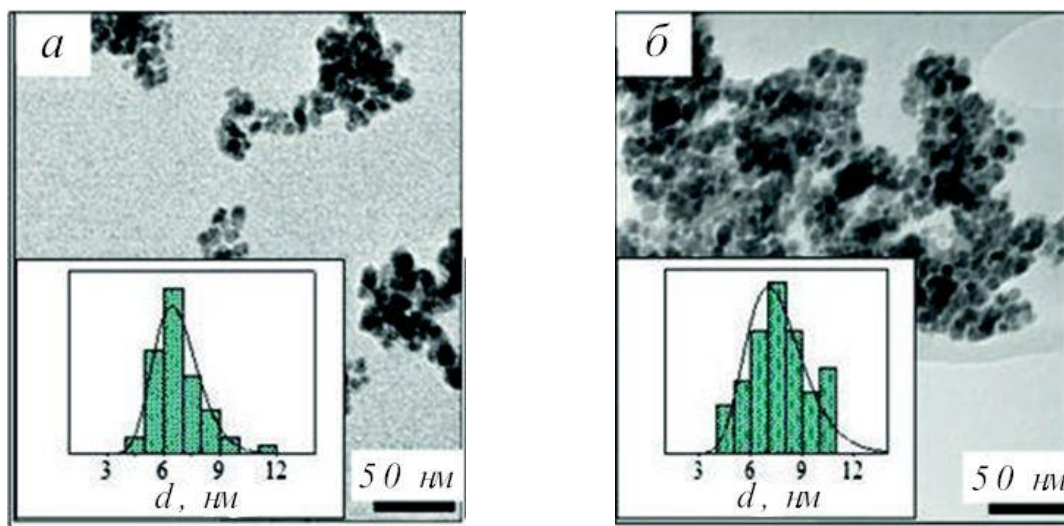


Рисунок 4.4 – ПЕМ зображення окремих наночастинок: (а) - Fe_3O_4 та (б) - $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4(1 \text{ нм})$.

Рентгенограми досліджуваних наночастинок показують, що всі синтезовані зразки мають структуру шпінелі (JCPDS Card Number 19-0629 [67]). Слідів домішкових фаз не виявлено (рис. 4.5).

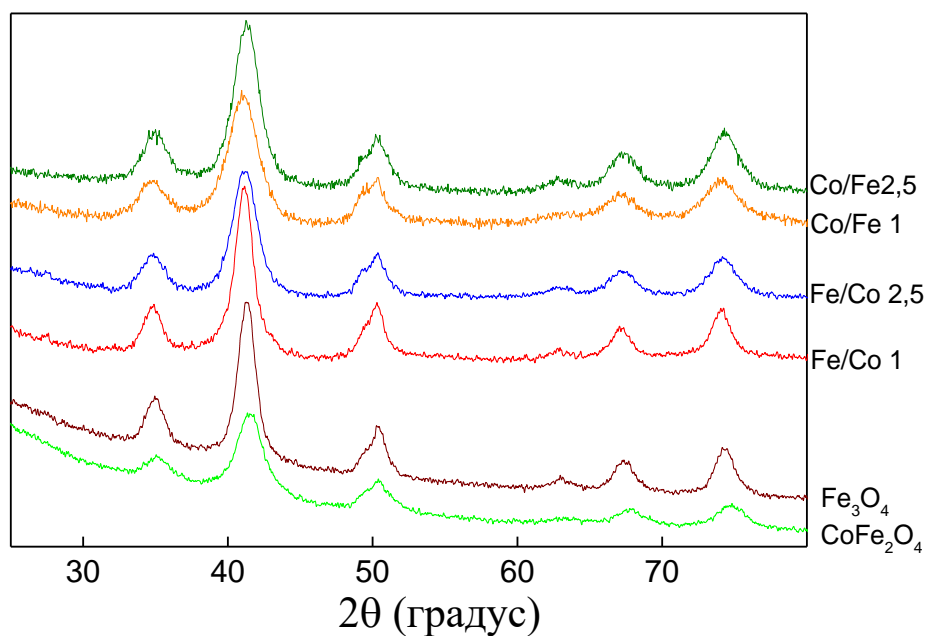


Рисунок 4.5 – Рентгенограми композитних наночастинок.

4.2.3. Аналіз магнітних властивостей композитних наночастинок ядро/оболонка

На рисунку 4.6 показані петлі магнітного гістерезису для наночастинок ядро/оболонка $\text{Co/Fe}(t_{\text{Fe}})$ та $\text{Fe/Co}(t_{\text{Co}})$, виміряні за температур 5 та 300 К. Видно, що для обох типів зразків додавання оболонки та подальше збільшення її товщини сильно впливають на форму петлі, модифікуючи її параметри, зокрема намагніченість насичення, M_s та коерцитивну силу H_c .

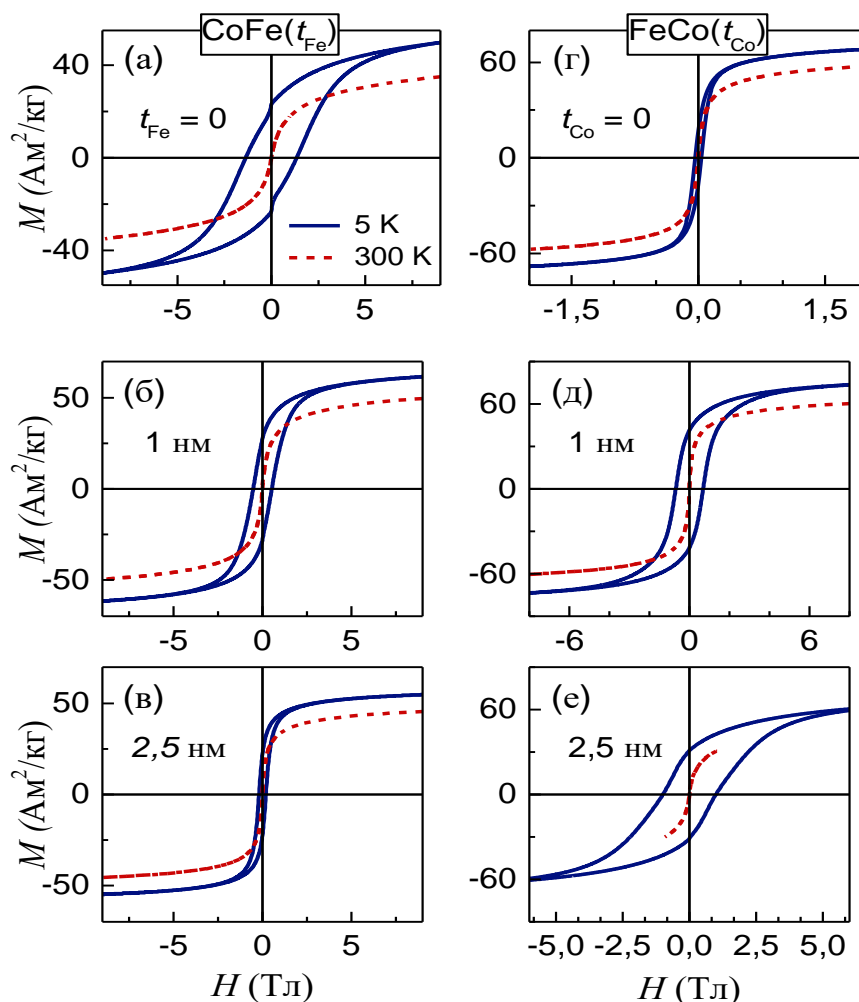


Рисунок 4.6 – Петлі гістерезису для композитних МНЧ ядро/оболонка.

За температури 5 К значення намагніченості насичення для непокритих оболонками CoFe_2O_4 і Fe_3O_4 МНЧ становлять 50 і 77 $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$,

відповідно. Слід зазначити, що M_s для відповідних об'ємних сполук дорівнює 94 і 98 А·м²/кг[22]. Зменшена намагніченість МНЧ може бути результатом помітного внеску з приповерхневих шарів, які зазвичай характеризуються підвищеним магнітним розвпорядкуванням. У той же час, можливо зробити висновок про те, що внесок в намагніченість від приповерхневих шарів в МНЧ CoFe_2O_4 вищий, ніж в Fe_3O_4 .

Зростання температури до 300 К призводить до зменшення намагніченості насичення (на $\sim 25\%$ для $\text{Co/Fe}(t_{\text{Fe}})$ і $\sim 15\%$ для $\text{Fe/Co}(t_{\text{Co}})$ МНЧ), але не вносить якісних змін у залежність M_s від $t_{\text{Fe(Co)}}$.

Залежність коерцитивної сили від товщини оболонки за температури 5 К показана на Рис. 4.7. Для $\text{Co/Fe}(t_{\text{Fe}})$ МНЧ зі зростанням товщини оболонки коерцитивна сила спадає. Так, H_c приблизно дорівнює 1,38 Тл для МНЧ без покриття. Проте, H_c різко зменшується з подальшим збільшенням t_{Fe} : вона падає до 0,527 Тл при $t_{\text{Fe}} = 1$ нм і досягає 0,193 Тл при $t_{\text{Fe}} = 2,5$ нм.

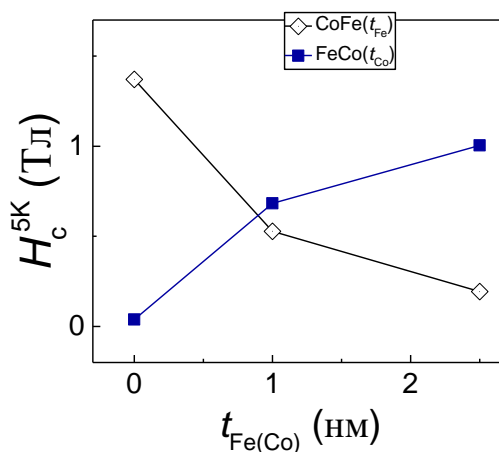


Рисунок 4.7 – Залежність коерцитивної сили від товщини оболонки за температури 5 К.

Для $\text{Fe/Co}(t_{\text{Co}})$ МНЧ зі зростанням товщини оболонки коерцитивна сила зростає і досягає 0,683 Тл для $t_{\text{Co}} = 1$ нм. Це значення вище, ніж H_c частинок $\text{Co/Fe}(t_{\text{Fe}} = 1 \text{ нм})$. Збільшення t_{Co} до 2,5 нм призводить до подальшого збільшення коерцитивної сили H_c , яка досягає 1 Тл. Розумне

пояснення залежності H_c від t_{Co} для МНЧ Fe/Co(t_{Co}) може бути досягнуто за умови одночасної дії двох факторів: модифікація параметрів міжфазної області між ядром і оболонкою, а також вплив магнітно-твердої оболонки на підвищення загальної коерцитивності.

Температурні залежності нормованої намагніченості $M_{zfc}(T)/M_s$ для Co/Fe(t_{Fe}) і Fe/Co(t_{Co}) МНЧ, отримані в полі 5 мТл після охолодження наночастинок в нульовому полі, показані на рис. 4.8.

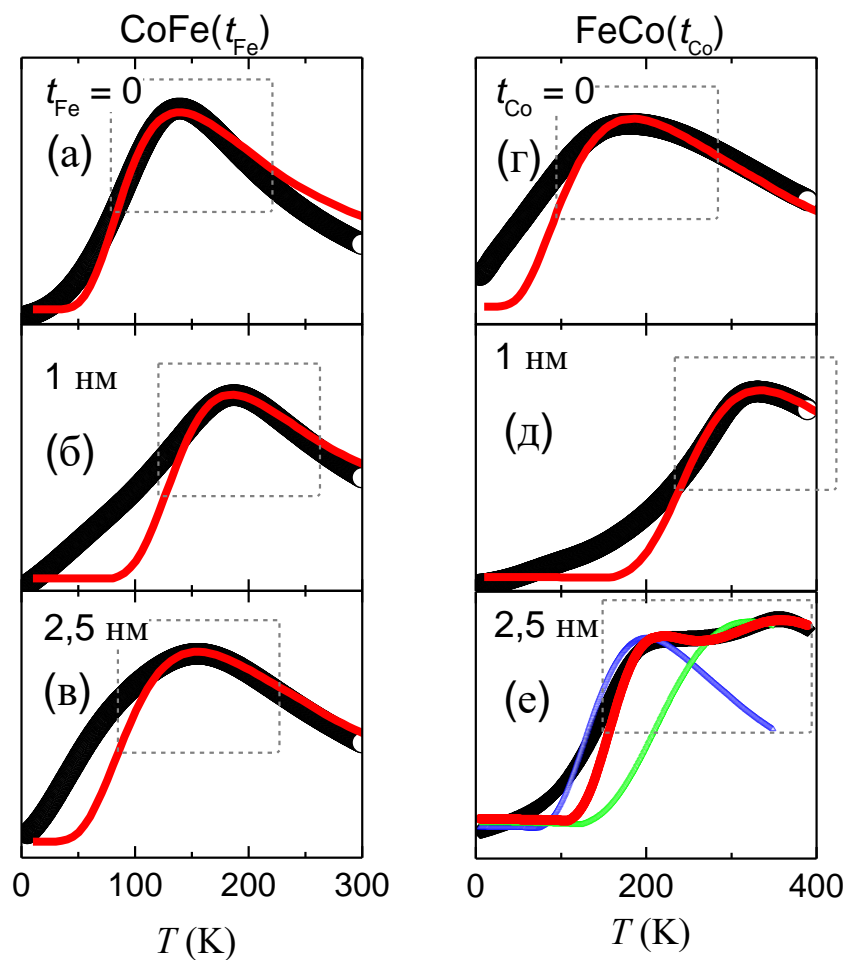


Рисунок 4.8 – Температурні залежності нормалізованої намагніченості

$M_{zfc}(T)/M_s$, для МНЧ Co/Fe(t_{Fe}) та Fe/Co(t_{Co}): чорні криві – експериментальні дані, отримані в полі 5 мТл, червоні – криві, розраховані з використанням формули (4.8). Для зразка Fe/Co(2,5 нм) червона крива є сумою синьої і зеленої.

Кожна крива має максимум за певної температури T_b , яка називається температурою блокування. За цієї температури теплова енергія стає порівнянною з енергією анізотропії МНЧ, що робить поведінку МНЧ дуже чутливою до зовнішніх впливів і умов експерименту. Нижче T_b магнітні моменти більшості частинок заморожені в часовій шкалі, заданій експериментом, причому їх переважні орієнтації визначаються магнітною анізотропією. Вище T_b магнітні моменти більшості частинок можливо розглядати як такі, що вільно флюктуують, і це спричинює суперпарамагнітну поведінку ансамблю.

Значення температури блокування для непокритих оболонками CoFe_2O_4 і Fe_3O_4 МНЧ дорівнюють 140 та 175 К, відповідно. Причиною того, що T_b для МНЧ CoFe_2O_4 нижче, ніж для Fe_3O_4 , імовірно, є менший розмір наночастинок Со-шпінелі.

Залежність температури блокування від товщини оболонок наведено на рис. 4.9. Знання T_b дає можливість отримати інформацію про характерні особливості температурної залежності коерцитивної сили.

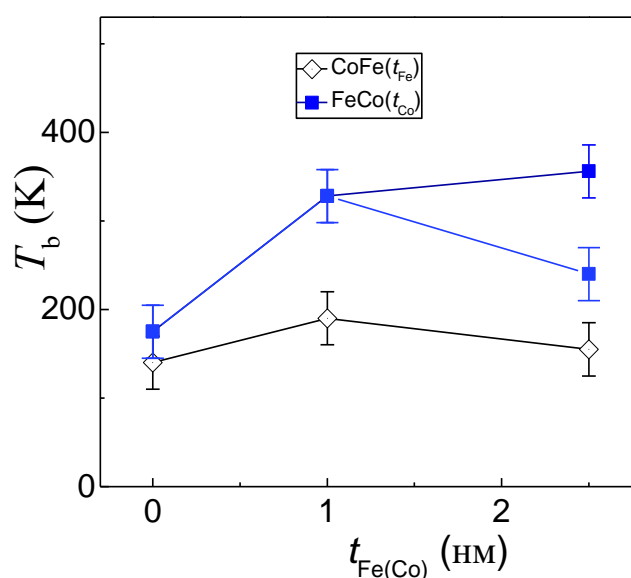


Рисунок 4.9 – Температура блокування композитних МНЧ у залежності від товщини оболонки. Роздвоєння пояснюється тим, що структура $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ розбивається на дві підсистеми.

Для більш глибокого розуміння процесів, що визначають поведінку наноструктур ядро/оболонка, було проведено детальний аналіз отриманих даних. Для апроксимації експериментальних залежностей $M_{zfc}(T)/M_s$, показаних на рис. 4.8, кривими, розрахованими теоретично, була використана проста модель невзаємодіючих однодомених частинок [68]. Весь ансамбль МНЧ (з розподілом за об'ємом $f(V)$) чітко розділяється на дві групи за кожної температури, в залежності від їх конкретного розміру (рис. 4.9): групу в ідеальному суперпарамагнітному стані, що відповідає МНЧ нижче певного критичного об'єму V_c і групу наночастинок з об'ємом, вищим такої межі, магнітний момент яких залишається блокованим [69]:

$$\frac{M_{zfc}}{M_s} = \left[\int_0^{V_c} L(M_s H V / k_B T) V \cdot f(V) dV + \int_{V_c}^{\infty} (M_s H / 3K_{eff}) V \cdot f(V) dV \right] / \int_0^{\infty} V \cdot f(V) dV, \quad (4.8)$$

де L - функція Ланжевена, k_B – стала Больцмана, $f(V)$ - функція розподілу по об'єму і K_{eff} - ефективна анізотропія частинок. У першому члені використовується наближення низького енергетичного бар'єру, де енергетичний бар'єр (який визначається як $K_{eff}V$) набагато менше теплової енергії $k_B T$, і тому ним можливо знехтувати. Відповідно, відгук намагніченості на зміни магнітного поля або температури (H або T) описується функцією Ланжевена. Другий член відповідає початковій сприйнятливості хаотично орієнтованих однодомених наночастинок з ефективною анізотропією K_{eff} .

Гранична межа між двома популяціями визначається критичним об'ємом V_c :

$$V_c = \frac{k_B T}{K_{eff}} \ln \left(\frac{\tau_m}{\tau_0} \right), \quad (4.9)$$

де τ_m - характерний час вимірювання, $\tau_0 = 10^{-9}$ с [55], [70]. Для квазістатичних вимірювань τ_m був обраний рівним 100 с.

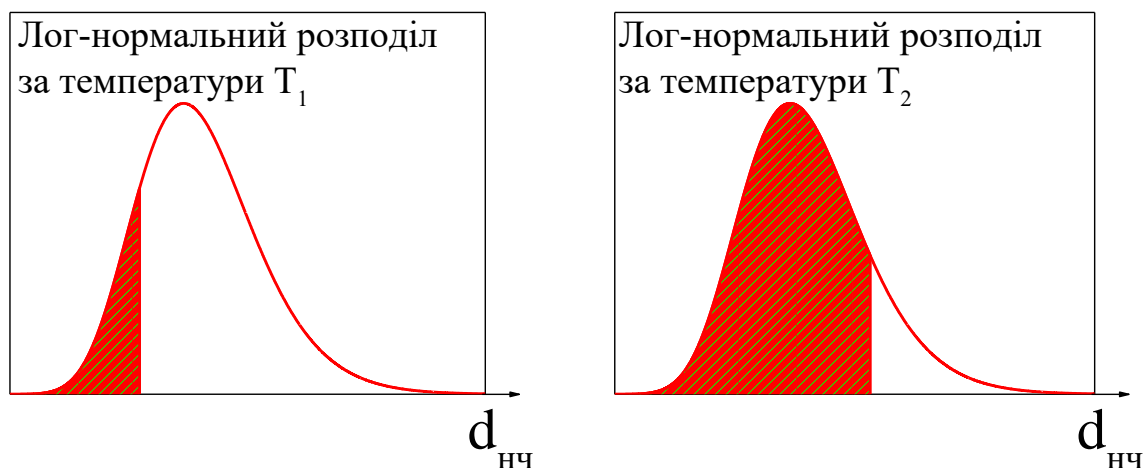


Рисунок 4.10 – Розподіл наночастинок за розміром з відповідним їх розділом на дві групи за двох різних температур T_1 і T_2 ($T_2 > T_1$).

Заштрихована область умовно показує наночастинки, які поведуть себе як суперпарамагнетики, незаштрихована – блоковані наночастинки.

Результати розрахунків показані суцільними червоними лініями на рис. 4.8. У процесі підгонки було вибрано логнормальний розподіл МНЧ за розмірами, відповідно до даних ПЕМ. Найбільш імовірний розмір частинок d_σ , при якому досягається максимум функції густини ймовірності, був узятий з даних ПЕМ і зберігався фіксованим. Ширина розподілу за розмірами (стандартне відхилення) та значення K_{eff} змінювалися, щоб досягти максимальної відповідності між експериментом та даними підгонки. У першу чергу нас цікавила область в околі T_b (показано пунктирними прямокутниками на рис. 4.8).

Згідно з[71] груба оцінка зміни коерцитивної сили від температури може бути розрахована за формулою:

$$H_c(T) = H_{c0} \left[1 - (T / T_b)^{1/2} \right], \quad (4.10)$$

де H_{c0} – коерцитивна сила за температури $T = 0$ К.

Використовуючи експериментальні значення H_c за 5 К і T_b , були проведені розрахунки залежності H_c від T (рис. 4.11). Бачимо, що коерцитивна сила H_c для МНЧ $\text{CoFe}_2\text{O}_4(t_{\text{Fe}})$, хоча і є надзвичайно високою

за температури 5 К, різко падає з підвищенням температури. Для всіх зразків цього типу коерцитивність стає незначною за $T > 200$ К. З іншого боку, для МНЧ з ядром Fe_3O_4 , H_c залишається скінченною за $T > 300$ К.

Отримані результати означають, що архітектура ядро/оболонка є ефективним інструментом зміни коерцитивності магнітних наноструктур.

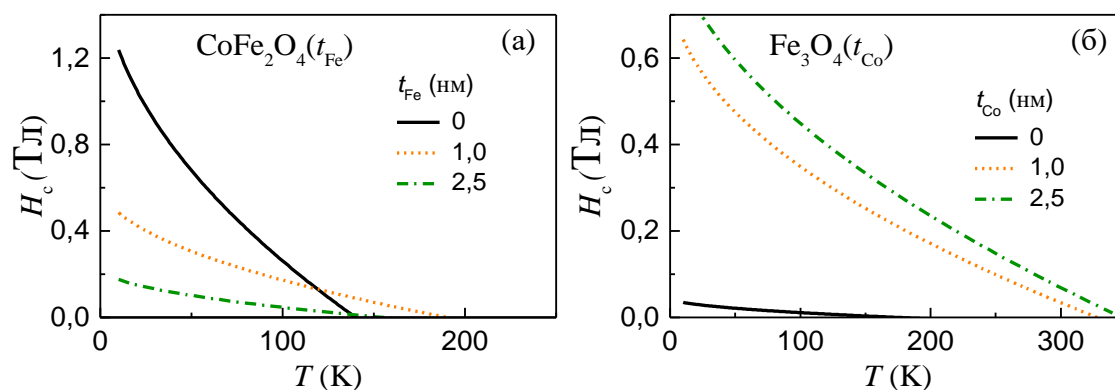


Рисунок 4.11 – Температурні залежності коерцитивної сили, розраховані з використанням формули (4.10).

Ступінь відповідності між експериментальними і апроксимованими кривими може бути покращений, якщо взяти до уваги наявність дисперсії МНЧ, не тільки за розміром, але і за іншими параметрами. Як приклад, на рис. 4.12 демонструється, що майже ідеальна відповідність може бути досягнута шляхом введення нормального (Гаусового) розподілу в K_{eff} (стандартне відхилення близько 20% від $K_{\text{eff}}^{\text{max}}$). Однак подальший аналіз показує, що внаслідок таких розрахунків $K_{\text{eff}}^{\text{max}}$ виявляється рівною константі анізотропії, визначеній при нехтуванні дисперсією K_{eff} . Тобто, результати таких розрахунків не додають жодної важливої інформації до подальшого обговорення. З цієї причини дисперсія K_{eff} далі не враховувалась.

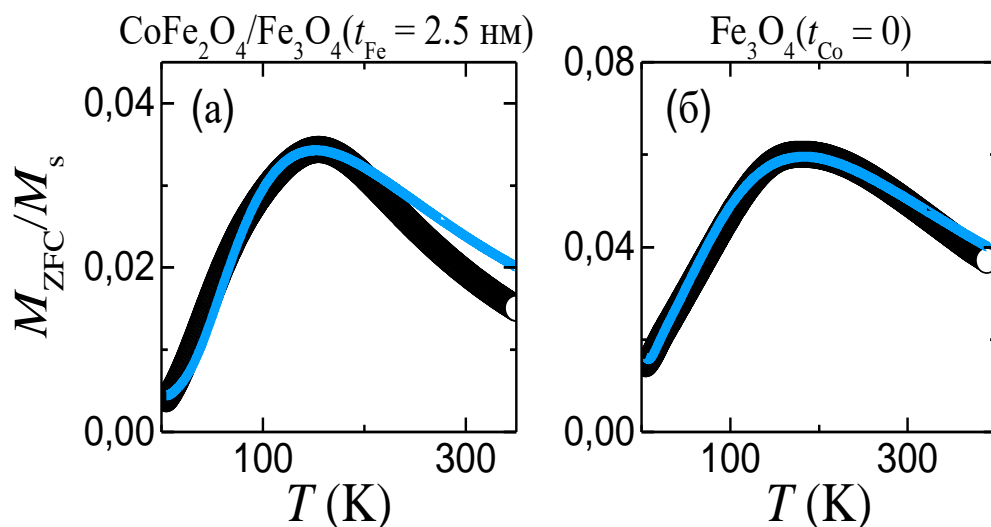


Рисунок 4.12 – Порівняння експериментальних кривих $M_{zfc}(T)/M_s$ з розрахунковими, де розрахунки проводились з урахуванням наявності дисперсії в K_{eff} .

Параметри, отримані в результаті процедури підгонки зібрані в табл. 4.1. Ширина розподілу за розмірами, σ_d , виявилась близькою до експериментально отриманої з даних TEM (різниця не перевищує 10 %). Константа анізотропії K_{eff} має тенденцію до зменшення в $\text{Co}/\text{Fe}(t_{\text{Fe}})$ МНЧ і збільшення в $\text{Fe}/\text{Co}(t_{\text{Co}})$, коли товщина відповідної оболонки зростає. Вважається, що така поведінка K_{eff} пов'язана з перерозподілом вкладів у результуючу анізотропію МНЧ з високоанізотропного Co -ферита та слабоанізотропного Fe_3O_4 .

На рис. 4.13 показано залежність намагніченості насичення та константи анізотропії від товщини оболонки для МНЧ $\text{Co}/\text{Fe}(t_{\text{Fe}})$ та $\text{Fe}/\text{Co}(t_{\text{Co}})$. Видно, що з використанням архітектури ядро/оболонка можливо змінювати основні магнітні параметри, M_s та K_{eff} , в широкому діапазоні їх значень.

Таблиця 4.1 - Параметри, використані для обчислення кривих $M_{zfc}(T)/M_s$, представлених на Рис. 4.8

$t_{Fe(Co)}$, нм	0	1	2,5
$K_{eff}, \times 10^5$ Дж/м ³			
Co/Fe(t_{Fe})	9,7	7,5	1,9
Fe/Co(t_{Co})	1,8	5,8	5,4
$d_{\sigma}^{(a)}$, нм			
Co/Fe(t_{Fe})	4,1	5,0	7,3
Fe/Co(t_{Co})	6,3	7,9	9
$\sigma_d^{(b)}$, % of d_{σ}			
Co/Fe(t_{Fe})	30	24	17
Fe/Co(t_{Co})	16	18	18
<p>(a) Найбільш ймовірний розмір частинок d_{σ}, який був узятий з даних ПЕМ</p> <p>(b) Ширина логнормального розподілу (стандартне відхилення), отримана підгонкою</p>			

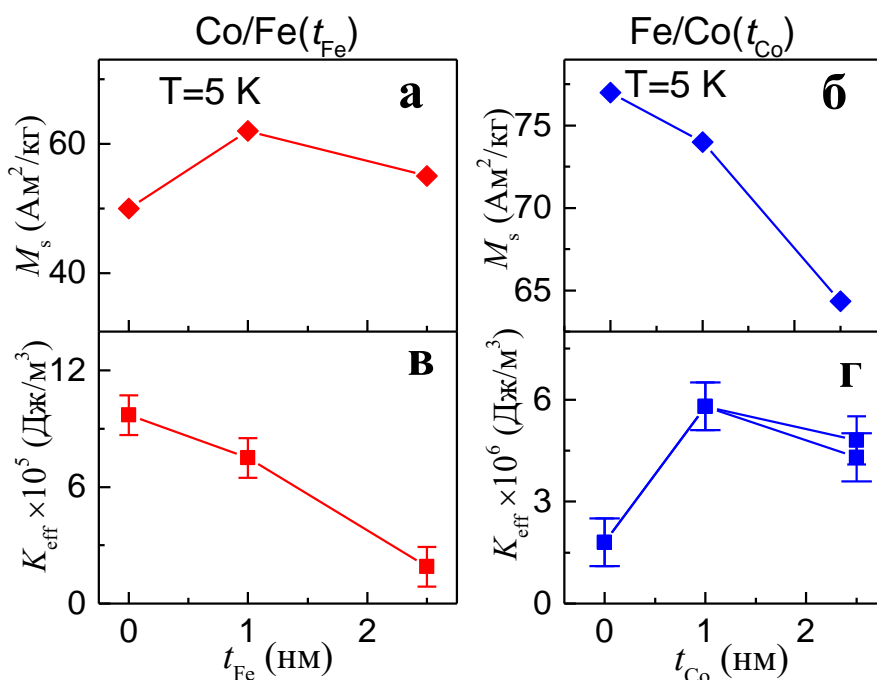


Рисунок 4.13 – Намагніченості насичення та константи анізотропії в залежності від товщини оболонки для композитних МНЧ.

Слід зазначити яскраву особливість графіків на рис. 4.13: МНЧ ядро/оболонка мають комбіновані характеристики як ядра, так і оболонки (тобто додавання оболонки з високою анізотропією призводить до збільшення загальної анізотропії), але результуюча комбінація не є простою сумою відповідних характеристик.

4.2.3 Теплова ефективність композитних наночастинок ядро/оболонка

З попереднього підрозділу зрозуміло, що для отримання відносно високого коефіцієнту енергетичних втрат (ефективного нагріву наночастинок під дією змінного магнітного поля) потрібно розглядати наночастинок з ядром Fe_3O_4 та оболонкою CoFe_2O_4 , оскільки саме ці нанокompозити виявляють гістерезисний механізм перемагнічування в околі кімнатної температури і вище (див. рис. 4.11). У Розділі 1 даної роботи показано, що саме гістерезисний механізм приводить до значень ПВП, які набагато вищі, ніж значення, що характерні для суперпарамагнітної поведінки.

Щоб пролити більше світла на магнітну поведінку $\text{Fe}_3\text{O}_4(t_{\text{Co}})$ МНЧ у низьких полях та отримати інформацію про втрати енергії через перемагнічування, було виміряно серію петель гістерезису за температури 300 К у магнітних полях з амплітудою поля розгортки (H_{max}), що змінюється від 5 до 20 мТл. Типові залежності M від H , отримані для $H_{\text{max}} = 10$ мТл, показані на рис. 4.14. Загальне зменшення намагніченості, а також сильна трансформація форми петлі при збільшенні t_{Co} очевидні з малюнка.

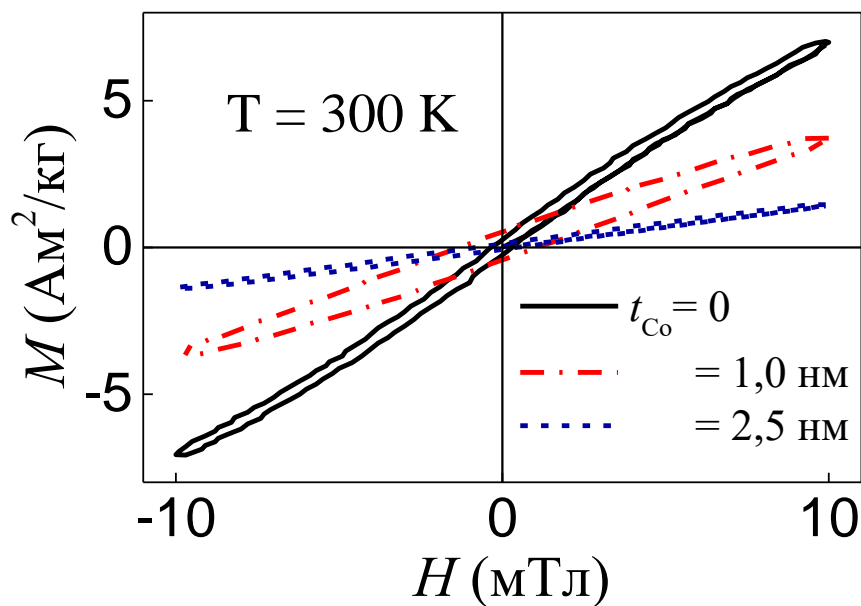


Рисунок 4.14 – Часткові петлі магнітного гістерезису в області слабких полів, виміряні за температури 300 К.

З даних, зображених на рис. 4.14, можливо розрахувати площі петель гістерезису, які визначають коефіцієнт ПВП. На рис. 4.15 зображені результати таких розрахунків.

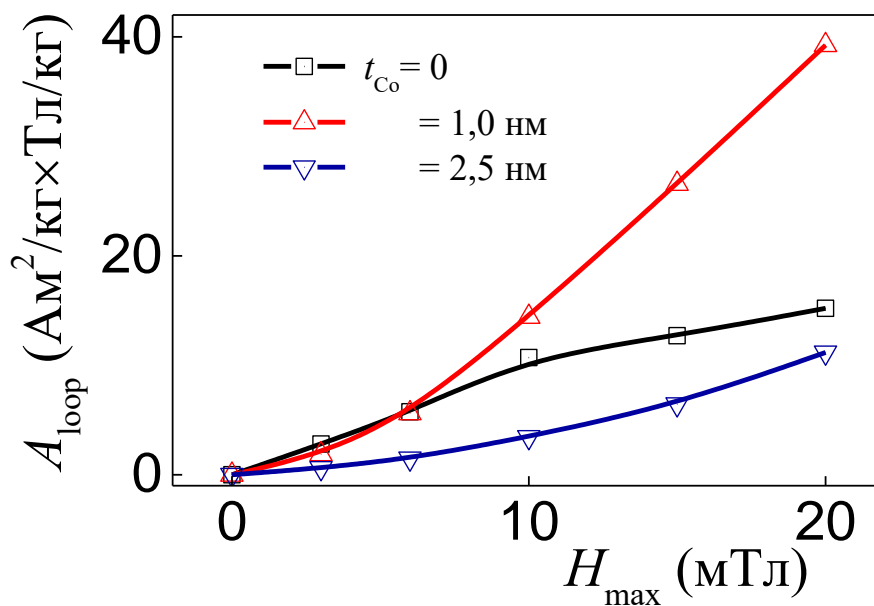


Рисунок 4.15 – Залежність площі петлі магнітного гістерезису від амплітуди поля розгортки за температури 300 К.

Виходячи з даних рис. 4.15, розрахункові значення ПВП можливо отримати таким чином:

$$\text{ПВП}_{\text{theor}} = \mu_0 f A_{\text{loop}} / \rho, \quad (4.11)$$

де $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ і ρ – густина матеріалу МНЧ[11], [72].

Іншим (традиційним) методом визначення ПВП є аналіз кривих нагріву магнітних нанокompatитів за умов дії змінного магнітного поля. Для отримання характеристик магнітного нагріву синтезованих МНЧ досліджувалась залежність виділення тепла від часу в полі з фіксованою амплітудою $H_{\text{max}} = 10$ мТл та частотою $f = 300$ кГц. Графіки залежності температури магнітної рідини (T_{fluid}) від часу перебування в зовнішньому полі для рідин на основі синтезованих МНЧ наведено на рис. 4.16.

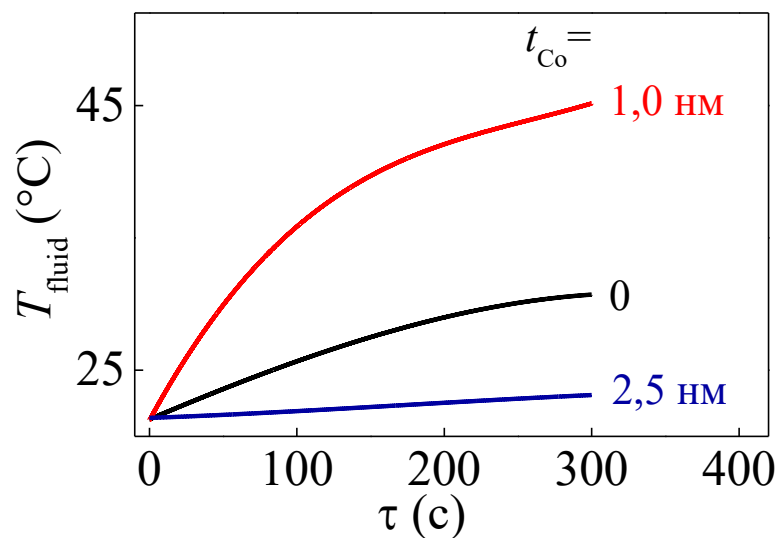


Рисунок 4.16 – Залежності температури рідини T_{fluid} від часу нагрівання τ для магнітних рідин на основі досліджуваних МНЧ $\text{Fe}_3\text{O}_4(t_{\text{shell}})$.

З даних на рис. 4.16 ПВП може бути розраховане за формулою

$$\text{ПВП}_{\text{exp}} = \frac{C_{\text{fluid}} \cdot m}{m_{\text{powder}}} \cdot \frac{dT_{\text{fluid}}}{d\tau}, \quad (4.12)$$

де dT_{fluid}/dt це нахил залежності T_{fluid} від τ в точці $\tau = 0$, C_{fluid} та m – теплоємність та маса магнітної рідини, та m_{powder} – це маса магнітного порошку.

На основі цих даних було визначено значення ПВП_{exp} та порівняно з даними, розрахованими з використанням петель магнітного гістерезису.

Як видно з рис. 4.17, додавання 1,0 нм оболонки CoFe_2O_4 до ядра Fe_3O_4 сильно підвищує ефективність нагріву отриманих магнітних наноструктур ядро/оболонка. Однак, з подальшим збільшенням товщини оболонки ПВП зменшується.

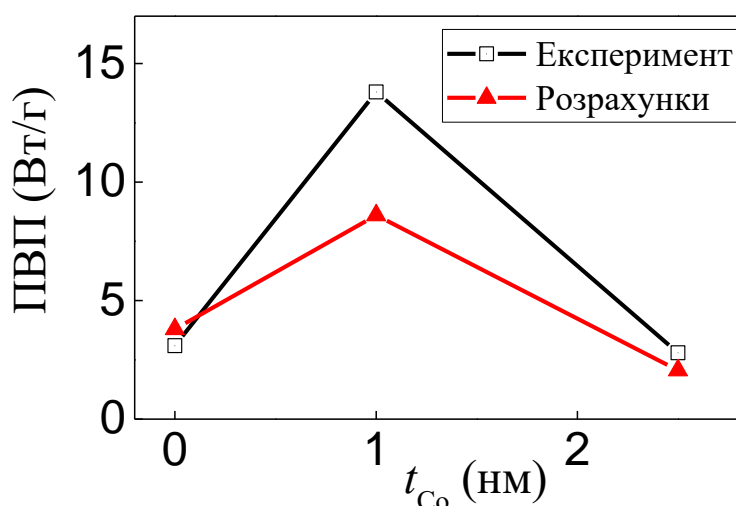


Рисунок 4.17 – Експериментально визначені (незафарбовані квадрати) та розраховані (зафарбовані трикутники) значення ПВП як функції товщини оболонки для МНЧ $\text{Fe}/\text{Co}(t_{\text{shell}})$.

Ключ до розуміння немонотонної зміни ПВП в залежності від товщини оболонки дає аналіз магнітних параметрів, дані про які наведено в попередньому підрозділі. Ми бачимо, що зі збільшенням товщини оболонки CoFe_2O_4 має місце така трансформація магнітних параметрів: намагніченість насичення зменшується (див. рис. 4.13), а коерцитивна сила збільшується (див. рис. 4.7 і 4.11). Із даних рис. 4.11 випливає, що за температури 300 К, коерцитивна сила для МНЧ з товщиною оболонки 1 нм

дорівнює ~ 25 мТл, а для МНЧ з товщиною оболонки 2,5 нм – ~ 75 мТл. При цьому поведінка наночастинок, непокритих оболонкою, близька до суперпарамагнітної ($H_c \rightarrow 0$).

Як результат, зразок з $t_{Co} = 0$ виявляє досить слабку ПВП, оскільки він є суперпарамагнітним. У той же час, зовсім інша причина лежить в основі ослабленої ПВП у зразку з $t_{Co} = 2,5$ нм: магнітного поля з амплітудою 10 мТл, яке використовується для калориметричних вимірювань, недостатньо для «розкриття» петлі гістерезису, оскільки коерцитивна сила для цього зразка є досить великою (~ 75 мТл).

У Розділі 3 було зазначено, що оскільки ПВП залежить не лише від параметрів наночастинок, але і від умов проведення експерименту (зокрема, від амплітуди і частоти ЗМП), порівняння наданих значень ПВП з результатами інших дослідницьких груп може бути утрудненим. Тому для порівняння ефективності нагріву, отриманої в різних експериментальних умовах, запропоновано використання параметра внутрішніх втрат потужності (ВВП) [32], [50], [72], що визначається, як

$$\text{ВВП} = \frac{\text{ПВП}}{f \cdot H_{\max}^2} \cdot \quad (4.13)$$

Вважається, що визначення ВВП за формулою (4.13) мінімізує залежність цього параметра від зовнішніх експериментальних умов і дозволяє пряме порівняння можливостей нагріву частинок незалежно від напруженості та частоти застосованого поля.

У нашому випадку ВВП дорівнює $0,74$ нГн·м²/кг для зразка з $t_{Co} = 1,0$ нм і менше для інших зразків. Типові значення ВВП, про які повідомляється в літературі, для різних шпінельних феритових МНЧ знаходяться в діапазоні від $0,5$ до 3 нГн·м²/кг [51], [52]. Отже, з аналізу наведених даних випливає, що використання архітектури ядро/оболонка може бути ефективним шляхом до оптимізації параметрів наночастинок феритів-шпінелей.

4.3 Висновки до розділу 4

1. Для ансамблів суперпарамагнітних наночастинок AFe_2O_4 ($A = Ni, Zn, Co$) виконано порівняння двох різних підходів для розрахунку функцій розподілу наночастинок за розмірами. На додаток до традиційного підходу, який полягає в отриманні таких функцій з даних просвічуючої електронної мікроскопії, запропоновано використовувати процедуру, яка ґрунтується на результатах аналізу магнітних характеристик. Показано, що результати, отримані в рамках обох підходів, можуть відрізнятися у випадку, коли частинки є магнітно неоднорідними. Зроблено висновок, що запропонований підхід є достатньо ефективним для аналізу ступеня неоднорідності магнітних параметрів ансамблю наночастинок та прогнозування його поведінки під дією електромагнітних полів.

2. Досліджено магнітні властивості двох типів композитних магнітних наночастинок з архітектурою ядро/оболонка з фіксованим діаметром ядра (біля 5 нм) і товщиною оболонки до 2,5 нм, а саме: $CoFe_2O_4/Fe_3O_4$ і $Fe_3O_4/CoFe_2O_4$. Показано, що для першого типу наночастинок коерцитивна сила зменшується з 1,38 до 0,193 Тл зі зміною товщини оболонки від 0 до 2,5 нм, а для другого – збільшується з 0,038 до 1 Тл. Варіації намагніченості насичення в обох типах зразків досягають 20 %. Таким чином, для даних зразків експериментально показано, що синтез композитних наночастинок ядро/оболонка, які включають в себе комбінацію магнітно-твердих і магнітно-м'яких матеріалів, дозволяє в широких межах варіювати магнітні параметри, зокрема коерцитивну силу і ефективну константу анізотропії.

3. Для обох типів композитних магнітних наночастинок, $CoFe_2O_4/Fe_3O_4$ і $Fe_3O_4/CoFe_2O_4$, вперше отримані кількісні дані щодо впливу товщини оболонки на величину ефективної константи анізотропії. Виходячи з простого підходу співіснуючих суперпарамагнітних і блокованих магнітних наночастинок, розраховано ефективні константи анізотропії і показано, що

нанесення CoFe_2O_4 оболонки товщиною 2,5 нм на наночастинки Fe_3O_4 призводить до майже трикратного збільшення ефективної константи анізотропії (з $1,8 \times 10^5$ до $5,3 \times 10^5$ Дж/м³), а нанесення Fe_3O_4 оболонки такої ж товщини на наночастинки CoFe_2O_4 – до майже п'ятикратного її зменшення (з $9,7 \times 10^5$ до $1,9 \times 10^5$ Дж/м³). Зроблено висновок, що використання архітектури ядро/оболонка є ефективним інструментом керування магнітними параметрами наночастинок, зокрема, коерцитивною силою і ефективною константою анізотропії.

4. Виходячи з аналізу результатів магнітних досліджень, показано, що покриття магнітних наночастинок оболонками призводить до двох одночасних ефектів: по-перше, воно змінює магнітні параметри в області межі розділу між ядром і оболонкою, а по-друге, частинки набувають комбінованих властивостей ядра і оболонки, але не простої їх суми. Перший ефект стає особливо помітним, коли параметри ядра та оболонки сильно відрізняються один від одного.

5. Для композитних наночастинок $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ з різною товщиною оболонки виконано дослідження енергетичних втрат за умов дії змінного магнітного поля. Для аналізу впливу товщини оболонки на параметри енергетичних втрат виконано порівняння двох підходів: визначення питомих втрат потужності із калориметричних вимірювань і їх розрахунок, виходячи з обчислень площі петлі гістерезису. Показано, що нанесення оболонки дозволяє керувати параметрами енергетичних втрат і може приводити до суттєвого збільшення питомих втрат потужності. Однак, у окремих випадках залежність питомих втрат потужності від товщини оболонки може мати немонотонний характер. Показано, що кількісна оцінка зміни магнітних параметрів зі зміною товщини оболонки дозволяє зрозуміти природу немонотонної поведінки параметрів енергетичних втрат. Таким чином відкривається шлях до оптимізації та адаптації параметрів композитних наночастинок на основі феритів-шпінелей для їх використання в різних технологічних і біомедичних галузях.

РОЗДІЛ 5

НАНОЧАСТИНКИ ФЕРИТІВ НАТРІЮ ЯК НОВІ ПЕРСПЕКТИВНІ ІНДУКТОРИ МАГНІТНОЇ ГІПЕРТЕРМІЇ

Наступним етапом у рамках роботи є пошук нових матеріалів, які потенційно можливо було б використовувати для МГТ, оскільки створення нових матеріалів може бути поштовхом для покращення процедури МГТ та її більш широкого запровадження.

Відомо, що при переході до наномасштабних розмірів магнітні властивості багатьох матеріалів можуть суттєво змінюватися. Так, антиферомагнетики, які мають нульову або нехтовно малу результуючу намагніченість та зазвичай не знаходять широкого практичного використання, при переході до наномасштабних розмірів можуть виявляти досить суттєву результуючу намагніченість [73]. Можливі причини появи результуючого магнітного моменту в нанорозмірних антиферомагнетиках схематично проілюстровані на рис. 5.1. Зрозуміло, що чим менші МНЧ, тим більшим стає вклад поверхні у формування властивостей наночастинок, а отже ці ефекти відіграють все більшу роль. У свою чергу це означає, що з'являється можливість керувати параметрами МНЧ та цілеспрямовано впливати на них. Так, останнім часом значна увага дослідників спрямована на дослідження лужних феритів $AFeO_2$ ($A = Li, Na, K$) [25], [73]–[76]. У об'ємному стані ці матеріали є неколінеарними антиферомагнетиками з нехтовно малою результуючою намагніченістю [73]. Однак, наночастинки $AFeO_2$, зокрема для випадку $A = Na$, виявляють відносно велику результуючу намагніченість [25], [74]. Оскільки до складу цієї сполуки входять лише хімічні елементи, які містяться в живих організмах, такі матеріали виявляють відмінну біосумісність. Отже, вони є перспективними матеріалами для різних біомедичних застосувань.

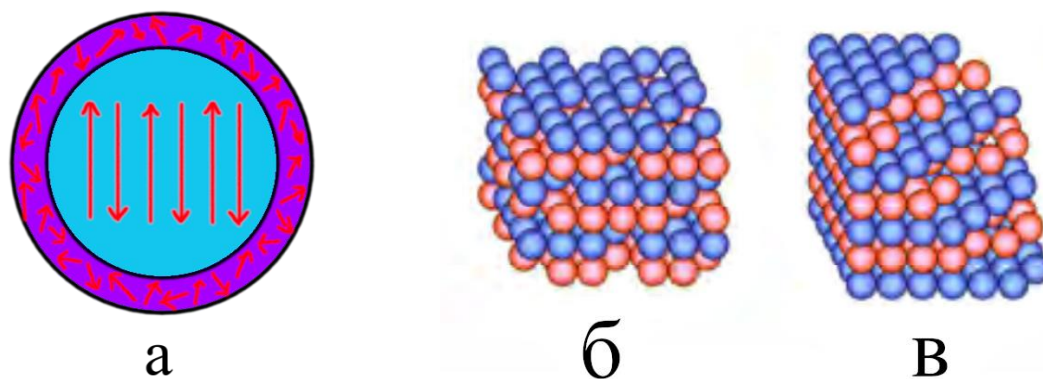


Рисунок 5.1. Схематичні зображення некомпенсованих спінів при переході матеріалів до наномасштабних розмірів: а – зображення наночастинки з антиферромагнітним ядром та невпорядкованою оболонкою, б – наявність дефектів у середині структури, в – дефекти на поверхні структури.

У межах цього розділу викладено результати магнітних і калориметричних досліджень ансамблю наночастинок NaFeO_2 з середнім розміром ~ 32 нм. Показано, що в області кімнатної температури наночастинки демонструють відносно велику намагніченість, яка є порівнянною з намагніченістю феритів-шпінелей. З'ясовано механізми енергетичних втрат за умов дії змінного магнітного поля. Показано, що магнітні наночастинки NaFeO_2 є перспективними для використання в медицині, зокрема в якості контрастних агентів у магнітній резонансній томографії або теплових індукторів у магнітній гіпертермії.

5.1 Ефекти довготривалої релаксації в наночастинках фериту натрію

Наночастинки фериту натрію були синтезовані золь-гель методом. Деталі процесу синтезу та характеристики наночастинок NaFeO_2 описані у Розділі 2 цієї роботи.

На рис 5.2 зображено фрагмент мікрофотографії МНЧ та діаграма їх розподілу за розмірами, з яких добре видно, що МНЧ не утворюють агломерації. Середній розмір наночастинок складає ~ 32 нм.

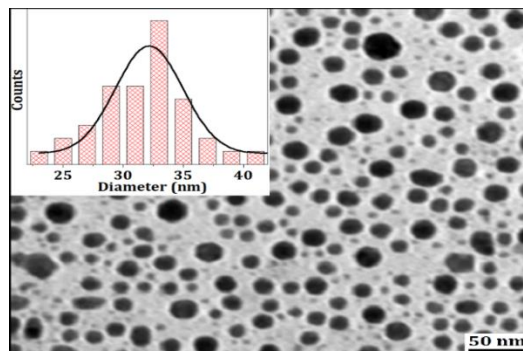


Рисунок 5.2 – Фрагмент мікрофотографії МНЧ NaFeO_2 . На вставці показана діаграма розподілу МНЧ за розмірами.

Елементний склад досліджуваного матеріалу було підтверджено енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією (рис 5.3).

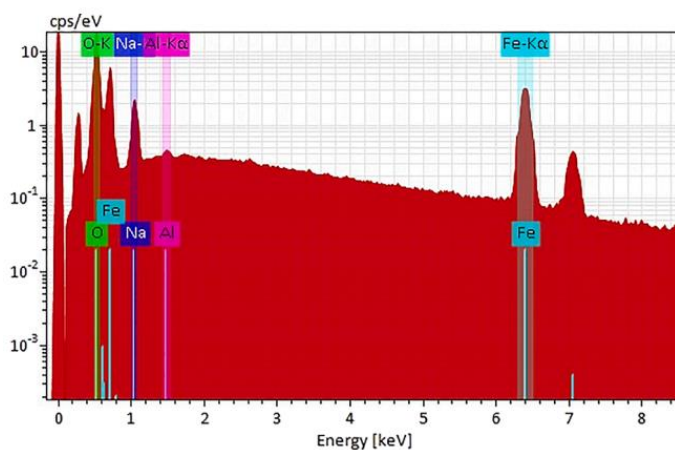


Рисунок 5.3 – Результати енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії.

Дослідження кристалічної структури та магнітних властивостей наночастинок NaFeO_2 , проведені відразу після їх виготовлення, а також після витримки зразків на повітрі протягом 10000 год ($\sim 1,1$ рік) показали, що з часом параметри наночастинок змінюються. Хоча в цій роботі головну

увагу буде приділено дослідженню наночастинок, які вже перейшли до стану рівноваги (тобто після тривалої витримки), дані щодо кристалографічних і магнітних параметрів, отриманих для зразків відразу після їх виготовлення, також варто навести для розуміння напрямів зміни цих параметрів у процесі довготривалої релаксації.

Рентгенограми зразків МНЧ NaFeO_2 відразу після їх виготовлення індексуються за індексами Міллера (011), (111), (120), (002), (201), (211), (112), (031), (131), (122), (212), (230), (311), (013), (320) і (321) і добре узгоджуються з гексагональною фазою орторомбічної кристалічної структури з просторовою групою $Pn21a$ (файл JCPDS № 76-0600) та відповідають $\beta\text{-NaFeO}_2$ (рис. 5.4). Жодних додаткових піків, пов'язаних з будь-якою іншою домішкою/фазою, не було виявлено на рентгенограмах.

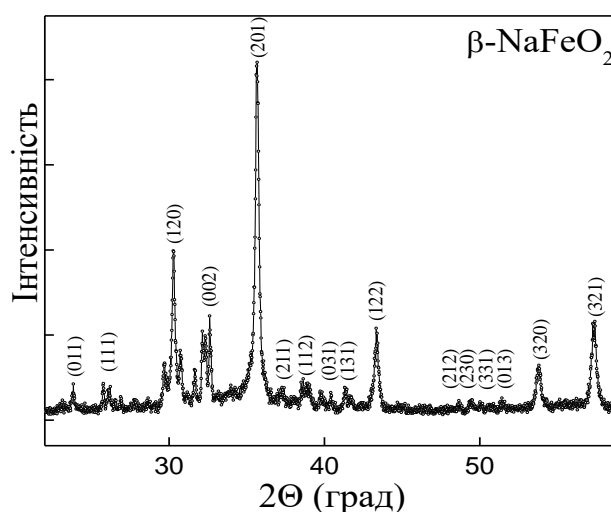


Рисунок 5.4 – Дифрактограма зразка NaFeO_2 відразу після його виготовлення.

Дифрактограма зістареного зразка NaFeO_2 (після витримки зразків на повітрі протягом 10000 год.) загалом відтворює дифракційний спектр Fe_3O_4 і добре індексується в кристалічній ґратці з $a = 0,8377(2)$ нм (рис. 5.5). Проте, дифракційна картина також містить ряд додаткових піків, заборонених для просторової групи $Fd3m$.

Відомо про існування кристалічної структури з примітивною ґраткою, близькою до ґратки типу шпінелі, в якій кристалізується одна з модифікацій оксиду Fe_2O_3 , а саме, – дефектно впорядкований $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Саме ця структура була взята за основу для моделювання можливого розміщення атомів натрію в ґратці оксиду, що досліджується.

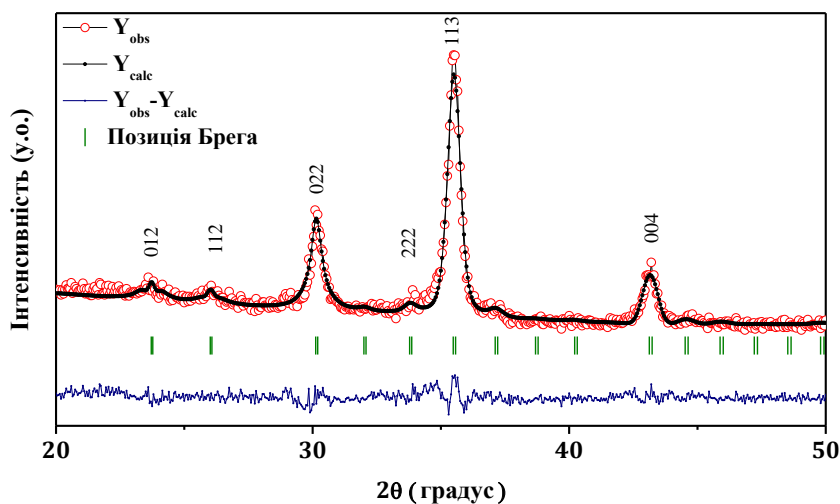


Рисунок 5.5 – Дифрактограма зістареного зразка NaFeO_2 .

Розглядаючи декілька можливих варіантів розташування атомів Na в ґратці передбачуваної $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (примітивної просторової групи $P4332$), можливо показати, що найкраще узгодження між експериментальною та розрахунковою інтенсивністю відображень спостерігається для моделі, в якій атоми натрію займають $4(b)$ вузли (рис. 5.6). Слід зазначити, що ці вузли лише частково зайнято атомами Fe в структурі $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

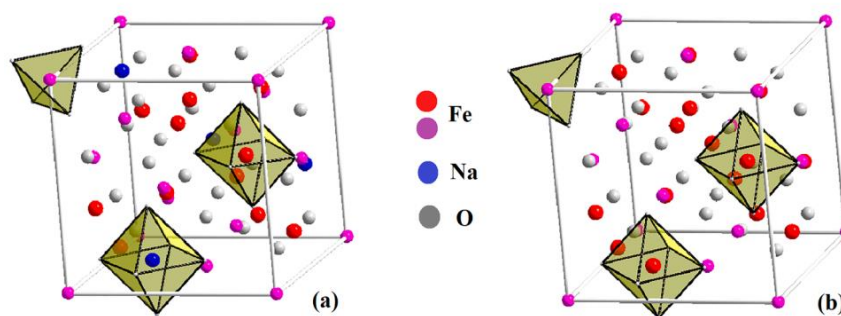


Рисунок 5.6 – Розташування атомів заліза, кисню та натрію в кристалічних структурах оксидів NaFeO_2 (а) і Fe_3O_4 (б), а також координаційні поліедри атомів заліза і натрію.

Кристалічна структура наночастинок під час старіння зазнає певних змін, включаючи збільшення параметра ґратки та середнього розміру блоків когерентного розсіювання, а також зменшення мікрODEформації кристалічної ґратки (Табл. 5.1).

Таблиця 5.1 – Вплив часу старіння на кристалографічні параметри наночастинок NaFeO_2 .

Час старіння (год)	Параметр ґратки a (нм)	Розмір блоків когер. розсіювання D (нм)	МікрODEформація кристалічної ґратки ϵ (%)
As-prepared	0.8344	13	0.60
10000	0.8377	31	0.41

Структурні зміни, що спостерігаються в процесі довготривалої релаксації зразків, впливають на магнітні характеристики зістареного зразка. А саме, петля гістерезису звужується зі старінням, водночас намагніченість насичення демонструє більш високі значення (рис. 5.7).

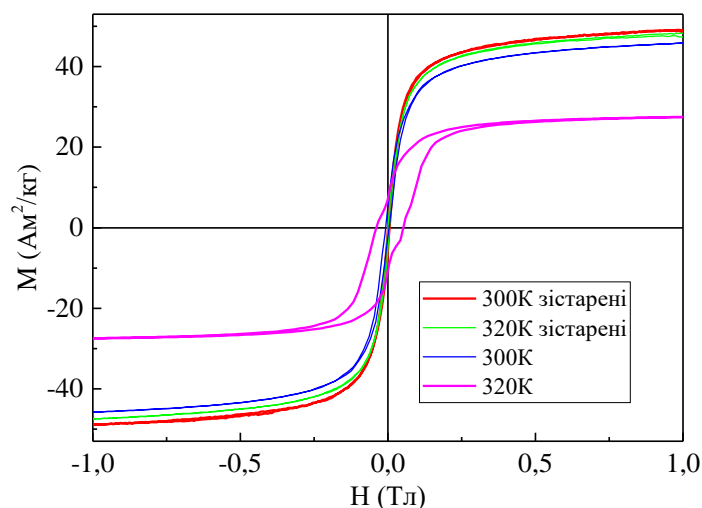


Рисунок 5.7 – Петлі магнітного гістерезису ($M-H$) за температур 300 та 320 К для наночастинок NaFeO_2 .

Таким чином, нанопорошок NaFeO_2 , отриманий відразу після виготовлення, знаходиться в метастабільному стані і після довготривалої витримки за кімнатної температури має тенденцію переходити в рівноважний стан. Енергія, що виділяється при знятті мікродеформації кристалічної ґратки, достатня для зміни структури кристалічної фази наночастинок. Еволюція параметрів кристалічної структури та магнітних особливостей вказує на процеси релаксації при старінні і призводить до сильної трансформації магнітних параметрів наночастинок, що робить зістарені наночастинок більш придатними для застосування магнітної гіпертермії.

Оскільки магнітні характеристики зістарених зразків залишаються практично незмінними за температур, характерних для магнітної гіпертермії (до 315–320 К), та перестають змінюватися з часом, надалі дослідження буде зосереджено саме на зістарених зразках.

5.2 Магнітні властивості ансамблів наночастинок NaFeO_2

Криві намагнічування наночастинок NaFeO_2 , отримані шляхом квазістатичних вимірювань в магнітних полях до 1 Тл, наведено на рис. 5.8. На залежностях $M(H)$ спостерігається насичення намагніченості в полях 0,2-0,3 Тл. Значення намагніченості насичення M_s зменшується з підвищенням температури.

Як видно з рис. 5.8, за низьких температур крива намагнічування має гістерезисний характер. Петлі гістерезису у збільшеному вигляді показані на вставці до рис. 5.8. Спостережуваний гістерезис є істотним за низьких температур і зменшується з підвищенням температури аж до повного зникнення за високих температур. Тут намагніченість порошку демонструє поведінку, близьку до суперпарамагнітної (див. криву за температури $T = 500$ К на вставці до рис. 5.8).

Зміна характеру намагніченості наночастинок з гістерезисного на суперпарамагнітний при нагріванні може вплинути на їх калориметричні параметри [11]. У області низьких температур можуть переважати енергетичні втрати типу Стонера-Вольфарта (гістерезисні втрати), тоді як у суперпарамагнітному стані наночастинок актуальними є втрати, що виникають внаслідок релаксації Нееля [11]. Як видно з рис. 5.8, для зразків, що досліджуються, в інтервалі температур 300–500 К заслуговують на увагу обидва ці механізми.

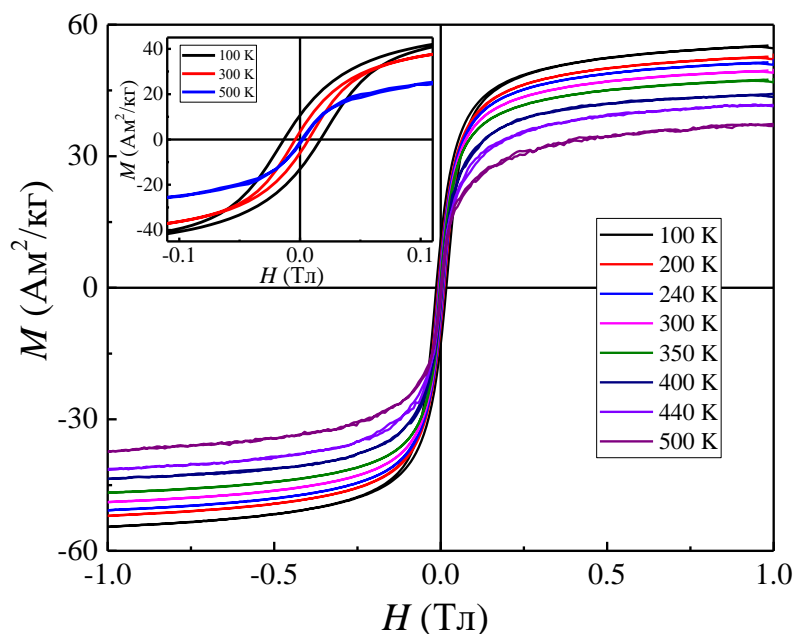


Рисунок 5.8 – Польові залежності намагніченості МНЧ NaFeO_2 ($T = 100 - 500$ К) при розгортці магнітного поля H в діапазоні 1 Тл. На вставці показана збільшена область гістерезисної поведінки.

Для прогнозування втрат енергії на перемагнічування необхідно враховувати вплив температури на намагніченість і коерцитивні властивості наночастинок. Обидва ці параметри зменшуються з підвищенням температури. А саме, спонтанна намагніченість особливо сильно зменшується поблизу точки Кюрі, тоді як коерцитивні властивості та перехід наночастинок у суперпарамагнітний стан визначаються температурою блокування. Тому варто звернути увагу на дослідження температурної поведінки магнітних параметрів наночастинок.

Температурна залежність намагніченості насичення, $M_s(T)$, порошку NaFeO_2 наведена на рис. 5.9. Відомо, що для магнітно впорядкованих матеріалів залежність $M_s(T)$ нижче температури Кюрі T_C описується степеневою функцією:

$$M_s(T) = \alpha(T_C - T)^\beta, \quad (5.1)$$

де α та β – параметри.

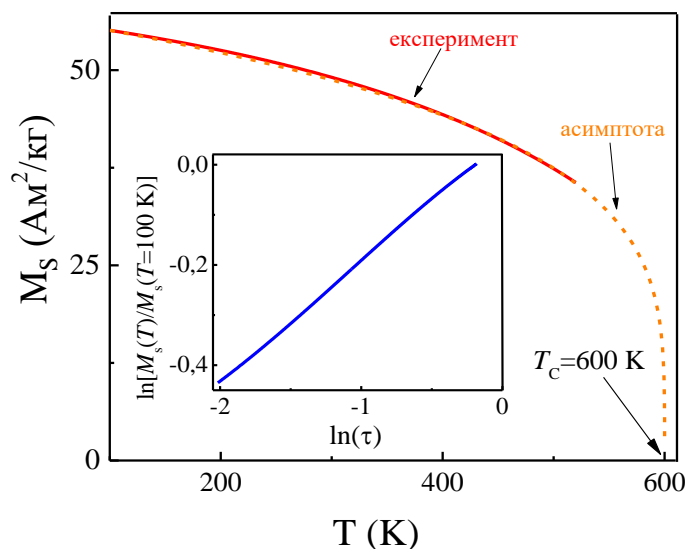


Рисунок 5.9 – Температурна залежність намагніченості насичення, $M_s(T)$, для наночастинок NaFeO_2 (суцільна червона лінія). Помаранчева пунктирна лінія вказує на її степеневу асимптоту. Синя суцільна лінія на вставці показує залежність логарифма нормованої намагніченості $\ln[M_s(T)/M_s(T = 100 \text{ K})]$ від $\ln(\tau)$, де $\tau = (T_C - T)/T_C$.

З експериментальних даних отримано, що T_C дорівнює 600 К, показник степеню β дорівнює 0,24, що добре узгоджується зі значенням критичного показника $\beta = 0,25$ для трикритичної моделі середнього поля[77].

Апроксимовані дані відповідно до формули (5.1) на рис. 5.9 позначено пунктиром і, як видно, повністю збігаються з суцільною кривою експериментальної залежності $M_s(T)$. Варто зазначити, що значення температури магнітного впорядкування NaFeO_2 згідно з різними джерелами складає біля 625 К [73].

Щоб додатково підтвердити коректність застосування формули (5.1), на вставці до рис. 5.9 показано залежність логарифма нормованої намагніченості $M_s(T)/M_s(T = 100 \text{ K})$ від нормованої температури $\ln(\tau)$, де $\tau = (T_C - T)/T_C$, причому $T_C = 600 \text{ K}$. Коли рівняння (1) виконується, повинна

існувати лінійна залежність між логарифмами, що і виконується для порошку, що досліджується.

Температурна залежність коерцитивної сили $H_c(T)$, отримана з вимірів $M(H)$, наведена на рис. 5.10. Коерцитивне поле H_c дорівнює 5,2 мТл за температури $T = 300$ К і зменшується з підвищенням температури. Таким чином, досліджувані наночастинки NaFeO_2 виявляють слабку коерцитивність за кімнатної температури.

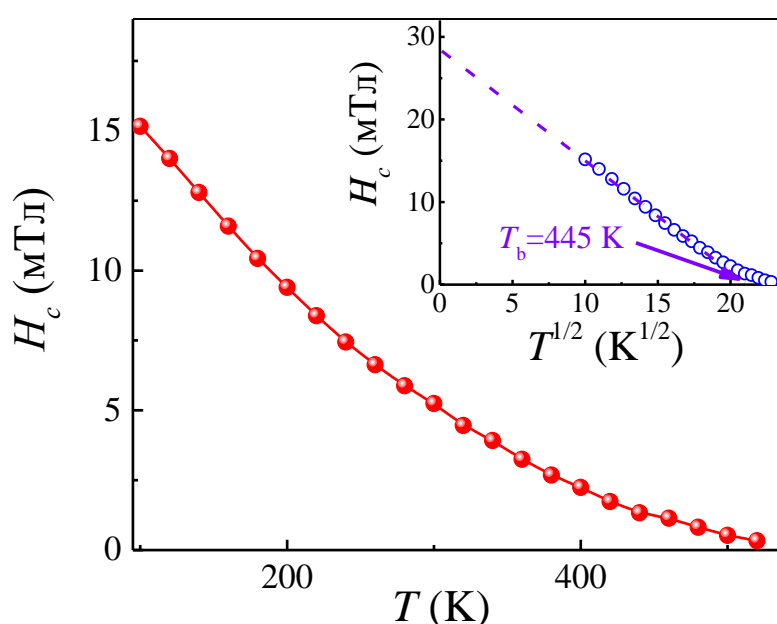


Рисунок 5.10 – Температурна залежність коерцитивної сили $H_c(T)$. На вставці показана коерцитивна сила H_c як функція $T^{1/2}$. Пунктиром на вставці позначено лінійна екстраполяція залежності $H_c(T^{1/2})$ до осі абсцис з температурою блокування $T_b = 445$ К.

Зі вставки на рис. 5.10 видно, що H_c пропорційна \sqrt{T} . Це дозволяє стверджувати, що поведінка коерцитивної сили частинок досліджуваного порошку задовольняє закону Брауна:

$$H_c(T) = H_c(T = 0) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_b}}\right), \quad (5.2)$$

де T_b – температура блокування.

Температуру блокування можливо знайти з асимптоти рівняння (5.2), якщо коерцитивна сила прагне до нуля, як це зроблено на вставці рис. 5.10. Ми отримуємо, що $T_b = 445$ К для порошку, що досліджується, і це значно вище кімнатної температури. Величина коерцитивної сили $H_c(T = 0 \text{ К}) \approx 29$ мТл. Таким чином, поведінка досліджуваних наночастинок NaFeO_2 є суперпарамагнітною за температур $T > T_b$, а за температур $T < T_b$ частинки перебувають у стані з блокованими магнітними моментами та мають ненульову коерцитивну силу. Тому можливо очікувати, що поблизу кімнатної температури (тобто за температур $T < T_b$) переважаючий механізм енергетичних втрат буде пов'язаний з гістерезисним перемагнічуванням наночастинок

5.3 Калориметричні дослідження рідин на основі наночастинок NaFeO_2

Досліджено часові залежності температури рідин $T_{\text{fluid}}(\tau)$ з різною концентрацією МНЧ в змінному магнітному полі з частотою $f = 300$ кГц і різними амплітудами. Виявлено, що їх поведінка якісно подібна. Типові криві $T_{\text{fluid}}(\tau)$ представлені на рис. 5.11 для рідини з концентрацією частинок 75 мг/мл. Для зручності температуру рідини вимірювали в градусах Цельсія.

Нагрівання практично не відбувається, коли амплітуда магнітного поля $H_0 \leq 6,5$ мТл, і в цьому випадку температура рідини відображає зміну кімнатної температури. Якщо $H_0 > 6,5$ мТл, то нагрівання рідини починається в момент увімкнення магнітного поля. Чим вища амплітуда

поля, тим швидше змінюється температура рідини. Однак, процес нагрівання з часом сповільнюється через теплообмін з повітрям, що призводить до температурного насичення в результаті температурної рівноваги. Під час насичення кількість тепла, отриманого рідиною через магнітні втрати, дорівнює кількості тепла, що розсіюється в навколишню атмосферу. Температуру теплового балансу при насиченні позначатимемо T_s .

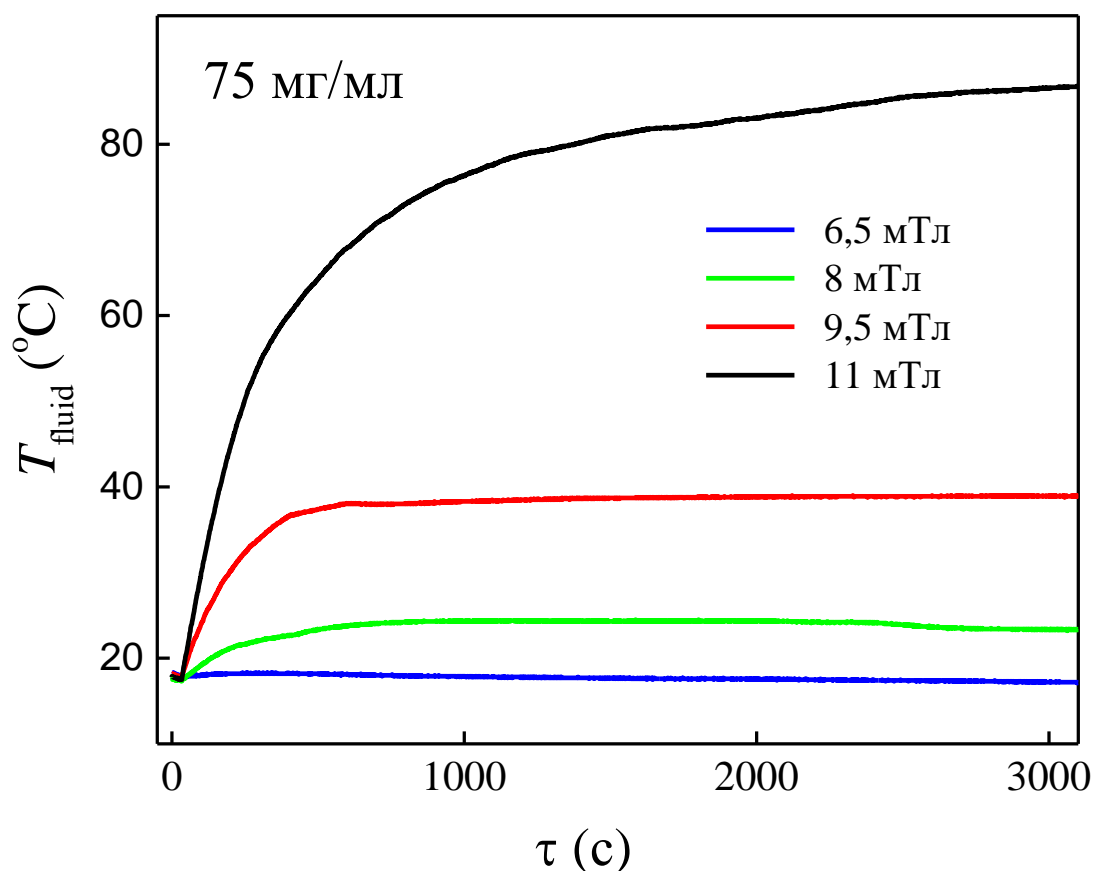


Рисунок 5.11 – Часова залежність $T_{\text{fluid}}(\tau)$ температури рідини при нагріві в ЗМП з частотою $f = 300$ кГц і з різною амплітудою H_0 .

Величина T_s залежить від амплітуди змінного магнітного поля H_0 . Залежність $T_s(H_0)$ наведена на рис. 5.12. Ця залежність є нелінійною, починається з порогового поля $H_{\text{cr}} = 6,5$ мТл і є функцією концентрації МНЧ у рідині.

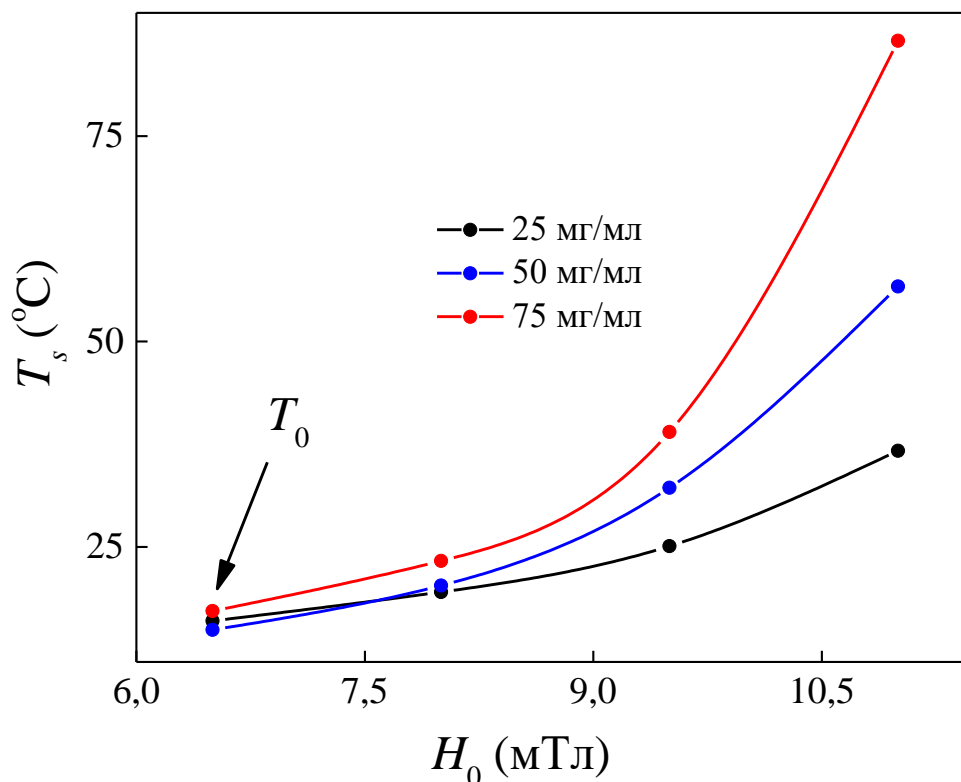


Рисунок 5.12 – Залежність температури насичення T_s від амплітуди змінного магнітного поля H_0 для рідин з різною концентрацією частинок.

T_0 – початкова температура рідин.

Процес виділення тепла в магнітних рідинах за рахунок перемагнічування магнітних наночастинок характеризується питомими втратами потужності (ПВП), величина яких пропорційна швидкості зміни температури рідини в початковий момент нагрівання (див. формулу (2.2)).

Залежність ПВП від амплітуди змінного поля H_0 представлена на рис. 5.13. Ця залежність виявилась подібною для всіх трьох рідин з різними концентраціями частинок. Це означає, що процес тепловиділення практично не залежить від концентрації магнітних наночастинок у рідині. Таким чином, можливо стверджувати, що магнітна взаємодія між МНЧ не впливає на процес тепловиділення.

Як видно з рис 5.13, залежність ПВП(H_0) має пороговий характер: параметр ПВП = 0, якщо $H_0 < H_{cr}$, і відмінний від нуля, якщо $H_0 > H_{cr}$, де H_{cr} – порогове поле. Пороговий характер залежності ПВП(H_0) зумовлений тим,

що в досліджуваних частках домінує гістерезисний механізм магнітних втрат. Лише коли амплітуда магнітного поля буде перевищувати коерцитивну силу ($H_c \approx 5,2$ мТл ($T = 300$ К); див. рис. 5.10), тоді нагрів стає ефективним.

Суцільна крива на рис. 5.13 показує поліноміальну апроксимацію залежності ПВП(H_0) у вигляді

$$\text{ПВП} = k_1(H_0 - H_{cr}) + k_2(H_0 - H_{cr})^3, \quad (5.4)$$

де k_1 і k_2 коефіцієнти пропорційності.

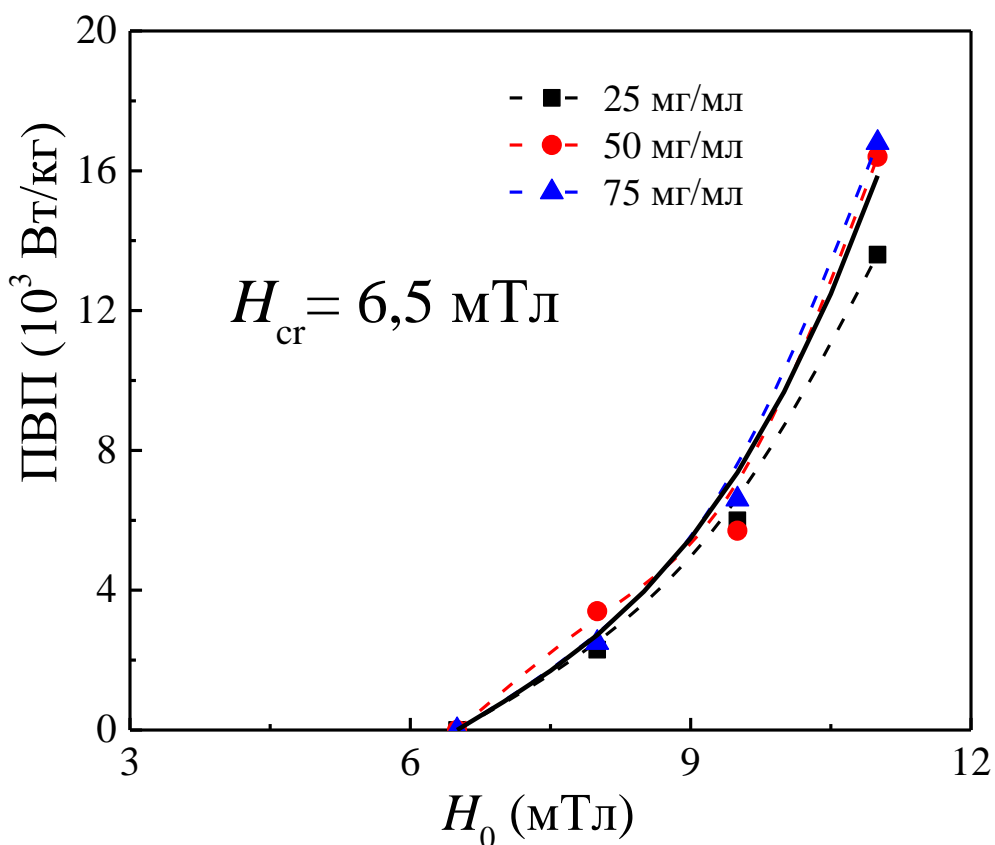


Рисунок 5.13 – Залежність ПВП від амплітуди ЗМП, H_0 , для рідин з різною концентрацією наночастинок. Суцільна лінія показує залежність ПВП(H_0), апроксимовану відповідно до формули (5.4).

Рисунок 5.13 разом із співвідношенням (5.4) демонструє пороговий та нелінійний характер залежності ПВП від амплітуди поля H_0 . Такий характер залежності зумовлений тим, що коли частинки перемагнічуються, зовнішнє поле має бути більшим за коерцитивне поле, яке блокує напрямки магнітних моментів частинок. Як і в попередньому Розділі, ми вважаємо, що величина ПВП пропорційна площі петель гістерезису в досліджуваних наночастинках, а нелінійність залежності ПВП(H_0) пов'язана з пороговим і нелінійним характером залежності площі петель гістерезису від магнітного поля.

Залежності ПВП від концентрації x магнітних частинок при різних амплітудах змінного поля H_0 представлені на рис. 5.14. Видно, що ці залежності майже паралельні осі абсцис, що узгоджується з тим фактом, що ПВП досліджуваних магнітних рідин не залежать від концентрації МНЧ. Тому ефектом розігріву за рахунок магнітної взаємодії між частинками можливо знехтувати.

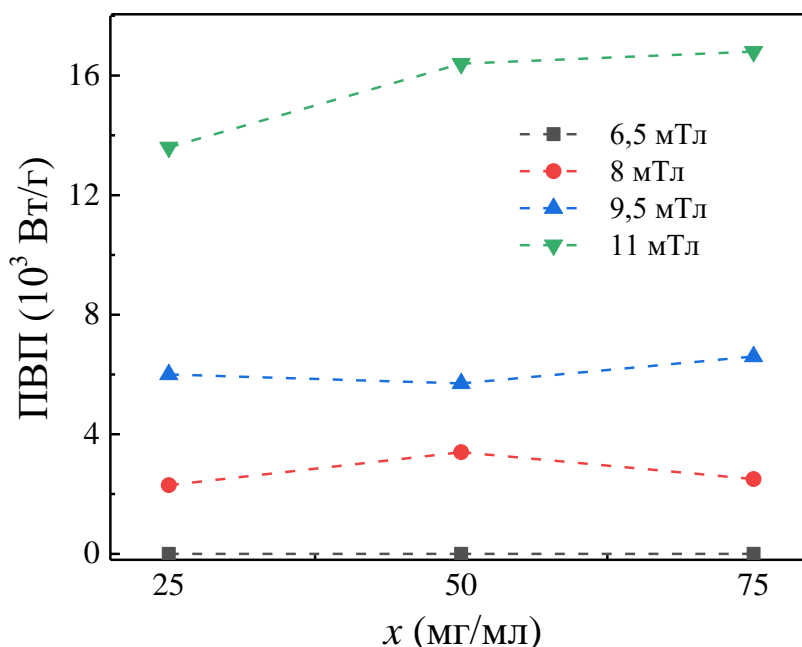


Рисунок 5.14 – Залежність ПВП від концентрації x магнітних частинок в рідині при різних амплітудах змінного поля H_0 .

5.4 Висновки до розділу 5

1. Нанопорошок NaFeO_2 , отриманий відразу після виготовлення, знаходиться в метастабільному стані і при довготривалій витримці за кімнатної температури має тенденцію переходити в рівноважний стан. Енергія, що виділяється при знятті мікродеформації кристалічної ґратки, достатня для зміни структури кристалічної фази наночастинок. Еволюція параметрів кристалічної структури та магнітних особливостей вказує на процеси релаксації при старінні і призводить до сильної трансформації магнітних параметрів наночастинок, що робить зістарені наночастинок більш придатними для прикладних застосувань.

2. Вперше експериментально показано, що ферити натрію NaFeO_2 , які є неколінеарними антиферромагнетиками в об'ємному стані, демонструють відносно велику результуючу намагніченість при переході до нанометрових масштабів (~ 32 нм). Так, результуюча намагніченість складає біля $53 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ в області кімнатної температури і є порівнянною з намагніченістю феритів-шпінелей. Визначено температуру Кюрі ($\sim 600 \text{ K}$) і температуру блокування ($\sim 445 \text{ K}$) для наночастинок NaFeO_2 , що досліджуються. Показано, що перемагнічування в області кімнатної температури має гістерезисний характер з коерцитивною силою біля $5,2 \text{ мТл}$.

3. Експериментально показано, що за умов дії змінного магнітного поля рідина на основі NaFeO_2 МНЧ починає ефективно нагріватись, якщо амплітуда ЗМП перевищує порогову величину, яка визначається значенням коерцитивної сили NaFeO_2 ($5,2 \text{ мТл}$).

4. Аналіз калориметричних даних показує, що ПВП має помірне значення у порівнянні з низкою інших наночастинок на основі оксидів заліза. У той же час, наші експерименти надають переконливі докази того, що отриманої ПВП достатньо для швидкого нагріву навіть рідин з низькою концентрацією МНЧ. Крім того, ПВП не залежить від концентрації МНЧ і

магнітні міжчастинкові взаємодії не впливають на виділення тепла через магнітні втрати. Ця особливість вказує шляхи для контролю параметрів магнітних рідин на основі NaFeO_2 для теплових застосувань.

5. Показано, що можливо досягти ефективного нагріву магнітних рідин на основі NaFeO_2 низькоамплітудним ЗМП шляхом гістерезисного перемагнічування наночастинок. Крім того, ефективність нагріву швидко зростає при подоланні амплітудного порогу.

ВИСНОВКИ

У процесі виконання дисертаційної роботи були з'ясовані закономірності трансформації статичних та динамічних магнітних параметрів наночастинок феритів-шпінелей та композитів на їх основі при зміні хімічного складу. За допомогою великого різномаїття експериментальних методик виконано деталізоване дослідження ансамблів магнітних наночастинок феритів-шпінелей $(\text{Ni,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$, композитів $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ та $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ з архітектурою ядро/оболонка та фериту натрію NaFeO_2 . На основі аналізу отриманих експериментальних даних та проведеного чисельного моделювання зформульовано можливі шляхи створення наноматеріалів з наперед оптимізованими магнітними характеристиками, які перспективні для біомедичних застосувань, таких як магнітна гіпертермія.

До узагальнених оригінальних результатів і висновків дисертації слід віднести наступні:

1. Вперше проведені систематичні дослідження магнітних і калориметричних властивостей нанопорошків нікель-цинкових феритів $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ в широкому діапазоні концентрацій $0 \leq x \leq 0,8$. Показано, що намагніченість насичення і температура Кюрі нанопорошків на 20-30 % нижчі за відповідні значення для об'ємних зразків, що свідчить про значну роль приповерхневих шарів у формуванні магнітних властивостей наноферитів. Продемонстровано, що немонотонний характер концентраційної залежності намагніченості є результатом комплексної трансформації обмінних взаємодій, спричиненої різним розміром та спіновим станом іонів Ni^{2+} і Zn^{2+} , у відповідності з висновками теорії Яфета-Кіттеля. Визначено концентраційну область, де магнітні параметри і теплові характеристики монотонно змінюються зі зміною вмісту цинку ($0,5 \leq x \leq 0,8$).

2. Експериментально показано, що дія змінного магнітного поля викликає ефективне нагрівання наночастинок за температур, нижчих за температуру Кюрі. Таким чином, точне керування температурою Кюрі наночастинок дозволяє контролювати максимальну температуру, яка досягається під час нагрівання змінним магнітним полем.

3. Досліджено магнітні властивості двох типів композитних магнітних наночастинок з архітектурою ядро/оболонка з фіксованим діаметром ядра (біля 5 нм) і товщиною оболонки до 2,5 нм, а саме: $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ і $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$. Показано, що для першого типу наночастинок коерцитивна сила зменшується з 1,38 до 0,193 Тл зі зміною товщини оболонки від 0 до 2,5 нм, а для другого – збільшується з 0,038 до 1 Тл. Варіації намагніченості насичення в обох типах зразків досягають 20 %. Таким чином, для даних зразків експериментально показано, що синтез композитних наночастинок ядро/оболонка, які включають в себе комбінацію магнітно-твердих і магнітно-м'яких матеріалів, дозволяє в широких межах варіювати магнітні параметри, зокрема коерцитивну силу і ефективну константу анізотропії.

4. Для обох типів композитних магнітних наночастинок, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ і $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, вперше отримані кількісні дані щодо впливу товщини оболонки на величину ефективної константи анізотропії. Виходячи з простого підходу співіснуючих суперпарамагнітних і блокованих магнітних наночастинок, розраховано ефективні константи анізотропії і показано, що нанесення CoFe_2O_4 оболонки товщиною 2,5 нм на наночастинки Fe_3O_4 призводить до майже трикратного збільшення ефективної константи анізотропії (з $1,8 \times 10^5$ до $5,3 \times 10^5$ Дж/м³), а нанесення Fe_3O_4 оболонки такої ж товщини на наночастинки CoFe_2O_4 – до майже п'ятикратного її зменшення (з $9,7 \times 10^5$ до $1,9 \times 10^5$ Дж/м³). Виходячи з аналізу результатів магнітних досліджень, показано, що покриття магнітних наночастинок оболонками призводить до двох одночасних ефектів: по-перше, воно змінює магнітні параметри в області межі розділу між ядром і оболонкою, а по-друге, частинки набувають комбінованих властивостей ядра і оболонки, але не

простої їх суми. Перший ефект стає особливо помітним, коли параметри ядра та оболонки сильно відрізняються один від одного.

5. Для композитних наночастинок $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ з різною товщиною оболонки виконано дослідження енергетичних втрат за умов дії змінного магнітного поля. Для аналізу впливу товщини оболонки на параметри енергетичних втрат виконано порівняння двох підходів: визначення питомих втрат потужності із калориметричних вимірювань і їх розрахунок, виходячи з обчислень площі петлі гістерезису. Показано, що нанесення оболонки дозволяє ефективно керувати параметрами енергетичних втрат і може приводити до суттєвого збільшення питомих втрат потужності. Однак, у окремих випадках залежність питомих втрат потужності від товщини оболонки може мати немонотонний характер.

6. Показано, що нанопорошок NaFeO_2 після виготовлення знаходиться в метастабільному стані, а при довготривалій витримці за кімнатної температури має тенденцію переходити в рівноважний стан. Енергія, що виділяється при знятті мікродеформації кристалічної ґратки, достатня для зміни структури кристалічної фази наночастинок. Зміна параметрів кристалічної структури та магнітних особливостей вказує на процеси релаксації при старінні і призводить до сильної трансформації магнітних параметрів наночастинок. Експериментально показано, що ферити натрію NaFeO_2 , які є неколінеарними антиферромагнетиками в об'ємному стані, демонструють відносно велику результуючу намагніченість при переході до нанометрових масштабів (~ 32 нм). Так, результуюча намагніченість складає біля $53 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ в області кімнатної температури і є порівнянною з намагніченістю феритів-шпінелей. Визначено температуру Кюрі ($\sim 600 \text{ K}$) і температуру блокування ($\sim 445 \text{ K}$) для наночастинок NaFeO_2 , що досліджуються. Показано, що перемагнічування в області кімнатної температури має гістерезисний характер з коерцитивною силою біля $5,2$ мТл.

7. Експериментально показано, що за умов дії змінного магнітного поля рідина на основі NaFeO_2 МНЧ починає ефективно нагріватись, якщо амплітуда ЗМП перевищує порогову величину, яка визначається значенням коерцитивної сили NaFeO_2 (5,2 мТл). Аналіз калориметричних даних показує, що ПВП має помірне значення у порівнянні з низкою інших наночастинок на основі оксидів заліза. У той же час, наші експерименти надають переконливі докази того, що отриманої ПВП достатньо для швидкого нагріву навіть рідин з низькою концентрацією МНЧ. Крім того, ПВП не залежить від концентрації МНЧ і магнітні міжчастинкові взаємодії не впливають на виділення тепла через магнітні втрати. Ця особливість вказує шляхи для контролю параметрів магнітних рідин на основі NaFeO_2 для теплових застосувань.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

- [1] “Nanoparticle Technology Handbook,” 2018, doi: 10.1016/C2017-0-01011-X.
- [2] M. Aliofkhazraei, “Handbook of nanoparticles,” *Handb. Nanoparticles*, pp. 1–1426, Sep. 2015, doi: 10.1007/978-3-319-15338-4/COVER.
- [3] N. D. Thorat *et al.*, “Physically stimulated nanotheranostics for next generation cancer therapy: Focus on magnetic and light stimulations,” *Appl. Phys. Rev.*, vol. 6, no. 4, Dec. 2019, doi: 10.1063/1.5049467/124291.
- [4] L. Mohammed, H. G. Gomaa, D. Ragab, and J. Zhu, “Magnetic nanoparticles for environmental and biomedical applications: A review,” *Particuology*, vol. 30, pp. 1–14, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.partic.2016.06.001.
- [5] M. Peiravi, H. Eslami, M. Ansari, and H. Zare-Zardini, “Magnetic hyperthermia: Potentials and limitations,” *J. Indian Chem. Soc.*, vol. 99, no. 1, p. 100269, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jics.2021.100269>.
- [6] H. Gavilán *et al.*, “Magnetic nanoparticles and clusters for magnetic hyperthermia: optimizing their heat performance and developing combinatorial therapies to tackle cancer,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 50, no. 20, pp. 11614–11667, 2021, doi: 10.1039/D1CS00427A.
- [7] O. Sedighi, A. Alaghmandfard, M. Montazerian, and F. Baino, “A critical review of bioceramics for magnetic hyperthermia,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 105, no. 3, pp. 1723–1747, Mar. 2022, doi: <https://doi.org/10.1111/jace.17861>.
- [8] R. E. Rosensweig, “Heating magnetic fluid with alternating magnetic field,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 252, pp. 370–374, 2002, doi: [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)00706-0](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00706-0).
- [9] A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Fähling, and Roland Felix, “Magnetic fluid hyperthermia (MFH): Cancer treatment with AC magnetic field induced excitation of biocompatible superparamagnetic nanoparticles,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 201, no. 1, pp. 413–419, 1999, doi: [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(99\)00088-8](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00088-8).
- [10] Z. Hedayatnasab, F. Abnisa, and W. M. A. W. Daud, “Review on magnetic nanoparticles for magnetic nanofluid hyperthermia application,” *Mater. Des.*, vol. 123, pp. 174–196, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.03.036>.
- [11] V. M. Kalita, A. I. Tovstolytkin, S. M. Ryabchenko, O. V. Yelenich, S. O. Solopan, and A. G. Belous, “Mechanisms of AC losses in magnetic fluids

- based on substituted manganites,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 27, pp. 18087–18097, Jul. 2015, doi: 10.1039/C5CP02822A.
- [12] O. Yelenich, S. Solopan, T. Kolodiaznyi, Y. Tykhonenko, A. Tovstolytkin, and A. Belous, “Magnetic Properties and AC Losses in AFe_2O_4 ($A = Mn, Co, Ni, Zn$) Nanoparticles Synthesized from Nonaqueous Solution,” *J. Chem.*, vol. 2015, p. 532198, 2015, doi: 10.1155/2015/532198.
- [13] Y. O. Tykhonenko-Polishchuk and A. I. Tovstolytkin, “On the critical size of the transition of a ferromagnet into a single-domain state,” *J. Nano-Electron. Phys.*, vol. 9, no. 2, 2017, doi: 10.21272/JNEP.9(2).02028.
- [14] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, “A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys,” *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A, Math. Phys. Sci.*, vol. 240, no. 826, pp. 599–642, May 1948, doi: 10.1098/RSTA.1948.0007.
- [15] S. Bedanta, A. Barman, W. Kleemann, O. Petravic, and T. Seki, “Magnetic Nanoparticles: A Subject for Both Fundamental Research and Applications,” *J. Nanomater.*, vol. 2013, p. 952540, 2013, doi: 10.1155/2013/952540.
- [16] R. Hergt and S. Dutz, “Magnetic particle hyperthermia—biophysical limitations of a visionary tumour therapy,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 311, no. 1, pp. 187–192, 2007, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.10.1156>.
- [17] P. J. A. Borm, L. Tran, and K. Donaldson, “The carcinogenic action of crystalline silica: A review of the evidence supporting secondary inflammation-driven genotoxicity as a principal mechanism,” <https://doi.org/10.3109/10408444.2011.576008>, vol. 41, no. 9, pp. 756–770, Oct. 2011, doi: 10.3109/10408444.2011.576008.
- [18] E. Blanco, H. Shen, and M. Ferrari, “Principles of nanoparticle design for overcoming biological barriers to drug delivery,” *Nat. Biotechnol.* 2015 339, vol. 33, no. 9, pp. 941–951, Sep. 2015, doi: 10.1038/nbt.3330.
- [19] M. SOLEYMANI and M. EDRISSI, “Heating ability and biocompatibility study of silica-coated magnetic nanoparticles as heating mediators for magnetic hyperthermia and magnetically triggered drug delivery systems,” *Bull. Mater. Sci.*, vol. 38, no. 6, pp. 1633–1638, 2015, doi: 10.1007/s12034-015-0976-y.
- [20] M. Soleymani and M. Edrissi, “Synthesis of Bilayer Surfactant-Coated Magnetic Nanoparticles for Application in Magnetic Fluid Hyperthermia,” *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 37, no. 5, pp. 693–698, May 2016, doi: 10.1080/01932691.2015.1056531.
- [21] E. M. MODAN and A. G. PLĂIAȘU, “Advantages and Disadvantages of Chemical Methods in the Elaboration of Nanomaterials,” *Ann. “Dunarea*

- Jos” Univ. Galati. Fascicle IX, Metall. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 1, pp. 53–60, Mar. 2020, doi: 10.35219/MMS.2020.1.08.
- [22] S. Chikazumi and C. D. Graham, *Physics of Ferromagnetism 2e*, no. 94. Oxford University Press on Demand, 2009.
- [23] I. Sharifi, H. Shokrollahi, and S. Amiri, “Ferrite-based magnetic nanofluids used in hyperthermia applications,” *J. Magn. Mater.*, vol. 324, no. 6, pp. 903–915, Mar. 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.10.017>.
- [24] O. V. Yelenich, S. O. Solopan, J. M. Greneche, and A. G. Belous, “Synthesis and properties MFe₂O₄ (M = Fe, Co) nanoparticles and core–shell structures,” *Solid State Sci.*, vol. 46, pp. 19–26, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2015.05.011.
- [25] S. Singh, A. K. Tangra, and G. S. Lotey, “Optical and Luminescence Properties of β -NaFeO₂ Nanoparticles,” *Electron. Mater. Lett.*, vol. 14, no. 5, pp. 594–598, Sep. 2018, doi: 10.1007/S13391-018-0067-5/METRICS.
- [26] P. Sharma, G. S. Lotey, S. Singh, and N. K. Verma, “Solution-combustion: the versatile route to synthesize silver nanoparticles,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 13, no. 6, pp. 2553–2561, 2011, doi: 10.1007/s11051-010-0148-3.
- [27] D. Wyrzykowski, E. Hebanowska, G. Nowak-Wicz, M. Makowski, and L. Chmurzyński, “Thermal behaviour of citric acid and isomeric aconitic acids,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 104, no. 2, pp. 731–735, 2011, doi: 10.1007/s10973-010-1015-2.
- [28] A. Khorsand Zak, W. H. Abd. Majid, M. E. Abrishami, and R. Yousefi, “X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods,” *Solid State Sci.*, vol. 13, no. 1, pp. 251–256, Jan. 2011, doi: 10.1016/J.SOLIDSTATESCIENCES.2010.11.024.
- [29] V. Pecharsky and P. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, no. v. 1. Springer US, 2003.
- [30] D. Peddis, F. Orrù, A. Ardu, C. Cannas, A. Musinu, and G. Piccaluga, “Interparticle Interactions and Magnetic Anisotropy in Cobalt Ferrite Nanoparticles: Influence of Molecular Coating,” *Chem. Mater.*, vol. 24, no. 6, pp. 1062–1071, Mar. 2012, doi: 10.1021/cm203280y.
- [31] M. Veverka *et al.*, “Magnetic heating by silica-coated Co–Zn ferrite particles,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 6, p. 065503, Feb. 2014, doi: 10.1088/0022-3727/47/6/065503.
- [32] R. R. Wildeboer, P. Southern, and Q. A. Pankhurst, “On the reliable measurement of specific absorption rates and intrinsic loss parameters in magnetic hyperthermia materials,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 49, p. 495003, Nov. 2014, doi: 10.1088/0022-3727/47/49/495003.
- [33] K. F. Chu and D. E. Dupuy, “Thermal ablation of tumours: biological

- mechanisms and advances in therapy,” *Nat. Rev. Cancer* 2014 143, vol. 14, no. 3, pp. 199–208, Feb. 2014, doi: 10.1038/nrc3672.
- [34] H. Saito *et al.*, “Self-regulating hyperthermia induced using thermosensitive ferromagnetic material with a low Curie temperature,” *Cancer Sci.*, vol. 99, no. 4, pp. 805–809, Apr. 2008, doi: 10.1111/J.1349-7006.2008.00726.X.
- [35] K. L. McNerny, Y. Kim, D. E. Laughlin, and M. E. McHenry, “Chemical synthesis of monodisperse γ -Fe–Ni magnetic nanoparticles with tunable Curie temperatures for self-regulated hyperthermia,” *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 9, p. 09A312, 2010, doi: 10.1063/1.3348738.
- [36] J. H. Lee *et al.*, “Artificially engineered magnetic nanoparticles for ultra-sensitive molecular imaging,” *Nat. Med.* 2006 131, vol. 13, no. 1, pp. 95–99, Dec. 2006, doi: 10.1038/nm1467.
- [37] C. N. Chinnasamy *et al.*, “Mixed spinel structure in nanocrystalline NiFe₂O₄,” *Phys. Rev. B*, vol. 63, no. 18, p. 184108, Apr. 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.63.184108.
- [38] O. V Yelenich, S. O. Solopan, T. V Kolodiazhnyi, V. V Dzyublyuk, A. I. Tovstolytkin, and A. G. Belous, “Magnetic properties and high heating efficiency of ZnFe₂O₄ nanoparticles,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 146, no. 1, pp. 129–135, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.03.010>.
- [39] B. T. Naughton and D. R. Clarke, “Lattice Expansion and Saturation Magnetization of Nickel–Zinc Ferrite Nanoparticles Prepared by Aqueous Precipitation,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, no. 11, pp. 3541–3546, Nov. 2007, doi: 10.1111/J.1551-2916.2007.01980.X.
- [40] A. T. Brünger, “Free R value: a novel statistical quantity for assessing the accuracy of crystal structures,” *Nature*, vol. 355, no. 6359, pp. 472–475, 1992, doi: 10.1038/355472a0.
- [41] B. Zhou *et al.*, “Effect of SiO₂ coating on the magnetic properties of Ni–Zn ferrite,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 405, no. 1, pp. 374–378, Jan. 2010, doi: 10.1016/J.PHYSB.2009.08.087.
- [42] M. George, A. Mary John, S. S. Nair, P. A. Joy, and M. R. Anantharaman, “Finite size effects on the structural and magnetic properties of sol–gel synthesized NiFe₂O₄ powders,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 302, no. 1, pp. 190–195, Jul. 2006, doi: 10.1016/J.JMMM.2005.08.029.
- [43] P. Gao *et al.*, “Structural and magnetic properties of Ni_{1-x}Zn_xFe₂O₄ (x=0, 0.5 and 1) nanopowders prepared by sol–gel method,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 348, pp. 44–50, Dec. 2013, doi: 10.1016/J.JMMM.2013.07.060.
- [44] R. Arulmurugan, B. Jeyadevan, G. Vaidyanathan, and S. Sendhilnathan,

- “Effect of zinc substitution on Co–Zn and Mn–Zn ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 288, pp. 470–477, Mar. 2005, doi: 10.1016/J.JMMM.2004.09.138.
- [45] C. Srinivas, B. V. Tirupanyam, A. Satish, V. Seshubai, D. L. Sastry, and O. F. Caltun, “Effect of Ni²⁺ substitution on structural and magnetic properties of Ni–Zn ferrite nanoparticles,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 382, pp. 15–19, May 2015, doi: 10.1016/J.JMMM.2015.01.008.
- [46] A. H. Morr and K. Haneda, “Magnetic structure of small NiFe₂O₄ particles,” *J. Appl. Phys.*, vol. 52, no. 3, pp. 2496–2498, Mar. 1981, doi: 10.1063/1.328979.
- [47] N. Daffé *et al.*, “Magnetic anisotropies and cationic distribution in CoFe₂O₄ nanoparticles prepared by co-precipitation route: Influence of particle size and stoichiometry,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 460, pp. 243–252, Aug. 2018, doi: 10.1016/J.JMMM.2018.03.041.
- [48] N. S. S. Murthy, M. G. Natera, S. I. Youssef, R. J. Begum, and C. M. Srivastava, “Yafet-Kittel Angles in Zinc-Nickel Ferrites,” *Phys. Rev.*, vol. 181, no. 2, p. 969, May 1969, doi: 10.1103/PhysRev.181.969.
- [49] K. F. Niessen, “Curie temperature of nickel-zinc ferrites as a function of the nickel-zinc ratio,” *Physica*, vol. 17, no. 11–12, pp. 1033–1049, Nov. 1951, doi: 10.1016/0031-8914(51)90011-0.
- [50] P. de la Presa *et al.*, “Study of Heating Efficiency as a Function of Concentration, Size, and Applied Field in γ -Fe₂O₃ Nanoparticles,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 48, pp. 25602–25610, Dec. 2012, doi: 10.1021/jp310771p.
- [51] A. Hervault and N. T. K. Thanh, “Magnetic nanoparticle-based therapeutic agents for thermo-chemotherapy treatment of cancer,” *Nanoscale*, vol. 6, no. 20, pp. 11553–11573, 2014, doi: 10.1039/C4NR03482A.
- [52] Z. Shaterabadi, G. Nabiyouni, and M. Soleymani, “Physics responsible for heating efficiency and self-controlled temperature rise of magnetic nanoparticles in magnetic hyperthermia therapy,” *Prog. Biophys. Mol. Biol.*, vol. 133, pp. 9–19, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.pbiomolbio.2017.10.001>.
- [53] J. Waters, A. Berger, D. Kramer, H. Fangohr, and O. Hovorka, “Identification of Curie temperature distributions in magnetic particulate systems,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 35, p. 35LT01, Aug. 2017, doi: 10.1088/1361-6463/aa7e38.
- [54] A. Berger *et al.*, “Critical exponents of inhomogeneous ferromagnets,” *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 10, pp. 8393–8395, 2002, doi: 10.1063/1.1456441.
- [55] O. V. V Yelenich, S. O. O. Solopan, T. V. V Kolodiaznyi, V. V. V

- Dzyublyuk, A. I. I. Tovstolytkin, and A. G. G. Belous, "Superparamagnetic behavior and AC-losses in NiFe₂O₄ nanoparticles," *Solid State Sci.*, vol. 20, pp. 115–119, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2013.03.013>.
- [56] S. Bedanta and W. Kleemann, "Supermagnetism," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 1, p. 13001, Dec. 2008, doi: [10.1088/0022-3727/42/1/013001](https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/1/013001).
- [57] J.-C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil, and R. Massart, "Magnetic colloidal properties of ionic ferrofluids," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 62, no. 1, pp. 36–46, 1986, doi: [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(86\)90731-6](https://doi.org/10.1016/0304-8853(86)90731-6).
- [58] J. C. Bacri, R. Perzynski, and D. Salin, "Magnetic and thermal behaviour of γ -Fe₂O₃ fine grains," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 71, no. 3, pp. 246–254, 1988, doi: [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(88\)90002-9](https://doi.org/10.1016/0304-8853(88)90002-9).
- [59] O. Jarjayes, P. H. Fries, and G. Bidan, "Magnetic properties of fine maghemite particles in an electroconducting polymer matrix," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 137, no. 1, pp. 205–218, 1994, doi: [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(94\)90207-0](https://doi.org/10.1016/0304-8853(94)90207-0).
- [60] K. O'Grady and A. Bradbury, "Particle size analysis in ferrofluids," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 39, no. 1, pp. 91–94, 1983, doi: [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(83\)90407-9](https://doi.org/10.1016/0304-8853(83)90407-9).
- [61] E. F. Ferrari, F. C. S. da Silva, and M. Knobel, "Influence of the distribution of magnetic moments on the magnetization and magnetoresistance in granular alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 56, no. 10, pp. 6086–6093, Sep. 1997, doi: [10.1103/PhysRevB.56.6086](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.6086).
- [62] V. M. Kalita *et al.*, "Magnetic properties of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ nanopowders," *Low Temp. Phys.*, vol. 34, no. 6, pp. 436–445, 2008, doi: [10.1063/1.2920124](https://doi.org/10.1063/1.2920124).
- [63] H. Das *et al.*, "Influence of crystallite size on the magnetic and heat generation properties of La_{0.77}Sr_{0.23}MnO₃ nanoparticles for hyperthermia applications," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 112, pp. 179–184, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.09.030>.
- [64] S. Noh *et al.*, "Nanoscale Magnetism Control via Surface and Exchange Anisotropy for Optimized Ferrimagnetic Hysteresis," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 7, pp. 3716–3721, Jul. 2012, doi: [10.1021/nl301499u](https://doi.org/10.1021/nl301499u).
- [65] P. Žvátora *et al.*, "Influence of surface and finite size effects on the structural and magnetic properties of nanocrystalline lanthanum strontium perovskite manganites," *J. Solid State Chem.*, vol. 204, pp. 373–379, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.06.006>.
- [66] W. Qin, X. Li, Y. Xie, and Z. Zhang, "Reentrant paramagnetism induced by drastic reduction of magnetic couplings at surfaces of superparamagnetic

- nanoparticles,” *Phys. Rev. B*, vol. 90, no. 22, p. 224416, Dec. 2014, doi: 10.1103/PhysRevB.90.224416.
- [67] G. W. Leung, M. E. Vickers, R. Yu, and M. G. Blamire, “Epitaxial growth of Fe₃O₄ (1 1 1) on SrTiO₃ (0 0 1) substrates,” *J. Cryst. Growth*, vol. 310, no. 24, pp. 5282–5286, Dec. 2008, doi: 10.1016/J.JCRYSGRO.2008.07.126.
- [68] Q. Zhang *et al.*, “Model Driven Optimization of Magnetic Anisotropy of Exchange-Coupled Core-Shell Ferrite Nanoparticles for Maximal Hysteretic Loss,” *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 21, pp. 7380–7387, 2015, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b03261.
- [69] C. ANTONIAK and M. FARLE, “MAGNETISM AT THE NANOSCALE: THE CASE OF $\langle \text{FePt} \rangle$,” *Mod. Phys. Lett. B*, vol. 21, no. 18, pp. 1111–1131, 2007, doi: 10.1142/S0217984907013821.
- [70] O. Yelenich, S. Solopan, T. Kolodiazhnyi, Y. Tykhonenko, A. Tovstolytkin, and A. Belous, “Magnetic properties and AC losses in AFe₂O₄ (A = Mn, Co, Ni, Zn) nanoparticles synthesized from nonaqueous solution,” *J. Chem.*, vol. 2015, 2015, doi: 10.1155/2015/532198.
- [71] K. Maaz, A. Mumtaz, S. K. Hasanain, and M. F. Bertino, “Temperature dependent coercivity and magnetization of nickel ferrite nanoparticles,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 322, no. 15, pp. 2199–2202, Aug. 2010, doi: 10.1016/J.JMMM.2010.02.010.
- [72] U. M. Engelmann, C. Shasha, E. Teeman, I. Slabu, and K. M. Krishnan, “Predicting size-dependent heating efficiency of magnetic nanoparticles from experiment and stochastic Néel-Brown Langevin simulation,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 471, pp. 450–456, Feb. 2019, doi: 10.1016/J.JMMM.2018.09.041.
- [73] H. Watanabe and M. Fukase, “Weak Ferromagnetism in β -NaFeO₂,” *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 16, no. 6, pp. 1181–1184, Jun. 1961, doi: 10.1143/JPSJ.16.1181.
- [74] D. W. COLLINS and L. N. MULAY, “Precipitation and Magnetic Behavior of Beta NaFeO₂ in Glasses Along the Na₂SiO₃-Fe₂O₃ Join,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 54, no. 2, pp. 69–72, Feb. 1971, doi: 10.1111/J.1151-2916.1971.TB12221.X.
- [75] A. K. Tangra and G. S. Lotey, “Synthesis and investigation of structural, optical, magnetic, and biocompatibility properties of nanoferrites AFeO₂,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 27, pp. 103–116, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2021.04.011>.
- [76] S. Singh, J. Kaur, A. Tovstolytkin, and G. Singh, “Superparamagnetic β -NaFeO₂: A novel, efficient and biocompatible nanoparticles for treatment of cancer by nanohyperthermia,” *Mater. Res. Express*, vol. 6, no. 8, p.

0850a6, 2019, doi: 10.1088/2053-1591/ab243e.

- [77] N. Ameer, M. Triki, E. Dhahri, and E. K. Hlil, "Correlation between critical behavior and magnetocaloric effect for $\text{La}_{0.8-x}\text{Na}_{0.2-x}\text{MnO}_3$ ($x=0$ and 0.1) compounds," *Solid State Commun.*, vol. 292, pp. 40–49, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2019.01.020>.

ДОДАТОК А. Список публікацій за темою дисертації**Статті у фахових наукових журналах:**

1) **Заморський В.О.**, Солопан С.О., Білоус А.Г., Товстолиткін О.І. / Особливості дисперсії розмірних і магнітних параметрів у наночастинках феритів-шпінелей // *Металофізика та новітні технології*. – 2022. – Т. 44. №1 – С. 1-8. (Q3, Scopus)

2) Nakonechna O.I., Tangra Ankush Kumar, Singh Sarbjit, Bodnaruk A.V., **Zamorskyi V.O.**, Lotey Gurmeet Singh, Belyavina N.N., Sharay I.V., Tovstolytkin A.I. / Aging effects in NaFeO₂ nanoparticles: transformation of crystal structure and magnetic properties // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2021. – V. 540. – A. 168452. (Q2, Scopus)

3) **Заморський В.О.**, Литвиненко Я.М., Погорілий А.М., Товстолиткін О.І., Солопан С.О., Білоус А.Г. Магнітні властивості композитних наночастинок Fe₃O₄/CoFe₂O₄ з архітектурою ядро/ оболонка // *Український фізичний журнал* – 2020. – Т. 65, № 10. – С. 898–904. (Q3, Scopus)

4) Tovstolytkin A.I., Kulyk M.M., Kalita V.M., Ryabchenko S.M., **Zamorskyi V.O.**, Fedorchuk O.P., Solopan S.O., Belous A.G. / Nickel-zinc spinel nanoferrites: Magnetic characterization and prospects of the use in self-controlled magnetic hyperthermia // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2019. – V. 473. – P. 422-427. (Q2, Scopus)

5) Solopan S.O., Nedelko N., Lewińska S., Ślawska-Waniewska A., **Zamorskyi V.O.**, Tovstolytkin A.I., Belous A.G. Core/shell architecture as an efficient tool to tune DC magnetic parameters and AC losses in spinel ferrite nanoparticles // *Journal of Alloys and Compounds* – 2019. – V. 788. – P. 1203-1210. (Q1, Scopus)

6) Polishchuk D., Nedelko N., Solopan S., Ślawska-Waniewska A., **Zamorskyi V.**, Tovstolytkin A. / Profound Interfacial Effects in $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ Core/shell Nanoparticles // *Nanoscale Research Letters*. – 2018. – V. 13. – P. 67-77. (Q2, Scopus)

Публікації, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1) Solopan S.O., Nedelko N., Lewinska S., Slawska-Waniewska A., **Zamorskyi V.O.**, Tovstolytkin A.I., Belous A.G. Core/shell architecture as an efficient tool to tune DC magnetic parameters and AC losses in spinel ferrite nanoparticles // Abstract book of International Conference “Nanotechnology and Nanomaterials”, Kyiv, 27–30 August 2018, p. 389.

2) Tovstolytkin A.I., Nedelko N., **Zamorskyi V.O.**, Solopan S.O., Krzyzewski A., Slawska-Waniewska A., Belous A.G. Low-field magnetization and effective anisotropy of core-shell ferrite nanoparticles // Abstract book of the International research and practice conference: “Nanotechnology and nanomaterials”, 23–26 August 2017, Chernivtsi, Ukraine, p. 327.

3) Tovstolytkin A.I., **Zamorskyi V.O.**, Kulyk M.M., Kalita V.M., Ryabchenko S.M., Fedorchuk O.P., Solopan S.O., Belous A.G. Nickel-zinc Spinel Nanoferrites: Magnetic Characterization and Prospects of the Use in Self-Controlled Magnetic Hyperthermia // Proc. of the 2018 IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties, Pt. 4, Zatoka, 9–14 September 2018, p. 04NNLS05 (1-5).

4) Наконечна О.І., Боднарук А.В., **Заморський В.О.**, Товстолиткін О.І. Процеси структурної релаксації та їх вплив на трансформацію магнітних властивостей наночастинок NaFeO_2 // Тези доповідей конференції «Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем» (25 – 27 травня 2021 р., Київ, Україна), С. 89.

5) Наконечна О.І., Боднарук А.В., **Заморський В.О.**, Белявіна Н.Н., Шарай І.В., Товстолиткін О.І. Процеси структурної та магнітної релаксації

у наночастинках NaFeO_2 // Тези доповідей III Всеукраїнської конференції молодих учених «Сучасне матеріалознавство. Матеріали та технології» (19 – 20 жовтня 2021 р., Київ, Україна), С. 13.

6) **Zamorskyi V.O.**, Solopan S.O., Belous A.G., Tovstolytkin A.I. / Features of dispersion of dimensional and magnetic parameters in spinel ferrite nanoparticles // Proceedings of Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2022, Lviv). – 2022. – P. 56

7) **Zamorskyi V.O.**, Nakonechna O. I., Bodnaruk A. V., Kalita V. M., Shlapa Yu. Yu., Solopan S. O., Tovstolytkin A. I. / NaFeO_2 magnetic nanoparticles as promising materials for biomedical applications // Proceedings of XXIII International young scientists conference on applied physics, Kyiv – 2023. – P. 45

8) **Zamorskyi V.O.**, Nakonechna O. I., Bodnaruk A. V., Kalita V. M., Shlapa Yu. Yu., Solopan S. O., Tovstolytkin A. I. / The efficient heating of fluids with NaFeO_2 magnetic nanoparticles // Proceedings of IX Ukrainian scientific conference on physics of semiconductors, Uzhhorod – 2023. – P. 118