

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА І МАГНІТНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОДНОДОМЕННИХ НАНОЧАСТИНОК ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$

П.П. Горбик, І.В. Дубровін, М.В. Абрамов

*Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, 03164, Київ-164, Україна, e-mail: abramovnv@rambler.ru*

Синтезовані однодомні наночастинки (НЧ) твердих розчинів $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$. Досліджено їх кристалічну структуру, морфологію поверхні і магнітні характеристики методами рентгенофазового аналізу, просвічуючої електронної мікроскопії та вібраційної магнітометрії. Визначено залежності намагніченості насичення та коерцитивної сили ансамблів НЧ від концентрації марганцю. Одержаний матеріал може бути використаний в мікро- та оптоелектроніці, електротехніці, біомедицині та інших областях.

Вступ

Одержання та дослідження НЧ феритів становить значний інтерес як з точки зору вирішення фундаментальних проблем фізики твердого тіла і фізичної хімії, так і в зв'язку з суто прикладними питаннями. Нанорозмірні структури з феримагнітними властивостями знайшли своє застосування при виготовленні ряду функціональних матеріалів в електроніці і НВЧ-техніці, наприклад, магнітних носіїв інформації, в техніці – в різноманітних вживаннях магнітних рідин у системах герметизації валів, в амортизаторах, гучномовцях, магнітокерованих датчиках, каталізаторах, сенсорах, пігментах, сепараторах немагнітних матеріалів, апаратах для очистки води від нафтопродуктів, а також в теплових насосах. Існує велика кількість варіантів медико-біологічного застосування НЧ феритів [1–5], наприклад, для поділу біомолекул, цілеспрямованої доставки ліків, електромагнітної локальної гіпертермії, як контрастної речовини для магніторезонансної томографії (МРТ) тощо.

Марганцеві ферити належать до класу феритів-шпінелей. Вони є одними з основних матеріалів НВЧ-техніки [6]. НЧ марганцевих феритів використовуються у медицині як агенти МРТ [7, 8] і засоби гіпертермії в складі композитів [9–10] для ефективного розігріву канцерогенних пухлин [11].

У загальному випадку розподіл катіонів у фериті-шпінелі можна представити у вигляді $(\text{Me}^{2+}_\delta\text{Fe}^{3+}_{1-\delta})_A[\text{Me}^{2+}_{1-\delta}\text{Fe}^{3+}_{1+\delta}]_B\text{O}_4$. При $\delta = 1$ реалізується нормальна шпінель, при $\delta = 0$ – обернена, при $\delta = 1/3$ – статистичний розподіл катіонів по тетра- (A) і октаедричним (B) позиціям кубічної структури. Ферити зі структурою нормальної шпінелі $\text{Zn}^{2+}[\text{Fe}^{2+}_2]\text{O}_4$ і $\text{Cd}^{2+}[\text{Fe}^{2+}_2]\text{O}_4$ взагалі є не феромагнітними. Ферити заліза, марганцю, кобальту, літію, нікелю і міді мають структуру оберненої шпінелі [12], є феромагнітними і їх намагніченість визначається іонами Me^{2+} у позиціях B. Марганцевий ферит (гр. сим. Fd3m) – це магніто-м'який матеріал зі значною питомою намагніченістю насичення (M_s), наприклад, масивний монокристал MnFe_2O_4 характеризується значенням $M_s^{\text{bulk}} \sim 80 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$ при 300 К [13], високими значеннями ($\sim 10^3$) початкової магнітної сприйнятливості і питомого електроопору ($\sim 10^3 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) і одночасно хімічною стабільністю і біосумісністю [14]. Розподіл катіонів в MnFe_2O_4 було знайдено [15] як $(\text{Mn}^{2+}_{0.8}\text{Fe}^{3+}_{0.2})_A[\text{Mn}^{2+}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}]_B\text{O}_4$.

Магнітні характеристики НЧ феритів-шпінелей залежать від їх розмірів. Наприклад, наночастинки фериту марганцю майже сферичної форми середнього розміру 5 нм були синтезовані [16] методом хімічного співосадження. Кристалічна фаза наночастинок

ідентифікована як MnFe_2O_4 , постійна ґратки становила 8.5075 Å. При кімнатній температурі зразки показали суперпарамагнітну поведінку і намагніченість насичення $69 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$. Згідно [8] НЧ складу $[\text{Mn}_{0.78}\text{Fe}_{0.22}](\text{Mn}_{0.22}\text{Fe}_{1.78})\text{O}_4$ середнього розміру $\langle d_{\text{ТЕМ}} \rangle = 8,2 \pm 0,5 \text{ нм}$ характеризуються $M_s^{np} \sim 65,7 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$ при 300 К. Вважається [17], що зменшення M_s частинки відбувається внаслідок наявності поверхневого шару (ϵ) товщиною $\sim (\langle d \rangle / 2) \cdot [1 - (M_s^{np} / M_s^{bulk})^{1/3}]$, спіни якого не вносять вклад у магнітний момент частинки. В той же час ядро її діаметром ($\langle d \rangle - 2\epsilon$) має намагніченість масивного матеріалу.

Значний інтерес представляють матеріали, фізичні властивості яких займають проміжні значення, що дозволяє поступово змінювати в широких межах характеристики створених на їхній основі приладів і пристроїв, розширює коло використаних в цій області сполук. Такі можливості надає застосування твердих розчинів на основі відомих оксидних сполук.

Синтез феритів-шпінелей за реакцією Ельмора (хімічного співосадження солей заліза) є, ймовірно, найбільш технологічно простим, економічним і ефективним (за виходом матеріалу) в порівнянні з іншими відомими методами [3]. Крім того, НЧ, синтезовані з використанням звичайних хімічних методів, часто схильні до агломерації. Для вирішення цієї проблеми в даній роботі використовується метод синтезу високодисперсних наночастинок твердих розчинів $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$, що включає введення в реакційну зону (у суміш продуктів-попередників) інертної розчинної солі NaCl , яка разом з побічними продуктами реакції поліконденсації руйнує сітчасту структуру агломерованих нанокристалітів, що призводить до утворення НЧ із високим значенням питомої поверхні (S_{num}).

Метою роботи є розробка методики синтезу та дослідження процесу формування однодомених НЧ оксидних феримагнетиків – твердих розчинів $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$, де $x = 0 \div 1$, $\Delta x = 0,2$, дослідження їхнього фазового складу, структури і основних магнітних характеристик.

Опис експерименту

Для синтезу НЧ твердих розчинів $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ з високими значеннями S_{num} була використана модифікована методика Ельмора. Як реагенти застосовували наявні у відкритому продажу кристалогідрати солей металів з високим ступенем чистоти: $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$) і NaOH ($\geq 96\%$), NaCl ($\geq 99,5\%$). Щоб обмежити коагуляцію частинок при синтезі використовували хлорид натрію як індиферентний диспергант. Для приготування розчинів і промивання феромагнітного осаду після процесу синтезу використовували дистильовану воду.

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

Синтезовані продукти вивчали методом рентгенівської дифракції на дифрактометрі ДРОН 3М (НПО "Буревестник", ССРСР) в режимі відбиття (геометрія Бреґга–Брентано), випромінювання джерела $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 0,154056$ нм), у діапазоні кутів 2θ від 20° до 70° з кроком $0,02^\circ$, при експозиції в точці впротдовж 2 с – для проведення фазового аналізу. Зйомку здійснювали у кварцових кюветах з використанням утримувача зразка для текстурних досліджень без усереднюючого обертання. Розмір кристалітів розраховували по розширенню лінії для піка (311) дифрактограми по формулі Шерера, у якій постійна (коефіцієнт форми частинки) приймалася рівною $0,9$ Å. Для вивчення морфології поверхні і розподілу наночастинок за розмірами з отриманого осаду готували дисперсії в ацетоні, які досліджували на растровому електронному мікроскопі (РЕМ) за стандартною методикою.

Петлі гістерезису – циклічні залежності питомої намагніченості $\sigma = M/\rho$, де M і ρ – намагніченість і густина матеріалу відповідно, - одержували за допомогою магнітометра з вібруючим зразком на частоті 228 Гц при кімнатній температурі. Опис установки та методика вимірювання наведені в [18]. Зразками для досліджень слугували сухі розмагнічені порошки. Як еталони використовували спеціальний нікелевий зразок і наночастинок Fe_3O_4 (98 %) виробництва фірми "Nanostructured & Amorphous Materials Inc.", USA з відомим розподілом за розмірами. Питому площу поверхні і криву ізотерми адсорбції порошоків вимірювали за допомогою аналізатора з використанням методу багатоточкової адсорбції БЕТ. Середній розмір частинок оцінювали за формулою $D_{\text{BET}} = 6/(\rho S_{\text{BET}})$, де ρ – густина..

Експериментальні результати

Аналіз фазового складу і морфології поверхні

Результати рентгенівської дифракції для зразків, відпалених при різних температурах, представлені на рис. 1.

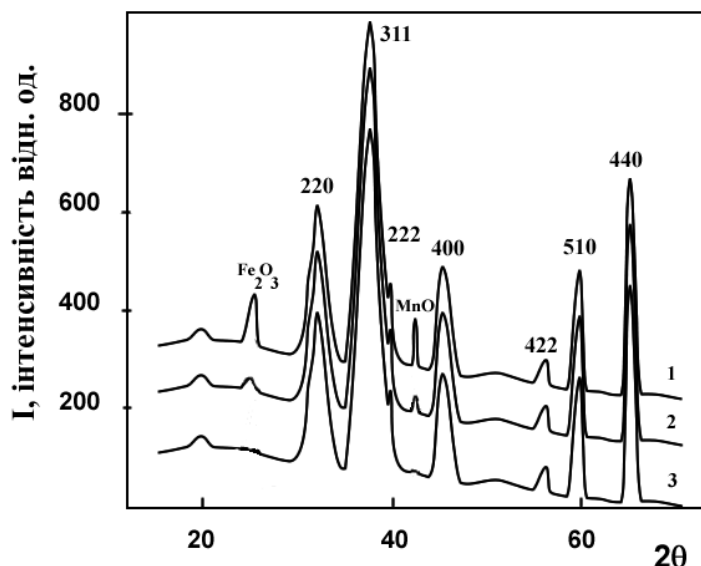


Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми наночастинок складу $(\text{Fe}_{0,6}\text{Mn}_{0,4})\text{Fe}_2\text{O}_4$ відпалених при температурах: 1– 400°C , 2– 600°C , 3– 700°C .

Наночастинок $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$, де $x = 0 \div 0,6$, зі структурою шпінелі утворювалися в тому випадку, коли кінцевий порошок відпалювали 2 год при температурах понад 700°C . На дифрактограмах зразків, які піддавали термічній обробці при 400 і 600°C , є слабкі дифракційні піки від фаз Fe_2O_3 і MnO . При збільшенні температури спікання до 700°C фази Fe_2O_3 і MnO фактично зникали і в спектрі з'являвся інтенсивний пік $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$. Це підтверджує те, що тривалість і температура є достатніми для повного протікання реакції синтезу. Ступінь

кристалічності фериту зі структурою шпінелі підвищувалася при збільшенні температури відпалювання. Розмір кристалітів, розрахований по рівнянню Шерера, становив приблизно 8, 10 і 12 нм для частинок $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ відпалених при температурі 400, 600 і 700 °С відповідно.

Статистичний аналіз ПЕМ зображень здійснювали за допомогою функції густини нормального розподілу

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

де $M(d)$, σ – математичне сподівання та середньоквадратичне відхилення (СКВ) діаметра відповідно.

Питому площу поверхні ансамблів сферичних частинок розраховували згідно рівняння

$$S_{\text{уд}} = \frac{6}{\rho} \frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{\sum_{i=1}^n d_i^3} \quad (2)$$

де ρ – густина частинок.

На рис. 2 а, 2 в і 2 д представлено ПЕМ зображення НЧ фериту Mn складу $(\text{Fe}_{0,6}\text{Mn}_{0,4})\text{Fe}_2\text{O}_4$, отриманого за реакцією Ельмора з використанням хлориду натрію як індиферентного дисперганта при кімнатній температурі з наступним відпалюванням при температурі 700 °С і ТЕМ зображення НЧ магнетиту, одержаних за реакцією Ельмора при температурах 20 і 50 °С відповідно. Для проведення статистичного аналізу НЧ представляли рівновеликими сферами. На рис. 2 б, 2 з, 2 е зображені гістограми розподілу наночастинок за діаметрами (1) і гістограми густини нормального розподілу (2) НЧ складу $(\text{Fe}_{0,6}\text{Mn}_{0,4})\text{Fe}_2\text{O}_4$, Fe_3O_4 -20°C і Fe_3O_4 -50°, одержані за формулою (1) за даними табл. 1.

Частинки твердого розчину $(\text{Fe}_{0,6}\text{Mn}_{0,4})\text{Fe}_2\text{O}_4$ демонструють відсутність значної агломерації, чому сприяло, імовірно, введення в реакційний простір інертної неорганічної солі як інгібітора агломерації. З рис. 2 б видно, що наночастинки характеризуються практично нормальним розподілом за діаметрами в діапазоні від 4 до 22 нм і середнім розміром, близьким до 11 нм.

Таблиця 1. Статистичні параметри ансамблів НЧ.

№	Состав	n	d_0 , нм	s , нм	$S_{\text{уд}}$, М ² /Г	$S_{\text{уд}}$, (d_0) М ² /Г	$S_{\text{уд}}$, М ² /Г	$S_{\text{уд}}^{\text{norm}}$, М ² /Г	$S'_{\text{уд}}$, М ² /Г
1	$(\text{Fe}_{0,6}\text{Mn}_{0,4})\text{Fe}_2\text{O}_4$	120	11,08	2,863	91,05	103,2		91,5	90,0
2	Fe_3O_4 -20°C	271	10,78	2,934	92,64	106,1	92,0	93,3	92,8
3	Fe_3O_4 -50°C	256	9,75	2,912	99,76	117,3	98,0		99,8

Примітка. n – кількість частинок у вибірці; d_0 – середнє арифметичне діаметра; $s = [(n - 1)^{-1} \sum (d_i - d_0)^2]^{0,5}$ – стандартне відхилення. Середньоквадратичне відхилення і стандартне відхилення співвідносять як $s/\sigma = [n/(n-1)]^{0,5}$. Дріб $n/(n-1)$ називають поправкою Бесселя. При $n > 55$ практично (< 1 %) немає різниці між оцінками s і σ . Різницю між d_0 і $M(d)$ можна оцінити таким чином. За визначенням $M(x) = \int df(x)dx$. Нехай $\sigma \approx 2,9$ нм, $\tau = |d_0 - M(d)| \approx 0,3$ нм і ймовірність $P\{|d_0 - M(d)| \leq \tau\} > 0,97$. Тоді, згідно теореми Чебишева [19], справедлива нерівність $1 - \sigma^2/(\tau^2 n) > 0,97$, де n – об'єм вибірки і $n > (1 - P)^{-1} \sigma^2/\tau^2 \approx 3115$. При $\sigma \approx 2,9$ нм, $\tau = 0,6$ нм і $P\{|d_0 - M(d)| \leq \tau\} > 0,94$ $n > 389$. При $\sigma \approx 2,9$ нм, $\tau = 0,8$ нм і $P\{|d_0 - M(d)| \leq \tau\} > 0,92$ $n > 164$. Тобто для вибірок об'ємом $n > 164$ з ймовірністю $P > 0,92$ модуль різниці між середнім арифметичним і математичним

очікуванням d є не більше 0,8 нм за умови нормального розподілу частинок з $\sigma \approx 2,9$ нм.

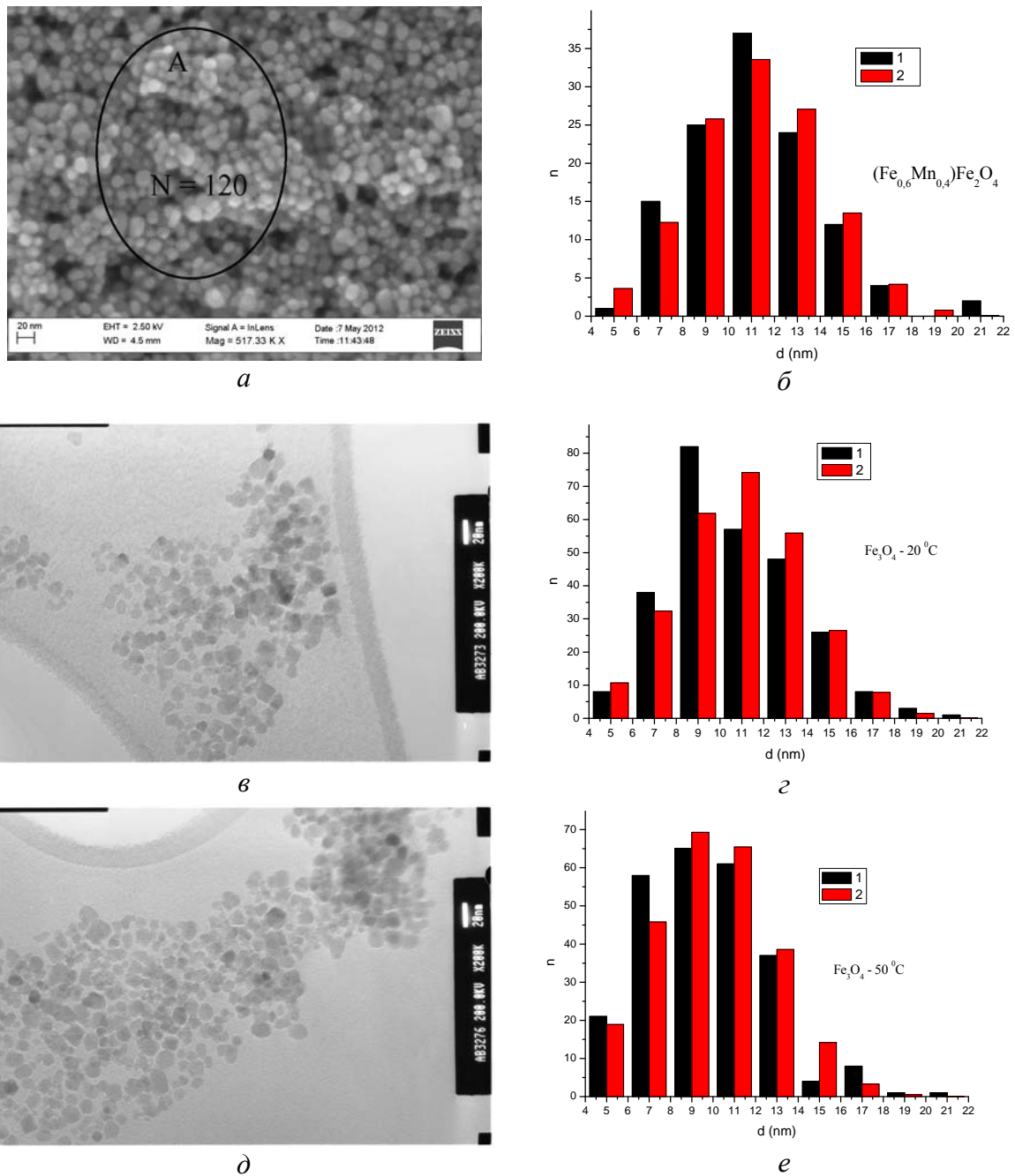


Рис. 2. *a, в, д* - ПЕМ зображення наночастинок складу $(\text{Fe}_{0,6}\text{Mn}_{0,4})\text{Fe}_2\text{O}_4$, ПЕМ зображення НЧ Fe_3O_4 - 20°C і Fe_3O_4 - 50° відповідно; *б, з, е* – гістограми розподілу за діаметрами (1) і густини нормального розподілу (2) НЧ складу $(\text{Fe}_{0,6}\text{Mn}_{0,4})\text{Fe}_2\text{O}_4$, Fe_3O_4 - 20°C і Fe_3O_4 - 50° відповідно.

Магнітні властивості системи $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$.

В табл. 2 наведено розподіл катіонів і теоретичні значення магнітного моменту в тетраедричних (A) і октаедричних [B] позиціях, теоретичні і експериментальні значення результуючого магнітного моменту для деяких обернених кубічних феритів шпінелей.

Таблиця 2. Магнітні характеристики обернених феритів шпінелей [12, 13, 20–22].

Формула	Розподіл катіонів по тетра- і октаедричними позиціям		$\mu_{(A)}$, μ_B	$\mu_{[B]}$, μ_B	Результуючий момент, μ_B		T_C , °C	$4\pi M_s$, Гс	
	(A)	[B]			теор.	експ.		0 К	300 К
MnFe ₂ O ₄	Mn ²⁺ _{0,8} +Fe ³⁺ _{0,2}	Mn ²⁺ _{0,2} +Fe ³⁺ _{1,8}	5	5+5	5	4,6	300	7000	5000
FeFe ₂ O ₄	Fe ³⁺	Fe ²⁺ +Fe ³⁺	5	4+5	4	4,1	585	6400	6000
CoFe ₂ O ₄	Fe ³⁺	Co ²⁺ +Fe ³⁺	5	3+5	3	3,7	520	6000	5300
NiFe ₂ O ₄	Fe ³⁺	Ni ²⁺ +Fe ³⁺	5	2+5	2	2,3	585	3800	3400

Примітка. $\mu_{(A)}$, $\mu_{[B]}$ – теоретичні значення магнітного моменту в тетраедричних (A) і октаедричних [B] позиціях, T_C – температура Кюрі, $4\pi M_s$ – індукція насичення.

В табл. 3 наведено деякі параметри кристалічної структури обернених феритів шпінелей.

Таблиця 3. Параметри кристалічної структури обернених феритів шпінелей.

Формула	u	a , Å	ρ , г/см ³	$r_{тетр}$, Å	$r_{окт}$, Å	Іон (²⁺)	r_G , Å	Іон (³⁺)	r_G , Å
MnFe ₂ O ₄	0,3846±0,0003	8,50	5,00	0,66	0,72	Mn	0,91	Mn	0,70
FeFe ₂ O ₄	0,379±0,001	8,39	5,24	0,55	0,74	Fe	0,83	Fe	0,67
CoFe ₂ O ₄	0,381 [22]	8,38	5,29	0,67	0,67	Co	0,82	-	-
NiFe ₂ O ₄	0,3810 [23]	8,367	5,38	0,58	0,72	Ni	0,78	-	-

Примітка. u – кисневий параметр, a – постійна ґратки, ρ – механічна густина, радіуси тетраедричних і октаедричних порожнин розраховані за формулами $r_A = (u - 0,25) a$ і $r_B = (0,625 - u) a - R_0$, де R_0 – радіус іона кисню [13]. При розрахунках використовували значення $R_0 \approx 1,32$ Å. r_G – радіус Гольдшміда.

В табл. 4 наведені експериментальні магнітні характеристики шпінелей складу (Fe_{1-x}Mn_x)Fe₂O₄.

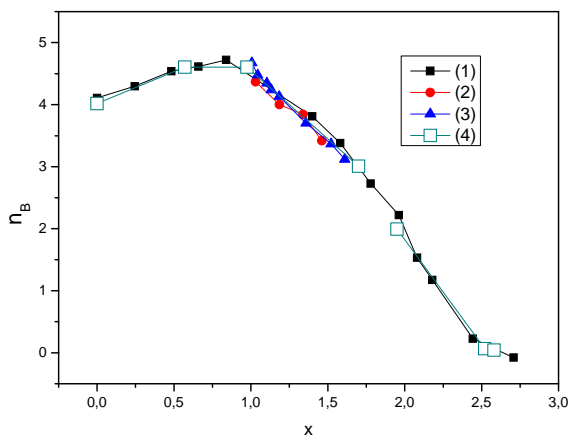


Рис. 3. Магнітні моменти n_B (у розрахунку на молекулу) при 0 К для матеріалів системи Mn_xFe_{3-x}O₄. Взято из [12]. 1 – дані [24]; 2 – дані [25]; 3 – дані [26]; 4 – наші дані.

Питома намагніченість насичення (σ_s) зразків, отриманих з матеріалу, який проходив термообробку при 700 ° C, із зменшенням у ньому долі марганцю (x) немонотонно зростає з 0,7 до 60,0 Гс·см³/г з максимумом 63,0 Гс·см³/г при $X = 0,25$ (рис. 4в). Вона має меншу величину ніж відповідна характеристика масивних кристалів FeFe₂O₄ і MnFe₂O₄ (відповідно 92 і 80 Гс·см³/г при 300 К) [22] і знаходиться у діапазоні значень, характерних для нанорозмірних матеріалів.

Таблиця 4. Магнітні характеристики шпінелей складу $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$, відпалених при температурі 700 °С.

№ зразка	$X_{\text{поч}}$, моль. доля Mn	$X_{\text{кінц}}$, моль. доля Mn	n_B	M_s (Гс·см ³ /Г)	H_c (Ое)	$M_{10 \text{ кОе}}$ (Гс·см ³ /Г)	M_r (Гс·см ³ /Г)	M_r/M_s
1	0	0	4,09	61,5(1)	45.(1)	56,9(5)	7,8(8)	0,13
2	0,25	0,57	4,61	65,2(8)	35.(1)	60,4(5)	7,8(9)	0,12
3	0,4	0,975	4,60	42,2(7)	37,(8)	39,1(4)	5,4(1)	0,13
4	0,5	1,7	3,01	28,0(1)	65.(2)	25,9(4)	3,5(7)	0,13
5	0,6	1,95	1,99	16,8(1)	236,(3)	15,5(7)	1,9(6)	0,12
6	0,75	2,52	0,07	0,9(3)	606.(8)	0,8(7)	0,2(2)	0,21
7	1,0	2,58	0,04	0,7(9)	817.(5)	0,7(4)	0,4(7)	0,59

Примітка. H_c – коерцитивна сила, $M_{10 \text{ кОе}}$ – питома намагніченість при $H = 10,0$ кЕ, M_s – питома намагніченість насичення, M_r – залишкова питома намагніченість, M_r/M_s – відносна залишкова питома намагніченість, n_B – магнітні моменти (у розрахунку на молекулу) при 0 К у матеріалів системи $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

Петлі гістерезису зразків складу $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ представлені на рис.4.

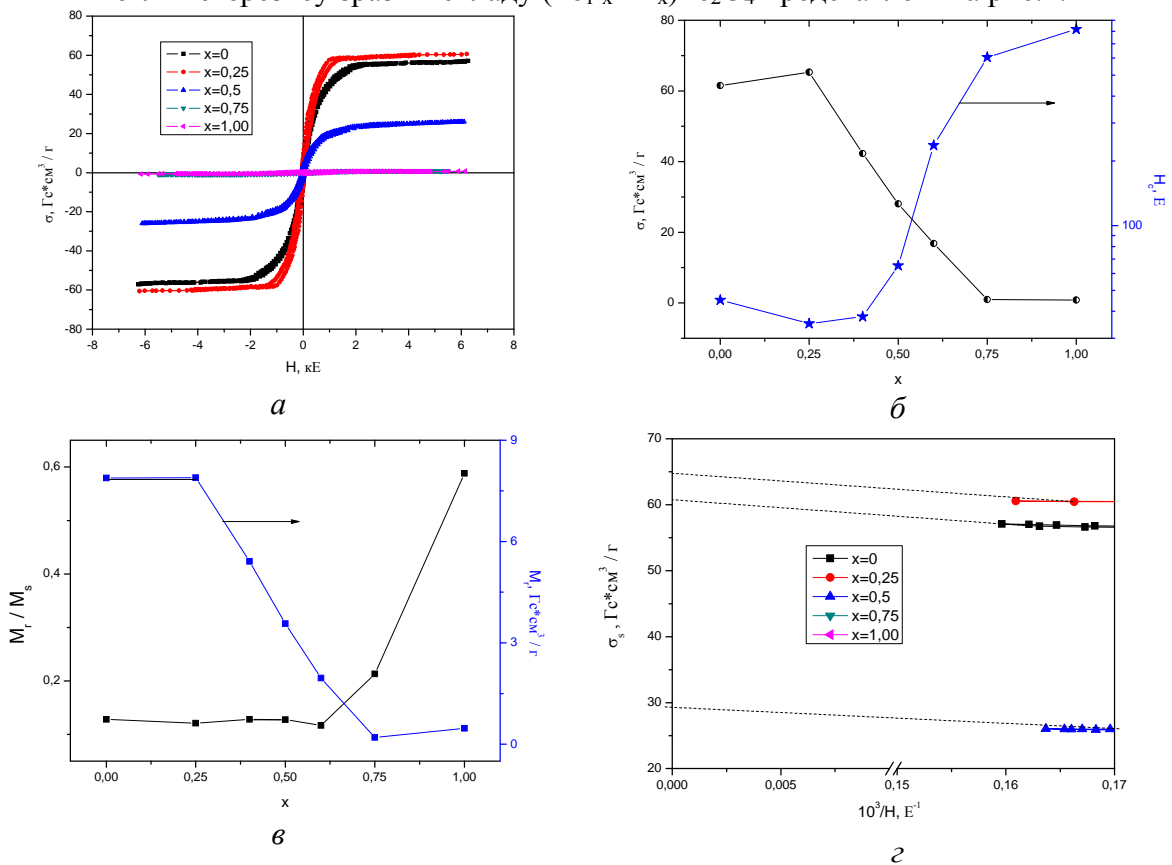


Рис. 4. а – Петлі гістерезису зразків складу $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$; б – залежність питомої намагніченості насичення та коерцитивної сили від x ; в – залежність питомої намагніченості насичення та коерцитивної сили від x ; г – залежність залишкової намагніченості та відносної залишкової намагніченості від x .

Магнітні характеристики синтезованих наночастинок свідчать про можливість застосування їх в медико-біологічному напрямку, насамперед, як інструментів локальної електромагнітної гіпертермії, а також магнітного носія лікарських препаратів.

Дослідження, проведені в рамках цільової комплексної програми фундаментальних досліджень України "Фундаментальні проблеми нових наноматеріалів і нанотехнологій» №38 / 15-н.

Висновки

Розроблена модифікована методика Ельмора з використанням $MnSO_4 \times 7H_2O$, $FeCl_3 \times 6H_2O$, $FeSO_4 \times 7H_2O$ як прекурсорів, $NaCl$ і NH_4Cl як індиферентного дисперганта (антикоагулянта) для синтезу наночастинок твердих розчинів $(Fe_{1-x}Mn_x)Fe_2O_4$ з високими значеннями питомої поверхні.

Встановлено з використанням методів рентгенофазового аналізу, просвічуючої електронної мікроскопії, вібраційної магнітометрії і аналізу питомої поверхні методом БЕТ закономірності впливу марганцю на магнітні характеристики одержуваних шпінелей. Максимальне значення питомої намагніченості насичення твердих розчинів у системі $Fe_3O_4 - MnFe_2O_4$ становило $65,2 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$.

Показано, що введення інертної неорганічної солі як інгібітора агломерації в суміш прекурсорів, призводить до утворення наночастинок із питомою поверхнею $80-110 \text{ м}^2/\text{г}$. Коригування їхніх розмірів може бути здійснено за допомогою гідротермальної рекристалізації.

Висловлено припущення про можливість застосування синтезованих наноматеріалів в медико-біологічному аспекті, наприклад, в області локальної електромагнітної гіпертермії, направленої доставки об'єктів, чи для потреб магніторезонансної томографії.

Література

1. Sanpo N., Wen C., Berndt Ch.C., and Wang J. Antibacterial properties of spinel ferrite nanoparticles Microbial pathogens and strategies for combating them: science, technology and education (A. Méndez-Vilas, Ed.). – 2013.- P. 239-250.
2. Akbarzadeh A., Samiei M., and Davaran S. Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine // *Nanoscale Res Lett.* – 2012. - V. 7(1). P. 144.
3. Дудченко Н.О. Магнетні наночастинок медико-біологічного призначення: методи синтезу, дослідження властивостей, застосування // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.* – 2009. - Т. 7. - № 4. –С. 1027 - 1059.
4. Ведернікова І.О., Левітін Є.Я., Коваль А.О. Дослідження кінетики розчинності феритових наночасток у кислому середовищі // *Вісник фармації.* – 2012. Т. - 1(69). - С. 47-50.
5. Ведернікова І.О. Використання методу хімічної конденсації для синтезу частинок феритів – об'єктів магнітної нанофармації // *Український медичний альманах.* – 2011. – Т. 14. - № 6. - С. 14-16.
6. Шольц Н.Н., Пискарев К.А. Ферриты для радиочастот. - Издательство Энергия. - Москва-Ленинград.- 1966. – 259 с.
7. Sahoo B., Sanjana K., Devi P., Dutta S., Maiti T. K., Pramanik P., Dhara D. Biocompatible mesoporous silica-coated superparamagnetic manganese ferrite nanoparticles for targeted drug delivery and MR imaging applications // *Journal of Colloid and Interface Science.* -2014.- V. 431. – P. 31–41.

8. Vamvakidis K., Katsikini M., Sakellari D., Paloura E.C., Kalogirou O. and Samara D.C. Reducing the inversion degree of MnFe_2O_4 nanoparticles through synthesis to enhance magnetization; Evaluation of their ^1H NMR relaxation and heating efficiency // *Dalton Transactions*. 2014. – V. 43(33). – P. 12754-12765.
9. Hosseini S.H., Rahimi R. and Kerdari H. Preparation of a nanocomposite of magnetic, conducting nanoporous polyaniline and hollow manganese ferrite // *Polymer Journal*. – 2011. – V. 43. P. 745–750
10. Rabelo D., Lima E.C.D., Filho N.T., Soares F.Q., Faria L.C., Pelegrini F., Silva O., Oliveira A.C, Garg V.K., Morais P.C. Synthesis of manganese ferrite nanoparticles in macroporous styrene-divinylbenzene copolymer // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2004. – V. - 272–276. P. e1205–e1206.
11. Pradhan P., Giri J., Banerjee R., Bellare J., Bahadur D. Preparation and characterization of manganese ferrite-based magnetic liposomes for hyperthermia treatment of cancer // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2007. – V. 311. – Iss. 1. – P. 208–215.
12. Крупи́чка С. Физика ферритов. - Т. 1. - М.: Мир. - 1976. 353 с.
13. Смит Я., Вейн Х. Ферриты. — М.: ИЛ, 1962. — 504 с.
14. Carta D., Casula M.F., Floris P., Falqui A., Mountjoy G., Boni A., Sangregorio C., and Corrias A. Synthesis and microstructure of manganese ferrite colloidal nanocrystals // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010. V. – 12. -P, 5074–5083.
15. Hastings J.M., Corliss L.M, Neutron Diffraction Study of Manganese Ferrite.-*Phys. Rev.*, 1956, V.104, No 2, P. 328-331.
16. Zipare K., Dhumal J., Bandgar S., Mathe V., Shahane G. Superparamagnetic Manganese Ferrite Nanoparticles: Synthesis and Magnetic Properties *Journal of Nanoscience and Nanoengineering*. – 2015. - V. 1. - No. 3. - P. 178-182.
17. Шлиомис М.И. Магнитные жидкости // *УФН* – 1974. – Т. 112. – Вып. 3. – С. 427 – 458.
18. Борисенко Н.В., Дубровин И.В., Абрамов Н.В. Богатырев В.М., Гаевая М.В., Горбик П.П. Синтез и свойства магниточувствительных наноконпозитов на основе оксидов железа и кремния. Сб. труд. под ред. А.П. Шпака и П.П. Горбика “Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур”. – 2007 - К: Наук. Думка. -Т. 1. - С. 394-406.
19. Математическая статистика. Под ред. Длина А.М. – М.: «Высш. школа».- 1975. 398 с.
20. Cullity B.D. and Graham C.D., Jr., *Introduction to Magnetic Materials*. - Second Edition. - Wiley-IEEE Press. - 2008. - 544 p.
21. Боков В.А. Физика магнетиков. Санкт-Петербург. – 2002. - 256 с.
22. Таблицы физических величин. Справочник под ред. Кикоина И.К. - Москва: Атомиздат. - 1976. – 1006 с.
23. Чукалкин Ю.Г., Штирц В.Р. Магнетизм разупорядоченных никель-цинковых ферритов // *ФТТ*. – 1996. – Т. 38. Вып. 5. – С. 1313-1319.
24. Eschenfelder A.H. Ionic valences in manganese-iron spinels // *J. Appl. Phys.* – 1958. - V. 29. – P. 378-380.
25. Harrison F.W., Osmond W.P., and Teale R.W. Catioin distribution and magnetic moment of manganese ferrite // *Phys. Rev.* -1957. - V. 106, - № 5. - P. 865-867.
26. Brož J., Krupička S., Závěta K. The distribution of ions and their valencies in manganese ferrites II. $\text{Mn}_{1+x}\text{Fe}_{2-x}\text{O}_{4+y}$ ferrites // *Czechoslovakij fiziceskij zurnal*. - 1959, V. 9. – Iss. – 4.- P. 481-487.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОДНОДОМЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ($Fe_{1-x}Mn_x$) Fe_2O_4

П.П. Горбик, И.В. Дубровин, Н.В. Абрамов

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, e-mail: abramovnv@rambler.ru*

Синтезированы однодоменные наночастицы твердых растворов ($Fe_{1-x}Mn_x$) Fe_2O_4 . Исследованы их кристаллическая структура, морфология поверхности и магнитные характеристики методами рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии и вибрационной магнитометрии. Определены зависимости намагниченности насыщения и коэрцитивной силы ансамблей наночастиц от концентрации марганца. Отмечается, что полученные материалы могут быть использованы в микро- и оптоэлектронике, электротехнике, биомедицине и других областях.

SYNTHESIS, STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF SINGLE-DOMAIN NANOPARTICLES OF SOLID SOLUTIONS ($Fe_{1-x}Mn_x$) Fe_2O_4

P.P. Gorbyk, I. V. Dubrovin, N.V. Abramov

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, e-mail: abramovnv@rambler.ru*

Single-domain nanoparticles synthesized solid solutions ($Fe_{1-x}Mn_x$) Fe_2O_4 . Study their crystal structure, surface morphology and magnetic properties of X-ray diffraction, transmission electron microscopy, and vibrating sample magnetometer. Dependence of saturation magnetization and coercive force of the manganese concentration in the nanoparticles was determined. It is noted that the obtained materials can be used in micro- and optical electronics, electrical engineering, biomedical and other fields.