

Інститут радіофізики та електроніки ім. О. Я. Усикова  
Національна академія наук України

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

СОВА КАТЕРИНА ЮРІЇВНА

УДК537.874:537.622

**ДИСЕРТАЦІЯ**  
ЕЛЕКТРОМАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ МАГНІТНИХ  
НАНОЧАСТИНОК В УМОВАХ ТЕПЛОВИХ ДЕФОРМАЦІЙ

104 – фізика та астрономія

10 – природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів та текстів інших авторів мають посилання на відповідні джерела \_\_\_\_\_ К. Ю. Сова

Наукові керівники: Тарапов Сергій Іванович, доктор фізико-математичних наук, професор, член-кореспондент НАН України; Полевой Сергій Юрійович, кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник

Харків – 2023

## АНОТАЦІЯ

**Сова К. Ю.** Електромагнітні властивості магнітних наночастинок в умовах теплових деформацій. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 “Фізика та астрономія” (10 – Природничі науки). – Інститут радіофізики та електроніки ім. О. Я. Усикова НАН України, Харків, 2023.

Дисертацію присвячено аналізу результатів експериментальних досліджень електромагнітних властивостей магнітних наночастинок у сантиметровому та міліметровому діапазонах довжин хвиль при кімнатних та низьких температурах.

В першому розділі дисертації проаналізовано літературні джерела з перспективних напрямків застосування магнітних наночастинок в радіофізиці та наноелектроніці. Встановлено, що електромагнітні властивості магнітних наночастинок суттєво залежать від температури. Визначено, що наночастинки заміщених стронцієм манганітів лантану ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ) та допований магнетит ( $\text{AFe}_2\text{O}_4$ ) становлять великий інтерес у вивченні фундаментальних взаємодій електромагнітної енергії з речовиною, а також для прикладного застосування. Визначено актуальні наукові завдання, які полягають у важливості вивчення надвисокочастотних властивостей таких магнітних наночастинок в широкому діапазоні температур.

В другому розділі дисертації наведено особливості розроблених і вдосконалених методик дослідження дисперсійних характеристик матеріальних параметрів магнітних наночастинок методами

надвисокочастотної радіоспектроскопії та магнітометричних досліджень. А саме, запропоновано дві методики експрес-реєстрації петель магнітного гістерезису мікро- та наномагнетиків, включно з магнітними наночастинками, на основі метода малих збурень; удосконалено методику реєстрації коефіцієнтів пропускання в широкому діапазоні частот із застосуванням розробленої експериментальної комірки на основі коаксіальної лінії, завдяки чому було забезпечено можливість реєстрації частотної дисперсії матеріальних параметрів магнітних наночастинок у розчинах.

**Третій розділ дисертації** присвячено аналізу результатів експериментальних досліджень температурних змін надвисокочастотних спектрів магнітних наночастинок і розрахунку частотної дисперсії їхньої діелектричної проникності у водних розчинах зі стабілізаторами.

Об'єктами дослідження температурної зміни магнітної енергії наночастинок було обрано МНЧ  $AFe_2O_4$  ( $A$  - Fe, Zn, Co), синтезованих різними методами з органічних молекул і  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ , вкритих шарами  $SiO_2$  різної товщини. Змінюючи фізичні та хімічні параметри зазначених магнітних наночастинок, можна впливати їхні магнітні та резонансні властивості, і, як наслідок, змінювати спектри поглинання електромагнітних хвиль у сантиметровому та міліметровому діапазонах. Дослідження методами радіоспектроскопії впливу стабілізаторів (цитрат натрія, олеат натрія) і ліганда Fast Green FCF дозволили оцінити ступінь агрегації магнітних наночастинок.

**Актуальність** досліджень даної дисертації, присвяченої вивченню взаємодії магнітних наночастинок із електромагнітним полем, обумовлена як практичним інтересом, так і важливістю з точки зору фундаментальних досліджень в галузі наноелектроніки та радіофізики. Вона полягає в необхідності вивчення впливу теплових деформацій поверхні магнітних наночастинок, перспективних для практичного застосування, на їхні

магніторезонансні властивості та встановленням основних механізмів, відповідальних за ці фізичні процеси.

**Метою** дисертаційної роботи є встановлення характеру залежностей спектрів феромагнітного резонансу у сантиметровому та міліметровому діапазонах довжин хвиль від теплових деформацій у конгломератах магнітних наночастинок, та виявлення механізмів, відповідальних за такий характер залежностей.

Відповідно до поставленої мети необхідно було виконати такі завдання:

- розробка методики експериментальної експрес-реєстрації, а також дослідження величини намагніченості і поля насичення конгломератів магнітних наночастинок;

- розробка методики реєстрації частотної дисперсії діелектричної проникності суспензії магнітних наночастинок у водному розчині зі стабілізаторами для вивчення впливу стабілізаторів на спектральні властивості магнітних наночастинок;

- експериментальне дослідження спектрів феромагнітного резонансу при кімнатних та низьких температурах для встановлення механізмів впливу температури на електромагнітні властивості магнітних наночастинок.

В результаті проведених досліджень отримано такі результати, що становлять наукову новизну:

1. Розроблено методику експрес-реєстрації намагніченості мікро- та наноманетиків, що дозволило: уніфікувати вимірювальну частину експериментальної установки, а також нівелювати паразитні шуми.

2. Вперше в спечених магнітних наночастинках  $AFe_2O_4$  методом електронного спінового резонансу експериментально зареєстровано залежну від температури конкуренцію між полем зовнішніх напружень та полем диполь-дипольної взаємодії між магнітними наночастинками за внесок у сумарне ефективне поле магнітної анізотропії.

3. Методом електронного спінового резонансу вперше експериментально зареєстровано механічні напруження в конгломераті магнітних наночастинок  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ , покритих оксидом кремнію. Визначено, що механічні напруження є наслідком теплових деформацій, спричинених різницею коефіцієнтів розширення матеріалу магнітних наночастинок та матеріалу їхніх оболонок.

4. Вивчено частотну дисперсію комплексної діелектричної проникності водних розчинів магнітних наночастинок в діапазоні частот 0,01-40 ГГц і вперше показано, що збільшення втрат електромагнітного випромінювання, яке зареєстровано при зниженні частоти до 1 ГГц, обумовлено зростанням провідності наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , диспергованих у водних розчинах зі стабілізаторами.

**Практичне значення** одержаних результатів полягає в наступному:

Розроблено і вдосконалено експериментальні методики, які дають змогу отримувати відомості про магнітні та електромагнітні НВЧ властивості магнітних наночастинок.

Результати проведених досліджень сприятимуть розробці мініатюрних високочастотних компонентів радіоелектронної техніки НВЧ діапазону, що використовуються у квантових перетвореннях та матеріалів з ефектом пам'яті форми; розвитку методики гіпертермії та методики адресної доставки ліків до органів; розробці нових біо- та наносенсорів.

Проведені дослідження розширюють знання про взаємодію електромагнітних хвиль із магнітними наночастинками та поглиблюють розуміння фундаментальних взаємодій, що відбуваються між магнітними наночастинками при кімнатних і низьких температурах.

**Ключові слова:** магнітні наночастинки, феромагнітний резонанс, міліметровий та сантиметровий діапазон довжин хвиль, магнітні та електромагнітні властивості, магнітна анізотропія, низькі температури.

## ABSTRACT

**Sova K. Yu.** Electromagnetic properties of magnetic nanoparticles under thermal deformations. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Dissertation for the scientific degree of the Doctor of Philosophy in specialty 104 “Physics and Astronomy” (10 – Natural Sciences). – O. Ya. Usikov Institute for Radiophysics and Electronics of NAS of Ukraine, Kharkiv, 2023.

This dissertation is devoted to the results of experimental studies of the electromagnetic properties of magnetic nanoparticles in the centimeter and millimeter wavelength range at room and low temperatures.

In the **first chapter of the dissertation**, literary sources on the promising areas of application of magnetic nanoparticles in radiophysics and nanoelectronics are analyzed. It was established that the electromagnetic properties of magnetic nanoparticles depend significantly on temperature. It was determined that nanoparticles of strontium-substituted lanthanum manganites ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ) and doped magnetite ( $\text{AFe}_2\text{O}_4$ ) are of great interest in the study of fundamental interactions of electromagnetic energy with matter, as well as for practical application. Relevant scientific tasks were defined, which consisted of the importance to study the ultra-high-frequency properties of such magnetic nanoparticles in a wide temperature range.

The **second chapter of the dissertation** presents the features of the developed and improved methods of researching the dispersion characteristics of the material parameters of magnetic nanoparticles by the methods of ultra-high-frequency radio spectroscopy and magnetometric studies. Namely, two methods of express registration of magnetic hysteresis loops of micro- and nanomagnets,

including magnetic nanoparticles, based on the method of small disturbances are proposed; the method of registering transmission coefficients in a wide range of frequencies was improved using the developed experimental cell based on a coaxial line, which allowed recording of the frequency dispersion of the material parameters of magnetic nanoparticles in solutions.

The **third chapter of the dissertation** is devoted to the analysis of the results of experimental studies of temperature changes of ultra-high-frequency spectra of magnetic nanoparticles and the calculation of the frequency dispersion of their dielectric constant in aqueous solutions with stabilizers.

$AFe_2O_4$  MNPs (A - Fe, Zn, Co), synthesized by various methods from organic molecules and  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ , covered with  $SiO_2$  layers of different thicknesses, were chosen as the objects of the study of the temperature change of the magnetic energy of nanoparticles. By changing the physical and chemical parameters of these magnetic nanoparticles, it is possible to influence their magnetic and resonant properties, and, as a result, to change the absorption spectra of electromagnetic waves in the centimeter and millimeter ranges. Radio spectroscopy studies of the influence of stabilizers (sodium citrate, sodium oleate) and the Fast Green FCF ligand made it possible to evaluate the degree of agglomeration of magnetic nanoparticles.

The **relevance** of the research of this dissertation, devoted to the study of the interaction of magnetic nanoparticles with the electromagnetic field, is due to both practical interest and importance from the point of view of fundamental research in the field of nanoelectronics and radiophysics. It consists in the need to study the influence of thermal deformations of the surface of magnetic nanoparticles, promising for practical use, on their magnetic resonance properties and to establish the main mechanisms responsible for these physical processes.

The **purpose** of this dissertation is to establish the nature of the dependence of ferromagnetic resonance spectra in the centimeter and millimeter wavelength

ranges on thermal deformations in conglomerates of magnetic nanoparticles, and to identify the mechanisms responsible for such dependence.

According to the purpose, it was necessary to solve the following tasks:

- development of experimental express registration methods, as well as the study of the magnitude of magnetization and the saturation field of conglomerates of magnetic nanoparticles;

- development of a technique for registering the frequency dispersion of the dielectric constant of a suspension of magnetic nanoparticles in the aqueous solution with stabilizers to study the effect of stabilizers on the spectral properties of magnetic nanoparticles;

- experimental study of the ferromagnetic resonance spectra at room and low temperatures to establish the mechanisms of temperature influence on the electromagnetic properties of magnetic nanoparticles.

As a result of the conducted research, the following results were obtained, which constitute the scientific novelty:

1. A technique was developed for express registration of the magnetization of micro- and nanomagnets that allowed: to unify the measuring part of the experimental setup, as well as to eliminate parasitic noises.

2. For the first time in magnetic sintered  $AFe_2O_4$  nanoparticles, the temperature-dependent competition between the external stresses field in the transition magnetic layer and the field of dipole-dipole interaction between nanoparticles for the contribution to the total effective field of magnetic anisotropy was experimentally registered using the Electron Spin Resonance method.

3. Using the Electron Spin Resonance method mechanical stresses in the conglomerate of  $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$  nanoparticles coated with silicon oxide were experimentally registered for the first time. It was determined that mechanical stresses were caused by thermal deformations as a result of the difference in the expansion coefficients of the material of the magnetic nanoparticle and the material of its shell.



4. The frequency dispersion of the complex permittivity of aqueous solutions of magnetic nanoparticles in the frequency range of 0.01-40 GHz was studied, and it was shown for the first time that an increase in electromagnetic losses at frequencies up to 1 GHz are caused by the conductivity of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles dispersed in aqueous solutions with stabilizers.

The **practical significance** of the obtained results is as follows:

Experimental methods were developed and improved, which make it possible to obtain information about the magnetic and electromagnetic microwave properties of magnetic nanoparticles.

The results of the conducted research will contribute to the development of miniature high-frequency components of radio-electronic technology of the microwave range, used in quantum transformations and materials with the effect of shape memory; development of hyperthermia techniques and targeted delivery of drugs to organs; development of new bio- and nanosensors.

The conducted research expands knowledge about the interaction of electromagnetic waves with magnetic nanoparticles and deepens the understanding of the fundamental interactions that occur between magnetic nanoparticles at room and low temperatures.

**Keywords:** magnetic nanoparticles, ferromagnetic resonance, millimeter and centimeter range of wavelengths, magnetic and electromagnetic properties, magnetic anisotropy, low temperatures.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

*Наукові праці, в яких опубліковано основні наукові результати дисертації:*

1. **Sova K. Yu.** Determination of constitutive parameters of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles in water solution with stabilizer / **K. Yu. Sova**, A. S. Vakula, S. Yu. Polevoy, S. I. Tarapov, A. G. Belous, S. O. Solopan // Telecommunications and Radio Engineering. – 2020. – Vol. 79, Iss. 18. – P. 1663-1671.

2. **Sova K. Yu.** Laboratory magnetometer for express measurements of magnetic hysteresis loops / **K. Yu. Sova**, A. S. Vakula, S. Yu. Polevoy, S. I. Tarapov // Radiofiz. Electron. – 2021. – Vol. 26, No. 2. – P. 32-36.

3. **Sova K. Yu.** Analysis of low-temperature FMR spectra of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles synthesized using organic molecules / **K. Yu. Sova**, A. S. Vakula, S. I. Tarapov, A. G. Belous, S. O. Solopan // Low Temperature Physics. – 2021. – Vol. 47. – P. 241-247.

4. **Sova K. Yu.** Low-temperature ferromagnetic resonance in bare and  $\text{SiO}_2$  coated  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$  nanoparticles / **K. Yu. Sova**, A. S. Vakula, T. V. Kalmykova, S. I. Tarapov, S. I. Petrushenko, A. G. Belous, S. O. Solopan // Low Temperature Physics. – 2022. – Vol. 48. – P. 372-377.

5. **Sova K. Yu.** A string magnetometer using the method of small perturbations / **K. Yu. Sova**, A. S. Vakula, E. I. Cherniakov, S. I. Tarapov // Radio physics and radio astronomy. – 2022. – Vol. 27, No. 1. – P. 48-52.

6. Vakula A. S. Special features of low-temperature microwave ferromagnetic resonance in nanometer ferrite layer patterned by macroporous silicon substrate / A. S. Vakula, S. Yu. Polevoy, **K. Yu. Sova**, S. V. Nedukh, A. A. Girich, S. I. Tarapov // Low Temperature Physics. – 2023. – Vol. 49. – P. 467.

7. Girich A. Enhancement of the microwave photon-magnon coupling strength for a planar fabricated resonator / A. Girich, S. Nedukh, S. Polevoy,

**K. Sova**, S. Tarapov, A. Vakula // Scientific Reports. – 2023. – Vol. 13. – P. 924.

*Наукові праці, які засвідчують апробацію результатів:*

8. **Sova K.** Ferromagnetic resonance in silica-coated nanoparticles  $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$  / **K. Sova**, O. Kravchuk, A. Vakula, P. Veverka, O. Kaman // Proceedings of the International Advanced Study Conference «Condensed Matter and Low Temperature Physics 2020» (CM&LTP 2020) : int. conf., June 8-14, 2020: conf. proc. – Kharkiv, Ukraine, 2020. – P. 58.

9. Kalmykova T. Ferromagnetic Resonance Features in Biological Objects *Agaricus bisporus* / T. Kalmykova, A. Vakula, **K. Sova**, S. Tarapov, et al. // Proceedings of 2020 IEEE 10th International Kharkiv Symposium on Physics and Engineering of Microwaves, Millimeter and Submillimeter Waves (MSMW): 2020 IEEE Ukrainian Microwave Week (UkrMW): int. conf., September 21-25, 2020: conf. proc. – Kharkiv, Ukraine, 2020. – P. 859-861.

10. **Sova K. Yu.** Ferromagnetic resonance in nanoparticles  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  at  $T=4.2$  K / **K. Yu. Sova**, A. S. Vakula, S. I. Tarapov, A. G. Belous, S. O. Solopan // Proceedings of the conference dedicated to the 75th anniversary of G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of NASU «Modern problems of physics of metals and metal systems», May 25-27, 2021. – Kyiv, Ukraine, 2021. – P. 87.

11. **Sova K.** Ferromagnetic resonance in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles in combination with ligands / **K. Sova**, A. Vakula, T. Kalmykova, E. Bereznyak, A. Belous, S. Tarapov // Proceedings of The Joint European Magnetic Symposia (JEMS 2022): int. conf., July 24-29, 2022: conf. proc. – Warsaw, Poland, 2022.

12. **Sova K.** Planar waveguide defect for photon-magnon coupling improvement / **K. Sova**, A. Vakula, S. Polevoy, A. Girich, S. Nedukh, S. Tarapov // Proc. of IEEE 2nd Ukrainian Microwave Week: int. conf., November 14–18, 2022: conf. proc. – Kharkiv, Ukraine, 2022, P. 118-122.

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....	15
ВСТУП .....	16
РОЗДІЛ 1 МАГНІТНІ НАНОЧАСТИНИ ЯК ПЕРСПЕКТИВНІ МАТЕРІАЛИ НАДВИСОКОЧАСТОТНОЇ НАНОЕЛЕКТРОНІКИ.....	26
1.1. Магнітні наночастинки в радіофізиці і НВЧ-наноелектроніці: актуальні завдання дослідження та напрямки застосування.....	26
1.2 Вплив зміни температури на магнітні та магніторезонансні властивості магнітних наночастинок (МНЧ) у НВЧ діапазоні .....	33
1.2.1. Однодоменні МНЧ.....	33
1.2.2. Суперпарамагнетизм та температура блокування. Температурна залежність намагніченості насичення, температури блокування та коерцитивної сили МНЧ .....	35
1.2.3. Диполь-дипольна взаємодія в МНЧ.....	40
1.2.4. Температурна залежність магніторезонансних властивостей МНЧ .....	42
1.3. Вплив немагнітного покриття магнітних наночастинок на їхні магнітні властивості.....	44
1.4. Вплив методу синтезу магнітних наночастинок на їхні магнітні та магніторезонансні властивості.....	48
Висновки до розділу 1 .....	52
РОЗДІЛ 2 ОСОБЛИВОСТІ МЕТОДИК РЕЄСТРАЦІЇ НАМАГНІЧЕНОСТІ, КОЕФІЦІЄНТІВ ПРОПУСКУВАННЯ ТА ВІДБИТТЯ МАГНІТНИХ НАНОЧАСТИНОК.....	53
2.1. Особливості експрес-методик вимірювання статичної намагніченості магнітних наноматеріалів .....	53

2.1.1. Експериментальний магнітометр на основі методу малих збурень для експрес-реєстрації петель магнітного гістерезису .....	55
2.1.2. Струнний магнітометр із застосуванням методу малих збурень для експрес-реєстрації петель магнітного гістерезису .....	63
2.2. Магнітна НВЧ радіоспектроскопія наномагнетиків .....	70
2.2.1. Методики магнітної НВЧ радіоспектроскопії наномагнетиків при кімнатних температурах.....	71
2.2.2. Особливості реєстрації феромагнітного резонансу в наномагнетиках при низьких температурах.....	80
2.3. Радіоспектроскопія конгломератів магнітних наночастинок у водних розчинах зі стабілізаторами .....	87
Висновки до розділу 2 .....	95
<b>РОЗДІЛ 3 НАДВИСОКОЧАСТОТНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОЧАСТИНОК ЗІ СТРУКТУРОЮ ШПІНЕЛІ ТА ЗІ СТРУКТУРОЮ ПЕРОВСКІТУ .....</b>	<b>97</b>
3.1. Вплив стабілізаторів і ліганд на надвисокочастотні спектри магнетиту .....	97
3.1.1. Вплив стабілізаторів на надвисокочастотні спектри діелектричної проникності наночастинок $Fe_3O_4$ у водних розчинах...	97
3.1.2. Вплив ліганду Fast Green FCF на спектри феромагнітного резонансу суспензії магнітних наночастинок $Fe_3O_4$ у водних розчинах .....	103
3.2. Особливості феромагнітного резонансу в наночастинках зі структурою шпінелі та зі структурою перовскіту .....	106
3.2.1. Температурні залежності феромагнітного резонансу в наночастинках зі структурою шпінелі $AFe_2O_4$ .....	109

3.2.2. Вплив теплових деформацій на спектри феромагнітного резонансу в наночастинках зі структурою перовскіту  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  122

Висновки до розділу 3 .....	133
ВИСНОВКИ.....	135
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	138
ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ .....	156

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ESR – Electron Spin Resonance

FG – Fast Green FCF

FMR – ferromagnetic resonance

GHz – giga hertz

LSM – манганіти лантану, заміщені стронцієм ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ )

SQUID – надпровідний квантовий інтерференційний пристрій

VNA – Vector Network Analyzer

ZFC – zero field cooling

АЦП – аналогово-цифровий перетворювач

БФ – бутираль (полівинилбутираль) фенольний  
(фенолформальдегідный)

ГГц – гігагерц

ДФПГ – дифеніл-пікрилгідрозил

ЕПР – електронний парамагнітний резонанс

ЕСР – електронний спіновий резонанс

ЗІГ – залізо-ітрієвий гранат

ІРЕ НАНУ – Інститут радіофізики та електроніки ім. О. Я. Усикова  
Національної академії наук України

МНЧ – магнітні наночастинки

НВЧ – надвисокі частоти

ОДЕПР – оптично детектуємий ЕПР

ПАР – поверхнево-активні речовини

ПК – персональний комп'ютер

ПТФЕ – політетрафторетилен

ТЕМ – трансмісійна електронна мікроскопія

ФМР – феромагнітний резонанс

## ВСТУП

Магнітні наночастинки (МНЧ) мають ряд фізичних властивостей, завдяки яким вони є перспективним матеріалом для розробки радіоелектронних компонентів різних пристроїв, що застосовуються в галузі надвисокочастотної (НВЧ) електроніки, телекомунікаційних технологіях [1-4]. Зокрема, їхнє застосування як агента радіодіагностики захворювань та адресної доставки ліків до органів і живих тканин відкриває великі можливості використання МНЧ у галузі медицини [1]. Значною перевагою електронних компонентів, побудованих на основі МНЧ, є стійкість до імпульсного впливу сильного електромагнітного випромінювання, а також – радіаційна стійкість, яких не мають напівпровідникові матеріали. Тому використання наночастинок у побудові частотних фільтрів антенно-фідерних пристроїв, керованих відгалужувачів, циркуляторів від сантиметрового до субміліметрового діапазону довжин хвиль є актуальним [5,6].

Варто відзначити інтерес, що наростає, до використання МНЧ у квантових технологій і, зокрема, квантових обчисленнях. Дійсно, в даній області зараз досліджуються можливості перетворення сигналів з НВЧ діапазону в оптичний діапазон і навпаки із застосуванням МНЧ [7,8,9]. Це пов'язано з можливістю представлення магнітних наночастинок як квазі-нуль-мірних об'єктів, які слугують активними центрами такого перетворення. Застосування МНЧ передбачає їхнє використання при низьких температурах: температурі кипіння азоту і навіть температурі кипіння гелію [10]. Важливо розуміти, що за таких температур їхні магнітні та високочастотні властивості відрізнятимуться від властивостей за кімнатних температур, а тому особливу роль відіграє потреба вивчення цих об'єктів у сфері криогенних температур.

Окремим багатообіцяючим напрямком досліджень є матеріали з ефектом пам'яті форми на основі магнітних наночастинок [11]. Зміна їхньої



форми залежатиме не тільки від прикладеного зовнішнього магнітного поля, а й від температури, що вимагає ретельного аналізу магнітних властивостей наночастинок [12].

У галузі медицини вельми активним стало дослідження МНЧ у комплексі зі стабілізаторами і лігандами [13]. Тривають дослідження і роботи з розробки біосенсорів для різних біотехнологічних пристроїв [14], напрацьовується досвід із впровадження експериментальних методик адресної доставки фармацевтичних препаратів до органів за допомогою наночастинок, рухом яких керує магнітне поле [15]. Ще одним актуальним медичним напрямком використання МНЧ є лікування злоякісних пухлин методом гіпертермії, а саме - нагрівання МНЧ під впливом високочастотного електромагнітного поля з метою знищення клітин злоякісних новоутворень [16]. Такі дослідження показали позитивний результат в експериментах *in vitro* та *in vivo* [1].

Методи НВЧ радіоспектроскопії [17,18] сьогодні є, ймовірно, одними з найефективніших методів дослідження електромагнітних властивостей магнітних наночастинок. Аналіз спектрів поглинання дає можливість визначати механізми взаємодії між наночастинками в конгломератах. Добре відомим і ефективним методом НВЧ радіоспектроскопії, що дає змогу одержувати спектри поглинання високочастотних коливань у магнітних матеріалах, зокрема й МНЧ, є метод електронного спінового резонансу (ЕСР) [18-21]. Цей метод ґрунтується на резонансному поглинанні електромагнітного поля магнітними матеріалами в присутності зовнішнього постійного магнітного поля [19]. Відмінною особливістю методу є його неруйнівний характер. Метод ЕСР дає змогу досліджувати практично будь-які магнітні матеріали, зокрема й метали з величезним розмаїттям хімічних властивостей і типів магнетизму, таких як феромагнетики, ферімагнетики, антиферомагнетики, суперпарамагнетики, асперомагнетики, спінове скло [22].

У дисертації приділено увагу, здебільшого, вивченню властивостей МНЧ методом феромагнітного резонансу (ФМР), як різновиду ЕСР, оскільки МНЧ є, як правило, колінеарними магнетиками, а саме феро-, фері- і антиферомагнетиками [23]. Добре відомо [24,25], що магніторезонансні властивості таких колінеарних магнетиків істотно залежать від їхнього складу, методу синтезу, температурної та хімічної обробки, розмірів, просторової структури, а також від зовнішнього середовища, у більшості випадків від температури [1,23,26-29]. Це стає добре помітно на спектрах ФМР. Для наномагнетиків розміри та просторова структура також мають значний вплив на їхні магнітні, електромагнітні і магніторезонансні властивості [1,30-34]. Тому розмірні та геометричні властивості наномагнетиків дають низку переваг перед макророзмірними магнетиками.

Магнітні (статичні та високочастотні) властивості наночастинок, що належать до магнетиків, можливо змінювати в широких межах. Наприклад, для досягнення найбільшої ефективності гіпертермії онкологічних утворень наночастинок допують кобальтом [35]. А для більшої біологічної сумісності або набуття бактерицидних властивостей наночастинок допують атомами цинку [36]. Зокрема, використання наночастинок заміщених стронцієм манганітів лантану  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSM) дає змогу контролювати максимальну температуру нагрівання відсотковою концентрацією стронцію. Застосування їх усередині живого організму не призводить до пошкодження здорових тканин при ефективному руйнуванні пухлинних утворень. Дійсно, за концентрації  $x=0,22$  наночастинок LSM досягають температури не вище  $42^\circ\text{C}$  [37,38]. Такі показники температури визначаються, насамперед, температурою Кюрі матеріалу. Вище цієї температури МНЧ LSM розігріваються зовнішнім високочастотним полем не здатні, оскільки набувають властивостей парамагнетика [37,38]. Тому використання для медичних цілей LSM, з

урахуванням їх токсикологічних характеристик, показало свою ефективність і безпеку для живого організму [37,38].

Особливу увагу варто приділити методам синтезу наночастинок і методам їхньої подальшої обробки. Цікавою особливістю є те, що наночастинок, отримані кріохімічним методом синтезу, виявляють стабільні за температурою високочастотні властивості. Наночастинок магнетиту  $Fe_3O_4$ , синтезовані кріохімічним методом, показали незначні відхилення в резонансній частоті та ширині ліній ФМР у діапазоні температур від рідкого азоту до кімнатних [32].

Не до кінця на сьогодні визначено механізми, відповідальні за зміни спектрів ФМР магнітних наночастинок за низьких температур, аж до температури рідкого гелію. Наразі залишаються без відповіді питання: яким чином здійснюється магнітна взаємодія поверхневих атомів МНЧ, і як залежать від температури компоненти сумарної енергії магнітної анізотропії МНЧ? При цьому слід врахувати, що в більшості випадків наночастинок являють собою конгломерати.

Принциповою особливістю наномагнетиків порівняно з макромагнетиками є те, що їхні магнітні властивості визначаються завдяки поверхневим ефектам (завдяки поверхневим атомам, відносний вміст яких у наноструктурах істотно більший, ніж у макроструктурах) [39]. В них енергія поверхневої магнітної анізотропії конкурує з магнітною енергією об'ємної анізотропії, до якої можна віднести кристалографічну анізотропію, енергію дипольної взаємодії між атомами і навіть енергію доменних стінок [1,23]. Доменні стінки всередині однієї наночастинок можуть навіть не утворюватися, якщо наномагнетики мають розміри менше ніж 10 нм, тим самим набуваючи властивості однодомених структур [1,17]. Відмінні властивості мають саме наночастинок, оскільки разом з магнітними енергіями поверхневої та магнітної анізотропії переважним стають поля диполь-дипольної взаємодії між сусідніми наночастинками та їхніми конгломератами [40]. Контролюючи відстань

між МНЧ можна задавати унікальні високочастотні властивості матеріалів з їх включенням [41].

Дослідження високочастотних спектрів МНЧ, отриманих за температур, значно нижчих за температуру Кюрі, дає розуміння про фундаментальні процеси, які відбуваються в речовині. Тут варто відзначити механізми обміну магнітною енергією між наночастинками, її розподіл між МНЧ в конгломератах, які вони утворюють. Важливим і відкритим на сьогоднішній день залишається питання про вплив теплових ефектів [1,39]. Відповідь на це питання відкриває серйозну перспективу використання наночастинок у квантових перетвореннях і квантових обчисленнях. Тому отримання впорядкованих структур із МНЧ є важливим науковим завданням. Особливо примітною буде побудова таких структур із двох типів матеріалів - магнітоактивних і оптично активних, що відкриває перспективу їхнього застосування в радіоелектронних і оптоелектронних пристроях [2,3,5,6]. Використання ФМР для дослідження МНЧ надає можливість розробки мініатюрних і енергетично ефективних квантових перетворювачів. Передбачається, що за рахунок поверхневих ефектів наночастинок, температурна залежність матиме нетиповий характер їхніх високочастотних властивостей порівняно з макророзмірними магнетиками [39], що збільшить ефективність квантових перетворень.

Варто зазначити особливу винятковість матеріалів синтезу магнітних наночастинок. Деякі з таких матеріалів, наприклад  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  є прозорими в оптичному діапазоні, а значить застосування їх в оптоелектронних пристроях є лише питанням часу [42,43,44]. Додатково варто згадати, що обрані матеріали також є біологічно сумісними, що є цікавим до розгляду з точки зору медицини [15]. Тому дослідження МНЧ із цих матеріалів є актуальним.

Таким чином, **актуальність** досліджень даної дисертації, присвяченої вивченню взаємодії магнітних наночастинок із електромагнітним полем,

обумовлена як практичним інтересом, так і важливістю з точки зору фундаментальних досліджень в галузі наноелектроніки та радіофізики. Вона полягає в необхідності вивчення впливу теплових деформацій поверхні магнітних наночастинок, перспективних для практичного застосування, на їхні магніторезонансні властивості та встановленням основних механізмів, відповідальних за ці фізичні процеси.

### **Мета та завдання дослідження**

**Метою роботи** - встановлення характеру залежностей спектрів феромагнітного резонансу у сантиметровому та міліметровому діапазонах довжин хвиль від теплових деформацій у конгломератах магнітних наночастинок, та виявлення механізмів, відповідальних за такий характер залежностей.

Відповідно до поставленої мети необхідно було виконати такі завдання:

- розробка методики експериментальної експрес-реєстрації, а також дослідження величини намагніченості і поля насичення конгломератів магнітних наночастинок;

- розробка методики реєстрації частотної дисперсії діелектричної проникності суспензії магнітних наночастинок у водному розчині зі стабілізаторами для вивчення впливу стабілізаторів на спектральні властивості магнітних наночастинок;

- експериментальне дослідження спектрів феромагнітного резонансу при кімнатних та низьких температурах для встановлення механізмів впливу температури на електромагнітні властивості магнітних наночастинок.

*Об'єктом* дослідження є взаємодія електромагнітних хвиль сантиметрового та міліметрового діапазону довжин хвиль із магнітними наночастинок при кімнатних та низьких температурах.

*Предметом* дослідження є магніторезонансні властивості магнітних наночастинок різного хімічного складу та різного методу синтезу.

## Методи дослідження

Експериментальне дослідження магнітних наночастинок проведено за допомогою методів НВЧ-радіоспектроскопії і, зокрема, методу електронного спінового резонансу в сантиметровому та міліметровому діапазонах довжин хвиль.

**Достовірність** отриманих у роботі експериментальних результатів підтверджується використанням апробованих методів і методик досліджень, наявністю відповідного сучасного спеціалізованого і сертифікованого експериментального обладнання та використанням реперних зразків в експериментах, порівняльним аналізом з даними, отриманими іншими дослідниками, а також публікаціями у рейтингових міжнародних наукових фахових виданнях, що входять до міжнародних наукометричних баз.

## Наукова новизна одержаних результатів

1. Розроблено методику експрес-реєстрації намагніченості мікро- та наномагнетиків, що дозволило: уніфікувати вимірювальну частину експериментальної установки, а також нівелювати паразитні шуми.

2. Вперше в спечених магнітних наночастинках  $AFe_2O_4$  методом електронного спінового резонансу експериментально зареєстровано залежну від температури конкуренцію між полем зовнішніх напружень та полем диполь-дипольної взаємодії між магнітними наночастинками за внесок у сумарне ефективне поле магнітної анізотропії.

3. Методом електронного спінового резонансу вперше експериментально зареєстровано механічні напруження в конгломераті магнітних наночастинок  $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$ , покритих оксидом кремнію. Визначено, що механічні напруження є наслідком теплових деформацій, спричинених різницею коефіцієнтів розширення матеріалу магнітних наночастинок та матеріалу їхніх оболонок.

4. Вивчено частотну дисперсію комплексної діелектричної проникності водних розчинів магнітних наночастинок в діапазоні частот

0,01-40 ГГц і вперше показано, що збільшення втрат електромагнітного випромінювання, яке зареєстровано при зниженні частоти до 1 ГГц, обумовлено зростанням провідності наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , диспергованих у водних розчинах зі стабілізаторами.

### **Практичне значення одержаних результатів**

Розроблено і вдосконалено експериментальні методики, які дають змогу отримувати відомості про магнітні та електромагнітні НВЧ властивості магнітних наночастинок.

Результати проведених досліджень сприятимуть розробці мініатюрних високочастотних компонентів радіоелектронної техніки НВЧ діапазону, що використовуються у квантових перетвореннях та матеріалів з ефектом пам'яті форми; розвитку методики гіпертермії та методики адресної доставки ліків до органів; розробці, технологій випромінювання та сенсорів на базі перовскітних наномагнетиків.

Проведені дослідження розширюють знання про взаємодію електромагнітних хвиль із магнітними наночастинками та поглиблюють розуміння фундаментальних взаємодій, що відбуваються між магнітними наночастинками при кімнатних і низьких температурах.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами**

Дисертаційна робота виконана у відділі радіоспектроскопії Інституту радіофізики та електроніки ім. О. Я. Усикова НАН України у рамках держбюджетних теми НДР: «Дослідження взаємодії електромагнітних та звукових хвиль, а також заряджених частинок з наноструктурами та метаматеріалами»/«Investigation of the interaction of electromagnetic and sound waves, and charged particles with nanostructures and metamaterials» (шифр «Кентавр-б», номер держреєстрації 0117U004038, виконавець), «Дослідження взаємодії електромагнітних та звукових хвиль, а також заряджених частинок з природними наноструктурами та метаматеріалами»/«Investigation of the interaction of electromagnetic and sound waves, and charged particles with natural nanostructures and

metamaterials» (шифр «Кентавр-7», номер держреєстрації 0122U001687, виконавець); та на кафедрі фізики Технічного університету Гебзе (Туреччина) за програмою стажування у рамках спільних наукових досліджень.

### **Особистий внесок автора**

Наукові статті, в яких представлені основні результати дисертаційної роботи, написані у співавторстві. Всі основні результати були отримані автором особисто або за його безпосередньої участі у співпраці із колегами з Інституту радіофізики та електроніки ім. О. Я. Усикова НАН України, Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, Харківського національного університету ім. В. Н. Каразіна, Харківського національного університету радіоелектроніки.

Автор приймала безпосередню участь в отриманні та аналізі експериментальних спектрів ФМР в магнітних наночастинках, що досліджувались [33,34], отриманні експериментальних петель магнітного гістерезису мікромагнетиків і МНЧ [45,46] та в реєстрації матеріальних параметрів МНЧ [47]. Автор самостійно обробляла та проводила аналіз всіх представлених у дисертаційній роботі експериментальних даних, готувала та редагувала тексти наукових статей, які лягли в основу даної роботи. Брала безпосередню участь у наукових конференціях, де була доповідачем наукових тез.

Автор особисто розробила дві методики експрес-реєстрації статичної намагніченості мікро- та наномагнетиків та особисто розробила лабораторний макет на основі розробленої методики [45,46]. Автор разом зі співавторами розробила вимірювальну комірку на основі коаксіальної лінії для реєстрації спектрів матеріальних параметрів МНЧ [47].

### **Публікації**

Дисертаційна робота є викладом, узагальненням і розвитком опублікованих праць автора в кількості 7 статей у зарубіжних та



українських наукових фахових журналах, які входять до переліку МОН України.

### **Апробація результатів дисертації**

Результати досліджень було презентовано та обговорено на наступних конференціях і форумах:

International Advanced Study Conference «Condensed Matter and Low Temperature Physics 2020» CM&LTP 2020, 8-14 June 2020, Kharkiv, Ukraine;

2020 IEEE Ukrainian Microwave Week, 21-25 September 2020, Kharkiv, Ukraine;

Conference is dedicated to the 75th anniversary of G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of NASU «Modern problems of physics of metals and metal systems», 25-27 May 2021, Kiev, Ukraine;

The Joint European Magnetic Symposia “JEMS 2022”, 24-29 July 2022, Warsaw, Poland;

2022 IEEE Ukrainian Microwave Week, 14-18 November 2022, Kharkiv, Ukraine;

### **Структура та обсяг дисертації**

Дисертація складається з переліку умовних позначень, вступу, 3 розділів, висновків і списку використаних джерел. Її обсяг становить 157 сторінок. Дисертація містить 48 рисунків. Список використаних джерел подано на 17 сторінках і налічує 156 найменувань.

## РОЗДІЛ 1

### МАГНІТНІ НАНОЧАСТИНИ ЯК ПЕРСПЕКТИВНІ МАТЕРІАЛИ НАДВИСОКОЧАСТОТНОЇ НАНОЕЛЕКТРОНІКИ

В даному розділі проаналізовано літературні джерела з загальних особливостей МНЧ та напрямків їхнього практичного застосування з метою визначення завдань експериментальних досліджень цієї роботи. Проведено аналіз результатів, одержаних різними дослідниками щодо впливу температури і немагнітного покриття на магнітні та електромагнітні властивості МНЧ. Визначено найбільш перспективні МНЧ, зміна електромагнітних властивостей яких становлять інтерес для фундаментальної фізики та практичного застосування. Визначено основні завдання, щодо вирішення методичних та експериментально-фізичних проблем.

#### **1.1. Магнітні наночастинки в радіофізиці і НВЧ-наноелектроніці: актуальні завдання дослідження та напрямки застосування**

Незважаючи на те, що наночастинки є частиною нашого природного середовища, їхнє активне вивчення почалося в другій половині ХХ століття і продовжується досі [1,48,49]. Вважається, що одна з перших згадок про наночастинки в сучасній науковій історії належить М. Фарадею в доповіді про синтез колоїдного розчину наночастинок золота в 1857 [49]. Перші фундаментальні дослідження магнітних наночастинок були опубліковані Л. Неелем у 1949 році [17]. Він також уперше встановив, що "зерна" Fe діаметром менше ніж 32 нанометри є однодоменними [17].

Магнітними наночастинками (МНЧ) можуть називатися частинки різної форми, походження і складу, що мають впорядковану магнітну структуру, характерний розмір яких у всіх напрямках становить

$10^{-9} - 10^{-7}$  м [1,17,48,50]. Перш за все, МНЧ становлять великий науковий інтерес у зв'язку з тим, що вони є сполучною ланкою між макророзмірними матеріалами, і молекулами та структурами на атомарному рівні [1,50].

Сучасна концепція нанотехнології була вперше введена Річардом Фейнманом у 1959 році [49]. Через 14 років японський фізик Н. Танігучі перший вжив і дав наступне визначення терміну нанотехнології [49]. Нанотехнологія - це технологія, що має справу як з окремими нанооб'єктами і матеріалами, пристроями на їхній основі, так і з процесами, що протікають у нанооб'єктах [1,49,50].

Основною особливістю нанорозмірних магнітних матеріалів є те, що вони демонструють широкий спектр незвичайних магнітних властивостей та характеристик у порівнянні з відповідними макророзмірними магнітними матеріалами, магнітні властивості яких залежать від хімічної та кристалографічної структури та не залежать від розміру об'єкта [1,48]. В основі цього явища лежить те, що з кожною властивістю речовини пов'язана характеристична чи критична довжина [48]. Коли розміри твердих тіл стають порівнянними з характеристичними довжинами, більшість з яких знаходяться в нанометровому діапазоні, основні фізичні і хімічні властивості матеріалів змінюються [48], тобто виникають ефекти кінцевого розміру або розмірні ефекти [1], які є результатом квантової локалізації електронів [1].

Зі зменшенням розміру наночастинок збільшується сумарна площа їхньої поверхні на одиницю об'єму (Рисунок 1.1).

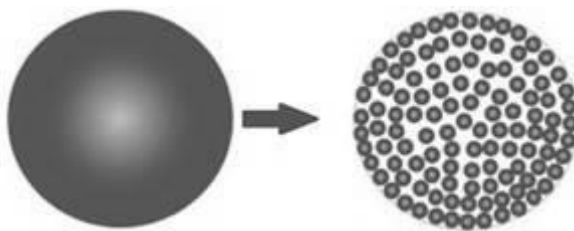


Рисунок 1.1 – Схематична ілюстрація збільшення сумарної площі поверхні матеріалу без зміни об'єму в результаті його наноструктурування [52]

Це приводить до збільшення відношення числа атомів, розташованих поблизу поверхні досліджуваного зразка, до числа атомів, що перебувають усередині зразка (Рисунок 1.2). У результаті стають більш вираженими поверхневі ефекти [39,52]. У найпростішому випадку поверхневі ефекти пов'язані з порушенням симетрії кристалічної структури на межі кожної частинки, але можуть бути також зумовлені різною хімічною і магнітною будовою внутрішньої («ядро») і поверхневої («оболонка») частин наночастинок [1].

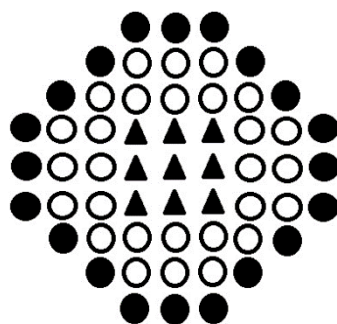


Рисунок 1.2 – Схематична ілюстрація МНЧ у розрізі: ▲ представляють атоми «ядра» МНЧ, ○ - проміжні атоми між «ядром» та поверхневими атомами, ● - поверхневі атоми

Вочевидь, координаційне число атомів, що знаходяться на поверхні частинки, є меншим, ніж координаційне число атомів, що знаходяться всередині (в об'ємі) частинки (рисунок 1.2) [39]. Отже, зменшення розміру наночастинок приводить до збільшення кількості поверхневих атомів.

Оскільки через відмінність координаційного числа властивості поверхневих атомів істотно відрізняються від властивостей «об'ємних атомів», то й властивості наночастинок істотно відрізнятимуться від властивостей макрочастинок. Таким чином, поверхневі ефекти у певному сенсі можуть вважатися видом ефектів кінцевого розміру [1].

У сукупності ефекти, властиві МНЧ, приводять до прояву в них таких явищ, як однодоменність, суперпарамагнетизм, гігантський магнітний опір [53], зниження, порівняно з об'ємними матеріалами, температури Кюрі [1], аномально великий магнітокалоричний ефект [53], низькотемпературне квантове тунелювання намагніченості, підвищена магнітна коерцитивність, та інші [1,54,55].

Важливо відзначити, що змінюючи склад, розмір МНЧ, а також - склад і товщину їх поверхні можна змінювати і контролювати магнітні та електромагнітні властивості наночастинок [1,28,30-32,37,50]. Наприклад, наноструктурування макророзмірних магнітних матеріалів може застосовуватися для створення матеріалів із заданим видом кривої намагніченості [1,48].

Наразі магнетизм і електромагнетизм наночастинок є областями інтенсивного наукового розвитку, які охоплюють багато інших галузей, включаючи радіофізику, фізику твердого тіла, медицину, біологію тощо [1]. Нанорозмірні магнетики є перспективним матеріалом для мініатюризації антен [4] та інших радіочастотних пристроїв підвищеної потужності [2], а також становлять інтерес для застосування в магнітних накопичувачах високої щільності, НВЧ електроніці [5,6], спінтроніці [56], високоефективних постійних магнітах, ферорідинах, магнітних холодоагентах та ін. [1]. Ферорідини, що являють собою дисперговані в рідинах наночастинок феромагнітних металів, також використовуються для різних технологічних, біологічних і медичних цілей [3,13,15,38].

Найбільш виражені статичні магнітні властивості при відсутності зовнішнього поля з усіх мінералів, що зустрічаються в природі, має

магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [54], наночастинки якого на сьогодні найбільш вивчені і найбільш часто використовуються [3,6,17]. Наявність регульованих властивостей наночастинок магнетиту дозволяє не тільки керувати їх частотними характеристиками, а й допомагає поліпшити електромагнітні параметри НВЧ пристроїв з МНЧ на заданій частоті [6]. Крім того, МНЧ магнетиту мають великі перспективи для використання в широкосмугових радіопоглинаючих матеріалах у НВЧ діапазоні [57,58].

Композити з МНЧ, включаючи наночастинки магнетиту, використовують у таких НВЧ елементах як індуктивні компоненти, ізолятори або циркулятори [6]. Основні недоліки традиційних циркуляторів – необхідність зміщувати ферит зовнішнім постійним магнітним полем для прояву ФМР та геометричні розміри об'ємного фериту, які важко інтегруються в мініатюрні пристрої [5]. Використання мікрохвильових циркуляторів з феромагнітними нанодротоми [5] дає можливість їх функціонування на високих частотах ( $>40$  ГГц) та зменшення розмірів через відсутність постійного магніту, а використання феритового нанокompозиту на основі включення феритових наночастинок у діелектричну матрицю дає змогу контролювати ключові фізичні параметри, що визначають характеристики циркуляторів (сталу анізотропії, параметр демпфування, намагніченість насичення) [5].

Наразі суперпарамагнітні наночастинки  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  використовують у датчиках магнітного поля [59] і гігантського магнітоопору, магнітооптичних волоконних датчиках, у датчиках надпровідних квантових інтерферометрів, датчиках Холла, вольтамперметричних датчиках, вольтамперметричних біодатчиках на основі ферментів, вольтамперметричних імунодатчиках, біодатчиках поверхневого плазмонного резонансу та інших [14].

В останні роки магнітні ферорідини знайшли застосування в оптиці завдяки своїм унікальним магнітооптичним властивостям у присутності магнітного поля, таким як оптична анізотропія, подвійне

променезаломлення  $i$ , залежне від поля, пропускання [3]. Оптичні властивості класичних ферорідин можна контролювати шляхом застосування зовнішнього магнітного поля з утворенням фотонних колоїдних кристалів, які можуть служити платформою для створення нових оптичних мікроелектромеханічних систем і датчиків [3].

Магнітні ферорідини також є перспективним матеріалом для виробництва «розумного» скла (скла, що змінює прозорість під впливом магнітного поля) [3], а також у створенні оптичних фільтрів для оптоелектроніки, що налаштовуються [42]. Було продемонстровано застосування кластерів нанокристалів магнетиту в якості будівних блоків для магніточутливих розріджених фотонних кристалів із широкосмуговою, швидкою та оборотною перестроюваною дифракцією у видимому та ближньому інфрачервоному діапазонах, а також із довготривалою стабільністю фотонних характеристик [3].

Завдяки унікальним оптичним, електронним і магнітним властивостям наночастинки магнетиту також використовуються при виготовленні органічних світловипромінювальних діодів для поліпшення їхніх властивостей [3]. Крім того, перспективним є використання МНЧ у виготовленні нових пристроїв для виробництва відновлюваної енергії завдяки здатності МНЧ поглинати сонячне випромінювання [3].

Наночастинки манганітів лантану, заміщених рідкоземельними металами (наприклад,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ), крім застосування в методі гіпертермії [37], становлять практичний інтерес як катодні матеріали для елементів з колосальним магнітоопором та сенсорів [60]. Великий теоретичний та практичний інтерес також становлять лівосторонні властивості (негативна рефракція) манганітів у НВЧ діапазоні [60,61]. Використання МНЧ як включення в метаматеріали, які перебудовуються в мікрохвильовому діапазоні, дає можливість варіювати магнітну проникність такого композиту від негативної до позитивної [62].

Ансарі та співавтори [63] повідомили про недорогий і стабільний сонячний елемент зі структурою перовскіту, в якому в якості потенційного шару переносу дірок використовується наноструктурований магнетит. Вони [63] підтвердили, що наночастинки магнетиту можуть бути потенційним матеріалом для перенесення дірок для перовскітних сонячних елементів [3]. Наноінженерні та інші напрями нанотехнологій також сфокусовані на зменшенні розмірів та енергоефективності технічних пристроїв шляхом розробки та створення електричних кіл на нанорівні [49].

Дослідження магнітних наноматеріалів для застосування в якості магнітної підсистеми в квантових перетворювачах електромагнітного випромінювання з НВЧ діапазону в оптичний показали гарні результати [7,8]. Квантові перетворювачі, що складаються з планарних НВЧ-резонаторів [64] та наномагнетика [7,8], дозволяють досягати високих значень фотон-магнітного зв'язку в умовах магнітного резонансу [65], що необхідно для передачі інформації на великі відстані [66]. Особливий інтерес становлять дослідження таких систем, а саме квантових перетворювачів, при низьких та наднизьких температурах [10].

Таким чином, майбутній розвиток нанотехнологій у галузі НВЧ наноелектроніки залежить від досягнень у сфері створення магнітних наноматеріалів із наперед заданими магнітними та електромагнітними характеристиками. У свою чергу, розробка методів та методик дослідження високочастотних властивостей таких структур, яким приділена велика увага в даній дисертації – є необхідною умовою вирішення задачі створення таких структур.



## **1.2 Вплив зміни температури на магнітні та магніторезонансні властивості магнітних наночастинок (МНЧ) у НВЧ діапазоні**

Подібно до аналогічних параметрів макророзмірних магнітних матеріалів, магнітний стан, коерцитивна сила, намагніченість насичення, енергія магнітної анізотропії, діелектрична та магнітна проникність МНЧ, а також їхні магніторезонансні властивості, залежать від температури [1,20,23]. Дослідження температурної динаміки МНЧ дозволяють не тільки синтезувати наночастинок із заданими характеристиками для вже відомих областей використання, але й розширити можливості їхнього практичного застосування.

### **1.2.1. Однодоменні МНЧ**

Незважаючи на різноманітність МНЧ, в основному, кожна частинка має у своєму складі атоми з магнітоупорядкованою (ферромагнітною або феримагнітною) структурою [17]. Антиферромагнітні наночастинок становлять поки що набагато менший інтерес і їх важко виробляти, оскільки поверхневі атоми зазвичай непарні або насичені [17].

На відміну від макророзмірних магнітних матеріалів, що складаються з кількох доменів (мультидоменів) з колінеарним спином усередині одного домену [1,17], МНЧ можуть мати однодоменну магнітну структуру [1,17]. Однодоменна магнітна структура МНЧ проявляється із зменшенням їхнього розміру [1,17]. Це пояснюється тим, що мультидоменний стан енергетично вигідний, якщо витрати енергії на формування доменних стінок менші, ніж різниця магнітостатичної енергії однодоменного та мультидоменного станів [1].

Таким чином, зі зменшенням розмірів магнітного матеріалу відносні внески різних енергетичних компонентів у загальну енергію матеріалу

змінюються, і поверхнева енергія, пов'язана з доменною стінкою, перевершує магнітостатичну об'ємну енергію однорідно намагніченої частинки зі спонтанною намагніченістю [1,17]. При цьому наночастинка стає однодоменною.

Відомо, що МНЧ може бути однодоменною тільки якщо її розмір  $D$  нижчий за певний критичний (або граничний) розмір  $D_{SD}$ , який може відрізнятися для МНЧ різного складу та методу синтезу [1,17]. Для сферичних МНЧ з кубічною кристалічною структурою  $D_{SD}$  може бути апроксимовано формулою критичного радіуса  $R_{SD}$  [1,17]:

$$R_{SD} = \frac{9\gamma_w}{\pi M_s^2}, \quad (1.1)$$

де  $\gamma_w = 2\sqrt{A \cdot K}$  – поверхнева енергія доменної стінки Блоха в нескінченному матеріалі з малою анізотропією;  $A$  – стала обмінної жорсткості, що є мірою критичної температури для магнітного впорядкування матеріалу;  $K$  – стала енергії магнітної анізотропії матеріалу;  $M_s$  – намагніченість насичення матеріалу.

Отже, згідно з виразом (1.1) величина критичного радіуса  $R_{SD}$  для сферичних наночастинок визначає розмір домену, в якому всі спіни орієнтовані в одному напрямку, тобто частинка є однодоменною [1,17]. Виходячи з цього, якщо переважає обмінна енергія, частинка складається з одного домену і поводить себе як гігантський парамагнітний атом [1] або гігантський спін (супер-спін) [17].

При  $D > D_{SD}$  МНЧ можна намагнітити або розмагнітити при зміні прикладеного зовнішнього поля шляхом переміщення доменних стінок, що є процесом з відносно низьким енергетичним бар'єром. Тоді як при  $D < D_{SD}$  єдиний спосіб змінити намагніченість просторово фіксованих однодоменних МНЧ - це подолати бар'єр магнітокристалічної анізотропії прикладеним полем, спричинивши рівномірне обертання сильно зв'язаних

(за рахунок обмінної енергії) магнітних моментів, тобто суперспіна МНЧ [1].

Оскільки однодоменність магнітної наночастинки є, очевидно, однією з тих властивостей, що є потрібною для задач практичного застосування в НВЧ технологіях, то вивчення таких структур методами НВЧ спектроскопії є безумовно актуальним.

### **1.2.2. Суперпарамагнетизм та температура блокування. Температурна залежність намагніченості насичення, температури блокування та коерцитивної сили МНЧ**

Якщо розмір однодоменної МНЧ зменшити нижче її критичного розміру, феро-, фері- або антиферомагнетизм стає нестійким, оскільки теплові флуктуації можуть спричинити переключення намагніченості між вісями легкого намагнічування [17]. Час між двома перемиканнями намагніченості відомий як час релаксації Нееля  $\tau_N$  [67]. За відсутності зовнішнього магнітного поля, якщо час вимірювання намагніченості МНЧ, є набагато більшим за час релаксації Нееля, усереднена в часі намагніченість МНЧ дорівнюватиме нулю [17,67]. При цьому однодоменні МНЧ перебуватимуть у стані насичення, оскільки всі намагніченості в будь-якому разі будуть вирівняними незалежно від того, було прикладено зовнішнє магнітне поле чи ні, та при цьому не спостерігається магнітний гістерезис [1]. Таке явище отримало назву суперпарамагнетизму.

Концепція суперпарамагнетизму магнітних матеріалів уперше була запропонована Френкелем і Дофманом у 1930 році [67]. Вони передбачили, що частинки з магнітних матеріалів досить малого розміру виявлятимуть суперпарамагнітні властивості [67]. Незважаючи на те, що реальні МНЧ мають складну магнітну структуру, зазвичай сукупність невзаємодіючих однодоменних ізотропних частинок, що не взаємодіють, поводить як

класичний парамагнетик з дуже високим ефективним магнітним моментом, тобто як суперпарамагнетик [1].

Чим більшим є магнітний момент частинки, тим менше магнітне поле  $H_S$  потрібне для спостереження явища намагніченості насичення  $M_S$ . У грубому наближенні значення поля насичення  $H_S$  можна оцінити за такою формулою [53]:

$$\mu_{eff} H_S \approx k_B T, \quad (1.2)$$

де  $\mu_{eff}$  – ефективний магнітний момент частинки,  $k_B$  – стала Больцмана,  $T$  – температура.

Для однодоменних МНЧ, що перебувають у суперпарамагнітному стані, середня  $M_S$  має прямо пропорційну залежність від  $\mu_{eff}$  і обернено пропорційну залежність від об'єму частинки  $V$  [1]:

$$M_S = \frac{\mu_{eff}}{V}. \quad (1.3)$$

Якщо припустити, що при прикладеному зовнішньому магнітному полі  $H$  і температурі  $T$  ансамбль із  $N$  невзаємодіючих ідентичних однодоменних ізотропних МНЧ з ефективним магнітним моментом  $\mu_{eff}$  досяг термодинамічної рівноваги, тоді рівноважну намагніченість такого ансамблю МНЧ  $\langle M \rangle$  у напрямку поля описують відомою формулою Ланжевена [1,53]:

$$\langle M \rangle = N \mu_{eff} \left( \operatorname{cth} \left( \frac{\mu_{eff} H}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{\mu_{eff} H} \right). \quad (1.4)$$

Важливо зазначити, що рівняння (1.4) справедливе для випадку, коли теплова енергія при температурі проведення експерименту є достатньою, щоб привести до стану рівноваги намагніченість ансамблю МНЧ за час, що є коротшим, ніж час проведення експерименту [1].

Як відомо, температура, за якої спонтанна намагніченість макророзмірного магнетика падає до нуля і матеріал переходить у парамагнітний стан, називається температурою Кюрі ( $T_C$ ) [68]. Оскільки суперпарамагнетизм є результатом конкуренції енергії магнітної анізотропії  $W_{anis}$  та температури, для суперпарамагнетиків пороговою температурою є температура блокування  $T_B$ . Зазвичай  $T_B$  визначається, як температура, за якої час релаксації магнітних моментів  $\tau_N$  дорівнює часу вимірювання  $\tau_{meas}$ . Таким чином,  $T_B$  залежить від методу вимірювання [28].

При нульовому зовнішньому магнітному полі і  $\tau_N = \tau_{meas}$  в наближеному вигляді  $T_B$  визначається виразом [17]:

$$T_B(0) \approx \frac{K_{eff} \cdot V}{25k_B}, \quad (1.5)$$

де  $K_{eff}$  – ефективна константа енергії анізотропії,  $V$  – об'єм частинки.

При ненульовому магнітному полі температура блокування зменшується зі збільшенням поля за степеневим законом [53]:

$$T_B(H) = T_B(0) \left[ 1 - \left( \frac{H}{H_c} \right)^k \right], \quad (1.6)$$

де  $k=2$  (для малих полів) і  $2/3$  для великих полів, коерцитивне поле  $H_c = 2K_{eff}/M_s$ .

Температура блокування  $T_B$  збільшується зі збільшенням розміру МНЧ. Найбільшою можливою величиною  $T_B$  є  $T_C$ , при якій магнітні моменти кожної МНЧ вже практично не взаємодіють [1]. Визначають температуру блокування  $T_B$ , як правило, за максимумом кривої залежності намагніченості  $M$  від температури  $T$  (рисунок 1.3) після охолодження магнітного матеріалу в нульовому магнітному полі (zero field cooling –

ZFC) [17]. Максимум кривої  $M(T)$  вказує на те, що енергія анізотропії МНЧ ( $K_{eff}V$ ) стає порівнянною з тепловою енергією ( $k_B T$ ) [69].

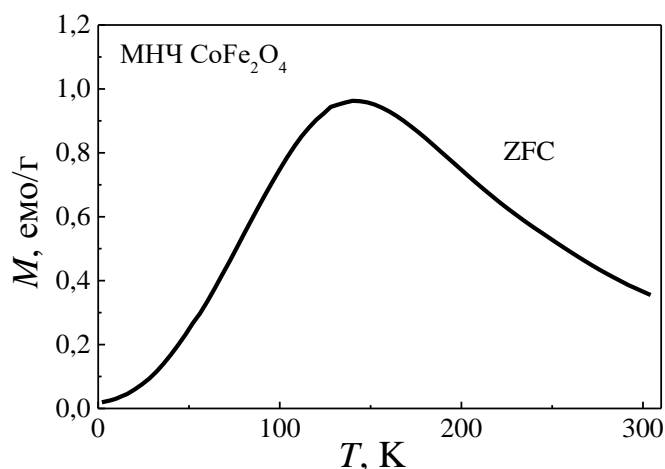


Рисунок 1.3 – Намагніченість як функція температури  $M(T)$  після охолодження в нульовому магнітному полі (ZFC) для МНЧ  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  у прикладеному постійному магнітному полі  $H_0 = 20$  Е [70]

При  $T = T_B$  МНЧ переходять у суперпарамагнітний стан із магнітним моментом  $\mu_{ZFC}$  [53]:

$$\mu_{ZFC} = \frac{M_s^2 V H_0}{3k_B T}, \quad (1.7)$$

де  $H_0$  – прикладене зовнішнє магнітне поле,  $V$  – об'єм досліджуємого магнітного матеріалу,  $M_s$  – намагніченість насичення МНЧ.

При  $M_s V H \leq k_B T$  та випадковій орієнтації вісей легкого намагнічування, вираз (1.7) також використовується при  $T > T_B$  [53].

При  $T < T_B$  наночастинка демонструє однодоменну поведінку, при цьому магнітний момент зберігає орієнтацію в просторі, а весь ансамбль МНЧ демонструє магнітний гістерезис [17,53]. При подальшому підвищенні температури до  $T > T_B$  теплові флуктуації приводять до суперпарамагнітної поведінки МНЧ [17]. В області  $T_B < T < T_C$

наночастинка має спонтанну намагніченість і ненульовий повний магнітний момент, який легко змінює орієнтацію в зовнішньому полі [53]. У результаті, при  $T \leq T_B$  орієнтація магнітних моментів МНЧ зумовлена енергією анізотропії (блокований стан) більшою мірою, ніж тепловою енергією або енергією невеликого за величиною магнітного поля [69].

Як відомо, намагніченість насичення однодомених МНЧ збільшується зі зниженням температури [31]. Така поведінка може бути зумовлена переходом у суперпарамагнітний стан при  $T > T_B$ , до того ж під впливом енергії поверхневої анізотропії поверхнева частина частинки стає більш магнітожорсткою, у порівнянні з внутрішньою частиною, що за низьких температур приводить до збільшення намагніченості [1].

Залежність намагніченості насичення  $M_s$  МНЧ від температури підпорядковується закону Блоха для макророзмірних магнітних матеріалів [71]:

$$M_s(T) = M(0) \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_{M0}} \right)^\delta \right], \quad (1.8)$$

де  $M(0)$  – намагніченість насичення макророзмірного матеріалу при 0 К,  $T_{M0}$  – температура, при якій  $M_s = 0$ ,  $\delta$  – показник Блоха, що залежить від матеріалу.

Коерцитивна сила  $H_c$  є дуже чутливою властивістю магнітних матеріалів, яку можна контролювати, і є одним із найважливіших критеріїв під час вибору магнітних матеріалів для практичного застосування [1]. Оскільки контроль коерцитивної сили можливо здійснювати шляхом зміни розміру МНЧ, тому при  $T > T_B$  в МНЧ розміром менше  $D_{SD}$ , можна спостерігати зменшення коерцитивної сили зі зменшенням розміру наночастинок [1].

Температурну залежність коерцитивної сили однодомених невзаємодіючих МНЧ з одновісною анізотропією можна добре описати законом Кнеллера [71,72]:

$$H_c(T) = H_0 \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_B} \right)^\beta \right], \quad (1.9)$$

де  $H_0$  – коерцитивна сила при  $T=0$  К,  $\beta$  – експонента Кнеллера, що залежить від типу матеріалу ( $\beta = 0,5$  в діапазоні температур  $(0 - T_B)$  К).

Згідно з отриманими експериментальними даними [31,71] величина  $H_c$  для МНЧ монотонно зменшується зі зростанням температури. Таку залежність логічно пояснити тим, що теплова енергія посилює теплові флуктуації магнітних моментів і, отже, зводить до мінімуму вплив анізотропії [71].

### 1.2.3. Диполь-дипольна взаємодія в МНЧ

Найважливішим типом взаємодії в магнітній спіновій системі МНЧ є диполь-дипольна взаємодія [1]. Як відомо, диполь-дипольна взаємодія є присутньою в усіх магнітних спінових системах, проте в макророзмірних матеріалах часто переважають інші механізми взаємодії (наприклад, обмінні) [1]. Для МНЧ з випадковим розподілом у просторі енергія дипольної  $W_{dip}$  взаємодії частинки має порядок [40]:

$$W_{dip} \approx \frac{\mu_0 \langle \mu^2 \rangle}{4\pi d^3}, \quad (1.10)$$

де  $\langle \mu^2 \rangle$  – усереднений квадрат магнітного моменту;  $\mu_0$  – магнітна проникність вакууму;  $d$  – середня відстань між МНЧ.

Якщо в суперпарамагнітному стані взаємодії між частинками є незначними [1], то зі зменшенням температури (в області  $T < T_B$ ),



взаємодії між МНЧ стають більш вираженими та мають значний вплив на їхню динаміку. У зразках із високою концентрацією магнітних наночастинок, які були б суперпарамагнітними, якби вони були невзаємодіючими, магнітна дипольна взаємодія може привести до впорядкування магнітних моментів МНЧ нижче ефективної температури магнітного впорядкування  $T_0$  [40]:

$$T_0 \approx \frac{W_{dip}}{k_B}. \quad (1.11)$$

В МНЧ, для яких енергію магнітної анізотропії можна вважати нехтувано малою порівняно з енергією  $W_{dip}$ , магнітне впорядкування моментів частинок зникне при температурі  $T_0$  [40].

У [73] було показано, що існує пряма залежність  $T_B$  від сили дипольної взаємодії для невзаємодіючих наночастинок: зі збільшенням концентрації МНЧ або відстані між ними,  $T_B$  теж збільшується [1,40]. Це пов'язано з тим, що дипольна взаємодія впливає на енергетичний бар'єр, що розділяє два стани МНЧ. Якщо цей бар'єр збільшується, зростає  $T_B$ , і навпаки. У зв'язку з цим, було зроблено припущення [53], що диполь-дипольні взаємодії, які переважають у МНЧ, діють як випадковий чинник і перешкоджають намагнічуванню (впорядкуванню) спінів МНЧ подібно до температури [53].

Згідно з [74], для МНЧ, що слабо взаємодіють, розподіл ефективних енергетичних бар'єрів зміщуються в бік менших значень порівняно з невзаємодіючим випадком і стають ширшими в міру збільшення сили дипольної взаємодії. Тому для слабо взаємодіючих МНЧ енергетичні бар'єри зменшуються зі збільшенням взаємодії, і, отже, така сама поведінка очікується для  $T_B$ . Тобто експерименти з вивчення диполь-дипольних взаємодій магніторезонансними НВЧ-методами, безумовно дають необхідну корисну інформацію про спінову систему магнітних наноструктур.

#### 1.2.4. Температурна залежність магніторезонансних властивостей МНЧ

Резонансне магнітне поле окремої МНЧ включає анізотропні внески, такі як поле магнітокристалічної анізотропії, яке залежить від фізичної природи частинки, та поле анізотропії форми або поле розмагнічування, яке залежить від форми частинки, поле поверхневої анізотропії та інші [1,20,23,53]. У невпорядкованій суперпарамагнітній системі МНЧ орієнтовані більш-менш випадковим чином, тому кутова залежність їхнього резонансного поля приводить до розширення ліній резонансного поглинання. Таким чином, форма ліній поглинання є суперпозицією великої кількості внесків окремих ліній поглинання в МНЧ [1].

При підвищенні температур теплові флуктуації магнітних моментів суперпарамагнітних МНЧ сильно зменшують як кутову анізотропію резонансних магнітних полів, так і власні ширини ліній, і спостерігаються особливо вузькі лінії резонансного поглинання. При цьому таке звуження є більш вираженим при меншому розмірі МНЧ [1].

Зі зниженням температури для суперпарамагнітних систем лінії поглинання магнітного резонансу не тільки розширюються, а й зміщуються в область нижчих полів [1]. Таку поведінку часто зручно описати в рамках відомої моделі, що враховує низькотемпературне заморожування флуктуацій орієнтацій магнітних моментів, що містить вираз для ширини резонансної лінії, як впливає з рівняння затухаючої прецесії Ландау-Ліфшица-Гільберта [1,23,75]:

$$\frac{dM}{dt} = -\gamma \left[ M \times \left[ H_{eff} - \frac{\alpha}{\gamma M_s} \frac{dM}{dt} \right] \right], \quad (1.12)$$

де  $\gamma$  – гіромагнітне співвідношення,  $H_{eff}$  – сума всіх полів, що діють на магнітні моменти;  $\alpha$  – параметр загасання Гільберта.

Для ансамблю із  $N$  суперпарамагнітних МНЧ з магнітним моментом  $\mu$ , залежність магнітної сприйнятливості від температури  $T$  має наступний вид [69]:

$$\chi = N \frac{\mu_0 \mu^2}{3k_B T}. \quad (1.13)$$

де  $\mu_0$  – магнітна проникність вакууму.

При цьому для суперпарамагнітних матеріалів нормалізована форма лінії резонансного поглинання описується модифікованим рівнянням Блоха-Бломбергена [1,76,77]:

$$\chi''(H) = \frac{1}{\pi} \frac{H_{res}^2 \left[ (H_{res}^2 + \Delta H_{1/2}^2) H^2 + H_{res}^4 \right] \Delta H_{1/2}}{[H_{res}^2 (H - H_{res})^2 + H^2 \Delta H_{1/2}^2] [H_{res}^2 (H + \Delta H_{res})^2 + H^2 \Delta H_{1/2}^2]}, \quad (1.14)$$

де  $H$  – квазістатичне магнітне поле;  $H_{res}$  – резонансне значення поля  $H$ ;  $\Delta H_{1/2}$  – ширина лінії поглинання магнітного резонансу (різниця значень поля  $H$  на напіввисоті резонансного піку).

Серед інших чинників, що впливають на форму резонансної лінії, на особливу увагу заслуговує розупорядкування атомів поверхневого шару. Зі зменшенням розміру МНЧ на її властивості має великий вплив поверхневий шар з відмінними від внутрішнього шару магнітними характеристиками.

Таким чином, контроль і управління магнітними та електромагнітними властивостями МНЧ у радіофізиці мікрохвильового діапазону може бути здійснено за рахунок температури, що є перспективним з прикладної точки зору. Аналіз експериментальних залежностей магніторезонансних властивостей МНЧ від температури представлено в Розділі 3.

### **1.3. Вплив немагнітного покриття магнітних наночастинок на їхні магнітні властивості**

Вочевидь, що для застосування надвисокочастотних властивостей МНЧ важливим є поглиблене розуміння їхніх статичних магнітних параметрів. Наприклад, важливим завданням для НВЧ-гіпертермії, криогенної НВЧ-електроніки, технологій квантових комп'ютерів є необхідність забезпечити наперед задані значення намагніченості насичення МНЧ. Найпростішим шляхом досягнення цієї мети сьогодні видається застосування немагнітних покриттів для МНЧ [78]. Розділяючи в такий спосіб наночастинки в просторі, ці покриття дають змогу досить точно встановити і стабілізувати наперед задане значення, наприклад, намагніченості насичення МНЧ.

Крім того, незважаючи на широкі можливості та перспективи в галузі нанотехнологій, особливо в НВЧ-наноелектроніці та наномагнетиці, широкомасштабне використання МНЧ для різноманітних цілей стикається з перешкодами, такими як агрегація та седиментація наночастинок, їхня токсичність та інші [3]. До того ж, на поверхні кожної наночастинки завжди є продукти її хімічного синтезу, що значно впливає на її властивості [79], і це особливо важливо враховувати зважаючи на те, що поверхневий шар МНЧ може мати інші магнітні характеристики, ніж внутрішня частина, і взаємодія внутрішніх атомів із зовнішніми атомами може приводити до серйозних змін у магнітній поведінці МНЧ [79]. Створення структур «ядро-оболонка», в яких роль оболонки виконує немагнітне або діамагнітне (органічне або неорганічне) покриття, дозволяє не тільки зберегти фізичні та хімічні властивості МНЧ, але також запобігти їхньої агломерації та седиментації, знизити їхню токсичність та покращити їхню стабільність [37]. Немагнітна оболонка також дає можливість проводити подальшу функціоналізацію та модифікацію поверхні МНЧ [80].

Використання діоксиду кремнію ( $\text{SiO}_2$ ) як покриття МНЧ привернуло особливу увагу [81] у зв'язку з його високою термічною стабільністю [80], низькою токсичністю, фізико-хімічною стійкістю [80], легкому контролю взаємодій між МНЧ як у розчинах, так і всередині структур «ядро-оболонка» за допомогою зміни товщини оболонки із  $\text{SiO}_2$  [81,82]. Оболонка із  $\text{SiO}_2$  захищає МНЧ від зовнішніх впливів (наприклад, запобігає окисленню легко окислюваного та вразливого до втрати магнетизму  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [83]) та запобігає прямому контакту МНЧ з додатковими агентами [13,15,82]. Крім того, покриття з діоксиду кремнію має високу стабільність у водних розчинах [15,84]. У зв'язку з вищевикладеним, важливою проблемою є вивчення питання впливу немагнітного покриття на магнітні властивості МНЧ.

Згідно з [85] емпіричне співвідношення для розмірно-залежного характеру намагніченості насичення МНЧ зі структурою «ядро-оболонка»  $M_{ss}$ , де оболонка представлена немагнітним шаром постійної товщини з меншою намагніченістю насичення порівняно з намагніченістю насичення макророзмірного матеріалу  $M_s$  [85] є таким:

$$M_{ss}(R) = M_s \left( 1 - \frac{\kappa}{R} \right), \quad (1.15)$$

де  $\kappa$  – підгоночний коефіцієнт,  $R$  – радіус наночастинки.

В [37,78] було експериментально показано, що наявність немагнітної оболонки приводить до зменшення величини намагніченості насичення МНЧ, що покриті оболонкою, в порівнянні з МНЧ без оболонки (рисунок 1.4).

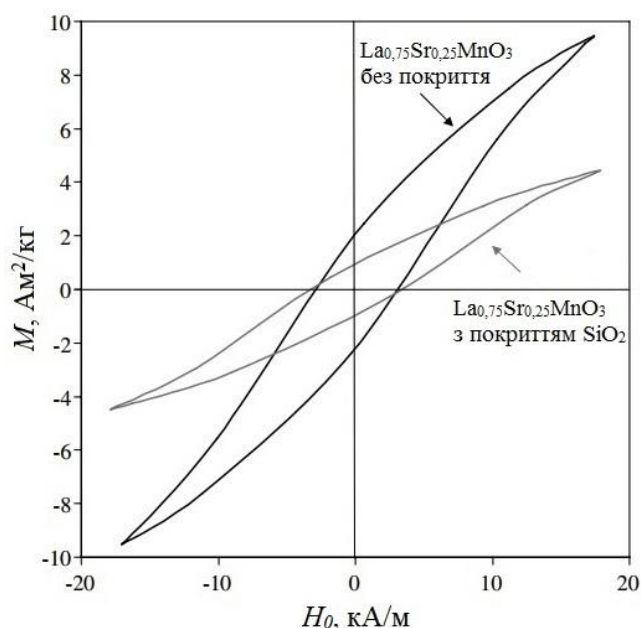


Рисунок 1.4 – Петлі магнітного гістерезису МНЧ  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$ , синтезовані золь-гель методом, без покриття  $\text{SiO}_2$  (діаметр 20 нм) та з покриттям  $\text{SiO}_2$  (загальний діаметр із покриттям 24 нм) [78]

Як видно з рисунку 1.4, намагніченість насичення МНЧ з покриттям  $\text{SiO}_2$  знизилася в 2 рази в порівнянні з МНЧ без покриття. Зниження намагніченості насичення в 2 рази при нанесенні оболонки із  $\text{SiO}_2$  також було експериментально зареєстровано в роботах [86,87] для МНЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . При цьому [86] діаметр МНЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  становив близько 150 нм з товщиною оболонки близько 40 нм.

З рисунку 1.4 також видно, що наявність покриття  $\text{SiO}_2$  не привело до зміни коерцитивного поля МНЧ  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3$  [78]. Подібний результат спостерігається і для МНЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [86].

В загальному вигляді коерцитивне поле має залежність [24,53]:

$$H_c = \frac{2K_{eff}}{M_s}, \quad (1.16)$$

де  $K_{eff}$  – ефективна стала енергії анізотропії.

З виразу (1.16) можна зробити висновок, що покриття  $\text{SiO}_2$  приводить до зниження намагніченості насичення на величину прямо пропорційну

$K_{eff}$ . З урахуванням того, що об'єм магнітної частини МНЧ залишається незмінним, експериментально отримана залежність  $K_{eff}$  від сталої ефективної енергії поверхневої анізотропії  $K_s$  при кімнатній температурі для сферичних МНЧ можна визначити виразом [88,89]:

$$K_{eff} = K_v + \frac{6K_s}{2R}, \quad (1.17)$$

де  $K_v$  – стала енергії об'ємної анізотропії,  $K_s$  – стала енергії поверхневої анізотропії;  $R$  – діаметр наночастинки.

Отже, наявність шару  $\text{SiO}_2$  знижує вплив енергії поверхневої анізотропії, що приводить до зниження величини  $M_s$ . Зниження величини намагніченості насичення МНЧ з покриттям  $\text{SiO}_2$  також може бути пов'язане зі зменшенням кількості магнітних моментів на одиницю об'єму, зниженням диполь-дипольної взаємодії внаслідок зниження конгломерації МНЧ, а також внаслідок впливу поверхневих ефектів, що виникають за наявності немагнітного покриття [37,78].

Наявність аморфної немагнітної оболонки має незначний вплив на температуру блокування [37,78]. Для МНЧ зі структурою «ядро-оболонка» температура блокування є вищою, ніж для аналогічних МНЧ без покриття в межах похибки вимірювань [37,78].

Таким чином, наявність немагнітної аморфної оболонки на поверхні МНЧ приводить до зниження величини намагніченості насичення і не має значного впливу на коерцитивне поле. Слід зазначити, що величина  $M_s$  також перебуває в залежності від методу нанесення покриття, що було експериментально показано в [87]. Варто також зазначити, що наразі мало вивчено особливості впливу немагнітного покриття на енергію магнітної анізотропії та магніторезонансні властивості МНЧ. Вирішення цієї задачі є актуальним та дана дисертація теж робить свій внесок в її вирішення [34].

#### **1.4. Вплив методу синтезу магнітних наночастинок на їхні магнітні та магніторезонансні властивості**

Магнітні властивості МНЧ визначаються багатьма факторами, серед яких можна виділити хімічний склад, метод синтезу, тип кристалічної решітки і ступінь її дефектності, розмір і форму частинок, морфологію (для частинок з комплексною структурою), взаємодію частинок з сусідніми частинками. Таким чином, змінюючи розміри, форму, склад і будову МНЧ, можна в певних межах управляти їхніми магнітними характеристиками [79], що є необхідною умовою використання МНЧ в НВЧ електроніці та інших галузях.

Саме метод синтезу в багатьох випадках є головним чинником, який впливає на магнітні властивості МНЧ. Тому значні зусилля спрямовано на розвиток різних методів їхнього синтезу. Загалом існують два основні підходи до синтезу МНЧ: низхідний і висхідний. Низхідний підхід полягає у дробленні великих шматків вихідного матеріалу для отримання наночастинок і включає використання фізичних методів, таких як, наприклад, механічне перемелювання (подрібнення), і т. п. [1,3,17,51]. Найбільшим недоліком низхідного підходу є недосконалість структури поверхні, що має значний вплив на фізичні властивості наноструктур [51]. Також низхідний підхід вносить внутрішні напруження на додаток до поверхневих дефектів [51]. Висхідний підхід передбачає створення МНЧ з молекул і включає в себе використання як хімічних, так і біологічних методів [3]. Він дає змогу отримувати наноструктури з меншою кількістю дефектів, одноріднішим хімічним складом і кращим ближнім і дальнім упорядкуванням [51]. Це пов'язано з тим, що висхідний підхід ґрунтується головним чином на зменшенні вільної енергії Гіббса, тож наноструктури та наноматеріали, отримані в такий спосіб, перебувають у стані, що є ближчим до стану термодинамічної рівноваги [51].



Синтез МНЧ хімічними методами, як правило, заснований на так званій «моделі Ламера» [17], що полягає в утворенні стабільних «ядер» заданих матеріалів у розчині завдяки хімічним реакціям, їхньому подальшому зростанню до розмірів нанокристалів із подальшим збільшенням розмірів завдяки дозріванню Оствальда, що здебільшого складається з розчинення дрібних кристалів та їхнього повторного відкладення на більші кристали [17]. Методи хімічного синтезу можуть забезпечити контроль над складом, розміром, формою, морфологією, типом кристалічної решітки, колоїдною стабільністю та магнітними властивостями МНЧ за рахунок зміни концентрації реагуючих агентів і стабілізуючих поверхнево-активних речовин, температури реакції, часу синтезу тощо. [17]. Деякі з найпоширеніших методів хімічного синтезу для отримання МНЧ включають метод співосадження, золь-гель метод, метод поліольного синтезу, метод кріохімічного синтезу, метод термального розкладання, метод мікроемульсій, метод гідротермального синтезу, електроосадження та інші [1,17,30,31,37,51,53,79,90-93].

Для різних галузей застосування до МНЧ висуваються певні вимоги, наприклад, сферична форма, вузький розподіл за розмірами, певні поверхневі властивості (позитивний або негативний заряд, розвинена поверхня тощо), висока намагніченість насичення, низька температура Кюрі, слабка агломерація, біосумісність тощо [1,17,37,38,51,67,90-93]. Кожен із методів має свої переваги та обмеження, тому вибір методу синтезу залежить від цільового застосування МНЧ [1,3,31,51,67,91-93]. Завдяки різноманітності методів синтезу та подальшої обробки МНЧ, останнім часом досягнуто значного прогресу в контролі розміру та форми МНЧ [93].

У роботах [31,37,92] було експериментально показано, що метод синтезу МНЧ насамперед впливає на їхній розмір, форму, морфологію і ступінь агломерації. Згадані параметри, а також умови синтезу (температура, час тощо), хімічні сполуки, що беруть участь у синтезі (солі

металів, розчинники тощо), та їхні пропорції суттєво впливають на магнітні характеристики наночастинок: намагніченість насичення, коерцитивну силу, поле насичення (рисунок 1.5) [31,37,92].

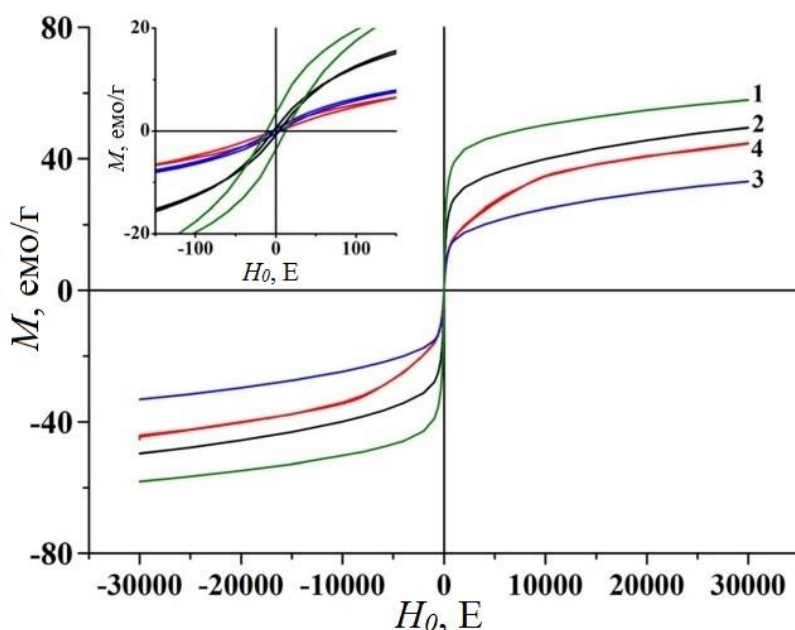


Рисунок 1.5 – Залежності намагніченості МНЧ  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , синтезованих золь-гель методом (1), осадженням із розчину діетиленгліколю (2), осадженням із мікроемульсій з використанням поверхнево-активних речовин: (ПАР) Трітон X-100 (3) та цетилтриметиламонію броміду (ЦТАБ) (4) від прикладеного зовнішнього постійного магнітного поля [37]

Як видно з рисунка 1.5, найбільша намагніченість насичення при кімнатній температурі спостерігається у зразка, синтезованого золь-гель методом із середнім розміром МНЧ - 35 нм [37]. Найменша - у зразка, синтезованого методом мікроемульсій з використанням ПАР Трітон X-100 (середній розмір МНЧ - 19 нм) [37]. Отримана залежність від розміру МНЧ добре описується виразом (1.3).

Залежність коерцитивної сили від радіусу ( $R$ ) МНЧ є складнішою і для сферичних МНЧ (за умови  $R < R_{sp}$ ) має форму [1]:

$$H_c = \left( \frac{2K_{eff}}{M_s} \right) \left( 1 - \left( \frac{R_{SP}}{R} \right)^{2/3} \right), \quad (1.18)$$

де  $R_{SP}$  – радіус частинки, яка в експериментах на визначення статичної намагніченості переходить у суперпарамагнітний стан при температурі, вищій за кімнатну.  $R_{SP}$  може бути визначено зі співвідношення  $K_{eff}V_{SP} = 25k_B T$ , де  $T = 300$  К;  $V_{SP} = (4/3)\pi R_{SP}^3$ .

Експериментальну залежність магніторезонансних властивостей МНЧ від методу синтезу одержано в роботі [32] (рисунок 1.6).

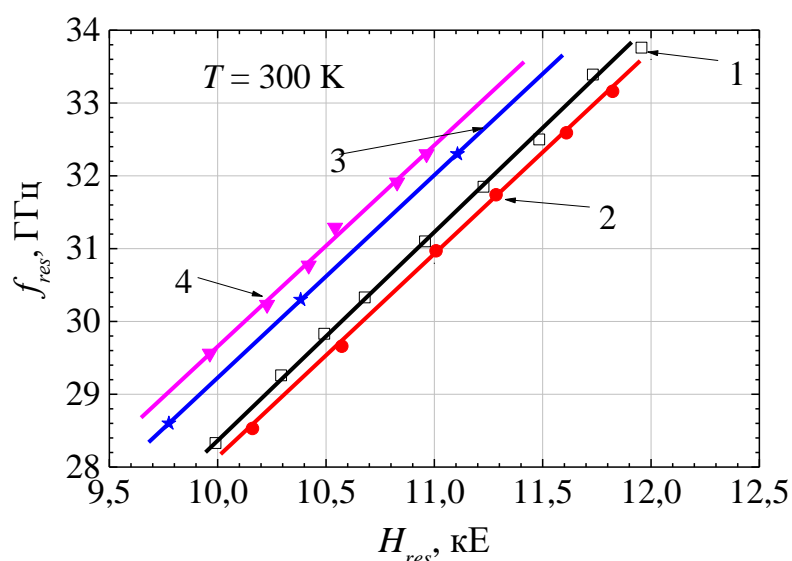


Рисунок 1.6 – Залежність  $f_{res}(H_{res})$  для наночастинок  $Fe_3O_4$ , синтезованих (1) методом осадження з діетиленгліколю ( $R=3,45$  нм), (2) методом мікроемульсій з використанням ПАР Трітон X-100 ( $R=5,6$  нм), (3) методом крихімічного синтезу ( $R=5,5$  нм), (4) методом осадження з діетиленгліколю з подальшою термообробкою ( $R=12,5$  нм) [32]

Як видно з рисунка 1.6, метод синтезу впливає на величину магнітної анізотропії зразків.

Таким чином, в сучасних дослідженнях показано, що метод синтезу впливає як на магнітні [31,37,92], так і на магніторезонансні властивості МНЧ [32]. Можливість контролювати розмір і розподіл наночастинок за розмірами, форму, магнітні та магніторезонансні характеристики вимагає

контролю і глибокого вивчення механізмів їхнього синтезу [67], а також розвитку методів їхнього подальшого дослідження. Дана дисертаційна робота є посильним вкладом у вирішенні такої глобальної задачі.

### **Висновки до розділу 1**

Таким чином, в першому розділі зроблено огляд перспективних напрямків застосування МНЧ та їхніх загальних властивостей на основі літературних джерел. Описано існуючі проблеми в області задач дисертації з ціллю більш чіткого окреслення та обґрунтування досліджень даної роботи. Виконано аналіз публікацій щодо впливу температури на магнітні та магніторезонансні властивості МНЧ. Також, у розділі проведено аналіз впливу покриття немагнітним матеріалом (діоксид кремнію) на магнітні характеристики МНЧ. Визначено основні завдання методичних та експериментально-фізичних задач, які необхідно вирішити.

Таким чином, можна стверджувати, що існують наявність перспектив широкого використання МНЧ у розвитку НВЧ радіоелектроніки, НВЧ техніки та квантових перетворень, у тому числі для технологій квантових комп'ютерів, що зумовлює важливість дослідження таких структур методами експериментальної НВЧ радіоспектроскопії в широкому діапазоні температур.

## РОЗДІЛ 2

### ОСОБЛИВОСТІ МЕТОДИК РЕЄСТРАЦІЇ НАМАГНІЧЕНОСТІ, КОЕФІЦІЄНТІВ ПРОПУСКУВАННЯ ТА ВІДБИТТЯ МАГНІТНИХ НАНОЧАСТИНОК

В даному розділі наведено особливості розроблених експериментальних методик експрес-реєстрації статичної намагніченості магнітних матеріалів, в тому числі МНЧ, на основі відомого методу малих збурень. Розглянуто умови та обладнання для реєстрації ФМР в МНЧ у широкому діапазоні температур. Викладено вдосконалену радіоспектроскопічну методику отримання спектрів комплексної діелектричної проникності розчинів, в тому числі водних суспензій наночастинок зі стабілізаторами, та описано розроблену на основі методики експериментальну коаксіальну комірку. Зазначені методики розширюють можливості дослідження магнітних та електромагнітних властивостей МНЧ.

#### **2.1. Особливості експрес-методик вимірювання статичної намагніченості магнітних наноматеріалів**

Активне вивчення властивостей магнітних матеріалів у минулому столітті привело до розвитку методів їх дослідження. У результаті на сьогодні розроблено велику кількість методик для вивчення магнітних властивостей матеріалів [18,94-98]. Багато з цих методик мають дуже високу точність і широку функціональність. Одночасно з цим, такі методики мають низку недоліків: конструктивну складність і високу вартість обладнання, необхідність у тривалій підготовці запуску установок і вимірювання. Найбільш добре відома - методика і технологія SQUID магнітометрії [18,97,98]. Вона вирізняється великою чутливістю

дослідження магнітних властивостей матеріалів у широких діапазонах температур і полів [18,97,98]. Однак її конструкційні особливості та принцип роботи вимагають проведення вимірювань за криогенних температур, а також тривалої підготовки зразка, що досліджується, до вимірювань [18,97,98].

Тенденція переходу від дослідження макророзмірних зразків магнітних матеріалів до нанорозмірних, що спостерігається, вимагає проводити спостереження за зміною їхніх магнітних властивостей зі зменшенням як їхніх розмірів так і їхньої розмірності. До того ж, розробка нових методів синтезу магнітних наноматеріалів і, отже, поява та поширення нових видів МНЧ створює необхідність розробки додаткових нових методик для швидкого вимірювання їхніх магнітних властивостей безпосередньо після синтезу. Це пов'язано з тим, що на відміну від макророзмірних матеріалів, МНЧ мають тенденцію до руйнування з часом, під дією температури, вологості повітря, світла тощо. До того ж у разі застосування МНЧ у нанорідинах [3,15], а також у методиці адресної доставки ліків [13,15,17] і методи гіпертермії [37,38,69] потрібен пошук комбінацій МНЧ зі стабілізуючими речовинами [47] і лігандами [99]. На кожному з цих етапів існує необхідність своєчасного та швидкого контролю магнітних властивостей МНЧ, що робить особливо актуальним розробку методик експрес-вимірювань.

Таким чином, незважаючи на наявність вже розроблених методик вимірювання намагніченості матеріалів із застосуванням змінних магнітних полів, існує потреба в розробці нових експрес-методик, що ґрунтуються на вже наявних методиках, з метою спрощення процесу вимірювань параметрів магнітних наноматеріалів і зниження собівартості лабораторних установок, а також контролю стану МНЧ безпосередньо після синтезу. Ще однією важливою вимогою до подібних методик є необхідність досліджень зразків без їх механічного зміщення в процесі вимірювання (в процесі експерименту).

У цьому підрозділі наведено дві методики отримання петель магнітного гістерезису МНЧ, що засновані на методі малих збурень з використанням зовнішнього змінного магнітного поля [45,46]. Наведено також особливості розроблених на основі методик експериментальних установок, що комбінують фізичні принципи традиційної методики побудови петлескопа та вібраційного магнітометра [45,46]. Обидві методики відповідають вимогам швидкого вимірювання намагніченості МНЧ без їх механічного зміщення.

### **2.1.1. Експериментальний магнітометр на основі методу малих збурень для експрес-реєстрації петель магнітного гістерезису**

Для отримання петель магнітного гістерезису МНЧ розроблено методику експрес-реєстрації залежності магнітної індукції від зовнішнього магнітного поля, яка використовує метод малих збурень (у цьому разі мається на увазі - збурення зразка змінним магнітним полем). На основі методики зібрано відповідну експериментальну установку [19,25,45]. Розроблена методика являє собою комбінацію принципів роботи лабораторного петлескопа [45,94] і вібраційного магнітометра [18,97,100], проте має низку особливостей, що відрізняють її від вібраційного магнітометра [45].

Принцип роботи вібраційного магнітометра [100] характеризується необхідністю в механічному зміщенні зразка в постійному магнітному полі в процесі вимірювання намагніченості. До того ж, вібраційний магнітометр вимагає створення магнітного поля вельми високої однорідності [45]. Ще одним недоліком такої методики є вплив вібрації на магнітні рідини, що може призводити до утворення фракцій в них [45].

Розроблена методика [45] вирізняється від прототипів, описаних в роботах [18,100], відсутністю механічного зсуву матеріалу, що

досліджується, і дає можливість проводити експрес-вимірювання з незначними часовими витратами. Схема установки, що реалізує розроблену методику, характеризується відносною конструктивною простотою [45]. Точність значення постійного магнітного поля  $H_0$ , при якому можна провести аналіз отриманих петель магнітного гістерезису з використанням датчика Холла, становить не більше 1 Е [45]. Мінімальна вага зразка, що досліджується, яка дає змогу застосувати використане в реалізації цієї методики обладнання, становить 1 мг [45].

Суть розробленої методики полягає в реєстрації сигналу  $I = dB/dH$ , де  $B$  – величина магнітної індукції,  $H$  – величина сумарної напруженості магнітного поля [45]. Аналогічний принцип зустрічається в магнітній радіоспектроскопії, зокрема в методі ЕСР [19]. Зазвичай, під час реєстрації ЕСР використовують добре відомий метод малих збурень [25]. В даному випадку роль малого збурення теж відіграє гармонічне змінне низькочастотне магнітне поле  $h(t) = h_0 \cos \omega t$  малої величини, де  $h_0$  – амплітуда змінного магнітного поля  $h$ ,  $h_0 \sim 10$  Е;  $\omega$  – частота модуляції,  $\omega \sim 1$  кГц. Одночасно зі змінним магнітним полем  $h$ , прикладається постійне магнітне поле або магнітне поле, що повільно змінюється в діапазоні (-10) – (+10) кЕ. Слід зазначити, що вектори статичного магнітного поля  $\vec{H}_0$  і змінного магнітного поля  $\vec{h}$  прикладаються колінеарно [45].

Таким чином, сумарна напруженість прикладеного до зразка магнітного поля визначається простим виразом [45]:

$$H(t) = H_0 + h(t). \quad (2.1)$$

Вираз для магнітної індукції може бути записано подібним чином [101]:



$$B(t) = B_0 + b(t), \quad (2.2)$$

де  $B_0$  – величина індукції, що наводиться полем  $H_0$  та  $b(t)$  – змінна частина магнітної індукції.

На рисунку 2.1 показано перетворення зареєстрованого сигналу  $I(H)$  в петлю магнітного гістерезису. Добре видно, що виконання співвідношення  $dB/dH \approx 0$  відповідає намагніченості насичення  $M_s$ . При цьому крива 1 відповідає зростанню магнітного поля  $H_0$ , а крива 2 відповідає спаданню магнітного поля  $H_0$ . Важливо зазначити, що для зразків, намагніченість яких демонструє насичення, тобто є присутніми магнітне поле насичення  $H_s$  виконується умова  $dB/dH \rightarrow 0$  [45].

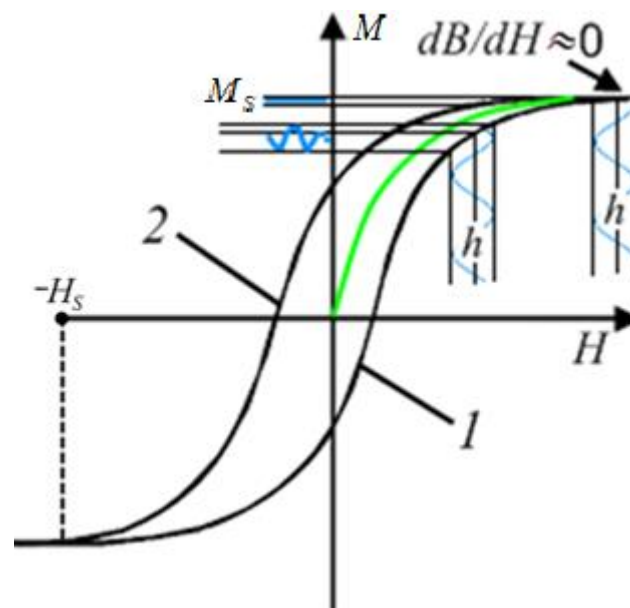


Рисунок 2.1 – Вид петлі магнітного гістерезису модульованого магнітним полем  $h$  [45]

Згідно з розробленою методикою, спочатку відбувається реєстрація сигналу відгуку  $I$ , що одержується від зразка, як функція від амплітуди прикладеного магнітного поля  $H_0$  (рисунок 2.2). Оскільки петля магнітного гістерезису є функцією  $B(H)$  при зміні  $H_0$  від мінімуму до максимуму і навпаки [45], для отримання петель магнітного гістерезису

зразків, що досліджуються, необхідно провести інтегрування кривих, отриманих, як відгук сигналу  $I$  від зразка, які показано на рисунку 2.2.

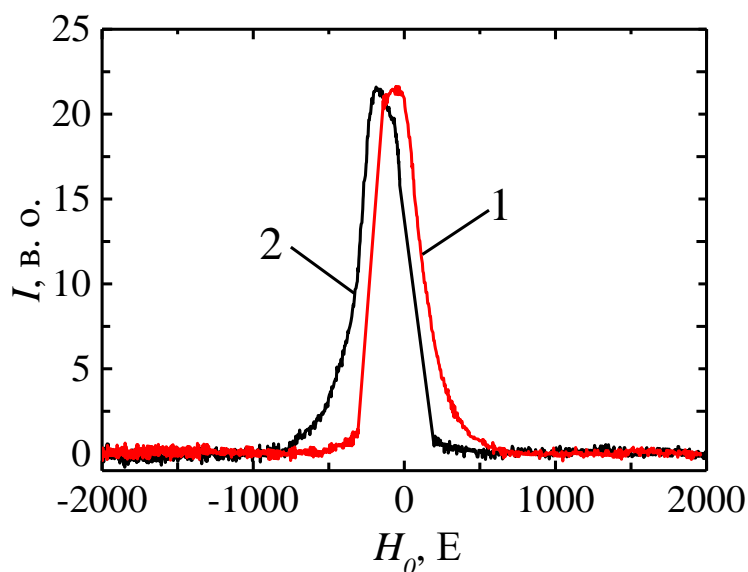


Рисунок 2.2 – Вид сигналу  $I$ , отриманого в експерименті від реперного зразка об'ємного фериту (марка 1СЧ4,  $M_s = 378$  Гс [102]) за допомогою розробленої методики [45]

Крива 1 на рисунку 2.2 відповідає зростанню поля  $H_0$ , крива 2 відповідає спаданню поля  $H_0$ .

Відмінною особливістю розробленої методики є наступне: спочатку за допомогою датчика магнітного поля проходить реєстрація інтенсивності сигналу  $I$  (відгук від зразка) [45]. Далі, після посилення сигнал розділяють на дві складові частини, що несуть інформацію про амплітуди змінного у часі поля  $h$  і постійного поля  $H_0$ . Слід зазначити, що сигнал  $I$  реєструється, як похідна  $dB/dH$  без урахування постійної складової поля  $H_0$ . Таким чином, петлі магнітного гістерезису отримують за віссю  $B$  (рисунок 2.1). При цьому магнітна індукція є пропорційною намагнічуванню  $M$  [45].

Блок-схему експериментальної лабораторної установки, зібраної за розробленою методикою, наведено на рисунку 2.3.

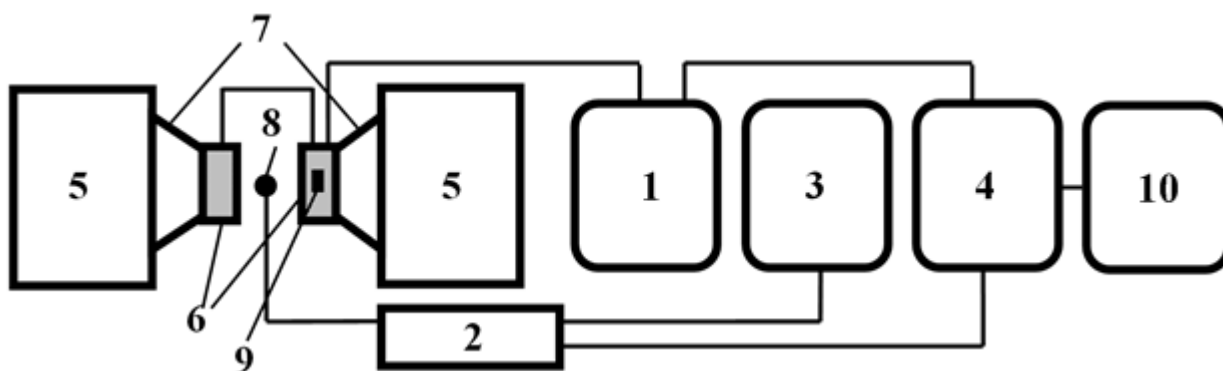


Рисунок 2.3 – Блок-схема експериментальної лабораторної установки, що зібрана на підставі розробленої методики [45].

Таким чином лабораторна установка складається з таких структурних елементів: *1* – низькочастотний генератор з підсилювачем; *2* – спліттер (роздільник) сигналу; *3* – аналогово-цифровий перетворювач (АЦП); *4* – синхронний підсилювач; *5* – електромагніт; *6* – котушки індуктивності; *7* – концентратори магнітного поля; *8* – датчик магнітного поля з підсилювачем; *9* – зразок; *10* – комп'ютер.

Відповідно до схеми установки, зібраної за розробленою методикою, змінне поле  $h$  задається двома котушками індуктивності  $6$  без осердь, і струмовим підсилювачем  $4$ , а поле  $H_0$  задається електромагнітом  $5$  (рисунок 2.3) [45]. Між котушками індуктивності (рисунок 2.4) розміщується датчик магнітного поля  $8$  з підсилювачем сигналу  $2$  [45]. Зустрічне ввімкнення котушок індуктивності забезпечує компенсацію магнітного поля, створюваного ними, у разі відсутності зразка (рисунок 2.3) [45]. При цьому зразок, що досліджується, не піддається механічним впливам [45].

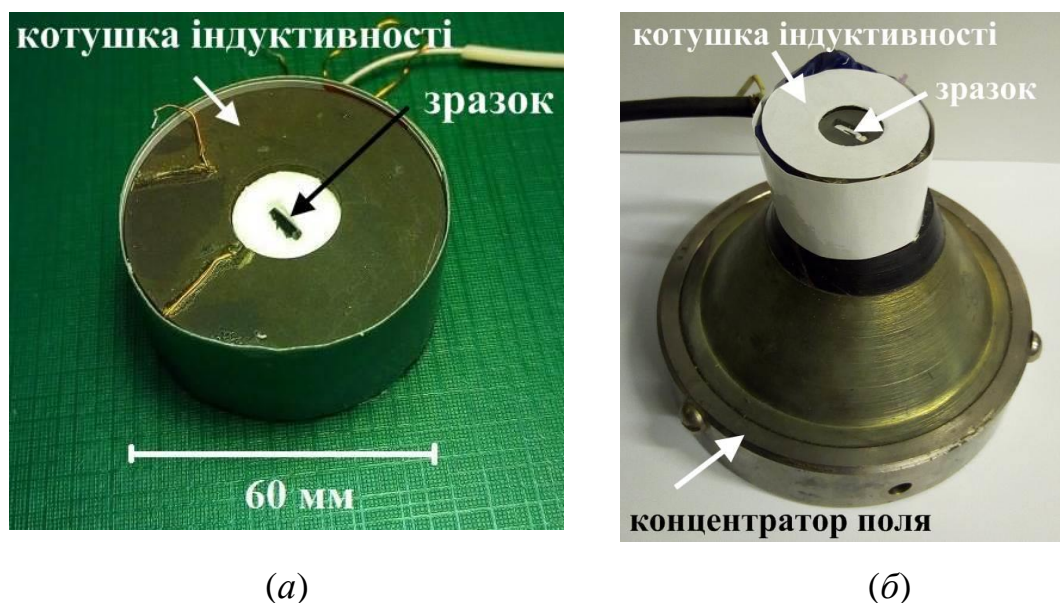


Рисунок 2.4 – Фотографія зразка об'ємного фериту марки 1СЧ4, вміщеного в одну з катушок індуктивності (а); фотографія, що ілюструє розташування катушки індуктивності на одному з концентраторів поля електромагніту (б) [45]

За допомогою розробленої методики було отримано петлі магнітного гістерезису двох магнітом'яких зразків із відомою формою петель магнітного гістерезису, величини коерцитивної сили та намагніченості насичення [45]. Перший зразок – об'ємний ферит марки 1СЧ4 з геометричними розмірами 4,0x4,0x0,4 мм, другий зразок – плівка залізо-ітрієвого гранату (ЗІГ) у формі диска товщиною 40 мкм і діаметром 3,6 мм [45]. Отримані шляхом інтегрування залежності  $I = I(H)$  петлі магнітного гістерезису представлено на рисунку 2.5.

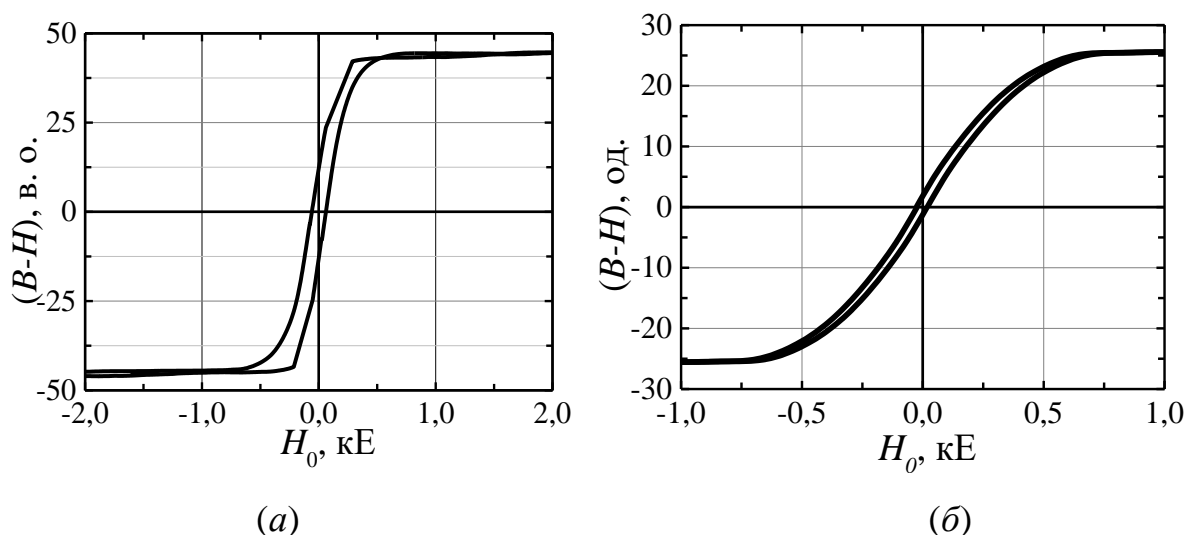


Рисунок 2.5 – Петлі магнітного гістерезису, отримані з використанням розробленої методики: (а) об'ємного фериту (марка 1СЧ4), (б) плівки ЗІГ товщиною 40 мкм [45].

Контрольні вимірювання петель магнітного гістерезису всіх зразків були проведені з використанням магнітометра в Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» (НТУ "ХПІ") на кафедрі фізики металів та напівпровідників (доктор фіз.-мат. наук, проф. Самофалов В. М.). Аналіз контрольних вимірювань показав, що їхня гранична похибка становить 8 %.

За допомогою експериментальної лабораторної установки також було отримано петлі магнітного гістерезису для магнітних наночастинок  $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  [35,103], синтезованих методом осадження з діетиленгліколю з подальшою термообробкою в аргоні при температурі  $500^\circ\text{C}$ . Одержану петлю магнітного гістерезису представлено на рисунку 2.6 [45].

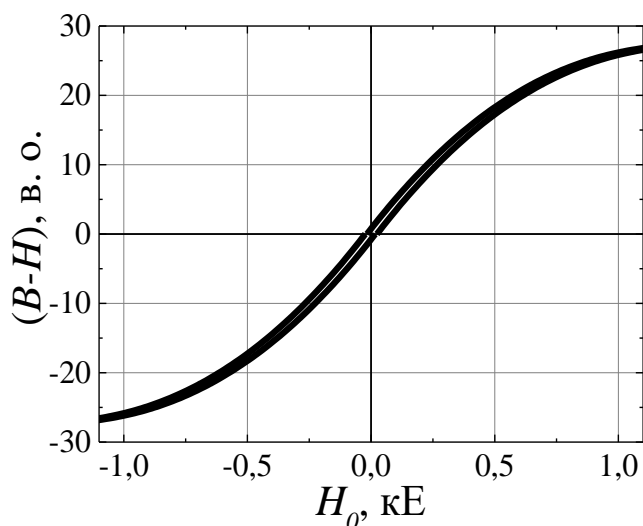


Рисунок 2.6 – Петля магнітного гістерезису МНЧ  $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , синтезованих методом осадження з діетиленгліколю з подальшою термообробкою в аргоні за температури  $500^\circ\text{C}$ , отримана при кімнатній температурі [45,103]

Варто зазначити, що перевагами розробленої методики та зібраної на її основі установки є конструкційна простота блокової схеми вимірювальної установки, доступна в умовах науково-технічної лабораторії, можливість проведення експрес-вимірювань, і можливість уніфікації установки (що буде показано в наступному підрозділі) за рахунок заміни конструкційних елементів. За необхідності точність вимірювань, що отримуються, можна значно збільшити за рахунок технічного вдосконалення окремих блоків і компонентів установки [45].

Таким чином, за допомогою зібраної експериментальної установки для отримання петель магнітного гістерезису на основі розробленої методики було одержано петлі магнітного гістерезису для трьох зразків різного розміру, зокрема й зразки МНЧ, за кімнатної температури. Порівняння отриманих результатів для зразків з відомою формою петлі магнітного гістерезису показало, що похибка вимірювань становить не більше 10%. Отже, розроблена методика повністю придатна для задачі дослідження як об'ємних магнетиків, так і наноманетиків. Конструктивна

простота і блокова конструкція дають змогу модифікувати установку для отримання необхідної точності вимірювання залежно від заданих вимог, а також модифікувати розроблену установку для дослідження нанорідин.

### **2.1.2. Струнний магнітометр із застосуванням методу малих збурень для експрес-реєстрації петель магнітного гістерезису**

З метою отримання петель магнітного гістерезису зразків МНЧ, що досліджуються, при кімнатній температурі ( $T = 300$  К) і з метою усунення електромагнітних завад від котушок модуляції було розроблено зручну, просту і достовірну методику, засновану на методі малих збурень [25,104] (у даному разі – збурення зразка змінним магнітним полем), і на її основі зібрано експериментальну лабораторну установку струнного магнітометра для експрес-реєстрації петель магнітного гістерезису нанорозмірних магнетиків, включно з МНЧ.

Незважаючи на велике різноманіття методик магнітометричних досліджень властивостей матеріалів [18,94-98,100], здебільшого вони базуються на збудженні малого струму від досліджуваного магнітного зразка в невеликому контурі (котушці) [18,94-98,100]. У цьому випадку, точність і чутливість методики безпосередньо залежать від характеристик фільтрів і підсилювачів струму, що збуджується [46].

Існує можливість збільшити точність експериментальних даних, яку можна реалізувати використовуючи резонансні методи [94,100,105]. Тому з метою збільшення чутливості, а також нівелювання паразитних шумів, які є неминучими при використанні методик, що базуються на збудженні малого струму від зразка в котушці індуктивності, було розроблено спеціальну методику та експериментальну лабораторну установку для отримання петель магнітного гістерезису [46]. У цій методиці було використано елементи принципу роботи вібраційного магнітометра, однак

роль вібраційного елемента відіграє струна у вигляді відрізка металевого дроту, який перебуває в механічній напрузі [19,25].

Саме магнітний зразок, що досліджується, є закріпленим на струні. Після чого струну зі зразком було розміщено в слабке (близько 1 Е) градієнтне змінне магнітне поле та в спрямоване ортогонально до нього зовнішнє статичне однорідне магнітне поле. Під дією змінного магнітного поля, з частотою  $10^1$ - $10^3$  Гц, магнітний зразок здійснює синусоїдальні механічні коливання [46]. Оскільки зразок знаходиться на струні, то струна починає здійснювати вимушені коливання (автоколивання), що реєструють детектором [46]. При цьому отримані петлі магнітного гістерезису матеріалів мають точністю вимірювань напруженості поля не гірше 0,5 Е [46]. Внаслідок цього, реалізовано таку цінну перевагу розробленої експериментальної лабораторної установки як зниження електромагнітних завод через відсутність електромагнітного контуру в детекторі [46]. Схема вимірювальної установки вирізняється відносною конструктивною простотою і блоковою структурою, що дає змогу її реалізовувати в лабораторних умовах для експрес-вимірювання намагніченості МНЧ (рисунок 2.8) [46].

Також як і в вищеописаній методиці, за допомогою цієї методики (та установки) відбувається реєстрація сигналу  $I = dB / dH$  з використанням відомого методу малих збурень [19,25]. В якості малого збурення виступає змінне магнітне поле  $\vec{h}$  невеликої величини ( $<1$  Е) [46]. Одночасно з полем  $\vec{h}$  до зразка прикладають постійне або повільно змінне в межах великих значень магнітне поле  $\vec{H}_0$ , величиною до 10 Т, при чому  $H_0 \gg h$  [46]. Таким чином, сумарне магнітне поле, що діє на зразок, визначається виразом (2.1) у векторній формі.

У тому випадку, коли досліджуваний зразок досягає намагніченості насичення  $M_s$ , тоді  $dB / dH$  наближається до нуля. У зв'язку з впливом градієнтного змінного поля  $\vec{h}$  зразок, що досліджується, зміщується і



починає здійснювати періодичні коливання з частотою  $A_m \cos \Omega t$ , де  $A_m$  – амплітуда механічних коливань зразка,  $\Omega$  – частота механічних коливань зразка, викликаних впливом змінного поля  $\vec{h}$  з тією самою частотою  $\Omega$ , що є резонансною частотою коливання струни [46]. Закріплений на струні зразок передає їй свої механічні коливання, які, своєю чергою, перетворюються на електричні сигнали, що реєструються детектором [46].

Вираз для реєстрованого корисного сигналу  $B(H)$  має вид:

$$B(H) = \int I(H) dH, \quad (2.3)$$

де  $I(H)$  – амплітуда корисного сигналу, який реєструється.

Частота коливань струни виражається відомою формулою [104]:

$$v = \frac{u}{2L}, \quad (2.4)$$

де  $L$  – довжина струни,  $u$  – швидкість поширення хвилі по струні.

У зв'язку з тим, що струна закріплена на обох кінцях із натягом,  $u$  залежить від сили натягу струни  $T$  та маси струни на одиницю довжини  $\rho$  [104]. У такому разі струна є одновимірним резонатором механічного типу, в якому існують резонансні коливання, довжина хвилі  $\lambda_n$  яких визначається довжиною струни  $L$  [46]. Тоді з розв'язання хвильового рівняння випливає, що довжина хвилі коливання має вид [104]:

$$\lambda_n = \frac{2L}{n}, \quad (2.5)$$

де  $n$  – мода коливань ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ).

Довжина хвилі  $\lambda_n$  однозначно взаємопов'язана з її частотою, спектр якої визначається круговою частотою  $\omega$  згідно з виразом [104]:

$$u = \frac{\omega}{k} = 2\pi v \frac{\lambda_n}{2\pi} = v\lambda_n, \quad (2.6)$$

де  $k$  – хвильовий вектор,  $\omega$  – кругова частота,  $\lambda_n$  – довжина хвилі коливання струни.

З іншого боку, залежність швидкості коливань у твердому тілі від сили натягу струни  $T$  має вид [104]:

$$u = \sqrt{T/\rho}, \quad (2.7)$$

де  $\rho$  – маса струни на одиницю довжини.

Отже, вираз, що визначає спектр власних коливань струни набуває виду [43]:

$$v_n = \frac{\sqrt{T/\rho}}{2L} n. \quad (2.8)$$

Під час проведення експериментальних вимірювань за розробленою методикою, реєстрацію корисного сигналу від зразка проводили на другій моді ( $n=2$ ) [46]. Для отримання найбільшої амплітуди сигналу зразок і датчик розміщувалися у пучностях коливань, тобто в точках  $1/4$  і  $3/4$  довжини струни відповідно, як показано на рисунку 2.7 [46].

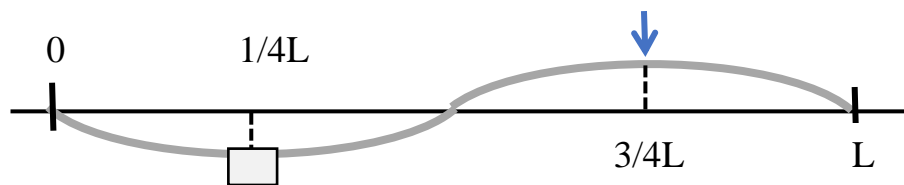


Рисунок 2.7 – Графічне представлення власного коливання струни для другої моди ( $n = 2$ ) і положення зразка (позначено квадратом) і датчика (позначено стрілкою)

Блок-схема розробленої експериментальної лабораторної установки струнного магнітометра представлено на рисунку 2.8.

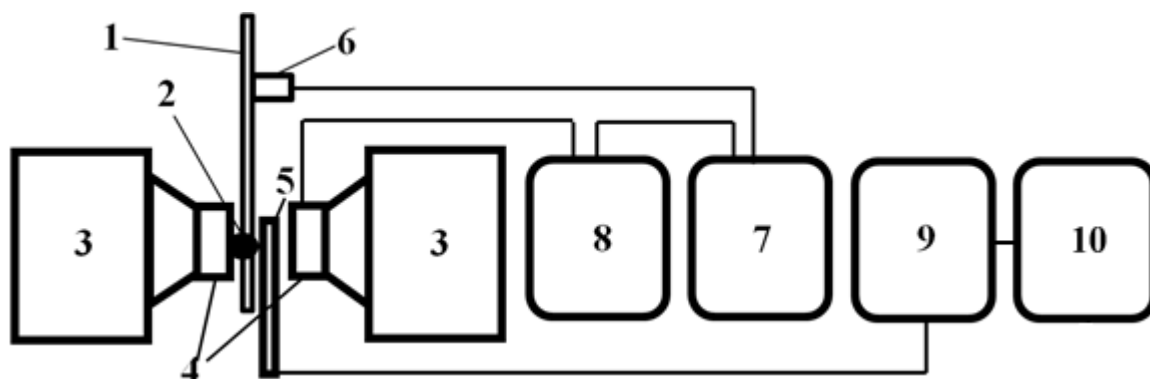


Рисунок 2.8 – Блок-схема експериментальної виміральної установки, зібраної на базі розробленої методики [46]

Розроблений експериментальний струнний магнітометр складається з таких елементів [46]: *1* – штанга зі струною; *2* – зразок, що досліджується; *3* – електромагніт із концентраторами поля; *4* – котушки модуляції; *5* – датчик магнітного поля з підсилювачем; *6* – датчик вібрації (детектор); *7* – синхронний детектор; *8* – генератор звукової частоти з підсилювачем; *9* – аналогово-цифровий перетворювач (АЦП); *10* – комп'ютер.

Конструкція виміральної частини розробленого струнного магнітометра являє собою штангу із закріпленим на ньому тонким дротом, що виконує роль струни. Як показано на рисунку 2.8, на струні *1* розміщено зразок *2*. Зразок перебуває під дією поля  $\vec{H}$ , яке описується виразом (2.1). Поле  $\vec{H}_0$  генерує електромагніт *3*, а поле  $\vec{h}$  генерують дві котушки індуктивності без осердь (котушки модуляції) *4*. Величину поля  $\vec{H}$  реєструють датчиком магнітного поля *5*. До струни також прилягає датчик вібрації *6*, який перетворює механічні коливання струни в електричний сигнал відгуку від зразка. Сигнал надходить на синхронний детектор *7* і записується комп'ютером *10*. Опорний сигнал задається генератором звукової частоти *8*. Величина поля  $\vec{H}$  реєструється зовнішнім блоком АЦП *9*.

За допомогою експериментальної установки спочатку реєструють графік залежності сигналу відгуку від зразка  $I$  як функцію сумарного магнітного поля  $H$  (рисунок 2.9а) [46]. При цьому графік залежності  $I(H)$  являє собою похідну від  $B(H)$ , як показано на рисунку 2.9 [46]. Із графіка на рисунку 2.9а видно, що сигнал від зразка падає практично до нуля, коли зразок, що досліджується, досягає поля насичення [46]. Інтегрування отриманого графіка, згідно з виразом (2.3), дає змогу отримати петлю магнітного гістерезису зразка (рисунок 2.9б) [46]. При цьому, нормування величини  $B$  на відомі магнітні матеріали дає змогу отримувати значення індукції  $B$  для нових досліджуваних матеріалів [46].

За допомогою експериментальної установки, зібраної на основі розробленої методики, отримано петлі магнітного гістерезису, які дають змогу також визначити величину коерцитивної сили і намагніченості насичення (рисунок 2.9б). Зокрема, було отримано петлі магнітного гістерезису МНЧ  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ , синтезованих золь-гель методом з подальшою термообробкою при температурі  $T = 800^\circ\text{C}$  [37]. Магнітним наночастинкам  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$  у вигляді порошку було надано форму сфери радіусом 1 мм, використовуючи клей БФ-6 для скріплення [46]. Зразок сферичної форми було прикріплено до струни (рисунок 2.8). Використання зразка з відомими значеннями намагніченості насичення дало змогу оцінити величину індукції для цього зразка і провести нормування вимірювань. Отримані результати вимірювань наведено на рисунку 2.9.

Порівняння петель магнітного гістерезису для МНЧ  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ , отриманих за допомогою розробленої методики, з результатами, отриманими за допомогою комерційної установки SQUID-магнітометра [37], показало гарне узгодження форми та величини коерцитивної сили петель гістерезису з похибкою 5 % [46].

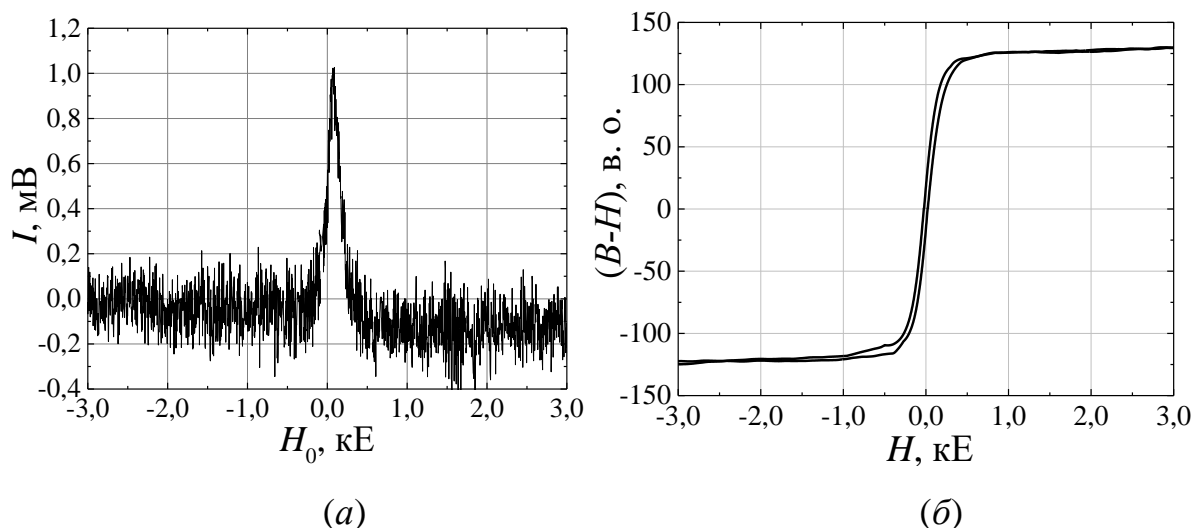


Рисунок 2.9 – Отримані з використанням розробленої дослідницької установки залежність інтенсивності сигналу  $I$  від зовнішнього магнітного поля (а) і петля магнітного гістерезису (б) для МНЧ  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$  [46]

Варто зазначити, розроблена методика, ефективно забезпечуючи експрес-вимірювання, не претендує на надвисоку точність вимірювань і поступається дорогим комерційним розробкам [46]. Однак, точність вимірювань може бути значно поліпшена не тільки за рахунок технічного вдосконалення окремих блоків і компонентів, а й за рахунок використання відомих методів статистичного усереднення, збільшення часу вимірювання кожної точки та інших, подібних до тих, які використовуються в комерційних магнітометрах [46].

Основною перевагою розробленої методики є можливість експрес-реєстрації петель магнітного гістерезису різних матеріалів, у тому числі нанорозмірних, без впливу магнітного поля на детектор [46]. Таким чином, розроблена установка відповідає таким заданим вимогам можливості проведення експрес-вимірювань при відсутності деструктивного впливу магнітного поля на зразок. Експериментально показано, що розроблена методика може бути застосована для дослідження МНЧ. Конструктивна простота і блокова структура конструкції дають змогу зібрати струнний

магнітометр із необхідною точністю вимірювань в умовах науково-технічної лабораторії [46].

## 2.2. Магнітна НВЧ радіоспектроскопія наномагнетиків

Як відомо, магніторезонансна НВЧ радіоспектроскопія базується на ефекті Зеємана [19-25], який полягає в тому, що зовнішнє (однорідне) магнітне поле розщеплює енергетичні рівні ізольованого атома (зеємановський мультиплет), знімаючи виродження атомних станів щодо орбітальних і спінових магнітних квантових чисел. На практиці це спостерігається у вигляді розщеплення спектральних ліній, яке виникає при оптичних квантових переходах в атомах між різними зеємановськими мультиплетами (що відповідає різним головним квантовим числам) [23]. При вивченні цього розщеплення була отримана багата інформація про природу атома і електрона (відкриття спіну електрона, визначення факторів Ланде, встановлення правил відбору, розкриття тонкої структури спектральних ліній та ін.).

В радіоспектроскопічних явищах між речовиною і електромагнітним полем відбувається обмін досить малими квантами енергії ( $hf$ ) [23,106]:

$$hf = g\mu_B H_0, \quad (2.10)$$

де  $h$  – стала Планка;  $f$  – частота електромагнітного поля;  $g$  – фактор Ланде (для вільного електрона  $g_e = 2,0023193$ , протона  $g_N = 2,7896$ );  $\mu_B$  – магнетон Бора;  $H_0$  – статичне/постійне магнітне поле.

Саме тому магніторадіоспектроскопічні дослідження дозволяють дослідити вельми тонкі деталі внутрішніх властивостей найрізноманітніших атомних утворень, починаючи зі структури електронної оболонки окремих атомів, і закінчуючи структурою нанорозмірних магнетиків і кристалів (наприклад, [17,18]).

На даний час декілька типів магнітних резонансів, пов'язаних з наявністю у електронів і ядер спінового моменту кількості руху, активно використовують в дослідженнях твердого тіла: ядерний магнітний резонанс (ЯМР); електронний спіновий резонанс (ЕСР); подвійний електронно-ядерний резонанс (ПЕЯР); ЕСР, який детектується оптично (ОДЕСР); ядерний квадрупольний резонанс (ЯКР); феромагнітний резонанс (ФМР); спін-хвильовий резонанс (СХР); антиферомагнітний резонанс (АФР) [20,21,106, та ін.].

В дослідженні МНЧ важливе значення мають такі методи спектроскопії, як ЕСР та його різновид - ФМР [106]. Слід відзначити, що не завжди об'єкт, що досліджується, є магнітнооднорідним: дуже часто МНЧ демонструють наявність багатофазних магнітних станів, де присутні і пара-, суперпара- і феромагнетизм, як, наприклад, наночастинки  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  [34,61]. Тому, також можна виділити окремий випадок ЕСР - суперпарамагнітний резонанс (СПР), що спостерігається, зокрема, для однодомених МНЧ, які перебувають у суперпарамагнітному стані [1,106].

Основними перевагами ЕСР, ФМР та СПР для дослідження МНЧ є висока чутливість методу, що дозволяє проводити вимірювання на атомному рівні та неструктивний характер процесу вимірювань [18,20,21,106].

### **2.2.1. Методики магнітної НВЧ радіоспектроскопії наноманетиків при кімнатних температурах**

У зв'язку з тим, що частота прецесії магнітних матеріалів як правило знаходиться в діапазоні від 1-300 ГГц, на даний час для спостереження ФМР зазвичай використовуються мікрохвильовий діапазон [18].

Як відомо, в ФМР експериментах магнітне поле, що швидко міняється в часі  $h(t)$ , має бути спрямовано перпендикулярно статичному магнітному

полю  $H_0$ , яке насичує зразок [18]. Таким чином, сумарне зовнішнє магнітне поле [18] визначається виразом:

$$\vec{H}_\Sigma = H_0 \cdot \vec{z}_0 + h \cdot e^{i\omega t} \cdot \vec{x}_0. \quad (2.11)$$

Тут квазістатичне магнітне поле та змінне в часі магнітне поле  $h(t) = h \cdot e^{i\omega t}$ , що підпорядковано гармонійному закону, спрямовані взаємно перпендикулярно.

Найбільшої популярності на сьогодні набули дві схеми для експериментального дослідження резонансного поглинання феро-, антиферо- і ферімагнетиків [18,19,32,107,108, та ін.], які були використані в даній дисертаційній роботі.

Першу схему дослідження резонансного поглинання магнетиків (сканування зовнішнім магнітним полем) традиційно використовують із середини минулого століття [19]. Друга схема набула більшої популярності на початку нинішнього століття з розвитком НВЧ техніки і містить у собі використання векторного аналізатора кіл (VNA) [18,32,109].

В обох схемах реалізовано принцип каналізації високочастотної енергії хвилеводами до резонатора, де міститься зразок магнітного матеріалу, що досліджується [18,19,32,107-110]. Обидві схеми реалізації ЕСР-спектрометра з достатньою точністю дають змогу детектувати ФМР окремих МНЧ різного методу синтезу та їхніх конгломератів [1,17,32,34,109], а також конгломератів наночастинок у сполучі з лігандами та стабілізаторами [13,41,99], МНЧ із покриттям [34,111], а також біооб'єктів з МНЧ [110] і тонких магнітних плівок [9,65,66,112].

Для отримання спектрів ФМР МНЧ  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$  із кремнієвим покриттям різної товщини та без покриття [34] (детально див. Розділ 3) було використано першу схему ЕСР-спектрометра, блок-схему якого наведено на рисунку 2.10.



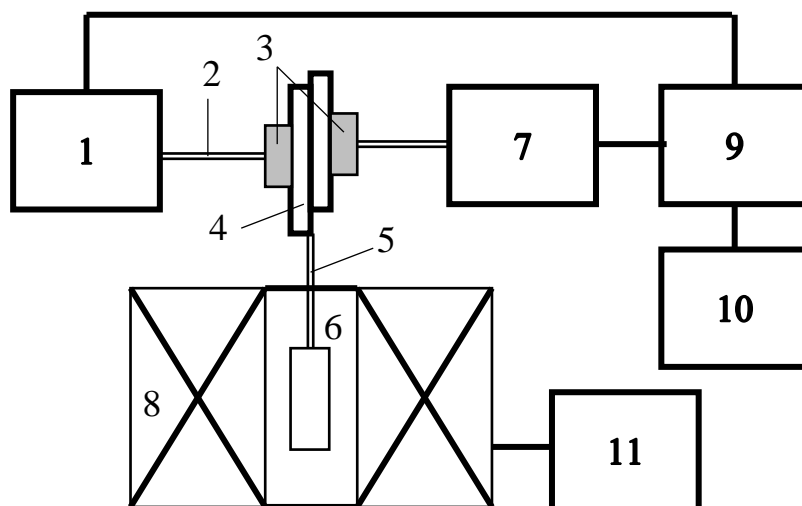


Рисунок 2.10 – Блок-схема типового ЕСР-спектрометра

Таким чином, схема типового ЕСР-спектрометра, яку було використано в експериментах за дисертаційною роботою складається з таких структурних елементів: 1 – НВЧ-генератор; 2 – коаксіальний хвилевід; 3 – коаксіально-хвилевідний перехід; 4 – спрямований відгалужувач; 5 – прямокутний порожнистий хвилевід із узгодженням; 6 – резонатор, у який поміщається зразок; 7 – НВЧ-детектор; 8 – електромагніт; 9 – синхронний детектор; 10 – комп'ютер; 11 – блок живлення електромагніту.

Резонатор 6 зі зразком розміщується в однорідному постійному магнітному полі  $\vec{H}$ , яке створює електромагніт 8. Високочастотні коливання з модуляцією за амплітудою генеруються НВЧ-генератором 1 з фіксованою частотою. Електромагнітне поле, що випромінюється генератором 1, через коаксіальний хвилевід 2 надходить у коаксіально-хвилевідний перехід 3. Часто на виході НВЧ-генератора встановлюють феритовий вентиль [113], щоб пропускати електромагнітні хвилі тільки в одному напрямку, і перешкоджати проходженню відбитої хвилі назад у генератор. Однак, сертифіковані з'єднувачі та хвилеводи узгоджені між собою на опір 50 Ом. Більш того, випромінювана потужність становить

кілька мкВт. Тому в більшості експериментів по дослідженням МНЧ по схемі, що було застосовано, феритовий вентиль не є необхідним та його не було застосовано. Використання сучасних НВЧ-генераторів дає змогу виключати використання атенюатора в схемі [18]. Потужність НВЧ поля, що падає на зразок, задається програмою НВЧ-генератора. Якщо НВЧ-генератор не має високої стабільності потужності НВЧ поля, то в такому разі вкрай необхідно застосовувати атенюатор. Він дає змогу зменшувати рівень потужності НВЧ, яка надходить у резонатор.

У спектрометрі, який було застосовано для дослідження конгломератів магнітних наночастинок [34], резонатор було приєднано до спрямованого відгалужувача. Особливість застосування відгалужувача полягає в тому, що НВЧ хвиля, що надходить в нього від НВЧ-генератора 1 через хвилевід 2 і коаксіально-хвилевідний перехід 3, розподіляється між плечима відгалужувача 4. Далі, через хвилевід 5 сигнал надходить у прямокутний резонатор 6 (рисунок 2.13) перерізом 23x10 мм та зі зразком, який знаходиться між полюсами магніту 8. У резонаторі НВЧ-хвиля взаємодіє зі зразком наночастинок, що досліджуються. Після взаємодії, НВЧ хвиля повертається хвилеводом 5 через спрямований відгалужувач 4 на НВЧ-детектор 7. Електричний сигнал з детектора надходить на синхронний детектор з підсилювачем 9 [107] і перетворюється в цифровий сигнал для подальшої обробки комп'ютером 10. Магнітне поле задається керованим комп'ютером блоком живлення 11 електромагніту 8.

Ключовим блоком ЕСР-спектрометра є НВЧ-модуль, який об'єднує в собі хвилевід 5 і резонатор 6. На хвилеводі 5 впаяний кріпильний фланець, на якому розміщено мікрометричні гвинти (рисунок 2.11), узгоджувальний трансформатор, прямокутний резонатор із регульованим поршнем і діафрагма з отвором зв'язку між резонатором і хвилеводом.

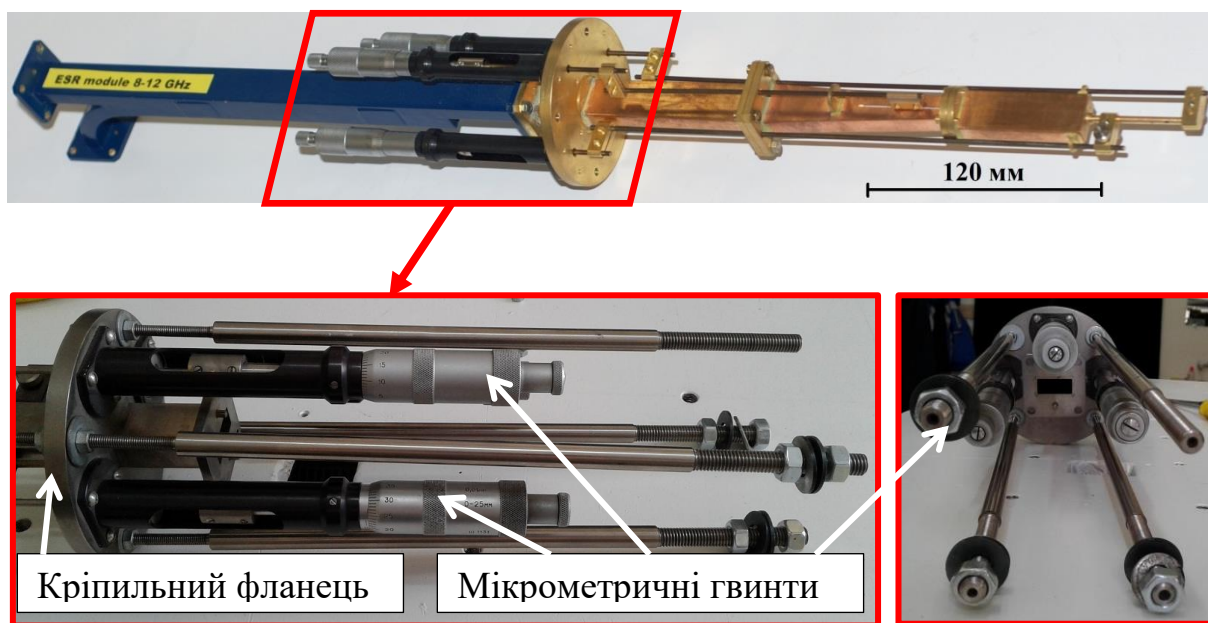


Рисунок 2.11 – Відрізок хвилеводу з кріпильним фланцем, на якому розміщені мікрометричні гвинти для управління хвильовими характеристиками НВЧ-модуля

Положення повзунка трансформатора та положення поршня резонатора регулюються мікрометричними гвинтами. Мікрометричні гвинти винесені на кріпильний фланець. Це запобігає впливу вібрації при регулюванні трансформатора і резонатора на результати вимірювань. До відкритої частини відрізка хвилеводу НВЧ-модуля приєднують спрямований відгалужувач, а до нього, своєю чергою, коаксіально-хвильові переходи 3 для під'єднання НВЧ-генератора і детектора. Спрямований відгалужувач використовується в разі застосування відбивного типу підключення резонатора.

Дотримуючись умов ФМР (тобто – взаємної перпендикулярності зовнішнього статичного та змінного магнітних полів), поршень зі зразком розташовують між полюсами електромагніту, в їхньому центрі, де висока однорідність магнітного поля. Біля резонатора, поблизу зразка, встановлюють датчик магнітного поля для вимірювання величини зовнішнього магнітного поля (рисунок 2.12).



Рисунок 2.12 – Дослідницький комплекс ЕСР-спектрометра

У НВЧ-модулі було застосовано прямокутний резонатор (рисунок 2.13) перетином 23x10 мм. Поршень прямокутного резонатора було налаштовано на тип коливань  $TE_{101}$  або  $TE_{102}$  [19], так щоб змінна компонента  $h$  НВЧ-поля збуджувалася на поверхні поршня, де присутній зразок. Резонатор встановлювали таким чином, щоб змінне поле  $\vec{h}$ , створене НВЧ-генератором, і постійне магнітне поле  $\vec{H}_0$ , створене електромагнітом, були взаємно перпендикулярні в ділянці знаходження зразку.

Зразок було розміщено на підставці, що обертається, яка вбудована в поршень резонатора (рисунок 2.13а,б). Залежно від об'єму зразка, що досліджується, ЕСР-спектрометр дає змогу реалізувати не тільки відбивний тип підключення, а й прохідний тип підключення. У схемі прохідного типу в резонаторі відсутній спрямований відгалужувач. Особливістю прохідного типу є наявність у резонаторі другого елемента зв'язку: отвору, петлі або штиря (рисунок 2.13в). Також при прохідному типі підключення НВЧ-хвиля не повертається через спрямований

відгалужувач на НВЧ-детектор. Вона проходить через другий елемент зв'язку на НВЧ-детектор.

Поршень резонатора традиційно складається з мідної основи з прикріпленими до неї пружинами (п'яльцями) для електричного контакту [112]. У поршні (1), що було використано для дослідження наночастинок [33], вбудовано поворотну підставку (2), на яку кладуть зразок (3) (рисунок 2.13). Підставка дає можливість обертати зразок відносно напрямку магнітного поля  $H_0$ , тим самим досліджувати магнітну анізотропію зразка.

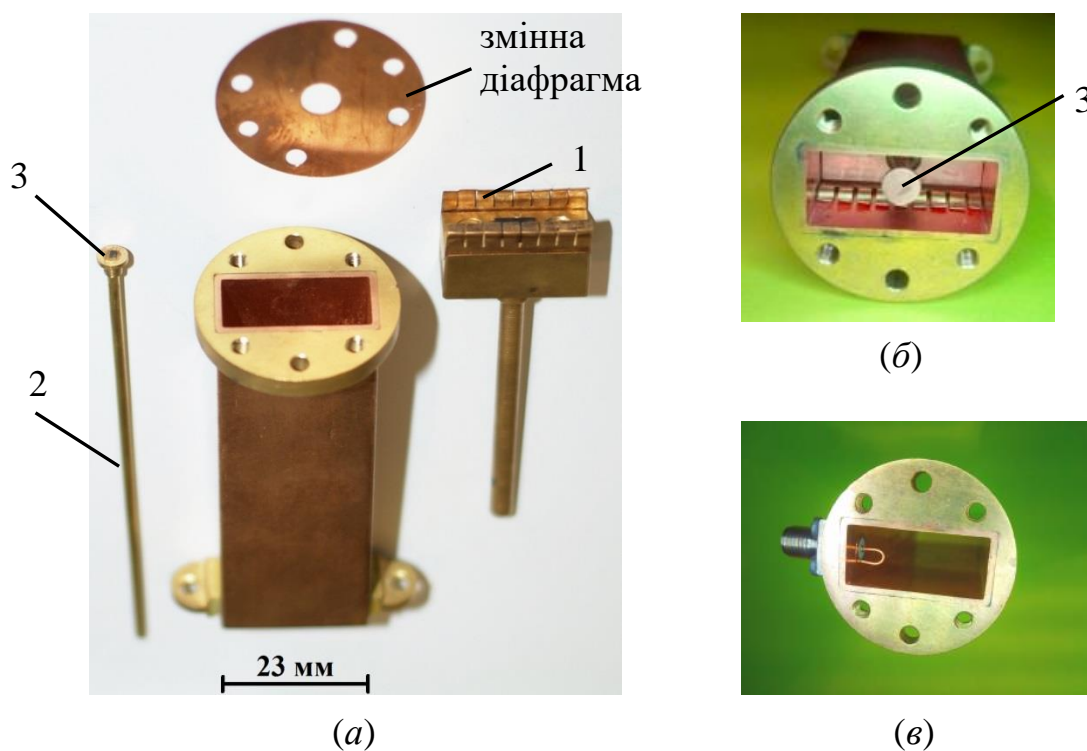


Рисунок 2.13 – Об'ємний резонатор відбивного типу (а, б) і прохідного типу (в)

Під час переналаштування частоти генерації необхідно налаштовувати резонансну частоту резонатора. Для цього проводять зміну його геометричних розмірів за допомогою переміщення поршня. Зменшення геометричних розмірів резонатора приводить до того, що його резонансна частота збільшується, і навпаки.

Поблизу величини статичного магнітного поля  $H_0$ , відповідного умовам ЕСР, величина потужності НВЧ-поля, що поглинає зразок, різко зростає і, отже, різко зростає величина потужності, що надходить у плече відгалужувача з детектором. Реєстрація ФМР проводиться при постійній частоті і при повільно змінюваному магнітному полю  $H_0$ .

Експериментальні можливості ЕСР спектрометра були суттєво розширені, при використанні в якості генератора НВЧ – векторного аналізатор кіл (Vecotr Network Analyzer – VNA). Використання VNA дає змогу реєструвати не тільки зміну потужності НВЧ поля, що поглинається зразком, а й визначати зміну резонансної частоти поблизу ФМР. ЕСР-спектрометр на основі VNA дає змогу реєструвати піки ФМР з достатньою точністю за амплітудою, частотою, фазою. Його перевагою є можливість автоматичного налаштування резонансної частоти на резонансний пік.

Для отримання ФМР-спектрів магнітних наночастинок  $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$  із кремнієвим покриттям різної товщини [111], магнітних наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  з лігандами [99], а також для отримання ФМР-спектрів зразків біологічних об'єктів *Agaricus bisporus* із різною концентрацією наночастинок магнетиту [110] було використано схему ЕСР-спектрометра із використанням VNA (рисунок 2.14).

Як згадувалося вище, і в [115], поблизу ФМР змінюється комплексна магнітна сприйнятливність зразка. Тому змінюються електродинамічні параметри резонатора, в якому розташовано зразок. Це неминуче приводить до зміни резонансної частоти резонатора (розладжування резонатора), а також до спотворення лінії ФМР [116] у процесі запису лінії поглинання. Щоб уникнути спотворень лінії ФМР, VNA здійснює автоматичне коригування частоти. При цьому VNA здійснює розгортку за частотою (свіппірування частоти) в режимі реального часу в заданому діапазоні, в межах якого під час ФМР відбувається зміщення резонансної частоти резонатора [18]. Таким чином, у схемі експерименту з

використанням VNA (рисунок 2.14), VNA замінює НВЧ-генератор і всю систему детектування, показану на рисунку 2.10.

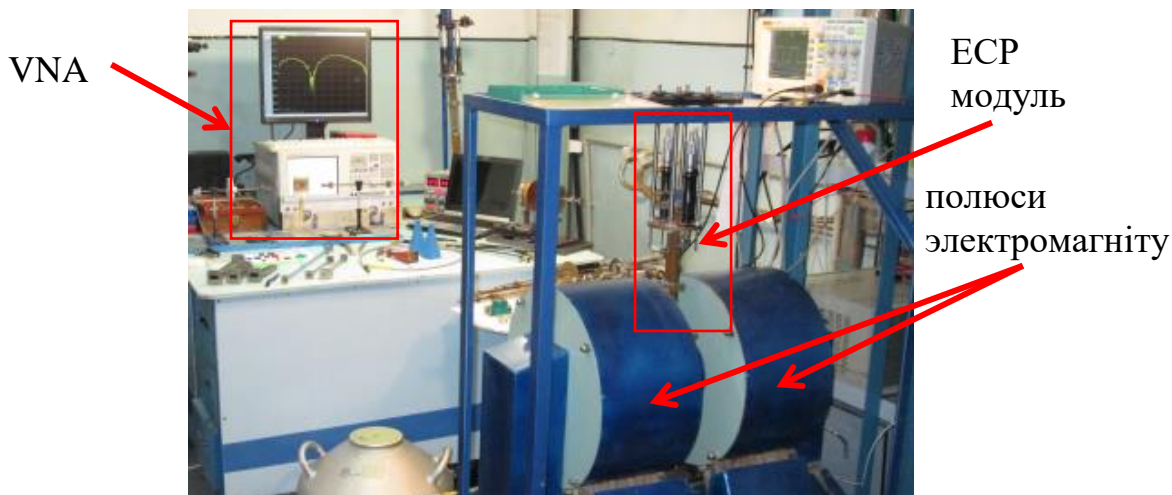


Рисунок 2.14 – ESR-спектрометр на базі VNA

За допомогою ESR-спектрометра на базі VNA також визначають і частотну дисперсію комплексної діелектричної проникності магнітного матеріалу [47]. Для цього VNA проводить вимірювання коефіцієнта пропускання (схема прохідного типу) або відбиття (схема відбивного типу) в резонаторі.

На рисунку 2.15 приведена лінія поглинання ФМР для реперного зразка парамагнітного матеріалу. Набір таких ліній дають змогу побудувати графіки залежності  $f(H_{res})$  [33,34,99,111] для оцінки величини сумарного поля магнітної анізотропії матеріалів, що досліджуються, а також визначати їхній фактор Ланде [20].

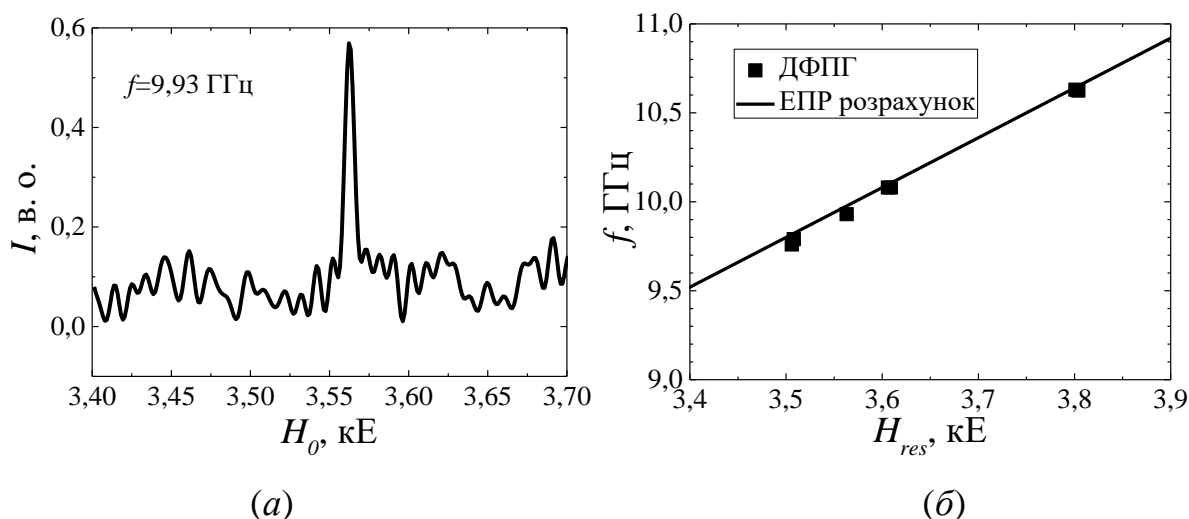


Рисунок 2.15 – Величина поглинання  $I$  для реперного зразка із дифеніл-пікрілгідрозилу (ДФПГ) як функція від зовнішнього магнітного поля  $H_0$  (а) і графік залежності резонансної частоти  $f$  від резонансних значень поля  $H_{res}$  для парамагнітних матеріалів (б)

Таким чином, обидві застосовані схеми ЕСР-спектрометра дають змогу проводити дослідження конгломератів магнітних наночастинок  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$  з кремнієвим покриттям різної товщини і без покриття [34], магнітних наночастинок  $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$  з кремнієвим покриттям різної товщини [111], магнітних наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  з лігандами [99], а також для отримання спектрів ФМР зразків біологічних об'єктів *Agaricus bisporus* з різною концентрацією наночастинок магнетиту [110] з необхідною точністю при кімнатній температурі.

### 2.2.2. Особливості реєстрації феромагнітного резонансу в наноманетиках при низьких температурах

У попередньому підрозділі було описано особливості експериментальних досліджень ФМР у конгломератах магнітних наночастинок при кімнатних температурах ( $T = 300$  К). Однак виявлення



теплових деформацій часто вимагає значного розширення температурного діапазону досліджень із застосуванням методу ФМР. Причому, варто зазначити, що розширення температурного діапазону доцільно здійснювати в область низьких температур, оскільки підвищення температури буде призводити до деструктивних процесів у МНЧ [1]. Більше того, деякі матеріали наночастинок мають температуру Кюрі поблизу кімнатних температур [37,91]. Подальше її підвищення приведе до того, що наночастинки перейдуть у парамагнітний стан. Таким чином, перспективним з погляду дослідження магнітних властивостей наночастинок є перехід від кімнатних температур до нижчих температур. Так, наприклад,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , демонструють магнітний фазовий перехід зі зниженням температури аж до температури рідкого азоту [117].

Опускаючись за шкалою температур від кімнатної температури до температури рідкого гелію можна значно знижувати вплив дисипацій енергії різної природи. Це дає змогу побачити фундаментальні процеси, що протікають у твердому тілі [1,23,24,117].

Для реєстрації ФМР поглинання у діапазоні температур 77-300 К у конгломератах магнітних наночастинок  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$  із кремнієвим покриттям різної товщини і без покриття [34] було використано, також, описаний вище, ЕСР-спектрометр за схемою з наявністю VNA [110] із кріомодулем. Зовнішній вигляд цього ESR-VNA-спектрометра з кріомодулем наведено на рисунку 2.16. Основною відмінністю цієї експериментальної установки від відомих є кріомодуль, який, завдяки наявності ізоляційного кожуха, що оточує прямокутний хвилевод зі зразком, дає змогу проводити вимірювання в діапазоні температур 77–300 К [26,32,34,117]. Геометричні параметри прямокутного резонатора (7,2x3,4 мм) дають змогу проводити вимірювання в діапазоні частот 22-40 ГГц. Зовнішній вигляд цього модуля, встановленого в каркас,

що містить елементи механічного налаштування, наведено на рисунку 2.16.

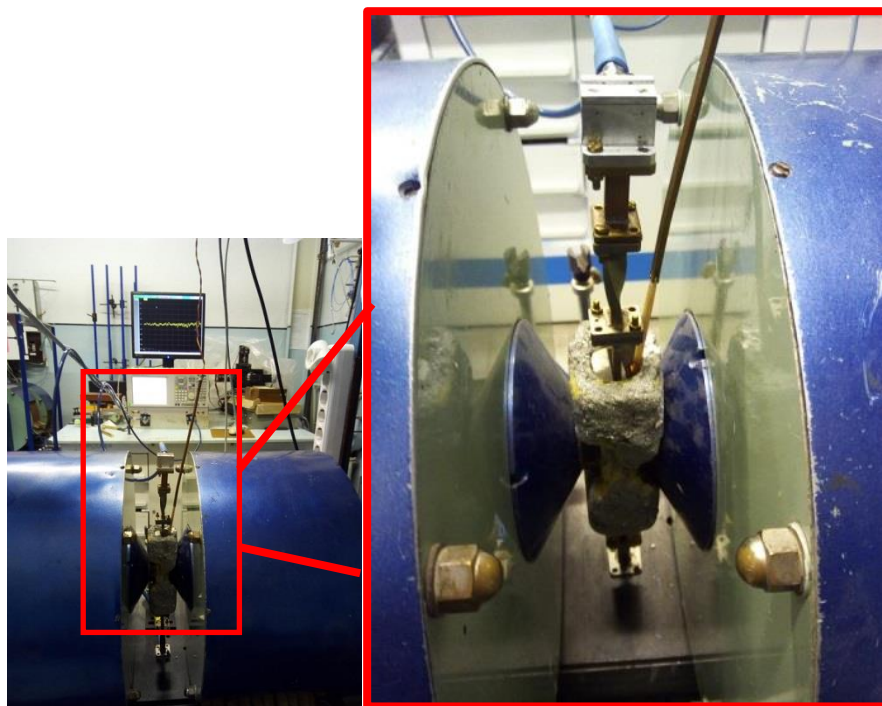


Рисунок 2.16 – ESR-спектрометр на базі VNA с кріомодулем для проведення експериментів у діапазоні температур 77-300 К

Зразки МНЧ  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$  із кремнієвим покриттям різної товщини і без покриття [34] було поміщено в паперовий контейнер прямокутної форми (1x1x2 мм), який, своєю чергою, було поміщено в хвилевод, оточений металевим контейнером, в який заливають рідкий азот. Ізоляційний кожух поверх металевого контейнера дозволяє підтримувати потрібну для вимірювання температуру, що контролюється датчиком температури. Кріомодуль із зразком було поміщено між полюсами електромагніту і підключено до VNA за допомогою коаксіально-хвильових адаптерів і з'єднувальних коаксіальних кабелів [26,32,34,117]. Датчик магнітного поля дає змогу реєструвати величину постійного магнітного поля між полюсами електромагніту [32].

Під час проведення вимірювань за допомогою ЕСР-спектрометра з кріомодулем, зразок спочатку було охолоджено до температури рідкого азоту за відсутності постійного магнітного поля ( $H_0 = 0$  Е), далі значення постійного поля було збільшено до значення, за якого пік резонансного поглинання спостерігався в діапазоні досліджуваних частот [34,117]. Спектри ФМР було реєстровано у вигляді залежності інтенсивності сигналу як функції частоти  $I = I(f)$  при постійному магнітному полі [117]. У процесі зростання температури ці залежності ( $I = I(f)$ ) було зареєстровано із кроком зміни температури 5 К [34,117].

Для дослідження ФМР методом при температурі 4,2 К у конгломератах магнітних наночастинок  $Fe_3O_4$  та  $ZnFe_2O_4$ , отриманих різними методами синтезу [33], наночастинок  $CoFe_2O_4$  [118] та біологічних об'єктів *Agaricus bisporus* з різною концентрацією наночастинок магнетиту [110] використовували низькотемпературний радіофізичний комплекс «БУРАН» [119]. Комплекс «БУРАН» являє собою унікальну розробку ІРЕ НАН України. Його особливість полягає в тому, що комплекс призначено для проведення широкого кола радіофізичних досліджень електронного спінового і феромагнітного резонансів у широких діапазонах частот  $f = 60 - 150$  ГГц, температур  $T = 0,3 - 150$  К і магнітних полів  $H_0 = 0 - 7$  Т [110,116,118,119,]. Більш докладно техніка проведення експериментальних досліджень ЕСР-ФМР за допомогою комплексу «БУРАН» описана в роботах [116,117,119, та ін.].

Схему та зовнішній вигляд низькотемпературного ступеня рефрижератора комплексу «БУРАН» наведено на рисунку 2.17. Робоча камера 1 знаходиться всередині вакуумної оболонки 5, яка в свою чергу розташована в основному кріостаті. Основний соленоїд 8 закріплений на вакуумній оболонки. Його положення вибрано таким чином, щоб область максимальної однорідності створюваного ним поля  $\Delta H_0 / H_0 \approx (3 \div 5) \cdot 10^{-6}$  Е/см<sup>3</sup> збігалася з місцем розташування зразка 2 у

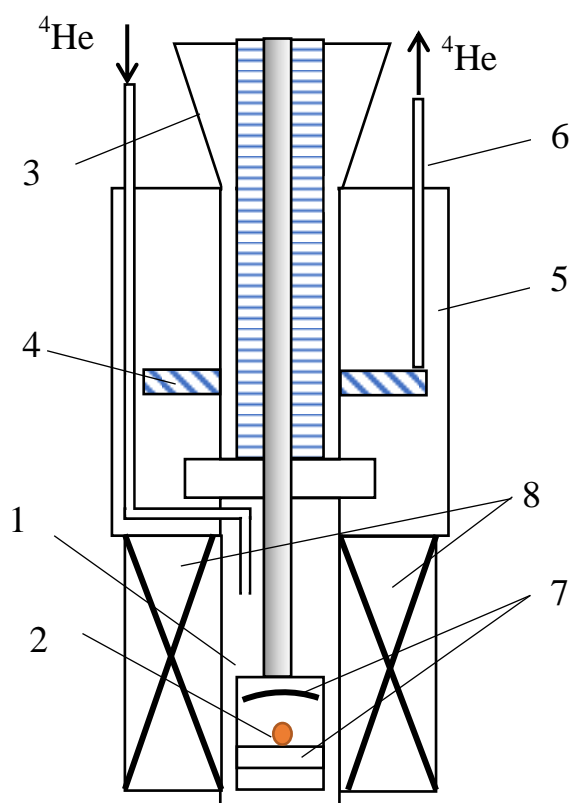
робочій камері. Однорідність поля обирають на основі вимірювання розподілу статичного магнітного поля уздовж соленоїда.



(a)



(б)

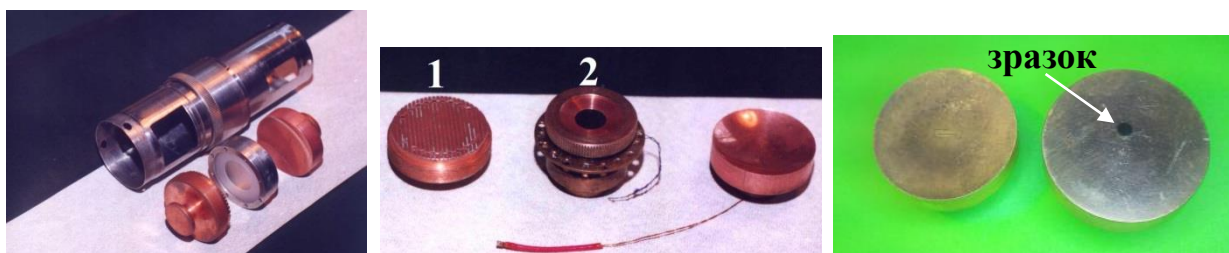


(в)

Рисунок 2.17 – Зовнішній вигляд низькотемпературного радіофізичного комплексу «БУРАН» [116] *а* – зовнішній вигляд, *б* – низькотемпературний ступінь, *в* – блок схема низькотемпературного ступеня

Робоча камера з експериментальною коміркою і зразком 2 вміщує в себе до 200 см<sup>3</sup> рідкого <sup>3</sup>He (або <sup>4</sup>He), необхідного для охолодження. Відкачування рідкого <sup>3</sup>He (або <sup>4</sup>He) проводиться через конічну трубу відкачки 3 за допомогою вакуумних насосів. Система попереднього охолодження являє собою так звану «півтороградусну ванну» 4. Вона розташована у вакуумній оболонки 5 рефрижератора. Ванна перебуває в механічному тепловому контакті з конічною трубою відкачки 3 і з капіляром 6 головної системи охолодження, по якому холодоагент, рідкий <sup>3</sup>He (або <sup>4</sup>He) рухається в робочу камеру (рисунок 2.17).

Роль резонансної комірки радіоспектрометра відіграє, найчастіше, дводзеркальний відкритий резонатор (резонатор Фабрі-Перо), що містить у собі набір дзеркал 7 різного радіусу кривизни (рисунок 2.18).



(a)

(б)

(в)

Рисунок 2.18 – Дзеркала типових відкритих резонаторів типу Фабрі-Перо комплексу «БУРАН»: (а) дводзеркальний резонатор для дослідження радіопрозорих рідких парамагнетиків; (б) набір дзеркал відкритого резонатора: (1) дзеркало у вигляді дифракційної решітки для дослідження рідких магнетиків [119], (2) дзеркало для дослідження металевих магнітних плівок [119]; (в) дзеркала дводзеркального резонатора для дослідження наномагнетиків з тестовим зразком на поверхні одного з них [33]

Частіше усього використовується набір дзеркал, де одне дзеркало плоске, інше – увігнуте [33,110]. Крім того, є можливість установлення

інших типів резонаторів (прямокутний, дисковий та ін.), адекватних задачам кожного експерименту. Резонатор зі зразком розташовують в центрі надпровідного соленоїда 8.

Блок-схему радіочастотної частини та електричної частини живлення і керування магнітним полем комплексу «БУРАН» представлено на рисунку 2.19. Вона працює за традиційною схемою сканування статичним магнітним полем під час дослідження методом ФМР. Задаюча частина генерації та приймальна частина пов'язані через резонансну комірку із досліджуванним зразком. Елементи задаючої частини генерації НВЧ-хвилі розміщено зліва на рисунку 2.19, а приймальної частини – справа.

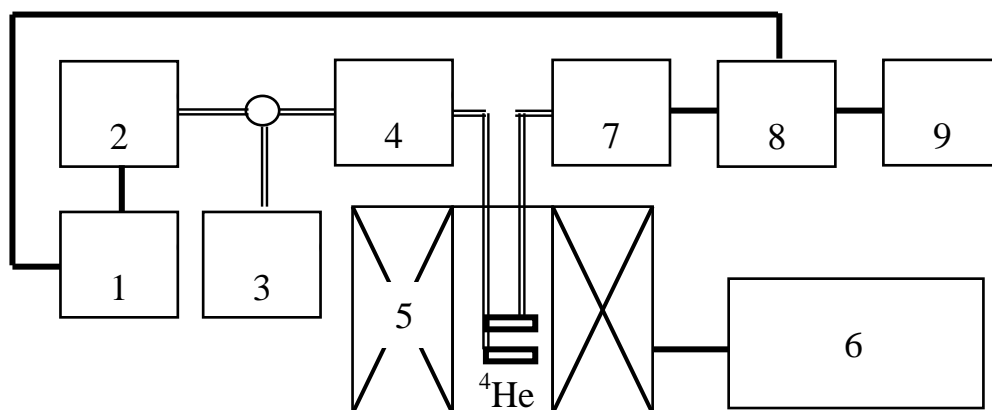


Рисунок 2.19 – Блок-схема радіочастотної та електричної частин дослідницького комплексу «БУРАН»

Генератор низької частоти 1 формує електричний сигнал синусоїдальної форми або у формі меандру, далі сигнал розділяється на опорний сигнал, який надходить на синхронний детектор 8, і вимірювальний сигнал, який надходить на НВЧ-генератор 2. Частотно- (або амплітудно-) модульована НВЧ-хвиля з НВЧ-генератора проходячи через хвилемір 3, атенюатор 4 і хвилевідний тракт надходить в резонатор Фабрі-Перо (як експериментальну комірку), де знаходиться зразок. Резонатор перебуває в магнітному полі надпровідного магніту 5, керованого блоком живлення 6. З резонатора сигнал хвилеводним трактом

надходить на напівпровідниковий детектор 7, а з цього детектора - на синхронний детектор (Lock-In Amplifier) 8. Синхронний детектор порівнює частоти і фази опорного і вимірюваного сигналів, а результат порівняння виводить на ПК 9.

Для проведення експерименту на низькочастотному генераторі вибирають значення частоти синусоїдального сигналу в діапазоні 930–950 Гц, щоб нівелювати паразитні промислові шумів. Далі синусоїдальний сигнал подається на вхід схеми амплітудної модуляції НВЧ-генератора, при цьому НВЧ-генератор налаштовується на фіксовану частоту в діапазоні 60-80 ГГц. За допомогою керованого блоку живлення надпровідного соленоїда здійснюється сканування зовнішнім статичним магнітним полем  $H_0$ . Величина поля прямо пропорційна величині струму надпровідного магніту і має лінійну залежність від струму. Розгортка по полю  $H_0$  здійснюється в діапазоні, де очікується ФМР від зразка для кожного значення частоти, що виставляється на генераторі.

Описане в даному підрозділі спектроскопічне обладнання дозволило з необхідною достовірністю отримати спектри конгломератів МНЧ, таких як  $AFe_2O_4$  та  $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$  [33,118] та біологічних об'єктів *Agaricus bisporus* з різною концентрацією наночастинок магнетиту [110] при температурах рідкого гелію (4,2 К) і азоту (77 К) у широкому діапазоні частот (20-80 ГГц).

### **2.3. Радіоспектроскопія конгломератів магнітних наночастинок у водних розчинах зі стабілізаторами**

Нижче розглянуто особливості НВЧ радіоспектроскопії конгломератів МНЧ у виді суспензії у водному розчині з додаванням стабілізаторів. Стабілізатори, які, як правило, застосовують для запобігання агломерації МНЧ, впливають на спектри пропускання і відбиття [13,120,121].



Діелектрична проникність стабілізаторів може значною мірою впливати як на резонансну частоту МНЧ, так і на частотну дисперсію МНЧ загалом. Контроль за агломерацією МНЧ за допомогою стабілізаторів здійснюється найчастіше у водних розчинах, і забезпечується різним рівнем рН. Тому аналіз частотної дисперсії МНЧ у водних розчинах зі стабілізаторами потребує окремого вивчення.

Традиційний фотометричний метод дає змогу лише кількісно визначати зв'язок стабілізаторів і МНЧ. За допомогою методу динамічного фоторозсіювання можливо визначити розміри утворених кластерів із МНЧ. Однак магнітний стан МНЧ у кластерах в основному визначається радіофізичними методами [47]. У цьому разі при дослідженні суспензії МНЧ зі стабілізаторами, диспергованих у водних розчинах, визначаються її матеріальні параметри в широкому спектрі частот (від десятків мегагерц до десятків гігагерц).

Найвідоміші методи та методики вимірювання діелектричної проникності засновані на використанні коаксіальної лінії [122-126]. Вони є найбільш пристосованими для визначення матеріальних параметрів речовини за рахунок вимірювання коефіцієнтів пропускання, відбиття і поглинання радіохвиль. Точність вимірювань досягається завдяки гарному сполученню коаксіальних ліній зі стандартизованим комерційним обладнанням, за допомогою якого проводять вимірювання коефіцієнтів пропускання або відбиття. Методика вимірювання останнього значно складніша, оскільки вимагає наявності спеціально розроблених калібрувальних наборів. Вимірювання коефіцієнтів пропускання в цьому випадку значно легше, оскільки потребує калібрування лише на повітряне середовище (порожній хвилевод).

Коаксіальна лінія являє собою хвилевід круглого перерізу, у центрі якого розміщений центральний провідник. До цінних (для НВЧ спектроскопії твердого тіла) переваг коаксіальної лінії слід віднести поширення в ній квазі-ТЕМ типу хвилі [19]. Це значною мірою спрощує



теоретичні розрахунки матеріальних параметрів досліджуваних матеріалів, що поміщаються в коаксіальну лінію. У цьому випадку, розрахунок проводять тільки для нормального падіння хвилі на досліджуваний матеріал. Важливо дотримуватися умови, щоб матеріал був плоским у перерізі коаксіальної лінії.

Для матеріалів у вигляді рідини, якою є суспензія МНЧ у водних розчинах, застосовують вставки з твердого (або дуже в'язкого) неметалевого матеріалу. Вони перешкоджають розтіканню рідини, що досліджується, по коаксіальній лінії [47,124,127,128]. Таким чином, у поздовжньому розрізі, який показано на рисунку 2.20, коаксіальної лінії між вставками утворюється комірка з досліджуваною рідиною. Відрізок коаксіальної лінії зі вставками та коміркою можна назвати експериментальною вимірювальною коміркою на основі коаксіальної лінії.

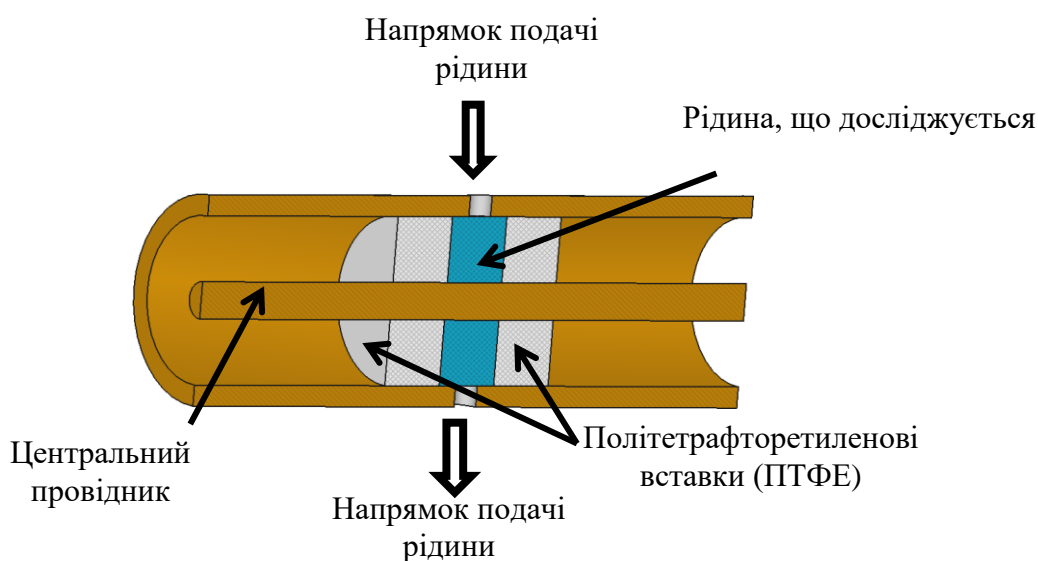


Рисунок 2.20 – Графічне представлення розробленої експериментальної вимірювальної комірки на основі коаксіальної лінії в поздовжньому розрізі [47]

Якщо товщину вставок можна порівняти з шириною камери, і можна порівняти з довжиною падаючої хвилі, то матеріальні параметри вставок

також враховуються в розрахунку коефіцієнта пропускання [47,124,127,128].

Можливим методом вимірювання діелектричної проникності рідин є вимірювання у вертикальному положенні на основі коаксіальної комірки, описані в [124,129,130]. У такому разі можна зменшити кількість вставок. Однак модель, описана в [122], не враховує можливість вимірювань у вертикальному положенні, а модель, яка передбачає вимірювання у вертикальному положенні, описана в [125], є більш придатною для вимірювання нерідких зразків. Також вимірювання у вертикальному положенні досить складно здійсненні в умовах експерименту і можуть призвести до похибок отриманих експериментальних даних за рахунок нерівномірного розподілу рідини через ефект поверхневого натягу [124,130,131].

Моделі коаксіальних вимірювальних комірок, описані в [127,128], є найбільш схожими з розробленою і застосованою в дослідженнях суспензії МНЧ зі стабілізаторами у водних розчинах. Однак модель, описана в [127], призначена для вимірювання рідин тільки з низьким коефіцієнтом втрат, а її конструкція не враховує можливість утворення повітряних бульбашок усередині вимірювальної комірки. Обидві моделі [127,128] не дозволяють проводити вимірювання проточної рідини. Метод запобігання нерівномірного заповнення вертикальної напіввідкритої вимірювальної комірки (запобігання утворенню бульбашок) було описано в [129]. Однак даний метод [129] є незручним при проведенні розрахунків для суспензії.

Крім того, недоліків не позбавлені методи дослідження діелектричних властивостей рідин з використанням комбінації коаксіальних хвилеводів з циліндричними хвилеводами, які вже були представлені у роботі [126]. Їхнім суттєвим недоліком є те, що вимірювання коефіцієнта відбиття здійснюються у вузькому діапазоні частот, порядку декількох ГГц [126].

Практична значущість досліджень суспензій МНЧ зі стабілізатором у водних розчинах полягає у перспективі їхнього застосування як нанорідин для технічних цілей [3,42], у лікуванні онкологічних захворювань методом адресної доставки хіміотерапевтичних препаратів [13,15,17] або методом гіпертермії [37,38,69]. Тому дослідження МНЧ у водних розчинах є актуальним.

Щоб проводити вимірювання коефіцієнта проходження в широкому діапазоні частот, була розроблена та виготовлена спеціалізована експериментальна коаксіальна комірка на основі коаксіальної лінії. Крім можливості вимірювання діелектричної проникності рідких розчинів МНЧ у широкому діапазоні частот з її допомогою, розроблений нами метод має низку переваг, що відрізняють його від раніше представлених методів. Обсяг досліджуваної рідини може змінюватись у широких межах, шляхом зближення-видалення вставок одну від одної в коаксіальній лінії, що також є його перевагою в порівнянні з іншими конструкціями експериментальних комірок [127,128]. Наявність двох співвісних отворів у коаксіальному хвилеводі дозволяють закачувати у вимірювальну комірку рідину без утворення повітряних бульбашок. Вони виштовхуються рідиною у процесі заповнення нею комірки. Більш того, з'являється можливість прокачувати рідину в процесі вимірювання, що дозволяє підвищувати точність коефіцієнта пропускання, що вимірюється за рахунок статистичного усереднення [47].

Вставки експериментальної вимірювальної комірки на основі коаксіальної лінії (рисунок 2.20) виготовлені з політетрафторетилену (ПТФЕ, Teflon®) товщиною 2,0 мм. Шари вставок мають гладку поверхню [47]. Вибір ПТФЕ як матеріалу для вставок обґрунтований тим, що ПТФЕ має відому частотну дисперсію в досліджуваному діапазоні частот, а також має стійкість до дії водних розчинів багатьох кислот і лугів, і як наслідок не вступає в хімічні реакції з досліджуваними речовинами [132]. Це є умовою його застосування при дослідженні МНЧ у водних розчинах зі

стабілізаторами і лігандами. За рахунок малого тангенса кута втрат ПТФЕ загасання хвилі, що проходить через вставки, незначне [133].

Сама комірка на основі коаксіальної лінії виготовлена з міді. Загальна довжина всіх шарів, при дослідженні суспензії МНЧ у водному розчині, складала 6,0 мм. Для забезпечення одномодового режиму хвилі, що поширюється в коаксіальній лінії в досліджуваному діапазоні частот, діаметр центрального провідника обрано 1,05 мм, зовнішній діаметр коаксіальної лінії обрано відповідно 2,4 мм. Розміри коаксіальної лінії підбрані таким чином, щоб її хвильовий опір з повітряним заповненням становив 50 Ом.

Зовнішній вид вимірювальної комірки на основі коаксіальної лінії представлено на рисунку 2.21.

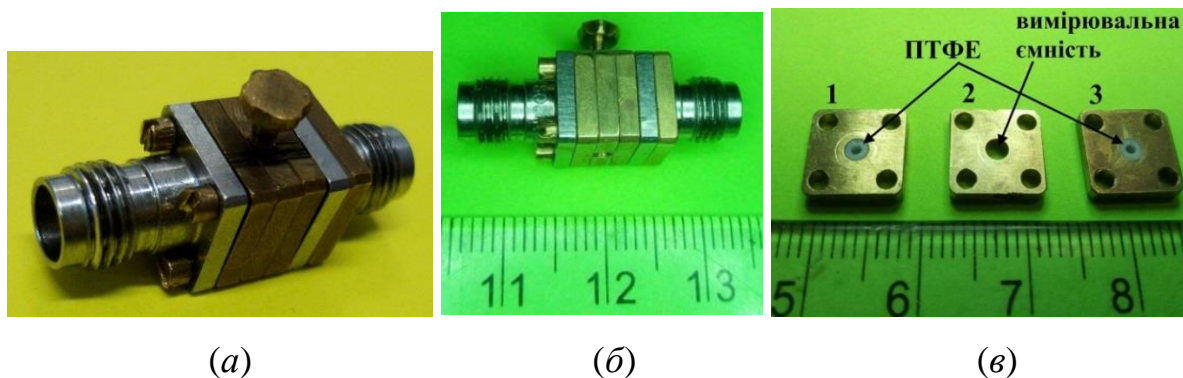


Рисунок 2.21 – Зовнішній вид вимірювальної комірки на основі коаксіальної лінії з різьбовим з'єднанням коаксіальних кабелів: вид зверху (а); вид збоку (б); 1,3 – бічні стінки з ПТФЕ вставками, 2 – вимірювальна ємність (в) [47].

Щоб позбутися бульбашок повітря, які могли виникати під час закачування, рідина заливається під невеликим тиском. Якщо не проводяться дослідження проточної рідини, то один отвір комірки закривають металевою пробкою з різьбленням. Під час проведення експерименту, вимірювальна комірка через різьбове підключення коаксіальних кабелів підключається до портів VNA [47].

Оскільки відбувається вимірювання коефіцієнта проходження квазі-ТЕМ хвилі через шарувате середовище з рідиною і двох вставок із ПТФЕ, то знаходження діелектричної проникності проводиться матричним методом за відомими моделями проходження хвиль через одновимірні шаруваті структури, описаними в [134]. Вставки з ПТФЕ враховуються як шари з діелектричною проникністю  $\varepsilon = 2,05 - i7,6 \cdot 10^{-4}$  [135].

У моделі, падіння хвилі відбувається з повітряного середовища. Проходячи через шари ПТФЕ і рідини, хвиля також виходить у повітряне середовище. Таким чином, модель являє собою тришарову структуру виду «ПТФЕ - повітря або рідина – ПТФЕ». Характеристична матриця такої структури має вид [134]:

$$M = M_1 \cdot M_2 \cdot M_3, \quad (2.12)$$

де матриця одного шару  $M_k$  :

$$M_k = \begin{bmatrix} \cos \beta_k & \frac{-i}{n_k} \sin \beta_k \\ -in_k \sin \beta_k & \cos \beta_k \end{bmatrix}, \quad (2.13)$$

де  $k$  – порядковий номер шару ( $k = 1; 2; 3$ );  $\beta_k = \frac{2\pi f}{c} n_k d_k$ ;  $n_k = \sqrt{\varepsilon_k \mu_k}$ ;  $\varepsilon_k$ ,  $\mu_k$  – діелектрична і магнітна проникності шару;  $f$  – частота електромагнітної хвилі;  $c$  – швидкість світла.

У розрахунках  $\varepsilon_k$  і  $\mu_k$  визначається як функція від частоти, при цьому  $\mu_2 = 1$  за відсутності зовнішнього магнітного поля. Отримання діелектричної проникності досліджуваної рідини відбувається шляхом чисельного розв'язання відносно  $\varepsilon_2$  рівняння (2.14) для коефіцієнта проходження  $T$  як функції частоти  $f$  з наступного виразу [134]:

$$T = |t|^2 \quad (2.14)$$

де  $t = \frac{2}{(m_{11} + m_{12}) + (m_{21} + m_{22})}$ ,  $m_{ij}$  – елементи матриці  $M$  з (2.12). При

цьому значення  $T$  в лівій частині рівняння (2.14) береться з експерименту.

Об'єм заповнення рідини у вимірювальній комірці на основі коаксіальної лінії обчислюють за формулою об'єму циліндра з вирахуванням об'єму центрального провідника:

$$V = \pi h_2 \cdot (R^2 - r^2), \quad (2.15)$$

де  $h_2$  – довжина шару структури, який заповнюється рідиною,  $R$  – зовнішній радіус коаксіальної лінії,  $r$  – радіус центрального провідника.

Довжину  $h_2 = 2,0$  мм було обрано таким чином, щоб ослаблення амплітуди електромагнітної хвилі, яка пройшла, для дистильованої води становило не більше ніж 40 дБ в обраному діапазоні частот (10 МГц - 40 ГГц).

Оскільки в дослідженнях використовуються розчини солей із присутністю МНЧ, для визначення розрахункових значень комплексної діелектричної проникності як функції від частоти було використано формулу моделі Cole-Cole для декількох матеріалів [136,137]:

$$\varepsilon_{H_2O}^*(f) = \left[ \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i(f / f_{rel})^{1-\beta}} \right] - \frac{i\sigma_{dc}}{2\pi f \varepsilon_0}, \quad (2.16)$$

де  $\varepsilon_s$  – статична діелектрична проникність дистильованої води;  $\varepsilon_\infty$  – діелектрична проникність при нескінченній частоті (дорівнює 4,25 для температурного діапазону 0-60 °С);  $f_{rel}$  – релаксаційна частота дистильованої води, Гц;  $\beta = 0,0125$  – множник, який відповідає за можливий діапазон релаксаційних частот;  $\sigma_{dc}$  – електрична провідність постійного струму середовища при заданій температурі;  $\varepsilon_0$  – діелектрична проникність вакууму. Згідно з проведеними розрахунками за формулою

(2.16) при температурі 20 °C [136-138]  $\varepsilon_s = 80,04$ ;  $f_{rel} = 17,2$  ГГц. Отримані за наведеними вище розрахунками спектри частотної дисперсії діелектричної проникності дистильованої води наведені в Розділі 3 [47].

Розроблена методика експериментального отримання частотної дисперсії діелектричної проникності дає змогу визначати з прийнятною точністю (розбіжність не більше ніж 5% на частотах 10-40 ГГц) діелектричну проникність різних матеріалів, зокрема - суспензії МНЧ у водних розчинах [47].

## Висновки до розділу 2

У розділі 2 основна увага була зосереджена на проблемі отримання частотної дисперсії комплексної діелектричної проникності розчинів МНЧ зі стабілізаторами, а також експрес-реєстрації і аналізу петель магнітного гістерезису матеріалів, зокрема МНЧ. На основі розглянутих відомих методик магнітометрії запропоновано дві методики експрес-реєстрації петель магнітного гістерезису магнетиків з використанням зовнішнього змінного магнітного поля та зібрано дві експериментальні установки: експериментальний магнітометр для експрес-реєстрації петель магнітного гістерезису на основі компенсаційного принципу дії двох котушок змінного струму та струнний магнітометр із застосуванням методу малих збурень. Обидві методики підтвердили свою ефективність і точність при дослідженні мікро- та наноманетиків.

Визначено умови достовірної реєстрації ФМР в МНЧ  $\text{AFe}_2\text{O}_4$  і  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (з покриттям та без нього) при кімнатних та низьких температурах.

Описано вдосконалену методику вимірювання комплексної діелектричної проникності рідин, та розроблену її основі експериментальну коаксіальну комірку, що дозволяє реєструвати спектри

комплексної діелектричної проникності МНЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  зі стабілізаторами: цитрат натрію й олеат натрію. Отримані результати використано в ході досліджень, що проаналізовані в Розділі 3.



## РОЗДІЛ 3

### НАДВИСОКОЧАСТОТНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОЧАСТИНОК ЗІ СТРУКТУРОЮ ШПІНЕЛІ ТА ЗІ СТРУКТУРОЮ ПЕРОВСКІТУ

#### 3.1. Вплив стабілізаторів і ліганд на надвисокочастотні спектри магнетиту

Цей підрозділ присвячено аналізу впливу низки зовнішніх чинників (таких як деякі стабілізатори, а також ліганди) на властивості магнітних наночастинок, що проявляються в спектрах їхнього магніторезонансного поглинання і в спектрах нерезонансного НВЧ поглинання. А саме, наведено результати дослідження діелектричної проникності водних розчинів магнетиту зі стабілізаторами цитрат натрію та олеат натрію проведених за допомогою розробленої нерезонансної методики та виготовленої експериментальної комірки. Також наведено результати дослідження впливу ліганда Fast Green FCF в різній концентрації на на ступінь агломерованості МНЧ.

#### 3.1.1. Вплив стабілізаторів на надвисокочастотні спектри діелектричної проникності наночастинок $\text{Fe}_3\text{O}_4$ у водних розчинах

Практичний інтерес для різноманітних технологічних, біологічних і медичних застосувань становлять магнітні нанорідини [3,13,15], як відносно радіопрозорі речовини, в яких вельми просто регулювати значення комплексної діелектричної сталої в НВЧ діапазоні, шляхом варіації типу стабілізатора. Найчастіше, нанорідини являють собою суспензії наночастинок у водних розчинах зі стабілізаторами [1,3]. До стабілізаторів належать водорозчинні речовини [121,141,142], молекули яких, осідаючи на поверхні МНЧ, перешкоджають їхній агломерації [142].

Таким чином, стабілізатори застосовуються для модифікації поверхні МНЧ з метою запобігання їхній агломерації та зменшення їх осадження у водному розчині шляхом збільшення дисперсності [120,121]. Модифікація поверхні МНЧ за допомогою стабілізаторів також сприяє підвищенню колоїдної стабільності МНЧ у водному середовищі та дає змогу змінювати заряд і гідрофільність поверхні МНЧ, що полегшує їхню взаємодію із зарядженими лікарськими засобами [13].

Стабілізатори умовно можна розділити на дві категорії: біосумісні та не біосумісні. До перших можна віднести цитрат натрію ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) [141,143], до других, наприклад, поверхнево-активну речовину олеат натрію ( $\text{NaC}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2$ ) [121]. Однак недоліком біосумісних стабілізаторів є те, що вони мають малу іонну активність порівняно з не біосумісними.

Ступінь зв'язування МНЧ зі стабілізаторами та різними лігандами (наприклад, лікарськими препаратами) можна визначати як оптичними методами (наприклад, спектрофотометрія) [13], так і радіочастотними [47,143]. Перші дають змогу визначити кількість абсорбованого стабілізатора на поверхні МНЧ [13], але не визначають наявності стабілізаторів на поверхні МНЧ і стану конгломератів МНЧ зі стабілізатором. Використання оптичних і радіочастотних методів дають змогу провести більш повний аналіз стану МНЧ у водних розчинах з різними стабілізаторами.

У даному підрозділі проаналізовано особливості методики дослідження радіочастотним методом стану МНЧ у водних розчинах з біосумісними та не біосумісними стабілізаторами, що було описано в роботі [47]. Як відомо, наявність стабілізаторів та лігандів на поверхні МНЧ приводить до зміни величини діелектричної проникності комплексів МНЧ зі стабілізаторами та лігандами [67]. Тому, розроблена дослідницька методика ґрунтується на вимірюванні діелектричної проникності розчинів, за допомогою розробленої та виготовленої експериментальної коаксіальної комірки з урахуванням вимог методики, наведеної в Розділі 2 [47]. Ця

методика дозволяє визначати одночасно і наявність стабілізатора на поверхні МНЧ, і вплив стабілізатора на стан конгломератів МНЧ. Розроблена експериментальна дослідницька методика ґрунтується на вимірюванні коефіцієнта проходження хвиль через шарувате середовище з рідиною, що досліджується (яка заповнює один шар), і подальшому знаходженні її діелектричної проникності [47].

За допомогою розробленої експериментальної методики було досліджено шість зразків МНЧ, параметри яких наведено в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Параметри зразків, що досліджувались [47]

Зразок №	Дистильована вода	Цитрат натрію ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ )	Олеат натрію ( $\text{NaC}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2$ )	МНЧ магнетиту ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )
№1	+	+		+
№2	+	+		
№3	+		+	+
№4	+		+	
№5	+			+
№6	+			

В експериментальних дослідженнях було використано МНЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  у виді порошку із середнім розміром МНЧ  $\sim 10$  нм, синтезованих методом кріохімічного синтезу [31]. МНЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  було отримано від академіка НАН України Білоуса А. Г., Інститут загальної та неорганічної хімії (ІЗНХ) ім. В. І. Вернадського НАНУ.

Сухий порошок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  було додано в приготуванні розчини (таблиця 3.1). Концентрація  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  у зразку №1 становила 1,0 мг/мл [47]. Для зразків №1 і №2 концентрація цитрату натрію ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) у водному розчині становила 0,0002% [47]. Для зразків №3 і №4 було використано 1% водний розчин олеату натрію ( $\text{NaC}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2$ ) [47]. Концентрація  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  у зразку №3

становила 50,0 мг/мл. Концентрація  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  у зразку №5 становила 1,0 мг/мл [47].

Перед кожним дослідженням вимірювальну комірку промивали в дистильованій воді та висушували. Для рівномірного розподілу МНЧ за об'ємом розчинів, що досліджувались, суспензію МНЧ у водному розчині безпосередньо перед закачуванням у вимірювальну порожнину піддавали ультразвуковому перемішуванню. Перед початком дослідження вимірювальну комірку було калібровано «на повітря» [47].

В якості еталонної рідини було обрано дистильовану воду (зразок №6) [47]. Для еталонного зразка №6, припускаючи, що електрична провідність постійного струму середовища при заданій температурі  $\sigma_{dc} = 0$  для дистильованої води, було отримано розрахунковий графік залежності  $\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}^*(f)$  згідно з формулою (2.16) моделі Cole-Cole [136,137].

На рисунку 3.1 наведено результати експерименту та теоретичного розрахунку для комплексної частотної дисперсії діелектричної проникності дистильованої води.

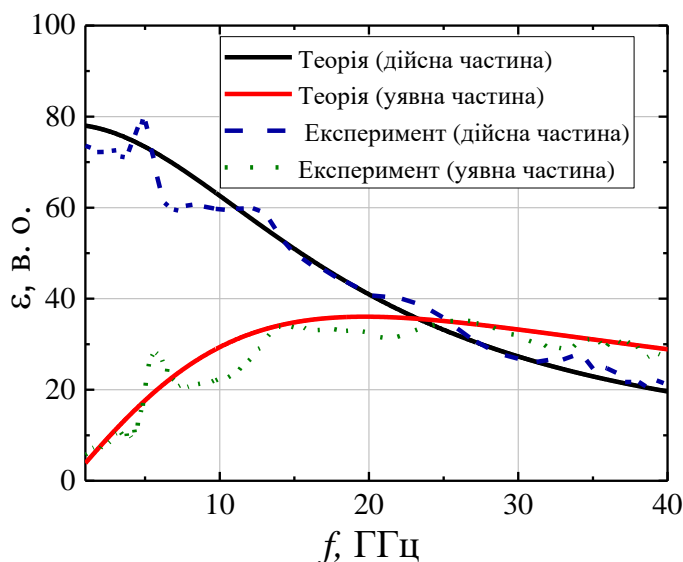


Рисунок 3.1 – Частотна залежність комплексної діелектричної проникності дистильованої води: теоретичний розрахунок і результати експерименту [47]

Зразки (№1, №2, №3, №4, №5) по черзі було поміщено у вимірювальну комірку. Експериментальне отримання спектрів зразків із МНЧ було здійснено на протязі не більше декількох хвилин для запобігання осадженню наночастинок у розчині [47]. Усі дослідження було проведено при кімнатній температурі в частотному діапазоні 0,01–40 ГГц. На рисунку 3.2 наведено отримані експериментально графіки частотної залежності дійсної (а) і уявної (б) частини комплексної діелектричної проникності зразків, що досліджувались.

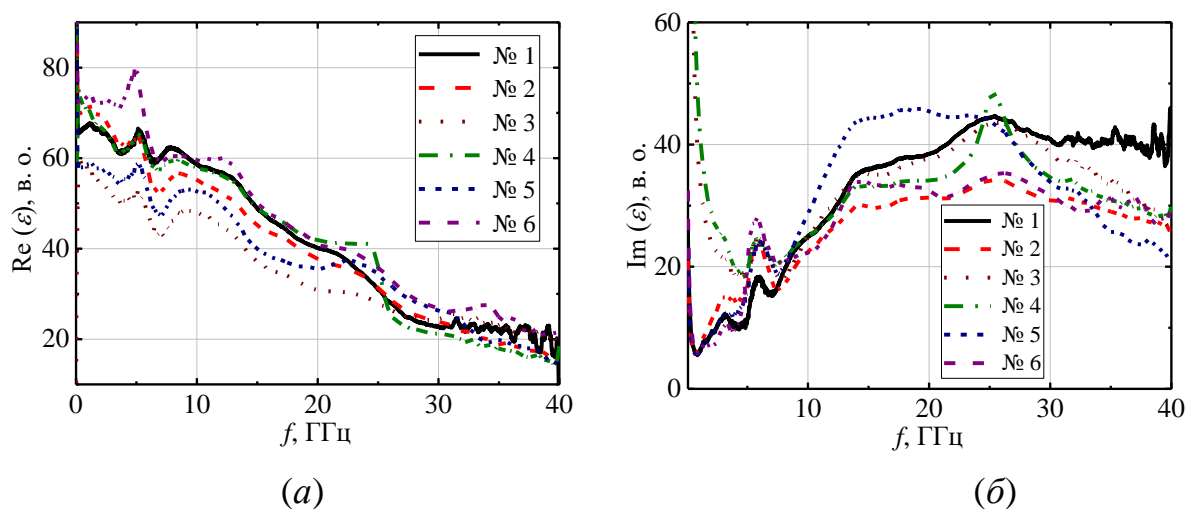


Рисунок 3.2 – Частотні залежності дійсної (а) і уявної (б) частини комплексної діелектричної проникності зразків, що досліджувались [47]

Як видно з результатів експерименту (рисунок 3.2а), найменші значення дійсної частини діелектричної проникності  $Re(\epsilon)$  в діапазоні частот до 25 ГГц спостерігаються для зразків із додаванням до розчину МНЧ  $Fe_3O_4$  (№5) та МНЧ  $Fe_3O_4$  з олеатом натрію (№3). Найбільші значення  $Re(\epsilon)$  спостерігаються для дистильованої води (№6), розчину з олеатом натрію (№4), а також МНЧ  $Fe_3O_4$  з цитратом натрію (№1). Також спостерігається монотонне зниження значень діелектричної проникності всіх розчинів у вимірюваному діапазоні, що відповідає розрахунковим і експериментальним результатам для еталонної рідини. На частотах 30–40 ГГц найменші значення  $Re(\epsilon)$  виявлено для розчину олеату

натрію без МНЧ і розчину цитрату натрію без МНЧ, а також у водного розчину МНЧ без стабілізаторів. Звідси випливає, що розчин олеату натрію демонструє найбільшу серед зразків зміну величини  $\text{Re}(\varepsilon)$  в області високих частот діапазону, що досліджувався: поблизу частоти  $f=25$  ГГц величина дійсної частини проникності стрімко знижується на значну величину – до 20 одиниць.

Слід звернути також увагу на поведінку уявної частини діелектричної проникності  $\text{Im}(\varepsilon)$  (рисунок 3.2б) як функції частоти. У діапазоні частот 0,01–5 ГГц зі зниженням частоти спостерігається різке зростання функції  $\text{Im}(\varepsilon)$  для всіх розчинів. Вочевидь це відбувається по причині зростання іонної провідності зі зниженням частоти [136,137]. Дійсно, це враховано формулі (2.16) моделі Cole-Cole для декількох матеріалів [136,137]. Оскільки концентрація цитрату натрію в 50 разів менша, ніж концентрація олеату натрію, тому іонна провідність олеату натрію є набагато вищою. Це видно на рисунку 3.2б у виді стрімкого зростання уявної частини діелектричної проникності в цьому діапазоні частот для зразків № 3 та №4 [47].

Треба відзначити наявність широкого максимуму в спектрі  $\text{Im}(\varepsilon)$  на частотах поблизу 20 ГГц для всіх зразків (рисунок 3.1). Як випливає з [136,137], цей максимум зумовлений резонансним загасанням у воді. Крім того, на частотах вище 10 ГГц у всіх розчинах з МНЧ спостерігається додаткове збільшення  $\text{Im}(\varepsilon)$ , що відбувається завдяки діелектричним втратам в МНЧ. При цьому, для всіх розчинів видно максимум у спектрі  $\text{Im}(\varepsilon)$  на частоті близько 25 ГГц. Значною мірою він виражений для розчинів олеату натрію (№3) і (№4). При порівнянні цих розчинів видно, що додавання МНЧ до розчину олеату натрію (№3) приводить до зниження амплітуди і збільшення ширини піку на центральній частоті 25 ГГц, порівняно з розчином без МНЧ (№3). Це викликано загальним

збільшенням втрат у розчині при додаванні МНЧ [47]. Варто зазначити, що при цьому спостерігається велика похибка вимірювань на частотах, нижчих за 1 ГГц, що зумовлено обраною товщиною вимірювальної порожнини. Одним з шляхів підвищення точності на низьких частотах є збільшення розмірів вимірювальної порожнини. Однак, в такому разі за рахунок великого коефіцієнта поглинання електромагнітного випромінювання водою, на високих частотах точність зменшиться.

Таким чином, за допомогою розробленої експериментальної коаксіальної комірки (див. Розділ 2) методом НВЧ радіоспектроскопії було експериментально отримано графіки частотної дисперсії комплексної діелектричної проникності водних розчинів МНЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , стабілізованих цитратом натрію й олеатом натрію, з метою визначення наявності стабілізатора на поверхні МНЧ і впливу стабілізаторів на стан МНЧ [47]. Результати показали, що додавання МНЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  до водного розчину та розчину зі стабілізатором, приводить до збільшення електромагнітних втрат у розчині [47]. Для водного розчину олеату натрію спостерігаються великі втрати на низьких частотах (до 1 ГГц) за рахунок внеску провідності розчину [47].

Отримані результати є перспективними для застосування під час радіоспектроскопічного аналізу стану компонент магнітокерованих нанорідин [47].

### **3.1.2. Вплив ліганду Fast Green FCF на спектри феромагнітного резонансу суспензії магнітних наночастинок $\text{Fe}_3\text{O}_4$ у водних розчинах**

Поряд з оптичними [13,143] і нерезонасними радіочастотними методами [47], для дослідження впливу стабілізаторів і лігандів на ступінь агрегації МНЧ, а також якісного визначення ступеня зв'язуваності стабілізаторів і лігандів із поверхнею МНЧ, наразі стає популярним метод

ФМР [13,143], завдяки його чутливості до одержання інформації про оточення спінів магнітних атомів, що резонують. Зокрема, в ході описаних нижче [99] ФМР експериментів було проведено дослідження МНЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , синтезованих методом кріохімічного синтезу із середнім розміром близько 11 нм [31]. В якості ліганду було обрано синтетичний нетоксичний водорозчинний харчовий барвник аніонного типу Fast Green FCF (FG) [144,145]. Його структурну формулу наведено на рисунку 3.3.

Попередні дослідження аналогічних зразків МНЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , описані в [13,143], показали, що поверхня цих МНЧ має позитивний заряд. Таким чином, використання ліганда FG дозволяє знизити агломерацію МНЧ за рахунок зниження диполь-дипольної взаємодії між ними [13,146].

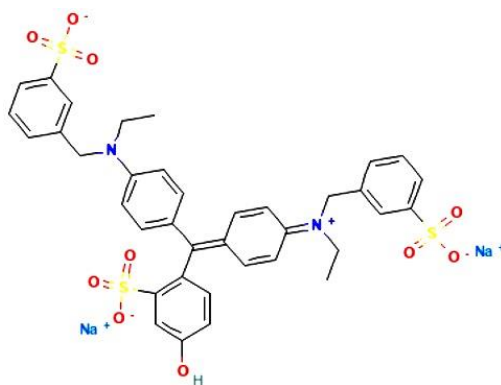


Рисунок 3.3 – Структурна формула Fast Green FCF ( $\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_{10}\text{S}_3$ ) [146]

У підготовлені розчини дистильованої води з FG у концентрації 0 мг/мл, 0,004 мг/мл, 0,0149 мг/мл і 0,0307 мг/мл у рівній концентрації були додані МНЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  за методикою, детально описаною в [13] (автори та виготовителі зразків канд. фіз.-мат. наук Е. Г. Березняк, канд. фіз.-мат. наук Е. В. Духопельников, канд. фіз.-мат. наук Д. А. Песіна, ІРЕ НАНУ). В якості реперного зразку було використано сухий порошок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Отримані розчини були висушені до порошкоподібного стану [13] і поміщені в



резонатор прямокутного перерізу згідно з методикою проведення ФМР досліджень, описаною в Розділі 2.

Частота резонансного ФМР поглинання у цих зразках описується виразом [13]:

$$f = \frac{\gamma}{2\pi} \sqrt{H_0(H_0 + H_{anis} + H_i)}, \quad (3.1)$$

де  $\gamma$  – гіромагнітне співвідношення,  $H_0$  – прикладене зовнішнє магнітне поле,  $H_{anis}$  – сумарне поле магнітної анізотропії, що не залежить від відстані  $r$  між МНЧ,  $H_i$  – сумарне поле магнітної анізотропії, що залежить від відстані  $r$  між наночастинками,  $H_i = H_i(r)$ .

Отримані експериментальні лінії поглинання феромагнітного резонансу в МНЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  з різною концентрацією ліганда FG для частоти  $f = 10$  ГГц наведено на рисунку 3.4.

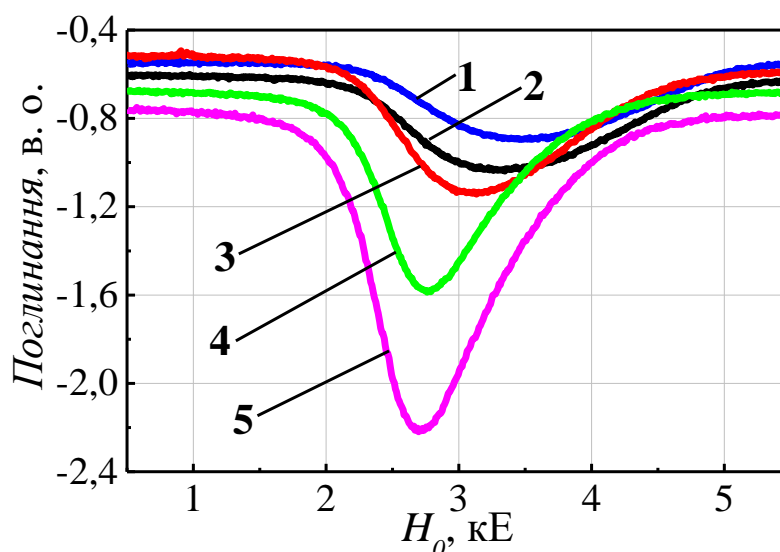


Рисунок 3.4 – Експериментальні лінії ФМР поглинання в МНЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  для різної концентрації ліганда FG: 0,0307 мг/мл (1); 0,0149 мг/мл (2); 0,004 мг/мл (3);  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в  $\text{H}_2\text{O}$  (4), сухий порошок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (5) [96]

Як видно з рисунка 3.4, по мірі збільшення кількості доданого ліганда FG лінія ФМР поглинання розширюється і зміщується в область більш високих магнітних полів [96]. При збільшенні концентрації FG у розчині з

МНЧ спостерігається тенденція до розширення лінії ФМР поглинання і зміщення резонансних піків в область більш високих магнітних полів [99]. При цьому також спостерігається зниження інтенсивності поглинання зі збільшенням концентрації FG [99].

Таку поведінку слід пояснити тим, що збільшення концентрації FG приводить до збільшення відстані між МНЧ і, отже, до зменшення диполь-дипольної взаємодії між МНЧ. У зв'язку з цим також відбувається зниження ступеня агломерації та колінеарності магнітної системи, що досліджувалась [13].

Таким чином, отримані результати показали, що використання методу ФМР дає змогу визначити ступінь агломерації МНЧ залежно від концентрації лігандів [99]. Дані дослідження спільно зі спектрофотометричними [13,143] та радіочастотними методами [47] дають змогу проводити всебічний аналіз впливу стабілізаторів та лігандів на агломерацію МНЧ і ступінь їх зв'язуваності [13,99,143].

### **3.2. Особливості феромагнітного резонансу в наночастинках зі структурою шпінелі та зі структурою перовскіту**

Вивчення особливостей впливу синтезу МНЧ на їхні спектри ФМР є важливим аспектом розробки методів контролю їхніх магнітних властивостей, що важливо, наприклад, у створенні й розробленні магнітокерованих НВЧ-елементів, елементів квантового обчислення [7,8], а також в методиках адресної доставки медичних препаратів [5,6,33]. Як відомо, середній розмір одиничної МНЧ, а також функція розподілу МНЧ за розміром залежить від умов і методу синтезу [31,51,91]. Ширина лінії резонансного поглинання ФМР і зсув резонансної частоти піку ФМР більшою мірою залежить від розкиду розмірів МНЧ у конгломератах [32]. Більше того, різні методи подальшої термообробки МНЧ також впливають на їхні магнітні та спектральні властивості, незважаючи на те, що вони

мають однаковий склад і синтезовані однаковими методами синтезу [26,31,32,53].

Вивчення зміни магніторезонансних властивостей МНЧ зі зміною температури, а також при температурах, нижчих за температуру блокування  $T_B$ , дає змогу виявити особливості магнітних взаємодій усередині конгломератів МНЧ.

Найбільш поширеними в практиці та широко відомими магнітними наночастинками є магнетит  $Fe_3O_4$  [3,13,15,17,31]. Крім того, багатообіцяючим об'єктом для вивчення впливу заміщення атома (Fe) атомом кобальту (Co) або немагнітним атомом цинку (Zn) є МНЧ  $ZnFe_2O_4$  і  $CoFe_2O_4$  [36,70].

Відомо, що контроль температури нагріву магнітних наночастинок є важливим параметром для можливості їх клінічного використання в методі гіпертермії [37,38,69]. Крім того, для потенційного використання в методі гіпертермії, щоб уникнути перегріву, магнітні наночастинок повинні мати суперпарамагнітні властивості. Зокрема, в роботі [31], встановлено, що суперпарамагнітні наночастинок нагріваються значно менше, ніж, наприклад, феромагнітні МНЧ (нижче за температуру Кюрі), а також вони є слабо агломерованими. Таким чином, температура Кюрі може бути свого роду термостатичним перемикачем, за допомогою якого буде підтримуватися бажана постійна температура в області частини живого організму (пухлини), що підлягає обробленню [38,39].

Температура Кюрі наночастинок манганітів лантану, заміщених стронцієм  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  (LSM), може бути варійована в межах 293-363 К (20-90°C) залежно від методу синтезу [37,38]. При цьому наночастинок LSM мають велике значення величини магнітного моменту при кімнатній температурі [37,38]. Тому, МНЧ LSM є одними з найбільш придатних для використання в методі гіпертермії, а також в інших сферах застосування, де потрібен контроль за температурою нагріву [37,38].

Суттєвою проблемою для будь-якого методу синтезу наночастинок є необхідність їхньої додаткової термообробки (для видалення продуктів синтезу) [37], що, своєю чергою, призводить до їхньої агломерації (спікання). Одним із можливих методів для усунення цієї проблеми є створення так званих композитів «ядро-оболонка», де в якості ядра використовуються наночастинок (наприклад, LSM), а як оболонка використовується органічне або неорганічне покриття. Такий підхід дає змогу запобігти укрупненню конгломератів МНЧ, поліпшити стабільність їхніх фізичних властивостей, а також дозволяє зберегти їхню хімічну активність [37]. Більш того, використання неорганічного покриття може надати таким структурам нових біологічно активних властивостей [37]. Для медичного застосування цей шар може являти собою органічну сполуку, таку як хіміотерапевтичний препарат або стабілізатор, а також бути неорганічним медіатором для приєднання лікарських препаратів [13].

Більш ранні дослідження [27,28] показали наявність значної температурної залежності електромагнітних властивостей конгломератів МНЧ LSM. Це свідчить про наявність великої енергії магнітної взаємодії між МНЧ, що проявилось на зміні характеру магнітного фазового переходу. Тому введення додаткового покриття МНЧ має знижувати енергію магнітної взаємодії між МНЧ і зменшувати ступінь їхньої агломерації. В якості покриття найчастіше обирають діоксид кремнію  $\text{SiO}_2$  [78]. Цей немагнітний матеріал дає змогу запобігти агломерації, стабілізувати наночастинок у водних розчинах і зберегти їхні фармакокінетичні властивості [37,78]. Використання діоксиду кремнію дає змогу проводити дослідження МНЧ при їхньому нагріванні до температури Кюрі без деструктивних змін [37,147].

Таким чином, ґрунтуючись на перспективності практичного використання, об'єктами для вивчення було обрано МНЧ  $\text{AFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{A} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}$ ) з кубічною структурою шпінелі та МНЧ манганітів лантану, заміщених стронцієм.

### 3.2.1. Температурні залежності феромагнітного резонансу в наночастинках зі структурою шпінелі $\text{AFe}_2\text{O}_4$

Вивчення температурної залежності спектральних особливостей ФМР у МНЧ дає змогу проаналізувати домінуючі магнітні взаємодії між ними [33] зі зміною температури.

Добре відомо, що для ФМР резонансна частота в залежності від статичного магнітного поля визначається відомим виразом [19-23,148]:

$$f_{res} = \gamma \cdot H_{eff} \quad (3.2)$$

де  $H_{eff}$  – ефективне магнітне поле на резонансній частоті, описане в [23,101],  $\gamma$  – гіромагнітне співвідношення.

У разі термодинамічної рівноваги, коли вектор намагніченості магнітного зразка  $\vec{M}$  збігається з напрямком вектора внутрішнього ефективного поля  $\vec{H}_{eff}$ , величина  $\vec{H}_{eff}$  може бути визначана через магнітну енергію  $W$  на одиницю об'єму зразка як  $\vec{H}_{eff} = \partial W / \partial \vec{M}$  [20,23].

Як відомо, величина ефективного внутрішнього поля магнетиків  $H_{eff}$  є сумою прикладеного зовнішнього магнітного поля  $H_{app}$ , і внутрішнього сумарного поля анізотропії. Для МНЧ особливого значення набуває поле диполь-дипольної взаємодії  $H_{dip}$  [1,40]. Тоді, згідно [149] найбільш суттєвий внесок в ефективне магнітне поле, що впливає на спіни наночастинок, вносять наступні магнітні поля:

$$H_{eff} = H_0 + H_{anis} + H_{dip}, \quad (3.3)$$

де  $H_0$  – прикладене зовнішнє статичне поле,  $H_{anis}$  – сумарне поле анізотропії,  $H_{dip}$  – поле диполь-дипольної взаємодії між наночастинками.

Слід зазначити, що для наночастинок, об'єднаних у конгломерати, поле диполь-дипольної взаємодії може включати у себе поле диполь-дипольної взаємодії між наночастинками  $H_{dip}$  та поле диполь-дипольної взаємодії між конгломератами наночастинок  $H'_{dip}$  [29].

Сумарне поле анізотропії, своєю чергою, може містити низку складових: кристалічну (або кристалографічну) магнітну анізотропію  $H_K$ , анізотропію форми  $H_{dem}$ , поверхневу анізотропію  $H_S$ , магнітопружну анізотропію  $H_{el}$ , анізотропію внутрішніх і зовнішніх напружень  $H_\sigma$ , обмінну анізотропію  $H_{ex}$  тощо [1,20,23,24,32]:

$$H_{anis} = H_K + H_{dem} + H_S + H_{el} + H_\sigma + H_{ex} + \dots, \quad (3.4)$$

Врахування поля магнітної диполь-дипольної взаємодії  $H_{dip}$  між МНЧ у вигляді нанопорошку, коли наночастинки об'єднані в конгломерати та хаотично розташовані в просторі, робить суттєвий внесок у сумарне магнітне поле [1,40] у зв'язку з тим, що МНЧ розміром близько 10 нм можуть мати магнітні моменти більші, ніж 10 000 магнетонів Бора [40].

Як відомо [40], що поле диполь-дипольної взаємодії (у виді суми диполь-дипольної взаємодії між МНЧ і їхніми конгломератами) найбільшою мірою впливає на їхнє сумарне магнітне поле [1,40], а отже, і на резонансне поле ФМР. При цьому, поле поверхневої анізотропії  $H_S$ , поле кристалографічної анізотропії  $H_K$ , поле зовнішніх напружень  $H_\sigma$  і поле магнітопружної анізотропії  $H_{el}$  (та інші) роблять незначний внесок у сумарне магнітне поле, що впливає на зразки наночастинок. Однак зі зміною температури вплив цих полів на  $H_{anis}$  може значно збільшуватися. Тому залежність (3.2) як функцію температури зручно записати в такому виді [24,25]:

$$f_{res}(T) = \gamma(H_0 + H_{anis}(T) + H_{dip}(T)). \quad (3.5)$$

Таким чином, згідно з (3.5) функція  $f_{res}(T)$  знаходиться в залежності від  $H_{anis}(T)$  та  $H_{dip}(T)$ . Для дослідження впливу температури на надвисокочастотні властивості МНЧ  $AFe_2O_4$  та якісної оцінки внеску окремих компонентів  $H_{anis}$  в сумарне поле магнітної анізотропії було проведено серію експериментів методом ФМР [33]. А саме, використовуючи методику, описану в Розділі 2 при  $T = 4,2$  К, було зареєстровано ФМР спектри зразків порошкоподібних МНЧ  $Fe_3O_4$ ,  $ZnFe_2O_4$  та  $CoFe_2O_4$ , синтезованих різними методами з подальшою термообробкою і без неї [33]. Їхні хімічні формули, метод синтезу та середній розмір наведено в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Параметри зразків  $AFe_2O_4$  (зразки було отримано від академіка НАН України Білоуса А. Г., ІЗНХ ім. В. І. Вернадського НАНУ)

№ зразка	Хімічна формула	Метод синтезу	Середній розмір МНЧ, нм
1	$Fe_3O_4$	Осадження в діетиленгліколі при $210^\circ C$ (483 К) [31,35]	6,9
2	$ZnFe_2O_4$	Осадження в діетиленгліколі при $210^\circ C$ (483 К) [35,36]	3-6
3	$Fe_3O_4$	Осадження в діетиленгліколі при $210^\circ C$ (483 К), термообробка при $500^\circ C$ (773 К) в атмосфері аргону [35]	20-30
4	$ZnFe_2O_4$	Осадження в діетиленгліколі при $210^\circ C$ (483 К), термообробка при $500^\circ C$ (773 К) в атмосфері аргону [35,36]	20-30
5	$Fe_3O_4$	Осадження в мікроемульсії з органічним розчинником і з використанням ПАР Трітон X-100 [31]	6,9
6	$Fe_3O_4$	Кріохімічний синтез [31]	11
7	$CoFe_2O_4$	Осадження в діетиленгліколі при $210^\circ C$ (483 К) [31]	3-4

При синтезі наночастинок  $AFe_2O_4$  ( $A = Fe, Co, Zn$ ), діетиленгліколь було використано як реакційне середовище, що дало змогу синтезувати

слабо агломеровані МНЧ розміром у кілька нанометрів (№1, №2, №3, №4, №7) [30]. Початковими реагентами були нітратні солі. NaOH використовували як осаджувальну речовину [70]. Синтез методом мікроемulsій було проведено з використанням поверхнево-активної речовини (ПАР) Трітон Х-100 (№5) [31,150]. При методі кріохімічного синтезу (№6) для отримання заморожених розчинів початкових солей було використано рідкий азот [31].

Отримані методом трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) фотографії зразків № 1 і № 2 наведено на рисунку 3.5 [33].

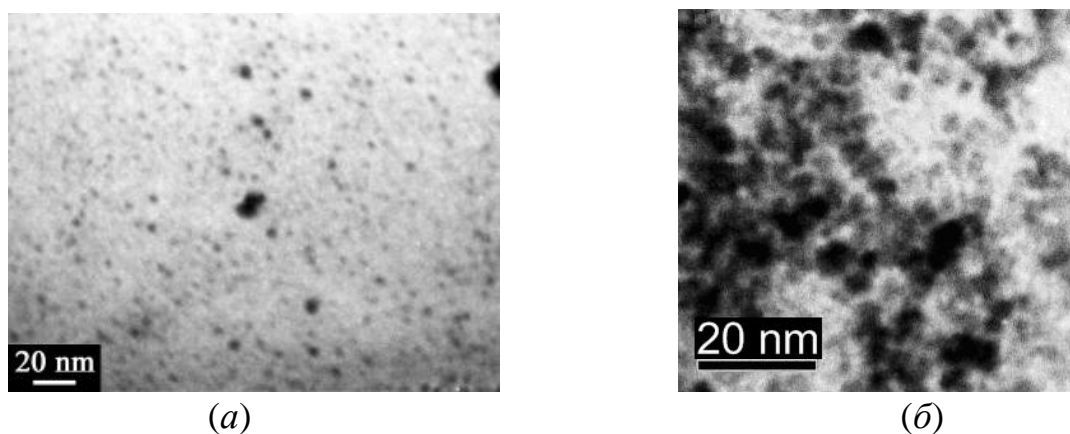


Рисунок 3.5 – ТЕМ-фотографії МНЧ: зразок №1 (а); зразок №2 (б) (отримано від акад. НАН України Білоуса А. Г., ІЗНХ ім. В. І. Вернадського НАНУ та опубліковано в [33])

З рисунка 3.5 видно, що форма МНЧ наближена до сферичної, для зразка № 1 спостерігається слабка агломерація, тоді як МНЧ зразка № 2 більш агломеровані.

З метою видалення продуктів хімічного синтезу зразки, аналогічні зразкам №1 і №2, було термооброблено за температури 500°C (773 K) в атмосфері аргону. ТЕМ-фотографії отриманих у результаті термообробки зразків №3 і № 4 наведено на рисунку 3.6 [33].

На рисунках 3.5 та 3.6 спостерігається відмінність за формою та розмірами між МНЧ до термообробки та після [33]. Для наночастинок



після термообробки видно неоднорідні утворення конгломератів МНЧ (рисунок 3.6*a* і 3.6*б*).

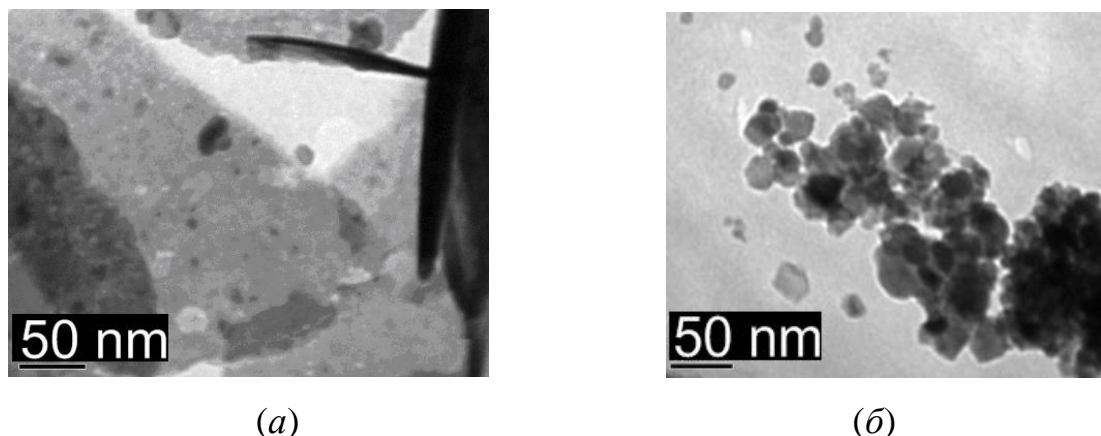


Рисунок 3.6 – ТЕМ-фотографії МНЧ: зразок №3 (*a*); зразок №4 (*б*) (отримано від акад. НАН України Білоуса А. Г., ІЗНХ ім. В. І. Вернадського НАНУ та опубліковано в [33])

Як видно з таблиці 3.2 наступна (після синтезу) термічна обробка МНЧ приводить до їхнього спікання і відповідно до збільшення середнього розміру через агломерацію.

На рисунку 3.7 наведено ТЕМ-фотографії МНЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , синтезованих методом осадження в мікроемульсії та методом кріохімічного синтезу, а також МНЧ  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , синтезовані методом осадження з діетиленгліколю [33].

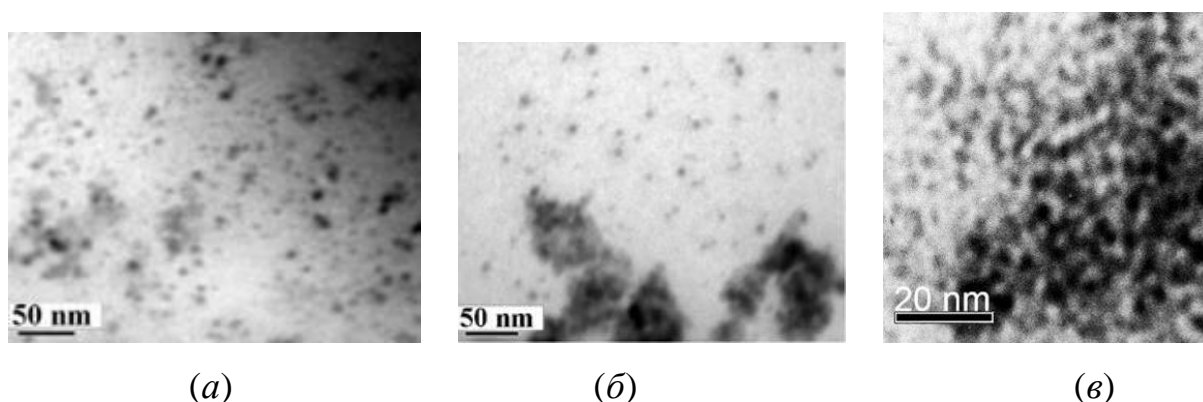


Рисунок 3.7 – ТЕМ-фотографії МНЧ: (*a*) зразок №5; (*б*) зразок №6; (*в*) зразок №7 [70] (отримано від акад. НАН України Білоуса А. Г., ІЗНХ ім. В. І. Вернадського НАНУ та опубліковано в [33])

Діаграми розподілу для визначення середнього розміру наночастинок наведено на рисунку 3.8. Діаграми розподілу розмірів МНЧ побудовано на підставі аналізу їхніх ТЕМ-зображень із використанням програми Image Tool 3.0 [33].

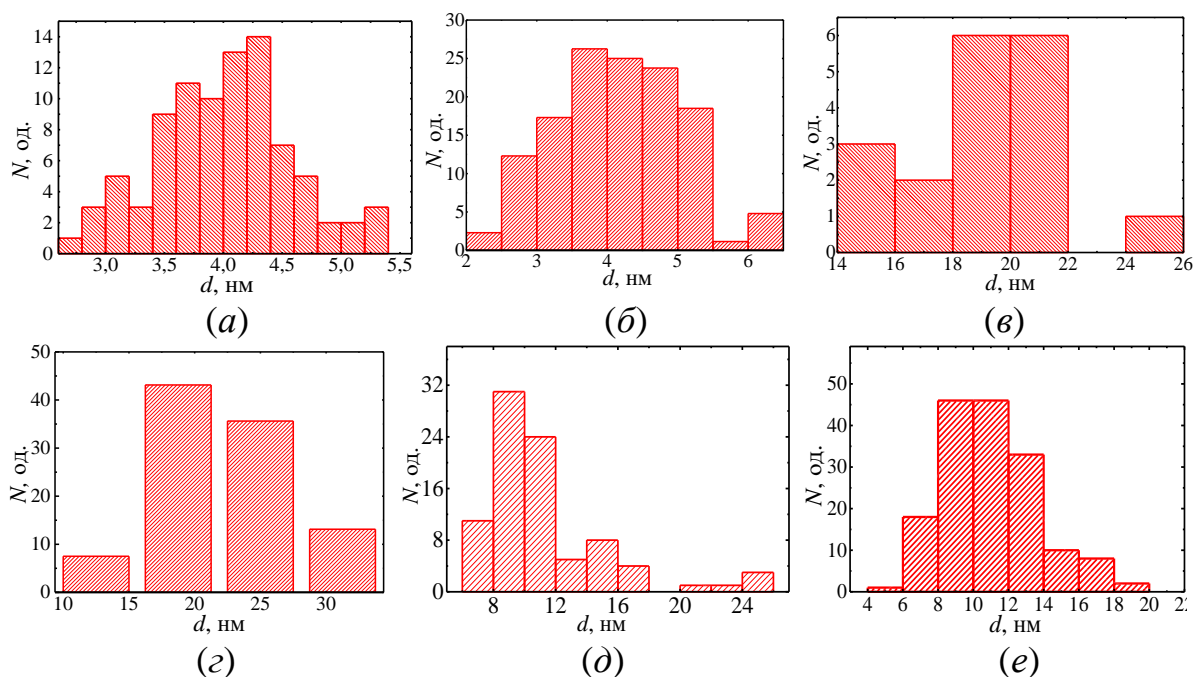


Рисунок 3.8 – Діаграми розподілу розмірів МНЧ: зразок №1 (а); зразок №2 (б); зразок №3 (в); зразок №4 (г); зразок №5 (д); зразок № 6 (е) (отримано від акад. НАН України Білоуса А. Г., ІЗНХ ім. В. І. Вернадського НАНУ та опубліковано в [33])

Як видно з діаграм на рисунку 3.8, середній діаметр магнітних наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  змістився в область більших значень після термообробки. Це може свідчити про можливе злиття наночастинок під дією магнітних сил і сил Ван-дер-Ваальса після видалення органічних продуктів синтезу (діетиленгліколю). Спікання наночастинок під дією високої температури також приводить до їхнього збільшення [31,33,35,36]. При порівнянні наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , синтезованих з використанням органічного розчинника та методом криохімічного синтезу, видно, що

метод крихімічного синтезу також приводить до незначного збільшення МНЧ (рисунок 3.8).

Петлі перемагнічування зразків №1-6 при  $T=10$  К приведено на рисунку 3.9.

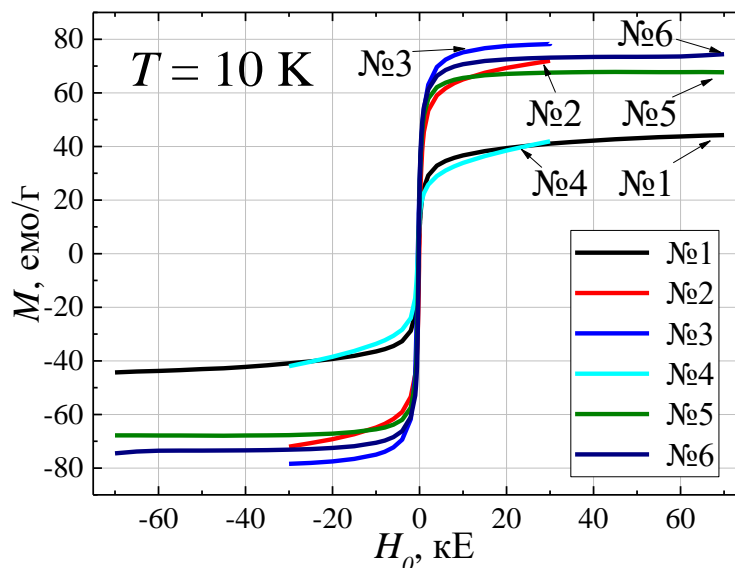


Рисунок 3.9 – Петлі перемагнічування зразків №1-6 при  $T=10$  К [29,30,34,35,67] (отримано від акад. НАН України Білоуса А. Г., ІЗНХ ім. В. І. Вернадського НАНУ та опубліковано в [33])

Магнітні параметри досліджуваних зразків (намагніченість насиченням  $M_s$ , коерцитивна сила  $H_c$ , поле насичення  $H_s$ ) і температура блокування  $T_b$  [30,31,35,36,70] наведено в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 – Магнітні параметри зразків

№ зразка	$M_s$ при $T = 300$ К, емо/г	$M_s$ при $T = 10$ К, емо/г	$H_c$ при $T = 300$ К, Е	$H_c$ при $T = 10$ К, Е	$H_s$ при $T = 10$ К, Е	$T_b$ , К
1	33,3	44,2	10,1	200	70,2	92
2	28,8	72	11,4	100	29,8	60
3	71,4	78,3	100	400	29,8	390
4	23	42	10,2	350	30,4	180
5	60	67,7	32,5	247,6	70,1	-
6	64,3	74,2	4	198	70,4	-
7	28,1	35	9,9	900	30	140

Аналіз намагніченості насичення (рисунок 3.9) зразків  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  до термообробки (№1) і після термообробки (№3) показує, що значення  $M_s$  після термообробки збільшилось у 1,8 рази в заданому діапазоні полів. Також видалення органічних продуктів синтезу (діетиленгліколю) дозволило наночастинкам з'єднатися, що значно збільшило  $H_{dip}$ . У той час як для наночастинок  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  (рисунок 3.9) спостерігається зменшення величини  $M_s$  після термообробки в 1,7 разів у заданому діапазоні полів. Таке зменшення величини  $M_s$  найімовірніше спричинено наявністю немагнітних атомів цинку.

При проведенні експериментальних досліджень методом ФМР магнітних наночастинок  $\text{AFe}_2\text{O}_4$ , синтезованих різними методами з подальшою термообробкою і без неї, в якості реперного зразку було використано 2,2-дифеніл-1-пікрілгідразил (ДФПГ) для контролю точності величини постійного зовнішнього магнітного поля  $\vec{H}_0$  [33].

Порошкоподібним зразкам наночастинок було надано сферичної форми за допомогою клею БФ-6 [33]. Сферична форма була обрана у зв'язку з тим, що для таких зразків вираз залежності величини постійного зовнішнього магнітного поля  $\vec{H}_0$  від частоти змінного магнітного поля не вимагає врахування розмагнічувальних факторів зразка. Тому співвідношення між частотою поглинаємого випромінювання і величиною зовнішнього резонансного магнітного поля набуває виду [20]:

$$H_{res} = \frac{2\pi f}{\gamma}. \quad (3.6)$$

Для отримання спектрів ФМР при  $T = 4,2$  К було використано експериментальний дослідницький радіоспектрометр «БУРАН», який знаходиться в Інституті радіофізики та електроніки ім. О. Я. Усикова (ІРЕ НАНУ) і є Національним надбанням України [116] (рисунок 2.18).

Детальний опис принципу роботи і блок-схему комплексу «БУРАН» наведено у Розділі 2.

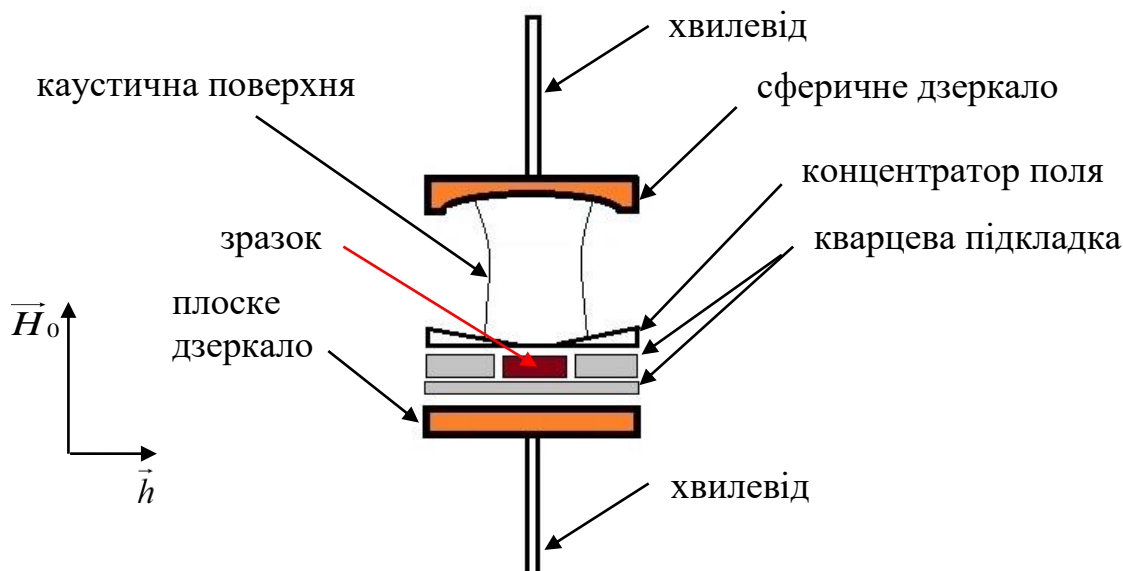


Рисунок 3.10 – Схематичне зображення напівконфокального відкритого резонатора комплексу «БУРАН» із зразком [119]

Сферичні зразки МНЧ із середнім діаметром 1 мм було розміщено на нижче дзеркало відкритого напівконфокального резонатора (рисунок 2.19, рисунок 3.10), при цьому вектор зовнішнього постійного магнітного поля  $\vec{H}_0$  було спрямовано від дзеркала до дзеркала (рисунок 3.10) [33].

На підставі отриманих низькотемпературних експериментальних ліній поглинання ФМР в МНЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та  $\text{ZnFe}_3\text{O}_4$  було побудовано залежність величини частоти  $f_{res}$  від величини резонансного магнітного поля  $H_{res}$  (рисунок 3.11). Чорні прямі лінії на рисунку 3.11 відповідають розрахованій залежності частоти  $f_{res}$  від зовнішнього поля  $H_{res}$  для ДФПГ. Як видно на рисунку 3.11а, для зразків №1 та №3 експериментальні точки лежать по різні боки розрахункової лінії ЕПР. Що свідчить про значну різницю у полі  $H_{res}$  для кожного зі зразків. Оскільки такий зсув було викликано полями анізотропії, то зазначимо їх, як  $H_{anis}$ . Для зразка №1  $H_{anis} = 1,5$  кЕ, для зразка №3  $H_{anis} = -0,5$  кЕ. Це дає обґрунтування для

висновку, що у зразку №1 відбувається збільшення поля  $H_{anis}$  за рахунок збільшення  $H_{dip}$  [1,40]. Видалення продуктів синтезу за допомогою термообробки (зразок №3) зменшує відстань між МНЧ, що збільшує  $H_{dip}$ . Тим не менш, збільшення величини  $M_s$  та  $H_{dip}$  не пояснює зміну знака поля  $H_{anis}$  після термообробки.

З аналізу ТЕМ-фотографій та рентгенограми зразка №3 [33], можна судити, що зразок набуває властивостей полікристалу з хаотично розвиненою структурою. Після термообробки відбувається утворення перехідних шарів як і неоднорідному феромагнетику (ферімагнетику). Однак в отриманій структурі ці шари не мають жорстких кристалічних ґрат. При низьких температурах, найімовірніше, в цих шарах зростають механічні напруження. Додаткове поле зовнішніх напружень  $H_\sigma$ , що виникає при цьому, поряд з полем обмінної взаємодії  $H_{ex}$  (3.4) в перехідному шарі (скористаємося терміном «доменної стінки») здатні зробити досить великий внесок у  $H_{anis}$ , щоб змінити його знак.

Подібна закономірність спостерігається і для МНЧ  $ZnFe_3O_4$  (зразки №2, №4), для яких  $H_{anis}$  зменшується після термообробки (але знак поля анізотропії не змінюється): для зразка №2 – величина  $H_{anis} = 1,1$  кЕ, для №4 – величина  $H_{anis} = 0,4$  кЕ (рисунок 3.11б) [32]. Ймовірно, це пов'язано з тим, що заміна одного атома Fe на немагнітний атом Zn зменшує магнітні взаємодії в перехідних шарах. Тобто енергія обмінної взаємодії в доменній стінці буде меншою, ніж у наночастинок  $Fe_3O_4$  (зразок №3).

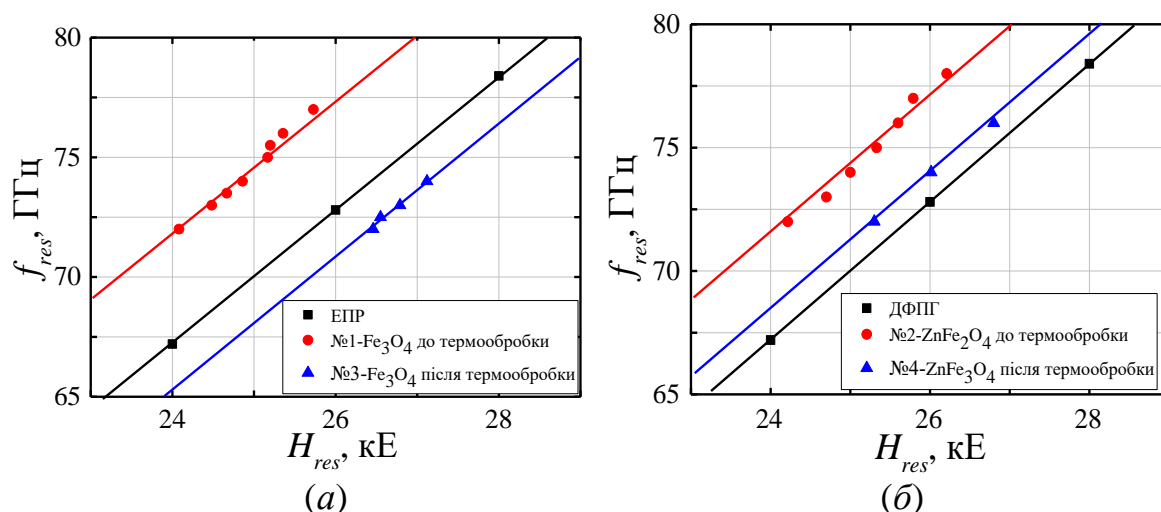


Рисунок 3.11 – Залежність резонансної частоти НВЧ поля  $f_{res}$  від резонансного зовнішнього магнітного поля  $H_{res}$  при  $T = 4,2$  К для наночастинок  $Fe_3O_4$  (а) і  $ZnFe_2O_4$  (б) до термообробки і після термообробки [33]

Для більшого розуміння зміни знака поля  $H_{anis}$  зразка №3 було проаналізовано залежності  $f_{res}(H_{res})$  зразків №5-6, які відрізняються від зразка №1 методом синтезу (рисунок 3.12). Варто зазначити, що на відміну від зразків №3 та №4, де продукти синтезу було видалено за допомогою термообробки, у зразку №5 було додано органічні продукти [33]. Додавання органічних сполук (у цьому випадку ПАР Трітон Х-100) перешкоджає з'єднанню МНЧ і, як наслідок, утворенню конгломератів [33].

Зразок №6 було обрано як інертний матеріал до температурних змін в області низьких температур [33]. Це пов'язано з тим, що синтез зразка №6 відбувається спочатку за низьких температур. Тому величина  $H_{anis}$  змінюється незначно, як показано в [32].

Експериментальні залежності  $f_{res}(H_{res})$  для зразків №5 і №6 наведено на рисунку 3.12 [33]. З рисунка 3.12а видно, що при  $T = 4,2$  К для зразка №5 поле також збільшується як і для зразків №1. Однак це збільшення є не таким значним –  $H_{anis} = 0,8$  кЕ (зразок №5). Даний факт пояснюється тим,

що за рахунок ПАР Трітон X-100 відстань між наночастинками більша, ніж у зразку №1, тому внесок  $H_{dip}$  у  $H_{anis}$  є невеликим (1.10). За низьких температур намагніченість  $M_s$  зразка №5 також збільшується (таблиця 3.3), що спровокувало помітне зростання  $H_{dip}$ , в той час, як при  $T = 300$  К  $H_{dip}$  є нехтувано малим (менш ніж декілька десятків ерстед) у порівнянні з іншими полями анізотропії [32].

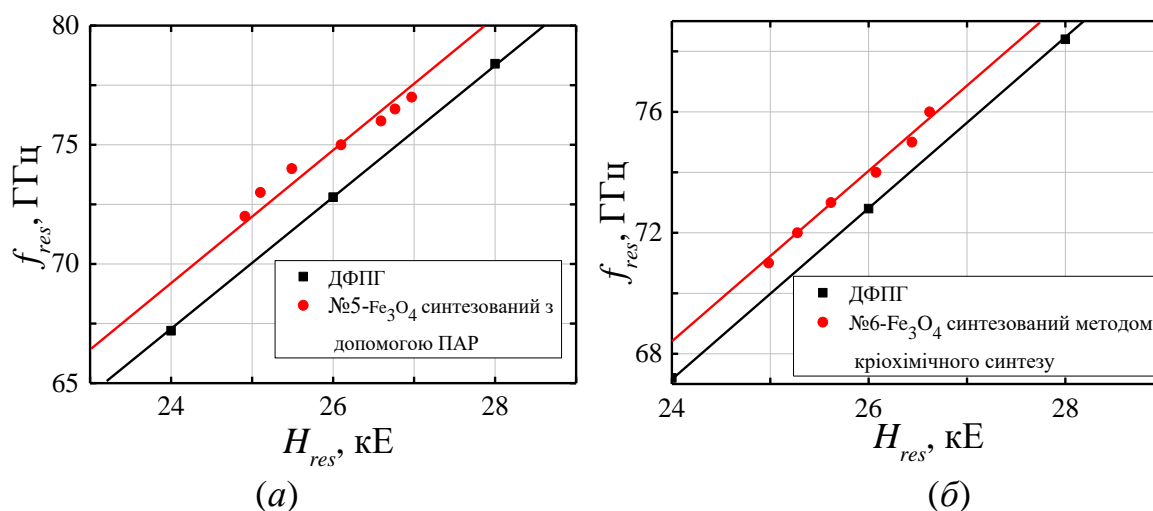


Рисунок 3.12 – Залежність резонансної частоти НВЧ-поля  $f_{res}$  від резонансного зовнішнього магнітного поля  $H_{res}$  при  $T = 4,2$  К для зразка № 5 (а) та зразка № 6 (б) [33]

Аналіз спектрів ФМР зразка №6 показав, що у досліджуваному діапазоні температур ( $T = 4,2 - 300$  К) поле  $H_{anis}$  практично ( $\sim 10$  Е) не змінюється [32], порівняно з іншими зразками. Таким чином, зразок №6 демонструє термостабільні властивості (рисунок 3.12б) і слабку агломерацію, які є наслідком метода синтезу [30,151]. Оскільки в процесі криохімічного синтезу для отримання замороженого розчину вихідних солей використано рідкий азот [30,151], то цілком ймовірним є висновок, що під час ФМР експерименту під дією низької температури кристалічна решітка МНЧ не зазнає значних змін [33].

З метою дослідження впливу заміщення атома Fe атомом Co було проведено аналіз спектрів ФМР для МНЧ  $CoFe_2O_4$  [30,35,70]. Отриману



залежність частоти НВЧ поля від зовнішнього магнітного поля  $H_0$  для МНЧ  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  при  $T = 4,2$  К наведено рисунку 3.13 [118].

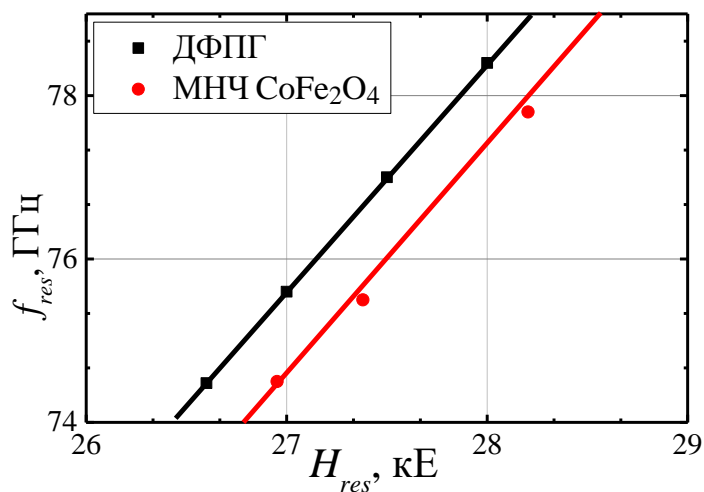


Рисунок 3.13 – Залежність резонансної частоти НВЧ поля  $f_{res}$  від резонансного зовнішнього магнітного поля  $H_{res}$  для зразка № 7 при  $T = 4,2$  К [118]

Порівняння отриманих результатів для зразка №7 і зразка №1 показало, що заміщення атомів Fe на атоми Co в МНЧ приводить до збільшення значень резонансного поля  $H_{res}$  в середньому на  $\sim 2$  кЕ, а також до зміни знака поля анізотропії  $H_{anis} = -0,4$  кЕ. Найімовірніше, зміна знака анізотропії зразка №7 пояснюється збільшенням внеску поля поверхневої анізотропії при  $T = 4,2$  К, що також описано в [152].

Таким чином, заміщення атома Fe атомом кобальту дає змогу використовувати наночастинки  $\text{CoFe}_2\text{O}_3$  за менших значень зовнішнього магнітного поля, адже атоми кобальту досягають намагніченості насичення за нижчих полів і за рахунок більшої намагніченості ефективніше взаємодіють з НВЧ полем.

Підсумовуючи, треба зробити висновок, що температурна зміна поля анізотропії для зразків МНЧ №1-6 після термообробки виявляється

протилежною в порівнянні з МНЧ, які не зазнавали термообробки [33]. Для всіх зразків при  $T = 4,2$  К основний внесок у сумарне поле анізотропії  $H_{anis}$  вносить поле диполь-дипольної взаємодії  $H_{dip}$  між МНЧ [33], яке змінюється прямо пропорційно намагніченості  $M$ , яка є функцією температури [24]. Однак за низьких температур у МНЧ, підданих термообробці, виникає дія поля зовнішніх напружень  $H_\sigma$ , внесок якого в  $H_{anis}$  виявляється конкурентним з  $H_{dip}$ . Найбільш ймовірною причиною зареєстрованих явищ є те, що в магнітній взаємодії бере участь поверхневий шар магнітної наночастинки.

### 3.2.2. Вплив теплових деформацій на спектри феромагнітного резонансу в наночастинках зі структурою перовскіту $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

Для виявлення чинників, що впливають на магнітну енергію МНЧ у конгломератах було проведено дослідження методом ФМР МНЧ LSM з діамагнітним покриттям ( $\text{SiO}_2$ ) різної товщини і без покриття у температурному діапазоні  $T = 77 - 300$  К. Для більшої наочності, подальший аналіз зручніше вести не в термінах магнітних полів, що діють на МНЧ (див. підрозділ 3.2.1), а в термінах магнітної енергії [24].

Як відомо, магнітна енергія  $W$  [25] одиночної магнітної наночастинки може бути визначена як:

$$W = W_0 + W_K + W_{dip} + W_S + W_{ex} + \dots, \quad (3.7)$$

де  $W_0$  – енергія взаємодії спінів із зовнішнім статичним магнітним полем (енергія Зеемана),  $W_K$  – енергія магнітної кристалічної анізотропії,  $W_{dip}$  – енергія диполь-дипольної взаємодії,  $W_S$  – енергія поверхневої анізотропії,  $W_{ex}$  – енергія обмінної взаємодії між сусідніми МНЧ. Під енергією  $W_{ex}$  у (3.7), маються на увазі об'єднані енергія обмінної взаємодії та енергії

зовнішніх напружень у перехідному шарі між МНЧ та покриттям з діоксиду кремнію ( $\text{SiO}_2$ ) [34].

Беручи до уваги, що в експериментах було досліджено МНЧ, які формують конгломерати, наночастинки розташовані в просторі хаотично і кристалографічні вісі також орієнтовані випадковим чином, тому вектор намагніченості МНЧ збігається з напрямком зовнішнього магнітного поля  $H_0$  [34]. Отже, енергія магнітної кристалічної анізотропії  $W_K$  може бути усереднена та не прийматися до уваги [34]. Більш того, методи хімічного синтезу дають змогу отримувати МНЧ сферичної форми, що виключає дію розмагнічувальних факторів. Тому величина диполь-дипольної взаємодії  $W_{dip}$  виявляється нехтувано малою порівняно з диполь-дипольною взаємодією між сусідніми МНЧ  $W_{dip'}$ . Таким чином, вираз (3.7) для ансамблю МНЧ можна записати у вигляді:

$$W \approx W_0 + W_S + W_{ex} + W_{dip'}, \quad (3.8)$$

Варто зазначити, що  $W$  залежить від температури, що виражається у появі додаткових енергетичних внесків в (3.8). Температурні зміни компонентів, включених до (3.8), отримуються з експериментальних досліджень. Подробиці методики, за допомогою якої зареєстровано спектри ФМР, що змінюються з температурою, детально описано в Розділі 2.

За допомогою діамагнітної оболонки існує можливість контролювати внесок диполь-дипольної енергії і інших складових в сумарну магнітну енергію МНЧ. Тому для дослідження впливу немагнітної оболонки, що покриває МНЧ, на енергетичні вклади в  $W$  зі зміною температури в ансамблі МНЧ було використано 3 зразки  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ , які відрізняються товщиною діамагнітного покриття з діоксиду кремнію ( $\text{SiO}_2$ ): МНЧ без покриття (LSM Ш0); МНЧ, покриті трьома шарами

діоксиду кремнію ( $\text{SiO}_2$ ) (LSM Ш3); МНЧ, покриті п'ятьма шарами  $\text{SiO}_2$  (LSM Ш5) [34].

Хімічна формула зразків, розмір і метод їхнього синтезу наведено в таблиці 3.4.

Таблиця 3.4 – Параметри досліджуваних зразків МНЧ LSM

Назва зразка	Короткий опис зразка	Число шарів $\text{SiO}_2$	Середній розмір МНЧ, нм	Середня товщина шарів $\text{SiO}_2$ , нм	Ширина лінії ФМР при $f = 10$ ГГц і $T = 290$ К, Е
LSM Ш0	Сухі $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ МНЧ, синтезовані золь-гель методом [37]	0	30	0	1675
LSM Ш3	Сухі $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ МНЧ, синтезовані золь-гель методом [37]	3	35	6	1711
LSM Ш5	Сухі $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ МНЧ, синтезовані золь-гель методом [37]	5	55	15	1807

Фотографії зразків МНЧ  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ , наведені на рисунку 3.14, було отримано з використанням методу просвічувальної електронної мікроскопії (ТЕМ) у Харківському національному університеті ім. В. Н. Каразіна за участю канд. фіз.-мат. наук Петрушенка С. І. Зразки було поміщено на аморфні вуглецеві плівки товщиною 20 нм, які потім було розміщено на мідні решітки електронного мікроскопа [34]. Вуглецеві плівки було одержано шляхом конденсації у вакуумі при  $10^{-6}$  Торр на свіжі відколи монокристалів хлориду калію. Після завершення конденсації кристали було видалено з вакуумної камери. Внаслідок розчинення кристалів у дистильованій воді утворилась вуглецева плівка, яку потім було розміщено зі зразком на ґратку електронного мікроскопа [34,120].

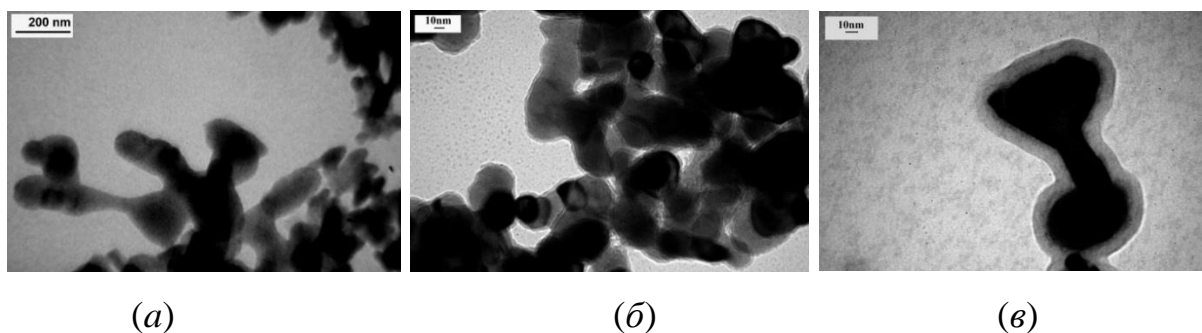


Рисунок 3.14 – TEM-фотографії зразків МНЧ  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$  LSM Ш0 (а), LSM Ш3 (б), LSM Ш5 (в) [34]

Аналіз зображень на рисунку 3.14 показав, що всі три зразки МНЧ зливаються у конгломерати і мають форму, близьку до сферичної [34]. Видно, що покриття  $\text{SiO}_2$  було нанесено рівномірно, видно різницю між товщиною покриття зразків LSM Ш3 (рисунок 3.14б) і LSM Ш5 (рисунок 3.14в) [34].

Для аналізу структури зразків МНЧ було проведено рентгенівську дифрактометрію на дифрактометрі  $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання (рисунок 3.15) [37].

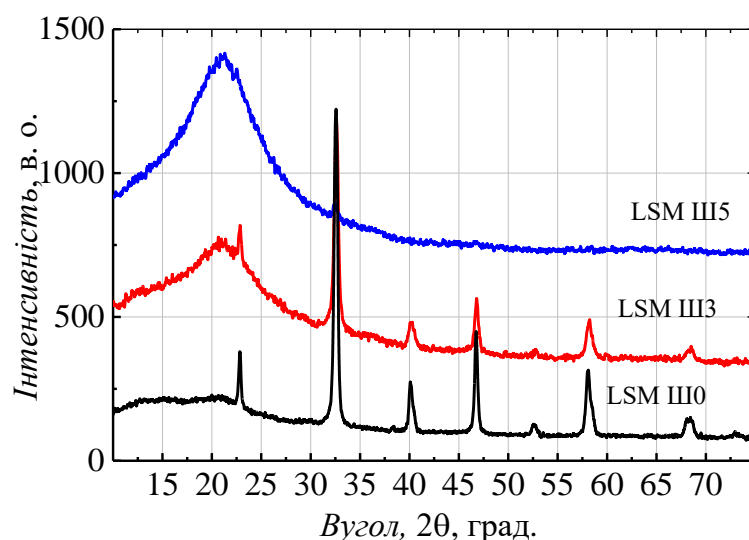


Рисунок 3.15 – Рентгенограми МНЧ  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$  LSM Ш0 (1), LSM Ш3 (2); LSM Ш5 (3) [37] (отримано від акад. НАН України Білоуса А. Г., ІЗНХ ім. В. І. Вернадського НАНУ та опубліковано в [34])

На рисунку 3.15 видно піки, що належать LSM Ш0. Тришарове покриття  $\text{SiO}_2$  приводить до появи розмитого (нечіткого) піка від  $\text{SiO}_2$  в області  $2\Theta \sim 20^\circ$  (LSM Ш3) [34]. Крива для LSM Ш5 показує, що 5 шарів  $\text{SiO}_2$  повністю екранують LSM, і тільки пік від  $\text{SiO}_2$  стає видимим в області  $2\Theta \sim 32^\circ$  [34].

Крім того, для зразків LSM Ш0 і LSM Ш3 було отримано петлі магнітного гістерезису за двох температур: 10 і 300 К (рисунок 3.16) [37]. На рисунку 3.16 видно відмінність значень намагніченості насичення і коерцитивної сили для МНЧ з покриттям  $\text{SiO}_2$  і без нього. Можна зробити висновок, що покриття  $\text{SiO}_2$  спричиняє розштовхування МНЧ у конгломератах, що приводить до зниження величин намагніченості та коерцитивної сили зразка LSM Ш3 [34].

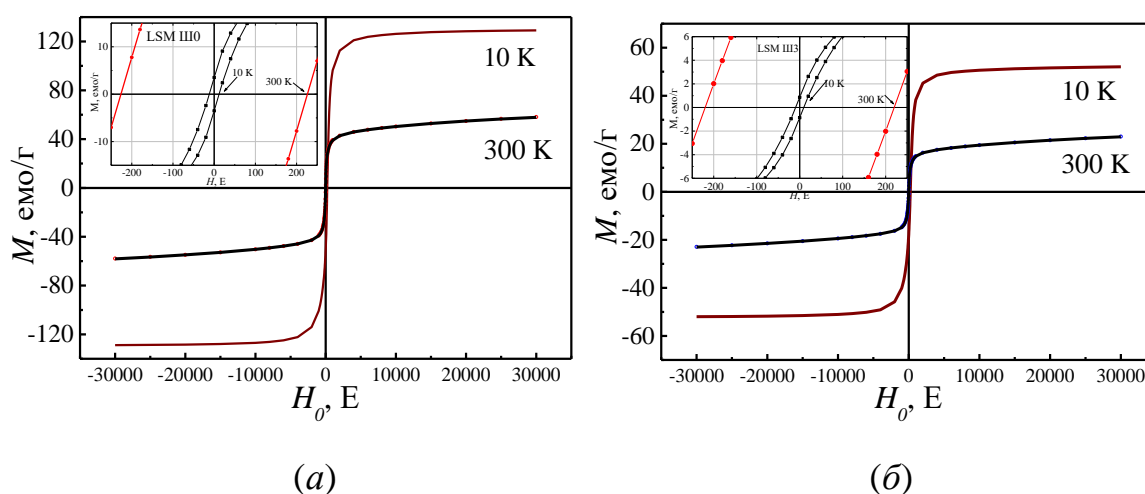


Рисунок 3.16 – Петлі магнітного гістерезису МНЧ  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$  при  $T = 10$  К и  $T = 300$  К LSM Ш0 (а) та LSM Ш3 (б) (отримано від акад. НАН України Білуса А. Г., ІЗНХ ім. В. І. Вернадського НАНУ та опубліковано в [34])

Порівняння зразків LSM Ш0 і LSM Ш3 показує, що для зразка LSM Ш3 намагніченість зменшується більш ніж у два рази, у порівнянні зі зразком без покриття  $\text{SiO}_2$ . Порівняння коерцитивної сили  $H_C$  зразків LSM

ШО і LSM ШЗ, показало зменшення  $H_c$  на 3% при  $T = 10$  К і на 21% при  $T = 300$  К для LSM ШЗ (рисунок 3.16) [34].

Для визначення впливу покриття  $\text{SiO}_2$ , а також його товщини, на спектри ФМР, було проведено дві серії вимірювань: при  $T = 294$  К в діапазоні частот  $f = 8 - 15$  ГГц у резонаторі за методикою, описаною у Розділі 2, та при  $T = 77 - 300$  К у діапазоні частот  $f = 22 - 40$  ГГц у хвилеводі [34].

У першій серії експериментів ФМР зразкам було надано сферичної форми для запобігання виникненню анізотропії форми [34]. Досліджувані зразки було поміщено в типовий прямокутний резонатор де було збуджено основну моду [34]. Експериментальна методика і установка детально описані у Розділі 2. Типовий спектр НВЧ поглинання для МНЧ LSM ШО при  $T = 294$  К показано на рисунку 3.17 [34].

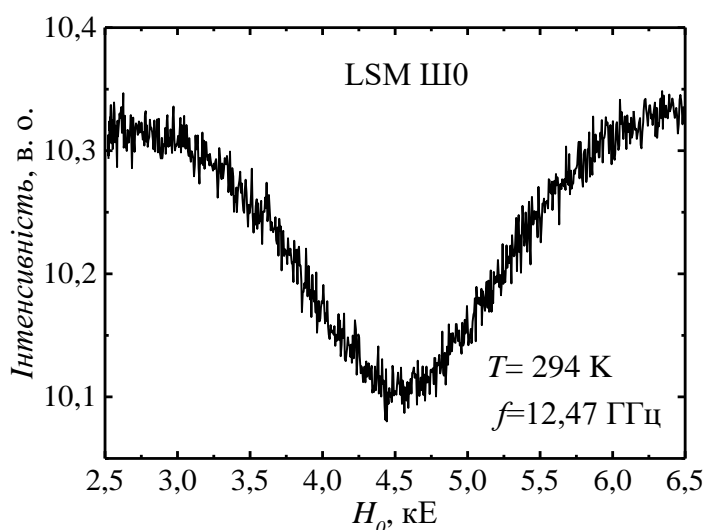


Рисунок 3.17 – Типова лінія ФМР поглинання МНЧ LSM ШО, отримана з експерименту на частоті  $f = 12,47$  ГГц та при  $T = 294$  К [34]

На підставі отриманих експериментальних ліній поглинання ФМР, один з яких представлено на рисунку 3.17, було проведено оцінку ширини резонансних кривих для всіх трьох зразків (рисунок 3.18). Дані вимірювань показують, що зі збільшенням товщини діамагнітного шару  $\text{SiO}_2$  лінії поглинання ФМР стають ширшими, що свідчить про зменшення взаємодії

окремих МНЧ та МНЧ конгломератів за рахунок діаманітного покриття  $\text{SiO}_2$  [34]. Подібний ефект розширення спостерігався, наприклад, в [109], але для невзаємодіючих МНЧ. Розширення лінії ФМР викликано різним значенням магнітної енергії поверхневої анізотропії для різних конгломератів, оскільки МНЧ конгломерати мають розкид за розміром. Слід взяти до уваги, що у дослідженнях було використано слабовзаємодіючі МНЧ.

Результати дослідження ФМР з визначення залежності  $W$  від товщини шару  $\text{SiO}_2$  при  $T = 294$  К показано на рисунку 3.18 як залежності резонансної частоти  $f_{res}$  від резонансного магнітного поля  $H_{res}$  [34].

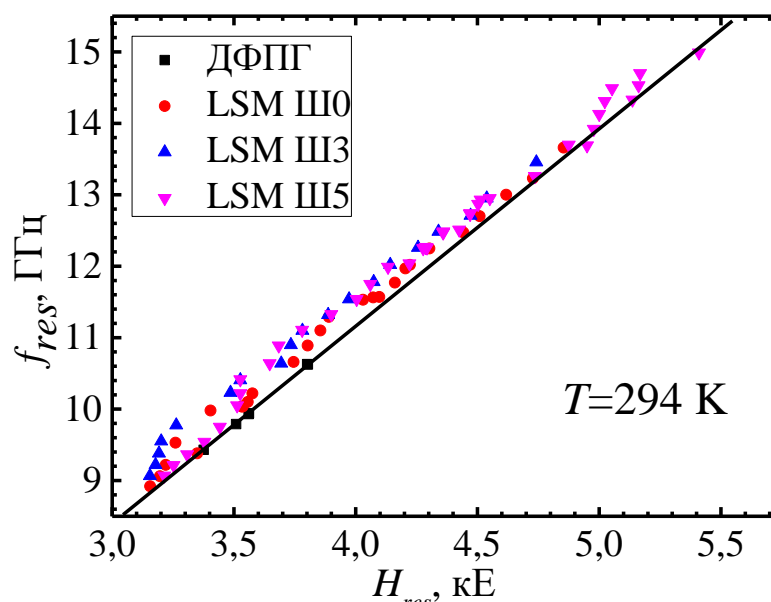


Рисунок 3.18 – Залежність резонансної частоти  $f_{res}$  від зовнішнього резонансного магнітного поля  $H_{res}$  для МНЧ  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$  з різною товщиною покриття  $\text{SiO}_2$  [34]

Із залежностей на рисунку 3.18 видно, що відмінності в резонансних частотах  $f_{res}$  для зразків МНЧ LSM є незначними. Це означає, що внесок кожної з енергій, зазначених у (3.7), є приблизно однаковим для всіх зразків за кімнатної температури в досліджуваному діапазоні частот [34].



Отримані результати, на перший погляд, свідчать про те, що покриття МНЧ діамагнітним матеріалом несуттєво впливає на спектри ФМР у досліджуваних зразках [34].

Для більш детального вивчення впливу немагнітного покриття, аналогічним способом було досліджено МНЧ манганіту лантану, заміщеного стронцієм –  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ , синтезовані золь-гель методом з подальшим покриттям  $\text{SiO}_2$  різної товщини [111,147] (рисунок 3.19). Середній діаметр МНЧ –  $d = 20$  нм, температура Кюрі –  $T_c = 320$  К, намагніченість насичення –  $M_s = 26,5$  емо/г при  $H = 25$  кЕ [111,147]. Дослідження методом ФМР було проведено при  $T = 294$  К для наступних зразків: №1 –  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  з товщиною покриття  $d_1 \approx 7$  нм (LSM №1) і №2 –  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  з товщиною покриття  $d_2 \approx 17$  нм (LSM №2) [111,147].

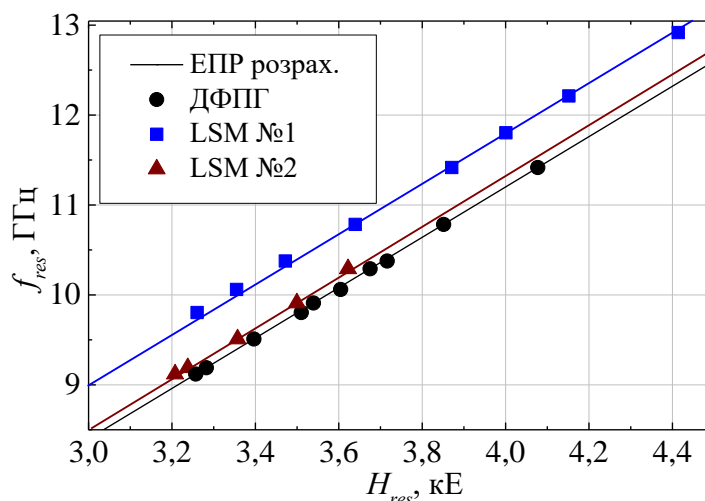


Рисунок 3.19 – Залежність резонансної частоти  $f_{res}$  від зовнішнього резонансного магнітного поля  $H_{res}$  наночастинок  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  з різною товщиною покриття  $\text{SiO}_2$  [111]

Аналіз результатів ФМР досліджень на рисунку 3.19 показав, що, на відміну від результатів для зразків LSM на рисунку 3.18, діамагнітне покриття має істотний вплив на значення резонансної частоти при зміні товщини покриття. За більшої товщини покриття  $f_{res}$  зміщується в область

нижчих частот (рисунок 3.19) при заданому значенні поля  $H_0$  [111]. Це пояснюється тим, що наявність діамагнітного покриття збільшує відстань між МНЧ, внаслідок чого диполь-дипольна взаємодія між МНЧ зменшується [111].

Щоб зрозуміти цю невідповідність між результатами для МНЧ  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$  та  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  з покриттям  $\text{SiO}_2$ , проаналізуємо отримані експериментальні залежності більш детально [34]. Зі збільшенням відстані між окремими МНЧ і конгломератами МНЧ, диполь-дипольна взаємодія слабшає, як показано в теоретичних [152] та експериментальних дослідженнях [41,109,153]. Тоді зсув резонансної частоти  $f_{res}$  має відбуватися в бік нижчих частот для заданого постійного поля  $H_0$  за аналогією з [41]. Це підтверджує й аналіз петель магнітного гістерезису зразків (рисунок 3.16): намагніченість насичення від зразка LSM Ш0 до зразка LSM Ш3 зменшується втричі. Однак на рисунку 3.18 не спостерігається зрушення піків ФМР через зміну намагніченості. Пояснення цього протиріччя полягає в тому, що LSM МНЧ мають набагато меншу намагніченість насичення порівняно, наприклад, з МНЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Таким чином, для МНЧ  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$  енергія диполь-дипольної взаємодії  $W_{dip}$  дає незначний внесок у повну магнітну енергію  $W$ . Отже, внесок у величину  $W$ , найімовірніше, вносять енергія поверхневої анізотропії  $W_s$  [154] та енергія зовнішніх напружень [23,24]. Для оцінки  $W_s$  використовувалися значення розмірів МНЧ і величини намагніченості. Оціночний аналіз показав, що енергія поверхневої анізотропії зразків змінюється незначно від зразка до зразка [34]. Таким чином, внесок  $W_s$  у значення резонансних частот ФМР виявляється незначним [34].

Для більш детального аналізу впливу енергії зовнішніх напружень було проведено низькотемпературні дослідження методом ФМР і зроблено аналіз отриманих результатів [34]. При дослідженні зразків при температурі рідкого азоту ( $T = 77$  К)  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$  (LSM Ш0, LSM Ш3,

LSM Ш5) було використано методику та обладнання, що описано в Розділі 2. Зразки МНЧ у вигляді порошку було поміщено в прямокутну кювету з геометричними розмірами 1x1x2 мм [34]. Після цього кювету зі зразком було поміщено в НВЧ хвилевід (вкритий теплоізоляційним покриттям) перерізом 7,2x3,4 мм, який в свою чергу було розміщено між полюсами електромагніту [34]. Експеримент було проведено в режимі сканування частоти з використанням спектрометра VNA-ESR, побудованого на базі векторного аналізатора кіл PNA-L N5230A. Значення  $H_0$  було обрано для діапазону частот, що досліджувався [34].

Отримані графіки залежності ширини  $\Delta f$  на напіввисоті кривих поглинання зразків  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$  від температури  $T$  показано на рисунку 3.20 [34].

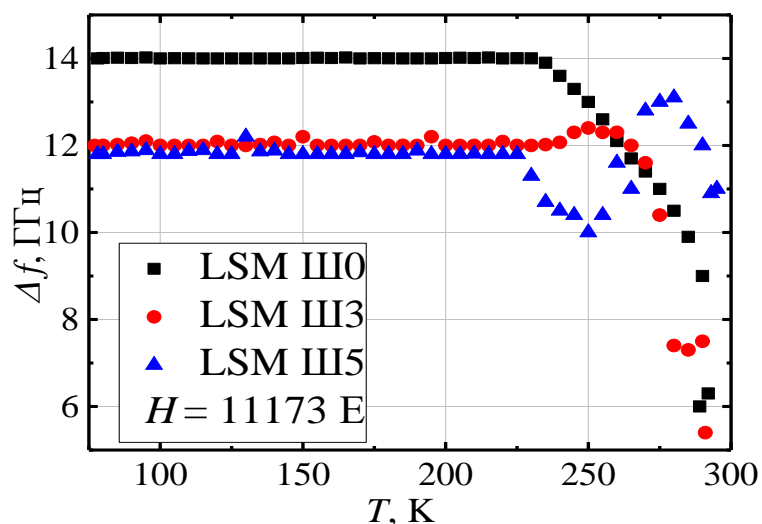


Рисунок 3.20 – Температурна залежність напівширини  $\Delta f$  лінії поглинання ФМР МНЧ  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$  LSM Ш0, LSM Ш3, LSM Ш5 [34]

На рисунку 3.20 видно, що в діапазоні температур 77-230 К експериментальні залежності  $\Delta f(T)$  змінюються незначно у межах похибки вимірювання. Однак у діапазоні температур 230-300 К спостерігається значне падіння  $\Delta f$  зі зростанням  $T$ , що також спостерігалось в [26,155]. Тенденція змін для всіх трьох зразків різниться.

Для зразка LSM Ш0  $\Delta f$  монотонно зменшується зі зростанням  $T$ , у той час, як для зразків LSM Ш3 і LSM Ш5 зміна  $\Delta f$  має немонотонний характер. Ця немонотонність стає більш значною зі збільшенням товщини шару  $\text{SiO}_2$ . Спостерігаються дві крайні точки: мінімум і максимум, які переміщуються вгору за температурною шкалою зі збільшенням товщини  $\text{SiO}_2$ . Зміна значення резонансної частоти  $f_{res}$  з температурою незначна і не перевищує похибки вимірювання.

Таким чином, залежність  $f_{res}(T)$  не показала зміни магнітних взаємодій у МНЧ  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ . Як було згадано вище, магнітна енергія в (3.8) залежить від температури. Аналізуючи результати, наведені в [37], цілком ймовірно припустити, що немонотонний характер залежностей  $\Delta f(T)$  визначається дією енергії зовнішніх напружень  $W_{ex}$ . В цьому ж діапазоні температур спостерігається температура блокування  $T_B$ , згідно з дослідженнями методом ZFC (рисунок 3.21) [37,156].

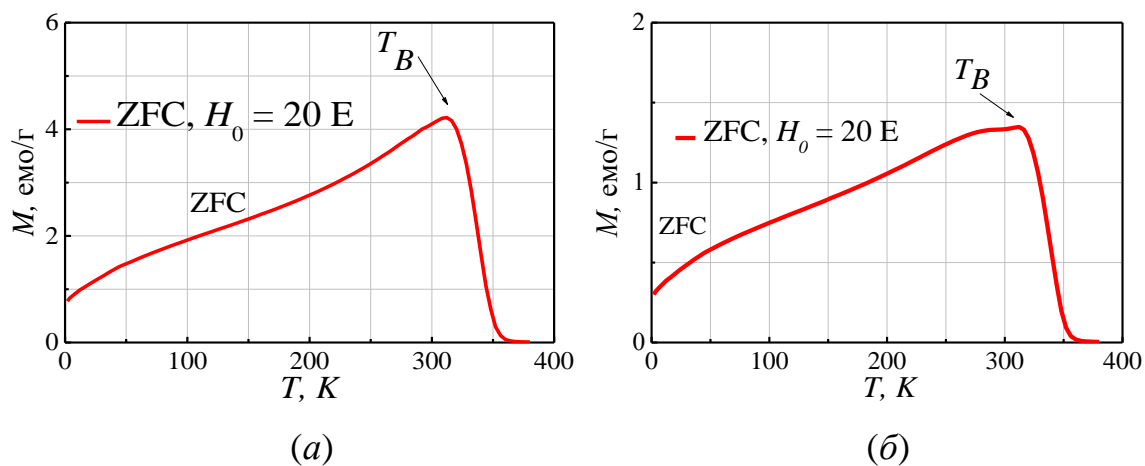


Рисунок 3.21 – Результати дослідження намагніченості методом ZFC для МНЧ  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$  Ш3 (а) и Ш5 (б) [37] (отримано від акад. НАН України Білоуса А. Г., ІЗНХ ім. В. І. Вернадського НАНУ)

Дійсно, у зв'язку з тим, що зразки LSM Ш3 і LSM Ш5 складаються з двох матеріалів, між двома шарами виникають механічні напруження. Механічні напруження викликають появу додаткової внутрішньої

магнітної енергії в підрешітках  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$  МНЧ, що викликано різницею теплових коефіцієнтів розширення двох матеріалів: МНЧ і їхнього покриття, на відміну від LSM Ш0, де таке покриття відсутнє. Таким чином, стан переходу від низькотемпературного неколінеарного до суперпарамагнітного стану має зсув (інакше кажучи, «затримку» зміни магнітних властивостей відносно температури) у високотемпературну ділянку, що видно на рисунку 3.18 [34]. При підвищенні температури в діапазоні 230-300 К спінова система перебудовується, як і в зразку LSM Ш0. Проте з певного значення температури (рисунок 3.18) енергія зовнішніх напружень протидіє перебудові спінової системи [34]. Це спричинено тепловою деформацією між двома шарами за певної температури в дослідженому діапазоні [34]. Отже, немагнітний шар  $\text{SiO}_2$  створює зовнішні напруження в ансамблі  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$  та, як наслідок, впливає на його магнітні властивості поблизу температури блокування  $T_B$  [34].

Таким чином, аналіз ліній поглинання ФМР в МНЧ з немагнітним покриттям показав, що за низьких температур лінії ФМР значно розширюються, що характерно для суперпарамагнітного стану. Однак в інтервалі температур  $230 \text{ K} \leq T \leq 290 \text{ K}$  ширина лінії ФМР для зразків з покриттям  $\text{SiO}_2$  демонструє немонотонний характер зміни залежно від температури, на відміну від МНЧ без покриття. Аналіз зміни магнітної енергії  $W$  вказує на появу зовнішніх напружень між МНЧ та покриттям через різницю в коефіцієнтах розширення двох матеріалів поблизу  $T_B$ , що пояснює ефект, який спостерігається.

### **Висновки до розділу 3**

У розділі 3 проведено узагальнення результатів експериментальних досліджень температурної зміни спектрів ФМР в МНЧ. З аналізу

температурної зміни спектрів ФМР в наночастинках  $AFe_2O_4$  ( $A=Fe, Zn, Co$ ), синтезованих різними методами з органічних молекул, впливає, що термообробка приводить до зміни знака сумарного поля магнітної анізотропії МНЧ  $Fe_3O_4$  за  $T = 4,2$  К внаслідок виникнення поля зовнішніх напружень в МНЧ.

Аналіз температурної зміни спектрів ФМР у наночастинках  $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$  з покриттям  $SiO_2$  і без нього показав, що магнітна енергія конгломератів МНЧ, вкритих  $SiO_2$ , свідчить про виникнення механічних напружень між МНЧ та  $SiO_2$ . Це витікає з наявності різниці в коефіцієнтах розширення двох матеріалів поблизу  $T_B$ , що продемонстровано нелінійним характером зміни ширини лінії поглинання ФМР від температури.

Дослідження впливу ліганда FG на ступень агломерованості  $Fe_3O_4$  методом ФМР показало, що збільшення концентрації FG приводить до зменшення дипольної взаємодії між магнітними наночастинками і, отже, до зменшення агломерації.

Аналіз експериментальних залежностей комплексної діелектричної проникності водних розчинів МНЧ  $Fe_3O_4$ , стабілізованих цитратом натрію і олеатом натрію, показав, що додавання МНЧ  $Fe_3O_4$  до водного розчину і розчину з олеатом натрію, приводить до значного збільшення провідності розчину на частотах до 1 ГГц.

## ВИСНОВКИ

Таким чином, у процесі виконання дисертаційної роботи досягнуто поставленої мети та розв'язано актуальні завдання щодо встановленню особливостей спектрів феромагнітного резонансу в МНЧ в широкому діапазоні температур. Визначено характер спектрів феромагнітного резонансу у сантиметровому та міліметровому діапазонах довжин хвиль від теплових деформацій у конгломератах магнітних наночастинок, та виявлено механізми, відповідальні за такий характер залежностей.

В ході експериментальних досліджень температурних змін спектрів методом ФМР в МНЧ  $AFe_2O_4$  ( $A=Fe, Zn, Co$ ), синтезованих різними методами з органічних молекул, вперше показано, що термообробка приводить до зміни знаку сумарного поля магнітної анізотропії МНЧ  $Fe_3O_4$  при температурі близько  $T = 4,2$  К. Встановлено, що причиною цього є конкуренція між полем зовнішніх напружень та полем диполь-дипольної взаємодії між магнітними МНЧ за внесок у сумарне ефективне поле магнітної анізотропії.

Аналіз спектрів ФМР поглинання в діапазоні температур 77-300 К в МНЧ  $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$  показав, що магнітна енергія конгломератів МНЧ, вкритих  $SiO_2$ , немонотонно змінюється зі зміною температури. Визначено, що зміни в спектрах ФМР поглинання свідчить про виникнення механічних напружень, що виникають зі зміною температури внаслідок різниці в коефіцієнтах розширення матеріалу МНЧ та оболонки з діоксиду кремнію, що їх покриває.

Запропоновано дві методики експрес-реєстрації петель магнітного гістерезису МНЧ з використанням зовнішнього змінного магнітного поля: експериментальний магнітометр для отримання петель магнітного гістерезису на основі компенсаційного принципу дії двох котушок змінного струму та струнний магнітометр із застосуванням методу малих

збурень, що дозволило: уніфікувати вимірвальну частину експериментальної установки, а також нівелювати паразитні шуми. Обидві методики підтвердили свою ефективність при дослідження мікро- і наномагнетиків.

Вдосконалено методику реєстрації частотної дисперсії коефіцієнтів пропускання в широкому діапазоні частот із застосуванням розробленої експериментальної комірки на основі коаксіальної лінії, що забезпечило можливість реєстрації частотної дисперсії комплексної діелектричної проникності МНЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  зі стабілізаторами (цитрат натрію й олеат натрію) у водних розчинах. Дослідження в діапазоні 0,01-40,0 ГГц показало, що збільшення втрат електромагнітного випромінювання при зниженні частоти до 1 ГГц зумовлено зростанням провідності наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , диспергованих у водних розчинах у присутності стабілізаторів.

Дослідження впливу різної концентрації органічного ліганда на ступінь агломерації МНЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  методом ФМР показало ефективність використання ліганда Fast Green.



Автор висловлює подяку науковому керівнику проф., чл.-кор. НАН України Тарапову С. І. за сприяння у виконанні дисертаційної роботи, академіку НАН України Білоусу А. Г. за надані зразки МНЧ для досліджень.

Автор висловлює подяку канд. фіз.-мат. наук Вакулі А. С. та другому науковому керівнику канд. фіз.-мат. наук Полевому С. Ю. за допомогу у проведенні спільних експериментів, розрахунків, розробці методик та допомогу у опануванні експериментального обладнання.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Magnetic Nanoparticles / Edited by S.P. Gubin. – Weinheim: Wiley-VCH, 2009. – 483 p.
2. Nanotechnology for Electronic Applications / Edited by Nabisab Mujawar Mubarak, Sreerag Gopi, Preetha Balakrishnan. – Singapore: Springer, 2022. – 271 p.
3. Dudchenko N. Magnetite Nanoparticles: Synthesis and Applications in Optics and Nanophotonics / N. Dudchenko, S. Pawar, I. Perelshtein, D. Fixler // Materials. – 2022. – Vol. 15, no. 7. – P. 2601.
4. Vural M. Nanostructured flexible magneto-dielectrics for radio frequency applications / M. Vural, B. Crowgey, L. C. Kempel, P. Kofinas // J. Mater. Chem. C. – 2014. – Vol. 2. – P. 756
5. Hannour A. Self-biased cobalt ferrite nanocomposites for microwave applications / A. Hannour, D. Vincent, F. Kahlouche, A.Tchangoulian, S. Neveu, V. Dupui // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2014. – Vol. 353. – P. 29-33.
6. Iron Oxide Nanoparticles / Edited by Xiao-Lan Huang. –IntechOpen, 2022. – 180 p.
7. Hou J. T. Strong coupling between microwave photons and nanomagnet magnons / J. T. Hou, L. Liu // Physical review letters. – 2019. – Vol. 123. – P. 107702.
8. Soykal Ö. O. Size dependence of strong coupling between nanomagnets and photonic cavities / Ö. O. Soykal, M. E. Flatté // Physical review B. – 2010. – Vol. 82, P. 104413.
9. Girich A. Enhancement of the microwave photon-magnon coupling strength for a planar fabricated resonator / A. Girich, S. Nedukh, S. Polevoy, **K. Sova**, S. Tarapov, A. Vakula // Scientific Reports. – 2023. – Vol. 13. – P. 924.

10. Bhoi B. Chapter One - Photon-magnon coupling: Historical perspective, status, and future directions / B. Bhoi, S.-K. Kim / Ed. by R. L. Stamps, H. Schultheiß // *Solid State Physics*. – 2019. – Vol. 70. – P. 1-77.

11. Weidenfeller B. Thermal and electrical properties of magnetite filled polymers / B. Weidenfeller, M. Höfer, F. Schilling // *Composites: Part A*. – 2002. – Vol. 33. – P. 1041-1053.

12. Moghim M. H. Effect of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles on magneto-responsive shape memory behavior of polyurethane-carbon nanotube nanocomposites / M. H. Moghim, S. M. Zebarjad, R. Eqra // *Journal of Polymer Research*. – 2022. – Vol. 29. – P. 28.

13. Bereznyak E. G. Binding Parameters of Magnetite Nanoparticles Interaction with Anticancer Drug Doxorubicin / E. G. Bereznyak, E. V. Dukhopelnikov, D. A. Pesina, et al. // *BioNanoScience*. – 2019. – Vol. 9. – P. 406-413.

14. Rocha-Santos Teresa A.P. Sensors and biosensors based on magnetic nanoparticles / Teresa A.P. Rocha-Santos // *Trends in Analytical Chemistry*. – 2014. – Vol. 62. – P. 28-36.

15. Thiesen B. Clinical applications of magnetic nanoparticles for hyperthermia / B. Thiesen, A. Jordan // *International Journal of Hyperthermia*. – 2008. – Vol. 24, no. 6. – P. 467-474.

16. Tovstolytkin A. I. Nickel-zinc spinel nanoferrites: Magnetic characterization and prospects of the use in self-controlled magnetic hyperthermia / A. I. Tovstolytkin, M. M. Kulyk, V. M. Kalita // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2019. – Vol. 473. – P. 422-427.

17. *Magnetic Nanostructured Materials: From Lab to Fab* / Edited by A. A. El Gendy, J. M. Barandiaran, R. L. Hadimani. – Elsevier Science, 2018. – 394 p.

18. *Magnetic Measurement Techniques for Materials Characterization* / Edited by V. Franco, B. Dodrill. – Switzerland: Springer, 2021. – 814 p.

19. Poole C. Electron Spin Resonance: A comprehensive treatise on experimental techniques / C. Poole. – New York: Dover Publications, 1997. – 810 p.
20. Боровик Е. С. Лекции по магнетизму / Е. С. Боровик, В. В. Еременко, А. С. Мильнер. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 512 с.
21. Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса / Ч. Сликтер. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: МИР, 1981. – 448 с.
22. Хёрд К. М. Многообразие видов магнитного упорядочения в твердых телах / К. М. Хёрд // УФН. – 1984. – Т. 142, № 2. – С. 331-355.
23. Вонсовский С. В. Ферромагнитный резонанс / С. В. Вонсовский. – М.: Физматлит, 1961. – 343 с.
24. Вонсовский С. В. Магнетизм / С. В. Вонсовский. – М.: Наука, 1971. – 1032 с.
25. Гуревич А. Г. Магнитные колебания и волны / А. Г. Гуревич. – М.: Физматлит, 1994. – 464 с.
26. Miliaiev M. The effect of heat treatment on the temperature dependence of the ferromagnetic resonance in nanoparticles  $ZnFe_2O_4$  / M. Miliaiev, A. Vakula, S. Tarapov, et al. // Functional materials. – 2019. – Vol. 26, no. 2. – P. 284-288.
27. Kalmykova T. V. Magnetoresponse properties of manganite-perovskite nanocomposite with Bi2223-superconductor additives at  $T=300$  K, 4.2 K / T. V. Kalmykova, S. Yu. Polevoy, S. V. Nedukh, et al. // Functional materials. – 2014. – Vol. 21, no. 3. – P. 302-306.
28. Krivoruchko V. Magnetic resonances spectroscopy of nanosize particles  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  / V. Krivoruchko, T. Konstantinova, A. Mazur, et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2006. – Vol. 300. – P. 122-125.

29. Guskos N. Temperature dependence of FMR field of magnetic nanoparticles/polymer composite / N. Guskos, J. Typek, T. Bodziony, et al. // *Reviews on Advanced Materials Science*. – 2006. – Vol. 26. – P. 133-138.

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

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

32. Вакула А. С. Температурное изменение в СВЧ-диапазоне магнитных свойств нанопорошков  $Fe_3O_4$ , синтезированных разными методами / А. С.Вакула // *Радиофизика и электроника*. – 2015. – № 3. – С. 62-65.

33. **Sova K. Yu.** Analysis of low-temperature FMR spectra of  $Fe_3O_4$  and  $ZnFe_2O_4$  nanoparticles synthesized using organic molecules / **K. Yu. Sova**, A. S. Vakula, S. I. Tarapov, et al. // *Low Temperature Physics*. – 2021. – Vol. 47. – P. 241-247.

34. **Sova K. Yu.**, Low-temperature ferromagnetic resonance in bare and  $SiO_2$  coated  $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$  nanoparticles / **K. Yu. Sova**, A. S. Vakula, T. V. Kalmykova, et al. // *Low Temperature Physics*. – 2022. – Vol. 48. – P. 330-335.

35. Yelenich O. V. Synthesis and properties of  $AFe_2O_4$  ( $A = Mn, Fe, Co, Ni, Zn$ ) nanoparticles produced by deposition from diethylene glycol solution / O. V. Yelenich, S. O. Solopan, et al. // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2013. – Vol. 58, no. 8. – P. 901-905.

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

37. Shlapa Yu. Yu. Magnetothermic effect in core/shell nanocomposite (La,Sr)MnO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> / Yu. Yu. Shlapa, S. A. Solopan, A. G. Belous // Theoretical and Experimental Chemistry. – 2018. – Vol. 54, No. 2. – P. 92-98.

38. Belous A. G. Nanoparticles of spinel and perovskite ferromagnets and prospects for their application in medicine / A. G. Belous, S. O. Solopan, O. V. Yelenich, A. I. Tovstolytkin, et. al. // Proceedings of AIP Electroceramics XIV Conference, 2014. – Vol. 1627. – P. 13-18.

39. Surface Effects in Magnetic Nanoparticles/ Edited by Dino Fiorani. – Italy: Springer, 2005. – 308 p.

40. Mørup S. Magnetic interactions between nanoparticles / S. Mørup, M. F. Hansen, C. Frandsen // Beilstein J. Nanotechnol. – 2010. – Vol. 1. – P. 182–190.

41. Anders A. Microwave spectra of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles suspended with mono-, tri-, and polyethylene glycol / A. Anders, A. Vakula, S. Tarapov, A. Belous // Telecommunications and Radio Engineering. – 2016. – Vol. 75, no. 20. – P. 1849-1855.

42. Philip J. A. tunable optical filter / J.Philip, T. Jaykumar, P. Kalyanasundaram, et al. // Measurement science and technology. – 2003. – Vol. 14. – P. 1289-1294.

43. Turkey A.O. Optical, electrical and magnetic properties of lanthanum strontium manganite La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> synthesized through the citrate combustion method / A.O. Turkey, M. M. Rashad, A. M. Hassan, et al. // Phys.Chem.Chem.Phys. – 2017. – Vol. 19. – P. 6878-6886.

44. Baghaie Yazdi M. Transparent magnetic oxide thin films of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> on glass / M. Baghaie Yazdi, M.-L. Goyallon, T. Bitsch, et al. // Thin Solid Films. – 2011. – Vol. 519. – P. 2531-2533.

45. **Sova K. Yu.** Laboratory magnetometer for express measurements of magnetic hysteresis loops / **K. Yu. Sova**, A. S. Vakula, S. Yu. Polevoy, S. I. Tarapov // Radiophysics and electronics. – 2021. – No. 26. – P. 32-36.

46. **Sova K. Yu.** String magnetometer using small perturbations method / **K. Yu. Sova**, A. S. Vakula, E. I. Chernyakov, S. I. Tarapov // Radio Physics and Radio Astronomy. – 2022. – No. 27. – P. 48-52.

47. **Sova K. Yu.** Determination of constitutive parameters of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles in water solution with stabilizer / **K. Yu. Sova**, A. S. Vakula, S. Yu. Polevoy, S. I. Tarapov, et al. // Telecommunications and Radio Engineering. – 2020. – Vol. 79. – P. 1663-1671.

48. Poole C. P. Introduction to nanotechnology / C. P. Poole, F. J. Owens. – New Jersey: John Wiley & Sons, 2003. – 388 p.

49. Bayda S. The History of Nanoscience and Nanotechnology: From Chemical–Physical Applications to Nanomedicine / S. Bayda, M. Adeel, T. Tuccinardi // Molecules. – 2020. – Vol. 25. – P. 112.

50. Emerging Applications of Nanoparticles and Architecture Nanostructures: Current Prospects and Future Trends / Edited by A. Barhoum, A. S. Hamdy Makhoulouf. – Elsevier, 2018. – 628 p.

51. Cao G. Nanostructures & nanomaterials: synthesis, properties & applications / G. Cao. – London: Imperial College Press, 2004. – 448 p.

52. Kim H.-H. Nonthermal plasma activates catalyst: from current understanding and future prospects / H.-H. Kim, A. Ogata // The European physical journal applied physics. – 2011. – Vol. 55. – P. 13806.

53. Gubin S. P. Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties / S. P. Gubin, Yu. A. Koksharov, G. B. Khomutov, G. Yu. Yurkov // Russian Chemical Reviews. – 2005. – Vol. 74, no. 6. – P. 489-520.

54. Akbarzadeh A. Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine / A. Akbarzadeh, M. Samiei, S. Davaran // Nanoscale Research Letters. – 2012. – Vol. 7. – P. 144.

55. Moumen N. New syntheses of cobalt ferrite particles in the range 2-5 nm: comparison of the magnetic properties of the nanosized particles in dispersed fluid or in powder form // N. Moumen, M. P. Pileni // Chem. Mater. – 1996. – Vol. 8. – P. 1128-1134.

56. Ansari M. S. Reactively sputtered half-metallic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  thin films at room temperature on polymethyl methacrylate: A perspective for flexible spintronics / M. S. Ansari, M. H. Dzarfan Othman, M. O. Ansari, et al. // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46. – P. 19302-19310.

57. Sparavigna A. C. Iron Oxide  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanoparticles for Electromagnetic Shielding / A. C. Sparavigna. – *ChemRxiv*. Cambridge: Cambridge Open Engage, 2023. – 22 p.

58. Yan P. Microwave Absorption Properties of Magnetite Particles Extracted from Nickel Slag / P. Yan, Y. Shen, X. Du, J. Chong // *Materials*. – 2020. – Vol. 13. – P. 2162.

59. Cennamo N. A Magnetic Field Sensor Based on SPR-POF Platforms and Ferrofluids / N. Cennamo, F. Arcadio, V. Marletta // *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*. – 2020. – Vol. 70. – P. 9504010.

60. Belozorov D. P. Left-Handed Properties of Manganite-Perovskites  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  at Various Dopant Concentrations / D. P. Belozorov, A. A. Girich, S. I. Tarapov, et al. // *AIP Advances*. – 2014. – Vol. 4. – P. 037116.

61. Kalmykova T.V. Magnetic properties of manganite  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.15, 0.225, 0.3, 0.45, 0.6$ ) / T.V. Kalmykova, S.V. Nedukh, S.Y. Polevoy, et al. // *Low Temperature Physics*. – 2015. – Vol. 41. – P. 273.

62. Noginova N. Magnetic Nanoparticles for Tunable Microwave Metamaterials / N. Noginova, Q. L. Williams, P. Dallas, E. P. Giannelis // *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*. – 2012. – P. 845531-845531.

63. Ansari F. Magnetite as inorganic hole transport material for lead halide perovskite-based solar cells with enhanced stability / *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2020. – Vol. 59, no. 2. – P. 743-750

64. **Sova K.** Planar Waveguide Defect for Photon-Magnon Coupling Improvement / **K. Sova**, A. Vakula, S. Polevoy et al. // *2022 IEEE Ukrainian*



Microwave Week: int. conf., November 14-18, 2022: conf. proc. – Kharkiv, Ukraine, 2022. – P. 118-122.

65. Bhoi B. Study of photon–magnon coupling in a YIG-film splitting resonant system / B. Bhoi, T. Cliff, I. S. Maksymov, et al. // *Journal of Applied Physics*. – 2014. – Vol. 116. – P. 243906.

66. Hisatomi R. Bidirectional conversion between microwave and light via ferromagnetic magnons / R. Hisatomi, A. Osada, Y. Tabuchi // *Phys. Rev. B*. – 2016. – Vol. 93. – P. 174427.

67. Enriquez-Navas P. Application of Inorganic Nanoparticles for Diagnosis Based on MRI / P. Enriquez-Navas, M. Garcia-Martin // *Frontiers of Nanoscience*. – 2012. – Vol. 4. – P. 233-245.

68. Nanostructured materials: processing, properties, and applications / Edited by C.C. Koch. – New York: William Andrew Publishing, 2006. – 785 p.

69. Yelenich O.V. Superparamagnetic behavior and AC-losses in NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles / O.V. Yelenich, S.O. Solopan, T.V. Kolodiazhnyi, et al. // *Solid State Sciences*. – 2013. – Vol. 20. – P. 115-119.

70. Yelenich O. Magnetic properties and AC losses in AFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (A = Mn, Co, Ni, Zn) nanoparticles synthesized from nonaqueous solution / O. Yelenich, S. Solopan, T. Kolodiazhnyi, et al. // *Journal of Chemistry*. – 2015. – Vol. 2015. – Article ID 532198.

71. Obaidat I. M. Temperature Dependence of Saturation Magnetization and Coercivity in Mn<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Gd<sub>0.02</sub>Fe<sub>1.98</sub>O<sub>4</sub> Ferrite Nanoparticles / I. M. Obaidat, B. Issa, B. A. Albiss, Y. Haik // *International Conference on Advanced Materials (ICAM 2015)*. – IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2015. – 92. – P. 012012.

72. Kalita V. M. Magnetic properties of La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> nanopowders / V M. Kalita A. F. Lozenko, S. M. Ryabchenko, et al. // *Low Temperature Physics*. – 2008. – Vol. 34, no. 6. – P. 436-445.

73. Frankamp B. L. Direct Control of the Magnetic Interaction between Iron Oxide Nanoparticles through Dendrimer-Mediated Self-Assembly /

B. L. Frankamp, A. K. Boal, M. T. Tuominen, V. M. Rotello // *Journal of American Chemical Society*. – 2005. – Vol. 127, Iss. 27. – P. 9731-9735.

74. Iglesias Ò. Magnetic relaxation in terms of microscopic energy barriers in a model of dipolar interacting nanoparticles / Ò. Iglesias, A. Labarta // *Physical Review B*. – 2004. – Vol. 70, Iss. 14. – P. 144401.

75. Gilbert T. L. A Phenomenological Theory of Damping in Ferromagnetic Materials / T. L. Gilbert // *IEEE Transactions on magnetics*. – 2004. – Vol. 40, No. 6. – P. 3443.

76. Berger R. Lineshapes in magnetic resonance spectra / R. Berger, J.-C. Bissey, J. Kliava // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2000. – Vol. 12. – P. 9347-9360.

77. Berger R. Temperature dependence of superparamagnetic resonance of iron oxide nanoparticles / R. Berger, J.-C. Bissey, J. Kliava // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2001. – Vol. 234. – 535-544.

78. Kaman O. Silica encapsulated manganese perovskite nanoparticles for magnetically induced hyperthermia without the risk of overheating / O. Kaman, E. Pollert, P. Veverka, et al. // *Nanotechnology*. – 2009. – Vol. 20. – 275610.

79. Баранов Д. А. Магнитные наночастицы: достижения и проблемы химического синтеза / Д. А. Баранов, С. П. Губин // *Наносистемы*. – 2009. – Т.1. № 1-2. – С. 129-147.

80. Alterary S. S. Synthesis, surface modification, and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> @SiO<sub>2</sub> core@shell nanostructure / S. S. Alterary, A. AlKhamees // *Green Processing and Synthesis*. – 2021. – Vol. 10. – P. 384-391.

81. Deng Y.-H. Investigation of formation of silica-coated magnetite nanoparticles via sol-gel approach / Y.-H. Deng, C.-C. Wang, J.-H. Hu, et al. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2005. – Vol. 262. – P. 87-93.

82. Lu A.-H. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application Magnetic Nanoparticles / A.-H. Lu,

E. L. Salabas, F. Schüth // *Angewandte Chemie International Edition English*. – 2007. – Vol. 46, Iss. 8. – P. 1222-1244.

83. Zhao X. Preparation of silica-magnetite nanoparticle mixed hemimicelle sorbents for extraction of several typical phenolic compounds from environmental water samples / X. Zhao, Y. Shi, T. Wang, Y. Cai, G. Jiang // *Journal of Chromatography A*. – 2008. – Vol. 1188. – P. 140-147.

84. Faraji M. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Functionalization, Characterization, and Applications / M. Faraji, Y. Yamini, M. Rezaee // *Journal of the Iranian Chemical Society*. – 2010. – Vol. 7, no. 1. – P. 1-37.

85. Tang Z. X. Size-Dependent Curie Temperature in Nanoscale  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  Particles / Z. X. Tang, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, G. C. Hadjipanayis // *Physical review letters*. – 1991. – Vol. 67, no. 25. – P. 3602-3605.

86. Chae H. S. Core-shell structured  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  nanoparticles fabricated by sol-gel method and their magnetorheology / H. S. Chae, S. D. Kim, S. H. Piao, H. J. Choi // *Colloid and Polymer Science*. – 2016. – Vol. 294. – P. 647-655.

87. Farimani M. H. R. Study of structural and magnetic properties of superparamagnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  core-shell nanocomposites synthesized with hydrophilic citrate-modified  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  seeds via a sol-gel approach / M. H. R. Farimani, N. Shahtahmasebi, M. R. Roknabadi, et al. // *Physica E*. – 2013. – Vol. 53. – P. 207-216.

88. Radelytskyi I. Magnetic anisotropy of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  nanopowders / Radelytskyi I., Dłużewski P., Dyakonov V., et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2013. – Vol. 335, P. 11-16.

89. Bødker F. Surface effects in metallic iron nanoparticles / F. Bødker, S. Mørup, S. Linderoth // *Physical Review Letters*. – 1994. – Vol. 72. – P. 282.

90. Ali A. Review on Recent Progress in Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Diverse Applications / A. Ali, T. Shah, R. Ullah, et al. // *Frontiers in Chemistry*. – 2021. – Vol. 9. – P. 629054.

91. Shlapa Yu. Effect of synthesis method of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  nanoparticles on their properties / Yu. Shlapa, S. Solopan, A. Belous // *Nanoscale Research Letters*. – 2018. – Vol. 13. – P.13.

92. Tovstolytkin A.I. Quasistatic Magnetic Properties and Dynamic Hysteretic Losses in  $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$  Nanoparticles Fabricated by Different Technological Routes / A. I. Tovstolytkin, S. O. Solopan, V. M. Kalita, S. M. Ryabchenko, A.G. Belous // *Solid State Phenomena*. – 2015. – Vol. 230. – P. 101-107.

93. Gul S. A Comprehensive Review of Magnetic Nanomaterials Modern Day Theranostics / S. Gul, S. B. Khan, I. U. Rehman, et al. // *Frontiers in Materials*. – 2019. – Vol. 6. – P. 179.

94. Soohoo R. F. Magnetic thin films / R. F. Soohoo. – New York, Evanston and London: Harper & Row Publishers, 1965. – 810 p.

95. Maksimochkin V. I. An Automated High-Sensitivity Vibrating-Coil Magnetometer / V. I. Maksimochkin, V. I. Trukhin, N. M. Garifullin, N. A. Khasanov // *Instruments and Experimental Techniques*. – 2003. – Vol. 46, no. 5. – P. 702-707.

96. Shin K. H. Vibrating sample magnetometer using a multilayer piezoelectric actuator / K. H. Shin, K. I. Park, Y. Kim, G. Sa-Gong // *Physica Status Solidi B*. – 2004. – Vol. 241, Iss. 7. – P. 1633-1636.

97. Чечерников В. И. Магнитные измерения / В. И. Чечерников. – Изд. 2, перераб. и доп. (под ред. Е. И. Кондорского). – Москва: Издательство Московского университета, 1969. – 388 с.

98. He D. F. Mobile high- $T_c$  DC SQUID magnetometer / D. F. He, M. Yoshizawa // *Physica B: Condensed Matter*. – 2003. – Vol. 329-333. – P. 1489-1490.

99. **Sova K.** Ferromagnetic resonance in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles in combination with ligands / **K. Sova**, A. Vakula, T. Kalmykova, E. Bereznyak, A. Belous, S. Tarapov // *Proceedings of The Joint European Magnetic Symposia (JEMS 2022): int. conf., July 24-29, 2022: conf. proc.* – Warsaw, Poland, 2022.

100. Lopez-Dominguez V. A simple vibrating sample magnetometer for macroscopic samples / V. Lopez-Dominguez, A. Quesada, J. C. Guzmán-Mínguez, et al. // Review of Scientific Instruments. – 2018. – Vol. 89, Iss. 3. – P. 034707.

101. Гуревич А. Г. Ферриты на сверхвысоких частотах / А. Г. Гуревич. – М.: Физматгиз, 1960. – 408 с.

102. Chernovtsev S. V. Magnetically controllable 1D magnetophotonic crystal in millimetre wavelength band / S. V. Chernovtsev, D. P. Belozorov, S. I. Tarapov // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2007. – Vol. 40, Iss. 2. P. 295-299.

103. Vakula A. S. Ferromagnetic resonance in  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanoparticles precipitated from diethyleneglycol / A. S. Vakula, O. A. Kravchuk, S. I. Tarapov, A. G. Belous // Radiofiz. Electron. – 2020. – Vol. 25, Iss. 3. – P. 54-59.

104. Ландау Л. Д. Теория упругости / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц // Наука, 1987. – 248 с. (т. VII).

105. Wrona J. R-VSM and MOKE magnetometers for nanostructures / J. Wrona, T. Stobieckia, M. Czapkiewicz, et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2004. – Vol. 272-276. – P. 2294-2295.

106. Ferromagnetic Resonance - Theory and Applications / Edited by O. Yalçın. – InTech, 2013. – 250 p.

107. Вакула А. С. Комплекс для исследования наноразмерных магнетиков методом сверхвысокочастотного электронного парамагнитного резонанса / А. С. Вакула, С. В. Недух, С. И. Тарапов, С. Ю. Полевой // Радиотехника. – 2014. – Вып. 176. – С. 187-190.

108. Недух С. В. Магнитный радиоспектроскопический комплекс «Кварк» миллиметрового диапазона длин волн / С. В. Недух // Радиофизика и электроника. – 2008. – Т. 13, №1. – С. 125-129.

109. Kalmykova T. Simulation of the electron spin resonance peak shape for magnetic nanopowder formed by particles of different diameters /

T. Kalmykova, A. Vakula, S. Nedukh, S. Tarapov I., et al. // *Functional Materials*. – 2016. – Vol. 23, no. 4. – P. 618-623.

110. Kalmykova T. Ferromagnetic Resonance Features in Biological Objects *Agaricus bisporus* / T. Kalmykova, A. Vakula, **K. Sova**, S. Tarapov, et al. // *Proceedings of 2020 IEEE 10th International Kharkiv Symposium on Physics and Engineering of Microwaves, Millimeter and Submillimeter Waves (MSMW): 2020 IEEE Ukrainian Microwave Week (UkrMW): int. conf., September 21-25, 2020: conf. proc.* – Kharkiv, Ukraine, 2020. – P. 859-861.

111. **Sova K.** Ferromagnetic resonance in silica-coated nanoparticles  $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$  / **K. Sova**, O. Kravchuk, A. Vakula, P. Veverka, O. Kaman // *Proceedings of the International Advanced Study Conference «Condensed Matter and Low Temperature Physics 2020» (CM&LTP 2020): int. conf., June 8-14, 2020: conf. proc.* – Kharkiv, Ukraine, 2020. – P. 58.

112. Vakula A. S. Special features of low-temperature microwave ferromagnetic resonance in nanometer ferrite layer patterned by macroporous silicon substrate / A. S. Vakula, S. Yu. Polevoy, **K. Yu. Sova**, et al. // *Low Temperature Physysic.* – 2023. – Vol. 49. – P. 467.

113. Лебедев И. В. Техника и приборы СВЧ / И. В. Лебедев (Под ред. Н. Д. Девяткова) // М.: Высшая школа, 1970. – 440 с. (т. I).

114. Лебедев И. В. Техника и приборы СВЧ / И. В. Лебедев (Под ред. Н. Д. Девяткова) // М.: Высшая школа, 1972. – 376 с. (т. II).

115. Ландау Л. Д. К теории дисперсии магнитной проницаемости ферромагнитных тел / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – *Phys. Zs. Sowjet.* – 1935. – Т. 8. – С. 153-169.

116. Golik A. V. Top-loading high power dilution refrigerator for radiophysical studies at  $T \leq 0.1$  K / A. V. Golik, S. I. Tarapov // *Cryogenics.* – 1992. – Vol. 32, no. 3. – P. 330-331.

117. Kalmykova T. Electron spin resonance and magnetic phase transitions in manganite perovskite  $\text{La}_{0.78}\text{Sr}_{0.22}\text{MnO}_3$  synthesized by the solid-phase reaction

method / T. Kalmykova, A. Vakula, S. Nedukh, S. Tarapov, et al. // Functional materials. – 2018. – Vol. 25, no2. – P. 241-245.

118. **Sova K. Yu.** Ferromagnetic resonance in nanoparticles  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  at  $T=4.2$  K / **K. Yu. Sova**, A. S. Vakula, S. I. Tarapov, A. G. Belous, S. O. Solopan // Proceedings of the conference dedicated to the 75th anniversary of G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of NASU «Modern problems of physics of metals and metal systems», May 25-27, 2021. – Kyiv, Ukraine, 2021. – P. 87.

119. Tarapov S. I. Magnetic resonance for optoelectronic materials investigating / S. I. Tarapov, Yu. P. Machekhin, A. S. Zamkovoy. – Kharkov: Collegium, 2008. –146 p.

120. Вакула А. С. Ферромагнитный резонанс в комплексе  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  наночастиц с органическими соединениями / А. С. Вакула, А. Г. Белоус, Т. В. Калмыкова, С. И. Петрушенко, В. Н. Сухов, С. И. Тарапов // Радіофізика та електроніка. – 2017. – Т. 22. № 4. – P. 74-77.

121. Дьяченко С. В. Исследование седиментации ферромагнитных наночастиц в магнитной жидкости методом ЯМР / С. В. Дьяченко, И. С. Кондрашкова, А. И. Жерновой // Журнал технической физики. – 2017. – Т. 87, вып. 10. – 1596-1598.

122. Stuchly M. A. Coaxial Line Reflection Methods for Measuring Dielectric Properties of Biological Substances at Radio and Microwave Frequencies - A Review / M. A. Stuchly, S. S. Stuchly // IEEE Transactions on instrumentation and measurement. – 1980. – Vol. IM-29, no. 3. – P. 176-183.

123. Baker-Jarvis J. Dielectric and magnetic measurements: a survey of nondestructive, quasi-nondestructive, and process-control techniques / J. Baker-Jarvis, C. Jones, B. Riddle, M. Janezic, et al. // Research in Nondestructive Evaluation. – 1995. – Vol. 7. – P. 117-136.

124. Somlo P. I. A convenient self-checking method for the automated microwave measurement of  $\epsilon$  and  $\mu$  / P. I. Somlo // IEEE Transactions on instrumentation and measurement. – 1993. – Vol. 42. – P. 213-216.

125. Baker-Jarvis J. Shielded Open-Circuited Sample Holder for Dielectric Measurements of Solids and Liquids / J. Baker-Jarvis, M. D. Janezic, C. A. Jones // IEEE Transactions on instrumentation and measurement. – 1998. – Vol. 47, no. 2. – P. 338-344.

126. Galwas B. A. Dielectric measurements using a coaxial resonator opened to a waveguide below cut-off / B. A. Galwas, J. K. Piotrowski, J. Skulski // IEEE Transactions on instrumentation and measurement. – 1997. – Vol. 46, no. 2. – P. 511-514.

127. Folgerø K. Broad-Band Dielectric Spectroscopy of Low-Permittivity Fluids Using One Measurement Cell / K. Folgerø // IEEE Transactions on instrumentation and measurement. – 1998. – Vol. 47, no. 4. – P. 881-885.

128. Bois K. J. Dielectric plug-loaded two-port transmission line measurement technique for dielectric property characterization of granular and liquid materials / K. J. Bois, L. F. Handjojo, A. D. Benally, et al. // IEEE Transactions on instrumentation and measurement. – 1999. – Vol. 48, no. 6. – P. 1141-1148.

129. Kalisiak M. Complete meniscus removal method for broadband liquid characterization in a semi-open coaxial test cell / M. Kalisiak, W. Wiatr // Sensors. – 2019. – Vol. 19. – P. 2092.

130. Wiatr W. Applicability of the transmission-reflection method for broadband characterization of seawater permittivity in a semi-open coaxial test cell / W. Wiatr, T. Ciamulski // Proceedings of 2014 20th International Conference on Microwaves, Radar and Wireless Communications (MIKON): int. conf., June 16-18, 2014: conf. proc. – Gdansk, Poland, 2014.

131. Qaddoumi N. Microwave Diagnosis of Low-Density Fiberglass Composites with Resin Binder / N. Qaddoumi, S. Ganchev, R. Zoughi // Research in Nondestructive Evaluation. – 1996. – Vol. 8. – 177-188.

132. Справочник по электротехническим материалам / Под ред. Ю. В. Корицкого, В. В. Пасынкова, Б. М. Тареева. – М: Энергоатомиздат, 1986. – 368 с. (Т. 1)



133. Cai W. Optical Metamaterials: Fundamentals and Applications / W. Cai, V. M. Shalaev. – Springer, 2010. – 207 с.

134. Born M. Principles of Optics / M. Born, E. Wolf. – 2nd (revised) edition. – New York: Paragon press, 1964. – 721 p.

135. MacNamara T. M. Handbook of antennas for EMC / T. M. MacNamara, J. McAuley. – Artech House Publishers. – 2018. – 518 p.

136. Hasted J. B. Aqueous dielectrics / J. B. Hasted. – London: Chapman and Hall, 1973. – 302 p.

137. Heimovaara T. J. Frequency Domain Analysis of Time Domain Reflectometry Waveforms: 1. Measurement of the Complex Dielectric Permittivity / T. J. Heimovaara // Water Resources Research. – 1994. – Vol. 30. – P. 189-199.

138. Or D. Temperature effects on soil bulk dielectric permittivity measured by time domain reflectometry: A physical model / D. Or, J. M. Wraith // Water Resources Research. – 1999. – Vol. 35. – P. 371-383.

139. Stogryn A. Equations for calculating the dielectric constant of saline water / A. Stogryn // IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques. – Vol. 19. – 1971. – P. 733-736.

140. Ulaby F. T. Microwave Remote Sensing: Active and Passive, vol. III: From Theory to Applications / F. T. Ulaby, R. K. Moore, A. K. Fung. – Dedham, MA: Artech House, Inc., 1986.

141. Dheyab M. A. Simple rapid stabilization method through citric acid modification for magnetite nanoparticles / M. A. Dheyab, A. A. Aziz, M. S. Jameel, et al. // Scientific Reports. – 2020. – Vol. 10. – P. 10793.

142. Горбик П. П. Синтез и свойства магнитных жидкостей на основе наноразмерного  $Fe_3O_4$  / П. П. Горбик, Н. В. Абрамов, А. Л. Петрановская и др. // Поверхность. – 2011. – Вып. 3(18). – С. 245-257.

143. Vakula A. Spectral investigation of magnetite nanoparticles interaction with charged drugs / A. Vakula, E. Bereznyak, N. Gladkovskaya, E. Dukhopelnikov, A. Herus, S. Tarapov // Proceedings of the 9th International

Kharkiv Symposium on Physics and Engineering of Microwaves, Millimeter and Submillimeter Waves: int. conf., June 21-24, 2016: conf. proc. – Kharkiv, Ukraine, 2016, Kharkiv, Ukraine.

144. Evaluation of certain food additives. – Eighty-fourth report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. – WHO Technical Report Series, No. 1007, 2017. – 106 p.

145. PubChem Compound Summary for CID 16887, Fast Green FCF // National Center for Biotechnology Information, 2004. – National Library of Medicine (US), National Center for Biotechnology Information. – [Internet]. – Available at: <http://www.microsystems.ru/files/publ/601.htm> / (date 10.05.2023).

146. Mittal A. Batch and bulk removal of a triarylmethane dye, Fast Green FCF, from wastewater by adsorption over waste materials / A. Mittal, D. Kaur, J. Mittal // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – Vol. 163. – 568-577.

147. Kaman O. The magnetic and hyperthermia studies of bare and silica-coated  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$  nanoparticles / O. Kaman, P. Veverka, Z. Jiráček, et al. // Journal of Nanoparticle Research. – 2011. – Vol. 13. – P. 1237-1252.

148. Kittel C. On the Theory of Ferromagnetic Resonance Absorption / C. Kittel // Phys. Rev. – 1948. – Vol. 73, no. 2. – P. 155-166.

149. Haase C. Role of dipole-dipole interactions for hyperthermia heating of magnetic nanoparticle ensembles / C. Haase, U. Nowak // Physical review B. – 2012. – Vol. 85. – P. 045435.

150. Shlapa Yu. Iron-doped  $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$  manganites as promising mediators of self-controlled magnetic nanohyperthermia / Yu. Shlapa, M. Kulyk, V. Kalita, et al. // Nanoscale research letters. – 2016. – Vol. 11. – P. 24.

151. Gorbyk P. P. Construction of magnetocarried nanocomposites for medico-biological applications / P. P. Gorbyk, A. L. Petranovska, M. P. Turelyk, et al. // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2010. – Т. 1, № 3. – С. 360-370.

152. Mozul' K. A. Surface magnetic anisotropy of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles with a giant lowtemperature hysteresis / K. A. Mozul', L. P. Ol'khovik, Z. I. Sizova, et al. // *Low Temp. Phys.* – 2013. – Vol. 39. – P. 365-369.

153. Vakula A. S. Temperature dependent microwave properties of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles synthesized by various techniques / A. S. Vakula // *Telecommunications and Radio Engineering.* – 2016. – Vol.75. – P. 229-234.

154. Моргунов Р. Б. Ферромагнитный резонанс кобальтовых наночастиц в полимерной оболочке / Р. Б. Моргунов, А. И. Дмитриев, Г. И. Джардималиева // *Физика твердого тела.* – 2007. – Т. 49, вып. 8. – С. 1436.

155. Krivoruchko V. N. Superparamagnetic resonance of single-domain nanoparticles of  $\text{LaSrMnO}_3$  / V. N. Krivoruchko, A. I. Marchenko, A. A. Prokhorov // *Low Temperature Physics.* – 2007. – Vol. 33. – P. 433.

156. Hansen M. F. Estimation of blocking temperatures from ZFC/FC curves / M. F. Hansen, S. Mørup // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 1999. – Vol. 203. – P. 214-216.

## ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Sova K. Yu.** Determination of constitutive parameters of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles in water solution with stabilizer / **K. Yu. Sova**, A. S. Vakula, S. Yu. Polevoy, S. I. Tarapov, A. G. Belous, S. O. Solopan // Telecommunications and Radio Engineering. – 2020. – Vol. 79, Iss. 18. – P. 1663-1671. **(Q4)**
2. **Sova K. Yu.** Laboratory magnetometer for express measurements of magnetic hysteresis loops / **K. Yu. Sova**, A. S. Vakula, S. Yu. Polevoy, S. I. Tarapov // Radiofiz. Elektron. – 2021. – Vol. 26, No. 2. – P. 32-36.
3. **Sova K. Yu.** Analysis of low-temperature FMR spectra of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles synthesized using organic molecules / **K. Yu. Sova**, A. S. Vakula, S. I. Tarapov, A. G. Belous, S. O. Solopan // Low Temperature Physics. – 2021. – Vol. 47. – P. 241-247. **(Q3)**
4. **Sova K. Yu.** Low-temperature ferromagnetic resonance in bare and  $\text{SiO}_2$  coated  $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$  nanoparticles / **K. Yu. Sova**, A. S. Vakula, T. V. Kalmykova, S. I. Tarapov, S. I. Petrushenko, A. G. Belous, S. O. Solopan // Low Temperature Physics. – 2022. – Vol. 48. – P. 372-377. **(Q3)**
5. **Sova K. Yu.** A string magnetometer using the method of small perturbations / **K. Yu. Sova**, A. S. Vakula, E. I. Cherniakov, S. I. Tarapov // Radio physics and radio astronomy. – 2022. – Vol. 27, No. 1. – P. 48-52. **(Q4)**
6. Vakula A. S. Special features of low-temperature microwave ferromagnetic resonance in nanometer ferrite layer patterned by macroporous silicon substrate / A. S. Vakula, S. Yu. Polevoy, **K. Yu. Sova**, S. V. Nedukh, A. A. Girich, S. I. Tarapov // Low Temperature Physics. – 2023. – Vol. 49. – P. 467. **(Q3)**
7. Girich A. Enhancement of the microwave photon-magnon coupling strength for a planar fabricated resonator / A. Girich, S. Nedukh, S. Polevoy,

**K. Sova**, S. Tarapov, A. Vakula // Scientific Reports. – 2023. – Vol. 13. – P. 924. (Q1)

8. **Sova K.** Ferromagnetic resonance in silica-coated nanoparticles  $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$  / **K. Sova**, O. Kravchuk, A. Vakula, P. Veverka, O. Kaman // Proceedings of the International Advanced Study Conference «Condensed Matter and Low Temperature Physics 2020» (CM&LTP 2020) : int. conf., June 8-14, 2020: conf. proc. – Kharkiv, Ukraine, 2020. – P. 58.

9. Kalmykova T. Ferromagnetic Resonance Features in Biological Objects *Agaricus bisporus* / T. Kalmykova, A. Vakula, **K. Sova**, S. Tarapov, et al. // Proceedings of 2020 IEEE 10th International Kharkiv Symposium on Physics and Engineering of Microwaves, Millimeter and Submillimeter Waves (MSMW): 2020 IEEE Ukrainian Microwave Week (UkrMW): int. conf., September 21-25, 2020: conf. proc. – Kharkiv, Ukraine, 2020. – P. 859-861.

10. **Sova K. Yu.** Ferromagnetic resonance in nanoparticles  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  at  $T=4.2$  K / **K. Yu. Sova**, A. S. Vakula, S. I. Tarapov, A. G. Belous, S. O. Solopan // Proceedings of the conference dedicated to the 75th anniversary of G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of NASU «Modern problems of physics of metals and metal systems», May 25-27, 2021. – Kyiv, Ukraine, 2021. – P. 87.

11. **Sova K.** Ferromagnetic resonance in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles in combination with ligands / **K. Sova**, A. Vakula, T. Kalmykova, E. Bereznyak, A. Belous, S. Tarapov // Proceedings of The Joint European Magnetic Symposia (JEMS 2022): int. conf., July 24-29, 2022: conf. proc. – Warsaw, Poland, 2022.

12. **Sova K.**, Planar waveguide defect for photon-magnon coupling improvement / **K. Sova**, A. Vakula, S. Polevoy, A. Girich, S. Nedukh, S. Tarapov // 2022 IEEE Ukrainian Microwave Week, 14-18 November 2022. – Kharkiv, Ukraine. – P. 118-122.