

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МАГНЕТИЗМУ

ТИХОНЕНКО-ПОЛІЩУК Юлія Олегівна

УДК 537.622; 537.623; 537.638.2

**СТАТИЧНІ ТА ДИНАМІЧНІ МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОЧАСТИНОК
ФЕРИТІВ-ШПНЕЛЕЙ ТА ЗАМІЩЕНИХ МАНГАНІТІВ**

01.04.11 - магнетизм

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Київ – 2017

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті магнетизму НАН України та МОН України, м. Київ.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор

Товстолиткін Олександр Іванович,

Інститут магнетизму НАН України та МОН України,
завідувач відділу фізики плівок

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор

Семенко Михайло Петрович,

Київський національний університет імені Тараса
Шевченка, професор кафедри фізики металів

доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник

Носенко Віктор Костянтинович,

Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН
України, завідувач відділу кристалізації

Захист відбудеться «26» жовтня 2017 р. о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.248.01 при Інституті магнетизму НАН України та МОН України за адресою: 03142, м. Київ, бульвар Вернадського, 36-б, конференц-зал Інституту магнетизму НАН України та МОН України.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України за адресою: 03680, м. Київ, бульвар Вернадського, 36.

Автореферат розісланий «22» вересня 2017 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої Ради Д 26.248.01
кандидат фізико-математичних наук

Л.Є. Козлова

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. На сьогодні нанорозмірні частинки феромагнітних та феримагнітних матеріалів привертають значний науковий та практичний інтерес як багатообіцяючі матеріали для застосування у техніці (в системах магнітного запису, сенсорах, мікрохвильових елементах і т.п.) та медицині. Серед медичних напрямів особливо перспективні результати очікуються при використанні магнітних наночастинок для підвищення контрасту в магніторезонансній томографії, у системах цілеспрямованої доставки ліків, магнітній гіпертермії. При цьому головною тенденцією, яка прослідковується при переході до нанометрових розмірів, є необхідність розробки матеріалів з контрольованими та відтворюваними параметрами, адекватно підібраними в залежності від області застосування. Зокрема, для можливості реалізації методики гіпертермії для лікування вражених онкологічними захворюваннями пухлин існує цілий ряд жорстких обмежень на вибір наноіндукторів тепла, а саме: необхідні нетоксичні, стійкі до агломерації, однодоменні наночастинки з розмірами від кількох до кількох десятків нанометрів, що ефективно нагріваються під дією змінного магнітного поля до температур у вузькому інтервалі 42–45 °С.

Однією з головних проблем для наночастинок феритів-шпінелей AFe_2O_4 (А – двовалентний іон 3d-металів Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn та ін.), які одними з перших знайшли використання у якості індукторів тепла, залишається проблема оптимізації ефективності та контролю нагріву у високочастотному магнітному полі. Адже навіть наявні, успішно апробовані для них методики синтезу не дозволяють отримати абсолютно однакові нанооб'єкти на практиці, а тому реальний ансамбль є досить неоднорідним з певним розкидом за розмірами та магнітними параметрами наночастинок. Як наслідок, ключові параметри впливу та можливі напрямки їх зміни для оптимізації ефективності тепловиділення в ансамблях феритів $(Co, Ni, Zn, Mn)Fe_2O_4$ дотепер були маловивчені й вимагають систематичного та ретельного дослідження.

Оскільки індуковане полем нагрівання відбувається у всьому температурному діапазоні існування спонтанної намагніченості, фактично аж до температури фазового переходу T_C (точки Кюрі), матеріали з $T_C \leq 50$ °С змогли б забезпечити надійний контроль за максимальною температурою нагріву. Наночастинки, що наразі широко використовуються, характеризуються високими значеннями T_C (наприклад, для магнетиту (Fe_3O_4) $T_C \approx 585$ °С). Отже, існує ризик нерівномірного нагріву пухлин, а також перегріву і пошкодження прилеглих здорових тканин. З іншого боку, у складних оксидах на основі марганцю $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0,15 \div 0,60$) точку Кюрі можна легко змінювати в межах $0 \div 100$ °С, варіюючи концентрацію x . Використання таких матеріалів є перспективним для реалізації "самоконтрольованої" гіпертермії.

Часткові хімічні заміщення у сполуках на основі $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ можна розглядати як багатообіцяючий спосіб досягнення плавного контролю за величиною T_C і «зсувом» її у вузький інтервал температур, необхідний для реалізації гіпертермії. Однак, на відміну від феритів-шпінелей, для заміщених манганітів на

сьогодні немає однозначно визначеної оптимальної методики синтезу. Попередній аналіз поведінки вихідних сполук $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ виявив, що при застосуванні відносно низької температури синтезу ($\leq 800^\circ\text{C}$) їхні структурні та магнітні властивості можуть виявляти аномалії, зумовлені виникненням кисневої нестехіометрії, дефектної структури і т.д. Таким чином, ефекти впливу хімічних заміщень та умов синтезу на кристалографічні і магнітні параметри наночастинок манганітів $\text{La}_{0,7-x}(\text{Nd},\text{Sm})_x\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ ($x = 0\div 0,10$) мають суттєве практичне значення та потребують детального вивчення.

Детальне дослідження наночастинок манганітів показало, що найбільший внесок у їх теплову ефективність вносять гістерезисні процеси перемагнічування, а величина втрат визначається площею динамічної петлі, яка сильно трансформується навіть за незначних змін температури. Як наслідок, для надійного прогнозу поведінки реальних ансамблів наночастинок постає необхідність у процедурі аналізу експериментальних даних, яка б дозволила врахувати вплив теплових ефектів на еволюцію магнітних параметрів частинок. Система наночастинок $\text{La}_{0,7-x}(\text{Nd},\text{Sm})_x\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ добре підходить для розробки і апробації такої процедури, адже отримані криві намагнічування мають форму, характерну для більшості індукторів тепла, що використовуються.

Таким чином, зазначене вище коло важливих невирішених проблем щодо магнітних і теплових властивостей феритів-шпінелей та заміщених манганітів однозначно визначає **актуальність** теми даної дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дослідження, які описані в дисертаційній роботі, були виконані у Відділі фізики плівок Інституту магнетизму НАН України та МОН України в рамках тематичного плану фундаментальних досліджень інституту відповідно до відомчих тем: «Електричні та магнітні властивості адаптивних наноструктур на основі перехідних металів та їх оксидів» (номер державної реєстрації 0114U000092, термін виконання 2014-2018 рр.); «Магнітні наноструктури з термоелектронним керуванням магнітними станами для застосування в спінтроніці» (номер державної реєстрації 0115U000974, термін виконання 2015-2017 рр.). Здобувач також брав участь у конкурсному проєкті науково-дослідних робіт молодих вчених НАН України «Взаємодія зовнішнього електромагнітного випромінювання з нанорозмірними оксидними гетероструктурами» (номер державної реєстрації 0116U002814, термін виконання 2015-2016 рр.).

Мета і завдання дослідження. *Мета* дисертаційної роботи полягає у з'ясуванні особливостей та встановленні закономірностей впливу хімічних заміщень і умов синтезу на статичні та динамічні магнітні властивості наночастинок феритів-шпінелей та заміщених манганітів, а також у моделюванні поведінки їх ансамблів на основі кількісного аналізу процесів намагнічування при різних температурах.

Для досягнення поставленої мети були поставлені та вирішені наступні **завдання**:

- встановити основний механізм енергетичних втрат, а також вивчити ключові параметри впливу та охарактеризувати можливі напрямки їх зміни для

оптимізації ефективності тепловиділення у неоднорідних ансамблях частинок феритів-шпінелей $(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4$;

- дослідити трансформацію структурних, магнітних та теплових властивостей у заміщених манганітах $\text{La}_{0,7-x}(\text{Nd}, \text{Sm})_x\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ ($x = 0 \div 0,10$) під дією хімічних заміщень та умов синтезу;
- розробити процедуру аналізу магнітометричних даних з врахуванням впливу теплових ефектів на еволюцію магнітних параметрів ансамблю наночастинок заміщених самарієм манганітів $\text{La}_{0,6}\text{Sm}_{0,1}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ та чисельно промодельовати їх поведінку.

Об'єктом дослідження в дисертаційній роботі є ансамблі магнітних наночастинок феритів-шпінелей $(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ та заміщених манганітів $\text{La}_{0,7-x}(\text{Nd}, \text{Sm})_x\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ ($x = 0 \div 0,10$).

Предметом дослідження є особливості статичних та динамічних магнітних властивостей ансамблів наночастинок, що досліджуються.

Методи дослідження. Для вирішення поставлених у дисертаційній роботі завдань були використані наступні експериментальні методики досліджень: рентгеноструктурний аналіз, просвітлювальна електронна та атомна силова мікроскопія (вивчення кристалографічної структури зразків та їх морфології), вібраційна- та СКВІД-магнітометрія (дослідження польових і температурних залежностей намагніченості), метод калориметрії (теплові характеристики зразків). Для теоретичного розрахунку величини втрат досліджуваних ансамблів були використані аналітичні моделі Стонера-Вольфарта та теорія лінійного відгуку. На основі моделі дворівневого наближення були чисельно промодельовані магнітні і температурні властивості реального ансамблю наночастинок заміщених манганітів.

Наукова новизна отриманих результатів. У дисертаційній роботі отримані оригінальні результати, що визначають її новизну і наукову цінність. Основні з них наведені нижче:

1. Показано, що основним механізмом дисипації енергії височастотного магнітного поля в наночастинках феритів-шпінелей AFe_2O_4 з розмірами біля 5 нм та різними видами хімічних заміщень ($\text{A} = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Mn}$) є релаксаційний механізм Нееля. Обґрунтовано використання теорії лінійного відгуку для знаходження питомої ефективності тепловиділення наночастинок феритів-шпінелей. Вперше вказано напрямки зміни характерних магнітних параметрів (температури блокування, намагніченості) для оптимізації ефективності тепловиділення наночастинок феритів-шпінелей $(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ і показано, що величину втрат у змінному магнітному полі можна підвищити на два порядки, порівняно з отриманими експериментально.
2. Вперше охарактеризовано особливості трансформації магнітного стану наночастинок заміщених манганітів $\text{La}_{0,7-x}(\text{Nd}, \text{Sm})_x\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (середній діаметр ≈ 35 нм) при зміні вмісту неодиму та самарію. Визначено магнітні параметри (намагніченість, температура Кюрі T_C) наночастинок і з'ясовано характер їх зміни при варіації вмісту легуючого елементу. Експериментально показано, що ефективність нагріву наночастинок під дією височастотного магнітного поля суттєво послаблюється при наближенні до температури магнітного

впорядкування. Зроблено висновок, що виявлені закономірності дозволяють плавно контролювати зсув температури максимального нагріву і з високою точністю досягти значень, необхідних для практичних застосувань.

3. Вперше експериментально з'ясовано характер зміни структурних, магнітних та теплових характеристик наночастинок заміщених неодимом манганітів $\text{La}_{0,7-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ з розмірами близько 35 нм в залежності від вибору температури синтезу. Показано, що при високій температурі теплової обробки $\sim 1300^\circ\text{C}$ наночастинки демонструють монотонну тенденцію до зменшення їх кристалографічних та магнітних параметрів (об'єм елементарної комірки, намагніченість, температура Кюрі T_C) при збільшенні концентрації неодиму. Отриманий результат підтвердив припущення про ізовалентне заміщення більших іонів La^{3+} меншими іонами Nd^{3+} , яке має місце у даному випадку. Немонотонний характер залежності, виявлений при відносно низьких температурах синтезу $\sim 800^\circ\text{C}$, дозволив встановити значний вплив хімічного складу досліджених сполук на величину їх кисневої стехіометрії та зробити висновок про формування дефектної структури у підґратках La, Mn або O.
4. Вперше розроблена процедура, яка дозволяє кількісно врахувати вплив зовнішніх факторів (магнітне поле, температура) на поведінку ансамблів магнітних наночастинок $\text{La}_{0,6}\text{Sm}_{0,1}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ із заданими параметрами розкиду за розмірами. Розроблено механізм кількісної оцінки магнітного сигналу від двох типів співіснуючих наночастинок – блокованих та суперпарамагнітних. Встановлено визначальний вплив розкиду за ефективними параметрами наночастинок (магнітним моментом m^{eff} і полем анізотропії H_a^{eff}) на їх ключові магнітні характеристики, зокрема коерцитивну силу H_c та температуру блокування T_b . Показано, що використання такої процедури з врахуванням магнітних параметрів, отриманих з квазістатичних вимірювань, дає можливість прогнозувати поведінку магнітних наночастинок у широкому інтервалі температур і магнітних полів, в тому числі і високочастотних.

Практичне значення одержаних результатів полягає в з'ясуванні закономірностей зміни статичних і динамічних властивостей нанорозмірних магнітних систем на основі складних оксидів перехідних та рідкоземельних елементів під впливом хімічних заміщень та різних умов синтезу, що дозволяє використовувати їх для прогнозування поведінки магнітних наночастинок феритів-шпінелей та заміщених манганітів у низькочастотних та високочастотних магнітних полях, а також для розробки наноматеріалів з керованими і відтворюваними магнітними параметрами, перспективних з точки зору їх застосування у різних технічних та медичних напрямках, зокрема у якості індукторів тепла в гіпертермії.

Особистий внесок здобувача. У всіх роботах [1–6], які були виконані у співавторстві та які увійшли до дисертації, автор на рівних підставах брав участь у обговоренні проблематики, трактуванні отриманих результатів, формулюванні висновків та написанні статей.

Зокрема, у роботі [1] здобувач проводив кількісний аналіз температурних залежностей намагніченості для феритів-шпінелей $(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4$, розробляв підходи для розрахунку питомих втрат енергії. У роботі [2] здобувачем самостійно

проведено аналіз особливостей магнітного стану ансамблів наночастинок CoFe_2O_4 та виконано теоретичний розрахунок величини втрат енергії. У роботах [3,4] здобувач проводив аналіз вимірних залежностей намагніченості від температури та магнітного поля для заміщених манганітів $\text{La}_{0,7-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$; $x = 0 \div 0,08$). У роботі [5] здобувач проводив кількісний аналіз процесів намагнічування для наночастинок $\text{La}_{0,6}\text{Sm}_{0,1}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, а також брав безпосередню участь у розробці чисельної процедури врахування впливу теплових ефектів на еволюцію їх магнітних параметрів. У статті [6] здобувачем особисто проведено аналіз та уточнено критерії застосовності трьох основних підходів до визначення критичного розміру однодоменності (d_{cr}), виконано узагальнення для частинок різної форми та різних видів анізотропії, а також систематизовано дані щодо найбільш поширених матеріалів на роль індукторів гіпертермії.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційної роботи Тихоненко-Поліщук Ю. О. були представлені та обговорені на наступних міжнародних та вітчизняних наукових конференціях:

- IX International Conference “Electronics and Applied Physics” (October 23-26, 2013, Kyiv, Ukraine);
- X International Conference “Electronics and Applied Physics” (October 22-25, 2014, Kyiv, Ukraine);
- III International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (August 26-29, 2015, Lviv, Ukraine);
- IV Міжнародна конференція «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану» (7-10 жовтня, 2015 р., Київ, Україна);
- XII International Conference “Electronics and Applied Physics” (October 19-22, 2016, Kyiv, Ukraine);
- XVII International Young Scientists’ Conference on Applied Physics (May 23-27, 2017, Kyiv, Ukraine).

Публікації. Результати дисертації опубліковано у 6 статтях у провідних фахових наукових виданнях [1–6] та в 5 тезах доповідей на міжнародних наукових конференціях [7–11].

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, п’яти розділів, висновків, списку використаних джерел. Загальний обсяг роботи складає 154 сторінок. Дисертація містить 40 рисунків, 8 таблиць та список використаних джерел з 105 найменувань на 11 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У **вступі** наведена характеристика області досліджень, обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, визначено мету, задачі досліджень та методи їх досягнення, сформульовано основні положення і результати роботи, а також висвітлено їх наукову новизну та практичне значення. Відзначено особистий внесок здобувача, наведено дані про апробацію та публікацію матеріалів досліджень, охарактеризовано зв’язок дисертаційної роботи з науковими

програмами і тематичними планами Інституту магнетизму НАН України та МОН України, а також зазначені її структура та об'єм.

У **першому розділі** наведено стислий літературний огляд основних відомостей за темою дисертації. Обговорено загальні властивості магнітних наночастинок в контексті застосування в практичних цілях. Обґрунтовано необхідність розробки наноматеріалів з контрольованими та відтворюваними структурними, магнітними та тепловими характеристиками та методів впливу для отримання адекватно підібраних параметрів в залежності від подальшого застосування.

Особлива увага надана наноматеріалам для магнітної гіпертермії. На основі огляду робіт, що стосуються питань нетоксичності та сумісності різних магнітних матеріалів з живими організмами, обґрунтовано вибір на роль індукторів тепла наночастинок феритів-шпінелей та заміщених манганітів як найбільш безпечних. Проаналізовано жорсткі обмеження на розміри частинок, їх вплив на магнітні параметри, розкид та стійкість до агломерації, на основі чого зроблено висновок, що феромагнітні наночастинки повинні перебувати в магнітно-однодоменному стані. Враховуючи сучасний стан дослідження цього питання, акцентовано увагу на необхідності однозначного розуміння розміру однодоменності і, як наслідок, аналізі можливих підходів до його оцінки та критеріїв їх застосовності.

Нагрівання наночастинок у змінному магнітному полі відбувається у всьому температурному інтервалі існування спонтанної намагніченості, фактично, до точки Кюрі (T_C) вибраного феромагнітного матеріалу. На основі цього базується ідея використання переходу Кюрі як термостатичного перемикача, коли нагрівання "вимикається" вище T_C , що дозволяє підтримувати постійною необхідну температуру в області пухлини. Заміщені манганіти володіють відносно низькою T_C та ефективними іншими магнітними параметрами, що викликає до них значний інтерес як до нових індукторів тепла для магнітної гіпертермії. Враховуючи особливості фізики манганітів, відзначається особлива роль хімічних заміщень у підгратці лантану або марганцю таких структур, а також умов синтезу на трансформацію їх магнітних і теплових параметрів. Зважаючи на кореляцію, що очікується між точкою Кюрі та максимальною температурою нагріву наночастинок, дослідження особливостей вказаних напрямків впливу вимагає ретельного аналізу, оскільки це дозволить цілеспрямовано контролювати зсув температури нагрівання в інтервал, необхідний для практичних застосувань.

Зважаючи на утрудненість аналізу результатів магнітокалоричних експериментів, особливо з біологічними об'єктами, детально обговорена проблема прогнозу магнітних і теплових властивостей наночастинок у змінному полі. Для заміщених манганітів показано, що навіть незначні зміни температури приводять до суттєвої трансформації петлі гістерезису, площа якої визначає питому потужність тепловиділення. Якісно проаналізовано основні моделі, що дозволяють охарактеризувати стан частинок, та зацентовано увагу на необхідності врахування впливу теплових ефектів на еволюцію магнітних параметрів частинок реального ансамблю з певним розкидом за розмірами та магнітними параметрами.

У підсумку, на основі літературного огляду зроблено висновки про сучасний стан досліджень властивостей наночастинок феритів-шпінелей і заміщених

манганітів, а також визначено мету роботи та основні наукові завдання, на вирішення яких були спрямовані дослідження, представлені у дисертаційній роботі.

У другому розділі наведено детальний опис умов виготовлення та методів дослідження п'яти серій ансамблів наночастинок, які вивчалися відповідно до поставлених завдань. Склад, розміри, методи синтезу, технологічні деталі та особливості зразків наведені у таблиці 1.

Таблиця 1 – Параметри виготовлення та особливості зразків, що досліджувалися

Склад і розміри наночастинок	Методика синтезу	Температура та час відпалу	Особливості
1. Серія AFO (AFe_2O_4 , A = Mn, Co, Ni, Zn); розміри $d = 3\div 6$ нм.	Метод осадження із неводного розчину (Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ)	$T = 1273$ К; $t = 2$ год.	Нетоксичність, біосумісність з живими організмами, відносно велика теплова ефективність
2. Серія CFO (CoFe_2O_4); розміри $d = 5\div 11$ нм.	Механіко-хімічний метод (Center for Physical Sciences and Technology, Литва)		
3. Серія LaLn_x (LaNd_x та La_x) ($\text{La}_{0,7-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, Ln = Nd або Sm, $x = 0\div 0,08$); розміри $d = 30\div 40$ нм.	Золь-гель метод (Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ)	$T = 1073$ К; $t = 2$ год.	Ідея застосування температури Кюрі як термостатичного перемикача, який може підтримувати постійною необхідну температуру нагріву
4. Серія LaNd_x ($\text{La}_{0,7-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, $x = 0\div 0,1$); розміри $d = 30\div 40$ нм.		$T = 1073$ К та $T = 1573$ К; $t = 2$ год.	
5. Серія L6S1 ($\text{La}_{0,6}\text{Sm}_{0,1}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$); розміри $d \sim 40$ нм.		$T = 1073$ К; $t = 2$ год.	Типові магнітні властивості для багатьох індукторів тепла, що зручно для моделювання стану реальних ансамблів

Структура отриманих наночастинок феритів-шпінелей та заміщених манганітів була охарактеризована за допомогою рентгеноструктурного аналізу з використанням дифрактометра ДРОН-4 (випромінювання $\text{CuK}\alpha$). Морфологія

ансамблів наночастинок вивчалася з використанням атомної силової (серія CFO) та просвітлювальної електронної мікроскопії (решта серій). Квастатичні польові та температурні залежності намагніченості досліджувались з використанням вібраційного магнітометра LDJ-9500 (всі серії, окрім AFO) та СКВІД-магнітометрії (серія AFO). Для дослідження теплової ефективності рідин на основі магнітних наночастинок застосовувався метод калориметрії. Для цього проводилися вимірювання температури нагрівання магнітних рідин від часу їх перебування у змінному магнітному полі з амплітудою ($H_{\max}$) до ~ 124 Е та частотою $f = 300$ кГц. Концентрація магнітних наночастинок у рідинах складала 50 мг/мл (всі серії, окрім CFO) та 40÷45 мг/мл (серія CFO), відповідно.

У **третьому розділі** викладено результати дослідження статичних та динамічних властивостей наночастинок феритів-шпінелей $(\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$. Особливість феритових частинок полягає у нетоксичності та сумісності з біологічними об'єктами, а також відносно великій тепловій ефективності. Хоча структурні та магнітні властивості феритів вивчаються досить інтенсивно [1], залишається важлива проблема – як забезпечити ефективний контроль їх нагріву у змінному магнітному полі, враховуючи неоднорідність реального ансамблю, який характеризується певним розкидом за розмірами та магнітними параметрами частинок. Застосування методик досліджень та підходів, запропонованих у даній дисертаційній роботі, дає можливість з'ясувати ключові параметри для аналізу магнітної поведінки ансамблів феритових наночастинок у змінному магнітному полі і кількісно оцінити високочастотні енергетичні втрати.

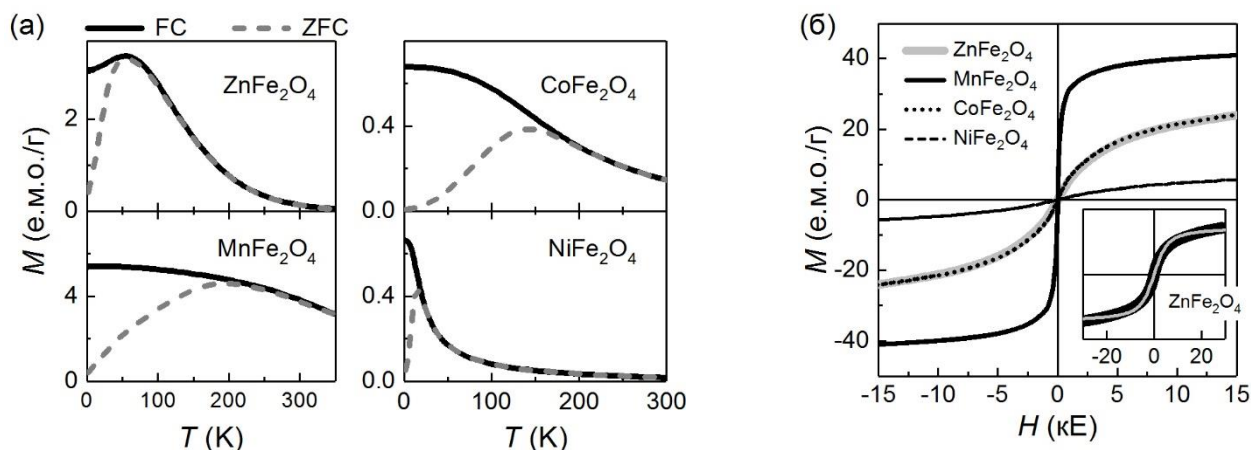


Рисунок 1 – Експериментальні (а) температурні залежності намагніченості, виміряні в режимах ZFC і FC (у полі 20 Е) та (б) криві намагнічування при 300 К для наночастинок феритів-шпінелей $(\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ серії AFO. На вставці показана апроксимація експериментальної кривої $M(H)$ (темна крива) функцією Ланжевена L (світла крива) для наночастинок фериту цинку [2]

Результати рентгеноструктурного аналізу та просвітлювальної електронної мікроскопії показали, що синтезовані порошки феритових наночастинок двох досліджуваних серій AFO та CFO є однофазними кристалічними продуктами зі структурою кубічної шпінелі (просторова група $Fd3m$), а отримані частинки –

слабко агломеровані, з вузьким розподілом за розмірами і середнім розміром ≈ 5 нм (див. табл. 1).

Із магнітометричних вимірювань визначено температури блокування T_b для наночастинок феритів-шпінелей ($T_b^{\text{NiFe}_2\text{O}_4} \approx 15$ К, $T_b^{\text{ZnFe}_2\text{O}_4} \approx 55$ К, $T_b^{\text{CoFe}_2\text{O}_4} \approx 140$ К, $T_b^{\text{MnFe}_2\text{O}_4} \approx 195$ К), як максимуми на температурних залежностях намагніченості $M_{\text{ZFC}}(T)$, виміряних у режимі охолодження без поля (рис. 1,а). Встановлено, що при 300 К ансамблі частинок (Co, Ni, Zn) Fe_2O_4 характеризуються слабо вираженою тенденцією намагніченості ($M_{30\text{КЕ}}^{\text{NiFe}_2\text{O}_4} \approx 8$ е.м.о./г, $M_{30\text{КЕ}}^{(\text{Zn,Co})\text{Fe}_2\text{O}_4} \approx 30$ е.м.о./г, $M_{30\text{КЕ}}^{\text{MnFe}_2\text{O}_4} \approx 42$ е.м.о./г) до насичення (рис. 1,б) та нехтовно малими значеннями коерцитивної сили H_c . Отримані результати добре узгоджуються із апроксимацією кривих намагнічування $M(H)$ функцією Ланжевена L [2], як показано на вставці до рис. 1,б для наночастинок фериту цинку, та свідчать про суперпарамагнітну поведінку [3] наночастинок при 300 К.

Враховуючи виявлену суперпарамагнітну поведінку ансамблів частинок серії AFO, розрахунок питомої потужності втрат енергії (SLP) для них проводився згідно теорії лінійного відгуку з використанням часу релаксації τ у формі Нееля-Брауна, $\tau = \tau_0 \cdot \exp(K_{\text{eff}} V / k_B T)$ (тут, $\tau_0 = 10^{-9}$ с, K_{eff} – константа ефективної анізотропії, V – об'єм наночастинок, $k_B = 1,38 \cdot 10^{-16}$ Ерг/К – постійна Больцмана) [4]:

$$\text{SLP} = \mu_0 \chi H_{\text{max}}^2 \cdot \frac{2\pi^2 f^2 \tau}{1 + (2\pi f \tau)^2}, \quad (1)$$

де $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Н/м – магнітна постійна, χ – магнітна сприйнятливості ансамблю наночастинок, а H_{max} та f – амплітуда і частота змінного магнітного поля.

Відповідно до (1) були отримані наступні теоретичні значення втрат енергії: $\text{SLP}^{\text{NiFe}_2\text{O}_4} \approx 1,36$ Вт/г, $\text{SLP}^{\text{ZnFe}_2\text{O}_4} \approx 32$ Вт/г, $\text{SLP}^{\text{CoFe}_2\text{O}_4} \approx 9,7$ Вт/г і $\text{SLP}^{\text{MnFe}_2\text{O}_4} \approx 9,8$ Вт/г.

Для експериментального визначення теплової ефективності вказаних ансамблів наночастинок були підготовлені магнітні рідини на їх основі. Теплову дію змінного магнітного поля досліджували методом калориметрії [5]. Були отримані залежності температури нагрівання відповідних рідин T_{fluid} від часу їх перебування t у зовнішньому магнітному полі ($H_{\text{max}} = 7,7$ кА·м⁻¹ (або ≈ 98 Е) та $f = 300$ кГц) (на рис. 2,а показана відповідна крива для наночастинок CoFe_2O_4). Для оцінки отриманих на експерименті величин SLP була використана формула:

$$\text{SLP} = \frac{C_{\text{fluid}} \cdot V_s}{m_{\text{powder}}} \cdot \frac{dT_{\text{fluid}}}{dt}, \quad (2)$$

де C_{fluid} та V_s – питома теплоємність одиниці об'єму та об'єм феромагнітної рідини відповідно, а m_{powder} – маса магнітних наночастинок у рідині.

Експериментальні значення SLP згідно з (2) складають: $\text{SLP}^{\text{NiFe}_2\text{O}_4} \approx 1,8$ Вт/г, $\text{SLP}^{\text{ZnFe}_2\text{O}_4} \approx 89$ Вт/г, $\text{SLP}^{\text{CoFe}_2\text{O}_4} \approx 8$ Вт/г і $\text{SLP}^{\text{MnFe}_2\text{O}_4} \approx 8$ Вт/г.

На основі порівняння експериментально визначених характеристик (M_s , T_b і SLP) для ансамблів наночастинок серії AFO (рис. 2,б,в) зроблено висновок, що зміна

хімічного складу у такій послідовності: $\text{NiFe}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{ZnFe}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CoFe}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{MnFe}_2\text{O}_4$ приводить до збільшення параметрів M_s і T_b , однак характер зміни SLP суттєво контрастує з характером зміни M_s і T_b . Враховуючи отриманий результат, у дисертаційній роботі було проведено детальний аналіз виразу (1) та встановлено, що ключовими параметрами ансамблю, які суттєво впливають на його енергетичні втрати є магнітна сприйнятливості χ та температура блокування T_b . Температура T_b , в свою чергу, пов'язана з часом релаксації τ та сильно залежить від характерного часу проведення експерименту τ_m (для квазістатичних вимірювань $\tau_m = 100$ с [4, 6]). Із кривих $\tau(T)$, розрахованих згідно підходу Нееля-Брауна [4] (рис. 3,а), випливає, що значення часів релаксації для ансамблів феритів (Mn, Co, Ni, Zn) Fe_2O_4 різні. Оскільки розрахована залежність $\text{SLP}(\tau)$ (або $\text{SLP}(T_b)$) має типову форму, зображену на рис. 3,б, то різний час релаксації якраз і приводить до описаної вище поведінки SLP.

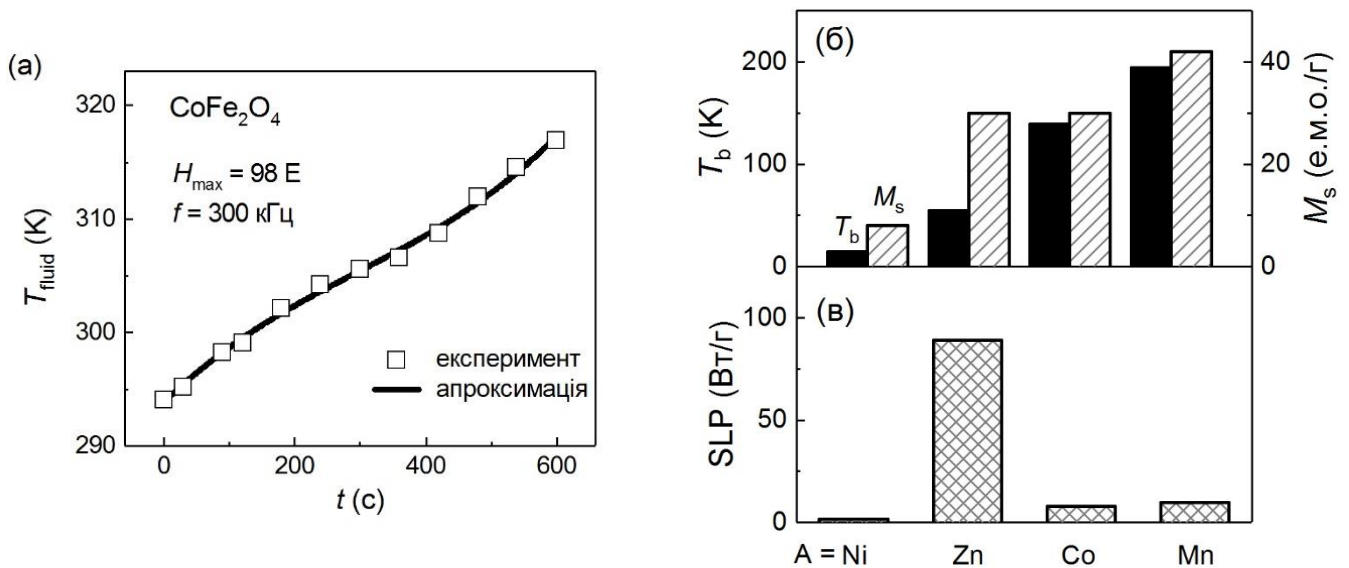


Рисунок 2 – (а) Залежність температури нагріву магнітної рідини на основі наночастинок CoFe_2O_4 від часу перебування у змінному полі ($H_{\text{max}} \approx 98$ Е і $f = 300$ кГц) та (б) основні параметри (M_s , T_b і SLP) ансамблю в залежності від хімічного складу феритів-шпінелей серії AFO

Розрахунки на рис. 3,б пояснюють експериментальні результати і дозволяють зробити оцінку теплових втрат і шляхів оптимізації системи наночастинок. Так синтез наночастинок феритів-шпінелей з якомога більшою χ та квазістатичною $T_b \approx 90$ К, дозволить підвищити величину втрат у заданому полі ($H_{\text{max}} \approx 98$ Е і $f = 300$ кГц) до ~ 300 Вт/г, тобто фактично на два порядки, порівняно з отриманими експериментальними значеннями.

Дослідження залежності магнітних та теплових характеристик наночастинок CoFe_2O_4 від розміру були проведені для серії CFO (див. табл. 1). Із квазістатичних магнітометричних вимірювань встановлено, що за кімнатної температури менші наночастинки (з середніми розмірами $\approx 5,6$ нм) перебувають у суперпарамагнітному

стані ($T_b^{\text{CFO1}} \approx 160$ K), тоді як більші ($\approx 10,3$ нм) – у блокованому стані ($T_b^{\text{CFO2}} \approx 300$ K). Останній результат вказує на необхідність врахування гістерезисних механізмів при розрахунку величини втрат у змінному магнітному полі. З аналізу експериментальних кривих $T_{\text{fluid}}(t)$ виявлено, що за одних і тих же умов частинки більших розмірів нагріваються до вищої температури (до ≈ 306 K), порівняно з меншими (до ≈ 296 K), що вказує на значний вплив розміру наночастинок на їх теплову ефективність.

Таким чином, дослідження наночастинок феритів-шпінелей показали, що основним механізмом дисипації енергії високочастотного магнітного поля в наночастинках серії AFO з різними видами хімічних заміщень ($A = \text{Ni, Zn, Co, Mn}$) є релаксацийний механізм Нееля. Вперше були охарактеризовані напрямки зміни ключових магнітних параметрів (температура блокування, намагніченість) для оптимізації ефективності тепловиділення даних ансамблів. Деталізоване вивчення наночастинок феритів кобальту серії CFO показало, що розмір синтезованих частинок відіграє важливу роль у їх нагріві – частинки більшого розміру гріються сильніше, при цьому для них починають діяти інші типи механізмів втрат, зокрема, гістерезисні процеси перемагнічування, що важливо враховувати при аналізі.

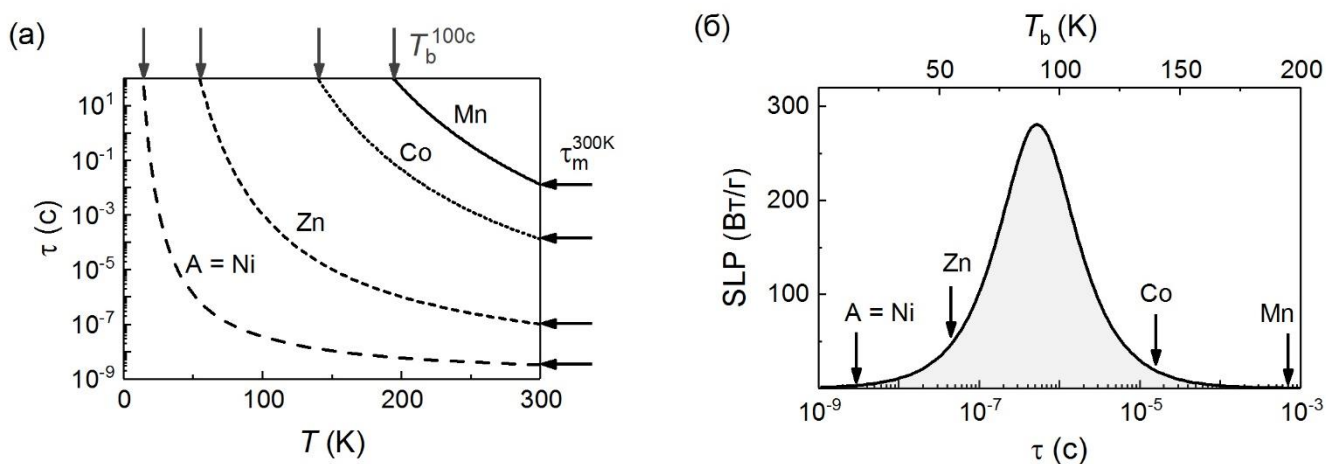


Рисунок 3 – (а) Залежність часу релаксації від температури $\tau(T)$, розрахована із співвідношення Нееля-Брауна [4] для ансамблів наночастинок серії AFO. Стрілки вказують на відповідні значення температури блокування за характерного часу квазістатичних вимірювань $\tau_m = 100$ с (вертикальні стрілки) та власного часу релаксації при сталій температурі (300 K; горизонтальні стрілки) [4,6]. (б) Енергетичні втрати (SLP) як функція τ і T_b . Стрілки вказують на значення SLP, що відповідають характерним часам τ (температурам T_b), вказаним на панелі (а)

У **четвертому розділі** наведено результати досліджень впливу хімічних заміщень ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm}$) та температури синтезу (1073 K або 1573 K) на кристалографічні, магнітні та теплові характеристики наночастинок заміщених манганітів $\text{La}_{0,7-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ ($x = 0 \div 0,08$). Особливості фізики феромагнітних частинок полягають у тому, що індуковане змінним полем нагрівання відбувається у всьому діапазоні існування спонтанної намагніченості [6], фактично до температури

Кюрі T_C . Як наслідок, інтерес до застосування манганітових частинок у гіпертермії обумовлений ідеєю використання магнітного фазового переходу як термостатичного перемикача, який може підтримувати постійною необхідну температуру в околі T_C . Використання наночастинок вихідних сполук $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ в якості індукторів тепла надає можливість здійснювати описаний "самоконтроль" за нагріванням, оскільки T_C манганітів варіюється в залежності від концентрації $x = 0,15 \div 0,60$ у межах $0 \div 100$ °C [7], що включає вузький діапазон терапевтичної гіпертермії. Експериментальне з'ясування того, чи відповідає дійсності кореляція, що очікується між T_C та максимальною температурою нагріву T_s ($T_s \leq T_C$), а також чи можна забезпечити надійний і відтворювальний контроль відповідної T_C (а значить і T_s) у необхідному інтервалі температур складає дослідницьку проблему, яка вирішується в даному розділі. Характерні для манганітів взаємодії дуже чутливі до параметрів кристалічної ґратки та величини локальних деформацій [7], у зв'язку з чим хімічні заміщення у підґратці Mn [8] або La представляють собою дієвий спосіб для цілеспрямованого керування величиною T_C (T_s). З іншого боку, на індуктори тепла накладаються жорсткі вимоги монодисперсності та стійкості до агломерації, що зазвичай забезпечуються коректним вибором умов синтезу ($T \leq 1000$ K) [9]. Для перовскітних структур $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ відомо, що застосування таких відносно низьких температур викликає ефекти, які суттєво модифікують їх магнітні властивості, що в свою чергу не може не позначитись і на тепловій ефективності ансамблів наночастинок на їх основі [10,11]. Описані фактори та закономірності їх впливу на теплові властивості були ретельно досліджені у даній дисертаційній роботі для ансамблів наночастинок заміщених манганітів $\text{La}_{0,7-x}(\text{Nd}, \text{Sm})_x\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (серії LaLn_x ; Ln = Nd, Sm; $x = 0 \div 0,1$).

У **підрозділі 4.1** наведено результати досліджень трансформації магнітних та теплових характеристик наночастинок серії LaLn_x в залежності від вмісту елементу легування (Nd або Sm).

Рентгеноструктурний аналіз та просвітлювальна електронна мікроскопія показали, що синтезовані порошки наночастинок серій LaNd_x та LaSm_x – однофазні кристалічні продукти з деформованою перовскітною структурою (група $R\bar{3}c$), характеризуються слабкою агломеризацією і вузьким розподілом за розмірами (середні розміри ≈ 35 та 40 нм, відповідно (див. табл. 1)).

З магнітометричних вимірювань (рис. 4) випливає, що за кімнатної температури криві намагнічування $M(H)$ для всіх зразків мають тенденцію до насичення у магнітних полях, більших за 2 кЕ. При цьому величина намагніченості насичення $M_s^{5\text{кЕ}}$, визначена в полі 5 кЕ, зменшується із зростанням вмісту легуючого елементу Ln. В області малих полів (див. вставки до рис. 4,а,б) спостерігається слабкий гістерезис з коерцитивною силою $H_c \sim 40 \div 60$ Е.

Температурні дослідження показали, що із збільшенням концентрації $x(\text{Ln})$ T_C монотонно зменшується від максимальної ≈ 376 K (103 °C) для $x = 0$ до ≈ 357 K (84 °C) для $x(\text{Nd}) = 0,08$ та ≈ 324 K (51 °C) для $x(\text{Sm}) = 0,08$. Це однозначно підтвердило можливість цілеспрямованого контролю за зсувом температури фазового переходу досліджених наночастинок у необхідний інтервал.

Виявлену тенденція до зменшення магнітних параметрів M_s і T_C із збільшенням концентрації $x(\text{Ln})$ можна пояснити наступним чином: часткові заміщення у підгратці La приводять до зменшення середнього розміру катіонів $\langle r_A \rangle$ у вузлах A перовскітної структури та збільшують ступінь безладу, внаслідок чого зростає число локальних деформацій кристалічної ґратки і послаблюється обмінна взаємодія, яка відповідає за феромагнетизм у манганітах [7]. Слід зауважити, що власні магнітні моменти іонів Nd і Sm мають відчутний внесок тільки при значно нижчих температурах (нижче 100 K) [2].

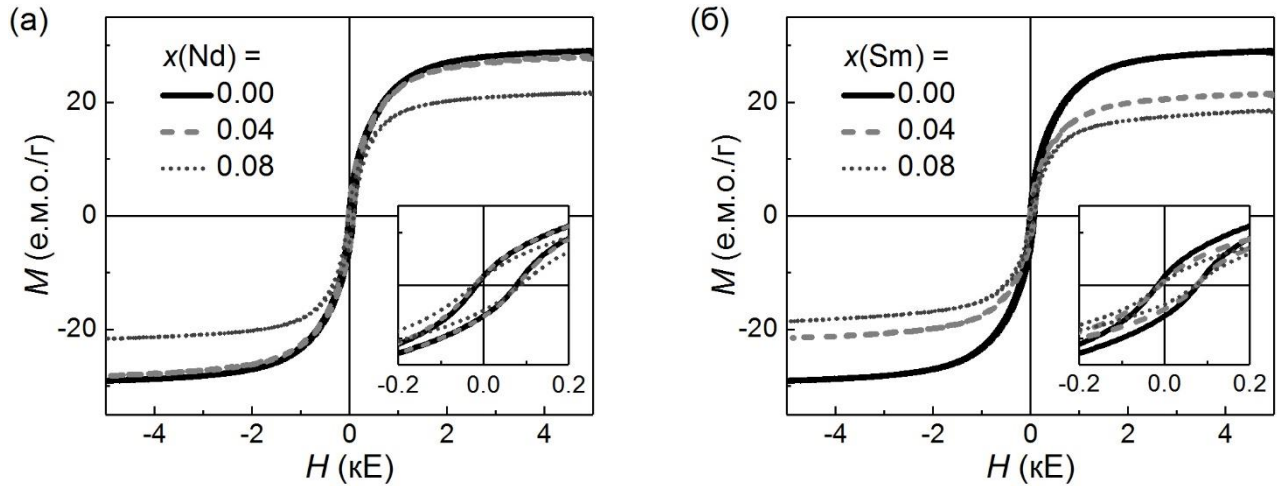


Рисунок 4 – Експериментальні криві намагнічування для наночастинок манганітів серії LaLn_x ($\text{Ln} = \text{Nd}$ (а) та Sm (б)), виміряні при 300 K. На вставках показані відповідні криві у діапазоні слабких полів. Дані для $x = 0,01$; $0,02$ та $0,06$ опущені з метою спрощення

Із калориметричних досліджень магнітних рідин на основі наночастинок манганітів (залежності $T_{\text{fluid}}(t)$ на рис. 5, де t – час нагрівання) було встановлено, що всі зразки ефективно нагріваються під дією змінного магнітного поля з амплітудою $H_{\text{max}} = 9,5 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$ (або $\approx 120 \text{ Е}$) та $f = 300 \text{ кГц}$, при чому сильніше у випадку заміщень Nd, ніж Sm. Враховуючи, що основним механізмом втрат для манганітів є гістерезисні процеси перемагнічування [6], загальна тенденція до зменшення ефективності тепловиділення (SLP) із збільшенням вмісту легуючого елементу, підтверджується і якісним аналізом відповідних петель гістерезису (див. рис. 4) – при зростанні x спостерігається зменшення M та майже постійна $H_c^{\text{Nd}} \approx 50 \div 60 \text{ Е}$ та $H_c^{\text{Sm}} \approx 40 \div 50 \text{ Е}$.

Деталізоване вивчення кривих на рис. 5,а,б дозволяє зробити висновок, що після різкого початкового зростання температура нагрівання T_{fluid} з часом досягає величини свого насичення T_s , яка ніколи не перевищує усереднену T_C [12] для ансамблю наночастинок (див. вставки на рис. 5,а,б) і при цьому виявляє тенденцію до зменшення зі збільшенням вмісту легуючого елементу.

Отриманий результат підтверджує кореляцію між максимальною температурою нагріву і точкою Кюрі $T_s \leq T_C$, а також свідчить про необхідність врахування

процесів теплообміну з навколишнім середовищем, що слід брати до уваги при постановці експериментів у реальних умовах.

У підрозділі 4.2 наведено результати дослідження характеру зміни магнітних характеристик ансамблів наночастинок заміщених неодимом манганітів LaNd_x в залежності від вибору температури синтезу.

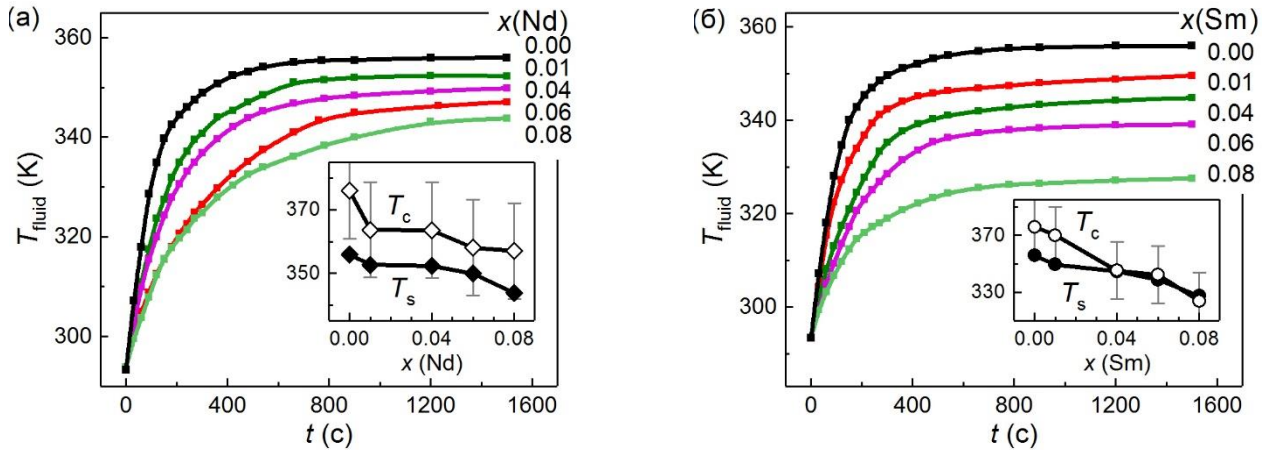


Рисунок 5 – Залежності температури нагріву (T_{fluid}) магнітної рідини на основі наночастинок серії LaLn_x ($\text{Ln} = \text{Nd}$ (a) та Sm (б)) від часу її перебування у полі $H_{\text{max}} \approx 120$ Е, $f = 300$ кГц. На вставках порівнюються концентраційні залежності максимальної температури нагріву T_s і точки Кюрі T_C

У ході комплексного дослідження впливу умов синтезу на кристалографічні та магнітні параметри наночастинок манганітів $\text{La}_{0,7-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ ($x = 0 \div 0,1$) було встановлено два основні результати (рис. 6, а та б): (1) теплова обробка при 1573 К приводить до майже лінійного зменшення об'єму елементарної комірки V , намагніченості насичення M_s і температури T_C при збільшенні вмісту легуючого елемента від 0 до 0,1, тоді як (2) при нижчій температурі обробки 1073 К виявлено *немонотонний* характер відповідних залежностей. Серед можливих причин останньої тенденції обговорюється неповне упорядкування кристалічної структури та відхилення вмісту кисню від його стехіометричного значення при зміні хімічного складу x зразків. У роботах [10,11,13] також було показано, що в основі аналогічних ефектів в подібних перовскітних структурах лежать залежність коефіцієнту дифузії кисню від параметрів ґратки [10], кластерування вакансій кисню за рахунок деформації в результаті хімічних заміщень [13], або виникнення дефектів в будь-яких одній або двох із трьох підґраток (Ln , Mn або O) [11].

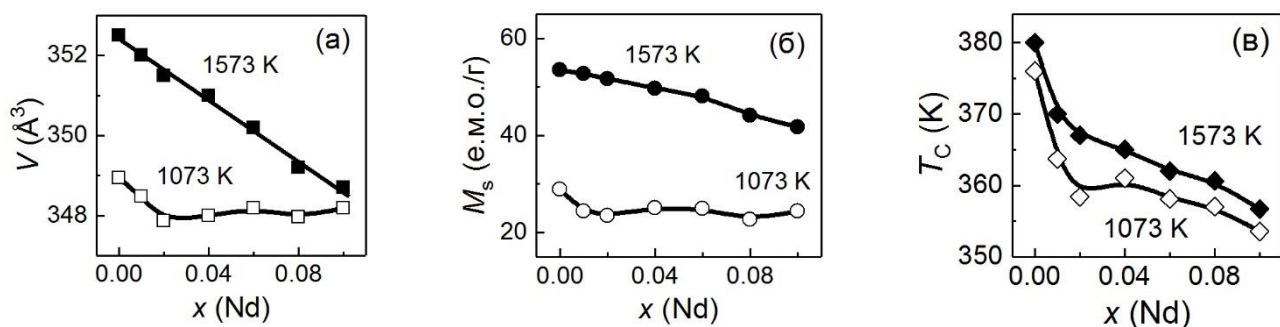


Рисунок 6 – Концентраційна залежність (а) об'єму елементарної комірки V , (б) намагніченості насичення M_s і (в) температури Кюрі T_C для наночастинок заміщених манганітів серії LaNd_x , синтезованих при різних температурах

Таким чином, на основі комплексного дослідження вперше експериментально підтверджено вихідне припущення про кореляцію $T_s \leq T_C$ між усередненою T_C ансамблю та максимальною температурою нагріву T_s для наночастинок заміщених манганітів $\text{La}_{0,7-x}(\text{Nd}, \text{Sm})_x\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ ($x = 0 \div 0,1$). Встановлено сильну чутливість магнітних параметрів ансамблів наночастинок в залежності від вмісту легуючого елементу та вибору температури термічної обробки. Виявлена тенденція до зменшення параметрів V , M_s , T_C та SLP при збільшенні вмісту легуючого елементу була пояснена вираженою залежністю взаємодій у перовскітних структурах від величини локальних деформацій ґратки та сильною електрон-ґратковою взаємодією. Вперше показано, що синтез при відносно низькій $T = 1073$ K приводить до немонотонних змін їх характеристик в залежності від концентрації x . У якості основних причин, що відповідають за виявлений характер залежностей V , M_s і T_C від x , обговорюються залежність кисневої стехіометрії від хімічного складу x (Nd або Sm), неповне упорядкування їх кристалічної структури та формування дефектів. Встановлені закономірності дозволили цілеспрямовано варіювати T_C , а також T_s досліджених наночастинок та забезпечити надійний контроль їх значень, необхідний для практичних застосувань. Оскільки наночастинок, синтезованих при відносно низьких температурах ~ 1000 K, характеризуються монодисперсністю і слабкістю до агломерації, що є необхідними умовами для їх практичних застосувань в якості індукторів тепла, виявлені особливості для ансамблів заміщених неодимом або самарієм манганітів важливі для прогнозування їх теплової ефективності.

У п'ятому розділі викладено результати чисельного моделювання магнітної поведінки ансамблів наночастинок заміщених манганітів $\text{La}_{0,6}\text{Sm}_{0,1}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, яке дозволило проаналізувати температурну поведінку їх магнітних характеристик з урахуванням розкиду за розмірами і параметрами наночастинок. Роботи інших авторів [6,8] показали, що основну роль у тепловій ефективності наночастинок $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,15 \div 0,60$) відіграють гістерезисні механізми, а величина втрат, що визначається площею динамічної петлі, сильно залежить навіть від незначних температурних змін. Тому важливою задачею з точки зору забезпечення контрольованого нагріву є врахування впливу теплових ефектів на магнітні параметри наночастинок.

На сьогодні навіть найбільш апробовані і широко використовувані методики синтезу не дозволяють отримати абсолютно однакові наноб'єкти на виході. Як наслідок, реальні ансамблі наночастинок характеризуються певним розкидом за розмірами та магнітними параметрами, зокрема T_C . У зв'язку зі складністю проведення експериментів з біологічними об'єктами на перший план виходить необхідність надійного прогнозування теплової та магнітної поведінки реальних ансамблів, зокрема, з використанням числового моделювання. Вибір коректної моделі залежить від магнітного стану (однодоменного або багатодоменного), в якому перебувають частинки. З урахуванням широкого спектру підходів до оцінки критичного розміру переходу феромагнетика в однодоменний стан (d_{cr}) та великої кількості неточностей у розрахунках, які часто зустрічаються в літературі [14,15,16], у дисертаційній роботі були детально проаналізовані різні підходи до оцінки d_{cr} . Було виокремлено підхід, який дає результати, близькі до отриманих експериментально, окреслено умови і область застосування такого підходу, зроблено розрахунки d_{cr} для різних матеріалів, виконано узагальнення для частинок різної форми і різних видів магнітної анізотропії.

У **підрозділі 5.1** проаналізовано критерії однодоменності, виконано оцінки розмірів d_{cr} для наночастинок заміщених манганітів $\text{La}_{0,6}\text{Sm}_{0,1}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ та встановлено, що досліджувані наночастинок з середнім розміром ~ 40 нм перебувають у магнітно-однодоменному стані.

У **підрозділі 5.2** деталізовано описана чисельна модель і результати її застосування для кількісного аналізу процесів намагнічування при різних температурах реального ансамблю наночастинок манганітів серії L6S1.

За основу чисельного моделювання була взята модель дворівневого наближення (з англ., two-level approximation, надалі TLA), яка на відміну від традиційного підходу Стонера-Вольфарта [17], дозволяє врахувати вплив термічно-активованих процесів (T) на магнітний стан ансамблю. Запропонована модель базується на чисельному інтегруванні рівняння [4]:

$$\frac{\partial p_1}{\partial t} = (1 - p_1)v_2 - p_1v_1, \quad (3)$$

де p_1 та $p_2 = (1 - p_1)$ – ймовірності знаходження системи у першому або другому локальних мінімумах на енергетичному профілі однодоменної феромагнітної наночастинок [2, 4], $v_{1,2} = v_0 \cdot \exp(-\Delta E_{1,2} / k_B T)$ – швидкості переходу із стану $2 \rightarrow 1$ та $1 \rightarrow 2$ відповідно (тут, $v_0 \equiv 10$ ГГц та $\Delta E_{1,2}$ – висота енергетичних бар'єрів, зумовлених одноосною анізотропією K_a [2], а локальні мінімімуми енергії визначаються кутами θ_1 і θ_2 відносно легкої осі). Тоді магнітний момент наночастинок M визначається як

$$\frac{M}{M_s} = p_1 \cos \theta_1 + (1 - p_1) \cos \theta_2. \quad (4)$$

Вибір ефективних параметрів $m^{\text{eff}} = MV$ та $H_a^{\text{eff}} = 0.5K_aV$ виявився найзручнішим з точки зору аналізу експериментальних даних. Задавши часову залежність $H(t)$ або $T(t)$, можна змоделювати статичні і динамічні магнітні петлі гістерезису $M(H)$ або температурні залежності намагніченості $M(T)$ шляхом чисельного інтегрування системи рівнянь (3) і (4).

У якості модельної системи була обрана серія L6S1, оскільки дані наночастинки демонструють типові для більшості індукторів тепла властивості. Із результатів магнітометричних вимірювань при $T = 100\div 350$ К (рис. 7,а) випливає, що форма кривих $M(H)$ близька до суперпарамагнітної, однак звертають на себе увагу дві особливості – наявність гістерезису у слабких полях та сильно виражені зміни намагніченості в області парапроцесу (високі поля). Оцінка точки Кюрі дає $T_C \sim 300$ К (рис. 7,б). З аналізу експериментальної залежності $M(H)$ при 105 К були отримані параметри $m^{\text{eff}} \sim 1 \cdot 10^{-15}$ е.м.о. та $H_a^{\text{eff}} \sim 1$ кЕ.

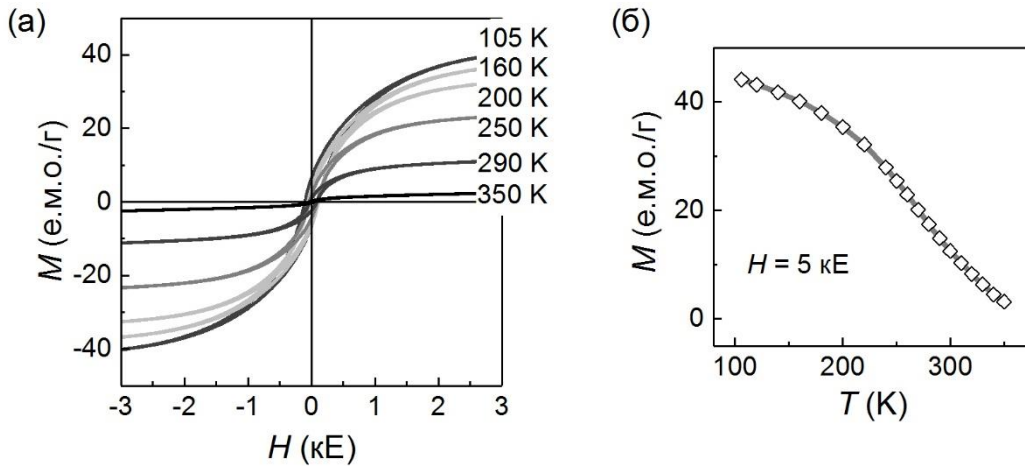


Рисунок 7 – (а) Криві намагнічування для ансамблю наночастинок серії L6S1, виміряні при різних температурах, та (б) температурна залежність намагніченості насичення, визначеної як намагніченість у полі 5 кЕ

На рис. 8 проілюстровано покроковий аналіз експериментальної кривої $M_{105}(H)$. Апроксимація $M_{105}(H)$ за функцією Ланжевена $L(m^*)$ [2] гарно описує високопольову ($H > 1$ кЕ) частину кривої (рис. 8,а; $m^* = 5 \cdot 10^{-17}$ е.м.о. – магнітний момент частинки у суперпарамагнітному стані), тоді як розрахована крива за моделлю TLA коректно відображає низькопольовий ($H \sim 100$ Е) гістерезис (рис. 8,б).

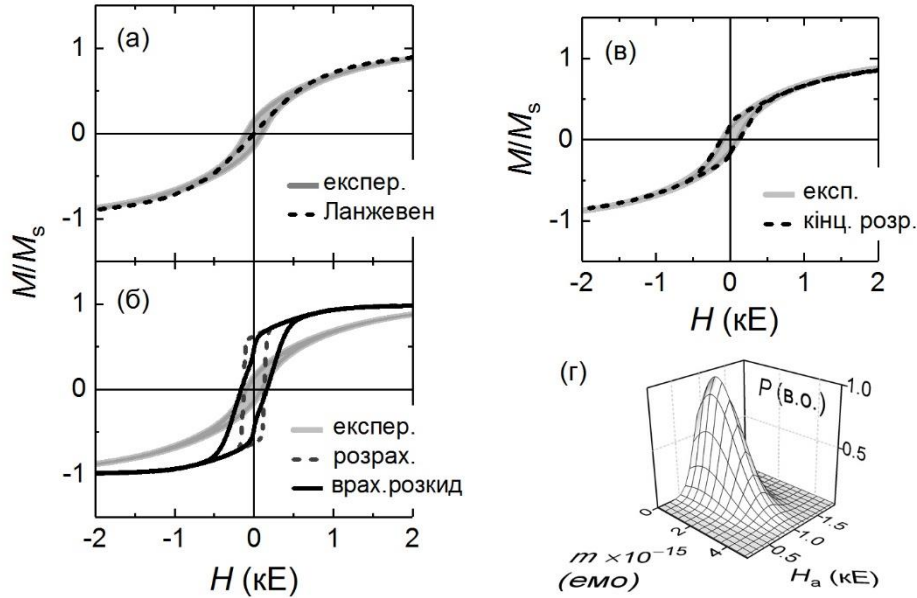


Рисунок 8 – Порівняння експериментальної кривої $M_{105}(H)$ для серії L6S1 (заповнені області) із чисельно розрахованими (пунктирні і суцільні лінії) за (а) Ланжевенем $L(m^*)$ [2], (б) згідно моделі дворівневого наближення (TLA) та (в) запропонованого підходу про співіснування двох типів наночастинок, що знаходяться в блокованому і суперпарамагнітному станах. (г) Розподіл відносного магнітного внеску $P(m^{eff}, H_a^{eff})$ в сумарний сигнал від сильномагнітних частинок з параметрами m^{eff} і H_a^{eff}

Врахування розкиду по m^{eff} і H_a^{eff} у вигляді відносного внеску $P(m^{eff}, H_a^{eff})$ у сумарну криву (рис. 8,г), значно покращує опис гістерезисної поведінки (пунктирна лінія на рис. 8,б). Поєднання двох розрахованих кривих у результуючу криву згідно співвідношенню $M_{sim}(H) = 0,5 \cdot M_{TLA}(H) + 0,5 \cdot L(m^*)$ повністю описує експериментальну криву $M_{105}(H)$ (рис. 8,в), що підтверджує зроблене у дисертаційній роботі припущення про співіснування в ансамблі двох типів наночастинок – *сильномагнітних анізотропних* в блокованому стані (AS, модель TLA) та *слабкомагнітних ізотропних* в суперпарамагнітному стані (IS, Ланжевен).

Запропонована вище процедура аналізу експериментальних даних на основі моделі TLA була застосована для якісного аналізу температурної поведінки намагніченості $M(T)$ у режимах вимірювання ZFC та FC (у прикладеному полі $H = 60$ Е). На основі виключної близькості експериментальної температури блокування $T_b^{exp} \approx 250$ К, визначеної із виміряної залежності коерцитивки $H_c(T)$ (рис. 9,б), і температури $T_b^{distr} \approx 240$ К, визначеної із чисельного моделювання $M_{ZFC}(T)$ (рис. 9,а), зроблено висновок, що температура блокування реального ансамбля наночастинок знаходиться ефективно вище значення T_b для середньостатистичної частинки в ансамблі, а величина зміщення визначається величиною розкиду за магнітними параметрами наночастинок (формою $P(m^{eff}, H_a^{eff})$).

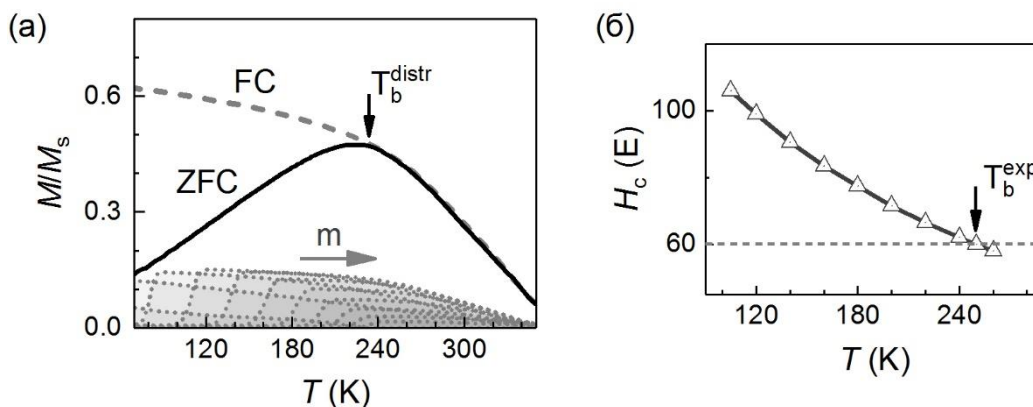


Рисунок 9 – (а) Розраховані за моделлю TLA температурні залежності намагніченості $M_{ZFC}(T)$ та $M_{FC}(T)$ (у полі 60 Е) для серії L6S1 з врахуванням розподілу $P(m^{eff}, H_a^{eff})$. Напрямок стрілки вказує на збільшення m^{eff} при підвищенні T_b . (б) Експериментальна залежність $H_c(T)$. Стрілка вказує на температуру блокування T_b , визначену як перетин $H_c(T)$ і поля $H_c = 60$ Е

Отже, на прикладі серії L6S1 показано, що припущення про співіснування двох типів наночастинок, які знаходяться в блокованому та суперпарамагнітному станах, дозволило досягти надійного прогнозу властивостей їх ансамблів. Використання запропонованого підходу та кількісний аналіз всього декількох експериментальних кривих намагнічування дозволили в загальних рисах охарактеризувати стан реального неоднорідного ансамблю. Показано визначальний вплив розкиду за ефективними низькочастотними параметрами (m^{eff} та H_a^{eff}) частинок на їх ключові магнітні характеристики, зокрема T_b . Запропонований підхід може бути використаний для коректного моделювання поведінки ансамблів наночастинок у магнітних полях, в тому числі і високочастотних, що дуже важливо для їх практичного застосування.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі було вирішено низку важливих завдань в області фізики магнетизму – з'ясовано закономірності трансформації статичних та динамічних магнітних властивостей наночастинок феритів-шпінелей $(Mn, Co, Ni, Zn)Fe_2O_4$ та заміщених манганітів $La_{0.7-x}(Nd, Sm)_xSr_{0.3}MnO_3$ ($x = 0 \div 0.10$) при зміні хімічного складу і умов синтезу, вказано шляхи розробки наноматеріалів з оптимізованими і керованими магнітними параметрами, перспективних для різних технічних та медичних застосувань, зокрема наноіндукторів тепла.

До узагальнених оригінальних результатів і висновків дисертації слід віднести наступні:

1. Комплексне експериментальне дослідження квазістатичних температурних та польових залежностей намагніченості дозволило встановити, що основним механізмом дисипації енергії високочастотного магнітного поля в наночастинках феритів-шпінелей AFe_2O_4 з розмірами близько 5 нм та різними видами хімічних заміщень ($A = Ni, Zn, Co, Mn$) є релаксаційний механізм Нееля. Обґрунтовано використання теорії лінійного відгуку для знаходження

питомої ефективності тепловиділення наночастинок феритів-шпінелей. Детально проаналізовані шляхи оптимізації магнітних параметрів наночастинок феритів-шпінелей (температури блокування T_b , намагніченості M) для підвищення їхньої ефективності тепловиділення. Показано, що синтез феритових частинок з оптимізованими параметрами дозволить підвищити величину втрат у змінному полі на два порядки у порівнянні з експериментальними даними, отриманими до цього.

2. Вперше охарактеризовано особливості трансформації магнітного стану наночастинок заміщених манганітів $\text{La}_{0,7-x}(\text{Nd}, \text{Sm})_x\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, $x = 0 \div 0,08$ (середній розмір близько 35 нм) при зміні вмісту неодиму та самарію. Визначено магнітні параметри наночастинок (намагніченість M , температура Кюрі T_C) і з'ясовано характер їх зміни при зміні вмісту легуючого елементу. Встановлена тенденція до зменшення M і T_C із збільшенням концентрації легуючого елементу пояснена за рахунок залежності обмінних взаємодій від величини локальних деформацій кристалічної ґратки у досліджуваних перовскітних структурах. Експериментально показано, що ефективність нагріву наночастинок під дією змінного магнітного поля суттєво послаблюється при наближенні до температури магнітного впорядкування (≈ 376 К для $y = 0$). Виявлені закономірності дозволяють плавно контролювати зсув температури максимального нагріву T_s і з високою точністю досягти значень, необхідних для практичних застосувань (наприклад, 324 К у випадку легування Sm з $y = 0,08$).
3. Експериментально встановлено, що вибір умов синтезу суттєво трансформує як структурні та магнітні властивості, так і ефективність тепловиділення заміщених неодимом манганітів $\text{La}_{0,7-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ ($x = 0 \div 0,10$). З'ясовано характер зміни основних параметрів ансамблю (об'єм елементарної комірки V , намагніченість M , температура Кюрі T_C). Виявлена при високій температурі синтезу ≈ 1573 °С монотонна тенденція до зменшення ключових параметрів при збільшенні концентрації легуючого елементу однозначно підтвердила початкове припущення про ізовалентне заміщення більших іонів La^{3+} ($\langle r_A \rangle = 1,36$ Å) меншими іонами Nd^{3+} ($\langle r_A \rangle = 1,27$ Å), яке має місце у даному випадку. Показано, що можливими причинами встановленого немонотонного характеру при температурі синтезу ≈ 1073 °С є відхилення вмісту кисню від його стехіометричного значення при зміні хімічного складу манганітів x та формування дефектної структури у підґратках La, Mn або O.
4. Вперше розроблена процедура, яка дозволяє кількісно врахувати вплив зовнішніх факторів (магнітне поле, температура) на поведінку ансамблів магнітних наночастинок $\text{La}_{0,6}\text{Sm}_{0,1}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (середній розмір близько 40 нм) із заданими параметрами розкиду за розмірами. Розроблено механізм кількісної оцінки магнітного сигналу від двох типів співіснуючих наночастинок – блокованих та суперпарамагнітних. Встановлено визначальний вплив розкиду за ефективними параметрами системи наночастинок (магнітним моментом m^{eff} і полем анізотропії H_a^{eff}) на їх ключові магнітні характеристики, зокрема коерцитивну силу H_c та температуру блокування T_b . Показано, що використання

такої процедури з врахуванням магнітних параметрів, отриманих з квазістатичних вимірювань, дає можливість прогнозувати поведінку наночастинок у широкому інтервалі температур і магнітних полів, в тому числі і високочастотних. Форма розрахованих залежностей $M(H)$ і $M(T)$ відповідає експериментальним даним більшості систем наночастинок, які використовуються в якості індукторів тепла, що вказує на універсальність запропонованої процедури до аналізу магнітного стану реальних ансамблів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Dutz S. Magnetic particle hyperthermia – a promising tumour therapy? / S. Dutz, R. Hergt // *Nanotechnology*. – 2014. – Vol. 25. – P. 452001 (28 pp).
2. Chikazumi S. *Physics of Ferromagnetism* / S. Chikazumi. – Oxford: Oxford University Press, 1997. – 668 p.
3. Bedanta S. Supermagnetism / S. Bedanta, W. Kleemann // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2009. – Vol. 42. – P. 013001 (28 pp).
4. Carrey J. Simple models for dynamic hysteresis loop calculations of magnetic single-domain nanoparticles: application to magnetic hyperthermia optimization / J. Carrey, B. Mehdaoui, M. Respaud // *J. Appl. Phys.* – 2011. – Vol. 109. – P. 083921 (17 pp).
5. Veverka M. Magnetic heating by silica-coated Co-Zn ferrite particles / M. Veverka, K. Závěta, O. Kaman [at all] // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2014. – Vol. 47. – P. 065503 (11 pp).
6. Kalita V. M. Mechanisms of AC losses in magnetic fluids based on substituted manganites / V. M. Kalita, A. I. Tovstolytkin, S. M. Ryabchenko [at all] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – Vol. 17. – P. 18087-18097.
7. Haghiri-Gosnet A. M. CMR manganites: physics, thin films and devices / A. M. Haghiri-Gosnet, J. P. Renard // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2003. – Vol. 36. – P. 127-150.
8. Shlapa Y. Iron-doped (La,Sr)MnO₃ manganites as promising mediators of self-controlled magnetic nanohyperthermia / Y. Shlapa, M. Kulyk, V. Kalita [at all] // *Nanoscale Res. Lett.* – 2016. – Vol. 11. – P. 24 (8 pp).
9. Solopan S. O. Effect of nanoparticles agglomeration on electrical properties of La_{1-x}A_xMnO₃ (A = Sr, Ba) nanopowder and ceramic solid solutions / S. O. Solopan, O. I. V'yunov, A. G. Belous [at all] // *Solid State Sci.* – 2012. – Vol. 14. – P. 501-505.
10. Gaudon M. Preparation and characterization of La_{1-x}Sr_xMnO_{3+δ} (0 ≤ x ≤ 0.6) powder by sol-gel processing / M. Gaudon, C. Laberty-Robert, F. Ansart [at all] // *Solid State Sci.* – 2002. – Vol. 4. – P. 125-133.
11. Maguire E. T. Stoichiometry and defect structure of 'NdMnO₃' / E. T. Maguire, A. M. Coats, J. M. S. Shackle [at all] // *J. Mater. Chem.* – 1999. – Vol. 9. – P. 1337-1346.
12. Kalita V. M. Magnetic properties of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ nanopowders / V. M. Kalita, A. F. Lozenko, S. M. Ryabchenko [at all] // *Low Temp. Phys.* – 2008. – Vol. 34, No. 6 – P. 436-445.

13. Kharton W. Oxygen nonstoichiometry, mixed conductivity, and Mossbauer spectra of $\text{Ln}_{0.5}\text{A}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$, $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$): effects of cation size / W. Kharton, A. V. Kovalevsky, M. V. Patrakeev [et al.] // Chem. Mater. – 2008. – Vol. 20. – P. 6457-6467.
14. Guimarães A. P. Principles of Nanomagnetism / A. P. Guimarães. – New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg Press, 2009. – 221 p.
15. Kittel C. Physical theory of ferromagnetic domains / C. Kittel // Rev. Mod. Phys. – 1949. – Vol. 21, No. 4. – P. 541-583.
16. Brown W. F. The fundamental theorem of the theory of fine ferromagnetic particles / W. F. Brown // Ann. N. Y. Acad. Sci. – 1969. – Vol. 147. – P. 463-488.
17. Stoner E. C. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys / E. C. Stoner, E. P. Wohlfarth // Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A. – 1948. – Vol. 240, No. 826. – P. 599-642.

ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

- 1*. Magnetic properties and AC losses in AFe_2O_4 ($\text{A} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) nanoparticles synthesized from nonaqueous solution / O. Yelenich, S. Solopan, T. Kolodiazhnyi, **Yu. Tykhonenko**, A. Tovstolytkin, A. Belous // J. Chem. – 2015. – V. 2015. – P. 532198 (1-9).
- 2*. Квазистатические магнитные свойства и высокочастотные энергетические потери в наночастицах CoFe_2O_4 / **Ю. О. Тихоненко-Полищук**, Н. Н. Кулик, А. В. Еленич, V. Bečyte, K. Mažeika, B. M. Kalita, A. G. Белоус, А. И. Товстолыткин // ФНТ. – 2016. – Т. 42, №6. – С. 600-606.
- 3*. Lanthanum-strontium manganites for magnetic nanohyperthermia: Fine tuning of parameters by substitutions in lanthanum sublattice / Yu. Shlapa, S. Solopan, A. Bodnaruk, M. Kulyk, V. Kalita, **Yu. Tykhonenko-Polishchuk**, A. Tovstolytkin, V. Zinchenko, A. Belous // J. Alloys Compd. – 2017. – V. 702. – P. 31-37.
- 4*. Effect of synthesis temperature on structure and magnetic properties of $(\text{La}, \text{Nd})_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ nanoparticles / Yu. Shlapa, S. Solopan, A. Bodnaruk, M. Kulyk, V. Kalita, **Yu. Tykhonenko-Polishchuk**, A. Tovstolytkin, A. Belous // Nanoscale Res. Lett. – 2017. – V. 12. – P. 100 (1-7).
- 5*. Особенности магнитного состояния ансамбля наночастиц замещенных манганитов: эксперимент и модельные расчеты / Д. М. Полищук, **Ю. О. Тихоненко-Полищук**, С. А. Солопан, А. В. Боднарук, Н. Н. Кулик, А. И. Товстолыткин, А. Н. Погорелый // ФНТ. – 2017. – Т. 43, №5. – С. 714-723.
- 6*. Про критичний розмір переходу феромагнетика в однодомений стан / **Ю. О. Тихоненко-Поліщук**, О. І. Товстолиткін // Ж. нано - електрон. фіз. – 2017. - Т. 9, №2. – С. 02028 (1-17).
- 7*. High-frequency magnetic properties of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ nanoparticles for hyperthermia applications / **Yu. O. Tykhonenko**, A. I. Tovstolytkin, S. O. Solopan, A. G. Belous // III International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials”: book of abstracts, Lviv, August 26-29, 2015. – Lviv, Ukraine, 2015. – P. 492.

8*. The formation of massifs of nanoparticles Au, Fe₃O₄, CoFe₂O₄, NiFe₂O₄ / D. M. Kostyuk, S. I. Protsenko, M. O. Shumakova, A. I. Tovstolytkin, **Yu. O. Tykhonenko** // III International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials”: book of abstracts, Lviv, August 26-29, 2015. – Lviv, Ukraine, 2015. – P. 300.

9*. Втрати на перемагнічування у феритових наночастинках із структурою шпінелі AFe₂O₄ (A = Co, Ni, Zn) як індукторах магнітної гіпертермії / **Ю. О. Тихоненко-Поліщук**, О. І. Товстолиткін, Т. V. Kolodiaznyi, О. В. Єленіч, С. В. Солопан, А. Г. Білоус // IV міжнародна конференція «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану»: зб. праць, Київ, 7-10 жовтня, 2015. – Київ, Україна, 2015. – С. 94-95.

10*. Cobalt ferrite nanoparticles as promising heat mediators for magnetic hyperthermia: Magnetic properties and AC energy losses / **Yu. O. Tykhonenko-Polishchuk**, О. Р. Konopelska, М. М. Kulyk, О. V. Yelenich, А. I. Tovstolytkin // XII International Conference “Electronics and Applied Physics”: book of abstracts, Kyiv, October 19-22, 2016. – Kyiv, Ukraine, 2016. – P. 157.

11*. (La,Sr)MnO₃ nanoparticles for self-controlled magnetic hyperthermia: Magnetization reversal losses in quasistatic and high-frequency modes / **Yu. O. Tykhonenko-Polishchuk**, О. Р. Konopelska, А. V. Bodnaruk, D. G. Kovalchuk, S. O. Solopan, V. M. Kalita, А. G. Belous, А. I. Tovstolytkin // XVII International Young Scientists' Conference on Applied Physics: book of abstracts, Kyiv, May 23-27, 2017. – Kyiv, Ukraine, 2017. – P. 36.

АНОТАЦІЯ

Тихоненко-Поліщук Ю.О. Статичні та динамічні магнітні властивості наночастинок феритів-шпінелей та заміщених манганітів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.11 – магнетизм. – Інститут магнетизму НАН України та МОН України, Київ, 2017.

У дисертаційній роботі досліджується характер зміни статичних та динамічних магнітних властивостей наночастинок феритів-шпінелей та заміщених манганітів під впливом хімічних заміщень і умов синтезу, моделюється поведінка та аналізуються особливості магнітного стану їх неоднорідних ансамблів. Досліджена проблематика актуальна у фізиці магнітних нанооб'єктів. Для феритів-шпінелей (Ni, Zn, Co, Mn)Fe₂O₄ досліджено ключові параметри впливу та напрямки їх зміни для оптимізації теплової ефективності ансамблю у високочастотному магнітному полі: виявлено, що при синтезі наночастинок з оптимальною квазістатичною температурою блокування ~ 90 К можна підвищити величину енергетичних втрат на два порядки, порівняно з отриманими експериментально. Для заміщених манганітів La_{0,7-x}(Nd,Sm)_xSr_{0,3}MnO₃ (x = 0÷0,1) встановлено особливості трансформації магнітного стану під впливом хімічних заміщень у підґратці лантану та умов синтезу: визначено магнітні параметри (намагніченість, температура Кюрі T_C) наночастинок, з'ясовано характер та обґрунтовано причини їх зміни. На основі чисельного моделювання кривих намагнічування при різних температурах та їх

порівняння з експериментом, встановлена природа особливостей магнітного стану реальних ансамблів манганітів. Виявлені ефекти дозволяють контролювати та надійно прогнозувати поведінку досліджуваних систем наночастинок у магнітних полях, в тому числі і високочастотних. Отримані результати демонструють нові функціональні можливості створення наноматеріалів з вдосконаленими та керованими магнітними параметрами, перспективними для різних технічних і медичних застосувань.

Ключові слова: наночастинки, ферити-шпінелі, манганіти, блокований стан, суперпарамагнітний стан, магнітно-однодоменний стан, механізми дисипації енергії, модель дворівневого наближення.

АННОТАЦИЯ

Тихоненко-Полищук Ю.О. Статические и динамические магнитные свойства наночастиц ферритов-шпинелей и замещенных манганитов. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.11 – магнетизм. – Институт магнетизма НАН Украины и МОН Украины, Киев, 2017.

В диссертационной работе исследуется характер изменения статических и динамических магнитных свойств наночастиц ферритов-шпинелей и замещенных манганитов под воздействием химических замещений и условий синтеза, а также моделируется поведение и анализируются особенности магнитного состояния их неоднородных ансамблей. Исследуемая проблематика актуальна в физике магнитных нанообъектов.

В связи с установленной нетоксичностью, достаточной биосовместимостью и высокой тепловой эффективностью в качестве исследуемых материальных систем были выбраны наночастицы сложных оксидов переходных и редкоземельных металлов – ферриты-шпинели и замещенные манганиты. Вдобавок, манганиты также обладают богатым спектром необычных эффектов и свойств, обусловленных сильным взаимодействием между их электронной, магнитной и кристаллической подсистемами. Эти материалы очень чувствительны к воздействию ряда факторов: химических замещений, условий синтеза и т.п., что вызывает дополнительный интерес, обусловленный необходимостью контроля и надежного прогнозирования поведения наночастиц в переменных полях. Ввиду типичности магнитных свойств изучаемых материалов, используемых в роли индукторов тепла, представляет интерес разработка некой универсальной процедуры, позволяющей моделировать ключевые особенности состояния их реальных ансамблей.

Основные результаты диссертационной работы были получены с использованием магнитометрических (вибрационная- и СКВИД-магнитометрия) и калориметрических измерений. Для характеристики образцов использовались рентгеноструктурный анализ, атомная силовая и просвечивающая электронная микроскопия. Экспериментальные результаты также сопровождаются аналитическими и модельными расчетами.

Для наночастиц ферритов-шпинелей AFe_2O_4 с размерами около 5 нм и различными видами химических замещений ($A = Ni, Zn, Co, Mn$) исследованы ключевые параметры влияния и направления их возможных изменений для оптимизации тепловой эффективности ансамбля в переменном магнитном поле: показано, что при синтезе наночастиц с оптимальной квазистатической температурой блокировки $T_b \sim 90$ К можно повысить величину потерь энергии на два порядка, по сравнению с полученными экспериментально. Продемонстрировано, что основным механизмом диссипации энергии в ансамблях ферритовых наночастиц является релаксационный механизм Нееля. Обосновано использование теории линейного отклика для нахождения величины удельной эффективности тепловыделения.

Для наночастиц замещенных манганитов $La_{0,7-x}(Nd,Sm)_xSr_{0,3}MnO_3$, $x = 0 \div 0,1$ (средний размер – около 35 нм) установлены особенности трансформации магнитного состояния под воздействием химических замещений в подрешетке лантана и условий синтеза: определены магнитные параметры (намагниченность, температура Кюри T_C) наночастиц, выяснен характер и обоснованы причины их модификации при изменении содержания легирующего элемента (неодима или самария), а также уменьшении температуры синтеза от 1573 К до 1073 К. Сделан вывод о том, что обнаруженные закономерности позволяют плавно контролировать сдвиг температуры максимального нагревания и с высокой точностью достичь значений, необходимых для практических применений. На примере исследуемых манганитов разработан механизм количественной оценки магнитного сигнала от двух типов сосуществующих подсистем наночастиц – блокированных и суперпарамагнитных. На основании численного моделирования кривых намагничивания при разных температурах и их сравнения с экспериментом, выявлена природа особенностей магнитного состояния реальных ансамблей наночастиц. Установлено определяющее влияние разброса по параметрам наночастиц (магнитный момент m^{eff} и поле анизотропии H_a^{eff}) на их ключевые магнитные характеристики, в частности коэрцитивную силу H_c и температуру блокировки T_b .

Уточнены критерии применимости основных подходов к определению критического размера перехода ферромагнетиков в магнито-однодоменное состояние (d_{cr}), что дало возможность правильно оценить его величину для наночастиц ферритов-шпинелей и замещенных манганитов, и обеспечить выполнение жестких ограничений, накладываемых на их размеры при выборе в качестве индукторов тепла.

Обнаруженные эффекты позволяют контролировать и в перспективе надежно спрогнозировать поведение исследованных систем наночастиц в широком диапазоне температур и магнитных полей, в том числе и высокочастотных. Полученные результаты демонстрируют новые функциональные возможности создания наноматериалов с усовершенствованными и управляемыми магнитными параметрами, которые являются перспективными для применения в различных технических и медицинских областях.

Ключевые слова: наночастицы, ферриты-шпинели, манганиты, блокированное состояние, суперпарамагнитное состояние, магнито-однодоменное состояние, механизмы диссипации энергии, модель двухуровневого приближения.

ABSTRACT

Tykhonenko-Polishchuk Yu.O. Static and dynamic magnetic properties of spinel ferrite and substituted manganite nanoparticles. – Manuscript.

Thesis for a scientific degree of Candidate of Sciences in Physics and Mathematics in specialty 01.04.11 – Magnetism. – Institute of Magnetism of the National Academy of Sciences of Ukraine and Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2017.

The work is aimed at the investigation of the characteristic changes in static and dynamic magnetic properties of spinel ferrite and substituted manganite nanoparticles under the influence of the chemical substitutions and conditions of the synthesis, using the various model approaches for the comprehensive analysis of their magnetic state in terms of parameter distribution of real nanoparticle ensembles. The carried out research deals with the modern physical problems of nanoscaled objects. Key parametric factors and the ways toward the optimization of the high-frequency thermal efficiency have been investigated for the spinel ferrites (Ni, Zn, Co, Mn)Fe₂O₄. It has been found that the synthesis of nanoparticles with an optimal quasistatic blocking temperature of ~ 90 K could increase the energy losses by two orders of magnitude, in comparison with the values obtained in recent experiments. The transformation peculiarities of the magnetic state caused by the chemical substitutions in the lanthanum sublattice and the conditions of chemical synthesis have been determined for the substituted manganites La_{0.7-x}(Nd, Sm)_xSr_{0.3}MnO₃ ($x = 0 \div 0,1$). The magnetic parameters (magnetization and Curie temperature, T_C) of the nanoparticles have been determined, the driving factors and peculiarities of their evolution have been disclosed and proved. On the basis of numerical simulations of the magnetization curves at different temperatures and their comparison with the experimental data, the nature of the magnetic state for inhomogeneous ensembles of manganite nanoparticles has been established. Reported results allow one to control and reliably predict the low-frequency and high-frequency behavior of the nanoparticle systems under investigation. The elaborated conclusions initiate a discussion on new functional possibilities for the development of the nanomaterials with improved and controllable magnetic parameters, which are promising for various technical and medical applications.

Keywords: nanoparticles, spinel ferrites, manganites, blocked state, superparamagnetic state, magnetic single-domain state, energy dissipation mechanisms, two-level approximation model.