

Міністерство освіти та науки України
Національний університет “Києво-Могилянська академія”
Факультет природничих наук
Кафедра фізико-математичних наук

Магістерська робота
освітній ступінь - магістр

**на тему: «ДОСЛІДЖЕННЯ МАГНІТНИХ
НАНОЧАСТИНОК НА ОСНОВІ
МАРГАНЦЮ ТА ЗАЛІЗА»**

Виконав студент 2 року навчання
спеціальності
104 Фізика та астрономія
Гордієнко Олександр Олегович

Керівник Товстолиткін О.І.,
доктор фізико-математичних наук,
професор

Рецензент _____
(прізвище та ініціали)

Магістерська робота захищена
з оцінкою _____

Секретар ЕК _____

« ____ » _____ 20 ____ р.

Київ – 2020

Зміст

Вступ.....	3
Огляд літератури	6
1.2. Системи доставки лікарських засобів до біологічної мішені	14
1.3. Особливості магнетизму наночастинок	14
Розділ 2 Методика дослідження та отримання магнітних наночастинок	20
2.1. Фізичні методи отримання магнітних наночастинок.....	22
2.1.2 Методи нанодиспергування компактного матеріалу	24
2.2. Хімічні методи синтезу магнітних наночастинок	25
2.2.1. Розкладання металовмісних з'єднань під дією ультразвуку	26
2.2.2. Відновлення металовмісних з'єднань	26
2.2.3. Синтез в обернених міцелах	27
2.2.4. Золь – Гель метод	28
2.2.5. Синтез магнітних наночастинок на межі розподілу газової і рідкої фаз	28
Розділ 3 Експериментальна частина	31
3.2. Одержання та дослідження магнітних наночастинок на основі марганцю та заліза.....	38
Розділ 4 Результати	48
Висновки	50
Список використаних джерел	51

Вступ

Однією з найактуальніших проблем людства є онкологічні хвороби. За даними Всесвітньої організації охорони здоров'я на 2018 рік від раку померло 9.6 мільйонів чоловік. [1] На сьогоднішній день існує безліч методів боротьби з раком. Найпотужнішими з них є хіміотерапія, променева терапія, хірургічне втручання, а також їх поєднання. [1] Кожен з наведених методів має як переваги так і недоліки. Серед переваг, наприклад, хірургічного втручання можна виділити повне або часткове видалення пухлини з організму людини, але при частковому видаленні є ризик повторного розростання злоякісної пухлини, а також виникає імовірність утворення як метастазів так і нових пухлин в різних частинах тіла, оскільки клітини пухлини можуть потрапити в кровоносну систему та розповсюдитися по всьому організму. Також існує імовірність при видаленні пухлини випадково задіти важливий кровоносний судин або артерію, яка обвита пухлиною та живить її, що може привести як до летальних наслідків через втрату крові і т.д. так і до інвалідності. Та й з рештою хірургічним втручанням не завжди можна підібратися до пухлини.

Хіміотерапія ж, не зважаючи на її ефективність, вражає глобально весь організм разом з пухлиною. [1] Побічні дії від даного методу в наслідок отруєння організму дуже страшні, постійна нудота, втрата волосся та й існує ймовірність, що пухлина не відреагує на препарат. Реабілітація дуже довга і складна. [1]

Променева терапія або ще як називають гамма ніж досить поширений та ефективний метод лікування онкологічних захворювань. Але все ж таки це опромінення організму високими дозами радіації, тому крім переваг існують ще й недоліки. Одним з таких недоліків є те, що опромінення вражає не тільки пухлину, а й здорові клітини та органи навколо, тому цей метод не в усіх

випадках можна застосувати. [1] Оскільки злоякісне утворення може знаходитися в життєво важливому органі або біля нього, опромінення може привести до дуже негативних наслідків, а то й летальних.

Отже, як вже зрозуміло, традиційні методи лікування хоч і є ефективними, але мають ряд побічних дій та складний процес реабілітації, не кажучи вже про досить високу ціну на препарати та саме лікування. Тому на даний час пошук нових методів боротьби з онкологічними хворобами є дуже актуальним.

То ж чи існує спосіб зменшити побічну дію у випадку традиційного лікування раку ? та чи існує метод локально діяти на пухлину, не зачіпаючи здорові клітини та органи ? [1]

Магнітна гіпертермія або ще як її називають «лікувальна гіпертермія» може стати одним з найбезпечніших та ефективних методів лікування онкологічних захворювань. [4] Основою даного методу є магнітна рідина, яка складається з магнітних наночастинок. [1] Мушу зазначити, що магнітні наночастинки мають великий магнітокалоричний ефект, тобто мають властивість нагріватися до високих температур при дії на них змінним електромагнітним полем. [1] Ця властивість є ключовою в МГТ, оскільки, як вже відомо, ракові пухлини є більш піддатливими при підвищеній температурі, тобто краще реагують на дію хіміотерапії та радіотерапії. [6] Що в свою чергу дозволяє зменшити як дози препарату так і дози опромінення.

Магнітна гіпертермія є ефективним та одним з найбільш безпечних методів лікування онкології по кільком причинам :

По-перше, процес лікування є малоінвазивним, що зменшує як побічний ефект так і процес реабілітації пацієнта. [1]

По-друге, процес лікування є локальним, тобто магнітна рідина вводиться в ракову пухлину де потім рівномірно розповсюджується в ній. [1]

По-третє, оскільки магнітна рідина знаходиться локально в пухлині і не розповсюджується по всьому організму людини, то при дії електромагнітним полем на пацієнта, температура підвищуватиметься лише в середині пухлини, руйнуючи її з середини. Таким чином здорові органи, тканини та клітини не будуть вражені високими температурами. [6]

Отже, магнітна гіпертермія перспективний метод, який може врятувати тисячі життів, але МГТ як і будь – яка інша технологія не є ідеальною та універсальною. В даній технології теж є недоліки. Науковці й досі проводять дослідження та пошук наночастинок які б не нагрівалися вище потрібної температури. Шукають способи контролю нагрівання магнітної рідини, оскільки при певних температурах пухлини можуть навпаки, активніше рости. Шукають спосіб зменшити токсичність магнітних частинок. Та й не для всіх типів раку МГТ підходить, хоч і може посприяти в сукупності з традиційними методами лікування.

Огляд літератури

В сучасному світі науковці, дослідники в будь-якій галузі науки все частіше звертаються до поняття «Нано». Все більше з'являється слів таких як нанотехнологія, наночастинка, наноматеріал і т. д. З розвитком технологій науковці мають можливість зазирнути в наносвіт та вивчати фізичні та хімічні закони, властивості та взаємодію на нанорозмірному рівні, що дає світові нові технології, сучасні та більш ефективні методи лікування, нові пристрої як побутові так і спеціального призначення. Велика цікавість до нанооб'єктів викликана незвичайними хімічними та фізичними властивостями. [2] Тому в першу чергу потрібно дати визначення нанорозмірним об'єктам. [3]

- Нанооб'єкт – це фізичний об'єкт, який відрізняється за властивостями від відповідного масивного матеріалу і має хоча б один з розмірів в нанодіапазоні. [2]
- Нанотехнологія – сукупність методів та прийомів, які працюють як з окремими нанооб'єктами, так і з матеріалами та пристроями на їх основі, а також з процесами, що виникають в нанометровому діапазоні. [2]
- Наноматеріали – матеріали, які в своєму складі містять нанооб'єкти. Наноматеріали діляться на компактні матеріали і нанодисперсні. [3] До перших відносяться наноструктуровані матеріали, тобто ізотропні за своїм складом, повторюваними елементами структури яких є контактуючі між собою об'єкти нанометрових розмірів. [3] На відміну від компактних матеріалів, нанодисперсні складаються з однорідного середовища диспергування (вакуум, газ, рідина або тверде тіло) та нанорозмірних включень, розподілених в цьому середовищі і ізольованих один від одного. Відстань між нанооб'єктами в таких дисперсіях може змінюватися в досить широких межах від десятків нанометрів до часток нанометра. [2]

- Наночастинка – це квазі – нульмірний нанооб'єкт, у якого всі характерні лінійні розміри мають один порядок величини не більше ніж 100 нм. Наночастинки відрізняються за властивостями від частинок з більш великими розмірами, наприклад від так званих ультра – дисперсних порошків в яких розміри зерен від 0,5 мкм. і вище. Зазвичай сфероїдальна форма притаманна саме наночастинкам. За класифікацією наночастинки поділяються на нанокристаліти та «квантові точки». [3]
- Нанокристаліти – це такі наночастинки в яких чітко спостерігається впорядковане розташування атомів або іонів. [2]
- Квантові точки або як їх ще називають штучні атоми – це наночастинки, які мають виражену дискретність системи електронних рівнів енергії. [3]

На даний час унікальні фізичні властивості наночастинок інтенсивно вивчаються. [9] Особливе місце серед них займають магнітні властивості, в яких найбільш яскраво проявляються відмінності між масивним матеріалом і наноматеріалами. [3] Зокрема, показано, що намагніченість (в розрахунку на один атом) і магнітна анізотропія наночастинок можуть бути помітно більшими, ніж у масивного зразка, а відмінності в температурах Кюрі (T_C) або Нееля (T_N), тобто в температурах самовільного встановлення паралельної або антипаралельної орієнтації спінів, наночастинок і відповідних макроскопічних фаз досягають сотень градусів. [2] Крім того у магнітних наноматеріалів виявлений ряд незвичайних властивостей – гігантський магнітоопір, аномально великий магнітокалоричний ефект та ін. [2]

Магнітні властивості наночастинок визначаються багатьма чинниками, серед яких слід виділити хімічний склад, тип кристалічної решітки і ступінь її дефектності, розмір і форму частинок, морфологію (для структурно неоднорідних частинок), взаємодію частинок з матрицею, яка їх оточує і сусідніми частинками. [3] Змінюючи розміри, форму, склад і будова наночастинок, можна в певних межах керувати магнітними характеристиками

матеріалів на їх основі. Але контролювати всі ці чинники при синтезі приблизно однакових за розмірами і хімічним складом наночастинок вдається далеко не завжди, тому властивості однотипних наноматеріалів можуть сильно відрізнятись. [2]

Магнітні наночастинок широко поширені в природі і зустрічаються у багатьох біологічних об'єктів. [3] Магнітні наноматеріали використовуються в системах запису і зберігання інформації, в нових постійних магнітах, в системах магнітного охолодження, в якості магнітних сенсорів і т.д. Все це пояснює велику цікавість фахівців різного профілю до таких систем. [2]

Серед магнітних матеріалів, які знайшли широке технологічне застосування є феромагнетики. Однією з найбільш важливих характеристик феромагнетиків є коерцитивна сила (H_C) – величина напруженості магнітного поля H , яка відповідає точці на симетричній петлі гістерезиса феромагнетика $B(H)$, для якої $B = 0$. Тут B – індукція магнітного поля в феромагнітному зразку з нульовим чинником розмагнічення. [3] Крім H_C , в літературі зустрічається також і власна коерцитивна сила (H_{Ci}). Ця величина є напруженістю магнітного поля в точці $M = 0$ на симетричній петлі гістерезиса феромагнетика $M(H)$, де M – намагніченість феромагнітного зразка з нульовим чинником розмагнічення. Коерцитивна сила і власна коерцитивна сила, як правило, чисельно близькі, але це різні фізичні величини. [2] При розробці нових магнітних матеріалів часто прагнуть досягти максимальних значень H_C . Сучасні магнітні матеріали характеризуються значеннями $H_C = 2 - 3$ кЕ. [3]

За величиною коерцитивної сили феромагнетики діляться на магнітом'які ($H_C < 12.6$ Е) і магнітожорсткі ($H_C > 12.6$ Е). Магнетики з проміжними значеннями коерцитивної сили іноді відносять до напівтвердих. [2] Окрім розмірів наночастинок, з яких складаються феромагнетики вплив на магнітні властивості також залежить і від зовнішніх умов таких як температура, тиск, а

в деяких випадках і від локального оточення, тобто від середовища в яких знаходяться частинки: кристалічна або аморфна об'ємна матриця (для частинки), локальне кристалічне оточення (для окремого атома), підкладка (для плівки). [3]

Розглянувши загальні поняття та різницю між масивними матеріалами і наночастинками, необхідно зазначити, що в даному випадку розглядається застосування таких частинок саме в медицині як метод лікування онкологічних захворювань.

Отже, як вже раніше було згадано магнітна гіпертермія є один з найбезпечніших методів лікування ракових захворювань з локальною дією на саму пухлину не зачіпаючи здорові клітини та органи. [1] Ідея МГТ основана на тому, що ракові пухлини стають більш піддатливі до підвищених температур, а саме, при температурі 42 – 45 °C ракова пухлина значно краще реагує на дію хіміотерапії, відповідно можна застосовувати менші дози, що в свою чергу зменшить отруєння неушкоджених органів. [4] При подальшому підвищенні температури до 46-50 °C повністю руйнуються ракові клітини. [1]

Основним компонент МГТ є магнітна рідина, яка складається з водного розчину магнітних наночастинок. [6] Дана рідина зручна тим, що положення магнітних наночастинок можна контролювати змінним магнітним полем. [4] Та й саме магнетизм даних частинок обумовлює їх нагрівання. [1] А саме, при дії на них змінним магнітним полем високої частоти, вони починають нагріватися. [6]

Етап розігріву наночастинок є дуже важливим і залежать від частоти змінного магнітного поля, часу дії цього ж поля на частинки та від параметрів самих наночастинок. [1] Оскільки при перевищенні температур 46 – 50 °C не тільки ракові клітини почнуть вмирати, а й живі клітини зазнають непоправного ураження. [1] У випадку недосягання температур 42 – 45 °C

існує ризик, навпаки, швидшому розростанню пухлини. Відомо, що деякі злоякісні пухлини прогресують при 39 °С . [1]

Не менш важливою проблемою є рівномірний розподіл наночастинок в пухлині, оскільки від цього залежить рівномірне нагрівання. [6] При нерівномірному розподілі, температура в різних частинах пухлини буде різною, що приведе до неправильного контролю температури, а це в свою чергу може привести до підвищення температури в певній з частин пухлини вище 50 °С, та вразити здорові клітини. [1] В іншій області пухлини температура може не досягти мінімально необхідного рівня, що теж негативно вплине на лікування. [6] Тому магнітні наночастинки повинні відповідати жорстким критеріям, а саме, вони повинні не злипатися, для забезпечення рівномірного розподілу в пухлині та запобігти тромбоутворенню, вони повинні бути не токсичними, або покриті нетоксичним матеріалом для запобігання отруєнню організму в цілому, мати розміри менше 70 нм. для ефективного проникнення в клітини. [1]

Чим більша частота та амплітуда поля, тим ефективніше та швидше нагріваються магнітні наночастинки, але з медичних обґрунтувань накладаються певні обмеження. Частота повинна знаходитися в межах 10 мГц. – 50 кГц., а амплітуда не перевищувати 18 кА/м. [6] Окрім того, збільшення частоти приводить до зменшення глибини проникнення поля у тканини, що негативно впливає на взаємодію з магнітними наночастинками. [1]

Вперше метод МГТ запропонувала група американських вчених при керівництві Р. Гілхристом у 1957 році, яка проводила дослідження по нагріванню лімфатичних вузлів у собак оксидом заліза. [1]

На сьогоднішній день існує єдина у світі клініка в Німеччині MagForce, яка успішно застосовує метод МГТ, використовуючи оксид заліза розміром 15 нм. Але контроль за температурою здійснюється вживленням термометрів в окіл

пухлини, та своєчасним відключенням змінного магнітного поля, при перевищенні певної температури. [1]

МГТ має три важливі етапи: перший – введення магнітної рідини і її зосередження в області пухлини; другий – розігрів наночастинок у прикладеному змінному магнітному полі; третій – застосування хіміотерапії або радіотерапії при досягненні і підтриманні температури 42–45 °С, чи подальше нагрівання тканин до температур руйнування ракових клітин, 46–50 °С (термоабляція). [1] Таким чином, магнітні наночастинок відіграють роль індукторів тепла, котрі локально нагрівають оточуюче їх середовище (пухлину) до необхідної температури для забезпечення необхідного терапевтичного ефекту. [1] Режим розігріву магнітних наночастинок на другому етапі має важливе значення і залежить від параметрів як самих наночастинок, так і прикладеного змінного магнітного поля. [1] Параметрами змінного магнітного поля, які слід ретельно підбирати, є амплітуда (максимальна величина поля) та частота (швидкість зміни поля). [1] Від вказаних параметрів залежить швидкість нагрівання, а значить і час досягнення необхідної температури t . [1] При цьому критичне значення відіграє точний контроль співвідношення між температурою нагрівання пухлини T та часом t . [1] Чому співвідношення « $T-t$ » настільки важливе? Відповідь на це питання впливає з медичних обмежень на температури, до яких можна нагрівати тканини нашого організму. [1] Виявляється, коли T перевищує 50 °С або час впливу змінним полем більший, ніж певне критичне значення – так, ракові клітини загинуть, однак здорові клітини організму також зазнають ураження. [1] З іншого боку, якщо T нижча 42 °С або час впливу досить малий – не будуть досягнуті умови для ефективного терапевтичного впливу. [1] Більше того, в останньому випадку присутня завуальована небезпека – нагрівання ракових клітин до 39 °С, що навпаки стимулює їх швидке розмноження. Інша важлива проблема МГТ – це досягнення рівномірного нагрівання ракової пухлини, що прямо залежить від

того, наскільки однорідно розподілені наночастинки в ній. [1] У випадку неоднорідного розподілу пухлина буде нагріватися в одних областях більше, а в інших – менше, і тоді протягом одного і того ж часу t є суттєва небезпека перегріву або недогрів її окремих частин. [1] Коректний контроль співвідношення « $T-t$ » та досягнення однорідного розподілу наночастинок в області пухлини забезпечують ефективність МГТ та, що надзвичайно важливо, її безпечність для живих організмів. [1] Однак, існують також інші важливі характеристики, над оптимізацією яких і працюють сучасні науковці у області хімії, фізики, біології та медицини! По-перше, магнітні наночастинки мають відповідати жорстким критеріям, вони мають бути виготовленими з нетоксичного матеріалу або покриті таким матеріалом, вони повинні не злипатися для забезпечення однорідного розподілу в пухлині і запобігання тромбоутворенню, а також мати розміри менше 70 нм для ефективного проникнення в клітини, і, в той самий час, характеризуватися ефективним нагріванням у змінному магнітному полі. [1] По-друге, для ефективного нагрівання наночастинок, амплітуда і частота змінного магнітного поля мають бути якомога вищими. [1] З іншого боку, для безпечного впливу поля на живі тканини організму накладаються медичні обмеження на величини даних параметрів: так, частота повинна знаходитись в межах від 50 кГц до 10 МГц, а амплітуда не перевищувати 18 кА/м (це – приблизно в 500 разів більше за магнітне поле Землі, але менше за поля, створені побутовими магнітами). Окрім того, збільшення частоти приводить до зменшення глибини проникнення поля у тканини. [1]

Хоча на сьогодні вже отримані вражаючі результати по застосуванню МГТ для лікування раку, проте існує широке поле для якісно нового розвитку даної методики, а саме пошуку такого фактору впливу, за рахунок якого можна було б підтримувати необхідну температуру (наприклад, 42–45 °C) в області пухлини без зовнішнього втручання. [1]

Як відомо з фізики, магнітні матеріали у змінному магнітному полі ефективно нагріваються, коли знаходяться у магнітно впорядкованому стані (в такому стані перебувають, наприклад, побутові магніти). [6] Однак, вище певної критичної температури $T_{кр}$ вони втрачають магнітне впорядкування і, разом з тим, властивість до ефективного розігріву. [6] Таким чином, дана критична температура $T_{кр}$ може виконувати роль термостатичного перемикача, який вмикається, коли $T < T_{кр}$, і вимикається, коли $T > T_{кр}$. [4] Такий механізм дозволяє підтримувати постійною температуру в області пухлини необхідний час без зовнішнього контролю за температурою. [1] Методика МГТ на основі магнітних матеріалів, які «самі контролюють свою температуру», була названа самоконтрольованою. [6] Таким чином, основною задачею самоконтрольованої магнітної гіпертермії залишається знаходження магнітних матеріалів з $T_{кр} = 42\text{--}45\text{ }^{\circ}\text{C}$ або $46\text{--}50\text{ }^{\circ}\text{C}$, які б відповідали усім необхідним вимогам. [1]

Наночастинки магнетиту, які широко використовуються у клініці MagForce, мають дуже високу критичну температуру $T_{кр} \approx 585\text{ }^{\circ}\text{C}$, і не можуть бути використані у самоконтрольованій МГТ. [1] Магнітні наночастинки на основі класу матеріалів заміщених манганітів лантану з хімічною формулою $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ є одними з найкращих кандидатів для застосування у самоконтрольованій МГТ, оскільки їхню критичну температуру $T_{кр}$ можна легко вибрати у межах від 42 до $77\text{ }^{\circ}\text{C}$, підбираючи відповідний хімічний склад. [1] Вперше ідею використання наночастинок манганітів для реалізації самоконтрольованої МГТ було запропоновано у 2002 році, але дослідження в цьому напрямку активізувалися лише після публікації експериментальних результатів групи чеських та французьких вчених на чолі з Е. Поллертом у 2006 році. [6] На сьогодні ведеться активна наукова робота по вивченню та оптимізації властивостей цих матеріалів. [1]

1.2. Системи доставки лікарських засобів до біологічної мішені

Один з найбільш простих і ефективних способів доставки молекул ліків в організм людини, є трансдермальний (через шкіру). [3] Саме через свою простоту, поки не існує теоретичних заборон на доставку таким чином більшості з відомих біологічно активних сполук, незалежно від його молекулярної маси (розмірів) або фізико – хімічних властивостей. [3] Тим не менше, для описаних нижче нанопереносчиків, трансдермальний метод розглядається, як один з можливих способів транспорту нанооб'єктів. [2]

Вже давно відомі різні однокомпонентні і багатокомпонентні ліпосоми, що утворюються в розчинах ліпідів. [2] Інтерес для практичних цілей можуть представляти ліпосоми, розмірами не більше 20–50 нм, які і використовуються як засоби доставки лікарського засобу до біологічної мішені. [3] Крім того, сама природа завчасно підготувала великий набір нанопереносчиків, наприклад, вірусів. [2] Оброблені певним чином аденовіруси можуть бути ефективно використані для вакцинації через шкіру. [3] До штучних біогенних наночастинок, здатних до спрямованої доставки, крім ліпосом відносять також ліпідні нанотрубки, наночастинки і наноемульсії ліпідного походження, деякі циклічні пептиди, хітозан, наночастинки з нуклеїнових кислот. [3]

1.3. Особливості магнетизму наночастинок

Не буде перебільшенням сказати, що інтенсивне вивчення наночастинок як особливого класу об'єктів почалося саме з виявлення у них незвичайних магнітних властивостей. [3] У 1930 р. Френкель і Дорфман, використовуючи енергетичні міркування, показали, що частинки досить малого розміру повинні бути однодоменними. [2] У середині XX ст. теорія однодоменних часток стала активно розроблятися, а пов'язані з нею явища вивчатися експериментально. Ці дослідження виявили значне збільшення коерцитивної

сили ферромагнетика при переході від багато доменної до одно доменної структури, що важливо для створення постійних магнітів. [3]

Вважається, що значимі зміни основних фізичних характеристик компактного матеріалу наступають при зменшенні розмірів часток його до такого стану, коли відношення числа поверхневих атомів N_p до загального числа N атомів у частці наближається до 0.5 [10]. Запропоновано цікаве переформулювання цього критерію в застосуванні до магнітних наночастинок. Вважаючи, що в поверхневому шарі товщиною Δr («параметр дефектності») число обмінних зв'язків вдвічі менше[2], ніж в обсязі частки, і що температура Кюрі прямо пропорційна об'ємної щільності обмінних зв'язків. Виявляється, що «параметр дефектності» Δr залежить від радіуса частинки r . Зокрема, для магнетиту $\Delta r \rightarrow 0$ при $r \geq 20$ нм (радіус однодоменності для магнетиту складає ~ 70 нм). [2] При зменшенні радіусу частинки параметр Δr помітно зростає, і для $r = 2.5$ нм. він дорівнює 0.5 нм. [3] Звідси випливає, що чим менше розміри магнітних часток, тим на більшу ефективну глибину простягаються порушення їх регулярної структури. [2]

Ще однією чудовою властивістю наночастинок, що дозволив є суперпарамагнетизм. [3] Чим більше магнітний момент частинки, тим менше магнітне поле H_s , потрібне для спостереження явища насичення намагніченості. У грубому наближенні величину H_s (поле насичення) можна оцінити за формулою $\mu_{ef} H_s \approx k_B T$. де μ_{ef} – ефективний магнітний момент частинки. Явище насичення кривих намагніченості в невеликих полях ~ 1 кЕ отримало назву «суперпарамагнетизм», а матеріал, що виявляє такі властивості - «суперпарамагнетиком». [3]

Модель ідеального суперпарамагнетика була в основних рисах розробила до початку 1960-х років [36], але продовжує розвиватися і в даний час [37]. У простому варіанті цієї моделі розглядається система з N невзаємодіючих ідентичних частинок з магнітним моментом μ_{ef} . Оскільки

передбачається, що магнітний момент частинки великий, його взаємодію з магнітним полем H розраховується без врахування квантових ефектів. [2] У разі ізотропних часток рівноважна намагніченість системи M описується формулою Ланжевена $\langle M \rangle = N\mu_{ef} \left[\text{cth} \left(\frac{\mu_{ef}H}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{\mu_{ef}H} \right]$. При виведенні рівняння Ланжевена передбачалося, що поодинокі частинки магнітно ізотропні, тобто всі напрямки їх магнітних моментів енергетично еквівалентні, однак ця умова майже ніколи не виконується. [2] Якщо частинки магнітно анізотропні, розрахунок рівноважної намагніченості ускладнюється. За природою чинників, які породжують нееквівалентності напрямків магнітних моментів, розрізняють магнітокристалічну анізотропію; анізотропію форми; анізотропію, пов'язану з внутрішніми напруженнями та зовнішніми впливами; обмінну анізотропію та ін. [38].

Для наночастинок особливу роль відіграє поверхнева магнітна анізотропія. [3] На відміну від інших видів магнітної анізотропії поверхнева анізотропія пропорційна площі поверхні частинки S , а не її об'ємом V . Причиною появи поверхневої анізотропії є порушення симетрії локального оточення і зміну кристалічного поля, яке діє на магнітні іони, розташовані на поверхні. [2] Найпростішим видом магнітної анізотропії за властивостями симетрії є одновісна анізотропія [39]. У загальному випадку рівняння для енергії одновісної магнітної анізотропії записується у вигляді суми двох вкладів: $E(\theta) = (K_V V + K_S S) * \sin^2 \theta$, де K_V – константа об'ємної анізотропії, V – об'єм частинки, K_S – константа поверхневої анізотропії, θ - кут між напрямком вектора магнітного моменту m частинки і віссю анізотропії. [2]

При відсутності вкладу в анізотропію від поверхні, кутова залежність енергії частинки набуде вигляду $E(\theta) = K_V V \sin^2 \theta$. [3]

Якщо зовнішнє магнітне поле і поверхнева анізотропія відсутні, то мінімуму енергії частинки відповідає орієнтація магнітного моменту m уздовж осі анізотропії. [2] У цьому випадку два сусідніх мінімуму розділені

енергетичним бар'єром висотою $K_V V$. У зовнішньому магнітному полі H , доданому під кутом ψ до осі анізотропії, енергія частинки дорівнює $E(\theta) = K_V V \sin^2 \theta - M_S V H \cos(\theta - \psi)$. [2]

У загальному випадку при включенні зовнішнього магнітного поля для повороту магнітного моменту частинки в орієнтацію, що відповідає мінімуму енергії, потрібно подолати енергетичний бар'єр $\Delta E \approx K_V V$. Формула для характерного часу теплових флуктуацій магнітного моменту однодоменної частинки з одновісною анізотропією за умови $\frac{\Delta E}{k_B T} \geq 1$ була отримана Неелем та має вигляд $\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$. [3] Предекспоненціальний множник τ_0 залежить від багатьох параметрів – температури, намагніченості насичення, констант анізотропії, величини енергетичного бар'єру та ін. Однак для простоти його часто вважають постійною величиною. [2]

Формула Нееля визначає характерний час встановлення теплової рівноваги в системі невзаємодіючих однодоменних магнітних частинок. [3] При високих температурах $\frac{\Delta E}{k_B T} \ll 1$ час переходу системи у стан з мінімальною енергією стає малим порівняно з характерним часом вимірювань τ_B і система не повинна проявляти магнітного гістерезиса. [3] У разі $\frac{\Delta E}{k_B T} \gg 1$ для переходу системи в рівноважний стан може знадобитися дуже великий час. [3]

Якщо $\tau_B \gg \tau$, то система знаходиться в суперпарамагнітному стані і швидко досягає рівноважної намагніченості при зміні температури або зовнішнього поля. [2] В іншому випадку ($\tau_B \ll \tau$) при зміні зовнішнього магнітного поля система не встигає відрелаксувати до нового рівноважного стану за час τ_B і намагніченість не змінюється. Випадку $\tau_B = \tau$ у формулі Нееля відповідає температура блокування $T_b = \frac{k_V V}{25 k_B}$. [2]

Слід відзначити, що вище наведена формула задає температуру блокування для випадку нульового магнітного поля. Зі збільшенням зовнішнього магнітного поля температура блокування зменшується згідно з законом $T_b(H) = T_b(0) \left(1 - \frac{H}{H_C}\right)^k$, де $k=2$ для малих полів [40] та $k=2/3$ для великих полів: $H_C = \frac{2K}{M_S}$. [41]

При дослідженні магнітних властивостей зразків, що містять наночастинки, як правило, вимірюють криву намагніченості аж до досягнення намагніченості насичення [42]. Для визначення температурної залежності магнітного моменту m проводять два типи вимірювань - охолодження в нульовому магнітному полі (ZFC) і охолодження в ненульовому полі (FC). У методиці ZFC зразок охолоджують (зазвичай до температури рідкого гелію) під час відсутності магнітного поля, а потім вмикають слабе вимірювальне поле (1 - 100 E) і починають повільно збільшувати температуру, реєструючи значення магнітного моменту m_{ZFC} . [2] Методика FC відрізняється від ZFC тільки тим, що зразок охолоджують в ненульовому магнітному полі. [2] Для магнітних наночастинок криві $m_{FC}(T)$ і $m_{ZFC}(T)$ зазвичай збігаються при досить високих температурах, але починають відрізнятися нижче певної температури T_H (температура незворотності). [2] При цьому крива $m_{ZFC}(T)$ має максимум при деякій температурі T_{max} , а крива $m_{FC}(T)$, як правило, монотонно зростає аж до самих низьких температур. [3] Часто додатково вимірюють залежність намагніченості від прикладеного поля при різних температурах [2].

Останнім часом робляться спроби дослідити вплив внутрішньої будови (мікроструктури) наночастинок на магнітні характеристики реальних наноматеріалів. [2] Найбільший успіх досягнутий при використанні чисельних розрахунків у рамках теорії мікромагнетизму. [3] Навіть якщо наночастинки мають бездефектну кристалічну структуру, різне локальне оточення атомів на

границі частинки і всередині неї призводить до неоднорідної намагніченості у частинці і до спотворення ідеальної колінеарності магнітної структури. Розрахунки показують, що при кінцевій температурі намагніченість зменшується у напрямку з центру частинки до її межі, при цьому магнітний момент кожного окремого поверхневого атома може бути більше, ніж у атомів в обсязі. [3] Зменшення намагніченості на поверхні частинки у порівнянні з об'ємом обумовлена зниженою енергією поверхневих спінів – хвильових збуджень [37], іншими словами, більш вираженою дією теплових флуктуації на поверхні. Збільшення магнітного моменту поверхневих атомів можна пояснити в рамках зонної теорії зменшенням координаційного числа, і, як наслідок, звуженням відповідної енергетичної зони і збільшенням щільності станів. [2] Цим же, мабуть, пояснюються дуже рідкісні приклади появи магнітного порядку в наночастинках металів, об'ємні аналоги яких немагнітні.

Важливу інформацію про магнітні властивості наночастинок і матеріалів на їх основі можуть дати вимірювання повільних релаксаційних процесів [37]. У самому простому випадку для системи однакових магнітних наночастинок при зміні магнітного поля (наприклад, при його швидкому вимиканні) рівноважна намагніченість описується рівнянням $M(t) = M_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$, де час релаксації τ визначається за формулою Нееля. [3]

Розділ 2

Методика дослідження та отримання магнітних наночастинок

На даний час розроблений ряд загальних методів синтезу наночастинок [17]. Більшість з них можна використовувати і для отримання магнітних наночастинок. [2] Можна виділити кілька основні підходи до формування наночастинок:

- Одержання з макроскопічних матеріалів шляхом диспергування компактного матеріалу; [3]
- хімічний синтез, тобто спрямована зміна складу речовин із зупинкою (тим чи іншим методом) росту нової фази на стадії нанорозмірів; [3]
- перетворення наночастинок зі зміною складу. [3]

Останній шлях поки мало поширений і представлений лише кількома прикладами. [2] Суттєвою особливістю синтезу є отримання частинок заданого розміру і форми (у будь – якому випадку розкид за розмірами має бути невеликим 5 – 10 % і піддаватися контролю). [3] Контроль форми і можливість синтезу анізотропних магнітних структур особливо важливі. [3] Щоб виключити (або суттєво зменшити) взаємодії між частинками, у багатьох випадках магнітні наночастинки необхідно ізолювати один від одної шляхом їх іммобілізації на поверхні носіїв або в об'ємі стабілізуючої інертної матриці.[2] При цьому важливо мати можливість регулювати відстані між частинками в матриці. [2] Нарешті, практична методика синтезу повинна бути відносно проста, недорога і давати відтворювані результати. [3]

При розробці магнітних матеріалів часто виникає необхідність отримання наночастинок складного хімічного складу – різноманітних феритів, складних сплавів NdFeB , SmCo_5 та інші. [3] У цих випадках набір методів синтезу значно звужується. Наприклад, при термічному випаровуванні з'єднань зі

складним елементним складом в паровій фазі часто відбувається порушення стехіометрії, що призводить до утворення інших речовин, а при синтезі з атомних пучків не вдається досягти гомогенного розподілу елементів на підкладці. [3] При механохімічних методах диспергування порошків також порушується (іноді дуже суттєво) їх фазовий склад: зокрема, у феритів не зберігається киснева стехіометрія. [2] Нарешті, при отриманні цільової фази з гетероелементних попередників виникають складнощі з синтезом останніх. Так, наприклад, летючі з'єднання, в яких атом Sm був би пов'язаний з п'ятьма атомами Co, невідомі. [2] Максимальне хімічно досяжне співвідношення елементів у $\text{Sm}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$ становить 1:3. Ще важче запропонувати формулу летючого стехіометричного попередника для синтезу наночастинок складу NdFeB. [3]

Відомо, що фізичні характеристики наночастинок істотно залежать від їх розмірів. [3] На жаль, більшість з відомих на сьогодні методів синтезу дозволяють отримувати наночастинки з досить широким розподілом за розмірами (дисперсія $\sigma > 10\%$). [3] Ретельний контроль таких параметрів реакції, як час, температура, швидкість перемішування, концентрації реагентів і стабілізуючих добавок, не завжди дозволяє звужити цей розподіл до потрібного інтервалу. [2] Тому поряд з розробкою методів синтезу наночастинок з вузьким розподілом за розмірами, удосконалюються прийоми поділу отриманих наночастинок на досить монодисперсні фракції. [2] Для цих цілей використовують контрольоване осадження з розчину частинок, стабілізованих поверхнево – активними речовинами (ПАР), з наступним центрифугуванням (першою осідає найбільш велика фракція). [3] Після декантації осад можна заново перевести в розчин, а потім повторно піддати осадженню і центрифугуванню. [2] Процес повторюють до отримання фракцій наночастинок із заданими розмірами і дисперсіями. [2] Методи одержання наночастинок не можна відокремити від методів їх стабілізації. Для частинок з розмірами 1 – 10 нм. досить важко підібрати дійсно інертне

середовище через їх високу поверхневу енергію [10], тому що на поверхні кожної наночастинки завжди є продукти її хімічної модифікації, які суттєво впливають на властивості наноматеріалу. [3] Це особливо важливо у випадку магнітних наночастинок, модифікований поверхневий шар, яких може мати зовсім інші магнітні характеристики, ніж ядро частинки. [3] Тим не менш загальні методи отримання наночастинок, не пов'язані безпосередньо з їх стабілізацією, і методи, де одночасно з утворенням наночастинок відбувається їх стабілізація (в матрицях, капсулювання та інші), в даній роботі не розглядаються. Методи генерування магнітних наночастинок у газовій або твердій фазі з застосуванням високоенергетичних впливів на матеріал прийнято називати фізичними, тоді як синтез наночастинок, який нерідко проводиться в розчинах при помірних температурах, відносять до хімічних методів. [2] В останні роки найбільш інтенсивно розвивалися саме хімічні методи отримання магнітних наночастинок, але не можна передчасно стверджувати, що фізичні методи повністю втратили своє значення. [3]

2.1. Фізичні методи отримання магнітних наночастинок

Першим розглянемо конденсаційний метод (синтез наночастинок з перенасичених парів металів). В основі даного методу лежить класична теорія нуклеації, в якій кластери нової фази описуються моделлю сферичної рідкої краплі. [2]

Для отримання наночастинок використовують різні способи випаровування металу: лазерне випаровування, термічне випаровування, випаровування в плазмі, випаровування під дією сонячного випромінювання, а також кріогенний спосіб. [13] В кожному з даних методів застосовуються різні варіанти установок. [12] За допомогою вищенаведених методів можна вивчати не тільки фізико – хімічні характеристики наночастинок в газовій фазі до осадження парів металу на підкладку, а й властивості порошків та плівок, отриманих в результаті осадження. [3]

Застосування кріогенного методу дозволяє отримати хімічно дуже чисті наночастинки однорідні за хімічним складом та будовою. [2] Такі частинки не мають пор та інших морфологічних неоднорідностей. Конденсація атомів металу проходить при низьких температурах в кріогенній матриці в середовищі рідкого інертного газу. [3]

Принцип методу термічного випаровування полягає в нагріванні металу у вольфрамовому човнику в потоці аргону або гелію. [13] Атоми металу зіштовхуються з атомами інертного газу та втрачають кінетичну енергію, об'єднуються в кластери та конденсуються у вигляді нанодисперсного порошку на охолоджувану підкладку. [2] Варіюючи параметрами, такими як швидкість випаровування, температура підкладки, тиск газу та його склад можна контролювати розміри наночастинок від 3 – 100 нм. [2] Перед тим як дістати зразок його спочатку пасивують пропусканням інертного газу протягом кількох хвилин. [3] Даним методом були отримані гетерометалеві наночастинки розміром близько 30 нм. Складу Fe – Ni, Fe – Mn, Fe – Pt. На прикладі Fe – Cr було показано, що при вмісті атомів Cr 47.7 відсотків в наночастинках переважає метастабільна сігма фаза з тетрагональною решіткою, що фіксується на діаграмі стану сплаву Fe – Cr в інтервалі температур 440 – 830 °C [11]. Метод отримання наночастинок розпиленням парів металів або сплавів способом термічного або лазерного випаровування дозволяє отримати граміві кількості порошків. [3]

Не можливо не згадати Метод LECBD (Low Energy Cluster Beam Deposition), який полягає в осадженні на підкладку незаряджених частинок з низькою кінетичною енергією. [14] В цьому випадку частинки не розпадаються при потраплянні на підкладку та можуть потрапляти в матриці різних типів, які формуються одночасно шляхом випаровування їх компонент з іншого місця. [3] Розміри таких наночастинок контролюються в газовій фазі до осадження на підкладку. [2]

2.1.2 Методи нанодиспергування компактного матеріалу

Одним із варіантів застосування даного методу є механічне подрібнення компактного матеріалу у млинах різної конструкції. Але існує певна межа подрібнення твердих тіл, що не завжди дає змогу отримати нанорозмірні частинки з малою дисперсією. [2] Існує й інша проблема, високі енергетичні навантаження на матеріал, що подрібнюється, приводить до інтенсивної взаємодії наночастинок із середовищем диспергування. [15]

Іншим же варіантом і, мабуть, найбільш ефективним може бути диспергування електроерозією. [3] У цьому випадку процес розпилення протікає всередині діелектричної рідини, продукти перетворення якої покривають поверхню утворених наночастинок. [3] Розміри наночастинок залежать від типу метала, середовища диспергування та від умов процесу. Діаметр, отриманих, наночастинок даним методом лежить в інтервалі 2.5 – 20 нм., але окремі частинки можуть мати розміри 100 нм. [16] Існує припущення, що малі наночастинки утворюються при загартовуванні парів металу, а великі з розплавлених крапель. [2]

Для синтезу великих кількостей наночастинок з вузькою дисперсією та розмірами 1 – 2 нм. застосовують електрохімічне генерування. [18] Для отримання частинок кобальту використовували саме цей метод зі стандартною електрохімічною коміркою. [3] В даному випадку в комірці містився розчин галогеніда тетраалкіламмонія в спирті. При проходженні струму кобальтовий анод розчинявся та утворювалися наночастинки Co у при електродному шарі катода. [2] Середній розмір частинок обернено пропорційний щільності струму. Колоїдний розчин наночастинок, який виникає в процесі електролізу, може зберігатися під аргоном протягом кількох місяців. Випаровування розчинника приводить до утворення кристалів, з яких в подальшому досить легко приготувати колоїдну суспензію. [2] Електрохімічним методом були

отримані наночастинки γ – Fe_2O_3 (3 – 8 нм.), стабільні в органічних розчинниках за рахунок адсорбції катіонних ПАВ. [19]

2.2. Хімічні методи синтезу магнітних наночастинок

В якості вихідних речовин для синтезу магнітних наночастинок використовують різноманітні металовмісні з'єднання (МВЗ): карбоніли металів, металоорганічні з'єднання, солі карбонових кислот та інші. [3] Найчастіше розпад прекурсора відбувається при нагріванні або ультрафіолетовому опроміненні, проте розроблені і інші способи дії на МВЗ, що призводять до отримання наночастинок. [3]

Термораспада металовмісних сполук був детально вивчений у зв'язку зі створенням наукових основ методу MOCVD (Metal Organic Chemical Vapour Deposition), котрий з успіхом використовується для отримання наночастинок. [2] Для одностадійного синтезу нанодисперсних оксидів Fe методом CVD як МВЗ було запропоновано використовувати $[\text{Fe}(\text{OBu}^t)_3]_2$. [20] При проведенні реакції в рідких середовищах в присутності ПАР або полімерів вдається стабілізувати аморфні наночастинки діаметром до 10 нм. [2] Розглянемо цікавий приклад двухстадійного термолізу. [3] Спочатку при 100 °C з $\text{Fe}(\text{CO}_5)$ і олеїнової кислоти отримують залізо – олеатний комплекс, який при 300 °C розпадається з утворенням первинних «розпушених» наночастинок (4 – 11 нм). Останні після прогріву при 500 °C перетворюються, за даними РФА, в кристалічні наночастинки α – Fe. [3] Для тих же цілей можна застосовувати лазерний фотоліз летючих МВЗ (найчастіше карбонітів металів). [21]

2.2.1. Розкладання металовмісних з'єднань під дією ультразвуку

У даному методі в якості металовмісних з'єднань зазвичай використовують карбоніли металів або їх похідні, хоча й відомі випадки успішного застосування й інших металоорганічних з'єднань. [3] Так, для синтезу наночастинок Co використовували розкладання розчину $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в толуолі під дією ультразвуку. [22] Щоб зберегти монодисперсність і перешкодити агрегації частинок, в розчин додавали натрієву сіль біс – (2 – етилгексил) сульфоянтарної кислоти. [3] «Аморфні» кобальтовмісні наночастинок були отримані також дією ультразвуку на розчин $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ за участі олеїнової кислоти. [2]

Для синтезу Fe – вмісних магнітних наночастинок, як правило, використовують $\text{Fe}(\text{CO})_5$. [23] Ультразвукове розкладання пентакарбоксила заліза в середовищі полівінілпіролідона дало змогу отримати наночастинок $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$, що мають аморфну структуру. [3] Їх розмір визначався природою та концентрацією ПАР, присутніх у розчині. [24] Експериментально показано, що дія ультразвуку на лабільні МВЗ є зручним способом приготування наночастинок в м'яких умовах, що важливо для отримання метастабільних агрегатів. Але методів, що дозволяють точно регулювати їх розміри, поки що не існує. [3]

2.2.2. Відновлення металовмісних з'єднань

Для синтезу магнітних металевих наночастинок із солей відповідних металів застосовують сильні відновлювачі: дисперсії лужних металів в ефірах або вуглеводнях, комплекси лужних металів з органічними акцепторами електронів (такими як нафталін), а також NaBH_4 та інші комплексні гідриди. [3] При використанні NaBH_4 у водних розчинах при кімнатній температурі були отримані як гомо – (Fe, Co, Ni), так і гетеро металеві (Fe – Co, Fe – Cu, Co

– Cu) наночастинки у вигляді аморфних порошків, що містять значні кількості бору. [3] При відновленні CoCl_2 гідридом LiBEt_3H в присутності різних триалкілфосфінів утворюються наночастинки чистої ϵ – фази кобальту з розмірами 2 – 11 нм. [25] (в залежності від довжини ланцюга алкільних груп у триалкілфосфіні, який використовувався в даному випадку).

В якості відновників нерідко використовують висококиплячі спирти. Так, при відновленні ацетату кобальту додекан – 1,2 – діол при 250 °C в олеїновій кислоті в присутності триоктилфосфіна утворюються частинки металу розміром 3 – 8 нм. [26] Аналогічно були отримані нікель вмісні наночастинки. [2] Ще одним способом синтезу може служити радіаційно хімічне відновлення іонів металів у водних розчинах. [3] Зокрема, при гамма опроміненні розчинів перхлоратом Co^{2+} і Ni^{2+} у присутності формиат натрію і стабілізатора (ПАР) утворюються сферичні наночастинки (2 – 4 нм.) цих металів з вузьким розподілом за розмірами. [27]

2.2.3. Синтез в обернених міцелах

В останні роки інтенсивно розвивається і широко використовується метод синтезу наночастинок в нанорозмірних «реакторах», тому що він дозволяє в певних межах регулювати розміри «нанореакторів», в яких протікає синтез. До таких нанореакторів належать, зокрема, міцели. [3] Обернені міцели являють собою дрібні краплі води, стабілізовані в гідрофобній рідкій фазі за рахунок утворення моношару ПАР на їх поверхні. Завдяки чіткому дозуванню кількості МВЗ у кожній міцелі (оскільки утворення наночастинок відбувається без підведення додаткової речовини ззовні), можна не тільки регулювати склад і середині розміри часток, але й отримувати монодисперсні зразки з досить вузьким розподілом частинок за розмірами. [3] Так, наночастинки Co були синтезовані змішуванням двох колоїдних розчинів, що мають однаковий діаметр зворотних міцел (3 нм.), один з яких містив CoCl_2 , а другий -тетрагідроборат натрію в тій же концентрації. [28] Магнітні

наночастинки із середнім діаметром 5.8 нм. і полідисперсністю 11 % були отримані в гексані у вигляді колоїдної дисперсії, стійкої до агрегації і окислення протягом тижня. [2]

2.2.4. Золь – Гель метод

Золь – гель – метод широко застосовується у ряді технологій [29]. У нанотехнології він зазвичай використовується для одержання оксидів металів, але може бути застосований і для синтезу нанорозмірних металів та «сплавних» біметалевих і гетероеlementних частинок. [3] Так, відновлення іонів Ni^{2+} та Fe^{2+} , впроваджених у силікагель у співвідношенні 3:1, воднем при 733 – 923 K призводить до утворення всередині матриці SiO_2 наночастинок (4 – 19 нм.) складу Ni_3Fe . [30]

2.2.5. Синтез магнітних наночастинок на межі розподілу газової і рідкої фаз

Наночастинки можуть бути синтезовані і при відсутності твердотільних підкладок або матриць в результаті окисно – відновних реакцій на межі розділу двох фаз, одна з яких містить з'єднання металу (попередник), а інша – відновник. [3] Вперше цей метод був реалізований ще Фарадеєм в 1857 р. при отриманні стабільного колоїдного розчину наночастинок золота [31]. Синтез наночастинок здійснювали в ленгмюрівському наношарі амфіфільних молекул, який виключає молекули попередника, на межі розділу фаз газ – рідина. Розкладання з'єднань металу в такому монослої ініціює виникнення активних інтермедіатів, їх нуклеація та подальше двовимірне зростання наночастинок на поверхні рідини. [3] При цьому молекули ПАР монослоєм можуть взаємодіяти з наночастинками, які утворилися і впливати на процеси їх росту, тим самим відкриваючи можливості для ефективного регулювання розміру і морфології отримуваних структур. [2] На зростання і самоорганізацію наночастинок можна також впливати, змінюючи хімічний

склад рідкої або газоподібної фаз, вводячи сполуки, які взаємодіють з наночастинками на поверхні рідини, варіюючи температуру, діючи на моношар електричними і магнітними полями або різними видами випромінювання (у тому числі світлом). [3]

Процеси двовимірної дифузії та росту наночастинок залежать від стану термодинамічної рівноваги ленгмюрівського моношару. [3] Останній може перебувати в стані так званого двовимірного газу, двовимірної рідини або конденсованої двовимірної фази (при достатньому зближенні молекул). [3] Коли моношар переходить в конденсований стан, дифузійно-контролюючі процеси припиняються і стан системи фіксується. [2] Це дозволяє зупиняти процеси росту і організації наночастинок на потрібній стадії, після чого можна переносити моношар з утвореними наночастинками та наноструктурами на твердотільні підкладки і досліджувати отримані планарні наноструктури різними методами. [2]

Розкладання молекул попередника на межі розділу фаз може протікати під дією електромагнітного випромінювання (зокрема, світла). [2] Так, фотохімічні розкладання пентакарбоніла заліза в ленгмюрівському моношарі при контакті з повітрям призводить до утворення наночастинок та наноструктур оксидів заліза, переважно $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ [32]. Зовнішнє магнітне поле істотно впливає на форму утворення анізотропних магнітних наночастинок, при цьому їх форма і орієнтація залежать від орієнтації прикладеного поля щодо границі розділу фаз. [33]

Магнітні властивості багатошарових плівок Ленгмюра – Блоджетт, що містять наночастинки, досліджувалися за допомогою методу ЕПР [33], який дозволив виявити сигнали феромагнітного резонансу і супер парамагнетизму. Методами скануючої тунельної мікроскопії (СТМ), атомно – силової мікроскопії (АСМ) і просвічуючої (тунельної) електронної мікроскопії (ПЕМ (ТЕМ)) встановлено, що в процесі росту наночастинок їх розмір і форма

можуть істотно змінюватися від дископодібної до орієнтованої витягнутої під дією зовнішнього магнітного поля, спрямованого паралельно площині моношару [32]. При прикладанні магнітного поля перпендикулярно площині моношару наночастинки набували анізотропну форму, симетричну відносно осі, що проходить через центр наночастинки перпендикулярно міжфазної поверхні. [3]

Якщо енергія магнітної диполь – дипольної взаємодії наночастинок перевищує енергію теплового (броунівського) руху $k_B T$ (k_B – константа Больцмана), то магнітні частинки можуть об'єднуватися в ланцюгові структури. [2] Утворення ланцюгових агрегатів магнітних частинок характерно, зокрема, для магнітних рідин [33]. Високоорганізовані ламеллярні молекулярні структури, одержувані методом Ленгмюра – Блоджетт використовувалися як впорядковані матриці в синтезі різних наночастинок, у тому числі напівпровідникових частинок, легованих магнітними іонами металів (DMS) [34]. Так, частинки CdS (3 нм.), леговані іонами Mn^{2+} , були отримані дією H_2S на плівку Ленгмюра – Блоджетт, що складається з суміші кадмієвої і марганцевої солей арахідинової кислоти. Методом Ленгмюра – Блоджетт в результаті формування стабільних моношарів стеарата заліза на поверхні водної фази були отримані також багатошарові впорядковані структури [35].

Розділ 3

Експериментальна частина

Як вже раніше було згадано магнітні наночастинки мають властивість нагріватися до високих температур під дією на них змінним магнітним полем. Швидкість нагрівання магнітних наночастинок залежить як від властивостей самих частинок так і від параметрів прикладеного змінного магнітного поля, тобто частоти та амплітуди. [1] Тому було розроблено та побудована кілька варіантів макетних установок.

У магнітній гіпертермії використовуються електромагнітні поля з частотою 100 – 400 кГц. Поля з такими частотами є безпечними для живих організмів і глибоко проникають в них. Експериментальна частина даної роботи була орієнтована на поля з частотою 2,5 МГц, виходячи із наступних міркувань. По-перше, підвищення частоти приводить до збільшення ефективності нагріву наночастинок (ефективність нагріву пропорційна частоті) і розширення можливостей щодо з'ясування механізмів нагріву наночастинок, оскільки наночастинки можуть бути одно- або багатодоменими, перебувати в суперпарамагнітному або блокованому стані. У всіх цих випадках механізми перемагнічування і нагріву можуть бути різними. По-друге, поля з такими частотами (~2,5 МГц) можна використовувати в магнітній гіпертермії для лікування поверхневих захворювань (наприклад, рак шкіри).

Схема одного з варіантів макетної установки для дослідження магнітних наночастинок зображена на рисунку 1. Тут основним компонентом є соленоїд, який і створює електромагнітне поле навколо себе.

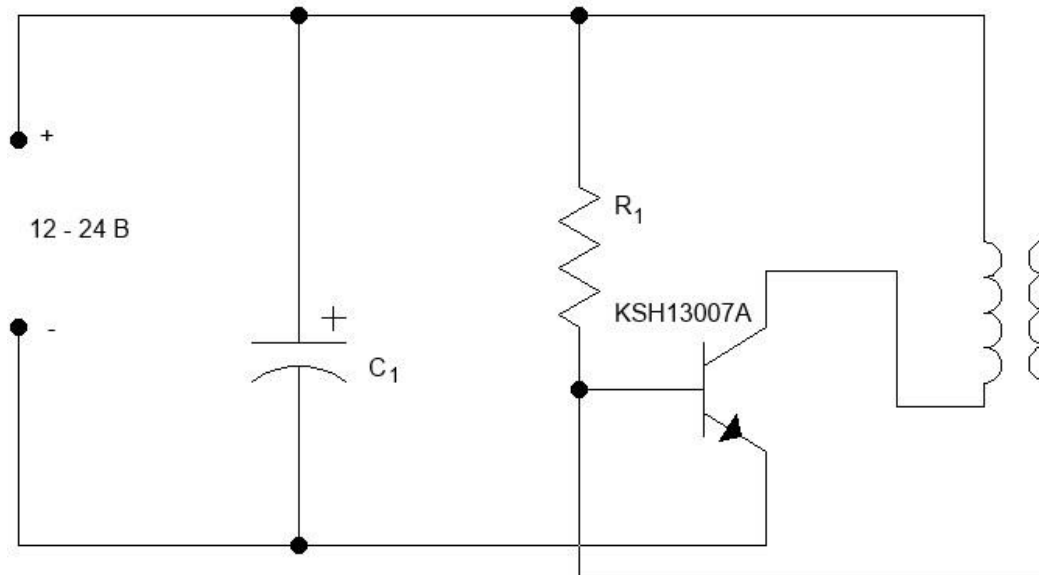


Рис.1. Схема спрощеної макетної установки

Принцип роботи даного макету оснований на електромагнітній взаємодії первинної та вторинної котушки, а саме на електромагнітній індукції. Дана схема побудована на біполярному KSH13007A транзисторі $n - p - n$ типу за принципом блокінг генератора в режимі автогенератора. [5] В момент вмикання, транзистор відпирається струмом, що протікає крізь резистор бази R_1 , відповідно в первинній котушці теж починає протікати струм, в результаті виникає ЕРС у вторинній котушці, що в свою чергу збільшує струм на базі транзистора від чого він відкривається сильніше, струм колектора відповідно збільшується – транзистор відпирається повністю. Подальшим запиранням та відпиранням транзистора керує соленоїд. На відміну від блокінг генератора, де частота роботи автогенератора регулюється параметрами резистора та конденсатора в колі база – емітер, в даній макетній установці частота залежить від фізичних параметрів вторинної котушки, а саме довжини дроту.

Як вже раніше було згадано, соленоїд є головною частиною і, мабуть, найбільш цікавою в схемі, адже саме навколо нього створюється змінне електромагнітне поле, яке й потрібне для дослідження магнітних наночастинок.

Отже, даний макет будувався під робочу частоту 2,5 МГц. В першу чергу необхідно розрахувати, яка довжину дроту в метрах потрібна для намотування котушки під задану частоту. Як вже відомо довжина електромагнітної хвилі прямопропорційна швидкості світла у вакуумі та оберненопропорційна частоті $\lambda = \frac{c}{f}$. Підставивши числові значення в формулу, отримуємо : $\lambda = \frac{3 \cdot 10^8}{2,5 \cdot 10^6} = 120$ м. Також необхідно зазначити, що взявши дріт величиною рівною повній довжині хвилі не можливо отримати стоячої хвилі. Тому, щоб досягти накладання прямих та відбитих хвиль соленоїд має працювати на $\frac{1}{4}$ довжини хвилі $\frac{\lambda}{4} = \frac{120}{4} = 30$ м. Тобто для частоти 2,5 МГц. що відповідає довжині хвилі 120 м. потрібно взяти дріт 30 м. За таких умов хвиля відбиватиметься від кінця дроту на $\frac{1}{4}$ своєї довжини.

Основою для намотування котушки став ПВХ циліндр діаметром 50 мм., оскільки даний матеріал чудово підходить за своїми діелектричними властивостями, а завдяки циліндричній формі всередину можна помістити досліджуваний зразок. В першу чергу відштовхуючись від довжини дроту необхідно визначити кількість витків та довжину намотки на циліндр. Один виток намотаний на циліндр складає 0,155 м., відповідно кількість витків для дроту довжиною 30 м. становить : $n = \frac{30}{0,155} = 194$ витка. Далі необхідно визначити довжину намотки, щоб правильно вибрати циліндр для соленоїда. Оскільки діаметр дроту складає 0,04 см., а кількість витків становить 194, то довжину намотки можна визначити за формулою : $D = \frac{l}{n} \Leftrightarrow l = D * n = 0,04 * 194 \approx 8$ см., де D – діаметр дроту, l – довжина намотки, n – кількість витків.

Реальний виготовлений соленоїд дещо відрізняється від вище наведених теоретичних розрахунків. Щоб досягти частоти 2,5 МГц було збільшено кількість витків до 362. При цьому довжина намотки збільшилася до $l \approx 15$ см., а довжина дроту становить 56 м.

Для визначення інших параметрів даного соленоїда була застосована схема зображена на рисунку 2. Тут R – потенціометр, L – досліджуваний соленоїд, V та A, відповідно вольтметр та амперметр.

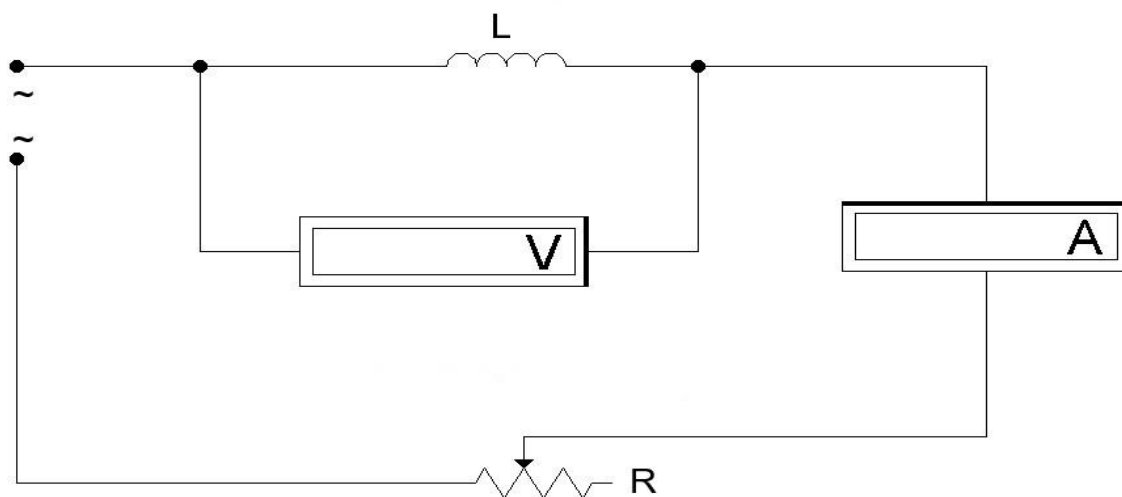


Рис.2. Схема для дослідження котушок індуктивності

За допомогою даної схеми фіксувався струм, який в подальшому знадобиться для розрахунку як магнітної індукції так і для визначення енергії магнітного поля.

Отже, на схему на рисунку 2. Було підведено джерело змінного струму частотою 50 – 60 Гц. При входній напрузі $U = 8.5$ В. струм соленоїда становить $I = 0.5$ А. При входній напрузі $U = 10.5$ В., струм становить $I = 0.7$ А. Визначивши струм можна розрахувати магнітну індукцію соленоїда за формулою $B = \mu_0 n I$, де $\mu_0 = 4\pi * 10^{-7} \frac{\text{Гн}}{\text{м}} = 1,256 * 10^{-6} \frac{\text{Гн}}{\text{м}} \left(\frac{\text{Тл} * \text{м}}{\text{А}} \right)$ – магнітна проникність вакууму, n – кількість витків, I – струм соленоїда. $B = 1.256 * 10^{-6} * 0.54 * 362 = 0.000245 = 2.45 * 10^{-4}$ Тл. Для визначення енергії магнітного поля необхідно знайти індуктивність. Індуктивність досліджуваної котушки можна визначити за емпіричною формулою : $L = 0.001 * \frac{d^2 * n^2}{l + 0.44}$, де d – діаметр соленоїда в міліметрах (в даному випадку d становить 50 мм.), n – кількість витків, l – довжина котушки в міліметрах (в даному випадку 150 мм.)

$$L = 0.001 * \frac{2500 * 131044}{150 + 0,44} = 2177.6 \text{ мкГн. Відповідно енергія магнітного поля становить: } E = \frac{1}{2} LI^2 = \frac{2177.6 * 0.3}{2} = 317.5 \text{ мкДж.}$$

Аналогічні розрахунки були проведені і при вхідній напрузі 10,5 В. Струм на соленоїді становив 0.7 А. відповідно магнітна індукція та енергія поля становлять $B = 1.256 * 10^{-6} * 0.7 * 362 = 0.00032 = 3.2 * 10^{-4} \text{ Тл. } E = \frac{2177.6 * 0.49}{2} = 533.5 \text{ мкДж.}$

Проаналізувавши осцилограми (рис.3), отримані при дослідженні макетної установки можна сказати, що соленоїд випромінює електромагнітні хвилі з частотою 2,5 МГц. Тобто з осцилограми видно, що відстань між піками сигналу складає 2 ділення, а горизонтальна розгортка осцилографа (тривалість t/д) встановлена на позначку 0,2 мкс.= $0,2 * 10^{-6} \text{ с.}$ при цьому період коливань буде рівним тривалості помноженій на відстань між піками сигналу: $T = 0.2 * 10^6 * 2 = 4 * 10^{-7} \text{ с.,}$ відповідно частота буде рівною $F = \frac{1}{T} = \frac{1}{4 * 10^{-7}} = 2.5 \text{ МГц.}$

Також дивлячись на амплітуду сигналу, можна припустити, що напруга на соленоїді значно перевищує вхідну напругу в обох випадках, а саме при вхідній постійній напрузі 12 В. амплітуда на першій осцилограмі складає 40 В. на другій осцилограмі близько 20 В. Різниця між двома випадками лише в тому, що перша осцилограма (рис.3.а) демонструє амплітуду в середині соленоїда, а друга (рис. 3.б) – зовні. З чого можна також припустити, що поле в середині соленоїда значно більше ніж зовні.

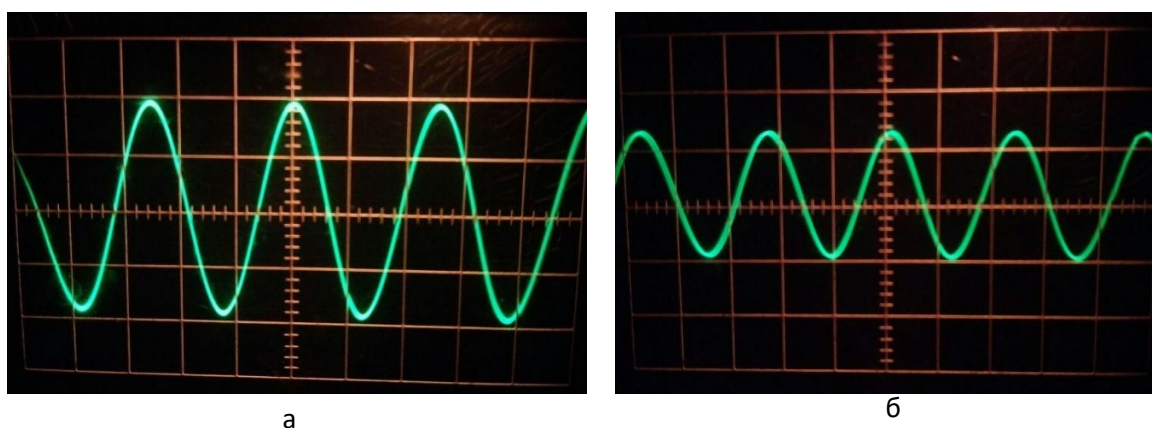


Рис.3. Амплітуда та частота сигналу а) в середині соленоїда б) навколо соленоїда при входній напрузі 12 В. 10 В/д ; 0,2 мкс.

На рисунку 4 зображені осцилограми при входній напрузі на макетну схему 24 В. Тут амплітуда в середині соленоїда становить близько 60 В. Зовні амплітуда становить близько 36 В.

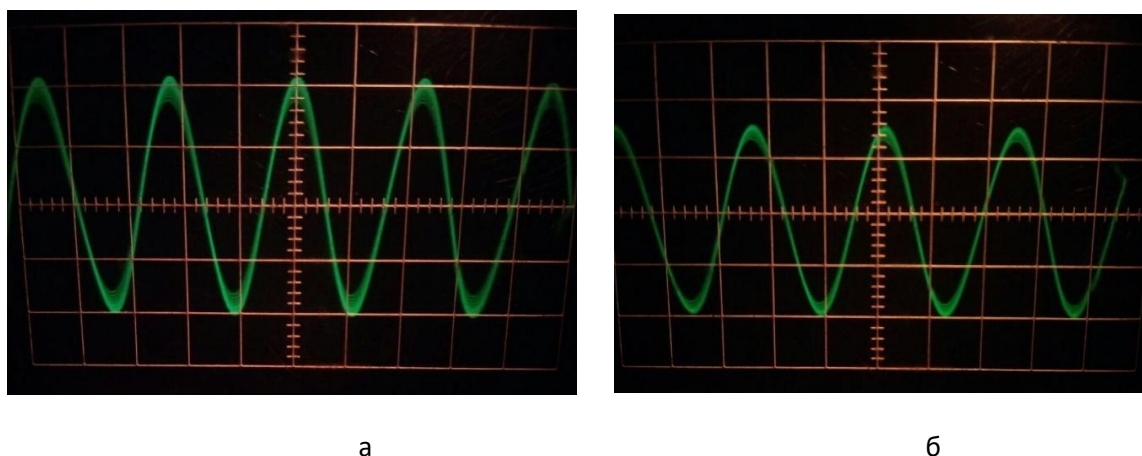


Рис.4. Амплітуда та частота сигналу а) в середині соленоїда (20 В/д, 0.2 мкс.) б) навколо соленоїда (10 В/д, 0.2 мкс.) при входній напрузі 24 В.

Дане явище збільшення напруги можна пояснити накладанням в соленоїді прямих та відбитих хвиль, що сумарно збільшує амплітуду. Також грає свою роль резонанс, який виникає внаслідок роботи первинного контуру з вторинним на однакових частотах, що теж збільшує амплітуду. Третій параметр який впливає на підвищення напруги є коефіцієнт трансформації $k = \frac{U_1}{U_2} = \frac{N_1}{N_2}$, де U_1 та U_2 – входна та вихідна напруги, а N_1 та N_2 – кількість витків первинної та вторинної котушок. Оскільки первинна котушка має значно

меншу кількість витків порівняно з вторинною, то у вторинній виникає значно більша напруга.

Дану схему можна перебудувати і під більш високі напруги, оскільки транзистор KSH13007A за своїми параметрами може працювати зі струмом 16 А в імпульсному режимі та 8 А у звичайному. Напруга колектор – емітер становить 400 В. [5]

Доповнена схема зображена на рисунку 5. та має додаткові компоненти, які забезпечують як стабільність роботи так і запобігають потраплянню високочастотних імпульсів зі схеми в мережу та з мережі на установку.

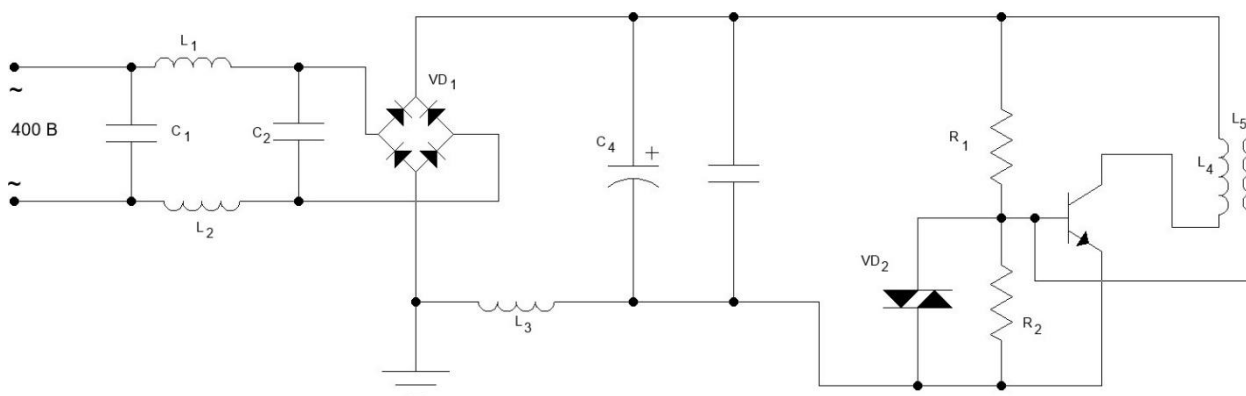


Рис.5 Доповнена схема макетної установки.

В даній схемі конденсатори C_1, C_2 та дроселі L_1, L_2 є мережевим фільтром, який запобігає потраплянню високочастотних імпульсів як в мережу зі схеми, так і зі схеми в мережу. Частота відсікання залежить від параметрів ємності та індуктивності і розраховуються відносно частоти на якій працює соленоїд L_5 . Діодний міст VD_1 забезпечує випрямлення змінного струму. Конденсатор C_5 виконує накопичувальну функцію та згладжує пульсації струму в схемі. Резистори R_1, R_2 утворюють дільник напруги, який виконує аналогічну функцію в схемі на рис.1. Двухнаправлений діод VD_2 виконує функцію захисту, тобто якщо напруга на базі транзистора перевищить 12 В. то VD_2 відкриється і цим захистить транзистор від пробою.

3.2. Одержання та дослідження магнітних наночастинок на основі марганцю та заліза

Синтез і характеристика магнітних наночастинок проводилися в Інституті загальної та неорганічної хімії НАН України у відділі хімії твердого тіла під керівництвом академіка НАН України Анатолія Григоровича Білоуса. Дослідження магнітних і калориметричних властивостей виконувалися в Інституті магнетизму НАН України та МОН України у відділі фізики плівок під керівництвом професора Олександра Івановича Товстолиткіна.

Наночастинок манганіту $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, легованого залізом, що характеризуються структурою деформованого перовськіту, синтезували золь – гель методом. [6] Як вихідні реагенти використовували водні розчини нітратів металів $\text{La}(\text{NO}_3)_3$; $\text{Sr}(\text{NO}_3)_3$; $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. [6] Необхідну кількість вихідних солей розчиняли у бідистильованій воді та додавали лимонну кислоту й етиленгліколь, що виступають в якості гелеутворювачів. [6] Отриману реакційну суміш нагрівали з перемішуванням. [6] В ході реакції поліестерифікації утворювався полімерний гель. [6] В результаті піролізу цього гелю при 200 °C утворився аморфний прекурсор $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O}_3$, який піддавали подальшій термообробці: прекурсор нагрівали до 800°C та витримували при цій температурі протягом 2 год. [6]

Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналіз отриманих порошків було проведено на дифрактометрі DRON-4 ($\text{CuK}\alpha$ випромінювання). Кристалографічні параметри елементарної комірки однофазного продукту були обраховані за методом Рітвальда з використанням пакету програм FULL – PROF. [6]

Розміри та морфологію наночастинок досліджували за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа (TEM) JEOL JEM – 1400. [6] Розподіл наночастинок за розмірами отримали з аналізу мікрофотографій,

використовуючи пакети програм Image Tool 3 та OriginPro 8.5 SR1. [6] При розрахунку розподілу частинок за розмірами використовували методи математичного моделювання. [6]

Магнітні вимірювання проводилися в температурному діапазоні (120 – 370) К. за допомогою магнітометра з вібровипробовуючим зразком LDJ-9500. [6] Для калориметричного визначення питомої втрати потужності, яка вивільняється при впливі ансамблю частинок змінному магнітному полі, феррофлюїди на основі синтезованих магнітних наночастинок (50 мг / мл) готували з використанням 0,1% водних розчинів агарози. [6] Дослідження залежності температури нагріву від часу проводили, помістивши отримані магнітні рідини у магнітну котушку, яка створювала змінне магнітне поле з частотою 400 кГц та амплітудою 9.5 кА/м. [6] Значення питомих втрат потужності (SLP) розраховано за формулою: $SLP = \frac{C_{fluid} * V_s}{m_{powder}} * \frac{dT}{d\tau}$, де $\frac{dT}{d\tau}$ – початковий нахил графіка залежності зміни температури від часу, C_{fluid} та V_s – питома теплота та об'єм зразка відповідно, та m_{powder} – маса магнітного матеріалу в рідині. [6].

Для наночастинок гетерозаміщеного манганіту $La_{0.77}Sr_{0.23}Mn_{1-y}Fe_yO_3$, де $y = 0 - 0.1$, та керамічних зразків аналогічного складу, одержаних на основі синтезованих наночастинок, було проведено рентгеноструктурний аналіз. Результати дослідження приведені на рисунку. 6.а та 6.б. [6]

З отриманих дифрактограм видно, що всі зразки є однофазними та кристалізуються у структурі деформованого перовскіту. З рентгенограм для усіх зразків було пораховано параметри елементарної комірки за методом Рітвальда, результати наведені в табл. 3. Як видно із таблиці, об'єм елементарної комірки для наночастинок, синтезованих золь – гель методом, зростає із збільшенням кількості заліза. Враховуючи те, що іонні радіуси Mn^{3+} та Mn^{4+} становлять відповідно 0.65 Å та 0.530 Å, в даному випадку можна

зробити висновок про гетеровалентне заміщення меншого іона Mn^{4+} на більший іон Fe^{3+} (0.645 Å) у кристалічній ґратці манганіту по схемі $(\text{La}_{0.77}^{3+}\text{Sr}_{0.23}^{2+}) (\text{Mn}_{0.77}^{3+}\text{Mn}_{0.23-y}^{4+}\text{Fe}_y^{3+}) \text{O}_{3-y/2}$. [6] Для керамічних зразків на основі цих наночастинок спостерігається обернена залежність. Тобто тут має місце ізовалентне заміщення більшого іона Mn^{3+} на іон Fe^{3+} по схемі $(\text{La}_{0.77}^{3+}\text{Sr}_{0.23}^{2+}) (\text{Mn}_{0.77}^{3+}\text{Mn}_{0.23-y}^{4+}\text{Fe}_y^{3+}) \text{O}_3$. [6]

Таблиця 3. Кристалографічні параметри наночастинок $\text{La}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y = 0 - 0.1$), синтезованих золь – гель методом, та керамічних зразків на їх основі

	0	0.02	0.04	0.06	0.08	0.1
Наночастинки						
a, Å	5,4992(2)	5.5001(8)	5.50185(8)	5.50196(7)	5.5066(9)	5.50768(7)
c, Å	13.352(1)	13.357(2)	13.396(3)	13.387(2)	13.391(3)	13.397(2)
V, Å ³	349,95(4)	349.95(9)	351.19(8)	350.94(8)	351.64(1)	351.15(8)
R _B , %	6,1	6,42	5,32	5,81	7,51	5,62
R _f , %	7,83	8,46	6,65	7,45	9,64	7,39
Керамічні зразки						
a, Å	5,5253(2)	5,5253(1)	5,5248(1)	5,5236(2)	5,5224(1)	5,5222(2)
c, Å	13,383(6)	13,373(1)	13,367(3)	13,363(4)	13,362(4)	13,360(2)
V, Å ³	353,83(2)	354,57(2)	353,34(1)	353,08(8)	352,91(1)	352,82(8)
R _B , %	5,6	3,8	4,2	2,7	5,37	4,57
R _f , %	6,9	4,9	5,4	4,92	9,73	8,76

Для дослідження морфології наночастинок були проведені мікроструктурні дослідження за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа. [6] Отримані результати наведені на рис.7. З даних мікрофотографій були пораховані середні розміри наночастинок та обчислено розподіл наночастинок за розмірами (табл. 4). Середній розмір наночастинок системи $\text{La}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y = 0 - 0.1$) знаходиться в межах 25 – 35 нм.

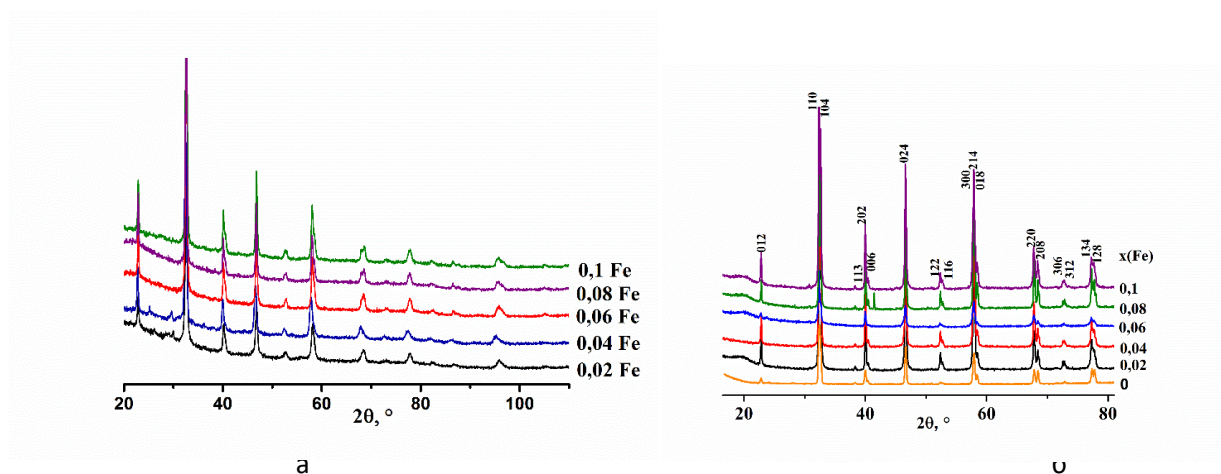


Рис.6. Дані рентгеноструктурного аналізу для: (а) – наночастинок $\text{La}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y = 0.02 - 0.1$), синтезованих золь-гель методом; (б) - для керамічних зразків аналогічного складу, виготовлених шляхом спікання синтезованих наночастинок (температура спікання 1613 К)

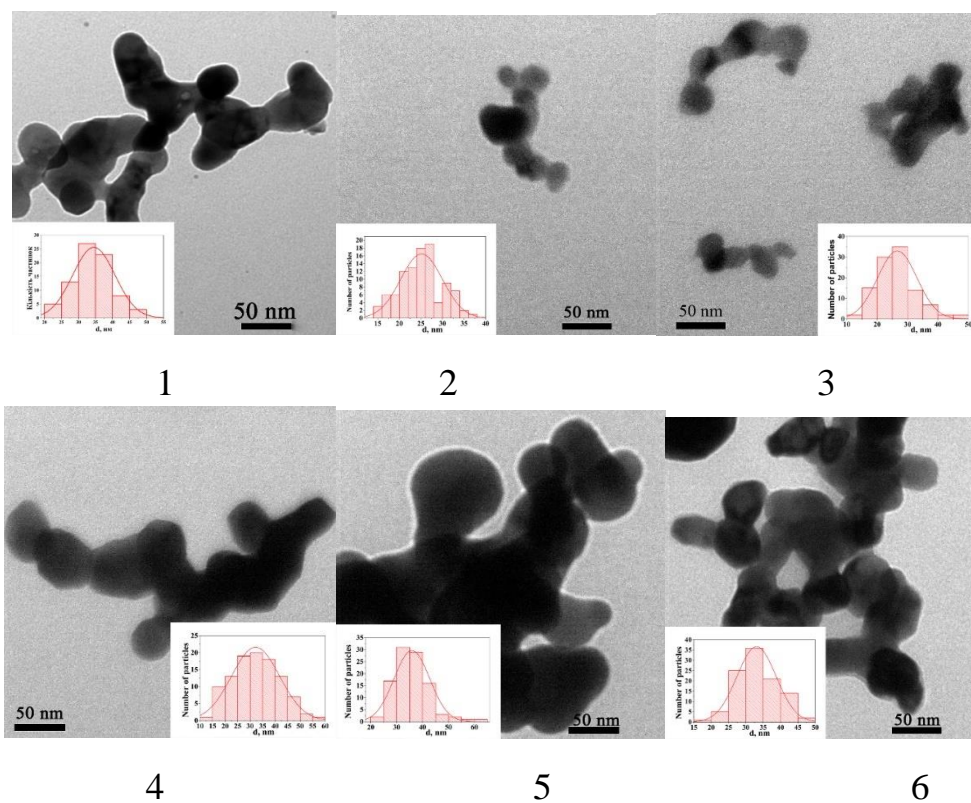


Рис. 7. Мікрофотографії наночастинок системи $\text{La}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$: (1) $y = 0$; (2) $y = 0.02$; (3) $y = 0.04$; (4) $y = 0.06$; (5) $y = 0.08$; (6) $y = 0.1$

Таблиця 4. Середні розміри наночастинок системи $\text{La}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y = 0 - 0.1$), синтезованих золь-гель методом

№	w (Fe), %	d, нм	σ , нм	σ , %
1	0	34,51	$\pm 6,24$	18
2	2	25,15	$\pm 4,83$	19
3	4	26,62	$\pm 6,46$	24
4	6	32,19	$\pm 9,60$	29
5	8	35,90	$\pm 6,87$	19
6	10	33,08	$\pm 5,66$	17

В синтезованих наночастинках незалежно від вмісту заліза спостерігається утворення дуплетів. Причиною цього може бути або неоднорідний магнітний стан, або динамічні ефекти, характерні для суперпарамагнітного чи парамагнітного станів [6]. Дослідження польових та температурних залежностей намагніченості можуть надати додаткову інформацію про магнітний стан легованих залізом манганітів. [6]

На рис. 9 наведені польові залежності намагніченості при $T = 293 \text{ K}$. та 303 K . При 293 K . зразки з більшим вмістом заліза ($y=0.08-0.1$) характеризуються невеликими значеннями намагніченості ($M < 1 \frac{\text{см}^3\text{Гс}}{\text{г}}$.) і практично лінійною залежністю $M(H)$, що характерно для парамагнітного стану. [6] Зразки з $y \leq 0.06$ мають більшу намагніченість і виявляють тенденцію до насичення в сильних магнітних полях. Детальний аналіз кривих $M(H)$ для зразків з $y = 0 - 0.06$ показує, що криві $M(H)$ досить добре апроксимуються функцією Ланжевена [7], що вказує на суперпарамагнітну поведінку. При $T = 303 \text{ K}$ суперпарамагнітно намагнічуються тільки зразки з $y \leq 0.02$.

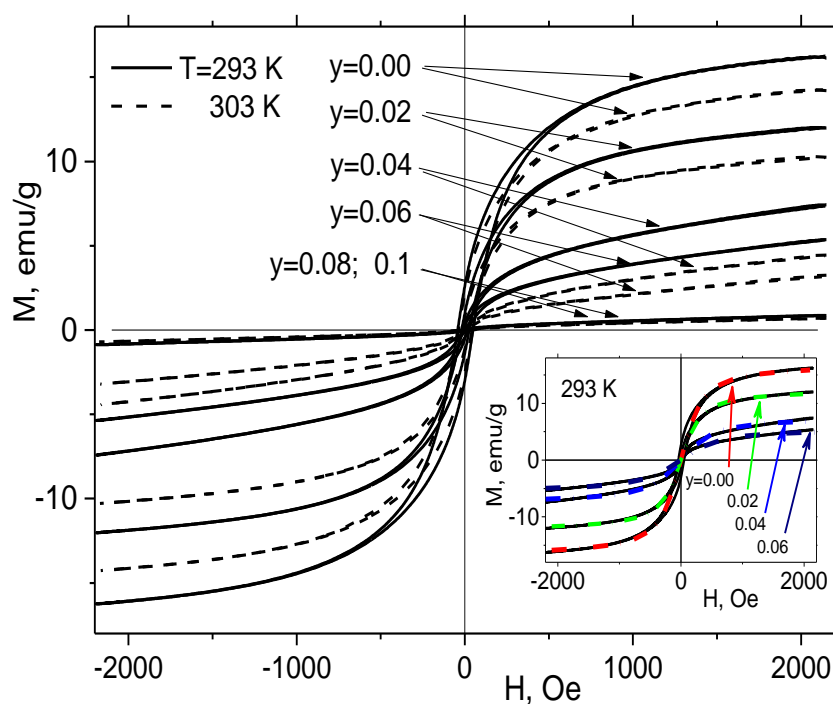


Рис. 9. Залежності намагніченості наночастинок $\text{La}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ від магнітного поля при $T = 293 \text{ K}$ та 303 K . На вставці показана апроксимація експериментальних даних функцією Ланжевена.

З рис. 8 видно, що для зразків з $y \leq 0.04$ при 293 K та 303 K в малих полях спостерігається слабкий гістерезис з невеликою коерцитивністю і малою залишковою намагніченістю (менше 20 % від намагніченості насичення). Причиною цього може бути наявність дисперсії розмірів наночастинок.[6] Зі збільшенням y , залишкова намагніченість спадає і стає нехтовно малою в зразках з $y \geq 0.08$. [6]

Зазвичай магнітний стан наночастинок є досить неоднорідним із-за значного вкладу поверхневого шару, властивості якого відрізняються від властивостей об'єму, а також із-за розкиду в розмірах наночастинок. Температурну поведінку ансамблю наночастинок можна задовільно описати, ввівши поняття середньої температури Кюрі T_C . [8]

На рис. 10(a) наведено температурні залежності квадрату нормованої намагніченості $m = M(T, H=6 \text{ кЕ})/M(100 \text{ K}, H=6 \text{ кЕ})$ для наночастинок $\text{La}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. [6] Бачимо, що є досить широка область температур,

де така залежність є лінійною. З наведеної на рис. 10(a) залежності квадрата нормованої намагніченості можна оцінити температуру Кюрі по точках перетину лінійної ділянки з віссю температур. [6] Для зразка з $y = 0$ температура Кюрі найбільша і дорівнює 343 K. У зразка з $y = 0.02$ температура Кюрі вища кімнатної, і її величина становить 325 K, а у більш допованого зразка з $y = 0.04$ температура Кюрі дорівнює 300 K. У зразка з $y = 0.06$ температура Кюрі близька до кімнатної і становить 287 K. [6]

Зразок з $y = 0.08$ має температуру Кюрі значно меншу за кімнатну ($T_c = 215$ K). Цей зразок при кімнатній і вищих температурах має перебувати в парамагнітному стані навіть у великому полі. [6] Для зразка з $y = 0.10$ у температурній залежності намагніченості ділянка лінійної залежності квадрата намагніченості від температури відсутня, а тому визначити точку Кюрі цього зразка не вдається. У магнітному відношенні цей зразок є сильно неоднорідним. [6]

На рис. 10(b) наведено температурні залежності квадрату нормованої намагніченості $m = M(T, H=6 \text{ кЕ})/M(100 \text{ К}, H=6 \text{ кЕ})$ для керамічних зразків $\text{La}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$.

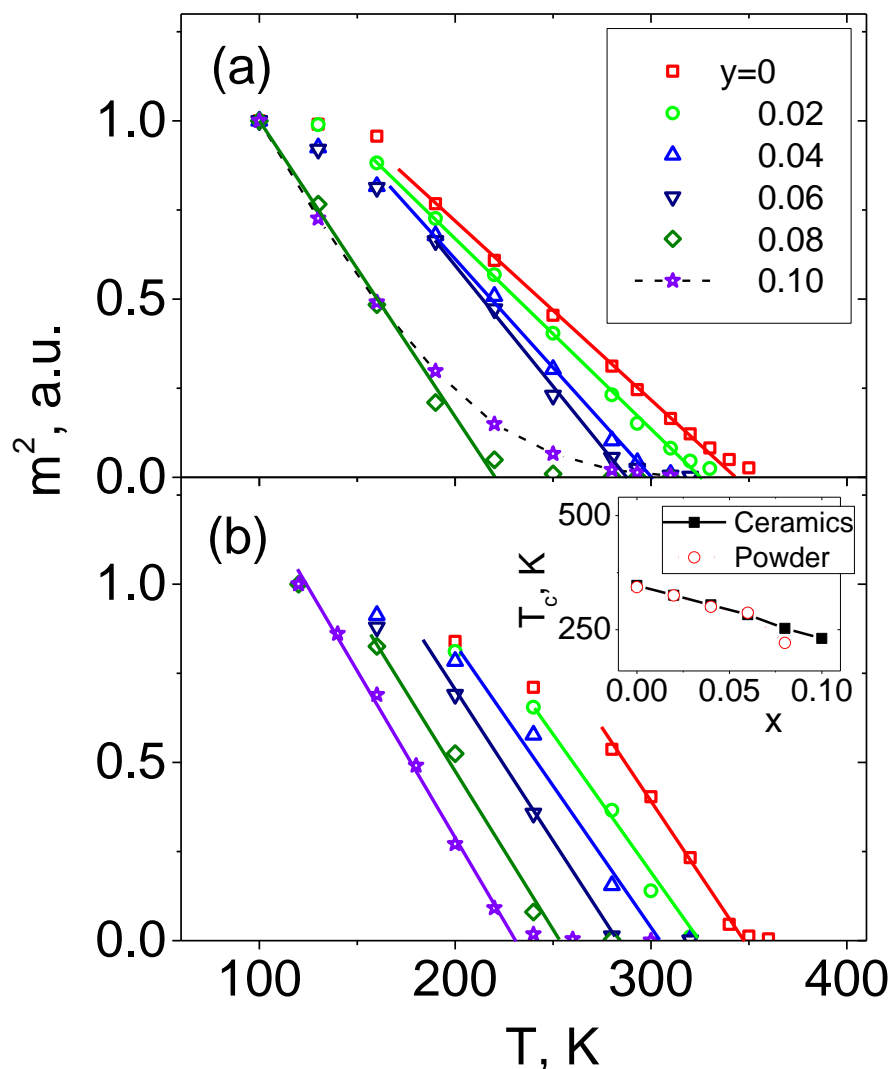


Рис. 10. Температурні залежності квадрату нормованої намагніченості $m = M(T, H=6 \text{ кЕ})/M(100 \text{ К}, H=6 \text{ кЕ})$ для наночастинок (а) і керамічних зразків, синтезованих з них (б). На вставці показано концентраційні залежності температури Кюрі наночастинок і керамічних зразків.

Шляхом апроксимації лінійної ділянки цих залежностей до осі абсцис були визначені відповідні значення температури Кюрі. [6] На вставці до рис. 10(b) порівнюються значення T_c для наночастинок і керамічних зразків одного і того ж хімічного складу. [6] Бачимо, що відповідні значення T_c є досить близькими, хоча у випадку наночастинок магнітний перехід є більш уширеним

На основі синтезованих наночастинок $\text{La}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1$) та водного розчину агарози була приготовлена серія магнітних рідин. [6] Було встановлено, що зі збільшенням вмісту Fe у зразку здатність манганіту нагріватися під дією змінного магнітного поля зменшується (рис.11). Це пов'язано з пониженням температури Кюрі, яке спостерігається із збільшенням вмісту заліза. [6] Розраховані з кривих на рисунку 11 значення питомих втрат потужності (SLP) наведені у таблиці. 5.

Таблиця 5. Значення питомих втрат потужності (SLP) для наночастинок системи $\text{La}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, синтезованих золь-гель методом

y	0.00	0.02	0.04	0.06	0.08	0.1
Вміст Fe, %	0	2	4	6	8	10
SLP, Вт/г	24,918	10,950	4,562	3,762	2,305	0,715

Одержані на рис.11 результати добре узгоджуються з даними магнітних вимірювань. [6] Найбільш ефективно нагрівання досягається у зразків з $y = 0$ та 0.02, які мають температуру Кюрі, вищу від кімнатної. [6] Зразки $y = 0.04$ та 0.06 нагріваються менше, бо при нагріванні до температур, які вищі кімнатної вже на $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, вони стають парамагнітними. [6] Зразки з $y = 0.08$ та 0.10 парамагнітні при кімнатній температурі і вище, тому він нагрівається найменше всіх. [6]

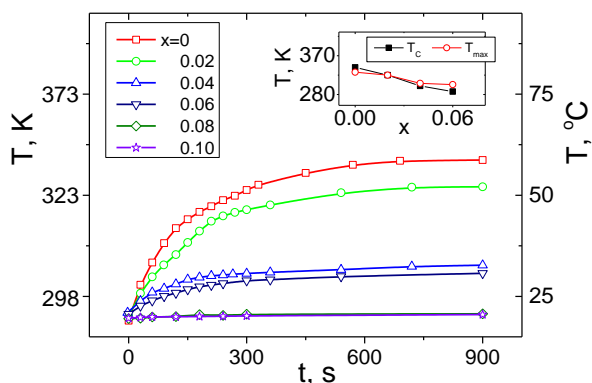


Рис. 11. Залежність температури нагріву від часу для магнітних рідин на основі наночастинок $\text{La}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, одержаних золь-гель методом. На вставці порівнюється температура Кюрі T_c наночастинок з максимальною температурою нагріву T_{\max}

Важливим є той факт, що після різкої зміни температури в початковий період часу після ввімкнення змінного магнітного поля, криві рисунка 11 виходять на насичення, досягаючи певного значення T_{\max} . [6] На вставці до рисунку 11 T_{\max} порівнюється з температурою Кюрі T_c наночастинок. Бачимо, що ці значення є досить близькими. [6] Слід, однак, зазначити, що T_{\max} не завжди точно дорівнює T_c , оскільки T_{\max} залежить як від особливостей теплообміну з навколишнім середовищем, так і від магнітних параметрів наночастинок, зокрема від розкиду значень намагніченості і температури Кюрі. [6]

Отже, дія зовнішнього змінного магнітного поля приводить до ефективного нагріву наночастинок при температурах, нижчих за T_c , а при переході наночастинок в парамагнітний стан ефективність нагріву суттєво ослаблюється. [6] Таким чином, варіюючи температуру Кюрі наночастинок, можна керувати максимальною температурою, яка досягається в результаті нагріву. [6] А це, в свою чергу, означає, що наночастинки на основі заміщених манганітів є перспективними для застосування в якості медіаторів саморегульованої магнітної гіпертермії. [6]

Розділ 4

Результати

Побудовано макетну експериментальну установку для дослідження магнітних наночастинок. Удосконалена схема даного макету представлена на рисунку 5 та була змодельована в програмі Electronics Workbench 5.12. Проведено теоретичні розрахунки на основі, яких було побудовано соленоїд. Геометричні параметри соленоїда становлять : Довжина дроту складає 56 м., кількість витків становить 362. Діаметр соленоїда становить 50 мм. Довжина котушки 150 мм. Також було проведено експериментальні вимірювання струму на соленоїді за схемою приведеною на рисунку 2. Та розраховано магнітну індукцію, індуктивність та енергію поля. В таблиці 1 наведені результати вимірювань та розрахунків фізичних параметрів соленоїда.

Таблиця 1.

U вхідна, В.	F змінного струму, Гц.	I, А	B. Тл	L, мкГн	E, мкДж.
8,5	50	0,54	0.000245	2177.6	317.5
10,5	50	0,70	0.00032	2177.6	533.5

Також за отриманими осцилограмами при тестуванні макетної схеми визначено, що робоча частота соленоїда становить 2,5 МГц. що збігається з теоретичними розрахунками, а амплітуди поля в середині котушки в обох випадках значно більші ніж зовні, з чого можна припустити, що поле всередині соленоїда більше ніж зовні. В таблиці 2. Наведені результати отримані при тестуванні макетної схеми.

Таблиця 2.

U вх., В (постійна)	Амплітуда всередині соленоїда	Амплітуда зовні соленоїда
12	40 В.	20 В.
24	60 В.	36 В.

На основі синтезованих золь – гель методом наночастинок системи $\text{La}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($y = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1$), була отримана кераміка при температурі спікання 1613 К. [6] Для усіх одержаних зразків було проведено рентгеноструктурний аналіз та за методом Рітвальда були розраховані параметри елементарної комірки. [6] За результатами рентгеноструктурного аналізу встановлено, що для наночастинок із збільшенням вмісту заліза об'єм елементарної комірки зростає. [6] Це може свідчити про гетеровалентне заміщення меншого іона Mn^{4+} на більший іон Fe^{3+} . Для керамічних зразків аналогічного складу спостерігається обернена залежність, що говорить про часткове ізовалентне заміщення Mn^{3+} на Fe^{3+} .

У результаті дослідження магнітних властивостей зразків системи $\text{La}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ було встановлено, що при кімнатній температурі наночастинок та керамічні зразки з $y \leq 0.06$ виявляють суперпарамагнітну поведінку, а зразки з $y > 0.08$ є парамагнітними. [6] Температура Кюрі є близькою для наночастинок і керамічних зразків, виготовлених з них. Зі збільшенням вмісту заліза T_c монотонно спадає, однак перехід в парамагнітний стан є більш уширеним в наночастинках, порівняно з керамікою. [6]

Показано, що дія зовнішнього змінного магнітного поля приводить до ефективного нагріву наночастинок при температурах, нижчих за T_c , а при переході наночастинок в парамагнітний стан ефективність нагріву суттєво ослаблюється. Таким чином, варіюючи температуру Кюрі наночастинок, можна керувати максимальною температурою, яка досягається в результаті нагріву. [6]

Особистий внесок у роботу: розробка макетної установки для вимірювання калориметричних властивостей магнітних наночастинок і магнітних рідин на їх основі; присутність при магнітних і калориметричних вимірюваннях; - участь у обробці і аналізі експериментальних результатів.

Висновки

Магнітні наночастинки на основі марганцю та заліза відіграють безперечно важливу роль в медицині, а саме в магнітній гіпертермії та як видно з результатів досліджень можуть стати невід'ємною та ефективною складовою самоконтрольованої магнітної гіпертермії, оскільки дані наночастинки добре нагріваються під дією змінного магнітного поля до температури кюри і в момент перевищення даної температури переходять в парамагнітний стан, що приводить до значного зменшення нагріву частинок. Варіюючи значення температури кюри можна досягти нагріву частинок до температур не вищих ніж потрібно для ефективного застосування в лікуванні онкологічних захворювань.

Отже, самоконтрольована магнітна гіпертермія перспективний терапевтичний метод, який може врятувати тисячі життів та зменшити побічні дії від традиційних методів лікування за рахунок локального нагріву ракових пухлин магнітними наночастинками з середини, що робить пухлину більш вразливою як до хімії так і до радіотерапії, або взагалі приводить до повного руйнування пухлини, в залежності від температури. Завдяки магнітним наночастинкам процес лікування є малоінвазивним, що в свою чергу прямо впливає на швидкість та легкість переносу пацієнтом процедури та подальшому одужанню.

Список використаних джерел

1. Тихоненко – Поліщук Ю. Нанотехнології в боротьбі з онкологічними захворюваннями [Електронний ресурс] / Юлія Тихоненко – Поліщук // Конкурсна робота. – 2016. – Режим доступу до ресурсу: <https://techtoday.in.ua/awards/nanotehnologiyi-v-borotbi-z-onkologichnimi-zahvoryuvannyami-69053.html>.
2. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С.П.Губин, Ю.А.Кокшаров, Г.Б.Хомутов, Г.Ю.Юрков // УДК 546.722 + 546.271. – 2005. – №74. – С.1 – 36.
3. Дзюблюк В. В. Магнітні наночастинки: методи отримання, властивості та застосування : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. фіз.-мат. наук : спец. 104 "Фізика" / Дзюблюк Валерій Володимирович – Київ, 2009.1 – 48 с.
4. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine / Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. Dobson // PII: S0022-3727(03)40035-1. – 2003. – №36. – С. 15.
5. MJE13007 Switch – mode NPN Bipolar Power Transistor [Електронний ресурс] / On semiconductor // Semiconductor Components Industries. – 2015. – Режим доступу до ресурсу: <https://www.onsemi.com/pub/Collateral/MJE13007-D.PDF>.
6. Iron-Doped (La,Sr)MnO₃ Manganites as Promising Mediators of Self-Controlled Magnetic Nanohyperthermia / [Y. Shlapa, M. Kulyk, V. Kalita T. Polek, A. Tovstolytkin, Jean – Marc Greneche, S. Solopan, A. Belous]. // a SpringerOpen Journal. – 2016. – С. 1–8.
7. Yelenich O.V., Solopan S.O., Kolodiazhnyi T.V., Dzyublyuk V.V., Tovstolytkin A.I. , Belous A.G. Magnetic properties and high heating efficiency of ZnFe₂O₄ nanoparticles // Materials Chemistry and Physics. – 2014. – v. 146, No. 1. – P. 129–135

8. V.M. Kalita, A.F. Lozenko, S.M. Ryabchenko, A.A. Timopheev, R.A. Trotsenko, I.A. Danilenko and T.E. Konstantinova, *Low Temp. Phys.*, 2008, 34, 436
9. M.I. Baraton. *Synthesis, Functionalization, and Surface Treatment of Nanoparticles*. Am. Sci. Publ., Los-Angeles, CA, 2002
10. СП. Губман. *Рос. хим. журн.*, XXIV (6), 23 (2000)
11. Ю.И. Петров. Э.А. Шафрановский, Ю.Ф. Крупянский, С.В. Ёсин. *Докл. АН*, 379.357 (2001)
12. Ю.И. Петров. Э.А. Шафрановский. *Изв. АН. Сер. физ.*, 64, 1548 (2000)
13. D.M. Cox, D.J. Trevor, R.L. Whetten, E.A. Rohlfing, A. Kaldor. *Phys. Rev. B*, 32, 7290 (1985)
14. M. Jamet, W. Wemdsorfer, C. Thirion, D. Maifly, V. Dupuis, P. M'elinon, A. Perez. *Phys. Rev. Lett.*, 86, 4676 (2001)
15. В.А. Кузнецов, А.Г. Лнасон, Д.М. Сакоа. *Журн. физ. химии*, 67, 782 (1993)
16. A.E. Berkowitz, J.L. Walter. *J. Magn. Magn. Mater.*, 39.75 (1983)
17. СП. Губян, Ю.А. Кокшаров. *Неорг. материалы*, 38, 1287 (2002)
18. J.A. Becker, R. Schafer, J. R. Festag, J.H. Wendorff, F. Hensel, J. Peblcr, S.A. Quaiser. W. Helbug. M.T. Reetz. *Surf. Rev. Lett.*, 3, 1121 (1996)
19. C. Pascal, J.L. Pascal, F. Favier, M.L.E. Moubtassim, C. Payen. *Chem. Mater.*, 11, 141 (1999)
20. S. Mathur, M. Veith, V. Sivakov, H. Shen, V. Huch, U. Hartmaaa. H.B. Gao. *Cham. Var. Deposition*, 8, 277 (2002)
21. А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд. *Наночастицы металлов в полимерах*. Химия, Москва, 2000.
22. J.S. Yin, Z.L. Wang. *Nanostruct. Mater.*, 10.845 (1999)
23. K.S. Suslick, M-Fang, T. Hyeon. *J. Am. Chem. Soc.*, 118.11960 (1996)
24. T. Prozorov, G. Kataby, R. Prozorov, A. Gcdankcn. *Thin Solid Films*. 340, 189 (1999)

- 25..S.Sun. C.B.Murray. J. Appl. Phys.. 85.4325 (1999)
- 26.C.B.Murray, S.Sun. W.Gaschler, H.Doyle, T.A.Betlcy. CR.Kagan. IBM J. Res. Dev., 45.47 (2001)
- 27.Б.Г.Вршов. Рос. хим. журн., XLV (3), 20 (2001)
- 28.CPetit, M.P.Pilcni. Appl. Surf. Sci., 162-163,519 (2000)
- 29.D.R.Uhlmann, G.Teowce, J.Boulton. J. Sol-Gel Sci. Technol., 8, 1083(1997)
- 30.P.Bose, S.Bid, S.K.Pradhan, M.Pal, D.Chakravoity. J. Alloys Compd., 343.
- 31.M.Faraday. Phllos. Trans. R. Soe. London, 147,145 (1857)
- 32.G.B.Khomutov. Colloids Surf.. A, 202,243 (2002)
- 33..G.B.Khomutov, S.P.Gubin, V.V.Khanin, Yu.A.Koksharov,
A.Yu.Obydenov, V. V.Shorokhov, E.Soldatov, A.S.Trifonov. Colloids Surf.,
A, 198-280,593 (2002)
- 34.T.Yamaki, T.Yamada, K.Asai, K.Ishigure, R.Shibata. Thin Solid Films, 327-
329,581 (1998)
- 35.Y.S.Kang, D.K.Lec, C.S.Lee, P.Stroeve. J. Phys. Chem. B, 106, 9341 (2002)
- 36.I.S. Jacobs, C.P.Bean. In Magnetism. Vol. 3. (Eds G.T.Rado, H.Suhl).
Academic Press, New York. 1963. P. 271
- 37.X. Badle, A.LabarU. J. Phys. D, 35, R15 (2002)
- 38.S. Chikazumi. Physics of Ferromagnetism, Magnetic Characteristics and
Engineering Applications. VoL 2. Shokabo Publ. Co., Tokyo, 1984
- 39.В.П.Пнскорский, Г.А.Петракопский, С.П.Губин, И.Д.Кособудский.
Физика твердого тела, 22,1507(1980)
- 40.W.T.Coffey, D.S.Crothcrs, J.L.Dormann, L.J.Geoghegan, Yu.P.Kalmykov,
J.T. WaJdron, AW.Wickstead. Phys. Rev. B, 52, 15951
- 41.E.E.Wenger, J.D.Mydosh. Phys. Rev. B, 29.4156 (1984)
- 42.Г.Ю.Юрков, С.П.Губин, Д.А.Пашсратов, Ю.А.Кокшаров,
А.В.Козинкин, Ю.И.Спичкин, Т.И.Недосейгина, И.В.Пирог,
В.Г.Власенко. Иеорг. матер., 38,186 (2002).