

# ДИСПЕРСНІСТЬ ТА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОЧАСТИНОК МАГНЕТИТУ, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ КОНДЕНСАЦІЇ МОЛЕКУЛЯРНИХ ПУЧКІВ

Ю.А. Курапов, С.Є. Литвин, Г.Г. Дідікін, В.В. Борецький

ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Приведено результати дослідження наночастинок заліза у конденсатах системи 10...43 мас. % Fe–NaCl, отриманих способом електронно-променевого випаровування та спільної конденсації у вакуумі молекулярних пучків Fe та NaCl (метод EB-PVD). З використанням трансмісійної електронної мікроскопії, рентгенофазового аналізу, динамічного розсіювання світла, вібраційної магнітометрії досліджено структуру та розміри наночастинок у конденсатах Fe–NaCl, їх фазовий та хімічний склад, магнітні властивості. Визначено розмір наночастинок Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> у конденсатах залежно від температури їх синтезу та розмір кристалітів наночастинок в залежності від концентрації заліза в конденсатах. Показано вплив кількості заліза в конденсатах на розмір кристалітів наночастинок. Згідно рентгенофазового аналізу, розмір кристалітів Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> у діапазоні концентрацій 2...15 ат. % Fe перебуває в межах 3...14 нм, а в діапазоні 20...30 ат. % Fe — 17...22 нм. Середній розмір кристалітів Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (8...15 нм), отриманих при температурі підкладки 45 °С, збільшується в міру підвищення температури підкладки до 25...40 нм (410 °С). Слід зазначити, що в наночастинках фаза чистого заліза виявляється при вмісті заліза в конденсаті більше 20 ат. % Fe. Доведено, що температуру конденсації можна розглядати як надійний фактор для регулювання розміру наночастинок в технологічному процесі. Проведено дослідження розподілу гідродинамічного розміру агрегатів наночастинок Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> у водних колоїдах з декстраном. Визначено зростання намагніченості насичення та коерцитивної сили конденсатів Fe–NaCl з наночастинками магнетиту з ростом вмісту заліза. Бібліогр. 21, табл. 1, рис. 7.

*Ключові слова:* електронно-променеве фізичне осадження у вакуумі (EB-PVD); конденсат пористий; мікρο-структура; наночастинки; температура конденсації; фазовий склад; кристаліти; агрегати

**Вступ.** До широко застосовуваних наноматеріалів у біології, медицині, сільському господарстві та побуті належать наночастинки металів (срібла, заліза, міді, титану, цинку, ін.) та їх оксиди. Серед важливих для життєдіяльності всіх живих істот залізо грає домінуючу роль, оскільки воно є активатором багатьох каталітичних процесів в організмі та бере участь у транспортуванні газів кров'ю. Навіть незначний дефіцит заліза веде до втоми, ослаблення імунної системи, зниження температури тіла, втрати витривалості. Найбільші перспективи для використання в медицині мають наноматеріали, що відповідають таким основним вимогам, як біосумісність та програмована позитивна дія на біологічний об'єкт.

Унікальні фізичні властивості наночастинок, що виникають за рахунок поверхневих або квантово-розмірних ефектів, є об'єктом інтенсивних досліджень, особливе місце у цьому ряду займають магнітні характеристики наночастинок, тут найвиразніше виявлено різницю між компактними магнітними матеріалами.

При отриманні магнітних наночастинок (МНЧ), як правило, використовуються залізо, нікель, кобальт та їх оксиди. Недоліком чистих металів є

те, що намагнічування падає у міру окислення поверхні при контакті з атмосферним киснем. Проте є підклас речовин, позбавлених цих недоліків — ферити. Найчастіше, що зустрічаються, представниками цієї групи є магнетит (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) і маггеміт (γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Це пов'язано з їх біосумісністю в таких застосуваннях «in vivo», як контрастні речовини для магнітно-резонансної томографії при відновленні тканин, імунному аналізі, детоксикації біологічних рідин, цільовій доставці терапевтичних засобів, гіпертермії і поділу клітин, а також при дослідженні конкретних біооб'єктів, таких як бактерії, лейкоцити та білки [1]. Головні переваги магнетиту — низька сприйнятливості до окиснення, високі магнітні властивості та низька вартість.

Наночастинки оксиду заліза (магнетиту та маггеміту) при кімнатній температурі знаходяться у суперпарамагнітному стані [2] і характеризуються практично нульовою залишковою намагніченістю. Така характеристика важлива для медико-біологічних застосувань, наприклад, при транспортуванні лікарських препаратів по кровеносних судинах малого діаметра, в яких вкрай небажана агрегація частинок [3]. Відомі роботи, в яких показана ефективність застосування наночастинок оксидів

Ю.А. Курапов — <https://orcid.org/0000-0003-3460-1712>, С.Є. Литвин — <https://orcid.org/0000-0001-6113-5038>,

Г.Г. Дідікін — <https://orcid.org/0000-0002-9268-5072>

заліза в онкології та гематології [4]. Особливу увагу привертають наночастинки оксидів заліза, як альтернатива традиційним лікарським препаратам [5]. Корисні властивості магнетиту для біомедичних застосувань — високі магнітні моменти, хімічна стабільність, низька токсичність.

Багато робіт присвячено вивченню кластерів суперпарамагнітних наночастинок оксиду заліза (SPION) ядро-оболонка [6] та кластерам з наночастинок магнетиту в аморфній оболонці діоксиду кремнію [7]. Поряд із суперпарамагнітними властивостями такий кластер реєструє високий магнітний момент, що особливо важливо при керуванні за допомогою зовнішнього магнітного поля.

*Способи одержання наночастинок.* Розроблено низку способів отримання наночастинок. Широко використовуються хімічні методи, які забезпечують, як правило, отримання металевих наноматеріалів в іонному стані. Проте наноматеріали як іони більш токсичні проти їх стану у вигляді наночастинок, в особливості отриманих фізичними методами [8, 9]. Отримані за допомогою хімічних методів наноматеріали містять залишки використаних у їх отриманні сполук. Стандартною хімічною процедурою є спільне осадження солей заліза у лужному середовищі. Для отримання магнетиту найчастіше використовується метод співосадження з водно-солевих розчинів шляхом додавання основи в інертній атмосфері за кімнатної або підвищеної температури [1]. Форма та склад частинок залежать від типу солі (хлориди, сульфати, нітрати), співвідношення  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ , температури проведення реакції, рН, а також від типу основи та швидкості перемішування. Основні переваги методу співосадження — висока продуктивність, простота виконання та апаратного оформлення, доступність та дешевизна використаних реагентів. Однак, незважаючи на популярність цього методу, питання оптимізації умов синтезу для отримання наночастинок з вузьким розподілом за розмірами досліджено вкрай слабо, причому більшість таких робіт є ноу-хау комерційних компаній. Заслуговує на увагу зольгель синтез для отримання суперпарамагнітних наночастинок оксиду заліза [10].

*Фізичні методи,* як правило, складніші у виконанні, але більш універсальні, привертають увагу дешевизною та доступністю прекурсорів, а також широкими можливостями з автоматизації та контролю технологічного процесу. Насамперед це ерозійно-вибухові та плазмові нанотехнології. Але продуктивність цих методів отримання наночастинок не може конкурувати з методом молекулярних пучків [11].

Історично індивідуальні магнітні наночастинки були отримані методом молекулярних пучків. У цьому методі в пучку отримуємо значною мірою вільні кластери (наночастинки), і для з'ясування власних, не спотворених впливом довкілля, магнітних властивостей таких частинок і розуміння фундаментальних основ фізики магнітних кластерів цей метод не має собі рівних.

Для вирішення проблем промислового виробництва наноматеріалів широкі можливості відкриває спосіб електронно-променевого випаровування та осадження у вакуумі (ЕВ-РВД) [11], який дозволяє синтезувати нанорозмірні матеріали медичного призначення [12–15]. Електронно-променева технологія дозволяє здійснювати одностадійний синтез магнетиту зі зливка заліза. Синтез МНЧ із застосуванням методу молекулярних пучків дозволяє випаровувати високотемпературні неорганічні матеріали. При спільному осадженні парових потоків матеріалів, що випаровуються, є можливість змішувати їх пари в момент осадження. Регулюючи температуру підкладки, можна забезпечити обмеження дифузійної рухливості атомів у твердому стані та створити умови для формування композитної структури із заданою дисперсністю. В результаті отримують конденсат з наночастинками певного розміру, зафіксованого в пористому твердому носії. Як носій використовують твердий, розчинний у рідині, неорганічний матеріал із групи солей лужних, лужноземельних металів та їх сумішей. Така технологія дозволяє отримувати та фіксувати НЧ у пористій матриці, запобігаючи агрегації їх на стадії отримання та подальшого зберігання.

*Стабілізація.* Методи отримання наночастинок не можна відокремлювати від методів їхньої стабілізації. Для нанорозмірних частинок через їх високу поверхневу енергію немає інертного середовища. У будь-якому середовищі на поверхні окремо взятої наночастинок завжди є продукти взаємодії з середовищем, що мають значний вплив на її властивості. Це особливо важливо для магнітних наночастинок, оскільки продукти поверхневого окиснення можуть мати інші магнітні характеристики, ніж ядро частинки.

Агрегативна стійкість колоїдних систем з магнітними частинками забезпечується адсорбційними шарами, що перешкоджають зближенню частинок на такі відстані, при яких енергія тяжіння стає більшою, ніж енергія розупорядкування (перш за все енергія теплового руху). Для створення адсорбційних шарів в колоїдну систему вводиться стабілізатор — поверхнево-активна речовина (ПАР), яка утворює моношари на поверхні

кожної наночастинки, що оберігає їх від агрегації та одночасно утримує наночастинки в розчині.

**Розмірні ефекти.** У наночастинках розміром від кількох до десятків нанометрів виявляються розмірні ефекти, що різко змінюють їх фізичні та хімічні властивості в порівнянні з масивним станом речовини. Найбільш яскраво ці зміни виявляються в магнітному стані феро- або антиферомагнітних частинок. Відмінності основних фізичних характеристик компактного матеріалу настають при зменшенні розмірів частинок до стану, коли відношення числа поверхневих атомів  $N_{\text{п}}$  до загального об'єму атомів в частинці  $N$  наближається до 0,5 [16]. У поверхневому шарі число обмінних зв'язків вдвічі менше, ніж у глибині частки, а температура Кюрі прямо пропорційна об'ємній щільності обмінних зв'язків [17].

**Магнітні властивості наночастинок.** Магнітні властивості наночастинок (величина намагніченості та її температурна залежність) визначаються хімічним складом, типом кристалічної решітки та ступенем її дефектності, розміром і формою та морфологією частинок, взаємодією частинок з матрицею та сусідніми частинками. Магнітні властивості більшою мірою залежать від стану поверхні частинки, ніж її розміру [18]. Відновленням з оксидів було отримано три типи наночастинок заліза середнього діаметра (20 нм) з різною товщиною оксидної оболонки, що оточує металеве ядро частинок. Намагніченість насичення в міру потовщення оксидної оболонки зменшувалася зі збільшенням частки оксидної фази об'єму частинки. На магнітні характеристики наночастинок у певних межах можна впливати шляхом зміни їхньої морфології: розмірів, форми та складу, співвідношення ядро–оболонки, розташування частинок у матриці. Температурну обробку можна використовувати при зміні кристалічної структури ядра і оболонки. Практичне використання МНЧ гальмується труднощами у отриманні їх із вузьким розподілом за розмірами зі стабільно відтворюваними характеристиками та одержуваних у великих кількостях із малими затратами.

**Магнітні рідини.** Сучасні нанотехнології дозволяють створювати на основі магнітних наночастинок засоби для медицини та біології, зокрема, магнітні рідини — колоїдні системи, в яких як дисперсна фаза виступають феро- або феримагнітні частинки, а в ролі дисперсійного середовища — рідини. Однодоменні частинки магнетиту широко застосовують як рентгеноконтрастні, сорбційні та транспортні засоби, а також для магнітної гіпертермії. Особливо актуальні роботи в галузі діагностики та терапії онкозахворювань. Фіксація

та депонування носіїв лікарських препаратів магнітним полем в області пухлини дозволяє значно зменшити їхню загальну терапевтичну дозу, а використання локальної гіпертермії дозволяє проводити терапію онкозахворювань без застосування хімічних препаратів. Проте прогрес у використанні магнітних частинок у біології та медицині не настільки вражаючий, хоча перспективи і тут залишаються дуже сприятливими [19].

Агрегативна стійкість водних чи органічних суспензій феромагнітних рідин забезпечується використанням ПАР. Найбільш стійкими до седиментації виявились дисперсії при концентраціях ПАР 0,1...0,2 %.

Все вищевикладене є підставою для підвищеного інтересу до магнітних наночастинок фахівців різного профілю. Мета даної роботи — синтез методом EB-PVD та отримання факторів регулювання структури, розмірних характеристик та магнітних властивостей наночастинок магнетиту, маючи на увазі можливість їх використання для створення препаратів біологічного та медичного призначення.

**Матеріали та методи досліджень.** У циліндричний тигель, що охолоджується, діаметром 50 мм поміщали зливоч заліза, а в поруч розташований тигель — пресований штапик NaCl (рис. 1). У робочій камері електронно-променевої установки створювали вакуум  $(1,3...2,6) \cdot 10^{-2}$  Па. Поверхню обох матеріалів нагрівали прямим електронним променем. В результаті одночасного нагріву та випаровування формувався змішаний паровий потік заліза і NaCl, який осаджували на поверхню мідної підкладки, що охолоджується. Температура підкладки у процесі отримання конденсатів становила 45...410 °С, швидкість конденсації змішаного парового потоку — 2,3... 2,5 мкм/хв, товщина конденсату — 180...260 мкм. Склад та товщину одержуваних конденсатів регулювали швидкістю випаровування вихідних матеріалів та тривалістю процесу. Після закінчення процесу напуску пові-

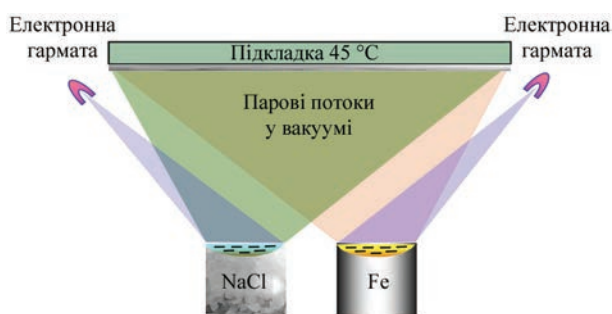


Рис. 1. Технологічна схема електронно-променевого випаровування та спільної конденсації у вакуумі молекулярних пучків NaCl та Fe з метою отримання наночастинок Fe (метод EB-PVD)

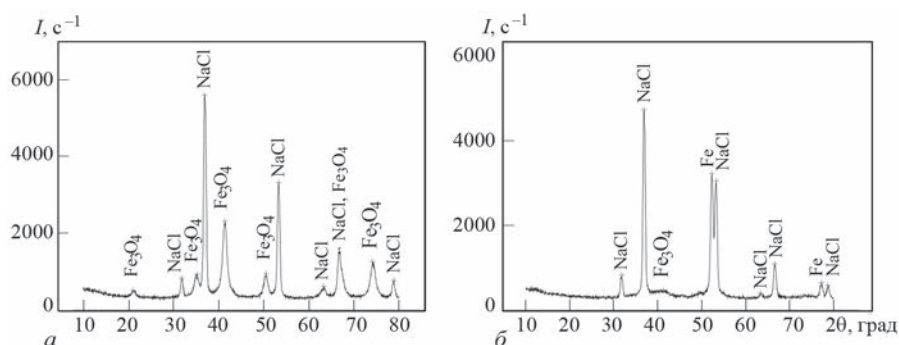


Рис. 2. Характерний вигляд дифрактограм EB-PVD-конденсатів композиційного матеріалу Fe–NaCl з 25 мас. % Fe (а) та 36 мас. % Fe (б)

тря і повної розгерметизації технологічної камери конденсат відокремлювали з поверхні підкладки.

Таким чином, електронно-променевим нагріванням одночасно випаровували вихідний матеріал (Fe) і носій, в якості якого (як матриці) використовували хлорид натрію (NaCl). Це дозволило отримати нанокомпозит Fe–NaCl. При розчиненні даного нанокомпозиту є можливість стабілізувати колоїд за допомогою введення в дисперсійне середовище стабілізаторів (ПАР) — розчини полімерів, органічні та неорганічні гелі. Адсорбційні шари цих речовин, володіючи пружністю та механічною міцністю, запобігають утворенню агрегатів. Зразки водних колоїдів з наночастинками Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> готували з поверхнево-активною речовиною декстран-40.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) отриманих матеріалів проводили на дифрактометрі ДРОН-УМ1 у відфільтрованому CoK<sub>α</sub>-випромінюванні при геометрії зйомки по Бреггу–Брентано в кутовому інтервалі 10...85° з кроком 0,05 і експозицією в точці 1 с. Дифрактограми записували у цифровому вигляді у файл у форматі 2θ, град – I (інтенсивність, с<sup>-1</sup>) (рис. 2). Піки дифракційних спектрів віднесені до певних фаз. Напівкількісний фазовий аналіз зразків виконували з використанням програми Match.

Відповідно до розрахунків, розміри кристалітів досліджуваних порошків були близько 30...45 нм. Значення середнього розміру областей когерентного розсіювання або кристалітів оксидів заліза були розраховані за методикою, що ґрунтується на рівнянні Шеррера. Відповідно до рівняння, у припущенні, що всі зерна є сферичними,  $d_{кр} = 1,33\lambda/d(2\theta) \cdot \cos\theta$ , де  $\lambda$  — довжина хвилі рентгєнівського випромінювання;  $d(2\theta)$  — розширення дифракційної лінії.

Наноструктуру вивчали за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) на мікроскопі HITACHI H-800 виробництва фірми «Хітачі», Японія при прискорювальній напрузі 150 кВ.

Магнітні властивості зразків вимірювали за допомогою вібраційного магнітометра за кімнатної

температури в магнітному полі до 10 кЕ. Зразками для досліджень були сухі розмагнічені полідисперсні матеріали конденсату Fe–NaCl.

Розподіл за розмірами наночастинок у колоїдних системах досліджували методом динамічного розсіювання світла (ДРС) на лазерному кореляційному спектрометрі Zeta Sizer-3 фірми «Малверн», Великобританія. Спектрометр обладнаний корелятором (multi computing correlator type 7032 ce). Розрахунок функції розподілу наночастинок за розмірами експериментально отриманої автокореляційної функції проводили за допомогою програми PCS Size Mode v.1.61. Суть методу ДРС полягає у визначенні розміру дисперсних частинок у рідині, що визначається шляхом аналізу характерного часу флуктуацій інтенсивності розсіяного частинками світла. Частинок, що знаходяться у зваженому стані в рідині, при опроміненні їх лазерним променем розсіюють світло, яке під певним кутом збирається та реєструється фотодетектором. Флуктуації інтенсивності розсіювання, що виникають унаслідок броунівського руху частинок, аналізуються корелятором. За отриманою кореляційною функцією обчислювали розмір частинок. Кут реєстрації розсіяного світла становив 90°, довжина хвилі — 532 нм.

**Результати експериментів та їх обговорення.** Результати рентгенофазового аналізу зразків отриманих конденсатів композиції Fe–NaCl приведено на рис. 2. За фазовим складом, проведеним по дифрактограмам, встановлено, що конденсати являють собою в основі NaCl, магнетит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> та α-Fe (рис. 2, б)). Причому у зразках з нижчим вмістом заліза фаза α-Fe відсутня.

При сумісному випаровуванні заліза та солі у вакуумі в результаті осадження були синтезовані конденсати Fe–NaCl, у яких залізо знаходиться у матриці NaCl. Змінюючи інтенсивності парових потоків, можна отримувати різний вміст заліза в матриці NaCl, а міняючи температуру підкладки можна змінювати розмір частинок заліза, які ви-

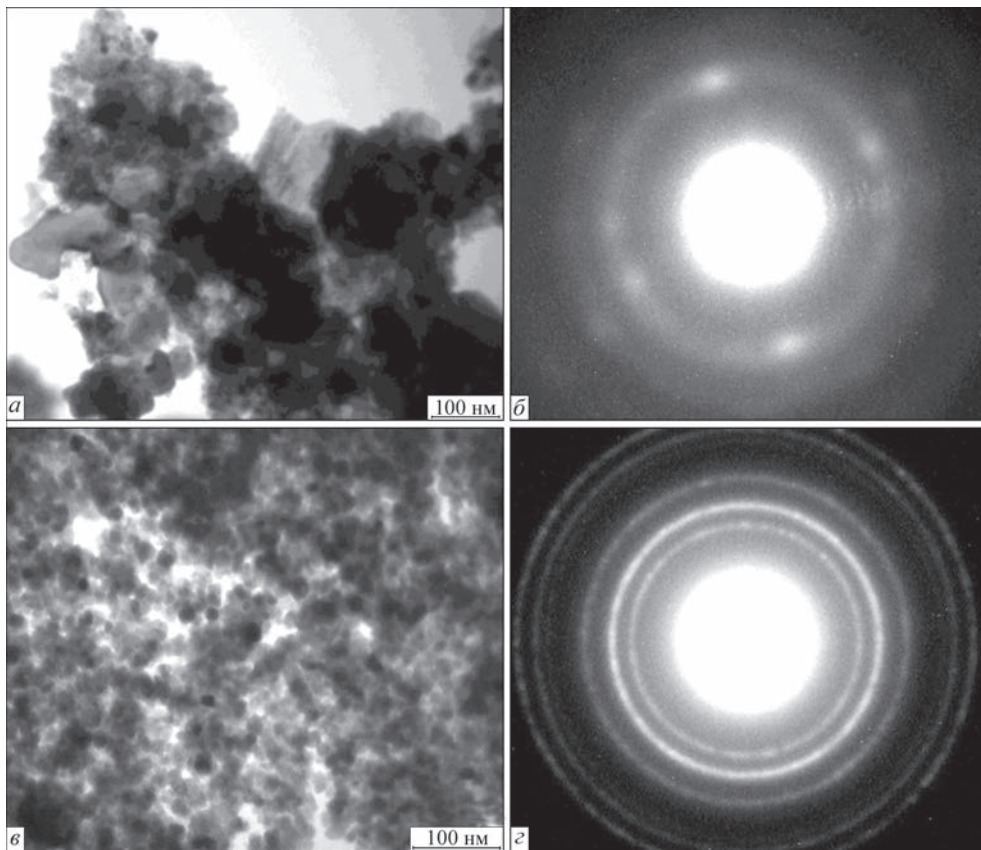


Рис. 3. Мікроструктури (а, в) та електронограми (б, г) конденсатів складу 25 мас. % Fe–NaCl, отриманих при температурі підкладки ( $T_p$ ) 60 °С (а, б) та 140 °С (в, г) з наночастинками  $Fe_3O_4$

ростають в матриці NaCl. Чим нижча температура підкладки ( $T_p$ ), тобто температура синтезу, тим менші частинки заліза встигають вирости. Зниження температури підкладки приводить до росту пористості конденсату [20], а це, в свою чергу, до можливості проникнення кисню до нанорозмірних активних частинок заліза.

Під час вилучення конденсату з вакууму на атмосферу кисень і волога повітря вільно проникають у мікро- і нанорозмірні пори сольової матриці та активно взаємодіють з поверхнею наночастинок заліза, що знаходяться в порах матриці. Відбувається інтенсивне окиснення наночастинок заліза за рахунок кисню повітря, що проникає через пори соляної матриці конденсату. В результаті цього дрібні наночастинки заліза повністю окислюються до  $Fe_3O_4$  (рис. 2, а), а у великих частково залишається фаза  $\alpha$ -Fe (рис. 2, б). Тобто, з урахуванням поверхневого окиснення внутрішня частина великих наночастинок не встигає окислитися до  $Fe_3O_4$  і в результаті ми отримуємо двофазну наночастинку (відому в літературі як core shell SPION).

Дослідження методом ТЕМ тонких відколів конденсатів виявило присутність нанорозмірної субстанції з фазовим складом магнетиту (рис. 3, б, г). Наприклад, ТЕМ-дослідження конденсатів композиції 25 мас.% Fe–NaCl (температура підкладки

60 °С) показало, що наночастинки магнетиту мають полікристалічну структуру, переважно округлу форму, середній розмір наночастинок становить 8...15 нм (рис. 3, а). Електронограми наночастинок, отриманих за температури 140 °С (рис. 3, г), складаються з окремих рефлексів  $Fe_3O_4$ , середній розмір частинок становить 25...40 нм (рис. 3, в). Обробивши ТЕМ-зображення, отримані результати можна подати у вигляді графіка.

На рис. 4 наведена залежність середнього розміру ( $d$ ) наночастинок  $Fe_3O_4$  у конденсатах Fe–NaCl від температури підкладки в інтервалі 45...410 °С. Встановлена залежність розміру наночастинок  $Fe_3O_4$  від

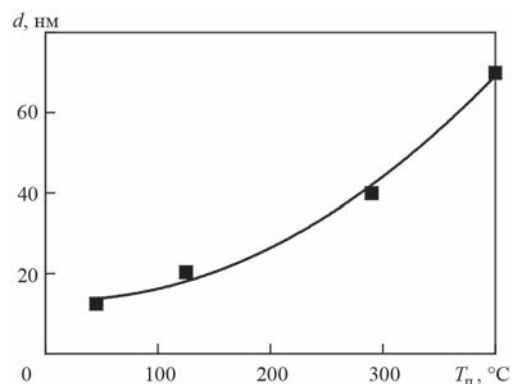


Рис. 4. Середній розмір ( $d$ ) наночастинок  $Fe_3O_4$  у конденсатах 23 мас. % Fe–NaCl залежно від температури підкладки ( $T_p$ ). Результати ТЕМ-досліджень

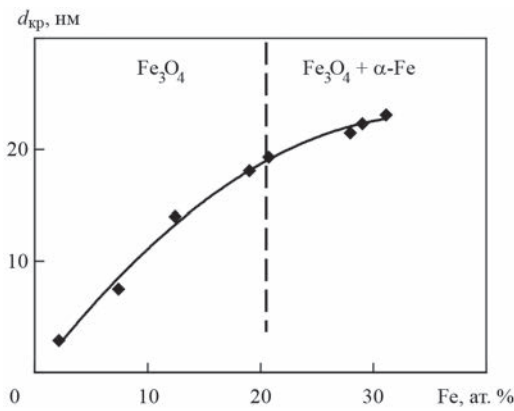


Рис. 5. Середній розмір кристалітів ( $d_{кр}$ ) наночастинок ( $Fe_3O_4/Fe_3O_4 + \alpha-Fe$ ) у конденсатах Fe–NaCl в залежності від вмісту заліза при температурі підкладки ( $T_n$ ) 45 °С. Результати досліджень РФА

температури конденсації дозволяє розглядати цей параметр як технологічний фактор регулювання розміру наночастинок у процесі їх одержання.

З розрахунків за рівнянням Шеррера було визначено середні розміри областей когерентного розсіювання рентгенівських променів, що дозволили оцінити розмір кристалітів наночастинок оксиду заліза ( $d_{кр}$ ). Розмір кристалітів наночастинок при синтезі залежить від вмісту заліза в конденсаті (рис. 5). Він плавно збільшується з підвищенням концентрації заліза у конденсаті. Слід зазначити, що в досліджених конденсатах фаза  $\alpha-Fe$  присутня лише при вмісті заліза понад 20 ат. %, що пояснюється тим, що з укрупненням розміру наночастинок (кристаліту) не весь її об'єм встигає окиснитися до фази  $Fe_3O_4$ .

Більш детально про структуру і вплив температур синтезу та термообробки на властивості синтезованих методом EB-PVD наночастинок магнетиту можна довідатися з роботи [21].

Метод молекулярних пучків дозволяє отримувати наночастинок магнетиту, консервувати та зберігати їх. Приклад подальшої стабілізації наночастинок декстраном показує можливість приготування дисперсних систем із заданою фракцією магнетиту для потреб медицини. У медицині наночастинок використовують у складі колоїдних систем. Для збільшення біологічної активності наночастинок необхідно роздробити великі агрегати частинок на більш дрібні і навіть окремі наночастинок. Для цього використовують поверхнево-активні речовини (ПАР). Гідродинамічний діаметр (розмір) частинок та їх агрегатів визначають методом лазерної спектроскопії при динамічному розсіюванні світла (ДРС).

Для дослідження методом ДРС були приготовлені колоїдні системи із НЧ магнетиту. З цією метою фрагменти конденсату Fe–NaCl подрібно-

вали у фарфоровій ступці до порошкового стану, дозовану порцію порошку поміщали у скляну колбу, додавали деіонізовану воду і перемішували до розчинення порошку у воді з утворенням колоїдної суміші чорного кольору.

У методі ДРС основні параметри, що характеризують розподіл частинок за розмірами, наступні: середній гідродинамічний розмір частинок (Z-average) та індекс полідисперсності (PDI) — безрозмірна величина, що характеризує ширину розподілу. Параметр PDI дуже чутливий до присутності у пробі агрегатів частинок. Водну колоїдну систему з НЧ магнетиту стабілізували декстраном 40, концентрація якого у воді становила 0,5; 1,0 і 2,0 %. Для контролю повторюваності результатів вимірювання виконували не менше п'яти вимірювань за температури 25 °С.

Не стабілізована декстраном 40 колоїдна система має мономодальний розподіл частинок з максимумом при 176 нм (рис. 6, а). У колоїдній системі з 0,5 % декстрану 40 функція розподілу за об'ємом (не наведена) свідчить про наявність великих агрегатів наночастинок у кількості менше 1 %. Дана дисперсія частинок має бімодальний розподіл. Фракція дрібних наночастинок має середній розмір 50 нм (рис. 6, б); фракція великих частинок представлена агрегатами розміром 300...680 нм з максимумом при 430 нм. Колоїдні дисперсії, стабілізовані 1 і 2 % декстрану 40, мають мономодальний розподіл часток з максимумом на кривих розподілу 17 і 51 нм відповідно (рис. 6, в, г). Основна частка частинок представлена фракціями в діапазоні розмірів 8...165 нм. Для монодисперсних зразків параметр PDI не перевищує 0,1. У нашому випадку значення PDI перебували в інтервалі 0,123 (зразок з 2 % декстрану 40) та 1,0 (без декстрану 40), що характеризує зразки як полідисперсні з присутністю агрегатів.

Одними з найважливіших характеристик наночастинок заліза, які застосовуються в медицині, є їх магнітні властивості. Магнітні властивості наночастинок заліза використовуються для діагностики, транспорту лікарських препаратів та нагрівання локальних ділянок новоутворень в онкології. Проте, рівень магнітних властивостей цих наночастинок визначається, насамперед, їх розміром та фазовим складом. Якщо врахувати, що в повному окисненні киснем повітря дрібних наночастинок заліза фазовий склад наночастинок визначається лише структурою магнетиту, то більші наночастинок не встигають повністю окиснитися до магнетиту й у центрі зберігається сердечник із чистого заліза, магнітні властивості якого вищі, ніж магнетиту. Відповідно рівень магнітних

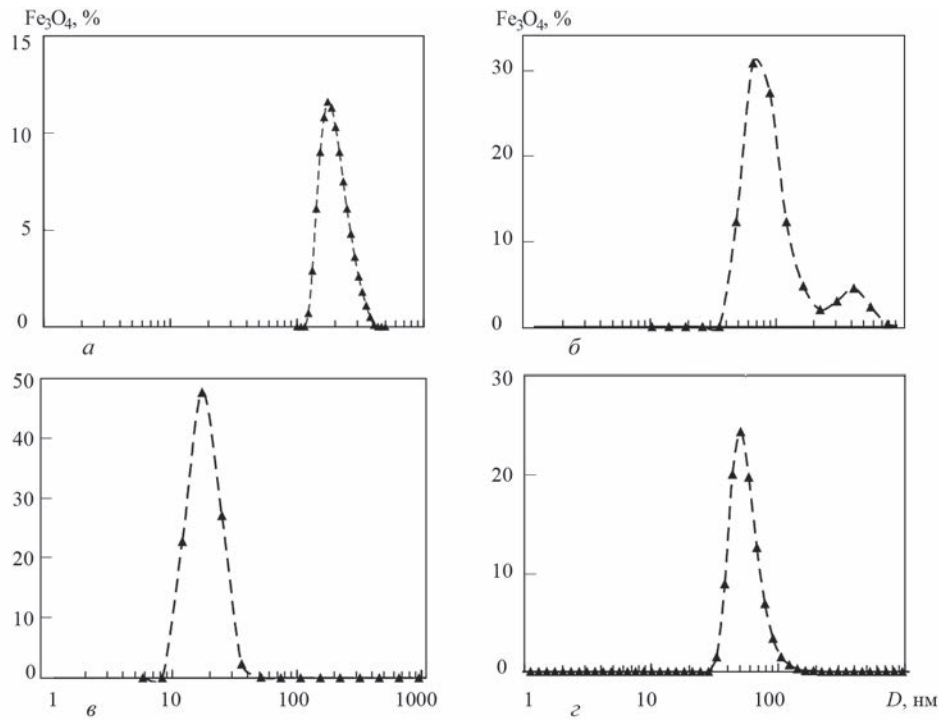


Рис. 6. Кількісний розподіл гідродинамічного розміру ( $D$ ) агрегатів наночастинок  $Fe_3O_4$  у водних колоїдах, %: без ПАР (а); з 0,5 (б); 1,0 (в) та 2,0 (г) декстрану 40. Результати досліджень ДРС при температурі 25 °С

властивостей цих двофазних наночастинок залежатиме від співвідношення структурних складових фазового складу наночастинок.

Вимірювання магнітних характеристик наноструктурних матеріалів (конденсатів Fe–NaCl) проводили методом вібраційного магнетометра з визначенням намагніченості та коерцитивної сили. При кімнатній температурі знімали криву гістерезису розмагнічування до максимального поля 10 кЕ. По ній визначали величину намагніченості насичення ( $M_s$ ), залишкову намагніченість ( $M_r$ ) та коерцитивну силу ( $H_c$ ). Для вимірювання

було обрано зразки з широким діапазоном вмісту заліза в конденсаті. Оскільки зразки мали різну кількість заліза, то для порівняння їх намагніченість була перерахована на вміст заліза. Результати вимірювань представлені у таблиці.

Аналіз результатів свідчить, насамперед, що зі збільшенням вмісту заліза в конденсаті збільшується розмір наночастинок (з урахуванням суми двох фаз останніх трьох зразків, таблиця). З урахуванням збільшення розміру наночастинок та появою у більших наночастинок фази чистого заліза, значення магнітного моменту та коерцитивної сили зростають у 1,5...2,0 рази (з урахуванням розкиду даних) (рис. 7). Отримані дані характеризують рівень магнітних властивостей наноструктурних матеріалів, що синтезуються фізичним методом молекулярних пучків, а також розкривають можливості

Структурні, фазові та магнітні характеристики конденсатів Fe–NaCl в залежності від вмісту заліза

Зразок	Fe, мас. %	$M_{Fe}$ , емо/г	$M_{sFe}$ , емо/г	$H_c$ , Е	Фазовий склад	Розмір кристалітів, нм	Кількість фази, мас. %
1	10	3,4	54	45	NaCl Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	20 10	97 3
2	25	8,8	101	→→	NaCl Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	20 10	74 26
3	29	7,8	77	85	NaCl Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> α-Fe	18 <5 ~ 10	90 2 8
4	36	14,0	102	90	NaCl Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> α-Fe	18 2...3 18	76 2 22
5	43	18,6	138	70	NaCl Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> α-Fe	17 10 -	85 8 7

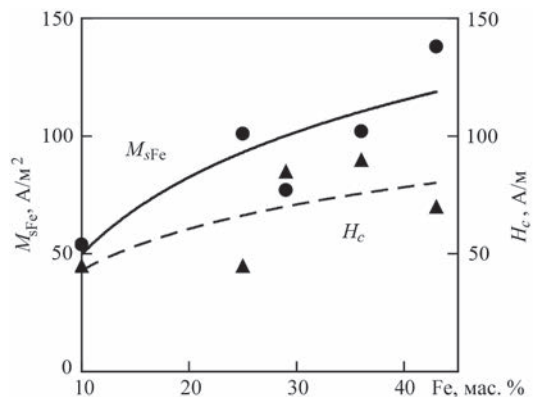


Рис. 7. Залежності намагніченості насиченості  $M_{sFe}$  (в перерахунку на концентрацію заліза) та коерцитивної сили  $H_c$  від вмісту Fe у конденсатах Fe–NaCl EB-PVD

даного методу та шляхи значного збільшення магнітних характеристик наноструктурних матеріалів для медицини за рахунок регулювання розміру та фазового складу наночастинок.

Можна відмітити, що на всіх зразках спостерігаються суперпарамагнітні властивості отриманих конденсатів з вмістом заліза, що вказує на малі розміри отриманих частинок магнетиту. Це підтверджується структурними та фазовими дослідженнями у викладеному вище матеріалі. Важливо відмітити, що ці результати являються попередніми і потребують подальшого аналізу і досліджень.

## Висновки

1. Фізичне електронно-променеве випаровування речовин у вакуумі з наступною конденсацією парових потоків (метод EB-PVD) може використовуватися для синтезу наночастинок металів і їх оксидів і заслуговує на увагу своєю універсальністю в підборі різних неорганічних і органічних матриць для консервування наночастинок металів і їх оксидів з метою довгострокового зберігання.

2. Дослідження TEM тонких відколів конденсату Fe–NaCl виявило присутність нанорозмірної субстанції магнетиту ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Це пояснюється взаємодією кисню і вологи повітря з поверхнею наночастинок заліза, вкраплених у порах сольової матриці.

3. Показано, що кількість заліза в конденсаті впливає на розмір наночастинок. Згідно рентгенофазового аналізу, розмір кристалітів  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  у діапазоні концентрацій 2...15 ат. % Fe перебуває в межах 3...14 нм, а в діапазоні 20...30 ат. % Fe — 17...22 нм.

4. Доведено, що ріст температури підкладки з 45 °C збільшує середній розмір кристалітів  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  з 8...15 нм в міру збільшення температури підкладки (410 °C) до 25...40 нм. Слід зазначити, що в конденсатах фаза чистого заліза виявляється при вмісті більше 20 ат. % Fe. Температуру конденсації слід розглядати як надійний фактор для регулювання розміру наночастинок в технологічному процесі.

5. Визначено зростання намагніченості насичення та коерцитивної сили конденсатів Fe–NaCl з наночастинками магнетиту з ростом вмісту заліза.

## Список літератури

- Gupta A.K., Gupta M. (2005) Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials*, 26(18), 3995–4021. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2004.10.012
- Thach C.V., Hai N.H., Chau, N. (2008) Size controlled magnetite nanoparticles and their drug loading ability. *J. of the Korean Phys. Soc.*, 52(5), 1332–1335. DOI: <https://doi.org/10.3938/jkps.52.1332>
- Шпак А.П., Горбик П.П., Чехун В.Ф. и др. (2007) *Наноконкомпозиты медико-биологического назначения на основе*

*ультрадисперсного магнетита. Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур*, 1, 45–87.

- Salimi M., Sarkar S., Saber R. et al. (2018) Magnetic hyperthermia of breast cancer cells and MRI relaxometry with dendrimer-coated iron-oxide nanoparticles. *Cancer Nanotechnol*, 9(7), 1–19. DOI: 10.1186/s12645-018-0042-8
- Vallabani N.V.S., Singh S. (2018) Recent advances and future prospects of iron oxide nanoparticles in biomedicine and diagnostics. *Biotech.*, 279(8), 1–23. DOI: 10.1007/s13205-018-1286-z
- Kopanja L., Kralj S., Zunic D. et al. (2016) Core-shell superparamagnetic iron oxide nanoparticle (SPION) clusters: TEM micrograph analysis, particle design and shape analysis. *Ceramics International*, 42, 10976–10984. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.03.235
- Tadić M., Kralj S., Jagodic M. et al. (2014) Magnetic properties of novel superparamagnetic iron oxide nanoclusters and their peculiarity under annealing treatment. *Applied Surface Science*, 322, 255–264. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.09.181>
- Мовчан Б.А. (2004) Электронно-лучевая технология испарения и осаждения из паровой фазы неорганических материалов с аморфной, нано- и микроструктурой. *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, 2(4), 1103–1125.
- Чекман І.С., Сердюк А.М., Кундієв Ю.І. та ін. (2009) Нанотоксикологія: напрямки досліджень. *Довкілля та здоров'я*, 48(1), 3–7. <http://www.dovkil-zdorov.kiev.ua/env/48-0003.pdf>
- Kopanja L., Milošević I., Panjan M. et al. (2016) Sol-gel combustion synthesis, particle shape analysis and magnetic properties of hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) nanoparticles embedded in an amorphous silica matrix. *Applied Surface Science*, 362, 380–386. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.238>
- Movchan B.A. (2006) Inorganic materials and coatings produced by EBPVD. *Surface Engineering*, 22(1), 35–45. DOI: <https://doi.org/10.1179/174329406X85029>
- Мовчан Б.А. (2007) Электронно-лучевая нанотехнология и новые материалы в медицине — первые шаги. *Вісник фармакології та фармацевції*, 12, 5–13.
- Чекман І.С., Мовчан Б.А., Загородный М.И. и др. (2008) Наносеребро: технологии получения, фармакологические свойства, показания к применению. *Мистецтво лікування*, 51(5), 32–34.
- Курапов Ю.А., Крушинська Л.А., Горчев В.Ф. та ін. (2009) Аналіз колоїдних систем на основі наночастинок  $\text{Cu-O-H}_2\text{O}$  та  $\text{Ag-O-H}_2\text{O}$ , отриманих методом молекулярних пучків. *Доповіді НАН України*, 7, 176–181. DOI: [http://nbuv.gov.ua/j-pdf/dnanu\\_2009\\_7\\_33.pdf](http://nbuv.gov.ua/j-pdf/dnanu_2009_7_33.pdf)
- Орел В.Е., Лошицкий П.П., Курапов Ю.А. та ін. (2010) Вивчення впливу магніточутливого комплексу та неоднорідного електромагнітного поля на нелінійну динаміку росту пухлин і виживаність тварин з карциномою Герена. *Електроніка і зв'язь. 3-й Тематический выпуск «Електроніка і нанотехнології»*, 126–130.
- Баранов Д.А., Губин С.П. (2009) Магнитные наночастицы: достижения и проблемы химического синтеза. *Радиоэлектроника. Наносистемы*, 1(1–2), 129–147.
- Sadeh B., Doi M., Shimizu T., Matsui M. (2000) Dependence of the Curie temperature on the Diameter of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Ultra-fine particles. *J. Magn. Soc. J.*, 24, 511–514. DOI: <https://doi.org/10.3379/jmsjmag.24.511>
- Hou D.L., Nie X.-F., Luo H.-L. (1998) Magnetic anisotropy and coercivity of ultrafine iron particles. *J. Magn. Magn. Mater.*, 188(1–2), 169–172. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(98\)00170-X](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(98)00170-X)



19. Веролайн Н.В. (2009) Стабилизация водных дисперсий  $\gamma$ -оксида железа неионогенными поверхностно-активными веществами. *Современные наукоемкие технологии*, **10**, 75–76. <https://www.top-technologies.ru/ru/article/view?id=25777>
20. Мовчан Б.А., Демчишин А.В. (1969) Исследование структуры и свойств толстых вакуумных конденсатов никеля, титана, вольфрама, окиси алюминия и двуокиси циркония. *ФММ*, **28(4)**, 653–660. [http://impo.imp.uran.ru/fmm/electron/vol28\\_4/abstract10.pdf](http://impo.imp.uran.ru/fmm/electron/vol28_4/abstract10.pdf)
21. Kurapov Yu.A., Lytvyn S.Ye., Didikin G.G., Romanenko S.M. (2021) Electron-beam physical vapor deposition of iron nanoparticles and their thermal stability in the Fe–O system. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **60(7–8)**, 451–463. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11106-021-00256-8>
- 48(1), 3–7. <http://www.dovkil-zdorov.kiev.ua/env/48-0003.pdf>
10. Kopanja, L., Milošević, I., Panjan, M. et al. (2016) Sol–gel combustion synthesis, particle shape analysis and magnetic properties of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles embedded in an amorphous silica matrix. *Appl. Surface Sci.*, **362**, 380–386. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.238>
11. Movchan, B.A. (2006) Inorganic materials and coatings produced by EBPVD. *Surface Engineering*, **22(1)**, 35–45. DOI: <https://doi.org/10.1179/174329406X85029>
12. Movchan, B.A. (2007) Electron beam nanotechnology and new materials in medicine — first steps. *Visnyk Farmakologii ta Farmatsii*, **12**, 5–13 [in Russian].
13. Chekman, I.S., Movchan, B.A., Zagorodny, M.I. et al. (2008) Nanosilver: Technology of producing, pharmacological properties, indications for application. *Mystetstvo Likuvannia*, **51(5)**, 32–34 [in Russian].
14. Kurapov, Yu.A., Krushynska, L.A., Gorchev, V.F. et al. (2009) Analysis of colloid systems based on Cu–O–H<sub>2</sub>O and Ag–O–H<sub>2</sub>O nanoparticles produced by molecular beam method. *Dopovidy NAN Ukrainy*, **7**, 176–181 [in Ukrainian]. DOI: [http://nbuv.gov.ua/j-pdf/dnanu\\_2009\\_7\\_33.pdf](http://nbuv.gov.ua/j-pdf/dnanu_2009_7_33.pdf)
15. Orel, V.E., Loshytsky, P.P., Kurapov, Yu.A. et al. (2010) Investigation of magnetosensitive complex and inhomogeneous electromagnetic field on nonlinear dynamics of tumor growth and survival of animals with Gu-rin's carcinoma. *Elektronika i Svyaz. 3<sup>rd</sup> Tem. Issue «Electronics and Nanotechnologies»*, 126–130 [in Ukrainian].
16. Baranov, D.A., Gubin, S.P. (2009) Magnetic nanoparticles: Achievements and problems of chemical synthesis. *Radioelektronika. Nanosistemy*, **1(1–2)**, 129–147 [in Russian].
17. Sadeh, B., Doi, M., Shimizu, T., Matsui, M. (2000) Dependence of the Curie temperature on the diameter of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ultra-fine particles. *J. Magn. Soc. J.*, **24**, 511–514. DOI: <https://doi.org/10.3379/jmsjmag.24.511>
18. Hou, D.L., Nie, X.-F., Luo, H.-L. (1998) Magnetic anisotropy and coercivity of ultrafine iron particles. *J. Magn. Magn. Mater.*, **188(1–2)**, 169–172. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(98\)00170-X](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(98)00170-X)
19. Verolainen, N.V. (2009) Stabilization of aqueous dispersions of  $\gamma$ -iron oxide by nonionic surface-active substances. *Sovremennye Naukoyomkie Tekhnologii*, **10**, 75–76 [in Russian]. <https://www.top-technologies.ru/ru/article/view?id=25777>
20. Movchan, B.A., Demchishin, A.V. (1969) Examination of structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminium oxide and zirconium dioxide. *PMM*, **28(4)**, 653–660 [in Russian]. [http://impo.imp.uran.ru/fmm/electron/vol28\\_4/abstract10.pdf](http://impo.imp.uran.ru/fmm/electron/vol28_4/abstract10.pdf)
21. Kurapov, Yu.A., Lytvyn, S.Ye., Didikin, G.G., Romanenko, S.M. (2021) Electron-beam physical vapor deposition of iron nanoparticles and their thermal stability in the Fe–O system. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **60(7–8)**, 451–463. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11106-021-00256-8>

## References

### DISPERSITY AND MAGNETIC PROPERTIES OF MAGNETITE NANOPARTICLES PRODUCED BY THE METHOD OF MOLECULAR BEAM CONDENSATION

Yu.A. Kurapov, S.E. Lytvyn, G.G. Didikin, V.V. Boretskyi

E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.

11 Kazymyr Malevykh Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: [office@paton.kiev.ua](mailto:office@paton.kiev.ua)

The paper gives the results of investigation of iron nanoparticles in condensates of 10...43 wt. % Fe–NaCl system, produced by electron beam evaporation and simultaneous condensation of Fe and NaCl molecular beams in vacuum (EB-PVD method). Transmission electron microscopy, X-ray phase analysis, dynamic light scattering and vibration magnetometry were used to study the structure and dimensions of nanoparticles in Fe–NaCl condensates, their phase and chemical composition, and magnetic properties. Size of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles in the condensates, depending on

their synthesis temperature, and nanoparticle crystallite size were determined, depending on iron concentration in the condensates. The influence of the quantity of iron in the condensates on the size of nanoparticle crystallites is shown. According to X-ray phase analysis, the size of  $Fe_3O_4$  crystallites in the concentration range of 2...15 at. % Fe is within 3...14 nm, and in the range of 20...30 at. % Fe it is equal to 17...22 nm. Average size of  $Fe_3O_4$  crystallites (8...15 nm) produced at substrate temperature of 45 °C, increases to 25...40 nm with increase of substrate temperature (410 °C). It should be noted that in the nanoparticles the pure iron phase is revealed at more than 20 at. % Fe content in the condensate. It was proved that the condensation temperature can be regarded as a reliable factor for regulation of particle size in the technological process. The distribution of hydrodynamic size of  $Fe_3O_4$  nanoparticle aggregates in water colloids with dextran was studied. Increase of saturation magnetization and coercive force of Fe–NaCl condensates with magnetite nanoparticles at increase of iron content was determined. Ref. 21, Tabl. 1, Fig. 7.

*Key words: electron beam physical vapour deposition (EB-PVD); porous condensate; microstructure; nanoparticles; condensation temperature; phase composition; crystallites; aggregates*

Надійшла до редакції 18.04.2022

## ПЕРЕДПЛАТА 2022

Журнали	Вартість передплати на друковані версії журналів*, грн.			
	місяць	квартал	пів року	рік
«Автоматичне зварювання», видається з 1948 р., 12 випусків на рік. ISSN 0005-111X. Передплатний індекс 70031.	240	720	1440	2880
«Сучасна електрометалургія», видається з 1985 р., 4 випуски на рік. ISSN 2415-8445. Передплатний індекс 70693.	–	240	480	960
«Технічна діагностика та неруйнівний контроль», видається з 1989 р., 4 випуски на рік. ISSN 0235-3474. Передплатний індекс 74475.	–	240	480	960
«The Paton Welding Journal»**, видається з 2000 р., 12 випусків на рік. ISSN 0957-798X. Передплатний індекс 21971.	520	1560	3120	6240

\*Вартість з урахуванням доставки рекомендованою бандероллю.

\*\*«The Paton Welding Journal» – переклад журналу «Автоматичне зварювання» на англійську мову.

Передплату на журнали можна оформити по каталогах передплатних агенцій «Преса», «Прес Центр», «АС Медіа» та у видавництві. Передплата через видавництво з любого місяця на любой термін, в т.ч. на попередні періоди та окремі статті, починаючи з першого року видання.

*Передплата на електронну версію журналів.*

Вартість передплати на електронну версію журналів дорівнює вартості передплати на друковану версію. Випуски журналу надсилаються електронною поштою у форматі pdf або для IP-адреси комп'ютера передплатника надається доступ до відповідних архівів журналу.

*Передплата через сайт видавництва:*

<https://patonpublishinghouse.com/ukr/journals/as/subscription>  
<https://patonpublishinghouse.com/ukr/journals/sem/subscription>  
<https://patonpublishinghouse.com/ukr/journals/tdnk/subscription>  
<https://patonpublishinghouse.com/eng/journals/tpwj/subscription>

### ВИДАВНИЦТВО

Міжнародна Асоціація «Зварювання»  
 03150, Київ, вул. Казимира Малевича, 11  
 Тел./факс: 38044 205-23-90  
 E-mail: [journal@paton.kiev.ua](mailto:journal@paton.kiev.ua)  
<https://patonpublishinghouse.com>

# ЖУРНАЛИ для професіоналів



Видається з 1948 р.  
 Виходить 12 разів на рік  
 ISSN 0005-111X  
[doi.org/10.37434/as](https://doi.org/10.37434/as)  
 Передплатний індекс 70031

Видається з 2000 р.  
 Виходить 12 разів на рік  
 ISSN 0957-798X  
[doi.org/10.37434/tpwj](https://doi.org/10.37434/tpwj)  
 Передплатний індекс 21971



Видається з 1989 р.  
 Виходить 4 рази на рік  
 ISSN 0235-3474  
[doi.org/10.37434/tdnk](https://doi.org/10.37434/tdnk)  
 Передплатний індекс 74475



Видається з 1985 р.  
 Виходить 4 рази на рік  
 ISSN 2415-8445  
[doi.org/10.37434/sem](https://doi.org/10.37434/sem)  
 Передплатний індекс 70693