

В.О. ЗАМОРСЬКИЙ,<sup>1</sup> Я.М. ЛИТВИНЕНКО,<sup>1</sup> А.М. ПОГОРІЛИЙ,<sup>1</sup>  
О.І. ТОВСТОЛИТКІН,<sup>1,2</sup> С.О. СОЛОПАН,<sup>3</sup> А.Г. БІЛОУС<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Інститут магнетизму НАН України та МОН України

(Бульв. Академіка Вернадського, 36-б, Київ 03142; e-mail: 0vl0ad0@gmail.com)

<sup>2</sup> Факультет радіофізики, електроніки та комп'ютерних систем, Київський національний університет імені Тараса Шевченка

(Просп. Академіка Глушкова, 4-г, Київ 03127)

<sup>3</sup> Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України

(Просп. Паладіна, 32/24, Київ 03142)

## МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТНИХ НАНОЧАСТИНОК $Fe_3O_4/CoFe_2O_4$ З АРХІТЕКТУРОЮ ЯДРО/ОБОЛОНКА

УДК 537.6+538.9

*Проведено дослідження магнітних властивостей двох типів наночастинок: наночастинок з архітектурою ядро/оболонка (core/shell)  $Fe_3O_4/CoFe_2O_4$  з товщиною ядра  $\sim 6,3$  нм і змінною товщиною оболонки (0; 1,0; 2,5 нм) та суміші окремих наночастинок  $Fe_3O_4$  і  $CoFe_2O_4$  у співвідношеннях, що відповідають концентраціям компонент наночастинок ядро/оболонка. Аналіз результатів магнітометрії показує, що покриття магнітних наночастинок оболонкою приводить до двох одночасних ефектів: модифікації параметрів міжфазної границі між ядром та оболонкою та трансформації параметрів як вихідної наночастинок, так і її оболонки, в результаті чого core/shell наночастинок набувають нових характеристик, які не характерні ні для ядра ( $Fe_3O_4$ ), ні для оболонки ( $CoFe_2O_4$ ), ні для механічної суміші на їх основі. Отримані результати відкривають шляхи до оптимізації та адаптації параметрів core/shell наночастинок на основі феритів-шпінелей для їх використання в різних технологічних і біомедичних галузях.*

*Ключові слова:* наночастинок, core/shell архітектура, ядро і оболонка, намагніченість, температура блокування.

### 1. Вступ

Core/shell (ядро/оболонка) архітектура наночастинок привертає значний інтерес завдяки можливості поєднання матеріалів з різними властивостями та виготовлення наноструктур з керованими магнітними характеристиками. Окрім різного розміру, форми та складу, керування властивостями шляхом комбінування різних магнітних матеріалів та цілеспрямованого впливу на межу поділу (інтерфейсну область) стає переважаючою стратегією, що вводить нову змінну для розроблення матеріалів з покращеними характеристиками. Нещодавні дослідження продемонстрували переваги core/shell архітектури на шляху до підвищення ефективності постійних магнітів, підвищення

термостійкості магнітних нанокристалів для подолання “суперпарамагнітного обмеження” на носіях інформації, оптимізації параметрів наночастинок для біомедичних застосувань [1–5]. Дослідження core/shell комбінацій різних магнітних матеріалів забезпечує поглиблення знань щодо магнітних взаємодій на нанорозмірному рівні та створює умови для досягнення бажаних магнітних характеристик для різних прикладних застосувань.

Як один з найважливіших і широко використовуваних магнітних матеріалів, ферит-шпінельна система  $MFe_2O_4$  ( $M = Fe, Co, Mn, \dots$ ) включає в себе магнітожорсткі і магнітом'які матеріали. Наприклад, кобальтовий ферит  $CoFe_2O_4$  є магнітожорстким матеріалом з константою магнітокристалічної анізотропії  $K > 10^5$  Дж/м<sup>3</sup> [3, 5]. З іншого боку, магнетит  $Fe_3O_4$  – це ферит зі значно меншою константою магнітної анізотропії  $K > 10^3$ – $10^4$  Дж/м<sup>3</sup> [6, 7]. Завдяки однаковій криста-

© В.О. ЗАМОРСЬКИЙ, Я.М. ЛИТВИНЕНКО,  
А.М. ПОГОРІЛИЙ, О.І. ТОВСТОЛИТКІН,  
С.О. СОЛОПАН, А.Г. БІЛОУС, 2020

лічній структурі та близьким кристалографічним параметрам цих феритів-шпінелей стає можливим епітаксійне вирощування суцільної оболонки над ядром (core) наночастинок. Такий підхід до отримання та дослідження наночастинок із core/shell архітектурою може забезпечити надійну платформу для ґрунтового пояснення та глибшого розуміння магнетизму наноструктурованих матеріалів та зв'язку між їх кристалічною структурою, морфологією та фізичними властивостями.

На сьогоднішній день виконано лише декілька досліджень у цьому напрямку [3, 8–11], проте і досі залишаються відкритими питання щодо повного розуміння впливу core/shell архітектури на намагніченість та ефективну анізотропію магнітних наночастинок, а також щодо ролі інтерфейсних ефектів у формуванні магнітних властивостей композитних наноструктур такого типу.

У даній роботі виконується порівняння магнітних властивостей core/shell наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  з властивостями суміші наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , взятих у відповідних пропорціях; виокремлюється роль інтерфейсних явищ на межі поділу  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--CoFe}_2\text{O}_4$  у формуванні магнітних властивостей core/shell наночастинок і обговорюються шляхи цілеспрямованого керування магнітними параметрами композитних наноструктур для різноманітних технологічних та біомедичних застосувань.

## 2. Зразки та деталі експерименту

Синтез наноструктур типу ядро/оболонка є досить непростю процедурою, оскільки він має забезпечувати високу кристалічність як ядра, так і оболонки, гарантувати якісну епітаксію та мінімізувати процеси змішування на інтерфейсі ядро-оболонка. З цієї причини під час виготовлення композитних наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  нами були враховані результати попередніх робіт, проведених у нашій та інших дослідницьких групах [9–13]. У наших попередніх роботах комбіноване використання рентгенівської дифракції та мессбауерівської спектроскопії на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  дало можливість зробити висновок про те, що серед низки методів синтезу магнітних наночастинок (МНЧ) метод співсадження з розчину діетиленгліколю (DEG) дозволяє виготовити наночастинок магнетиту з найменшою кількістю фаз маггеміту та ге-

теїту [10, 12], тому цей метод співсадження з DEG-розчинів був використаний і у даній роботі.

Для синтезу індивідуальних наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , а також композитних МНЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , як вихідні реагенти використовували нонагідрат хлориду заліза (III) (97%  $\text{FeCl}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Sigma Aldrich), гексагідрат нітрату кобальту (II) (98%  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Sigma Aldrich), гептагідрат сульфату заліза (II) (99%  $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , Sigma Aldrich), гідроксид натрію (98%  $\text{NaOH}$ ), діетиленгліколь (99% DEG, Sigma Aldrich).

При синтезі індивідуальних наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  вихідні реагенти, взяті у стехіометричному співвідношенні 2:1 ( $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$  або  $\text{Fe}^{3+}:\text{Co}^{2+}$ ), змішували з діетиленгліколем і розчин перемішували протягом 1 години. Одночасно готували розчин  $\text{NaOH}$  у DEG. Лужний розчин додавали по краплях до отриманого раніше розчину і знову перемішували протягом 1 год. Отриману реакційну суміш нагрівали до 200 °C зі швидкістю 2–3 °C/хв і витримували при цій температурі протягом 1,5 год. У результаті синтезу були отримані МНЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  з середнім розміром ~6,3 нм та ~4,1 нм, відповідно [8]. Синтезовані наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  у формі розчину в діетиленгліколі були використані для приготування суміші наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , де масові пропорції кожного виду наночастинок були взяті такими, що відповідають відношенню маси ядра наночастинок до маси її оболонки для кожного з core/shell зразків.

Для синтезу композитних наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  спочатку готували вихідний розчин для синтезу оболонки  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ :  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{FeCl}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в молярному співвідношенні (1:2) розчиняли в DEG і розчин перемішували протягом 1 години. Одночасно готували розчин  $\text{NaOH}$  у DEG. Лужний розчин додавали по краплях до розчину суміші солей  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{FeCl}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Отриману суміш перемішували протягом 1 години. Потім розчин, що містив попередньо синтезовані наночастинок ядра ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), додавали до отриманої реакційної суміші і отриманий продукт змішували протягом 1 год під дією ультразвуку. Отриману реакційну суміш нагрівали до 200 °C зі швидкістю 2–3 °C/хв. і витримували при цій температурі протягом 1,5 год. Потім додавали олеїнову кислоту і суміш перемішували протягом 10 хв. Отриманий осад після охолодження центрифугували, повтор-

но диспергували в етанолі і сушили на повітрі при 30 °С.

Кількість  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , яка була необхідна для отримання оболонки заданої товщини, розраховували згідно з процедурою, описаною нижче. Об'єм матеріалу оболонки на одну частинку типу ядро/оболонка  $V_{\text{shell}}$  обчислювали за формулою:  $V_{\text{shell}} = 4\pi (R_2^3 - R_1^3) / 3$ , де  $R_1$  і  $R_2$  – радіуси непокритої і покритої оболонкою частинки, відповідно. Потім маса матеріалу оболонки однієї частинки ( $m_{\text{shell}}$ ) була знайдена як  $m_{\text{shell}} = \rho V_{\text{shell}}$ , де  $\rho$  – густина матеріалу оболонки. Відповідно, було розраховано масу основного матеріалу на одну частинку. Відоме значення співвідношення  $m_{\text{shell}}/m_{\text{core}}$  дозволило знайти масу оболонки матеріалу для будь-якої вибраної маси основного матеріалу. Наприклад, для покриття 1 г наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  із середнім розміром 6,3 нм оболонкою з товщиною 1 нм потрібно 1,287 г  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Відповідно до способу, описаного вище, були синтезовані композитні МНЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  з фіксованим діаметром ядра  $\sim 6,3$  нм і ефективною товщиною оболонки 0; 1,0 та 2,5 нм (надалі – зразки S0, S1 та S2, відповідно). Також були виготовлені суміші наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  з масовим співвідношенням 1 : 1,2 і 1 : 5, що відповідають відношенню маси оболонки до маси ядра наночастинок для зразків S1 і S2, відповідно (надалі – зразки Mix1 і Mix2).

Синтезовані матеріали досліджували за допомогою рентгенівської дифракції з використанням дифрактометра X'Pert PANalytical (випромінювання  $\text{CoK}\alpha$ , напруга 45 кВ, струм 35 мА, Ni-фільтр). Розрахунки перерозподілу інтенсивності та кути рентгенівських піків для індивідуальних сполук та наночастинок ядро/оболонка виконували в програмному забезпеченні PeakFit 4.12 з використанням окремих піків максимальної інтенсивності в діапазоні  $2\theta$ -кутів від 38 до 46 градусів при тривалості експозиції 30 с на точку. Розміри і морфологія наночастинок, що досліджуються, були визначені за допомогою сканувального електронного мікроскопа JEM-1230.

Магнітні вимірювання проводили в інтервалі температур 5–400 К, використовуючи комерційний прилад Quantum Design Physical Property Measurement System, оснащений вібраційним магнітометром. Магнітний момент вимірювали при нагріві зразка в полі  $H_{\text{measur}} = 50$  Е після охо-

дження в нульовому магнітному полі (ZFC-режим). Ізотермічні петлі гістерезису вимірювали при 5 і 300 К в магнітних полях до 90 кЕ.

### 3. Результати досліджень

Результати рентгенографічних досліджень для синтезованих наноструктур були детально проаналізовані в роботі [8]. Всі синтезовані зразки мають кубічну шпінельну структуру (ICDD 19-0629) без жодних домішкових фаз.

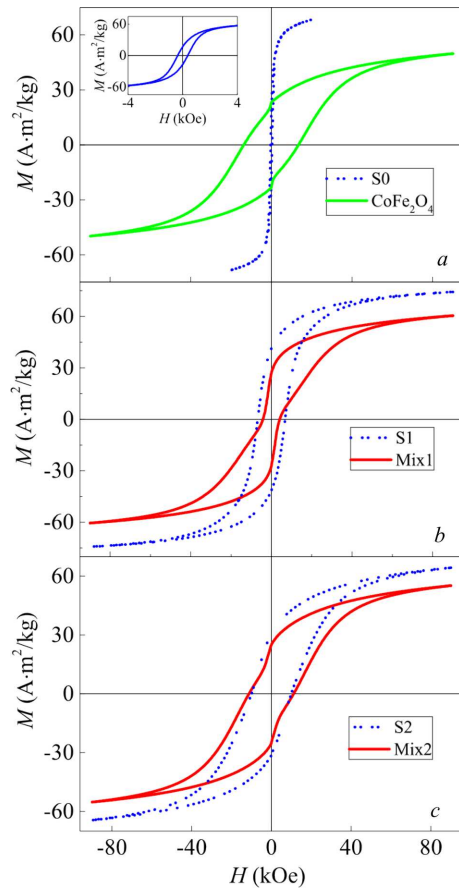
Як свідчать результати електронно-мікроскопічних досліджень, середній розмір МНЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  становить  $\sim 6,3$  нм [8]. Зі збільшенням ефективною товщини оболонки  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  середній розмір частинок збільшується у відповідності до початкових розрахунків.

На рис. 1, *a–в* показані петлі магнітного гістерезису для зразків S0 – S2 і Mix1 – Mix2, виміряні при температурі 5 К. Для обох серій зразків збільшення вмісту  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  сильно впливає на форму петлі, модифікуючи її параметри, зокрема намагніченість насичення  $M_s$  та коерцитивну силу  $H_c$ .

За температури  $T = 5$  К для індивідуальних наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  значення намагніченості насичення становить 77 і 50  $\text{Am}^2/\text{kg}$ , відповідно. Примітно, що для відповідних об'ємних зразків  $M_s$  має значення 98 і 94  $\text{Am}^2/\text{kg}$  [15]. Знижена намагніченість наночастинок може бути результатом помітного внеску від приповерхневих шарів, які, як правило, характеризуються підсиленням магнітним розупорядкуванням [8]. Також можна зробити висновок про те, що внесок у намагніченість з приповерхневих шарів вищий в МНЧ  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , ніж у  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

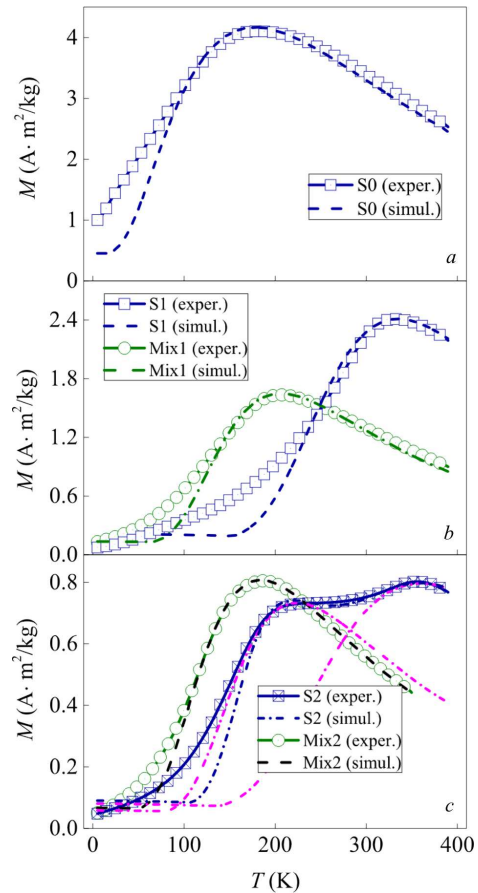
Додавання оболонки і подальше збільшення її товщини призводить до суттєвої трансформації форми петлі, змінюючи як намагніченість насичення  $M_s$ , так і коерцитивну силу  $H_c$ . Початкове покриття МНЧ ( $t_{\text{shell}} = 1,0$  нм) не чинить помітного впливу на величину  $M_s$ , але збільшення товщини оболонки до 2,5 нм призводить до зниження значення  $M_s$  до 64  $\text{Am}^2/\text{kg}$ . Така поведінка може бути результатом посиленого внеску оболонки  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , яка виявляє знижену намагніченість у нанорежимі [8, 16, 17].

Різке збільшення  $H_c$  з  $\sim 370$  Е до  $\sim 6,8$  кЕ (майже на один порядок величини) спостерігається при початковому покритті МНЧ ( $t_{\text{shell}} = 1,0$  нм). Ко-



**Рис. 1.** Залежності намагніченості зразків від напруженості магнітного поля. Виміри проведено за температури  $T = 5$  К. На вставці до панелі (а) показано залежність  $M(H)$  для зразка S0 в області малих магнітних полів

ли товщина оболонки збільшується, коерцитивна сила також збільшується і досягає  $\sim 10,1$  кЕ для зразка S2 ( $t_{\text{shell}} = 2,5$  нм). Пояснення цих ефектів можна отримати з припущення щодо одночасної дії двох факторів: модифікації параметрів міжфазної границі між ядром та оболонкою та внеском магнітожорсткої оболонки в підвищення загальної коерцитивності. Оскільки коерцитивність однодомених МНЧ пов'язана з ефективною константою анізотропії  $K_{\text{eff}}$  [18], то із даних рис. 1 можна зробити попередній висновок, що додавання оболонки та подальше збільшення її товщини спричинює сильне збільшення  $K_{\text{eff}}$ . Варто зазначити, що схожий характер поведінки спостерігався і в core/shell наночастинках  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  та  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [3, 19, 20].



**Рис. 2.** Залежності  $M_{\text{ZFC}}(T)$  для досліджуваних зразків, отримані в магнітному полі  $H_{\text{measur}} = 50$  Е. Штриховими лініями показано розрахункові залежності, одержані за формулою (1) (деталі наведено в тексті)

Характер зміни  $M_s$  і  $H_c$  у зразках Mix1 і Mix2 близький до такого, що спостерігається в зразках S1 і S2: збільшення вмісту  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  призводить до зменшення намагніченості насичення і збільшення коерцитивної сили, однак у зразках Mix1 і Mix2 величина змін  $M_s$  і  $H_c$  виражена слабше. Деформована форма петлі гістерезису для цих зразків може бути наслідком того, що частинки мали можливість обертатися в процесі перемагнічування [21].

На рис. 2 наведено температурні залежності намагніченості  $M_{\text{ZFC}}(T)$  для досліджуваних зразків. Для отримання залежностей  $M_{\text{ZFC}}(T)$  зразок охолоджували в нульовому магнітному полі від кімнатної температури до 5 К. При цій температурі до зразка було прикладене зовнішнє магнітне

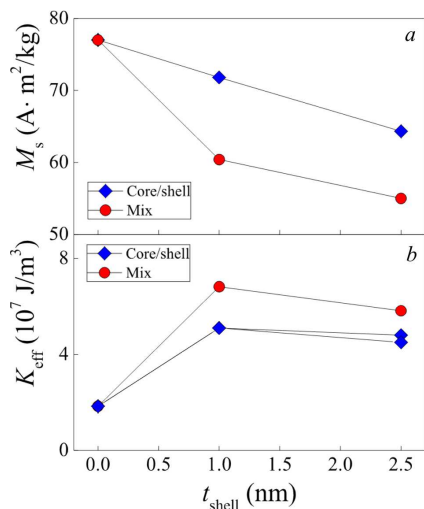


Рис. 3. Залежності намагніченості насичення  $M_s$  (а) та ефективної константи анізотропії  $K_{eff}$  (б) від вмісту  $CoFe_2O_4$  в досліджуваних зразках

поле  $H_{measur} = 50$  Е і  $M_{ZFC}$  вимірювали як функцію температури у процесі нагрівання зразків. Кожна залежність  $M_{ZFC}(T)$  має максимум при певній температурі  $T_b$ , яка називається температурою блокування. Поява максимуму на залежностях  $M_{ZFC}(T)$  вказує на те, що поблизу  $T_b$  енергія анізотропії наночастинок  $K_{eff}V$  стає порівняваною з тепловою енергією  $kT$  (тут  $V$  – об’єм частинки і  $k$  – стала Больцмана). За температур  $T < T_b$  магнітні моменти більшості наночастинок є заблокованими і їхня орієнтація визначається енергією (полем) анізотропії. За температур, вищих за температуру блокування, поведінка більшості наночастинок є суперпарамагнітною [8].

Зразок S1 демонструє єдину температуру блокування, що свідчить про те, що спіни ядра наночастинок і її оболонки сильно зв’язані і спільно реагують на зміни температури та магнітного поля. Для МНЧ з товщиною оболонки 2,5 нм (зразок S2) спостерігаються два піки, які можуть походити від окремих внесків від ядра наночастинок та її оболонки, завдяки досить значній товщині останньої.

Для зразків S0–S2 значення  $T_b$  зростає від  $\sim 175$  К до  $\sim 328$  К при початковому покритті МНЧ оболонкою  $CoFe_2O_4$  ( $t_{shell} = 1,0$  нм) і досягає  $\sim 356$  К для зразка з  $t_{shell} = 2,5$  нм. Така поведінка узгоджується з вищенаведеним висновком про підвищення ефективної константи анізотропії

$K_{eff}$ , індуковане нанесенням оболонки і подальшим збільшенням її товщини. Крім того, збільшення загального об’єму МНЧ також сприяє посиленню цієї тенденції, оскільки значення  $T_b$  пов’язане з добутком  $K_{eff}V$  [22, 23]. Варто зазначити, що у зразках Mix1 і Mix2 температура блокування залишається майже такою, як і у вихідному зразку (S0), хоча середній розмір наночастинок зменшується.

Для глибокого розуміння процесів, які визначають поведінку досліджуваних зразків, було проведено більш детальний аналіз отриманих даних. Проста модель не взаємодіючих однодомених частинок була використана для опису експериментальних залежностей  $M_{ZFC}(T)$ , наведених на рис. 2. За кожної температури ансамбль наночастинок розділяється на дві групи в залежності від їхнього розміру: наночастинок в ідеальному суперпарамагнітному стані з об’ємом нижче певного критичного значення  $V_c$  і ті, магнітний момент яких залишається заблокованим (для МНЧ з  $V > V_c$ ):

$$\frac{M_{ZFC}}{M_s} = \left[ \int_0^{V_c} L(M_s H V / kT) V f(V) dV + \int_{V_c}^{\infty} (M_s H / 3K_{eff}) V f(V) dV \right] V f(V) dV, \quad (1)$$

де  $L$  – функція Ланжевена,  $k$  – стала Больцмана,  $f(V)$  – функція розподілу наночастинок за об’ємом,  $K_{eff}$  – ефективна константа анізотропії частинок. У першому доданку використовується наближення, яке припускає, що енергетичний бар’єр (визначений як добуток  $K_{eff}V$ ) значно менший, ніж теплова енергія  $kT$ , тому наявність такого бар’єра можна знехтувати. Відповідно, відгук намагніченості на зміну магнітного поля або температури ( $H$  або  $T$ ) відповідає функції Ланжевена. Другий доданок є результатом початкової сприйнятливості випадково орієнтованих заблокованих однодомених наночастинок з ефективною анізотропією  $K_{eff}$ . Поріг між двома популяціями визначається критичним об’ємом  $V_c$ :

$$V_c = \frac{kT}{K_{eff}} \ln \left( \frac{\tau_m}{\tau_0} \right), \quad (2)$$

де  $\tau_m$  – характеристичний час вимірювання,  $\tau_0 = 10^{-9}$  с [10, 25]. Для квазістатичних вимірювань  $\tau_m$  було вибрано рівним 100 с.

Результати розрахунків показані на рис. 2 штриховими лініями. У процесі апроксимації було вибрано логнормальний характер розподілу МНЧ за об'ємом, відповідно до даних просвітлювальної електронної мікроскопії [8]. Також, із даних електронної мікроскопії було визначено середній розмір наночастинок для кожного із зразків і його значення було зафіксовано. З метою досягнення максимальної відповідності між експериментальними та розрахунковими даними змінювали ширину функції розподілу за об'ємом та значення  $K_{\text{eff}}$ . За результатами апроксимації були отримані значення  $K_{\text{eff}}$  для всіх досліджуваних зразків.

На рис. 3 показано залежності ефективної константи анізотропії та намагніченості насичення від товщини оболонки для досліджуваних зразків. Залежності свідчать про те, що збільшення вмісту  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  призводить до зростання ефективної константи анізотропії і зниження намагніченості насичення. Однак, ці зміни слабше виражені для зразків S1–S2, порівняно зі зразками Mix1–Mix2. Очевидно, нанесення  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  оболонки на  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  наночастинку призводить до трансформації параметрів як вихідної наночастинок, так і її оболонки, в результаті чого core/shell наночастинок набувають нових характеристик, які не характерні ні для ядра ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), ні для оболонки ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ).

Результати щодо закономірностей товщинної ( $t_{\text{shell}}$ ) залежності властивостей core/shell наночастинок, отримані в даній роботі, а також в роботах [8, 26], дозволять розробити шляхи цілеспрямованого керування магнітними параметрами композитних наноструктур для різноманітних технологічних та біомедичних застосувань.

#### 4. Висновки

Досліджено магнітні властивості композитних наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  з архітектурою ядро/оболонка (core/shell), які мають фіксований діаметр ядра  $\sim 6,3$  нм та ефективну товщину оболонки  $t_{\text{shell}} = 0; 1,0$  та  $2,5$  нм. Визначено магнітні характеристики для ансамблю цих наночастинок і виконано порівняння параметрів core/shell наночастинок з відповідними аналогами, які являють собою суміш наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , взятих у відповідних пропорціях.

На основі результатів магнітометричних досліджень показано, що в композитних магнітних наночастинках  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  додавання оболонки

сильно впливає на форму петлі гістерезису та температурні залежності намагніченості. Виходячи з простого підходу співіснуючих суперпарамагнітних та блокованих магнітних наночастинок, розраховано ефективні константи анізотропії. Зроблено висновок, що нанесення  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  оболонки на  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  наночастинку призводить до трансформації параметрів як вихідної наночастинок, так і її оболонки, в результаті чого core/shell наночастинок набувають нових характеристик, які не притаманні ні для ядра ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), ні для оболонки ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ).

Отримані результати відкривають шляхи до оптимізації та адаптації параметрів core/shell наночастинок на основі феритів-шпінелей для їх використання в різних технологічних і біомедичних галузях.

*Робота частково підтримана МОН України (реєстраційний номер проекту 0118U003790) і НАН України (реєстраційний номер проекту 0119U100469), а також проектом № 4.4/20 цільової програми наукових досліджень НАН України “Матеріали для медицини і медичної техніки та технології їх отримання і використання”.*

1. P. Mélinon, S. Begin-Colin, J.L. Duvail, F. Gauffre, N.H. Boime, G. Ledoux, J. Plain, P. Reiss, F. Silly, B. Warot-Fonrose. Engineered inorganic core/shell nanoparticles. *Phys. Rep.* **543**, 163 (2014).
2. S.H. Noh, W. Na, J.T. Jang, J.H. Lee, E.J. Lee, S.H. Moon, Y. Lim, J.S. Shin, J. Cheon. Nanoscale magnetism control via surface and exchange anisotropy for optimized ferrimagnetic hysteresis. *Nano Lett.* **12**, 3716 (2012).
3. Q. Song, Z.J. Zhang. Controlled synthesis and magnetic properties of bimagnetic spinel ferrite  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  nanocrystals with core-shell architecture. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 10182 (2012).
4. J.H. Lee, J.T. Jang, J.S. Choi, S.H. Moon, S.H. Noh, J.W. Kim, J.G. Kim, I.S. Kim, K.I. Park, J. Cheon. Exchange-coupled magnetic nanoparticles for efficient heat induction. *Nature Nanotech.* **6**, 418 (2011).
5. A.A. Sattar, H.M. El-Sayed, I. Alsuqia. Structural and magnetic properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiFe}_2\text{O}_4$  core/shell nanocomposite prepared by the hydrothermal method. *J. Magn. Magn. Mat.* **395**, 89 (2015).
6. A.H. Habib, C.L. Ondeck, P. Chaudhary, M.R. Bockstaller, M.E. McHenry. Evaluation of iron-cobalt/ferrite core-shell nanoparticles for cancer thermotherapy. *J. Appl. Phys.* **103**, 07A307 (2008).
7. R. Ghosh, L. Pradhan, Y.P. Devi, S.S. Meena, R. Tewari, A. Kumar, S. Sharma, N.S. Gajbhiye, R.K. Vatsa, B.N. Pandey, R.S. Ningthoujam. Induction heating studies of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles capped with oleic acid

- and polyethylene glycol for hyperthermia. *J. Mater. Chem.* **21**, 13388 (2011).
8. D. Polishchuk, N. Nedelko, S. Solopan, A. Ślowska-Waniewska, V. Zamorskyi, A. Tovstolytkin, A. Belous. Profound interfacial effects in  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  core/shell nanoparticles. *Nanoscale Res. Lett.* **13**, 67 (2018).
  9. T. Gaudisson, R. Sayed-Hassan, N. Yaacoub, G. Franceschin, S. Nowak, J.M. Grenèche, N. Menguy, P. Sainctavit, S. Ammar. On the exact crystal structure of exchange-biased  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CoO}$  nanoaggregates produced by seed-mediated growth in polyol. *Cryst. Eng. Comm.* **18**, 3799 (2016).
  10. O.V. Yelenich, S.O. Solopan, J.M. Grenèche, A.G. Belous. Synthesis and properties  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (M = Fe, Co) nanoparticles and core-shell structures. *Solid State Sci.* **46**, 19 (2015).
  11. N. Flores-Martinez, G. Franceschin, T. Gaudisson, P. Beaunier, N. Yaacoub, J.-M. Grenèche, R. Valenzuela, S. Ammar. Giant exchange-bias in polyol-made  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-CoO}$  core-shell like nanoparticles. *Part. Part. Syst. Char.* **35**, 1800290 (2018).
  12. O.V. Yelenich, S.O. Solopan, T.V. Kolodiaznyi, J.M. Grenèche, A.G. Belous. Synthesis of iron oxide nanoparticles by different methods and study of their properties. *Solid State Phenomena* **230**, 108 (2015).
  13. G. Franceschin, T. Gaudisson, N. Menguy, B.C. Dodrill, N. Yaacoub, J.M. Grenèche, R. Valenzuela, S. Ammar. Exchange-biased  $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4\text{-CoO}$  granular composites of different morphologies prepared by seed-mediated growth in polyol: From core-shell to multicore embedded structures. *Part. Part. Syst. Char.* **35**, 1800104 (2018).
  14. S. Mornet, C. Elissalde, V. Hornebecq, O. Bidault, E. Duguet, A. Brisson, M. Maglione. Controlled growth of silica shell on  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  nanoparticles used as precursors of ferroelectric composites. *Chem. Mater.* **17**, 4530 (2005).
  15. S. Chikazumi, C.D. Graham, S. Chikazumi. *Physics of Ferromagnetism* (Oxford University Press, 1997).
  16. Y.O. Tykhonenko-Polishchuk, N.N. Kulyk, O.V. Yelenich, V. Bečytc, K. Mažeika, V.M. Kalita, A.G. Belous, A.I. Tovstolytkin. Quasi-static magnetic properties and high-frequency energy losses in  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles. *Low Temp. Phys.* **42**, 470 (2016).
  17. N. Daffé, F. Choueikani, S. Neveu, M.A. Arrio, A. Juhin, P. Ohresser, V. Dupuis, P. Sainctavit. Magnetic anisotropies and cationic distribution in  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles prepared by co-precipitation route: Influence of particle size and stoichiometry. *J. Magn. Magn. Mat.* **460**, 243 (2018).
  18. J. Carrey, B. Mehdaoui, M. Respaud. Simple models for dynamic hysteresis loop calculations of magnetic single-domain nanoparticles: Application to magnetic hyperthermia optimization. *J. Appl. Phys.* **109**, 083921 (2011).
  19. Q. Zhang, I. Castellanos-Rubio, R. Munshi, I. Orue, B. Pelaz, K.I. Gries, W.J. Parak, P. del Pino, A. Pralle. Model driven optimization of magnetic anisotropy of exchange-coupled core-shell ferrite nanoparticles for maximal hysteretic loss. *Chem. Mater.* **27**, 7380 (2015).
  20. O. Masala, D. Hoffman, N. Sundaram, K. Page, T. Proffen, G. Lawes, R. Seshadri. Preparation of magnetic spinel ferrite core/shell nanoparticles: Soft ferrites on hard ferrites and vice versa. *Solid State Sci.* **8**, 1015 (2006).
  21. V.M. Kalita, D.M. Polishchuk, D.G. Kovalchuk, A.V. Bodnaruk, S.O. Solopan, A.I. Tovstolytkin, S.M. Ryabchenko, A.G. Belous. Interplay between superparamagnetic and blocked behavior in an ensemble of lanthanum-strontium manganite nanoparticles, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 27015 (2017).
  22. V.M. Kalita, A.I. Tovstolytkin, S.M. Ryabchenko, O.V. Yelenich, S.O. Solopan, A.G. Belous. Mechanisms of AC losses in magnetic fluids based on substituted manganites. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 18087 (2015).
  23. S. Bedanta, A. Barman, W. Kleemann, O. Petravic, T. Seki. Magnetic nanoparticles: A subject for both fundamental research and applications. *J. Nanomaterials* **2013**, 952540 (2013).
  24. C. Antoniak, M. Farle. Magnetism at the nanoscale: The case of FePt, *Mod. Phys. Lett. B* **21**, 1111 (2007).
  25. O. Yelenich, S. Solopan, T. Kolodiaznyi, Y. Tykhonenko, A. Tovstolytkin, A. Belous. Magnetic properties and AC losses in  $\text{AFe}_2\text{O}_4$  (A = Mn, Co, Ni, Zn) nanoparticles synthesized from nonaqueous solution. *J. Chem.* **2015**, 532198 (2015).
  26. S.O. Solopan, N. Nedelko, S. Lewińska, A. Ślowska-Waniewska, V.O. Zamorskyi, A.I. Tovstolytkin, A.G. Belous. Core/shell architecture as an efficient tool to tune DC magnetic parameters and AC losses in spinel ferrite nanoparticles. *J. Alloys Compd.* **788**, 1203 (2019).

Received 11.07.20

V.O. Zamorskyi, Ya.M. Lytvynenko,  
A.M. Pogorilyi, A.I. Tovstolytkin, S.O. Solopan, A.G. Belous

MAGNETIC PROPERTIES  
OF  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  COMPOSITE NANOPARTICLES  
WITH CORE/SHELL ARCHITECTURE

S u m m a r y

Magnetic properties of the sets of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (core)/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (shell) composite nanoparticles with a core diameter of about 6.3 nm and various shell thicknesses (0, 1.0, and 2.5 nm), as well as the mixtures of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles taken in the ratios corresponding to the core/shell material contents in the former case, have been studied. The results of magnetic research showed that the coating of magnetic nanoparticles with a shell gives rise to the appearance of two simultaneous effects: the modification of the core/shell interface parameters and the parameter change in both the nanoparticle's core and shell themselves. As a result, the core/shell particles acquire new characteristics that are inherent neither to  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nor to  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . The obtained results open the way to the optimization and adaptation of the parameters of the core/shell spinel-ferrite-based nanoparticles for their application in various technological and biomedical domains.