

А.В. ЛИСИЦЯ,¹ В.О. МИСЛІНЧУК,¹ М.В. МОРОЗ,² Б.Д. НЕЧИПОРУК,¹
Б.П. РУДИК,² С.В. ВІРКО³

¹ Рівненський державний гуманітарний університет
(Вул. Пластова, 31, Рівне 33028)

² Національний університет водного господарства та природокористування
(Вул. Соборна, 11, Рівне 33028)

³ Інститут фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України
(Просп. Науки, 41, Київ 03028)

ОТРИМАННЯ І ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МАГНЕТИТУ ТА ФЕРИТУ ЦИНКУ

УДК 539

Досліджено можливість отримання нанокристалів магнетиту й фериту цинку електrolітичним методом. Синтез наночастинок відбувався в електролізері з залізними або залізними і цинковими електродами, заповненому розчином NaCl у воді. Проведені рентгеноструктурні дослідження використано для визначення елементного складу отриманих зразків, розмірів нанокристалів і параметрів кристалічної ґратки. Розміри нанокристалів визначалися за допомогою формули Дебая–Шеррера, методу Вільямсона–Холла й розмірно-деформаційного методу. Показано, що при використанні залізних електродів отримуються нанокристали магнетиту, а у випадку залізних і цинкових електродів отримується система “ферит цинку–оксид цинку”. Проаналізовано спектри комбінаційного розсіяння світла досліджуваних зразків.

Ключові слова: магнетит, ферит цинку, рентгеноструктурні дослідження, розміри наночастинок, формула Дебая–Шеррера, метод Вільямсона–Холла, параметр кристалічної ґратки, комбінаційне розсіяння світла.

1. Вступ

За магнітними властивостями усі речовини поділяються на 3 основні типи: діамагнетики, парамагнетики та феромагнетики. Серед цих речовин найширше застосовують феромагнетики, котрі використовують для побудови магнітопроводів електричних машин – трансформаторів, машин постійного й змінного струму, пристроїв для запису,

збереження та відтворення інформації тощо. До феромагнітних матеріалів належать залізо, нікель, хром, рідкоземельні елементи, їх сплави й оксиди, а також природні мінерали на основі заліза, зокрема магнетит [1].

Серед феромагнетиків виділяють особливий клас матеріалів – ферити, які відрізняються від традиційних металевих феромагнетиків високим електричним опором. На сьогодні відомо сотні різних марок феритів, що відрізняються за хімічним складом, кристалічною структурою, магнітними, оптичними та іншими властивостями. Крім однокомпонентних феритів, широко застосовуються дво- та багатокомпонентні ферити, області використання яких безперервно розширюються. Більшість феритів мають магнітні властивості навіть за високих температур, окрім того, вони мають ви-

Цитування: Лисиця А.В., Мислінчук В.О., Мороз М.В., Нечипорук Б.Д., Рудик Б.П., Вірко С.В. Отримання і фізичні властивості магнетиту та фериту цинку. *Укр. фіз. журн.* **71**, № 7, 601 (2026).

© Видавець ВД “Академперіодика” НАН України, 2026. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

ISSN 2071-0194. *Укр. фіз. журн.* 2026. Т. 71, № 7

601

сокий питомий опір і низькі діелектричні втрати. Ферити, які кристалізуються в структурі шпінелі та мають хімічну формулу $MeFe_2O_4$, де Me – це катіони Fe, Co, Ni, Zn та інші, є дуже важливою групою магнітних матеріалів. Вони є універсальним матеріалом, який забезпечує стабільну й ефективну роботу електронних компонентів у широкому спектрі електромагнітного випромінювання, починаючи від низькочастотної до НВЧ-техніки [2].

У наш час зріс інтерес до феромагнітних матеріалів у зв'язку з можливостями отримання останніх у наноструктурованому вигляді, і, як наслідок, з розширенням спектру їх застосування в техніці, медицині, біології, екології тощо [3–5].

Як відомо, однією з найскладніших екологічних проблем є забруднення водних ресурсів. Серед багатьох шкідливих сполук, що утворюються в результаті антропогенної діяльності, є барвники з текстильної, паперової, шкіряної, косметичної, пластмасової та харчової промисловостей. Барвники, що використовуються для фарбування текстилю, шкіри та паперу, негативно впливають на довкілля. Їх вилучення з водою та очищення стічних вод є досить складною проблемою, тому триває постійний пошук ефективних матеріалів для очищення водних ресурсів від вищезгаданих барвників. Магнетит (Fe_3O_4) є перспективним матеріалом для очищення водних ресурсів, оскільки він не є токсичним, має високе співвідношення площі до поверхні до об'єму, сильну адсорбційну здатність і фотостабільність. Він може бути легко легований металами, включно з цинком, для біомедичного або екологічного використання, зокрема для видалення фенолу й кетопрофену, метилевого синього, метилового помаранчевого, конголезького червоного барвника й родаміну В, іонів Hg(II) і Th(IV). Крім того, магнітні властивості оксиду заліза можуть полегшити видалення наночастинок з адсорбованими забруднювачами з водної суспензії за допомогою зовнішнього магнітного поля [6].

Коли розмір магнітних частинок зменшується до нанометрового масштабу, відношення їх площі поверхні до об'єму значно зростає, що зумовлює появу нових властивостей, котрі кардинально відрізняють їх від об'ємних матеріалів. Зокрема, це прояв суперпарамагнетизму, магнітного квантового тунелювання й виникнення у них поведінки, подібної до спін-скла. Ці властивості магнітних

наночастинок зумовлюють їх багатогранне технологічне застосування, зокрема для зберігання магнітних даних, створення й використання феромагнітних рідин, медичної візуалізації, адресної доставки ліків, каталізу тощо. Так, у роботі [7], на прикладі фериту цинку $ZnFe_2O_4$, продемонстровано істотні зміни магнітних властивостей внаслідок зменшення розміру зерна до нанометрового діапазону. Для екології актуальним є питання очищення стічних вод підприємств від фенолу. Наночастинки магнетиту проявляють певну адсорбційну здатність щодо фенольних сполук, наприклад, у Fe_3O_4 -покритих нанопібрилах [8]. У фотокаталітичному процесі з використанням суперпарамагнітних наночастинок оксиду заліза (SPIONs, Fe_3O_4) було досягнуто рівня видалення 94,9% фенолу за оптимізованих умов (рН 3, початкова концентрація фенолу 80 мг/л, співвідношення УФ/SPIONs 3, час контакту 60 хвилин) [9]. Це підкреслює потенціал магнетиту в світлоактивованих шляхах деградації фенолу. Крім того, наночастинки Fe_3O_4 , використані як гетерогенний каталізатор Фентона, виявили виняткову ефективність, досягнувши 100% видалення фенолу й 70% зниження хімічного споживання кисню (ХСК) за оптимізованих умов у широкому діапазоні рН (2–9) [10]. А модифіковані Fe_3O_4 гідрогелеві наночастинки забезпечили 98% видалення фенолу й зниження ХСК на 80% за 180 хв, з хорошою стабільністю ($\geq 55\%$ ХСК видалення після 3 циклів) [11].

Феритові наночастинки не мають власного постійного магнітного поля за відсутності зовнішнього поля, що запобігає їх злипанню в агрегати через магнітну взаємодію. Така характеристика важлива для медико-біологічних застосувань, наприклад, при транспортуванні лікарських препаратів кровонесними судинами малого діаметра, в яких агрегація частинок вкрай небажана [12]. Зокрема, під час цільової доставки ліків їхні магнітні властивості дають змогу точно направляти біологічно активні речовини до певних місць в організмі [13]. При терапії раку використовують лікування гіпертермією, коли наночастинки оксиду заліза генерують тепло під дією зовнішнього магнітного поля для знищення ракових клітин [14].

Метою даної роботи є отримання електролітичним методом нанокристалів магнетиту й фериту цинку, дослідження їхніх фізичних властивостей.

2. Експериментальна частина

Нанокристали магнетиту й системи “ферит цинку–оксид цинку” отримано електролітичним методом у відкритій скляній електролітичній комірці. Електролітом було обрано розчин хлориду натрію (NaCl) у дистильованій воді. Концентрація NaCl в електроліті становила 5,8 г/л. Для живлення електролізера використовувалось стабілізоване регульоване джерело постійного струму. Процес синтезу проводився за сталої температури електроліту, яка змінювалася від кімнатної до 100 °С у різних серіях експериментів. Для синтезу магнетиту використовувалися залізні електроди, а для отримання нанокристалів системи “ферит цинку–оксид цинку” – залізні і цинкові електроди. Тривалість процесу синтезу нанокристалів становила 3 год, а густина струму – $2,6 \cdot 10^{-2}$ А/см². Для рівномірного використання матеріалу електродів здійснювався реверс напрямку постійного струму кожні 30 хв. Після закінчення електролізу, електроліт фільтрувався за допомогою паперового фільтру, отриманий порошок промивався п'ятикратним об'ємом дистильованої води. Зразки висушувалися на повітрі за кімнатної температури. Номенклатуру експериментальних зразків див. у табл. 1.

Дослідження спектрів комбінаційного розсіяння світла (КРС) досліджуваних зразків проводилися в геометрії зворотного розсіяння за кімнатної температури. Експериментальні спектри реєструвалися за допомогою спектрометра МДР-23, оснащеного CCD камерою DU-401 фірми Andor (UK). Як джерело збудження спектрів КРС використовувалося випромінювання лазера з довжиною хвилі 457 нм (Diode Pumped Solid State Laser, by CNI Laser). Рентгенівські дослідження здійснено на дифрактометрі ДРОН-4 з використанням $\text{CuK}\alpha$ випромінювання за кімнатної температури. Сканування дифрактограм виконано за схемою Бреґґа–Брентано ($\theta - 2\theta$). Анодна напруга і сила струму становили 41 кВ і 21 мА, відповідно. Крок сканування дифрактограми становив $0,05^\circ$, а час експозиції – 5 с.

Математична обробка експериментальних дифрактограм здійснювалась шляхом опису кожного експериментального рефлексу функціями Гауса, в результаті отримано інформацію про кутове положення 2θ , півширину (ширина на половині висоти) β й інтегральну інтенсивність I . Отрима-

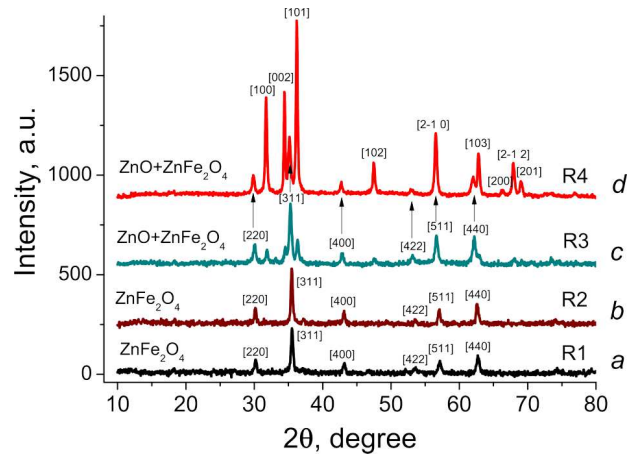


Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми зразків синтезованих електролітичним методом: *a* – зразок R1, ферит цинку ($t = 20$ °С, Fe електроди); *b* – R2, ферит цинку ($t = 93$ °С, Fe електроди); *c* – R3, система “ферит цинку–оксид цинку” ($t = 93$ °С, Fe + Zn електроди); *d* – R4, система “ферит цинку–оксид цинку” ($t = 93$ °С, Fe + Zn електроди, тут площа цинкового електроду більша, порівняно з R3). Показані рефлекси: на *a, b, c* – ферит цинку, *d* – оксид цинку

Таблиця 1. Умови синтезу зразків

Зразок	Електроди	t , °С	Примітка
R1	Fe	20	Синтез зразка R4 відбувався із збільшенням відношення площі Zn електродів до Fe (порівняно зі зразком R3)
R2	Fe	93	
R3	Fe + Zn	93	
R4	Fe + Zn	93	
R5	Zn	98	

ні результати використовувалися для інтерпретації експериментальних дифрактограм, визначення параметрів кристалічної ґратки й розрахунку розмірів нанокристалів. Аналогічно оброблялися спектри КРС, проте з використанням функції Коші–Лоренца.

3. Результати вимірювань та їх обговорення

На рис. 1 наведено експериментальні дифрактограми зразків, отриманих електролітичним методом з використанням розчину хлориду натрію як електроліту за різних температур синтезу й наявних різних електродів. Висунуто припущення, що під час електролітичного синтезу в зразках можуть бути наявні оксиди й гідроксиди заліза при використанні залізних електродів, а також оксид

цинку й ферит цинку при одночасному використанні залізних і цинкових електродів. Для перевірки цієї гіпотези проведено розрахунки кутових положень рефлексів заліза, його оксидів і гідроксидів, а також фериту цинку, використовуючи відомі міжплощинні відстані та формулу Вульфа-Брегга [15]:

$$2d \sin \theta = k\lambda,$$

де d – міжплощинна відстань, θ – кут дифракції, k – порядок дифракційного максимуму, λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання.

Таблиця 2. Порівняння розрахунків і експериментальних даних для магнетиту

Розрахунок				Експеримент	
hkl	d , нм	2θ	I , %	2θ	I , %
111	0,484	18,3	8	–	–
220	0,2967	30,1	30	30,3	33
311	0,2532	35,5	100	35,5	100
222	0,2424	37,1	8	–	–
400	0,2099	43,1	20	43,1	20
422	0,1715	53,4	10	53,6	8
511	0,1616	57,0	30	57,1	25
440	0,1485	62,5	40	62,5	43
531	0,1419	65,8	2	–	–
620	0,1328	71,0	4	–	–
533	0,1281	74	10	–	–
622	0,1266	75,0	4	–	–
444	0,1212	79,0	2	–	–

Таблиця 3. Порівняння розрахунків і експериментальних даних для фериту цинку

Розрахунок				Експеримент	
hkl	d , нм	2θ	I , %	2θ	I , %
111	0,484	18,3	20	–	–
220	0,298	30,0	50	30,0	43
311	0,253	35,5	100	35,3	100
222	0,243	37,0	10	–	–
400	0,21	43,1	40	42,9	18
422	0,172	53,3	40	53,3	34
511	0,162	56,8	40	56,7	59
440	0,149	62,3	80	62,5	36
531	0,133	70,9	20	–	–
620	0,128	74,1	40	–	–
533	0,127	74,8	10	–	–

Аналіз розрахунків показав, що на дифрактограмах зразків R1 і R2, отриманих з використанням залізних електродів (рис. 1, *a, b*), наявні лише рефлекси, характерні для магнетиту. Порівняння розрахунків та експериментальних результатів наведено у табл. 2. Під час розрахунку кутових положень рефлексів використано відомі міжплощинні відстані магнетиту, наведені у довідниках [15, 16]. У табл. 2 не наведено експериментальні дані для рефлексів магнетиту (111), (531), (620), (533), (622) і (444) через їх малу інтенсивність, через це їх не було використано у подальших розрахунках.

На дифрактограмах зразків R3 і R4 отриманих з одночасним використанням залізних і цинкових електродів (рис. 1, *c, d*) спостерігаються рефлекси з кутовим положенням 2θ , близьким до кутових положень магнетиту, рефлекси з новими кутовими положеннями 2θ . Для останніх 2θ дорівнює (рис. 1, *d*): 31,7°, 34,4°, 36,2°, 47,5°, 62,8°, 66,3°, 67,9°, 69,0°. Як було показано у роботах [17–19], цим кутовим положенням відповідають рефлекси оксиду цинку з індексами Міллера (100), (002), (101), (102), (103), (200), (112), (201). Рефлекс оксиду цинку (110), для якого $2\theta = 56,8^\circ$, ми не використовували, тому, що його кутове положення практично співпадає з кутовим положенням рефлексу (422) фериту цинку. Внаслідок цього, на дифрактограмах зразків R3 і R4 (рис. 1, *c, d*) спостерігається накладання цих двох рефлексів, що призводить до суттєвого збільшення інтегральної інтенсивності.

З аналізу дифрактограми зразка R4 (рис. 1, *d*) випливає, що інтегральна інтенсивність рефлексів оксиду цинку значно більша, ніж для зразка R3 (рис. 1, *c*). Ці два зразка були отримані за одночасного використання залізних і цинкових електродів, проте під час синтезу зразка R4 площа цинкових електродів була більша, ніж під час синтезу R3. У нашому електролітичному методі синтезу саме електроди є джерелом катіонів металу, отже їх концентрація пропорційна площі електродів. Тому, у випадку більшої площі електродів, утворюється більша кількість катіонів Zn^{+2} , з яких утворюється ферит цинку й оксид цинку. У обох випадках площа залізних електродів була однаковою, а тому надлишок іонів цинку утворювався із оксиду цинку.

Було виконано порівняння експериментальних кутових положень рефлексів дифрактограми зраз-

ка R3 (рис. 1, *c*) з розрахованими кутовими положеннями фериту цинку (результати цього порівняння наведено в табл. 3). Порівняння результатів, наведених у табл. 2 і 3 показує, що кутові положення рефлексів магнетиту й фериту цинку є близькими.

Однією з задач, які розв'язує рентгеноструктурний аналіз, є визначення параметрів кристалічної ґратки. Для цього використовується формула Вульфа-Брегга, квадратичні форми сингоній і кутові положення рефлексів рентгенівських дифрактограм. Точність такого методу є невисокою, це обумовлено наявністю систематичних і випадкових похибок. Водночас, такі задачі, як дослідження природи хімічного зв'язку у твердих тілах, визначення характеристик твердих розчинів, залишкових механічних напружень, густини, визначення коефіцієнта термічного розширення потребують точних значень цих параметрів [20]. Для прецизійного визначення параметрів використовуються методи екстраполяції або аналітичні методи. Оскільки систематичні похибки прямують до нуля коли $\theta = 90^\circ$, як екстраполяційну функцію використовують функцію $\cos 2\theta$, проте вона нелінійна в широкій області кутів.

Ферит цинку, як і магнетит, кристалізується в кубічній сингонії, просторова група №227 $Fd\bar{3}m$ (O_h^7 – за Шенфлісом), тому використавши формулу Вульфа-Брегга й квадратичну форму для кубічної сингонії, можна розрахувати значення параметра елементарної комірки:

$$\frac{1}{d_2} = \frac{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}{a_2^2},$$

де a – параметр кристалічної ґратки; h , k , l – індекси Міллера. Як екстраполяційну функцію використано функцію, запропоновану Райлі, Нельсоном, Тейлором і Синклером, яка вважається найкращою екстраполяційною функцією [21]:

$$f(\theta) = 0,5 \left(\frac{\cos 2\theta}{\sin \theta} + \frac{\cos 2\theta}{\theta} \right).$$

На рис. 2 показано приклад використання методу екстраполяції для визначення параметра кристалічної ґратки фериту цинку для зразка синтезованого за температури 93°C . Таким чином, отримано значення параметра кристалічної ґратки всіх досліджуваних зразків. У результаті обчислень отримано такі значення параметрів для

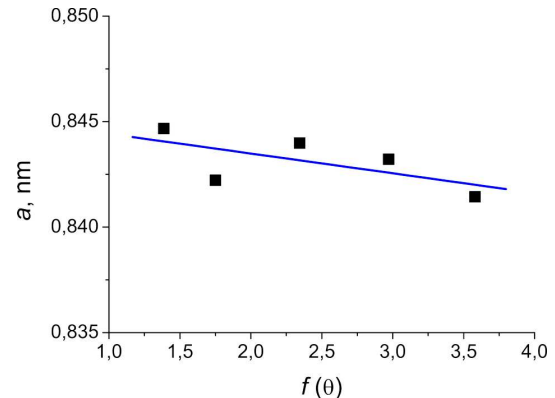


Рис. 2. Графічна екстраполяція для визначення параметра кристалічної ґратки нанокристалів фериту цинку, синтезованих за температури 9°C , дифрактограма яких показана на рис. 1, *c* (залізні й цинкові електроди)

зразків магнетиту за різних температур: $a = 0,8391$ нм (93°C) і $a = 0,8384$ нм (20°C). Ці результати близькі до значень сталі ґратки магнетиту, отриманих іншими авторами [16, 22, 23]. Для зразків, синтезованих при одночасному використанні залізних і цинкових електродів, отримано такі значення сталі ґратки $a = 0,8454$ нм і $a = 0,8465$ нм (дифрактограми зразків R3 і R4 показано на рис. 1, *c* і *d*, відповідно). Ці значення відповідають параметрам кристалічної ґратки фериту заліза, отриманим авторами робіт [7, 24, 25]. Таким чином, при використанні залізних електродів отримується синтетичний магнетит, а при одночасному використанні залізних і цинкових електродів – ферит цинку й оксид цинку.

Результати, отримані після обробки експериментальних дифрактограм, використано для розрахунку розмірів нанокристалів за формулою Дебая-Шеррера [18]:

$$D = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos \theta},$$

де λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання; β – півширина рефлексу; θ – кут дифракції. Фізичне значення півширини β обчислено за формулою:

$$\beta = \sqrt{(\beta_1^2 - \beta_2^2)},$$

де β_1 – експериментальне значення півширини рентгенівського рефлексу; β_2 – інструментальне значення півширини рентгенівського рефлексу.

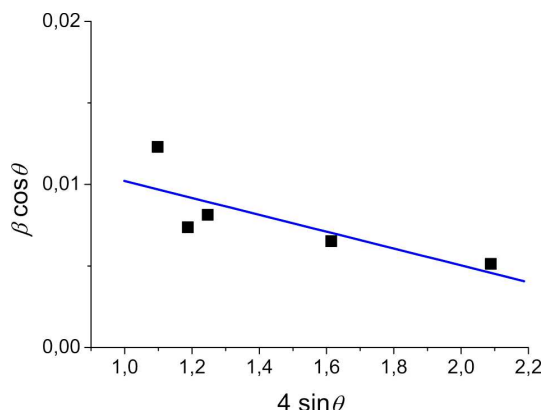
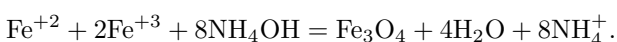


Рис. 3. Результати використання методу Вільямсона–Холла для нанокристалів $ZnFe_2O_4$ (дифрактограму зразка R3 представлено на рис. 1, *c*)

Інструментальне значення півширини рентгівських рефлексів визначалося на основі аналізу рентгівських дифрактограм еталонних порошків кремнію й Al_2O_3 , які були отримані за таких самих умов.

Для визначення розмірів нанокристалів методом Дебая–Шеррера використано шість інтенсивних рефлексів магнетиту: (220), (311), (400), (422), (511), (440). Середнє арифметичне значення розмірів наночастинок становило: 24,5 нм для зразка R1, синтезованого за температури 20 °С і 34,0 нм – для зразка R2, отриманого за температури 93 °С.

Подібні результати отримано в роботах [26, 27]. Автори роботи [27] отримали наночастинок магнетиту одночасним осадженням солей заліза за реакцією:



Отримані зразки досліджено методами рентгеноструктурного аналізу (РСА), інфрачервоної спектроскопії (ІЧ). Розміри наночастинок визначено з використанням формули Дебая–Шеррера з аналізу рентгівського рефлексу з максимальною інтенсивністю, значення становили 10–12 нм. На отриманих дифрактограмах також зареєстровано рефлекси Fe_2O_3 незначної інтенсивності. У роботах [26, 27] для синтезу Fe_3O_4 були використані розчини солей $FeCl_3$, $FeCl_2$ і гідроксиду NH_4OH у дистильованій воді. Синтез відбувався за температури 85 °С і рН = 11,0. Методи РСА і просвічувальної електронної мікроскопії (ТЕМ) показали, що розміри наночастинок становлять 10 нм.

Для визначення розмірів нанокристалів фериту заліза використано його рефлекси (220), (311), (400), (511), (440). Середнє арифметичне значення розмірів отриманих із цих рефлексів дорівнює 18,4 і 15,1 нм для зразків R3 і R4, дифрактограми яких показані на рис. 1, *c* і *d*, відповідно. Середні арифметичні значення розмірів оксиду цинку цих же зразків становили 8,9 і 38,8 нм.

Використання формули Дебая–Шеррера ґрунтується на залежності півширини рентгівського рефлексу від розміру частинок: зі зменшенням їхніх розмірів півширина збільшується. Відомо також, що на півширину впливають механічні напруження, які виникають унаслідок дефектів кристалічної ґратки. Для наночастинок такі дефекти можуть бути зумовленими значною часткою атомів, що містяться на їхній поверхні, а внесок поверхневих атомів зростає зі зменшенням розмірів частинок. Тому, для визначення розміру й механічних напружень, які діють в нанокристалах Fe_3O_4 , ми використали метод Вільямсона–Холла [28]. У цьому методі півширина рефлексу визначається як сума двох чинників – розмірного й деформаційного:

$$\beta = \frac{0,89\lambda}{D \cos \theta} + 4\varepsilon \tan \theta,$$

де λ – довжина хвилі рентгівського випромінювання, ε – відносне видовження. У останній формулі перший доданок визначає внесок розмірного ефекту в півширину рефлексу β , другий – внесок механічних напружень. Припускаючи, що механічні напруження є ізотропні, останню залежність запишемо у вигляді:

$$\beta \cos \theta = \frac{0,89\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta.$$

Якщо графік цієї залежності побудувати в системі координат $(4 \sin \theta, \beta \cos \theta)$, то отримаємо пряму лінію, з якої можна знайти розмір нанокристалів D і відносне видовження ε (рис. 3).

Таким чином, для зразків R3 і R4 фериту цинку, дифрактограми яких показані на рис. 1 *c* і *d*, отримано такі значення розмірів величин $D = 8,9$ нм, $\varepsilon = -0,0052$ і $D = 19,2$ нм, $\varepsilon = 5,3 \cdot 10^{-5}$, відповідно. Від’ємне значення відносного видовження вказує на дію стискувальних, а додатне – на розтягувальних напружень. З отриманих результатів видно, що збільшення відносної концентрації катіонів цинку в електроліті супроводжується збіль-

шенням розмірів нанокристалів $ZnFe_2O_4$ і зміною виду їхньої деформації.

За законом Гука за умови пружних деформацій механічна напруга дорівнює:

$$\sigma = E\varepsilon,$$

де E – модуль Юнга.

Визначивши відносне видовження із закону Гука, отримуємо таку залежність:

$$\beta \cos \theta = \frac{0,89\lambda}{D} + \frac{4\sigma \sin \theta}{E}.$$

Якщо графік цієї залежності побудувати в системі координат $\frac{4\sin \theta}{E}$, $\beta \cos \theta$, то отримуємо пряму лінію, з якої можна визначити розмір нанокристалів D і механічну напругу σ . Для монокристалічних тіл модуль Юнга буде залежати від напрямку всередині монокристалу, тобто від значень індексів Міллера (hkl) і виду кристалічної системи. Ця залежність для ZnO , який належить до гексагональної сингонії, описується формулою [29]:

$$E^{-1} = [(h_2 + k_2 - hk)^2 a^4 s_{11} + l^4 c^4 s_{33} + (h_2 + k_2 - hk)l^2 a^2 c^2 (s_{44} + 2s_{13})] / \{[(h^2 + k^2 - hk)a^2 + l^2 c^2]^2\},$$

де s_{11} , s_{13} , s_{33} , s_{44} – коефіцієнти пружної податливості, a і c – параметри елементарної комірки ZnO . Використавши відомі коефіцієнти пружної податливості, параметри елементарних комірок [30] оксиду цинку, а також індекси Міллера рефлексів, які спостерігаються на експериментальних дифрактограмах, ми розрахували значення модуля Юнга для наших рефлексів.

На рис. 4 показано приклад використання методу Вільямсона–Холла для нанокристалів оксиду цинку зразків, синтезованих за температури $93^\circ C$. Спостерігається відхилення експериментальних точок від прямої лінії. Для отримання достовірних значень величини $\frac{0,89\lambda}{D}$ і механічної напруги σ використано метод найменших квадратів. Як наслідок, для зразків $ZnFe_2O_4$ та ZnO (дифрактограми яких показані на рис. 1, c і d), отримано такі значення розміру й механічної напруги: $D = 8,9$ нм, $\sigma = -7,1 \cdot 10^8$ Па і $D = 38,5$ нм, $\sigma = 7,8 \cdot 10^7$ Па, відповідно. Видно, що аналогічно до фериту заліза, при підвищенні температури

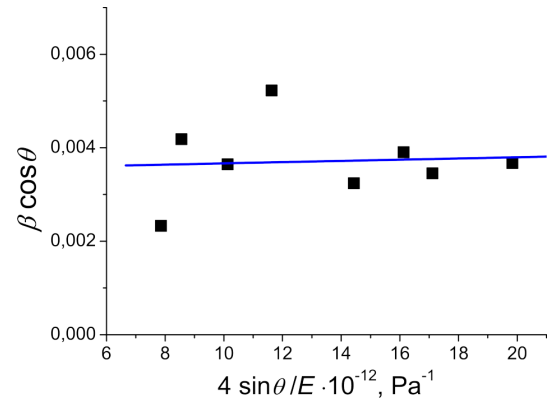


Рис. 4. Результати використання методу Вільямсона–Холла для нанокристалів ZnO (дифрактограму зразка представлено на рис. 1, d)

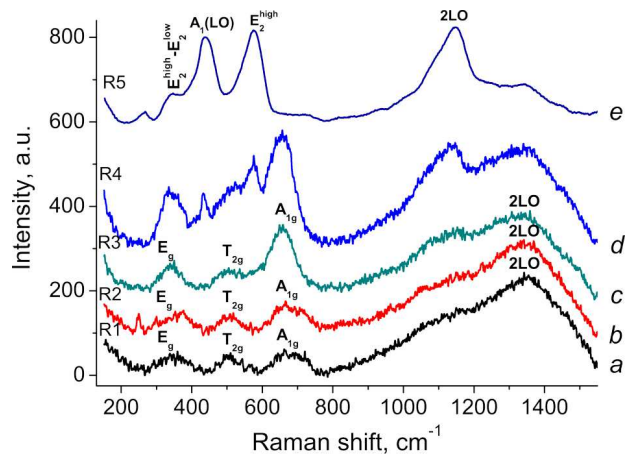


Рис. 5. Спектри комбінаційного розсіяння світла для зразків: a – зразок R1, ферит цинку ($t = 20^\circ C$, Fe електроди); b – зразок R2, ферит цинку ($t = 93^\circ C$, Fe електроди); c – зразок R3, система “ферит цинку–оксид цинку” ($t = 93^\circ C$, Fe + Zn електроди); d – зразок R4, система “ферит цинку–оксид цинку” ($t = 93^\circ C$, Fe + Zn електроди); e – зразок R5, оксид цинку ($t = 98^\circ C$, Zn електроди). Моді показані для фериту цинку (a, b, c) та оксиду цинку (e)

синтезу, спостерігається зростання D і зміна виду деформації нанокристалів ZnO .

На рис. 5 показано спектри комбінаційного розсіяння світла (КРС) досліджуваних зразків. З рис. 5, a і b видно, що спектри магнетиту, синтезованого за температури $93^\circ C$ і $20^\circ C$ (R1 і R2) практично однакові. У них наявні смуги розсіяння з частотним положенням: $358, 671, 1133$ (плече) і 1344 см^{-1} , а відповідні значення їхніх півширин практично однакові. Автори робіт [31–33] дослі-

дживали природний монокристалічний магнетит або порошок, виготовлений з природного магнетиту, для дослідження спектрів використовували лазерне випромінювання з довжиною хвилі 514,5 нм. В отриманих спектрах КРС реєструвалися такі моди T_{2g} (193, 450–490, 538 cm^{-1}), E_g (306 cm^{-1}), A_{1g} (668 cm^{-1}). Широку смугу 1330 cm^{-1} ідентифіковано, як другий порядок спектру розсіяння.

Рентгеноструктурний аналіз показав, що зразки R3 і R4, спектри КРС яких показано на рис. 5 *c* і *d*, складаються з фериту заліза й оксиду цинку, тому було синтезовано електролітичним способом контрольний зразок R5, який складався лише з нанокристалів ZnO. На рис. 5, *e* показано спектр КРС нанокристалів оксиду цинку отриманих за температури електролізу 98 °C електролітичним методом. Розміри нанокристалів визначені методом Дебая–Шеррера становили 30,3 нм, а методом Вільямсона–Холла – 94,0 нм. У цьому спектрі спостерігаються інтенсивні смуги розсіяння з частотними положеннями: 344, 435, 574, 1134 та 1355 cm^{-1} . Порівнявши ці результати з літературними даними [34–37], можна зробити висновок, що перші три смуги належать активним фононам центру зони Бріллюєна: $E_2^{(\text{high})} - E_2^{(\text{low})}$; $A_1(\text{TO})$; $E_2^{(\text{high})}$, відповідно.

Широка смуга розсіяння з частотним положенням $\nu = 1134 \text{ cm}^{-1}$, найімовірніше, є комбінацією фононів 2LO і $2A_1(\text{LO})$, $2E_1(\text{LO})$ високосиметричних точок зони Бріллюєна. Широка смуга з частотним положенням $\nu = 1355 \text{ cm}^{-1}$ обумовлена наявністю неконтрольованих домішок і дефектів. Наші дані частотних положень відрізняються від відповідних значень наведених у роботах [34–37], що може бути пояснено тим, що досліджувалися різні об'єкти, а для збудження спектрів КРС використовувалися джерела з різними довжинами хвиль. Для прикладу, у роботі [34] досліджено монокристалічний оксид цинку, і отримано спектри КРС при збудженні довжиною хвилі 514,5 нм. У роботі [35] спектри збуджувалися довжиною хвилі 532 нм, а об'єктом дослідження був нанокристалічний оксид цинку з розмірами кристалітів 12–14 нм.

Спектри КРС зразків R3 і R4 показані на рис. 5, *c* і *d*, фактично є суперпозицією спектрів ZnFe_2O_4 і ZnO. Порівняння спектрів КРС зразків R3–R5 (рис. 5, *c*, *d*, *e*) підтверджує висновок, зроблений з аналізу дифрактограм про те, що зразки

містять різну кількість оксиду цинку. Смуги розсіяння ZnFe_2O_4 і ZnO мають близьке частотне положення (рис. 5, *d*), тому їх розкладали на компоненти, використовуючи функцію Коші–Лоренца. У результаті отримано частоти таких смуг розсіяння: 343, 434, 507, 572 та 655 cm^{-1} , причому, смуги розсіяння з частотним положенням: 434 і 572 cm^{-1} належать оксиду цинку. Порівняння з літературними даними [24, 38] дало можливість зробити висновок, що смуги розсіяння 343, 507 і 655 cm^{-1} належать модам E_g , F_{2g} та A_{1g} , відповідно.

4. Висновки

1. Електролітичний метод дає можливість отримати нанокристали магнетиту при використанні залізних електродів і розчину хлориду натрію як електролізу.

2. Нанокристали магнетиту, синтезовані за кімнатної температури, мають менші розміри, ніж за температури 98 °C, і вони характеризуються меншими механічними напруженнями стискання.

3. Одночасне використання залізних і цинкових електродів супроводжується синтезом нанокристалів системи “ферит цинку–оксид цинку”.

4. Кутові положення рефлексів магнетиту й фериту цинку близькі, тому для однозначної ідентифікації цих сполук краще визначати параметр кристалічної ґратки.

1. Л.Д. Дідух. *Електрика та магнетизм* (Підручники і посібники, 2020).
2. В.С. Бушкова. Структура та оптичні властивості нікель-кобальтових феритів, отриманих методом зольгель за участі автогоріння. *Ж. Нано-електрон. фіз.* **7**, 03021 (2015).
3. О.І. Товстоліткін, М.О. Боровий, В.В. Курилюк, Ю.А. Куницький. *Фізичні основи спінтроніки* (Нілан-ЛТД, 2014) [ISBN: 978-617-7121-93-9].
4. I. Zarandona, D.M. Correia, J. Moreira, C.M. Costa S. Lanceros-Mendez, P. Guerrero, K. de la Caba. Magnetically responsive chitosan-pectin films incorporating Fe_3O_4 nanoparticles with enhanced antimicrobial activity. *Int. J. Biol. Macromol.* **227**, 1070 (2023).
5. Ю.М. Поплавко. *Фізика твердого тіла: підручник. В 2-х томах* (Політехніка, 2017) [ISBN: 978-966-2344-61-5].
6. P. Pietrzyk, N.T. Phuong, S.J. Olusegun, N. Hong Nam, D.T.M. Thanh, M. Giersig, P. Krysinski, M. Osial. Titan yellow and congo red removal with superparamagnetic iron-oxide-based nanoparticles doped with zinc. *Magnetochemistry* **8**, 91 (2022).
7. Changwa Yao, Q.s Zeng, G. Goya, T. Torres, Jinfang Liu, Haiping Wu, Mingyuan Ge, Yuewu Zeng, Youwen Wang,

- J.Z. Jiang. ZnFe₂O₄ nanocrystals: Synthesis and magnetic properties. *Phys. Chem. C* **111**, 12274 (2007).
8. A. Karamipour, P. Khadiv Parsi P. Zahedi, S.M.A. Moosavian. Using Fe₃O₄-coated nanofibers based on cellulose acetate/chitosan for adsorption of Cr(VI), Ni(II) and phenol from aqueous solutions. *Int. J. Biol. Macromol.* **154**, 1132 (2020).
 9. Edris Bazrafshan, Leili Mohammadi, amin allah Zarei, Jafar Mosafer, Muhammad Zafar, A. Dargahi. Optimization of the photocatalytic degradation of phenol using superparamagnetic iron oxide (Fe₃O₄) nanoparticles in aqueous solutions. *RSC Adv* **13**, 25408 (2023).
 10. W. Wang, Q. Mao, H. He, M. Zhou. Fe₃O₄ nanoparticles as an efficient heterogeneous Fenton catalyst for phenol removal at relatively wide pH values. *Water Sci. Technol.* **68**, 2367, (2013).
 11. Juanli Shen, Yiming Zhou, Shengshi Li, Pengkun Gu, Guoxin Xue. Hydrogel-coated Fe₃O₄ nanoparticles as an efficient heterogeneous Fenton catalyst for degradation of phenol. *J. Mater. Sci.* **54**, (2019).
 12. П.П. Горбик. Наноконізанти з функціями медико-біологічних нанороботів: синтез, властивості, застосування, Наносистеми, наноматеріали. *Нанотехнології* **11**, 0323 (2013).
 13. N.V.S. Vallabani, S. Singh. Recent advances and future prospects of iron oxide nanoparticles in biomedicine and diagnostics. *3 Biotech.* **8** 279, (2018).
 14. YY. Q. Meng, Y.N. Shi, Y.P. Zhu, Y.Q. Liu, L.W. Gu, D.D. Liu, A. Ma, F. Xia, Q.Y. Guo, C.C. Xu, J.Z. Zhang, C. Qiu J.G. Wang. Recent trends in preparation and biomedical applications of iron oxide nanoparticles. *J. Nanobiotechnol.* **22**, 24 (2024).
 15. П.І. Лобода, О.П. Карасевська, І.Ю. Троснікова. *Рентгеноструктурний аналіз матеріалів у дисперсному стані* (Центр учбової літератури, 2017) [ISBN: 978-617-673-528-1].
 16. В.О. Хмелевський, В.О. Дяків. *Рентгенометричний визначник мінералів* (ЛНУ, 2014).
 17. В.Р. Гаєвський, Б.Д. Нечипорук, М.Ю. Новоселецький, Б.П. Рудик. Електролітичний метод отримання наночастинок оксиду цинку. *УФЖ* **58**, 385 (2013).
 18. Б.П. Рудик, Б.Д. Нечипорук, М.Ю. Новоселецький, В.А. Сяський, Б.А. Татарин. Використання методу Вільямсона-Голла для визначення розмірів наночастинок ZnO. *ЖФД* **19**, 1602 (2015).
 19. А.В. Лисиця, М.В. Мороз, Б.Д. Нечипорук, Б.П. Рудик, Б.Ф. Шамсутдинов. Фізичні властивості сполук цинку, отриманих електролітичним методом. *ФХТТ* **22**, 160 (2021).
 20. С.І. Мудрий, Ю.О. Кулик, А.С. Якимович. *Рентгеноструктурний аналіз у матеріалознавстві* (ЛНУ, 2017).
 21. Henry Lipson, H. Steeple. *Interpretation of X-ray Powder Diffraction Patterns* (Macmillan, 1970) [ISBN: 978-0333049051].
 22. A. Gholizadeh. Structural and mechanical properties of AFe₂O₄ (A = Zn, Cu_{0.5}Zn_{0.5}, Ni_{0.3}Cu_{0.2}Zn_{0.5}) nanoparticles prepared by citrate method at low temperature. *J. Am. Ceram. Soc.* **100**, 3577 (2017).
 23. T. Heng, W. Ze, T. Wen-Sheng, L. Xiao-Ping, Q. Jian-Guo, Y. Xiao-Hong. Synthesis of magnetic Fe₃O₄ micro/nanospheres in organic solvent. *J. Appl. Biomater. Funct. Mater.* **16**, 26 (2018).
 24. M.V. Nikolic, Z.Z. Vasiljevic, M.D. Lukovic V.P. Pavlovic, J.B. Krstic, J. Vujancevic, N. Tadic, B. Vlahovic, V.B. Pavlovic. Investigation of ZnFe₂O₄ spinel ferrite nanocrystalline screen-printed thick films for application in humidity sensing. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **16**, 981 (2019).
 25. A. Pradeep, P. Priyadharsini, G. Chandrasekaran. Structural, magnetic and electrical properties of nanocrystalline zinc ferrite. *J. Alloys and Compounds* **509** 3917, (2011).
 26. V.A.J. Silva, P.L. Andrade, M.P.C. Silva, A. Bustamante D., Luis De Los Santos Valladares, J. Albino Aguiar. Synthesis and characterization of Fe₃O₄ nanoparticles coated with fucan polysaccharides. *J. Magnetism and Magnetic Mater.* **343**, 138 (2013).
 27. P.P. Gorbyk, N.V. Kusyak, A.L. Petranovskaya, E.I. Oranskaya, N.V. Abramov, N.M. Opanashchuk. Synthesis and properties of magnetic nanostructures with carbonized surface. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni* **9**, 176 (2018).
 28. V.D. Mote, Y. Purushotham, B.N. Dole. Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles. *J. Theor. Appl. Phys.* **6**, 6 (2012).
 29. P. Bindu, S. Thomas. Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis. *J. Theor. Appl. Phys.* **8**, 123 (1014).
 30. Adachi Sadao. *Handbook on Physical Properties of Semiconductors* (Kluwer, 2004), Vol. 3 [ISBN: 978-1402077470].
 31. O.N. Shebanova, P. Lazor. Raman spectroscopic study of magnetite (FeFe₂O₄): A new assignment for the vibrational spectrum. *J. Solid State Chem.* **174** 424, (2003).
 32. O.N. Shebanova, P. Lazor. Raman study of magnetite (Fe₃O₄): Laser-induced thermal effects and oxidation. *J. Raman Spectrosc.* **34**, 845, (2003).
 33. M. Hanesch. Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies? *Geophys. J. Int.* **177**, 941, (2009).
 34. R. Cusco, E. Alarcon-Llado, J. Ibanez, L. Artus, J. Jimenez, B. Wang, M.J. Callahanet. Temperature dependence of Raman scattering in ZnO. *Phys. Rev. B* **75** 165202, (2007).
 35. O. Smirnov, V. Dzhagan, M. Kovalenko, O. Gudymenko, V. Dzhagan, N. Mazur, O. Isaieva, Z. Maksimenko, S. Kondratenko, M. Skorykde, V. Yukhymchuk. ZnO and Ag NP-decorated ZnO nanoflowers: Green synthesis using Ganoderma lucidum aqueous extract and characterization. *RSC Adv.* **13**, 1 (2023).
 36. J. de O. Primo, D.F. Horsth, J. de S. Correa, A. Das, C. Bittencourt, P. Umek, A.G. Buzanich, M. Radtke, K.V. Yusenko, C. Zanette, F.J. Anaissi. Synthesis and characterization of Ag/ZnO nanoparticles for bacteria disinfection in water. *Nanomaterials* **12**, 1764 (2022).

37. A. Srithar, J.C. Kannan, T.S. Senthil. Preparation and characterization of Ag doped ZnO nanoparticles and its antibacterial applications. *J. Adv. Chem.* **13** 6273, (2017).
38. L.I. Granone, A.C. Ulpe, L. Robben, S. Klimke, M. Jahns, F. Renz, T.M. Gesing, T. Bredow, R. Dillert, D.W. Bahnmann. Effect of the degree of inversion on optical properties of spinel ZnFe₂O₄. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 28267, (2018).

Received 16.11.25

*A. V. Lysytsya, V. O. Myslinchuk, M. V. Moroz,
B. D. Nechyporuk, B. P. Rudyk, S. V. Virko*

FABRICATION AND PHYSICAL PROPERTIES OF MAGNETITE AND ZINC FERRITE

The possibility of producing magnetite and zinc ferrite nanocrystals using the electrolytic method has been studied. The synthesis of nanoparticles occurred in an electrolyzer with Fe

or Fe + Zn electrodes immersed in an aqueous solution of NaCl. X-ray diffraction (XRD) studies were applied to determine the composition of the obtained specimens, the nanocrystal sizes, and the crystal lattice parameters. The nanocrystal sizes were calculated using the Debye–Scherrer formula, the Williamson–Hall method, and the dimensional deformation method. It was shown that the application of iron electrodes leads to the formation of magnetite nanocrystals, whereas the combination of iron and zinc electrodes results in the appearance of the “zinc ferrite–zinc oxide” system. Analysis of the Raman spectra of the studied specimens confirmed the XRD results.

Keywords: magnetite, zinc ferrite, XRD, nanoparticle size, Debye–Scherrer formula, Williamson–Hall method, crystal lattice parameter, Raman scattering.