

П.П. Горбик, І.В. Дубровін, М.В. Абрамов

СИНТЕЗ І МАГНІТНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛІЧНИХ НАНОЧАСТИНОК ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$

Інститут хімії поверхні НАН України ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: dilvua@gmail.com

Модифікованою методикою Ельмора синтезовано матеріал, що складається з наночастинок твердого розчину $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$. З використанням рентгенофазового аналізу, растрової електронної мікроскопії і аналізу питомої поверхні встановлено фазовий склад, структуру і морфологію магнітних наночастинок. Показано, що корегування їх розміру може бути ефективно здійснене за допомогою гідротермальної рекристалізації. Виявлено, що шляхом зміни концентрації цинку в твердому розчині системи $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ZnFe}_2\text{O}_4$ можна одержати нанодисперсний матеріал з заданими (у певних межах) значеннями намагніченості насичення і коерцитивної сили.

Ключові слова: методика Ельмора, гідротермальна рекристалізація, цинковий ферит, петля гістерезису, намагніченість насичення

ВСТУП

Гостра потреба мініатюризації електронних пристроїв, на даний момент часу, стимулює інтерес до дослідження наноструктурованих матеріалів. Серед таких матеріалів значний інтерес являють магнітні монокристалічні наночастинок як перспективні кандидати на застосування в нанопристроях. Характерна високодисперсна структура відкриває нові можливості в різних областях застосування, наприклад, у виявленні газів [1], матеріалу адсорбента для десульфурізації гарячого газу [2], медико-біологічних [3–6], таких як поділ біомолекул, цілеспрямована доставка ліків, контрастний агент для магніторезонансної терапії, речовини для проведення магнітної гіпертермії [7], а також у системах зберігання і доставки інформації [8–19]. На практиці з цією метою часто використовують частинки магнетиту [3], металічного нікелю [20], феритів кобальту і цинку [20–21].

Інтенсивний розвиток сучасної техніки ставить перед дослідниками також завдання, пов'язані з пошуком нових способів синтезу [22–27] і отриманням нових матеріалів та більш детальним вивченням їх хімічних і фізичних властивостей. Для одержання матеріалів, що дозволяють варіювати їхні фізичні характеристики в широких межах, синтезують усе більш складні сполуки на основі бінарних, потрійних, і багатокомпонентних систем [28–33]. Значний інтерес являють тверді розчини на основі відомих фаз. В області однорідності, як

правило, фізичні властивості поступово змінюються залежно від складу, що забезпечує одержання фаз із необхідними й відтворюваними характеристиками.

Відомо кілька типів структур, які при наявності в них парамагнітних іонів групи заліза та інших перехідних елементів мають феримагнітні властивості. До них належать структури типу: шпінелі, магнетоплюмбіту (гексагональні ферити), гранату і перовскіту (ортоферити).

Майже всі ферити шпінелі кристалізуються в кубічній сингонії і належать до просторової групи $O_h^7 - Fd3m$. В елементарній комірниці розміром $\sim 8.5 \text{ \AA}$ 8 іонів металу займають позиції $8(a)$ в центрі тетраєдрів, 16 іонів металу розташовуються в позиціях $16(d)$ в октаєдрах і 32 іони кисню знаходяться в позиціях $32(e)$. Сукупність тетраєдричних положень зазвичай називають підґраткою A , а октаєдричних - підґраткою B . У загальному випадку розподіл катіонів у фериті-шпінелі можна представити у вигляді $(\text{Me}^{2+}_\delta\text{Fe}^{3+}_{1-\delta})_A[\text{Me}^{2+}_{1-\delta}\text{Fe}^{3+}_{1+\delta}]_B\text{O}_4$, де Me – двовалентний металевий іон з іонним радіусом $0.6-0.9 \text{ \AA}$ або комбінація іонів, середня валентність яких дорівнює двом, наприклад Li^+ і Fe^{3+} в літєвому фериті $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, δ – ступінь оберненості шпінелі. При $\delta=1$ реалізується пряма шпінель, при $\delta=0$ – обернена, при $\delta=1/3$ – спостерігається статистичний розподіл катіонів по $8(a)$ і $16(d)$ позиціям кубічної структури. Ферити зі структурою прямої шпінелі, наприклад $\text{Zn}^{2+}[\text{Fe}^{2+}_2]\text{O}_4$ і $\text{Cd}^{2+}[\text{Fe}^{2+}_2]\text{O}_4$ є парамагнетиками. Ферити Li , Mn , Fe , Co , Ni ,

Си мають структуру оберненої шпінелі, є феримагнітними і їх намагніченість визначається іонами Me^{2+} у позиціях 16(d). Особливе місце серед феримагнетиків зі структурою шпінелі посідає сполука $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, хімічну формулу якого можна формально записати у вигляді $\square_{1/3}\text{Fe}_{8/3}\text{O}_4$, де символ \square означає вакантне місце.

Магнетит кристалізується в структурі оберненої шпінелі, нижче феромагнітної точки Кюрі магнітні моменти іонів Fe^{3+} , які знаходяться в позиціях 8(a) і 16(d), направлені антипаралельно: $(\text{Fe}^{3+}\leftarrow)_A[\rightarrow\text{Fe}^{3+}\text{Me}^{2+}\rightarrow]_B\text{O}_4$. Через те, що радіуси іонів, які зустрічаються у феритах, і параметри ґраток, як правило, близькі, прості ферит-шпінелі можуть утворювати безперервні тверді розчини одне з одним.

Наночастинки твердих розчинів $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0 \div 1$) отримують з використанням різних методів, таких як співосадження [34, 35], золь-гель [36], твердофазних реакцій [37, 38], горіння за допомогою сечовини-відновника [39, 40], гідротермального [41], ультразвукового термічного [42], високоенергетичного кульового млина [43], плазмохімічного [44] та твердофазного хімічного [45] синтезу, а також мікрохвильового згорання [46]. Що до медико-біологічного використання, то в [47] повідомлялося, що для процесу магнітної гіпертермії ефективні частинки складу $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ розміром від 20 до 100 нм, а також описувався успішний синтез ансамблів частинок з середнім розміром ~ 39 нм та високим показником монодисперсності за допомогою методу спільного осаження з наступною гідротермальною обробкою.

Для кожного феро- і феримагнетика існує критичний розмір, нижче якого його частинки є однодоменними. При кімнатній температурі критичний розмір, визначений експериментально для частинок заліза, нікелю, кобальту, складає відповідно $\sim(14\text{--}18)$, ~ 78 і ~ 20 нм, а для частинок Fe_3O_4 – ~ 50 нм. В однодоменному стані переважаючим механізмом перемагнічування є процес когерентного обертання магнітних моментів, якому перешкоджає кристалографічна анізотропія, анізотропія форми і анізотропія механічних напруг частинки. Ці причини визначають величину максимальної коерцитивної сили матеріалу. Для магнітної гіпертермії частинки повинні характеризу-

ватися високим значенням параметру SAR (specific absorption rate), при якому вони швидко нагріваються в змінному магнітному полі. На відміну від суперпарамагнітних, виділення тепла в яких відбувається завдяки зсуву фаз між M та H , нагрівання однодоменних та мультидоменних наночастинок відбувається передусім завдяки втратам гістерезису.

Метою данної роботи є розробка методики синтезу та дослідження процесу формування частинок оксидних феримагнетиків (твердих розчинів $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$, де $x = 0 \div 1$), дослідження їхнього фазового складу, морфології, структури і основних магнітних властивостей.

ОПИС ЕКСПЕРИМЕНТУ

Наночастинки, синтезовані з використанням хімічних методів, зазвичай схильні до агломерації. Для вирішення цієї проблеми в даній роботі ми використали метод синтезу високодисперсних наночастинок твердих розчинів $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$, що включає введення в реакційну зону (у суміш продуктів-попередників) інертної розчинної солі. Вона та побічні продукти реакції поліконденсації руйнують сітчасту структуру агломерованих нанокристалітів, що призводить до утворення наночастинок із високою питомою поверхнею.

Для синтезу наночастинок твердих розчинів $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ була використана модифікована методика Ельмора. Як реагенти використовували кристалогідрати солей металів з високим ступенем чистоти: $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$), $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$), $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$), а також $(\text{NH}_4)\text{OH}$ ($\geq 96\%$), NaCl ($\geq 99.5\%$). Для обмеження процесу коагуляції частинок при синтезі використовували хлорид натрію як індиферентний диспергант. Для приготування всіх розчинів і промивання феримагнітного осаду після синтезу використовувалася дистильована вода.

Вихідні речовини розчиняли у воді з врахуванням стехіометричних коефіцієнтів, потім розчини змішувалися. Реакція легко починалася в процесі перемішування, вона супроводжувалася виділенням значної кількості теплоти, а суміш поступово перетворювалася на колоїдну. Після цього осад кілька разів промивався водою методом декантації доти, доки питома провідність

(0.67 Å) [52]. Наявність лінійної залежності при постійній температурі параметра a від концентрації одного з компонентів системи говорить про виконання закону Вегарда і, отже, про утворення твердих розчинів заміщення в даному концентраційному інтервалі.

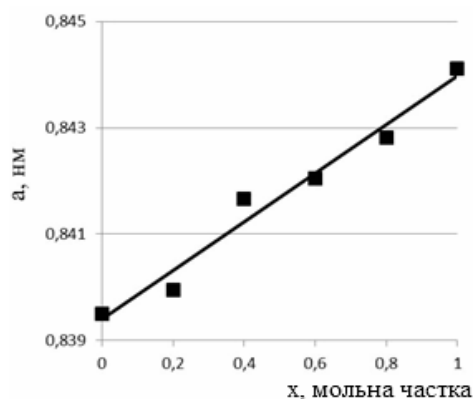


Рис. 2. Параметри елементарної комірки твердих розчинів $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$

На рис. 3 і 4 представлені РЕМ мікрофотографія наночастинок твердого розчину складу $(\text{Fe}_{0,6}\text{Zn}_{0,4})\text{Fe}_2\text{O}_4$, синтезованого за методикою Ельмора, і гистограма розподілу наночастинок за діаметрами.

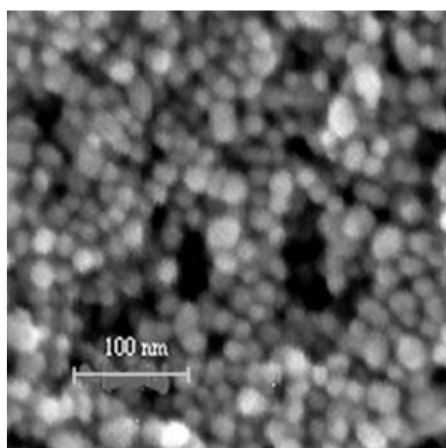


Рис. 3. РЕМ мікрофотографія наночастинок $(\text{Fe}_{0,6}\text{Zn}_{0,4})\text{Fe}_2\text{O}_4$ (синтез за методикою Ельмора)

На рис. 5 і 6 представлені РЕМ мікрофотографія наночастинок твердого розчину складу $(\text{Fe}_{0,6}\text{Zn}_{0,4})\text{Fe}_2\text{O}_4$, одержаних з використанням додаткової гідротермальної обробки, і гистограма розподілу наночастинок за діаметрами.

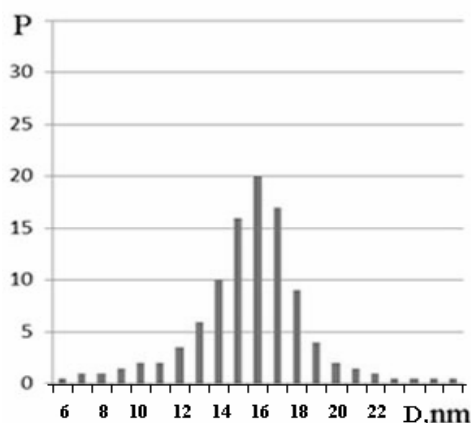


Рис. 4. Розподіл наночастинок $(\text{Fe}_{0,6}\text{Zn}_{0,4})\text{Fe}_2\text{O}_4$ за діаметрами (синтез за методикою Ельмора)

Частинки твердого розчину демонструють відсутність значної агломерації, чому сприяло, вірогідно, введення в реакційний простір інертної неорганічної солі як інгібітора агломерації. Наночастинки, синтезовані за методикою Ельмора (рис. 3 і 4), характеризуються середнім розміром ~ 16 нм. Це узгоджується зі значеннями розрахованими по ширині дифракційних рефлексів і даними растрової електронної мікроскопії. Отримання однодомених частинок (з діаметром ~ 40 нм) і коригування їх розміру здійснювали методом гідротермальної рекристалізації в розчині відразу після синтезу в СВЧ пічці потужністю 1.4 кВт. Тривалість обробки складала 1.5–2 год при ~ 90 °C і скважності 80–90 %. При цьому зростали діаметр нанорозмірних частинок і ступінь їх монодисперсності (рис. 5 і 6). Питома площа поверхні зразків, виміряна методом БЕТ, становила $52 \div 98$ м²/г.

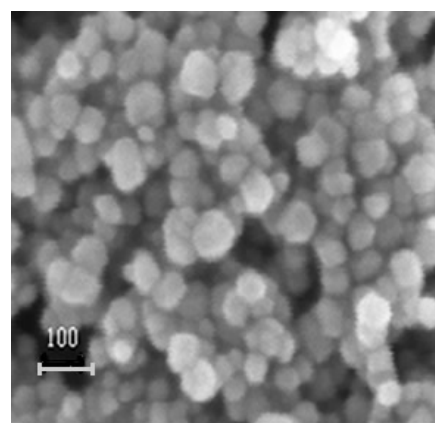


Рис. 5. РЕМ мікрофотографія наночастинок $(\text{Fe}_{0,6}\text{Zn}_{0,4})\text{Fe}_2\text{O}_4$ (синтез з корекцією розміру частинок методом гідротермальної обробки)

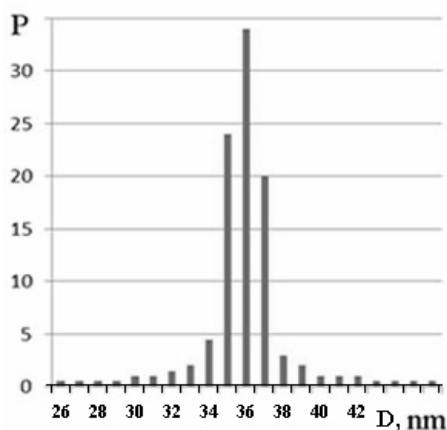


Рис. 6. Розподіл $(\text{Fe}_{0.6}\text{Zn}_{0.4})\text{Fe}_2\text{O}_4$ наночастинок за діаметрами (наявність гідротермальної обробки)

МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ ОДНОДОМЕННИХ КРИСТАЛІЧНИХ ЧАСТИНОК ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ СКЛАДУ $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$

Магнетит має структуру оберненої шпінелі $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}]_2\text{O}_4$ (просторова група $Fd\bar{3}m$, сингонія – кубічна), є феримагнетиком з ефективним числом магнетонів Бора на одну молекулу Fe_3O_4 $n_{B\text{екст}} = 4.03\text{--}4.2$ [53], кисневим параметром (кількісною мірою зміщення іона кисню відносно грані куба) $u = 0.379 \pm 0.001$ ($u = 3/8 = 0.375$ відповідає ідеальній кубічній упаковці), постійною ґратки $a = 8.397 \text{ \AA}$, радіусами тетраедричних і октаедричних порожнин відповідно $r_A = 0.55 \text{ \AA}$, $r_B = 0.75 \text{ \AA}$. Співвідношення між r_A , r_B , a і u наступні: $r_A = 3^{1/3}a(u - 1/4) - R_0$; $r_B = a(5/8 - u) - R_0$, де $R_0 = 1.32 \text{ \AA}$ – радіус аніона кисню. Між питомою намагніченістю насичення ($\sigma_s^{(0)}$) при 0 K і n_B на одну молекулу MeFe_2O_4 існує зв'язок: $n_B = M \cdot \sigma_s^{(0)} / (N_A \cdot \mu_B)$, де N_A – число Авогадро, μ_B – магнетон Бора, M – молекулярна маса молекули MeFe_2O_4 . Густина феритів можна розрахувати за формулою $d_x = 8M / (N_A a^3)$ [54].

Ферит цинку характеризується структурою нормальної шпінелі $\text{Zn}^{2+}[\text{Fe}^{3+}_2]\text{O}_4$ [56], є парамагнетиком [54] з $n_{B\text{екст}} = 0$ [53], $u = 0.385 \pm 0.002$, $a = 8.44 \text{ \AA}$, $r_A = 0.65 \text{ \AA}$, $r_B = 0.70 \text{ \AA}$. Іони Zn^{2+} з конфігурацією зовнішніх електронів $3d^{10}$ займають А-положення у центрі кисневого тетраедра [56]. Густина ZnFe_2O_4 складає 5.33 г/см^3 .

У змішаному цинковому фериті розподіл іонів можна представити у вигляді $\text{Zn}^{2+}_\delta \text{Fe}^{3+}_{1-\delta} [\text{Me}^{2+}_{1-\delta} \text{Fe}^{3+}_{1+\delta}]_2 \text{O}_4$. Завдяки наявності

(немагнітних) іонів цинку намагніченість А-підґратки у цього матеріалу менша, ніж у простого фериту. Крім того, оскільки іони Fe^{3+} мають магнітний момент $5 \mu_B$, то слід очікувати, що намагніченість насичення змішаного фериту при абсолютному нулі температури буде зростати зі збільшенням вмісту цинку. Таким чином, заміщення магнітного іона немагнітним в феримагнітній речовині призводить до зростання намагніченості насичення. Теоретично M_s повинна зростати лінійно із збільшенням вмісту цинку, досягаючи величини $10 \mu_B$ при $\delta = 1$, коли всі двохвалентні магнітні іони заміщені іонами цинку. При малих концентраціях цинку ($x < 0.2$) лінійне зростання M_s з нахилом, який передбачає теорія, було виявлено експериментально [57, 58]. Немагнітні іони Zn^{2+} , витісняючи іони Fe^{3+} з тетраедричних порожнин в октаедричні, зменшують намагніченість підґратки А і збільшують намагніченість підґратки В і за теорією Нееля [59] $M_s = M_{Bs} - M_{As}$ збільшують результуючу намагніченість насичення фериту. При великих концентраціях спостерігається відхилення від лінійного закону тому, що слабшає надобмінна взаємодія типу АВ ($8a - \text{O}_2 - 16d$) і домінуючою стає надобмінна взаємодія типу ВВ ($16d - \text{O}_2 - 16d$). При цьому підґратка В розбивається на дві нові антипаралельні підґратки. Ці нові підґратки будуть давати результуючу намагніченість доти, поки в позиціях $16d$ будуть знаходитися іони Zn^{2+} . M_s однієї молекули $\text{Zn}[\text{Fe}^{3+}_2]\text{O}_4$ становить $(5-5) - 0 = 0 \mu_B$.

Петлі гістерезису зразків твердих розчинів $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$, де $x = 0 \div 1$ через $\Delta x = 0.2$, після заключного відпалювання при $700 \text{ }^\circ\text{C}$ представлені на рис. 7.

Магнітні характеристики зразків твердих розчинів $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ після відпалювання при $700 \text{ }^\circ\text{C}$ представлено у таблиці.

Питома намагніченість насичення σ_s наночастинок із збільшенням концентрації цинку (x) у зразках немоноводно зменшується від 55.9 при $x = 0$ до $3.1 \text{ Гс см}^3/\text{г}$ при $x = 1$ з максимумом $\sim 69 \text{ Гс см}^3/\text{г}$ при $x \sim 0.36$ (рис. 7 б, вставка). Залишкова питома намагніченість і відносна залишкова питома намагніченість немоноводно зменшуються від 5.5 до $0 \text{ Гс см}^3/\text{г}$ і від 0.1 до 0 відповідно. Користуючись тим, що магнітні характеристики зразків, наприклад σ_s , поступово змінюються залежно від складу,

існує можливість виготовлення матеріалу з необхідними магнітними властивостями. Високі для наночастинок значення питомої намагніченості насичення дають можливість

застосувати ці матеріали в медицині як магнітний носій лікарських препаратів або для використання його при магнітній гіпертермії.

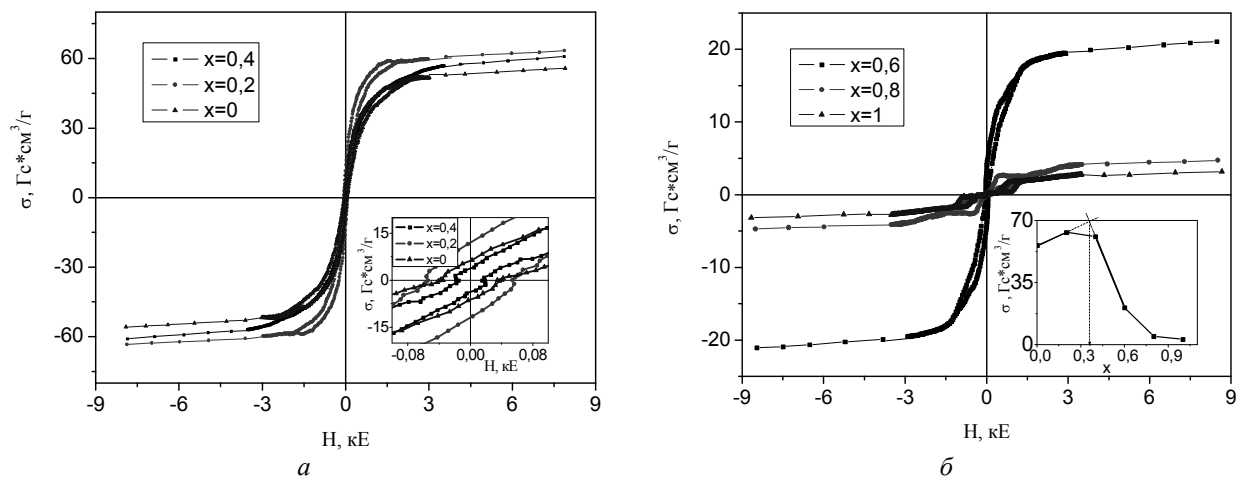


Рис. 7. а і б - петлі гістерезису зразків складу $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ при $x = 0, 0.2, 0.4$ і $x = 0.6, 0.8, 1.0$ відповідно. На вставці - залежність $\sigma_{r(8.5 \text{ кЕ})}(x)$

Таблиця. Магнітні характеристики зразків системи $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$: H_c – коерцитивна сила, $\sigma_{(8.5 \text{ кЕ})}$ – питома намагніченість при напруженості магнітного поля ~ 8.5 кЕ, $\sigma_{r(8.5 \text{ кЕ})}$ – залишкова питома намагніченість після поля ~ 8.5 кЕ, $\sigma_{r(8.5 \text{ кЕ})}/\sigma_{(8.5 \text{ кЕ})}$ – відносна залишкова питома намагніченість

x, мол. част. Zn	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
$H_c, \text{ E}$	$-38.0 \pm 1.3 \%$	-40.0	-38.0	-37.2	~ 0	~ 0
$\sigma_{(8.5 \text{ кЕ})}, \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$	$55.9 \pm 2.5 \%$	63.3	60.9	20.9	4.7	3.1
$\sigma_{r(8.5 \text{ кЕ})}, \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$	$5.5 \pm 2.5 \%$	12.3	2.4	3.7	~ 0	~ 0
$\sigma_{r(8.5 \text{ кЕ})}/\sigma_{(8.5 \text{ кЕ})}$	$0.10 \pm 5 \%$	0.20	0.04	0.18	~ 0	~ 0

ВИСНОВКИ

Розроблено модифіковану методику Ельмора з використанням $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ та NaCl і NH_4Cl як індиферентного дисперганта (антикоагулянта) для синтезу наночастинок твердих розчинів $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ з високою питомою поверхнею. З використанням рентгенофазового аналізу, растрової електронної мікроскопії і аналізу питомої поверхні встановлено фазовий склад, структуру і морфологію магнітних наночастинок. Результати досліджень показали, що введення інертної неорганічної солі як інгібітора агломерації в суміш прекурсорів приводить до

утворення наночастинок із питомою поверхнею від 52 до 98 $\text{м}^2/\text{г}$. Корегування їх розміру може бути здійснено за допомогою гідротермальної рекристалізації.

Виявлено, що збільшення концентрації цинку в твердому розчині системи $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ZnFe}_2\text{O}_4$ дозволяє одержати нанодисперсний матеріал з заданими (у певних межах) значеннями питомої намагніченості насичення.

Робота виконана в рамках цільової комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми створення нових речовин і матеріалів хімічного виробництва», проект 31/15.

Синтез и магнитные характеристики кристаллических наночастиц твердых растворов $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$

П.П. Горбик, И.В. Дубровин, Н.В. Абрамов

*Институт химии поверхности НАН Украины им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, dilvua@gmail.com*

По модифицированной методике Ельмора синтезирован материал, состоящий из наночастиц твердого раствора $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$. С использованием рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии и анализа удельной поверхности установлены фазовый состав, структура и морфология магнитных наночастиц. Установлено, что корректировка их размера может быть эффективно осуществлена с помощью гидротермальной рекристаллизации. Выявлено, что увеличение концентрации цинка (x) в твердом растворе системы $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ZnFe}_2\text{O}_4$ позволяет получить нанодисперсный материал с заданными (в определенных пределах) значениями удельной намагниченности насыщения и коэрцитивной силы.

Ключевые слова: методика Ельмора, гидротермическая рекристаллизация, цинковый феррит, петля гистерезиса, намагниченность насыщения

Synthesis and magnetic characterization of crystalline particles of $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ solid solutions

P.P. Gorbyk, I.V. Dubrovin, M.V. Abramov

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, dilvua@gmail.com*

We have synthesized a material consisting of nanoparticles of $(\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{Fe}_2\text{O}_4$ solid solution by the modified Elmore method. To prevent agglomeration of particles, we have used a procedure that includes injection of an inert soluble salt (as a component of the mixture of precursors) in the reaction zone.

Magnetic moment hysteresis loops have been measured using a laboratory vibrating sample magnetometer of Foner type at room temperature. Demagnetized nanoparticles of solid solutions have been used as test specimens. The mean size of the synthesized nanoparticles is about 16 nm. This result is in agreement with the values calculated with the use of diffraction peak widths and the SEM data. The fabrication of single-domain particles (of about 40 nm in diameter) and controlling their sizes have been accomplished by a method of hydrothermal recrystallization in the solution directly after the synthesis in the microwave oven of 1.4 kW in power.

It has been found that the nanodisperse materials with specified (in a certain range) values of specific saturation magnetization and coercive force can be obtained by increasing the content of zinc in solid solutions of $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ZnFe}_2\text{O}_4$ system.

Keywords: Elmore technique, hydrothermal recrystallization, zinc ferrite, hysteresis loop, saturation magnetization

ЛІТЕРАТУРА

1. Chu X., Liu X., Meng G. Preparation and gas sensitivity properties of ZnFe_2O_4 semiconductors // Sens. Actuators, B. – 1999. – V. 55. – P. 19–22.
2. Ahmed M.A., Alonso L., Palacios J.M. et al. Structural changes in zinc ferrites as regenerable sorbents for hot coal gas desulfurization // Solid State Ionics. – 2000. – V. 138. – P. 51–62.
3. Gorbyk P.P., Dubrovin I.V., Demchenko Yu.A. Synthesis and characterisation of hollow spherical nano- and microparticles with silica and magnetite // Nanomaterials and Supramolecular Structures. – 2009. – Chapter 16. – P. 207–216.
4. Wan J., Jiang X., Li H., Chen K. Facile synthesis of zinc ferrite nanoparticles as non-lanthanide T1 MRI contrast agents // J. Mater. Chem. – 2012. – V. 22. – P. 13500–13505.

5. *Albuquerque A.S., Ardisson J.D., Bittencourt E., Macedo W.A.A.* Structure and magnetic properties of granular NiZn-ferrite-SiO₂ // *Mater. Res.* – 1999. – V. 2. – P. 235–238.
6. *Kumar G.S.Y., Naik H.S.B., Roy A.S. et al.* Synthesis, optical and electrical properties of ZnFe₂O₄ nanocomposites // *Nanotechnology and Nanomaterials.* – 2012. – V.2. – P. 238–243.
7. *Mekap A., Das P.R., Choudhary R.N.P.* Dielectric, magnetic and electrical properties of ZnFe₂O₄ ceramics // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* – 2013. – V. 24. – P. 4757–4763.
8. *Gama A.M., Rezende M.C.* Complex permeability and permittivity variation of radar absorbing materials based on MnZn ferrite in microwave frequencies // *Mater. Res.* – 2013. – V. 16. – P. 997–1001.
9. *Yelenich O.V., Solopan S.O., Kolodiaznyi T.V. et al.* Magnetic properties and high heating efficiency of ZnFe₂O₄ nanoparticles // *Mater. Chem. Phys.* – 2014. – V. 146. – P. 129–135.
10. *Toledo-Antonio J.A., Nava N., Martinez M., Bokhimic X.* Correlation between the magnetism of non-stoichiometric zinc ferrites and their catalytic activity for oxidative dehydrogenation of 1-butene // *Appl. Catal.: A.* – 2002. – V. 234. – P. 137–144.
11. *Casbeer E., Sharma V.K., Li X.Z.* Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review // *Sep. Purif. Technol.* – 2012. – V. 87. – P. 1–4.
12. *Wang G.P., Song E.Q., Xie H.Y. et al.* Biofunctionalization of fluorescent-magnetic-bifunctional nanospheres and their applications // *Chem. Commun.* – 2005. – Issue 34. – P. 4276–4278.
13. *Hochepped J.F., Pileni M.P.* Ferromagnetic resonance of nonstoichiometric zinc ferrite and cobalt-doped zinc ferrite nanoparticles // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2001. – V. 231. – P. 45–52.
14. *Singh J.P., Srivastava R.C., Agrawal H.M. et al.* Observation of size dependent attributes on the magnetic resonance of irradiated zinc ferrite nanoparticles // *Curr. Appl. Phys.* – 2011. – V. 11. – P. 532–537.
15. *Shahraki R.R., Ebrahimi M., Ebrahimi S.A.S., Masoudpanah S.M.* Structural characterization and magnetic properties of superparamagnetic zinc ferrite nanoparticles synthesized by the coprecipitation method // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2012. – V. 324. – P. 3762–3765.
16. *Gharagozlou M., Bayati R.* Low temperature processing and magnetic properties of zinc ferrite nanoparticles // *Superlattices Microstruct.* – 2015. – V. 78. – P. 190–200.
17. *Pandey B., Litterst F.J., Baggio-Saitovitch E.M.* Preferential spin canting in nanosize zinc ferrite // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2015. – V. 385. – P. 412–417.
18. *Raghavan L., Pookat G., Thomas H. et al.* Room temperature ferrimagnetism and low temperature disorder effects in zinc ferrite thin films // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2015. – V. 385. – P. 265–271.
19. *Lopez-Maldonado K.L., Presa P., Betancourt I. et al.* Superparamagnetic response of zinc ferrite incrustated nanoparticles // *J. Alloys and Compounds.* – 2015. – V. 637. – P. 443–448.
20. *Cabanas A., Poliako M.* The Continuous Hydrothermal Synthesis of Nano-Particulate Ferrites in Near Critical and Supercritical Water // *J. Mater. Chem.* – 2001. – V. 11. – P. 1408–1416.
21. *Bensebaa F., Zavaliche F., Ecuver P.L. et al.* Microwave synthesis and characterization of Co-ferrite nanoparticles // *J. Colloid Interface Sci.* – 2004. – V. 277. – P. 104–110.
22. *Naseri M.G., Saion E.B., Hashim M. et al.* Synthesis and characterization of zinc ferrite nanoparticles by a thermal treatment method // *Solid State Commun.* – 2011. – V. 151. – P. 1031–1035.
23. *Kaur M., Randhawa B.S., Singh J., Utreja D.* Thermolysis studies on magnesium zinc bis(citrato)ferrate pentahydrate precursor for synthesis of ferrite nanoparticles // *Ceram. Int.* – 2013. – V. 39, N 3. – P. 3453–3457.
24. *Chen D., Li L., Wang J.* One-step synthesis of zinc ferrite nanoparticles by ultrasonic wave-assisted ball milling technology // *Ceram. Int.* – 2013. – V. 39, N 4. – P. 4669–4672.
25. *Surinwong S., Rujiwatra A.* Ultrasonic cavitation assisted solvothermal synthesis of superparamagnetic zinc ferrite nanoparticles // *Particuology.* – 2013. – V. 11, N 5. – P. 588–593.
26. *Kurian M., Nair D.S.* Effect of preparation conditions on Nickel Zinc Ferrite nanoparticles: A comparison between sol-gel auto combust ion and co-precipitation methods // *J. Saudi Chem. Soc.* – 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jscs.2013.03.003>.
27. *Tadjarodi A., Salehi M., Imani M.* Innovative one pot synthesis method of the magnetic zinc ferrite nanoparticles with a superior adsorption performance // *Mater. Lett.* – 2015. – V. 152. – P. 57–59.
28. *Zare S., Ati A.A., Dabagh S. et al.* Synthesis, structural and magnetic behavior studies of Zn–Al substituted cobalt ferrite nanoparticles // *J. Mol. Struct.* – 2015. – V. 1089, N 5. – P. 25–31.
29. *Hochepped J.F., Pileni M.P.* Ferromagnetic resonance of nonstoichiometric zinc ferrite and cobalt-doped zinc ferrite nanoparticles // *J. Magn. Magn. Mat.* – 2001. – V. 231, N 1. – P. 45–52.
30. *Hochepped J.F., Saintavith Ph., Pileni M.P.* X-ray absorption spectra and X-ray magnetic circular dichroism studies at Fe and Co L_{2,3} edges of mixed cobalt–zinc ferrite nanoparticles: cationic repartition, magnetic structure and hysteresis cycles // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2001. – V. 231, N 2–3. – P. 315–322.
31. *Poddar P., Srikanth H., Morrison S.A., Carpenete E.E.* Inter-particle interactions and magnetism in manganese–zinc ferrite nanoparticles // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2005. – V. 288. – P. 443–451.

32. Annveer A.K., Arora M., Yadav M.S., Panta R.P. Induced size effect on Ni doped Nickel Zinc Ferrite Nanoparticles // *Physics Procedia*. – 2010. – V. 9. – P. 20–23.
33. Singh J.P., Srivastava R.C., Agrawal H.M. et al. Observation of size dependent attributes on the magnetic resonance of irradiated zinc ferrite nanoparticles // *Curr. Appl. Phys.* – 2011. – V. 11, N 3. – P. 532–537.
34. Teixeira A.M.R.F., Ogasawara T., Nóbrega M.C.S. Investigation of sintered cobalt-zinc ferrite synthesized by coprecipitation at different temperatures: A relation between microstructure and hysteresis curves // *Mater. Res.* – 2006. – V. 9. – P. 257–262.
35. Li Q., Bo C., Wang W. Preparation and magnetic properties of ZnFe_2O_4 nanofibers by coprecipitation – Air oxidation method // *Mater. Chem. Phys.* – 2010. – V. 124. – P. 891–893.
36. Liu H., Guo Y., Zhang Y. et al. Synthesis and properties of ZnFe_2O_4 replica with biological hierarchical structure // *Mater. Sci. Eng. B.* – 2013. – V. 178. – P. 1057–1061.
37. Jesus C.B.R., Mendonça E.C., Silva L.S. et al. Weak ferromagnetic component on the bulk ZnFe_2O_4 compound // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2014. – V. 350. – P. 47–49.
38. Patil J.Y., Nadargi D.Y., Gurav J.L. et al. Glycine combusted ZnFe_2O_4 gas sensor: Evaluation of structural, morphological and gas response properties // *Ceram. Int.* – 2014. – V. 40. – P. 10607–10613.
39. Costa A.C.F.M., Tortella E., Neto E.F. et al. Sintering of Ni-Zn ferrite nanopowders by the constant heating rate (CHR) method // *Mater. Res.* – 2004. – V. 7. – P. 523–528.
40. Dantas J., Santos J.R.D., Cunha R.B.L. et al. Use of Ni-Zn ferrites doped with Cu as catalyst in the transesterification of soybean oil to methyl esters // *Mater. Res.* – 2013. – V. 16. – P. 625–627.
41. Han L., Zhou X., Wan L. et al. Synthesis of ZnFe_2O_4 nanoplates by succinic acid-assisted hydrothermal route and their photocatalytic degradation of rhodamine B under visible light // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2014. – V. 2. – P. 123–130.
42. Blanco-Gutierrez V., Climent-Pascua E., Torralvo-Fernandez M.J. et al. Neutron diffraction study and superparamagnetic behavior of ZnFe_2O_4 nanoparticles obtained with different conditions // *J. Solid State Chem.* – 2011. – V. 184. – P. 1608–1613.
43. Banerjee A., Bid S., Dutta H. et al. Microstructural changes and effect of variation of lattice strain on positron annihilation lifetime parameters of zinc ferrite nanocomposites prepared by high energy ball-milling // *Mater. Res.* – 2012. – V. 15. – P. 1022–1028.
44. Mohai I., Szépvölgyi J., Bertóti I. et al. Thermal plasma synthesis of zinc ferrite nanopowders // *Solid State Ionics.* – 2001. – V. 141–142. – P. 163–168.
45. Cao Y., Jia D., Hu P., Wang R. One-step room-temperature solid-phase synthesis of ZnFe_2O_4 nanomaterials and its excellent gas-sensing property // *Ceram. Int.* – 2013. – V. 39. – P. 2989–2994.
46. Manikandan A., Kennedy L.J., Bououdina M., Vijaya J.J. Synthesis, optical and magnetic properties of pure and Co-doped ZnFe_2O_4 nanoparticles by microwave combustion method // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2014. – V. 349. – P. 249–258.
47. Лобаз В.П. Синтез і реакції полімер-мінеральних магнітних частинок Fe_3O_4 та Ni з олігопероксидною оболонкою. 02.00.06 / Національний ун-т «Львівська політехніка». – Львів, 2006. – 128 с.
48. Cote L.J., Teja A.S., Wilkinson A.P., Zhang Z.J. Continuous hydrothermal synthesis of CoFe_2O_4 nanoparticles // *Fluid Phase Equilib.* – 2003. – V. 210, N 2. – P. 307–317.
49. Борисенко Н.В., Богатырев В.М., Дубровин И.В. и др. Синтез и свойства магниточувствительных нанокмпозитов на основе оксидов железа и кремния // Сборник трудов под ред. А.П. Шпака и П.П. Горбика «Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур». – Киев: Наукова думка. – 2007. – Т. 1. – С. 394–406.
50. Gatta G.D., Kantor I., Ballaran T.B. et al. Effect of non-hydrostatic conditions on the elastic behaviour of magnetite: an in situ single-crystal X-ray diffraction study Locality: synthetic Sample: P = 0.0001 GPa, T = 293 K // *Phys. Chem. Miner.* – 2007. – V. 34. – P. 627–635.
51. Levy D., Pavese A., Hanfland M. Phase transition of synthetic zinc ferrite spinel (ZnFe_2O_4) at high pressure, from synchrotron X-ray powder diffraction Sample: P = 0.0 GPa // *Phys. Chem. Miner.* – 2000. – V. 27. – P. 638–644.
52. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. – Москва: Химия. – 1976. – 568 с.
53. Крутичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. Том 1. – Москва: Изд-во «Мир», 1976. – 353 с.
54. Смит Я., Вейн Х. Ферриты. – Москва: Издательство иностранной литературы, 1962. – 504 с.
55. Hastings J.M., Corliss L.M. Neutron Diffraction Studies of Zinc Ferrite and Nickel Ferrite // *Rev. Mod. Phys.* – 1953. – V. 25. – P. 114–119.
56. Сумидзе Ю., Сато Х. Ферриты. – Москва: Мир, 1964. – 408 с.
57. Guillaud C., Creveaux H. Proprietes ferromagnetiques des ferrites mixte de cobalt et de zinc et de manganese et de zinc // *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris.* – 1950. – V. 230. – P. 1458–1460.
58. Gorter E.W. Saturation magnetization and crystal chemistry of ferrimagnetic oxides // *Philips Research Reports.* – 1954. – V. 9. – P. 295–320.
59. Neel L. Magnetic properties of ferrites: ferrimagnetism and antiferromagnetism // *Ann. Phys. Paris.* – 1948. – V. 3. – P. 137–98.

REFERENCES

1. Chu X., Liu X., Meng G. Preparation and gas sensitivity properties of ZnFe₂O₄ semiconductors. *Sens. Actuators, B*. 1999. **55**(1): 19.
2. Ahmed M.A., Alonso L., Palacios J.M., Cilleruelo C., Abanades J.C. Structural changes in zinc ferrites as regenerable sorbents for hot coal gas desulfurization. *Solid State Ionics*. 2000. **138**(1–2): 51.
3. Gorbyk P.P., Dubrovin I.V., Demchenko Yu.A. Synthesis and characterisation of hollow spherical nano- and microparticles with silica and magnetite. *Nanomaterials and Supramolecular Structures*. 2009. **16**: 207.
4. Wan J., Jiang X., Li H., Chen K. Facile synthesis of zinc ferrite nanoparticles as non-lanthanide T1 MRI contrast agents. *J. Mater. Chem.* 2012. **22**: 13500.
5. Albuquerque A.S., Ardisson J.D., Bittencourt E., Macedo W.A.A. Structure and magnetic properties of granular NiZn-ferrite-SiO₂. *Mater. Res.* 1999. **2**(3): 235.
6. Kumar G.S.Y., Naik H.S.B., Roy A.S., Harish K.N., Viswanath R. Synthesis, optical and electrical properties of ZnFe₂O₄ nanocomposites. *Nanotechnology and Nanomaterials*. 2012. **2**: 238.
7. Mekap A., Das P.R., Choudhary R.N.P. Dielectric, magnetic and electrical properties of ZnFe₂O₄ ceramics. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2013. **24**(12): 4757.
8. Gama A.M., Rezende M.C. Complex permeability and permittivity variation of radar absorbing materials based on MnZn ferrite in microwave frequencies. *Mater. Res.* 2013. **16**(5): 997.
9. Yelenich O.V., Solopan S.O., Kolodiaznyi T.V., Dzyublyuk V.V., Tovstolytkin A.I., Belous A.G. Magnetic properties and high heating efficiency of ZnFe₂O₄ nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.* 2014. **146**(1–2): 129.
10. Toledo-Antonio J.A., Nava N., Martinez M., Bokhimi X. Correlation between the magnetism of non-stoichiometric zinc ferrites and their catalytic activity for oxidative dehydrogenation of 1-butene. *Appl. Catal.: A*. 2002. **234**(1–2): 137.
11. Casbeer E., Sharma V.K., Li X.Z. Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review. *Sep. Purif. Technol.* 2012. **87**: 1.
12. Wang G.P., Song E.Q., Xie H.Y., Zhang Zh.L., Tian Zh.Q., Zuo Ch., Pang D.W., Wu D.Ch., Shi Y.B. Biofunctionalization of fluorescent-magnetic-bifunctional nanospheres and their applications. *Chem. Commun.* 2005. **34**: 4276.
13. Hochepped J.F., Pileni M.P. Ferromagnetic resonance of nonstoichiometric zinc ferrite and cobalt-doped zinc ferrite nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* 2001. **231**(1): 45.
14. Singh J.P., Srivastava R.C., Agrawal H.M., Chand P., Kumar R. Observation of size dependent attributes on the magnetic resonance of irradiated zinc ferrite nanoparticles. *Curr. Appl. Phys.* 2011. **11**(3): 532.
15. Shahraki R.R., Ebrahimi M., Ebrahimi S.A.S., Masoudpanah S.M. Structural characterization and magnetic properties of superparamagnetic zinc ferrite nanoparticles synthesized by the coprecipitation method. *J. Magn. Magn. Mater.* 2012. **324**(22): 3762.
16. Gharagozlu M., Bayati R. Low temperature processing and magnetic properties of zinc ferrite nanoparticles. *Superlattices Microstruct.* 2015. **78**: 190.
17. Pandey B., Litterst F.J., Baggio-Saitovitch E.M. Preferential spin canting in nanosize zinc ferrite. *J. Magn. Magn. Mater.* 2015. **385**: 412.
18. Raghavan L., Pookat G., Thomas H., Ojha S., Avasthi D.K., Anantharaman M.R. Room temperature ferrimagnetism and low temperature disorder effects in zinc ferrite thin films. *J. Magn. Magn. Mater.* 2015. **385**: 265.
19. Lopez-Maldonado K.L., Presa P., Betancourt I., Mancilla J.R.F., Aquino J.A.M., Hernando A., Galindo J.T.E. Superparamagnetic response of zinc ferrite incrustated nanoparticles. *J. Alloys and Compounds*. 2015. **637**: 443.
20. Cabanas A., Poliako M. The Continuous Hydrothermal Synthesis of Nano-Particulate Ferrites in Near Critical and Supercritical Water. *J. Mater. Chem.* 2001. **11**: 1408.
21. Bensebaa F., Zavaliche F., Ecuyer P.L., Cochrane R.W., Veres T. Microwave synthesis and characterization of Co-ferrite nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* 2004. **277**(1): 104.
22. Naseri M.G., Saion E.B., Hashim M., Shaari A.H., Ahangar H.A. Synthesis and characterization of zinc ferrite nanoparticles by a thermal treatment method. *Solid State Commun.* 2011. **151**(14–15): 1031.
23. Kaur M., Randhawa B.S., Singh J., Utreja D. Thermolysis studies on magnesium zinc bis(citrato)ferrate pentahydrate precursor for synthesis of ferrite nanoparticles. *Ceram. Int.* 2013. **39**(3): 3453.
24. Chen D., Li L., Wang J. One-step synthesis of zinc ferrite nanoparticles by ultrasonic wave-assisted ball milling technology. *Ceram. Int.* 2013. **39**(4): 4669.
25. Surinwong S., Rujiwatra A. Ultrasonic cavitation assisted solvothermal synthesis of superparamagnetic zinc ferrite nanoparticles. *Particuology*. 2013. **11**(5): 588.
26. Kurian M., Nair D.S. Effect of preparation conditions on Nickel Zinc Ferrite nanoparticles: A comparison between sol-gel auto combust ion and co-precipitation methods. *J. Saudi Chem. Soc.* 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jscs.2013.03.003>.

27. Tadjarodi A., Salehi M., Imani M. Innovative one pot synthesis method of the magnetic zinc ferrite nanoparticles with a superior adsorption performance. *Mater. Lett.* 2015. **152**: 57.
28. Zare S., Ati A.A., Dabagh S., Rosnan R.M., Othaman Z. Synthesis, structural and magnetic behavior studies of Zn–Al substituted cobalt ferrite nanoparticles. *J. Mol. Struct.* 2015. **1089**: 25.
29. Hochepeid J.F., Pileni M.P. Ferromagnetic resonance of nonstoichiometric zinc ferrite and cobalt-doped zinc ferrite nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mat.* 2001. **231**(1): 45.
30. Hochepeid J.F., Sainctavit Ph., Pileni M.P. X-ray absorption spectra and X-ray magnetic circular dichroism studies at Fe and Co L_{2,3} edges of mixed cobalt–zinc ferrite nanoparticles: cationic repartition, magnetic structure and hysteresis cycles. *J. Magn. Magn. Mater.* 2001. **231**(2–3): 315.
31. Poddar P., Srikanth H., Morrison S.A., Carpentre E.E. Inter-particle interactions and magnetism in manganese–zinc ferrite nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* 2005. **288**: 443.
32. Annveer A.K., Arora M., Yadav M.S., Panta R.P. Induced size effect on Ni doped Nickel Zinc Ferrite Nanoparticles. *Physics Procedia*. 2010. **9**: 20.
33. Singh J.P., Srivastava R.C., Agrawal H.M., Chand P., Kumar R. Observation of size dependent attributes on the magnetic resonance of irradiated zinc ferrite nanoparticles. *Curr. Appl. Phys.* 2011. **11**(3): 532.
34. Teixeira A.M.R.F., Ogasawara T., Nóbrega M.C.S. Investigation of sintered cobalt-zinc ferrite synthesized by coprecipitation at different temperatures: A relation between microstructure and hysteresis curves. *Mater. Res.* 2006. **9**(3): 257.
35. Li Q., Bo C., Wang W. Preparation and magnetic properties of ZnFe_2O_4 nanofibers by coprecipitation – Air oxidation method. *Mater. Chem. Phys.* 2010. **124**(2–3): 891.
36. Liu H., Guo Y., Zhang Y., Wu F., Liu Y., Zhang D. Synthesis and properties of ZnFe_2O_4 replica with biological hierarchical structure. *Mater. Sci. Eng. B.* 2013. **178**(16): 1057.
37. Jesus C.B.R., Mendonça E.C., Silva L.S., Folly W.S.D., Meneses C.T., Duque J.G.S. Weak ferromagnetic component on the bulk ZnFe_2O_4 compound. *J. Magn. Magn. Mater.* 2014. **350**: 47.
38. Patil J.Y., Nadargi D.Y., Gurav J.L., Mulla I.S., Suryavanshi S.S. Glycine combusted ZnFe_2O_4 gas sensor: Evaluation of structural, morphological and gas response properties. *Ceram. Int.* 2014. **40**(7): 10607.
39. Costa A.C.F.M., Tortella E., Neto E.F., Morelli M.R., Kiminami R.H.G.A. Sintering of Ni-Zn ferrite nanopowders by the constant heating rate (CHR) method. *Mater. Res.* 2004. **7**(4): 523.
40. Dantas J., Santos J.R.D., Cunha R.B.L., Kiminami R.H.G.A., Costa A.C.F.M. Use of Ni-Zn ferrites doped with Cu as catalyst in the transesterification of soybean oil to methyl esters. *Mater. Res.* 2013. **16**(3): 625.
41. Han L., Zhou X., Wan L., Deng Y., Zhan S. Synthesis of ZnFe_2O_4 nanoplates by succinic acid-assisted hydrothermal route and their photocatalytic degradation of rhodamine B under visible light. *J. Environ. Chem. Eng.* 2014. **2**(1):123.
42. Blanco-Gutierrez V., Climent-Pascua E., Torralvo-Fernandez M.J., Saez-Puche R., Fernandez-Diaz M.T. Neutron diffraction study and superparamagnetic behavior of ZnFe_2O_4 nanoparticles obtained with different conditions. *J. Solid State Chem.* 2011. **184**(7): 1608.
43. Banerjee A., Bid S., Dutta H., Chaudhuri S., Das D., Pradhan S.K. Microstructural changes and effect of variation of lattice strain on positron annihilation lifetime parameters of zinc ferrite nanocomposites prepared by high energy ball-milling. *Mater. Res.* 2012. **15**(6): 1022.
44. Mohai I., Szépvölgyi J., Bertóti I., Mohai M., Gubicza J., Ungár T. Thermal plasma synthesis of zinc ferrite nanopowders. *Solid State Ionics*. 2001. **141**: 163.
45. Cao Y., Jia D., Hu P., Wang R. One-step room-temperature solid-phase synthesis of ZnFe_2O_4 nanomaterials and its excellent gas-sensing property. *Ceram. Int.* 2013. **39**(3): 2989.
46. Manikandan A., Kennedy L.J., Bououdina M., Vijaya J.J. Synthesis, optical and magnetic properties of pure and Co-doped ZnFe_2O_4 nanoparticles by microwave combustion method. *J. Magn. Magn. Mater.* 2014. **349**:249.
47. Lobaz V.R. Ph. D. (Chem.) Thesis. (Lviv, 2006). [in Ukrainian].
48. Cote L.J., Teja A.S., Wilkinson A.P. and Zhang Z.J. Continuous hydrothermal synthesis of CoFe_2O_4 nanoparticles. *Fluid Phase Equilib.* 2003. **210**(2): 307.
49. Borisenko N.V., Bogatyrev V.M., Dubrovin I.V., Abramov N.V., Gayevaya M.V., Gorbik P.P. Sintez i svoystva magnitochustvitel'nykh nanokompozitov na osnove oksidov zheleza i kremniya. *Sbornik trudov pod red. A.P. Shpaka i P.P. Gorbika «Fiziko-khimiya nanomaterialov i supramolekulyarnykh struktur»*. 2007. **1**: 394. [in Russian].
50. Gatta G.D., Kantor I., Ballaran T.B., Dubrovinsky L., McCammon C. Effect of non-hydrostatic conditions on the elastic behaviour of magnetite: an in situ single-crystal X-ray diffraction study Locality: synthetic Sample: P = 0.0001 GPa, T = 293 K. *Phys. Chem. Miner.* 2007. **34**: 627.
51. Levy D., Pavese A., Hanfland M. Phase transition of synthetic zinc ferrite spinel (ZnFe_2O_4) at high pressure, from synchrotron X-ray powder diffraction Sample: P = 0.0 GPa. *Phys. Chem. Miner.* 2000. **27**: 638.
52. Day C.M., Selbin J. *Theoretical Inorganic Chemistry*. (New York, Amsterdam, London: Reingold Book Corporation, 1962) 568 p.

53. Krupicka S. *Physik der Ferrite und der verwandten magnetischen Oxide*. (Verlag der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, 1973).
54. Smit J., Wijn H. P. *Ferrites*. (New York: John, Wiley and Sons, 1959).
55. Hastings J.M., Corliss L.M. Neutron Diffraction Studies of Zinc Ferrite and Nickel Ferrite. *Rev. Mod. Phys.* 1953. **25**: 114.
56. Sitidze Yu., Sato Kh. *Ferrity [Ferrites]*. (Moskow: Mir, 1964). [in Russian].
57. Guillaud C., Creveaux H. Proprietes ferromagnetiques des ferrites mixte de cobalt et de zinc et de manganese et de zinc. *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris*. 1950. **230**: 1458.
58. Gorter E.W. Saturation magnetization and crystal chemistry of ferrimagnetic oxides. *Philips Research Reports*. 1954. **9**: 295.
59. Neel L. Magnetic properties of ferrites: ferrimagnetism and antiferromagnetism. *Ann. Phys. Paris*. 1948. **3**: 137.

Надійшла 03.07.2015, прийнята 31.03.2016