

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

СИНТЕЗ І МАГНІТНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИНОК ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ІТРІЙ- ЛАНТАНОВОГО ФЕРОГРАНАТУ

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

Розроблено і апробовано методу синтезу нанокристалів твердих розчинів ітрій-лантанового ферогранату $(Y_{1-x}La_x)_3Fe_5O_{12}$ (ЛФ) (x – молярна частка) методом спільного осадження гідроксидів ітрію, лантану і заліза в киплячій воді. Для ініціювання хімічних реакцій у водних розчинах прекурсорів, керуванням процесу зародкоутворення і формування нових фаз використано мікрохвильове електромагнітне випромінювання. Встановлено, що розроблений метод синтезу забезпечує одержання порошку заданого складу у вигляді наночастинок із формою, близькою до сферичної. Досліджено взаємну розчинність ітрію ферогранату $Y_3Fe_5O_{12}$ (ІФ) та лантану ферогранату $La_3Fe_5O_{12}$ (ЛФ) в стані твердих розчинів, їхню кристалічну структуру, морфологію поверхні і магнітні властивості. Середній діаметр отриманих частинок ЛФ, залежно від величини x та часу процесу, коливався від 20 до 60 нм, середня питома площа поверхні коливалася відповідно від 75 до 25 м²/г. Використовуючи рентгенівський аналіз, ми підтвердили утворення фази твердого розчину заміщення з структурою гранату при $x < 0.75$. Методом вібраційної магнітометрії отримано петлю гістерезису ансамблів диполь-дипольних невзаємодіючих наночастинок твердих розчинів ЛФ. Виявлено, що зменшення величини σ_s порошків, отриманих методом хімічного співосадження, при зростанні x пов'язано зі зменшенням розміру частинок.

Ключові слова: синтез, тверді розчини, наночастинки, ферити, вібраційна магнітометрія, намагніченість насичення, коерцитивна сила

ВСТУП

Розвиток компонентної бази для НВЧ-електроніки відбувається за двома основними напрямками. Перший пов'язаний з розробкою конструктивних рішень у феритових пристроях, що забезпечують задані для систем технічні та експлуатаційні вимоги. Другим розвитком є створення нових і вдосконалення відомих матеріалів.

Широке застосування як підкладки для мікросмужкових пристроїв надвисоко-частотної (НВЧ) електроніки знайшли полікристалічні ітрієві ферогранати різного складу. Такі властивості, як люмінесценція і феримагнетизм, роблять гранати цікавими для багатьох технічних і технологічних застосувань, а можливість утворення твердих розчинів (ТР) різних типів забезпечує технологічне налаштування необхідних параметрів. Крім того, увагу багатьох дослідників звертає можливість їх застосування в мікрохвильових і електронних пристроях, таких як генератори, фільтри, циркулятори тощо [1–9]. Це пов'язано з їхнім

ефективним поглинанням електромагнітних хвиль з низькими щільністю потоку насичення, втратами на високих частотах та високим питомим опором. Протягом багатьох років приваблюють вчених напрямки, пов'язані зі створенням полімерних композитів, наповнених високодисперсними феритовими наночастинами різного складу.

З моменту відкриття магнітоелектричного ефекту [10–14] і створення магнітооптичних пристроїв [15–17] проводяться дослідження з метою заміни ітрію на рідкісноземельні елементи та їхні оксиди. Останнім часом, наприклад, матеріал на основі вісмутового гранату вважається перспективним для створення магнітоелектричних, магнітооптичних та інших багатофункціональних пристроїв. Ферит лантану La^{3+} має структурну стабільність [18] і більш високі магніто- сегнетоелектричні характеристики [19]. Можливість використання такого матеріалу в різноманітних областях техніки і медицини зумовили підвищений інтерес до розробки методик його синтезу, отримання високодисперсних матеріалів, в тому числі з

нано- і субмікронними розмірами частинок [20]. Для цього використовуються методи твердофазного синтезу, кріохімічний, механохімічний, розпилювальний гідроліз і співосадження з розчинів, золь-гель технології. Розробка нових методик синтезу нанорозмірних частинок ТР ІЛФ різного складу надають можливість отримання нового структурно-стабільного магнітного матеріалу – ітрію-лантанового гранату.

Метою роботи є розробка високо-ефективної методики синтезу нанокристалів ІЛФ методом хімічного співосадження з рекристалізацією при НВЧ-випромінюванні, дослідження величини взаємної розчинності сполук ітрієвого та лантанового феритів з утворенням ТР, дослідження їхньої кристалічної структури, морфології і магнітних властивостей.

ОПИС ЕКСПЕРИМЕНТУ

ТР в нанорозмірному стані синтезували методом спільного співосадження гідроксидів ітрію, лантану і заліза(III) при відповідному до ІЛФ співвідношенні. Розчини солей змішували безпосередньо перед осадженням і нагрівали до температури кипіння.

Для ініціювання хімічних реакцій у водних розчинах прекурсорів, управління зародкоутворенням і формуванням нових фаз використовували НВЧ-випромінювання. Потужність НВЧ-випромінювання варіювали від 0.14 до 1.4 кВт, змінюючи шпаруватість (відношення періоду повторення до ефективної тривалості імпульсу) процесу. Частота випромінювання становила 2.45 ГГц, час проведення процесу - від 6 до 66 хв.

Отриманий розчин охолоджували до кімнатної температури, потім до нього по краплях при інтенсивному перемішуванні додавали водний розчин амоніаку в кількості, необхідній для повного осадження катіонів Y^{3+} , La^{3+} і Fe^{3+} . Швидкість перемішування магнітної мішалки становила $2 \cdot 10^3$ хв⁻¹. Для приготування всіх розчинів і промивання феромагнітного осаду використовували дистильовану воду.

Значення рН реакції підтримували на рівні 8÷12. Після додавання амоніаку перемішування продовжували ще 15 хв, потім осад фільтрували, промивали методом декантації доти, поки питома провідність надосадової рідини не знижувалася до

значенням менше ніж 2 мкСм/см. Відмитий осад рекристалізували при 373 К протягом часу, необхідного для створення частинок певного діаметра. Потім осад промивали ще один раз в ацетоні і зберігали в етиловому спирті. При необхідності порошок збирали на фільтр і сушили в сушильній шафі при 80 °С протягом 2 год до постійної маси. Нанокристали ТР одержували відпалом отриманого осаду в муфельній печі при ~1000÷1200 °С 4 год для отримання кінцевого продукту.

З отриманого нанокристалічного ТР готували дисперсії в ацетоні, які використовували для визначення розміру і форми частинок за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії на мікроскопі JEM100СХ-II за стандартною методикою.

РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

Використаний метод синтезу наночастинок твердих розчинів лантан-ітрієвого ферогранату забезпечує отримання розсіпчастого порошку твердого розчину заданого складу у вигляді сферичних частинок. Середній розмір частинок, оцінений за формулою $D_0 = 6/(\rho S_{\text{ВЕТ}})$, становив 20–60 нм (рис. 1), де ρ – густина матеріалу наночастинок, середня питома площа поверхні зразків – $S_{\text{ВЕТ}} = 99.0$ м²/г.

На рис. 1 представлено мікрофотографію нанокристалічного ТР, з якого видно, що розмір частинок становить 20–60 нм.

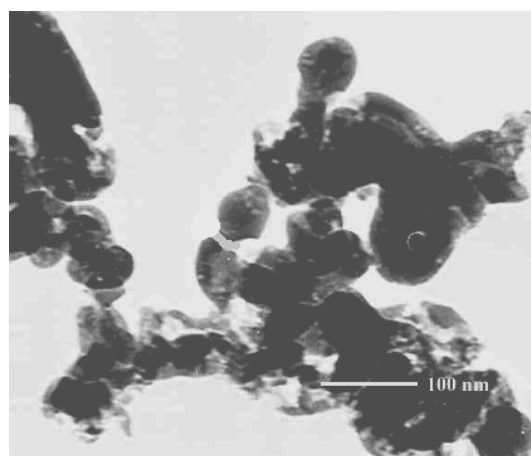


Рис. 1. ПЕМ мікрофотографія наночастинок ТР

Раніш вважалось [21], що кристалічна ґратка гранату формується лише в тому випадку, якщо виконується необхідна умова утворення кристалів зі структурою гранату –

співвідношення іонних радіусів металів $r_{Me^{3+}}/r_{Fe^{3+}} \leq 1.7$. Внаслідок цього в створенні простих феритів-гранатів легко бере участь іон Y^{3+} . Іон La^{3+} через свій занадто великий розмір не утворює простих ферогранатів (ізоелектронні іонні радіуси $Y^{3+} = 0.092$ нм; $La^{3+} = 0.114$ нм) [21]. Однак подальші експериментальні дослідження [22] показали, що зазначене обмеження по геометричному фактору не завжди виконується. При певних умовах вдається домогтися істотного перерозподілу катіонів по положенням, які є нееквівалентні кристалографічній гранатовій структурі. Так, були синтезовані гранати, в яких іони рідкісноземельних елементів (РЗЕ) займають не лише додекаедричні, а й частину октаедричних вузлів. Кристалічна структура гранату за рахунок ізоморфних заміщень допускає утворення безперервних рядів твердих розчинів, тому La^{3+} , заміщаючи в певних пропорціях іони Y^{3+} , може утворювати тверді розчини зі структурою гранату.

Дані рентгенофазових досліджень (рис. 2) підтвердили утворення фази твердого розчину ІЛФ зі структурою гранату (вузькі рефлекси, відповідні ІЛФ); інших фаз до вмісту $x = 0.75$ не спостерігається. При значеннях $x > 0.75$ з'являються слабкі рефлекси сесквіоксиду лантану і найбільш інтенсивні перовскітної структури, характерної для ЛФ.

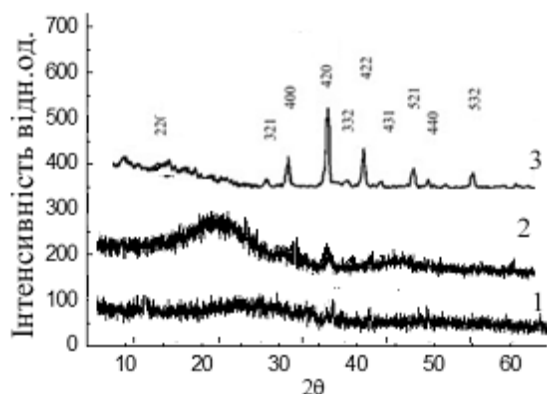


Рис. 2. Рентгенівська дифрактограма порошку ТР ($x = 0.5$; 1 – 400; 2 – 800; 3 – 1000 °С), отриманого методом хімічного співосадження

Зразки, відпалені при низькій температурі, мали аморфну структуру зі слабкими рефлексами кристалічної фази.

Розсіяне гало в області $\sim 20^\circ 2\theta$ вказує на рентгеноаморфну структуру зразків.

Зі збільшенням в складі зразків твердих розчинів мольної частки ЛФ спостерігається збільшення параметра елементарної комірки, що пов'язано зі збільшенням іонного радіуса La^{3+} в порівнянні з Y^{3+} [23]. Наявність лінійної залежності параметрів ґратки при постійній температурі від концентрації одного з компонентів системи свідчить про виконання закону Vegarda і про утворення твердих розчинів заміщення в даній системі.

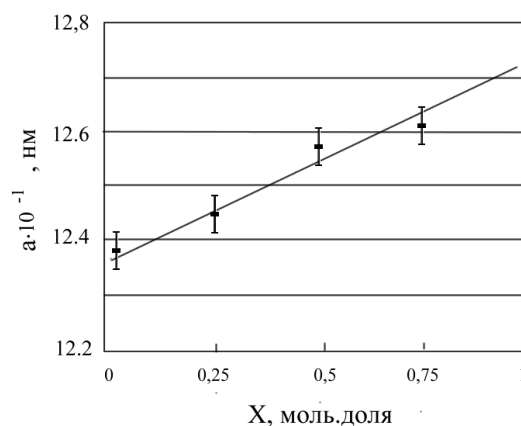


Рис. 3. Параметри кристалічної ґратки твердих розчинів ІЛФ

За даними рентгенофазових досліджень, визначені параметри кристалічної ґратки твердих розчинів ІЛФ (рис. 3). Інших фаз в інтервалі концентрацій $0.7 \geq x \geq 0$ не спостерігається, що свідчить про те, що при 1100 °С фазоутворення зразків отриманих спіканням порошків, завершується протягом 4 год. При цій тривалості відпалу на дифрактограмі відсутні рефлекси вихідних компонентів, присутня лише одна фаза ІЛФ (рис. 2). Обробка частинок ТР НВЧ-випромінюванням дозволяє завершити формування фази ІЛФ при дифузній взаємодії нанорозмірних частинок при відносно низькій температурі.

МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ ОДНОДОМЕННИХ КРИСТАЛІЧНИХ ЧАСТИНОК СКЛАДУ ІЛФ.

Вимірювання магнітних характеристик ансамблів наночастинок твердих розчинів лантано-ітрієвих ферогранатів показали, що питома намагніченість насичення (M_s) зразків ІЛФ зі збільшенням в ньому частки лантану з

$x = 0$ до $x = 0.6$ монотонно зменшується з 46.3 до 5.2 Гс·см³/г, а коерцитивна сила (H_c) монотонно збільшується з 25.8 до 43.4 Е (рис. 4).

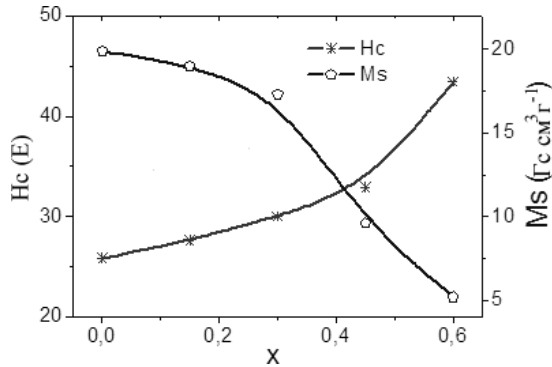


Рис. 4. Залежність $H_c(x)$ і $M_s(x)$ зразків ІЛФ для $x = 0-0.6$

Петлі гістерезису зразків складу ІЛФ $x = 0-0.6$ для 0.8 год мікрохвильової обробки представлені на рис. 5.

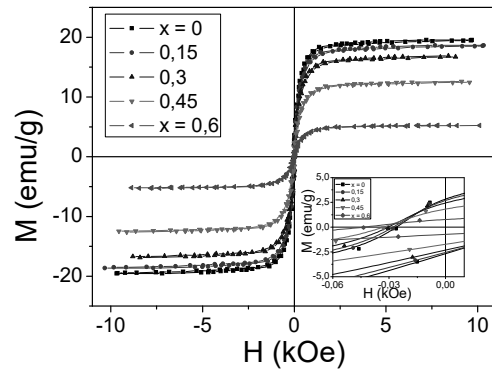


Рис. 5. Петлі гістерезису зразків складу ІЛФ $x = 0-0.6$ після 0.8 год мікрохвильової обробки

Таблиця 1. Магнітні характеристики НЧ феритів-гранатів складу ІЛФ, відпалених при 1100 °С

№ зразка	X, моль. частка La	H_c , Е	$M_{10\text{ кОе}}$, Гс·см ³ /г	M_s , Гс·см ³ /г	M_r , Гс·см ³ /г	M_r/M_s
1	0	25.8	19.4	19.9	2.8	0.14
2	0.15	27.6	18.5	19.0	2.6	0.13
3	0.3	30.0	16.8	17.3	2.4	0.13
4	0.45	32.9	9.4	9.6	1.8	0.18
5	0.6	43.4	5.1	5.2	0.7	0.132

Примітка: H_c – коерцитивна сила, $M_{10\text{ кОе}}$ – питома намагніченість при $H = 10.0$ кЕ, $M_s = \lim_{H \rightarrow 0} M(H^{-1})$ – питома намагніченість насичення (значення M_s отримували шляхом екстраполяції функції в область зникаючемої полів), M_r – залишкова питома намагніченість, M_r/M_s – відносна залишкова питома намагніченість

Користуючись тим, що магнітні властивості зразків, наприклад, σ_s поступово змінюються в залежності 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 магнітного носія лікарських препаратів або для використання його при магнітній гіпертермії.

ВИСНОВКИ

Методом хімічного співосадження з додатковими мікрохвильовою і термічною обробками суміші прекурсорів, синтезовані нанокристалічні порошки твердих розчинів

складу ІЛФ. Розроблений метод отримання нанодисперсних порошоків дозволяє регулювати фазовий склад і розмір частинок наноматеріалів шляхом зміни параметрів синтезу. Визначено технологічні параметри отримання однофазного матеріалу із середнім заданим розміром частинок 20–60 нм. Значна кількість частинок має сферичну форму. На зразках, відпалених при 1100 °С протягом 4 год, отримані значення $\sigma_s = 9.9 \pm 2.5$ % Гс см³/г і $H_c = 43$ Е. Питома намагніченість насичення синтезованих нанокристалів становить ~ 70 % від відповідної величини порошоків ІЛФ з розміром кристалів 2–10 мкм, синтезованих твердофазним способом (26.52 Гс см³/г).

Synthesis and magnetic characteristics of nanoparticles of solid solutions of yttrium-lanthanum ferrogarnet

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

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

A method of synthesis of the nanocrystals of solid solutions of lanthanum-yttrium ferric garnet ($Y_{1-x}La_x$)₃Fe₅O₁₂ (x – molar fraction) by co-precipitation of yttrium, lanthanum and iron hydroxides in boiling water has been developed and tested. Microwave electromagnetic radiation was used to initiate chemical reactions in aqueous precursor solutions, to control the nucleation process and to form new phases. The power of ultra-high frequency (microwave) radiation varied from 0.14 to 1.4 kW, changing the effective pulse duration of the process. The radiation frequency was 2.45 GHz for the period 6÷66 min. The solution was cooled to room temperature, then an aqueous solution of ammonia was added dropwise with vigorous stirring in the amount necessary to precipitate completely Y^{3+} , La^{3+} and Fe^{3+} cations. The pH value of the reaction was maintained at 8÷12. After addition of ammonia, the stirring was continued for another 15 min, then the precipitate was filtered, washed with decantation until the specific conductivity of the supernatant was reduced to less than 2 μ S/cm. It has been found that the developed synthesis method provides the production of a powder of a given composition in the form of nanoparticles (NP) in a shape close to spherical. The mutual solubility of $Y_3Fe_5O_{12}$ and $La_3Fe_5O_{12}$ in the state of solid solutions, their crystal structure, morphology, and magnetic properties were investigated. The average diameter of the obtained NP, dependent on the concentration of precursors and the process time, ranged from 20 to 60 nm, the average specific surface area varied from 75 to 25 m²/g, respectively. X-ray analysis confirmed the formation of a phase of a solid solution of substitution with the structure of garnet at $x < 0.75$. The vibration magnetometry method obtained the hysteresis loops of dipole-dipole non-interacting NP solid solutions and the dependence of their saturation magnetization and coercive force on the lanthanum molar fraction. Due to their magnetic properties, these solid solution nanoparticles are promising for use in medicine as agents for hyperthermia, for targeted drug delivery in magnetic therapy, in magnetic resonance imaging, and for the diagnosis of diseases using the magnetic separation method.

Keywords: synthesis, solid solutions, nanoparticles, ferrites, oscillatory magnetometry, saturation magnetization, coercive force

Синтез и магнитные характеристики наночастиц твёрдых растворов иттрий-лантанового феррограната

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

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

Разработана и апробирована методика синтеза нанокристаллов твердых растворов лантан-иттриевого феррограната ($Y_{1-x}La_x$)₃Fe₅O₁₂ (ИЛФ) (x – молярная доля) методом совместного осаждения гидроксидов иттрия, лантана и железа в кипящей воде. Для инициирования химических реакций в водных растворах прекурсоров, управления процессом зародышеобразования и формирования новых фаз использовано микроволновое электромагнитное излучение. Установлено, что разработанный метод синтеза обеспечивает получение порошка заданного состава в виде наночастиц по форме, близкой к сферической. Исследована взаимная растворимость $Y_3Fe_5O_{12}$ и $La_3Fe_5O_{12}$ в твердом состоянии, их кристаллическую структуру, морфологию поверхности и магнитные свойства. Средний диаметр полученных частиц ИЛФ, в зависимости от величины x и времени процесса, колебался от 20 до 60 нм, средняя удельная площадь поверхности колебалась, соответственно, от 75 до 25 м²/г. Используя рентгенофазовый анализ, мы подтвердили образования фазы твердого раствора замещения со структурой граната при $x < 0.75$. Методом вибрационной магнитометрии получены петли гистерезиса ансамблей диполь-дипольных не взаимодействующих наночастиц твердых растворов ИЛФ. Установлено, что уменьшение величины σ_s порошков, полученных методом химического соосаждения, при росте x связано с уменьшением размера частиц.

Ключевые слова: синтез, твердые растворы, наночастицы, ферриты, вибрационная магнитометрия, намагниченность насыщения, коэрцитивная сила

ЛІТЕРАТУРА

1. Шабалкина Е.Ю. Нанодисперсные магнитные материалы в медицине и фармации // Фармация. – 2008. – Т. 5. – С. 57–60.
2. Шабалкина Е.Ю., Черкасова О.Г., Коченов В.И. и др. Нанодисперсные магнитомягкие материалы как компоненты теплопроводящих сред для магнитокриовоздействий // Нижегородский медицинский журнал. – 2008. – Т. 4. – С. 55–60.
3. Zavadskii S.P., Cherkasova O.G., Kharitonov Yu.Ya. Quality criteria and properties of magnetic rectal suppositories // Pharm. Chem. J. – 2000. – V. 34, N 10. – P. 558–563.
4. Королев Ю.В., Коченов В.И., Цыбусов С.Н. Криохирургическое лечение фурункулов с применением ММЛФ в магнитном поле // Медицинская криология. – 2004. – Т. 5. – С. 134.
5. Шабалкина Е.Ю., Черкасова О.Г., Коченов В.И. и др. Мазевые композиции с магнетитом для магнитокриодеструкции патологических очагов // Нижегородский медицинский журнал. – 2008. – Т. 4. – С. 55–60.
6. Шабалкина Е.Ю. Теплопроводность мазевых композиций для криохирургии // Фармация. – 2009. – Т. 4. – С. 9–11.
7. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика. – Москва: Высшая школа, 2010. – 560 с.
8. Toneguzzo P., Acher O., Viau G. et al. Observations of exchange resonance modes on submicrometer sized ferromagnetic particles // J. Appl. Phys. – 1997. – V. 81, N 8. – P. 5546–5548.
9. Pardavi-Horvath M. Characterization of nanostructured magnetic materials // J. Magn. Magn. Mater. – 1999. – V. 203, N 1–3. – P. 57–59.
10. Wu Y.J., Fu H.P., Hong R.Y. et al. Influence of surfactants on coprecipitation synthesis of Bi-YIG particles // J. Alloys Compd. – 2009. – V. 470, N 1–2. – P. 497–501.
11. Folen V.J., Rado G.T., Stalder E.W. Anisotropy of the Magnetoelectric Effect in Cr₂O₃ // Phys. Rev. Lett. – 1961. – V. 6, N 11. – P. 607.
12. Shtrikman S., Treves D. Observation of the Magnetoelectric Effect in Cr₂O₃ Powders // Phys. Rev. – 1963. – V. 130, N 3. – P. 986–988.
13. Rado G.T. Observation and Possible Mechanisms of Magnetoelectric Effects in a Ferromagnet // Phys. Rev. Lett. – 1964. – V. 13, N 10. – P. 335.
14. Shiraishi K. Fiber-embedded micro-Faraday rotator for the infrared // Appl. Opt. – 1985. – V. 24, N 7. – P. 951.
15. Брагин А.В., Герасимов М.В., Лагунов М.В. и др. Програмное обеспечение магнитооптической установки с распознаванием регистрируемых изображений // Прикладная информатика. – 2016. – Т. 11, № 6(66). – С. 49–56.
16. Rotman S.R., Tuller H.L. Defect-Property Correlations in Garnet Crystals. VII: The Electrical Conductivity and Defect Structure of Yttrium Aluminum and Yttrium Iron Garnet Solid Solutions // J. Electroceram. – 1998. – V. 2, N 2. – P. 95–104.
17. Lacklison D.E., Scott G.B., Page J.L. Absorption spectra of Bi³⁺ and Fe³⁺ in Y₃Ga₅O₁₂ // Solid State Commun. – 1974. – V. 14, N 9. – P. 861–863.
18. Rehspringer J.L., Bursik J., Niznansky D., Klarikova A. Characterisation of bismuth-doped yttrium iron garnet layers prepared by sol-gel process // J. Magn. Magn. Mater. – 2000. – V. 211, N 1–3. – P. 291–295.
19. Lee D., Kim M.G., Ryu S., Jang H.M. Epitaxially grown La-modified BiFeO₃ magnetoferroelectric thin films // Appl. Phys. Lett. – 2005. – V. 86, N 22. – P. 222903.
20. Борисенко Н.В., Богатырев В.М., Дубровин И.В. и др. Синтез и свойства магниточувствительных нанокмозитов на основе оксидов железа и кремния // Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур / Под редакцией А.П. Шпака и П.П. Горбика. Т. 1. – Киев: Наукова думка, 2007. – С. 394–406.
21. Oudet X. Synthèse en phase solide sous hautes pressions de quelques composés de type grenat et étude spectroscopique des sites de la terre rare // Ann. Chim. – 1973. – V. 8. – P. 271–277.
22. Oudet X. About of the limit of validity of the point groups' theory // Annales de la Fondation Louis de Broglie. – V. 37. – 2012. – P. 239.
23. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. – Москва: Химия, 1976. – 568 с.

REFERENCES

1. Shabalkina E.Yu. Nanodisperse magnetic materials in medicine and pharmacy. *Pharmacy*. 2008. **5**: 57. [in Russian].
2. Shabalkina E.Yu., Cherkasova O.G., Kochenov V.I. Nanodisperse magnetically soft materials as components of heat-conducting media for magnetocryogenic effects. *Nizhny Novgorod Medical Journal*. 2008. **4**: 57. [in Russian].
3. Zavadskii S.P., Cherkasova O.G., Kharitonov Yu.Ya. Quality criteria and properties of magnetic rectal suppositories. *Pharm. Chem. J.* 2000. **34**(10): 43. [in Russian].
4. Korolev Yu.V., Kochenov V.I., Tsybusov S.N. Cryosurgical treatment of furuncles with application of MMLP in a magnetic field. *Medical Cryology*. 2004. **5**: 134. [in Russian].
5. Shabalkina E. Yu., Cherkasova O.G., Kochenov V.I., Tsybusov S.N., Kharitonov Yu.Ya., Arzamastsev A.P. Ointment compositions with magnetite for the magnetic-cryodestruction of pathological foci. *Nizhny Novgorod Medical Journal*. 2008. **4**: 55. [in Russian].
6. Shabalkina E.Yu. Thermal conductivity of ointment compositions for cryosurgery. *Pharmacy*. 2009. **4**: 9. [in Russian].
7. Kharitonov Yu.Ya. *Analytical chemistry. Analytics*. (Moscow: Vysshaya shkola, 2010). [in Russian].
8. Toneguzzo P., Acher O., Viau G., Fievet -Vincent F., Fievet F. Observations of exchange resonance modes on submicrometer sized ferromagnetic particles. *J. Appl. Phys.* 1997. **81**(8): 5546.
9. Pardavi –Horvath M. Characterization of nanostructured magnetic materials. *J. Magn. Magn. Mater.* 1999. **203**(1–3): 57.
10. Wu Y.J., Fu H.P., Hong R.Y., Zheng Y., Wei D.G. Influence of surfactants on co precipitation synthesis of Bi-YIG particles. *J. Alloys Compd.* 2009. **470**(1–2): 497.
11. Folen V.J., Rado G.T., Stalder E.W. Anisotropy of the Magnetoelectric Effect in Cr₂O₃. *Phys. Rev. Lett.* 1961. **6**(11): 607.
12. Shtrikman S., Treves D. Observation of the Magnetoelectric Effect in Cr₂O₃ Powders. *Phys. Rev.* 1963. **130**(3): 986.
13. Rado G.T. Observation and Possible Mechanisms of Magnetoelectric Effects in a Ferromagnet. *Phys. Rev. Lett.* 1964. **13**(10): 335.
14. Shiraishi K. Fiber-embedded micro-Faraday rotator for the infrared. *Appl. Opt.* 1985. **24**(7): 951.
15. Bragin A.V., Gerasimov M.V., Logunov M.V., Navletov N.R., Pyanzin D.V., Spirin A.V. The software of the magnetic-optical installation with recognition of recorded images. *J. Appl. Inform.* 2016. **11**(6(66)): 49. [in Russian].
16. Rotman S.R., Tuller H.L. Defect-Property Correlations in Garnet Crystals. *VII: The Electrical Conductivity and Defect Structure of Yttrium Aluminum and Yttrium Iron Garnet Solid Solutions. *J. Electroceram.* 1998. **2**(2): 95.
17. D.E. Lacklison, Scott G.B., Page J.L. Absorption spectra of Bi³⁺ and Fe³⁺ in Y₃Ga₅O₁₂. *Solid State Commun.* 1974. **14**(9): 861.
18. Rehspringer J.L., Bursik J., Niznansky D., Klarikova A. Characterisation of bismuth-doped yttrium iron garnet layers prepared by sol-gel process. *J. Magn. Magn. Mater.* 2000. **211**(1–3): 291.
19. Lee D., Kim M.G., Ryu S., Jang H.M. Epitaxially grown La-modified BiFeO₃ magnetoferroelectric thin films. *Appl. Phys. Lett.* 2005. **86**(22): 222903.
20. Borisenko N.V., Bogatyrev V.M., Dubrovин I.V., Abramov N.V., Gaeva M.V., Gorbyk P.P. Synthesis and properties of magnetosensitive nanocomposites based on iron oxide and silicon. In: *Physicochemistry of nanomaterials and supramolecular structures*. V. 1. (Kiyv: Naukova Dumka, 2007) 394. [in Russian].
21. Oudet X. Synthèse en phase solide sous hautes pressions de quelques composés de type grenat et étude spectroscopique des sites de la terre rare. *Ann. Chim.* 1973. **8**: 271.
22. Oudet X. About of the limit of validity of the point groups' theory. *Annales de la Fondation Louis de Broglie*. 2012. **37**: 239.
23. Day K., Selbin D. *Theoretical inorganic chemistry*. (Moscow: Khimiya, 1976). [in Russian].

Надійшла 24.11.2019, прийнята 25.05.2020