

PACS numbers: 61.72. – y, 75.50.Tt

## **СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАГНЕТИТА РАЗЛИЧНЫХ ВАРИАНТОВ СИНТЕЗА ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ И ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ**

**С.Н. Данильченко<sup>1,2</sup>, В.Н. Кузнецов<sup>1</sup>, А.С. Станиславов<sup>1</sup>,  
О.В. Калинин<sup>1</sup>, А.Н. Калинин<sup>1</sup>, М.Г. Демиденко<sup>2</sup>,  
К.В. Тищенко<sup>2</sup>, Л.Ф. Суходуб<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Институт прикладной физики НАН Украины,  
ул. Петропавловская, 58, 40030, Сумы, Украина  
E-mail: [danil@ipflab.sumy.ua](mailto:danil@ipflab.sumy.ua)

<sup>2</sup> Сумский государственный университет,  
ул. Римского-Корсакова, 2, 40007, Сумы, Украина

*Методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с электронной дифракцией и рентгендифракционного анализа изучены структурные особенности наноразмерного магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, синтезированного с участием полимерных матриц (полисахарид хитозан и др.). На основании полученных комплексных данных выявлено выраженное влияние полисахаридной матрицы на ингибирование роста и стабилизацию размеров наночастичек магнетита. При этом направленное уменьшение размеров наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> сопровождается увеличением дефектности кристаллической решетки и уменьшением размеров элементарной ячейки. В работе показана эффективность взаимодополняющего использования ПЭМ с электронной дифракцией и рентгендифракционных методов определения параметров структуры и субструктуры при исследованиях наноразмерных частиц магнетита, синтезированных в полисахаридной матрице.*

**Ключевые слова:** МАГНИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ, БИОПОЛИМЕРНАЯ МАТРИЦА, ХИТОЗАН, РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКЦИЯ, ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ, РАЗМЕРЫ ЧАСТИЦ.

*(Получено 29.06.2011, в отредактированной форме – 31.10.2011,  
опубликовано online – 05.11.2011)*

### **1. ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время материалы на основе наноразмерных частиц магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> находят широкое применение в современной медицине [1-4] и технике [4-6]. При разработке методов создания таких материалов ключевым вопросом является контроль размеров наночастиц, поскольку все области применения наноматериалов на основе Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> опираются на строгие зависимости служебных свойств от размеров и степени монодисперсности частиц. Большое внимание уделяется как технологическим приемам, позволяющим избежать агломерирования (слипания) наночастиц магнетита, так и инструментальным методам определения их размеров и распределения размеров.

Известными способами стабилизации наночастиц магнетита являются, например, создание на их поверхности ориентированных слоев поляризованных органических молекул [3-4], использование хелатирующего

эффекта биомолекул [7-8] или синтез в биополимерной матрице [9]. Опубликовано довольно много работ, описывающих применение полисахаридов, в частности, хитозана, в качестве эффективных стабилизирующих агентов для наночастиц магнетита [7-8, 10-13]. Хитозан и его производные широко используются при создании различных материалов биомедицинского назначения благодаря замечательным биологическим и химическим свойствам [14-16]. Наличие реактивных групп (радикалов)  $\text{OH}^-$  и  $\text{NH}_2^-$  позволяет предположить возможность срабатывания механизмов ингибирования (стабилизации) роста наночастиц магнетита в присутствии макромолекул хитозана.

Из методов оценки размеров наночастиц наиболее распространены прямые измерения с применением просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [17-18] и косвенные – определение эффективных размеров кристаллитов путем анализа уширения линий рентгеновской дифракции [19-21]. В первом случае источником ошибок являются как собственно погрешности измерений, так и высокая вероятность субъективного выбора недостаточно представительного массива наночастиц. В случае же анализа дифракционного профиля определяется некий эффективный, усредненный по области облучения, размер кристаллитов или так называемых областей когерентного рассеивания. Кроме того, большинство исследователей игнорируют тот факт, что наряду с мелкодисперсностью кристаллитов в уширение линий дифракции вносят вклад и микродеформации кристаллической решетки. Принимая во внимание очень малое для наночастиц соотношение объем/поверхность и сложные условия синтеза с участием поверхностно-активных агентов можно ожидать значительных уровней микродеформаций и структурных искажений в нанокристаллических магнетитах. Известно, что уменьшение размера наночастиц ниже некоторой пороговой величины способно вызвать нежелательные размерные эффекты, искажающие структурные характеристики, повышающие концентрацию линейных и точечных дефектов, что, в свою очередь, влияет на магнитные свойства [8, 9, 11].

На сегодня количество работ одновременно использующих ПЭМ и рентгеновскую дифракцию для определения размеров нанокристаллов магнетита, синтезированных в биополимерной матрице, очень мало, а исследования, учитывающие при этом и многофакторность физического уширения линий дифракции, практически отсутствуют.

Цель настоящей работы состояла в комбинированном и взаимодополняющем использовании методов рентгеновской дифракции и ПЭМ для определения размеров нанокристаллов магнетита ( $L$ ) с учетом вклада в уширение дифракционных линий средней относительной микродеформаций кристаллической решетки ( $\epsilon$ ). Исследования были выполнены на серии образцов магнетита и композитных материалов на основе хитозана и магнетита, полученных в ходе разработки и оптимизации методов химического синтеза  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  с контролируемыми размерами и формой наночастиц. В целом работа направлена на создание технологий получения нанокompозитных материалов на основе магнетита и развитие инструментальных методов их аттестации.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтетический магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) получали путем осаждения в щелочной среде (5 % NaOH) из растворов солей двух и трехвалентного железа

$((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , мольное соотношение солей 2,41:1), время синтеза 2 мин. Температура синтеза составляла 100 °С для образца «Магнетит 1» и 80 °С – для образца «Магнетит 2». Полученный порошок промывали декантацией, высушивали. При декантации на образец «Магнетит 2» воздействовали постоянным магнитным полем. Образец «Магнетит 0» был получен классическим термохимическим способом [22] и использовался в дальнейшем для сравнения как образец с относительно большими размерами кристаллических частиц.

Образцы магнетита в биополимерной матрице получали путем добавления растворов солей двух- и трехвалентного железа в 0,5 % раствор низкомолекулярного хитозана в 1 % уксусной кислоте (мольное соотношение солей 2,41:1, соотношение хитозана и магнетита 50:50). Соосаждение осуществляли: (1) добавлением маточного раствора в кипящий NaOH (образец «Chit·Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>»), (2) добавлением к маточному раствору 5 % NaOH при температуре 80 °С (образец «Chit·Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>·NaOH») или (3) 10 % раствора NH<sub>3</sub> при комнатной температуре (образец «Chit·Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>·NH<sub>3</sub>»). Образцы промывали декантацией, затем высушивали.

Рентгendifракционные исследования синтезированных материалов были выполнены на автоматизированном дифрактометре ДРОН 4-07 (НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург) в излучении  $\text{CuK}_\alpha$  (длина волны 0,154 нм) при условиях фокусировки по Брэггу-Брентано  $\theta$ - $2\theta$  ( $2\theta$  – брэгговский угол). Значения тока и напряжения на рентгеновской трубке составляли 20 мА и 40 кВ соответственно. Для обработки экспериментальных результатов использовался программный пакет поддержки эксперимента DifWin-1 (ТОО «Эталон ПТЦ»). Идентификация кристаллических фаз проводилась по картотеке JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Расчет средних размеров кристаллитов проводился по формуле Селякова-Шеррера, а также методами, учитывающими влияние на физическое уширение дифракционных линий малых размеров кристаллитов и отклонений межплоскостных расстояний образца от межплоскостных расстояний эталона, в котором микронапряжения отсутствуют: аппроксимации [19] (аппроксимация вкладов различных факторов в физическое уширение дифракционных максимумов либо функциями Гаусса, либо Коши с их последующим разделением), тройной свертки [20] (для описания вклада каждого из факторов используется наилучшая аппроксимирующая функция).

Для расчета параметра кристаллической решетки был применен метод экстраполяционной функции. Данный метод позволяет экстраполировать значение параметра решетки до угла  $2\theta = 90^\circ$ , где ошибка определения межплоскостных расстояний, равно как и параметра решетки, чрезвычайно мала. В качестве экстраполяционной использовалась функция Нельсона-Райли [21].

Электронно-микроскопические и электронографические исследования проводились после ультразвукового диспергирования образцов на просвечивающем электронном микроскопе ПЭМ-125К (ОАО «СЕЛМИ», г. Сумы) при ускоряющем напряжении 90 кВ и токе пучка 100 мкА. В режиме электронной дифракции ширина апертурной диафрагмы составляла 0,1 мм, промежуточные линзы работали без увеличения. Полученные дифракционные картины представлены на рис. 2, 3, 4.

Для удаления полисахаридной составляющей исходные композитные образцы отжигали на воздухе при 200 °С в течение одного часа. После чего минерализованные композиты, как и образцы «чистого» магнетита, помещали в дистиллированную воду и обрабатывали ультразвуком на установке УЗДН-А (ОАО «СЕЛМИ», г. Сумы). Ультразвуковой излучатель находился в сосуде с дистиллированной водой и порошкообразными образцами в течение 10 минут. Удельная мощность составляла порядка 15-20 Вт/см<sup>2</sup> при рабочей частоте излучателя 22 кГц. Затем несколько капель полученной суспензии наносили на направленный вертикально вверх ультразвуковой излучатель УЗДН-А и распыляли 2-3 секунды, варьируя мощность установки. Распыленный аэрозоль улавливали на тонкую углеродную пленку (10-20 нм), размещенную на медной сеточке для просвечивающей электронной микроскопии.

Измерения линейных размеров кристаллических частиц магнетита и статистическая обработка результатов были выполнены с использованием программы ВидеоТест-Размер 5.0 (ООО «ВидеоТест», г. Санкт-Петербург) [21]. При расшифровке электронограмм приведены ссылки на справочные данные JCPDS.

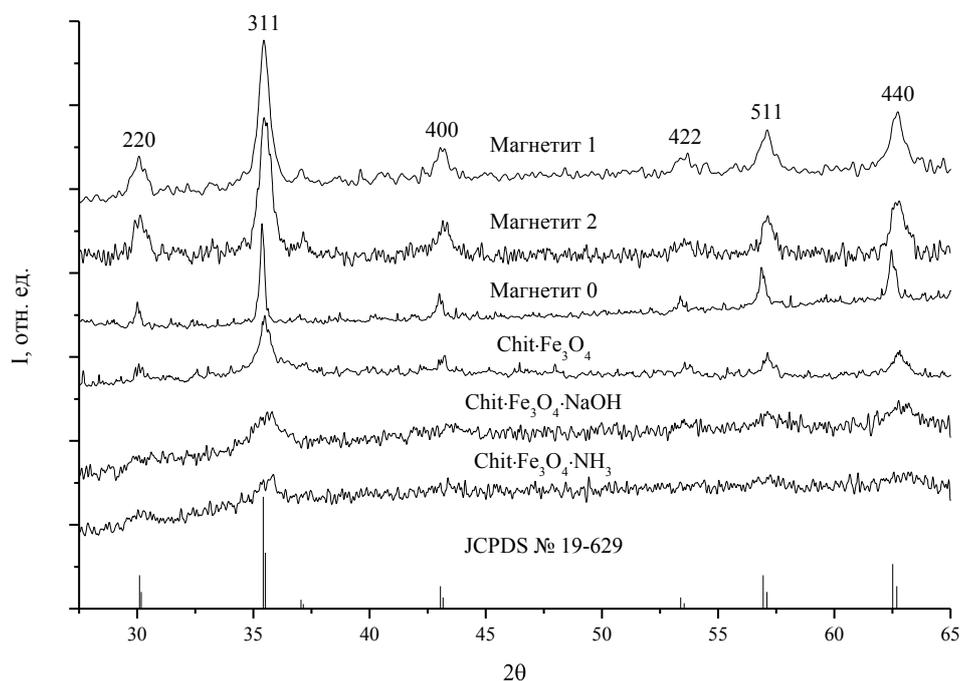
### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным рентгеновского фазового анализа все исследованные образцы представляют собой магнетит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS №19-629) с разной степенью кристалличности, причем размеры кристаллитов в композитах хитозан/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> существенно меньше, чем в Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, синтезированном без участия полисахаридной матрицы (Рис. 1).

В таблице 1 приведены результаты расчета структурных и субструктурных характеристик образцов магнетита по данным рентгеновской дифракции. Из представленных данных хорошо видна взаимосвязь параметров элементарной ячейки с размерами кристаллитов: уменьшение размеров кристаллитов при синтезе с участием поверхностных агентов (полисахаридной матрицы) сопровождается уменьшением размера элементарной ячейки Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Отличие в значениях размеров кристаллитов, рассчитанных по формуле Селякова-Шеррера для рефлексов (220) и (440), можно объяснить значительным вкладом микродеформации решетки в физическое уширение линий, поскольку, как известно, мелкодисперсность кристаллитов и микроискажения решетки по-разному влияют на угловую зависимость дифракционного расширения в масштабе рентгенограммы [19].

Результаты расчета размеров кристаллитов методами аппроксимации и тройной свертки удовлетворительно согласуются, а некоторые количественные различия объясняются перераспределением вкладов различных факторов в физическое уширение дифракционных максимумов. При этом абсолютные значения микродеформаций решетки достаточно велики (0,005-0,018) и имеют выраженную тенденцию к росту при уменьшении размеров кристаллитов.

В ходе исследований методом ПЭМ были получены микроснимки скоплений наночастичек магнетитов при различном увеличении и микродифракционные картины. Образец «Магнетит 0» по данным ПЭМ и электронной дифракции представлял собой полидисперсный магнетит с размерами кристаллических частиц 200-600 нм. Картины электронной дифракции от отдельных кристаллических частиц этого образца имели характерный для монокристаллов вид (Рис. 2).



**Рис. 1** – Рентгеновские дифрактограммы образцов магнетита. Индексами отмечены основные линии  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (JCPDS №19-629), внизу – теоретическая дифрактограмма  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

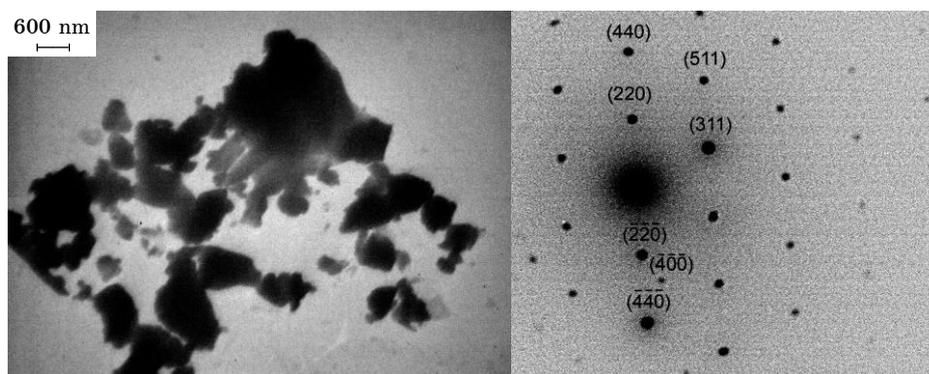
**Таблица 1** – Структурные и субструктурные характеристики образцов магнетита по данным рентгеновской дифракции

Образец	Параметр кристаллической решетки по Нельсону-Райли, нм	Размеры кристаллитов по Шерреру	Размеры кристаллитов и микродеформаций решетки			
			Метод аппроксимации		Метод «тройной свертки»	
			$\langle L \rangle$ , нм	$\langle \varepsilon \rangle \cdot 10^3$	$\langle L \rangle$ , нм	$\langle \varepsilon^2 \rangle^{0.5} \cdot 10^3$
Магнетит 0	0,84013	37,3 (220) 46,7 (440)	31,1	0,8	33,9	0,8
Магнетит 1	0,83767	14,6 (220) 22,2 (440)	10,9	3,5	13,4	2,7
Магнетит 2	0,83688	10,7 (220) 14,2 (440)	8,5	3,4	9,9	3,3
Chit- $\text{Fe}_3\text{O}_4$	0,83457	4,1 (220) 7,9 (440)	2,7	17,8	3,8	9,8
Chit- $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{NaOH}$	0,83779	7,0 (220) 5,3 (440)	10,4	6,9	8,3	8,7
Chit- $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{NH}_3$	0,83553	5,1 (220) 7,4 (440)	3,9	9,1	4,8	7,4

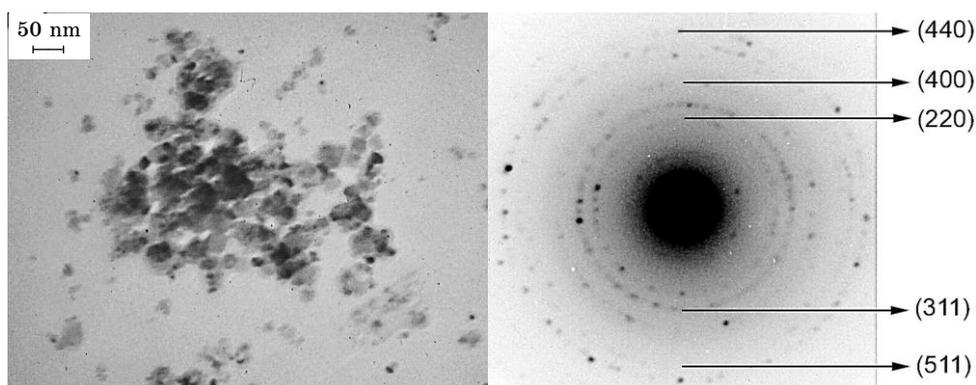
Электроннограммы других образцов (Рис. 3, 4) хорошо согласуются с данными рентгеновской дифракции, подтверждая кристаллическую природу и фазовый состав наночастичек, а точечный характер колец свидетельствует о том, что электронный пучок формирует дифракционную картину на группе (агломерате) из нескольких небольших кристаллов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Индексами Миллера отмечены (Рис. 2, 3, 4) соответствующие дифракционные рефлексы магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (JCPDS №19-629).

Сравнительный анализ данных электронной микроскопии (например, Рис. 3 и Рис. 4) хорошо подтверждает данные рентгеновской дифракции об уменьшении размеров кристаллических частиц магнетита при синтезе с участием поверхностных агентов. Это видно и по картинам дифракции электронов: точечный характер микроэлектроннограмм ярко выражен в случае относительно больших кристаллов (Рис. 3) и самым малым размерам кристаллов соответствуют почти сплошные дифракционные кольца (Рис. 4).

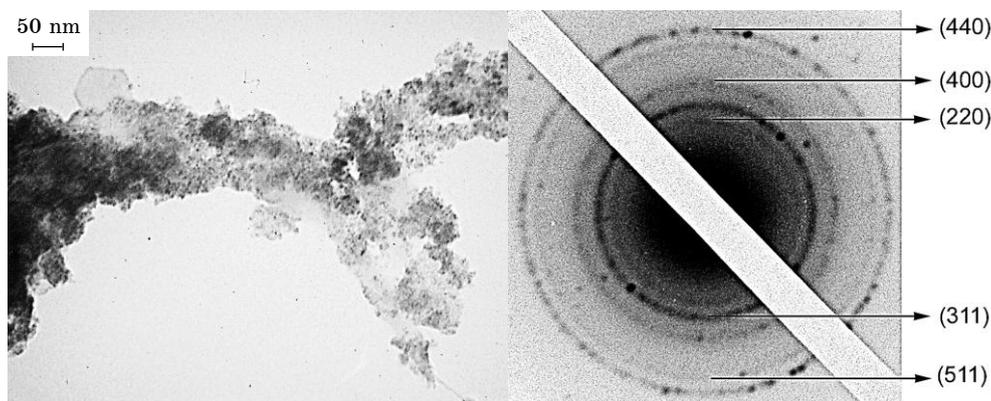
По результатам обработки микроскопических изображений были построены гистограммы (Рис. 5), демонстрирующее распределение размеров кристаллических частиц. Из анализа гистограмм видно, что применение соосаждения с участием полисахаридов и других поверхностных агентов приводит не только к уменьшению размеров наночастиц магнетита, но и сужает разброс их значений.



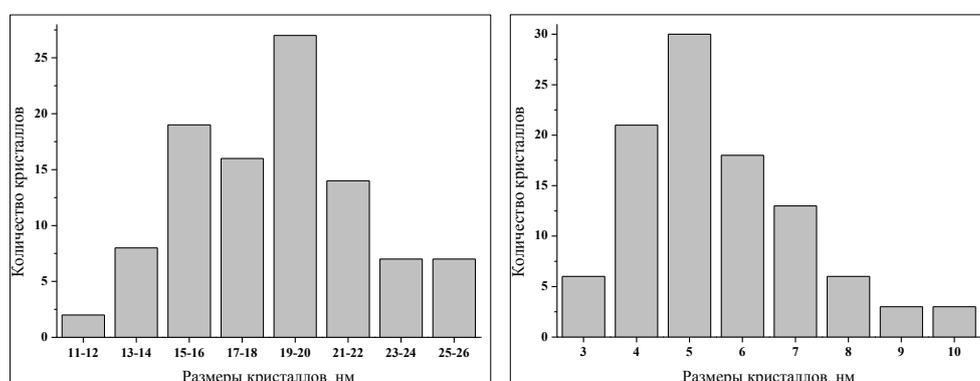
**Рис. 2** – Электронномикроскопическое изображение кристаллов и микроэлектроннограмма магнетита образца «Магнетит 0»



**Рис. 3** – Электронномикроскопическое изображение кристаллов и микроэлектроннограмма магнетита образца «Магнетит 2»



**Рис. 4** – Электронномикроскопическое изображение кристаллов и микроэлектроннограмма магнетита образца « $\text{Chit}\cdot\text{Fe}_3\text{O}_4\cdot\text{NaOH}$ »



**Рис. 5** – Распределение размеров частиц образцов магнетита согласно данным ПЭМ. Слева – «Магнетит 2», справа – « $\text{Chit}\cdot\text{Fe}_3\text{O}_4\cdot\text{NaOH}$ »

Для частиц магнетита, полученных соосаждением в полисахаридной матрице, размеры, определенные из данных электронной микроскопии ( $\sim 5\text{-}10$  нм), качественно соответствуют средним размерам кристаллитов или областей когерентного рассеивания, полученным из уширения линий рентгеновской дифракции. Это позволяет предположить, что такие наночастицы могут состоять из одного магнитного домена, не имеют внутренних междоменных границ, а значит, относительно легко могут менять направление намагниченности.

#### 4. ВЫВОДЫ

Осаждение магнетита в биополимерной матрице значительно уменьшает размеры образующихся наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , что указывает на ингибирование хитозаном процессов образования и роста кристаллов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Структурные и субструктурные характеристики наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , синтезированных в биополимерной матрице, чувствительны и к другим изменениям условий реакции, в частности, к добавлению щелочи, аммиака, изменению температуры соосаждения.

Результаты определения размеров кристаллитов методами рентгеновской дифракции удовлетворительно согласуются с прямыми измерениями наночастиц методом ПЭМ для частиц с размерами 5-20 нм. В случае больших кристаллических частиц (> 200 нм, образец «Магнетит 0»), размеры, измеренные с помощью ПЭМ, в 3-4 раза больше размеров кристаллитов определяемых по данным рентгеновской дифракции. Это объясняется тем, что каждая «большая» кристаллическая частица состоит из нескольких кристаллитов или областей когерентного рассеивания.

Направленное уменьшение размеров наночастиц  $Fe_3O_4$  путем введения биополимерных ингибиторов роста, щелочи, аммиака, повышения температуры синтеза сопровождается увеличением дефектности кристаллической структуры наночастиц и уменьшением размеров их элементарной ячейки. Наиболее вероятно формирование железодефицитной структуры магнетита  $Fe_{3-\delta}O_4$  с нарушением исходного соотношения ионов  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$ .

Детальное выяснение структурных особенностей наноразмерного магнетита, синтезируемого в биополимерных матрицах, требует дальнейших систематических исследований с использованием взаимодополняющих инструментальных подходов и с привлечением методов определения магнитных и электрофизических свойств, определяющих служебные характеристики данных материалов.

Авторы выражают благодарность заведующему кафедрой прикладной физики СумГУ профессору Проценко И.Е. за постоянную поддержку, плодотворные дискуссии и консультации в ходе работы.

#### СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ НАНОКРИСТАЛІЧНОГО МАГНЕТИТУ РІЗНИХ ВАРІАНТІВ СИНТЕЗУ ЗА ДАНИМИ РЕНТГЕНІВСЬКОЇ ДИФРАКЦІЇ ТА ЕЛЕКТРОННОЇ МІКРОСКОПІЇ

С.М. Данильченко<sup>1,2</sup>, В.М. Кузнецов<sup>1</sup>, О.С. Станіславов<sup>1</sup>, О.В. Калінкевич<sup>1</sup>,  
О.М. Калінкевич<sup>1</sup>, М.Г. Демиденко<sup>2</sup>, К.В. Тищенко<sup>2</sup>, Л.Ф. Суходуб<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Інститут прикладної фізики НАН України,  
вул. Петропавлівська, 58, 40030, Суми, Україна  
E-mail: [danyl@ipflab.sumy.ua](mailto:danyl@ipflab.sumy.ua)

<sup>2</sup> Сумський державний університет,  
вул. Римського-Корсакова, 2, 40007, Суми, Україна

*Метами просвічу електронної мікроскопії (ПЕМ) з електронною дифракцією та рентгендифракційного аналізу вивчені структурні особливості нанорозмірного магнетиту  $Fe_3O_4$ , синтезованого при участі полімерних матриць (полісахарид хітозан та ін.). На основі отриманих комплексних даних виявлено виразний вплив полісахаридної матриці на інгибування росту і стабілізацію розмірів наночастинок магнетиту. При цьому направлено зменшення розмірів наночастинок  $Fe_3O_4$  супроводжується збільшенням дефектності кристалічної решітки і зменшенням розмірів елементарної комірки. У роботі показана ефективність взаємодоповнюючого використання ПЕМ з електронною дифракцією та рентгендифракційних методів визначення параметрів структури і субструктури при дослідженнях нанорозмірних частинок магнетиту, синтезованих в полісахаридній матриці.*

**Ключові слова:** МАГНІТНІ НАНОЧАСТИНКИ, БІОПОЛІМЕРНА МАТРИЦЯ, ХІТОЗАН, РЕНТГЕНІВСЬКА ДИФРАКЦІЯ, ПРОСВІЧУЮЧА ЕЛЕКТРОННА МІКРОСКОПІЯ, РОЗМІРИ ЧАСТИНОК.

**STRUCTURAL FEATURES OF NANOCRYSTALLINE MAGNETITE OBTAINED BY DIFFERENT SYNTHESSES ACCORDING TO X-RAY DIFFRACTION AND ELECTRON MICROSCOPY DATA**

*S.N. Danilchenko*<sup>1</sup>, *V.N. Kuznetsov*<sup>1</sup>, *A.S. Stanislavov*<sup>1</sup>, *O.V. Kalinkevich*<sup>1</sup>,  
*A.N. Kalinkevich*<sup>1</sup>, *M.G. Demidenko*<sup>2</sup>, *K.V. Tyschenko*<sup>2</sup>, *L.F. Sukhodub*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of Applied Physics, National Academy of Sciences of Ukraine,  
58, Petropavlovskaya Str., 40030, Sumy, Ukraine  
E-mail: [danil@ipflab.sumy.ua](mailto:danil@ipflab.sumy.ua)

<sup>2</sup> Sumy State University,  
2, Rymsky-Korsakov Str., 40007, Sumy, Ukraine

*Structural features of nanosized magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> synthesized in the presence of polymeric matrices (polysaccharide chitosan, etc.) were studied using transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction analysis. The data obtained strongly suggest the influence of the polysaccharide matrix on the magnetite nanoparticles growth inhibition and size stabilization. The controlled size decrease of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles is accompanied with the increase of crystal lattice imperfection and the decrease of the unit cell size. The utility of TEM and XRD complementary use for the determination of nanosized magnetite particles structure and substructure parameters is shown in the present paper.*

**Keywords:** MAGNETIC NANOPARTICLES, BIOPOLYMER MATRIX, CHITOSAN, XRD, TEM, PARTICLES SIZE.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. P. Tartaj, M.P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, 182 (2003).
2. M.A. Shah, M.S. Al-Shahry, A.M. Asiri, *International Journal of Nano and Biomaterials* **2**, 164 (2009).
3. J. Sun, S. Zhou, P. Hou, et al., *J. Biomed. Mater. Res.* **80A**, 333 (2007).
4. P. Berger, N.B. Adelman, K.J. Beckman, et al., *J. Chem. Educ.* **76**, 943 (1999).
5. G.Q. Zhang, H.P. Wu, M.Y. Ge, et al., *Mater. Lett.* **61**, 2204 (2007).
6. S.M. Ramay, S.A. Siddiqi, M.S. Anwar, et al., *Chinese Phys. Lett.* **26**, 117504 (2009).
7. Y. Wang, B. Li, Y. Zhou, et al., *Nanoscale Res. Lett.* **4**, 1041 (2009).
8. M.A. Garza-Navarro, V.A. Gonzalez-Gonzalez, A. Torres-Castro, et al., *J. Appl. Polym. Sci.* **117**, 785 (2010).
9. J. Giri, S.G. Thakurta, J. Bellare, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **293**, 62 (2005).
10. D.T.K. Dung, T.H. Hai, L.H. Phuc, et al., *J. Phys. Conf. Ser.* **187**, 012036 (2009).
11. P. Sipos, *Rom. Rep. Phys.* **58**, 269 (2006).
12. L. Guo, G. Liu, R.-Y. Hong, et al., *Mar. Drugs* **8**, 2212 (2010).
13. G. Li, Y. Jiang, K. Huang, et al., *J. Alloy Compd.* **466**, 451 (2008).
14. M. Rinaudo, *Prog. Polym. Sci.* **31**, 603 (2006).
15. H. Peniche, C. Peniche, *Polym. Int.* **60**, 883 (2011).
16. A.A. Riccardo, Muzzarelli, *Carbohydr. Polym.* **83**, 1433 (2011).
17. Г. Шиммель, *Методика электронной микроскопии* (Москва: Мир: 1972).
18. Y.D. Yagodkin, S.V. Dobatkin, *Inorg. Mater* **44**, 1520 (2008).
19. А.А. Руцаков, *Рентгенография металлов* (Москва: Атомиздат: 1977).
20. А.С. Каган, Л.М. Шишлянникова, А.П. Уникель, *Заводская лаборатория* **46**, 903 (1980).
21. Г. Липсон, Г. Стипл, *Интерпретация порошковых рентгенограмм* (Москва: Мир: 1972).
22. <http://www.videotest.ru>.
23. Н.Ф. Кушчевская, *Порошковая металлургия* **7**, 1 (1998).