

УДК 544.22

**СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА
ЧИСТЫХ И ДОПИРОВАННЫХ САМАРИЕМ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА****О.Е. Положенцев¹, С.П. Кубрин², В.В. Бутова¹, В.К. Кочкина¹, А.В. Солдатов¹,
В.В. Стащенко²**¹Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: olegpolozhentsev@mail.ru

²Научно-исследовательский институт физики, Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

Статья поступила 7 декабря 2015 г.

Проведено исследование чистых и допированных самарием наночастиц магнетита, синтезированных с использованием микроволнового синтеза в водном растворе. Методами рентгеноструктурного анализа, просвечивающей электронной микроскопии, спектроскопии рентгеновского поглощения и мессбауэровской спектроскопии определена форма, размеры и структура чистых и допированных самарием наночастиц магнетита. Магнитные свойства наночастиц были исследованы с помощью вибрационного магнитометра. Установлено, что допированные самарием наночастицы магнетита обладают суперпарамагнитным поведением с высокими значениями намагниченности насыщения. Допирование самарием в небольшом количестве позволяет уменьшить размеры наночастиц, сузить распределение по размерам, повысить устойчивость к окислению и улучшить их магнитные характеристики.

DOI: 10.15372/JSC20160722

Ключевые слова: наночастицы, магнетит, маггемит, Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, допирование, редкоземельные элементы, XANES спектроскопия, мессбауэровская спектроскопия, вибрационный магнитометр.

ВВЕДЕНИЕ

Нанотехнологии являются перспективным направлением в биомедицинских и фармакологических целях [1—5]. Одним из важных классов наноматериалов являются магнитные наночастицы (МНЧ) на основе оксида железа(II, III), обладающие наряду с магнитными свойствами биосовместимостью, низкой токсичностью и хорошими адсорбционными свойствами [3, 4]. Такие магнитные наночастицы могут найти свое применение в терапевтических целях [6—8], в качестве носителей лекарственных препаратов и биологических молекул и их адресной доставки [9], магнитной гипертермии [10], как контрастное средство для визуализации в реальном времени процессов при онкологических и других заболеваниях [11, 12] и другие применения. Практически не изучен вопрос о самостоятельной противоопухолевой активности магнитных наночастиц и магнитной жидкости и возможности достижения выраженного противоопухолевого эффекта и полной регрессии злокачественных опухолей. Одним из главных недостатков наночастиц магнетита является их нестабильность на воздухе, особенно при повышенных температурах — Fe^{2+} может окисляться до Fe^{3+} [13, 14]. Однако было отмечено, что допирование магнетита редкоземельными элементами не только улучшает магнитные свойства, но и по-

вышает его устойчивость к окислению [15, 16]. Покрытие поверхности наночастиц поверхностно-активным веществом позволяет уменьшить тенденцию к агрегации наночастиц и дает возможность их функционализации [17].

Для синтеза частиц магнетита используется множество различных методов, таких как совместное осаждение, использование микроэмульсий, золь-гель методы, термическое разложение солей, совместное осаждение смеси двух- и трехвалентного железа [18—24]. Наиболее распространенный метод — совместное осаждение из водной среды обычно приводит к образованию частиц размером меньше 20 нм с суперпарамагнитными свойствами. Однако такой вид синтеза не позволяет точно контролировать размер и морфологию получаемых частиц [18]. Синтез магнетита с четко контролируемой морфологией и размером частиц обычно проводят сольво-термальным высокотемпературным методом [24]. Стоит, однако, отметить, что сольво-термальный синтез проводится в течение длительного времени в закрытых автоклавах, что снижает возможности варьирования параметров синтеза для отладки методики.

В настоящей работе проведено исследование чистых и допированных самарием наночастиц магнетита, синтезированных с использованием микроволнового синтеза в водном растворе. Методами рентгеноструктурного анализа, просвечивающей электронной микроскопии, спектроскопии рентгеновского поглощения и мессбауэровской спектроскопии определены форма, средние размеры чистых и допированных самарием наночастиц магнетита, структура наночастиц, степень окисления железа и самария. Магнитные характеристики наночастиц были определены с помощью вибрационного магнитометра.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ для синтеза чистых и допированных самарием наночастиц магнетита использовали гексагидрат хлорида железа(III) ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), трехводный ацетат натрия ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)), этиленгликоль, полиэтиленгликоль, додецилбензолсульфонат натрия, окись самария Sm_2O_3 (Sigma Aldrich). Все реагенты использованы в полученном виде без дальнейшей очистки. Предварительным этапом синтеза стало получение хлорида самария(III) из его оксида. Для этого Sm_2O_3 растворяли в концентрированной соляной кислоте при температуре 80—90 °С до образования прозрачного раствора. Избыток кислоты впоследствии выпаривали, а образовавшийся хлорид растворяли в этиловом спирте с последующей рекристаллизацией.

Синтез чистых и допированных самарием наночастиц магнетита проводился с использованием микроволнового излучения. Реактивы $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,7661 г), $\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2,0400 г), додецилбензолсульфонат натрия (1,3939 г) и полиэтиленгликоль (0,42 мл) помещали в 25 мл раствора этиленгликоля и перемешивали при комнатной температуре до образования однородной суспензии. Затем пробирку герметично закрывали силиконовой пробкой с тефлоновой вставкой и помещали в микроволновую печь (CEM Discover SP) на 1 ч при постоянной температуре 200 °С и непрерывном перемешивании, затем охлаждали раствор до комнатной температуры. Получившиеся черные частицы были отделены от раствора с помощью магнитной сепарации, потом трижды промыты абсолютным этанолом и высушены в течение нескольких часов в вакуумном сушильном шкафу при температуре 60 °С. Синтез допированных самарием наночастиц магнетита ($\text{Fe}_3\text{O}_4@Sm$) был проведен по той же методике с добавлением гексагидрата хлорида железа(III) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,3830 г), хлорида самария $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,0216 г), трехводного ацетата натрия $\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2,0400 г), додецилбензолсульфонат натрия (1,3939 г) и полиэтиленгликоля (0,42 мл) в 25 мл раствора этиленгликоля. В процессе синтеза были получены частицы черного цвета. Применение микроволнового излучения по сравнению с традиционными методами гидротермального синтеза в реакторе и колбах наночастиц магнетита позволило сократить в 3 раза время синтеза и получить возможность контролируемого синтеза.

Определение усредненной кристаллической структуры и оценка среднего размера чистых и допированных самарием наночастиц проводили с использованием метода рентгеновской дифракции (XRD). Рентгенограммы измеряли при комнатной температуре на дифрактометре ARL

X'TRA, THERMO FISHER SCIENTIFIC (Химический факультет, ЮФУ, Россия) с использованием CuK_α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) излучения в диапазоне от 15 до 80° со скоростью сканирования 6 град./мин и шагом $0,02^\circ$. Исследование размера, формы и морфологии поверхности чистых и допированных самарием наночастиц проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа Tescna G2 Spirit Bio TWIN (ЦКП ЮФУ, Россия), работающего при ускоряющем напряжении 120 кВ. Определение структуры наночастиц проводили с использованием мессбауэровской спектроскопии. Мессбауэровские спектры образцов измерял на спектрометре MS1104 EM (НИИ физики ЮФУ, Россия) при разных температурах с источником γ -излучения ^{57}Co в матрице Sr. Модельную расшифровку проводили в программе UnivemMS. Изомерные химические сдвиги приведены относительно металлического α -Fe. Образцы охлаждали в камере гелиевого рефрижераторного криостата CSS-850 (Janis Research Inc.).

Определение устойчивости к окислению чистых и допированных самарием наночастиц, степени окисления железа и самария проводили с помощью метода анализа околопороговой тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения (XANES). Экспериментальные спектры рентгеновского поглощения за FeK-краем чистых и допированных самарием наночастиц магнетита были зарегистрированы на лабораторном спектрометре рентгеновского поглощения Rigaku R-XAS (МИЦ "Интеллектуальные материалы", ЮФУ, Россия) в режиме "на прохождение" с использованием изогнутого кристалла-монокроматора Ge(311) по методу Йоханссона; напряжение на трубке 20 кВ и сила тока 70 мА. Регистрацию интенсивности падающего на образец излучения осуществляли с применением газового детектора Ar-300, а интенсивности излучения, прошедшего сквозь образец, — с использованием сцинтилляционного детектора SC-70.

Магнитные петли гистерезиса были измерены с помощью вибрационного магнитометра LakeShore VSM 7400 (НИЦ "Курчатовский институт", Россия). Измерения проводили в магнитном поле до 10 кЭ при комнатной температуре (295 К). Образцы в виде порошка помещали в полимерную капсулу с размерами $4,5$ мм. Вес образцов составлял 5 — 17 мг. Вклад материала капсулы на магнитный сигнал был незначительный. Ошибка при измерении намагниченности составляла менее 5% , ошибка измерения массы образца составляла менее 1% .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование наночастиц проводили с использованием метода порошковой рентгеновской дифракции. Метод позволяет определять атомную структуру вещества, включающую в себя пространственную группу элементарной ячейки, ее размеры и форму, группу симметрии кристалла, а также определить размеры кристаллитов поликристаллического образца. Рентгенограммы чистых и допированных самарием наночастиц показаны на рис. 1.

На рентгенограмме наночастиц наблюдаются характерные для оксида железа рефлекссы, указывающие на его кристаллическую структуру. Обнаруженные на рентгенограммах чистых и допированных самарием наночастиц пики (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), (620), (533), (622), (444) соответствуют пикам стандартного образца магнетита (PDF-2 карта № 880315), а пики $2\theta = 26, 32, 34$ и 55° (на рис. 1 показаны *) соответствуют структуре маггемита (γ - Fe_2O_3). Присутствие рефлекссов фазы маггемита объясняется термодинамической неустойчивостью магнетита, который даже при комнатной температуре и в кислородной атмосфере быстро окисляется до γ - Fe_2O_3 . Процесс окисления магнетита происходит вследствие диффузии катионов железа Fe^{2+} к поверхности наночастиц, где Fe^{2+} окисляется до Fe^{3+} , формируя тонкий слой γ - Fe_2O_3 . Данные дифракции позволяют определить средний размер кристаллитов, используя формулу Дебая—Шеррера. Исходя из этой формулы, средний размер чистых наночастиц составляет 29 нм, а средний размер допированных самарием наночастиц — $8,6$ нм. При использовании одних и тех же параметров синтеза допированные самарием наночастицы оказались меньшего размера по сравнению с чистыми наночастицами.

Изображения просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) чистых и допированных самарием наночастиц магнетита показаны на рис. 2, а и б соответственно.

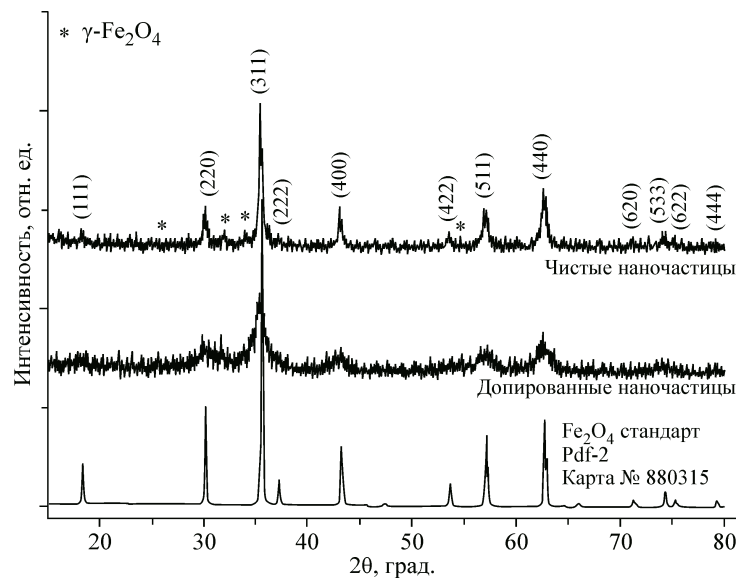


Рис. 1. Рентгенограммы чистых и допированных самарием наночастиц магнетита

Анализ изображений показывает, что распределение частиц по размерам достаточно узкое и частицы имеют почти сферическую форму. Размеры чистых наночастиц магнетита не превышают 40 нм, а при допировании наночастиц самарием размеры частиц уменьшаются, что совпадает с результатами по размерам наночастиц, полученными из анализа данных рентгеновской дифракции.

Для исследования чистых и допированных самарием наночастиц был использован метод мессбауэровской спектроскопии, который является одним из основных методов изучения структуры железосодержащих наночастиц. Как правило, мессбауэровский спектр магнетита, измеренный при комнатной температуре, представляет собой два зеемановских секстета [1], с параметрами, соответствующими ионам Fe^{2+} и Fe^{3+} . Один из секстетов соответствует ионам Fe^{3+} в тетраэдрическом окружении. Второй секстет отражает суперпозицию состояний Fe^{2+}

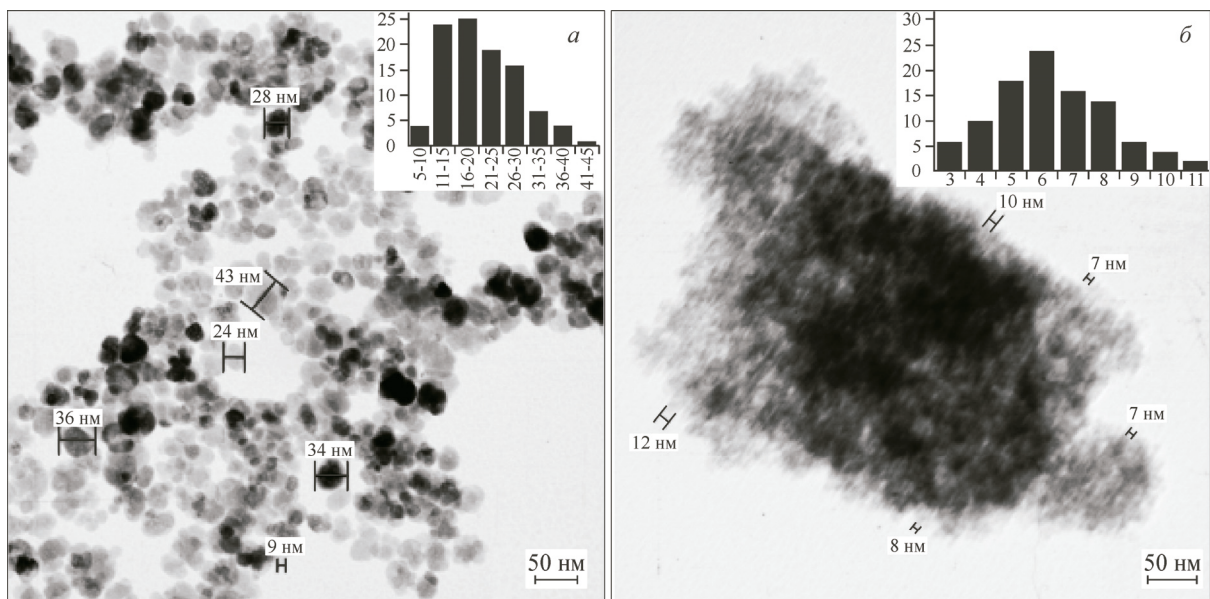


Рис. 2. Изображения просвечивающей электронной микроскопии чистых (а) и допированных самарием наночастиц магнетита (б)

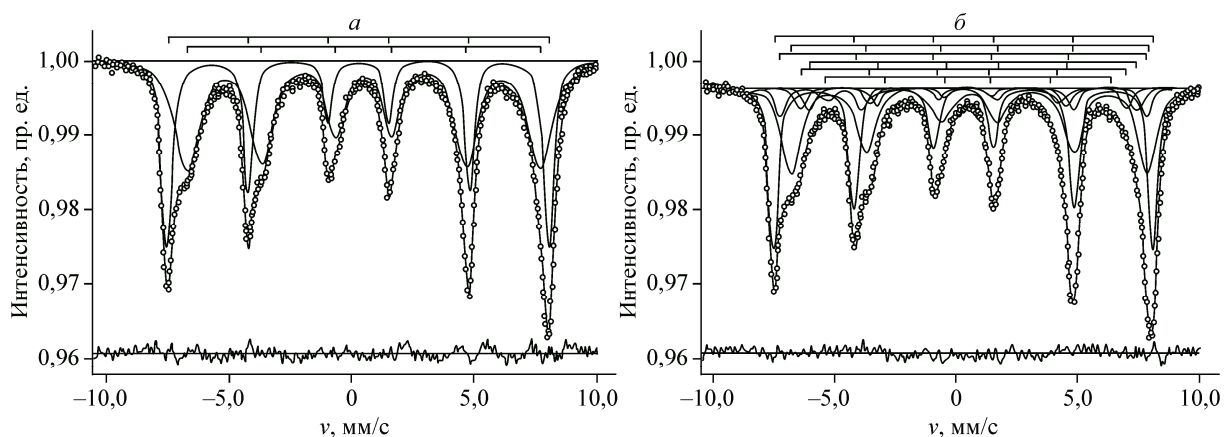


Рис. 3. Мессбауэровский спектр чистых наночастиц магнетита, измеренный при комнатной температуре (а); мессбауэровский спектр чистых наночастиц магнетита, измеренный при комнатной температуре с учетом влияния поверхностных слоев (б)

и Fe^{3+} в октаэдрическом состоянии, возникающую вследствие вервеевского обмена. Соотношения площадей октаэдрического и тетраэдрического секстетов примерно 2:1, что отражает тот факт, что 2/3 ионов Fe занимают октаэдрическую *B* подрешетку.

Описанная модель была применена для мессбауэровского спектра наночастиц Fe_3O_4 , измеренного при комнатной температуре, представленного на рис. 3, а. Мессбауэровские параметры спектра приведены в табл. 1. Величины изомерных сдвигов секстетов соответствуют трехвалентному железу в тетраэдрическом окружении (секстет 1) и ионам Fe^{2+} и Fe^{3+} в октаэдрическом окружении (секстет 2). В отличие от случая кристаллического магнетита, для наночастиц имеется иное соотношение площадей секстетов, и линии спектра значительно уширены. Если уширение линий можно объяснить наличием распределения частиц по размеру, то изменение соотношения площадей нельзя. В связи с этим для расшифровки спектра была применена модель, предложенная Шипилиным и др. [2] для нанопорошков Fe_3O_4 .

В работе [2] было установлено, что мессбауэровский спектр формируется тремя видами ионов железа: ионами ядра (объема, "bulk") частиц и двумя поверхностными слоями. К первому слою относятся те ионы железа, у которых частично отсутствуют соседи. Ко второму слою —

Т а б л и ц а 1

Параметры* мессбауэровского спектра порошка наночастиц магнетита Fe_3O_4

Секстет	Компонента	* δ , мм/с	ϵ , мм/с	B_{ef} , T	S , %	G , мм/с	χ
1	Подрешетка A Fe^{3+}	0,31	-0,01	48,2	38,49	0,55	2,745
1	Подрешетка B $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	0,53	-0,01	44,7	61,51	1,26	
Модель по Шипилину и др. [2] (6 секстетов)							
1	«Объем» Подрешетка A Fe^{3+}	0,30	-0,002	484,0	40,15	0,51	2,522
2	«Объем» Подрешетка B $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	0,55	-0,013	545,9	37,10	0,92	
3	Слой 2 Подрешетка A Fe^{3+}	0,37	-0,189	46,6	6,75	0,48	
4	Слой 2 Подрешетка B $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	0,65	0,102	41,7	6,14	0,57	
5	Слой 1 Подрешетка A Fe^{3+}	0,32	-0,071	41,5	5,46	0,56	
6	Слой 1 Подрешетка B $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	0,51	-0,008	36,2	4,41	0,78	

* δ — изомерный химический сдвиг; Δ — квадрупольное смещение; B_{ef} — эффективное магнитное поле на ядре ^{57}Fe ; S — площадь компоненты; G — ширина линий спектра; χ — критерий Пирсона.

те ионы железа, которые находятся у поверхности, но частично окружены ионами железа первого слоя. Применяв описанную модель (рис. 3, б, табл. 1), в результате расшифровки спектр разлагается на 6 зеемановских секстетов. При этом самыми большими значениями эффективного магнитного поля на ядре ^{57}Fe обладают секстеты 1 и 2, соответствующие объему частицы. Пара секстетов 3 и 4 соответствует ионам второго слоя, а секстеты 5 и 6 — ионам первого слоя.

Площади компонент спектра позволяют оценить толщину поверхностных слоев [2]. Отношение объема поверхности к полному объему частицы пропорционально отношению толщины поверхностного слоя к радиусу частицы:

$$\frac{V_s}{V} = \frac{3\Delta r}{r},$$

где V — полный объем частицы; r — радиус частицы; V_s — объем поверхностного слоя частицы $V_s = 4\pi r^2 \Delta r$; Δr — толщина поверхностного слоя.

С другой стороны, отношение площади компонент, соответствующих ионам Fe^{3+} на поверхности, к суммарной площади всех компонент пропорционально $\frac{V_s}{V}$:

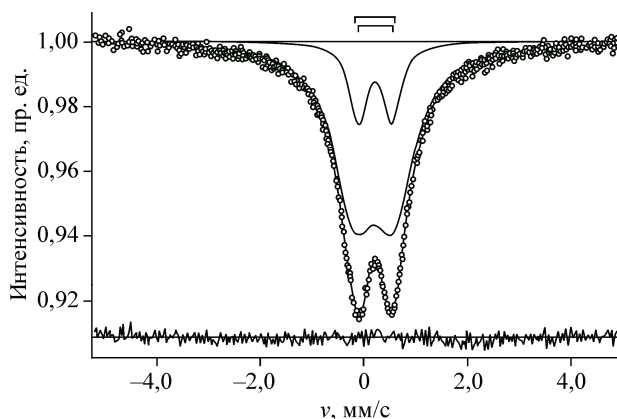
$$\frac{S_3 + S_4 + S_5 + S_6}{\sum_{i=1}^6 S_i} \sim \frac{V_s}{V} \approx 0,22.$$

Тогда если средний диаметр частиц ≈ 30 нм, то толщина поверхностного слоя:

$$\Delta r = \frac{V_s}{V} \cdot \frac{r}{3} \approx 1,1 \text{ нм.}$$

Мессбауэровские спектры допированных самарием наночастиц магнетита, измеренные при температуре 473 К (рис. 4), представляют собой суперпозицию двух парамагнитных дублетов, параметры которых (табл. 2) соответствуют ионам Fe^{3+} . Дублет с меньшей площадью, по-видимому, соответствует ионам железа поверхностей наночастиц. Уширение линий спектра связано с наличием вариации по размерам частиц.

При температурах ниже 380 К на спектрах возникает слаборазрешенный зеемановский секстет, указывающий на возникновение магнитоупорядоченной фазы. При этом парамагнитная компонента спектра присутствует на спектрах вплоть до 100 К. Возникновение магнитного упорядочения на мессбауэровских спектрах проявляется в виде зеемановского расщепления линий спектра, что сопровождается значительным уменьшением их интенсивности. Это свойство можно использовать для установления температуры фазового перехода в магнитоупорядоченное состояние, измеряя величину интенсивности парамагнитной компоненты спектра. На рис. 5 представлена зависимость интенсивности парамагнитной компоненты спектров $\eta(T)$ допированных самарием наночастиц магнетита. Зависимость $\eta(T)$ практически линейна и монотонно убывает в диапазоне от 400 до 100 К; таким образом переход в магнитную фазу



сильно размыт. Размытие перехода обусловлено тем, что частицы покрыты органическими молекулами, которые ослабляют механическое и, как следствие, магнитное взаимодействие между частицами [3]. Таким образом, допированные самарием наночастицы магнетита полностью переходят в магнитоупорядоченное состояние при температуре ниже 100 К.

Рис. 4. Мессбауэровский спектр допированных самарием наночастиц магнетита, измеренный при температуре 473 К

Т а б л и ц а 2

Параметры* мессбауэровских спектров допированных самарием наночастиц магнетита, измеренных при температуре 473 К

Образец	Компонента	δ , мм/с	Δ , мм/с	S , %	G , мм/с	χ
Допированные самарием наночастицы магнетита	Дублет 01	0,21	0,78	81,90	0,87	1,156
	Дублет 02	0,21	0,63	18,10	0,41	

* См. примечания к табл. 1.

Т а б л и ц а 3

Параметры* мессбауэровских спектров допированных самарием наночастиц магнетита, измеренных при температуре 13 К

Образец	Компонента	δ , мм/с	ϵ , мм/с	$B_{\text{эф}}$, Т	S , %	G , мм/с	χ
Допированные самарием наночастицы магнетита	Секстет 1	0,54	0,01	52,1	34,71	0,61	2,3
	Секстет 2	0,39	-0,01	51,0	42,64	0,66	
	Секстет 3	0,65	-0,24	42,4	3,14	0,55	
	Секстет 4	0,45	-0,01	47,9	19,51	0,79	

* См. примечания к табл. 1.

Низкотемпературное мессбауэровское исследование удобнее проводить при температурах, при которых величины эффективных магнитных полей близки к насыщению, поэтому спектры наночастиц были измерены при температуре 13 К и приведены на рис. 6. Следует отметить, что внешний вид спектров отличен от спектров наночастиц магнетита [3—5]. Полученные спектры хорошо разлагаются на четыре зеемановских секстета, параметры которых приведены в табл. 3. Секстеты с меньшими величинами изомерных сдвигов ($\approx 0,40$) соответствуют ионам Fe^{3+} в тетраэдрическом окружении, секстеты с большим изомерным сдвигом ($\approx 0,55$) — ионам Fe^{3+} в октаэдрическом окружении. Секстеты 3 и 4 образованы ионами поверхности наночастиц, на что указывают меньшие величины эффективных магнитных полей. Следует отметить, что для полученных спектров не удается обнаружить ионы железа в двухвалентном состоянии, чье

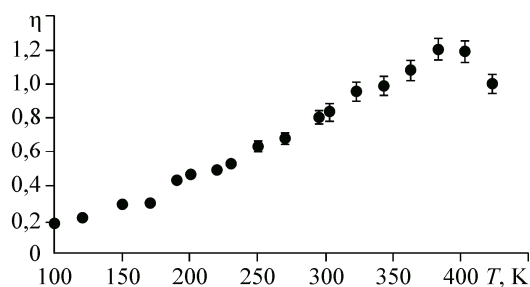


Рис. 5. Зависимость относительной интенсивности линий парамагнитной компоненты спектров допированных самарием наночастиц магнетита

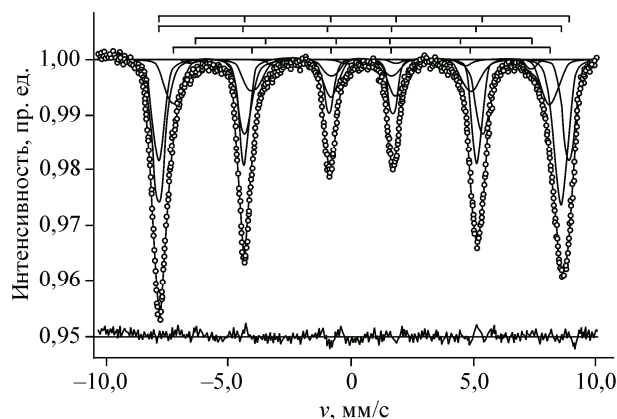


Рис. 6. Мессбауэровский спектр допированных самарием наночастиц магнетита, измеренный при температуре 13 К

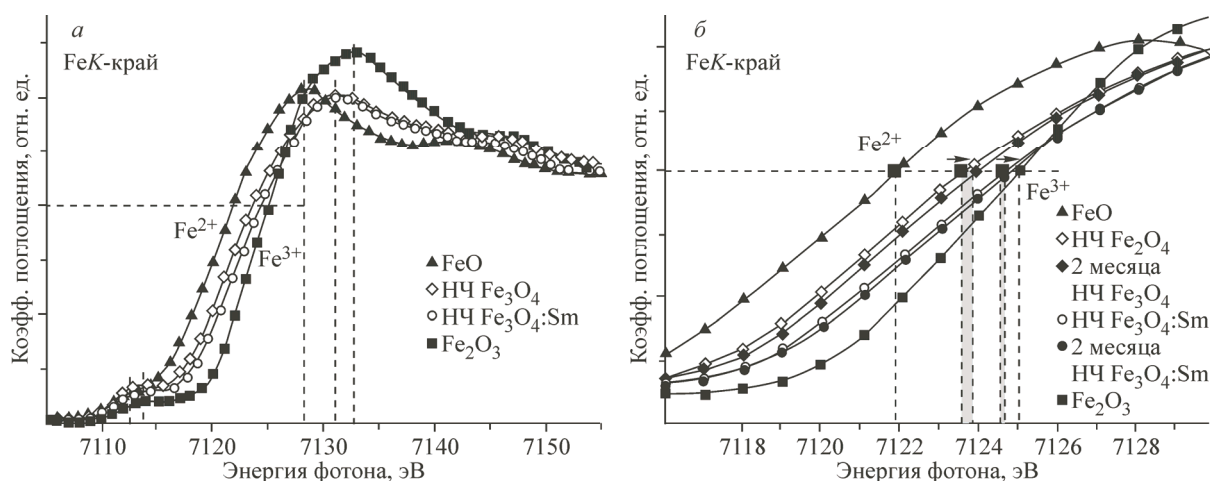


Рис. 7. Нормализованные спектры K -края железа чистых и допированных самарием наночастиц магнетита в сравнении с эталонными соединениями железа (FeO и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (а); смещение K -края поглощения в XANES спектрах чистых и допированных самарием наночастиц магнетита в течение двух месяцев после синтеза наночастиц (б)

наличие характерно для Fe_3O_4 . Исходя из того, что ионы железа находятся в трехвалентном состоянии и различаются только координационным числом, можно предположить, что данные составы представляют собой наночастицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Таким образом, при проведении температурных измерений наночастицы магнетита окислились до фазы маггемита. Исходя из значений площадей компонент зеемановских секстетов поверхности объема для частиц диаметра ≈ 8 нм, толщина поверхностного слоя составляет приблизительно 0,56 нм.

Процесс и степень окисления железа и самария в чистых и допированных самарием наночастицах магнетита исследовали с помощью спектроскопии рентгеновского поглощения в ближней к краю поглощения области (XANES). Энергетическое положение края поглощения спектров XANES зависит от энергии поглощающего атома и, следовательно, от степени окисления поглощающего атома. Анализ формы спектра XANES и энергетического положения края поглощения позволяет определить степень окисления железа и самария в чистых и допированных самарием наночастицах.

На рис. 7, а показаны нормализованные спектры K -края железа чистых и допированных самарием наночастиц магнетита в сравнении с эталонными соединениями железа (FeO и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) в макроскопическом состоянии. Положение края поглощения определяется как положение максимума первой производной в области энергий края поглощения. Для спектра FeO край поглощения расположен на энергии 7121,6 эВ со слабым предкраевым пиком на энергии 7112 эВ. Для спектра окиси железа Fe_2O_3 край поглощения расположен на энергии 7125,0 эВ с широким предкраевым пиком на энергии 7114 эВ. Край поглощения чистых и допированных самарием наночастиц магнетита расположен на энергиях 7123,8 эВ и 7124,6 эВ соответственно, что указывает на то, что ионы железа в чистой и допированных самарием наночастицах магнетита имеют смешанную степень окисления $2,65 \pm 0,1+$ и $2,88 \pm 0,1+$ соответственно. Для магнетита Fe_3O_4 со структурой обратной шпинели ионы железа имеют смешанную валентность $2+$ и $3+$, с ионами Fe^{2+} в тетраэдрическом и Fe^{3+} в октаэдрическом окружении со средней степенью окисления $2,67+$. На рис. 7, б показан процесс окисления наночастиц со смещением K -края поглощения в XANES спектрах чистых и допированных самарием наночастиц магнетита в течение двух месяцев после синтеза наночастиц. Ширина этого смещения указывает на скорость окисления наночастиц. Стрелки на рис. 7, б показывают сдвиг края поглощения в течение двух месяцев после синтеза на 0,3 и 0,1 эВ и изменение степени окисления железа от $2,65+$ до $2,74+$ и с $2,88+$ до $2,91+$ для чистых и допированных самарием наночастиц магнетита соответственно. Допированные самарием наночастицы имеют тенденцию сопротивления к окислению, следова-

Рис. 8. Нормализованные спектры L_3 -края самария допированных самарием наночастиц магнетита и оксида самария

тельно, замещение ионов железа ионами Sm^{3+} повышает их стойкость к окислению. Таким образом, замещение небольшого количества ионов железа редкоземельными элементами может улучшить их устойчивость к окислению.

Нормализованные спектры L_3 -края самария допированных самарием наночастиц магнетита и оксида самария показаны на рис. 8. Степень окисления самария определена из сравнения спектра L_3 -края самария со спектром стандартного образца оксида самария(III). Степень окисления самария в допированных самарием наночастицах составляет $3+$.

На рис. 9 представлены характерные петли гистерезиса и зависимости изменения намагниченности и коэрцитивной силы чистых и допированных самарием наночастиц магнетита. Как показано на рис. 9, а, значение намагниченности насыщения (M_s) чистых наночастиц составляет ~ 75 э.м.е./г, а значение намагниченности насыщения допированных самарием наночастиц составляет ~ 122 э.м.е./г, что выше, чем у недопированных наночастиц. На рис. 9, б приведены зависимости остаточной намагниченности и коэрцитивной силы чистых и допированных самарием наночастиц магнетита от напряженности магнитного поля.

В табл. 4 приведены значения величины магнитных характеристик: остаточная намагниченность для чистых наночастиц составляет 15 э.м.е./г, а значение коэрцитивной силы — 0,0075 Т.

Т а б л и ц а 4

Магнитные параметры чистых и допированных самарием наночастиц магнетита

Наночастица	Намагниченность насыщения M_s , э.м.е./г	Коэрцитивная сила H_c , Т	Остаточная намагниченность M_r , э.м.е./г
Наночастицы магнетита Fe_3O_4	74,9	0,0075	14,96
Допированные самарием наночастицы магнетита $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Sm}$	122,1	0,0001	0,30

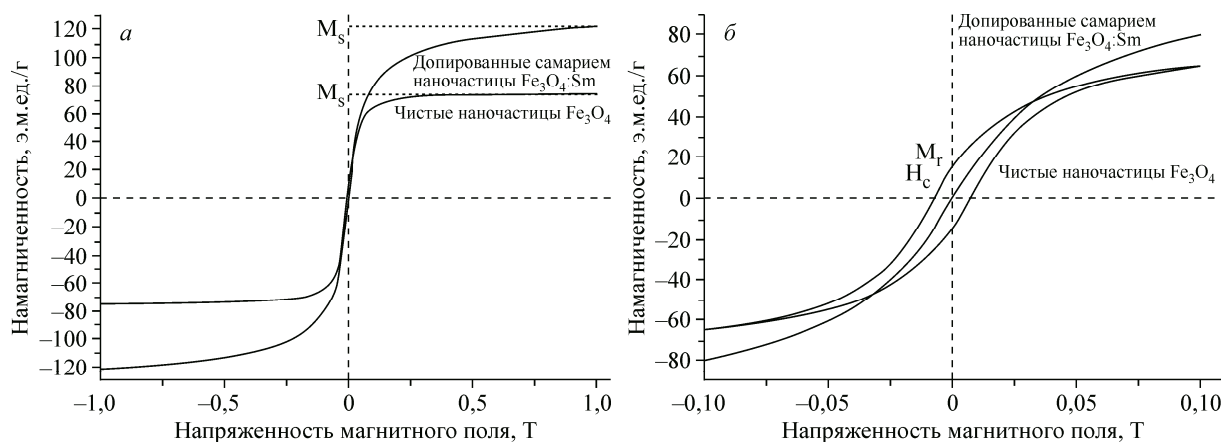


Рис. 9. Петли гистерезиса чистых и допированных самарием наночастиц магнетита (а); значения остаточной намагниченности и коэрцитивной силы чистых и допированных самарием наночастиц магнетита (б)

Допированные самарием наночастицы магнетита со средним размером частиц 8,6 нм обладают суперпарамагнитным поведением с высоким значением намагниченности насыщения 122 э.м.е./г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе приведено исследование чистых и допированных самарием наночастиц магнетита, синтезированных с использованием микроволнового синтеза в водном растворе. Наночастицы имеют почти сферическую форму со средним размером чистых наночастиц 30 нм и допированных самарием наночастиц — 8,6 нм. Методом рентгеноструктурного анализа, спектроскопии рентгеновского поглощения и мессбауэровской спектроскопии установлено, что полученные наночастицы сразу после синтеза имеют структуру магнетита (Fe_3O_4). Так как наночастицы быстро окисляются в условиях окружающей среды даже при комнатной температуре, то фазовый состав наночастиц через некоторое время после начала хранения состоит уже из магнетита Fe_3O_4 и маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в основном на поверхности наночастиц. На основе спектроскопии рентгеновского поглощения определены степень окисления ионов железа и самария в наночастицах сразу после синтеза и через 2 месяца после синтеза. Показан процесс окисления наночастиц. Поверхностный слой, состоящий из маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), составляет относительно небольшую долю по сравнению с фазой магнетита, для чистых наночастиц составляет ~0,9 нм, а для допированных самарием наночастиц ~0,3 нм. Синтезированные чистые и допированные самарием наночастицы показывают в основном суперпарамагнитное поведение с величиной намагниченности для чистых наночастиц магнетита ~75 э.м.е./г, а для допированных самарием наночастиц ~122 э.м.е./г при комнатной температуре. Увеличение значения намагниченности обусловлено допированием редкоземельными элементами с частично заполненными 4f-оболочками. Установлено, что допирование самарием в небольшом количестве позволило уменьшить средний размер наночастиц, получить узкое распределение по размерам, повысить стойкость к окислению и улучшить их магнитные характеристики.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-35-00051).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reddy L.H., Arias J.L., Nicolas J., Couvreur P. // Chem. Rev. – 2012. – **112**, N 11. – P. 5818 – 5878.
2. Gupta A.K., Gupta M. // Biomaterials. – 2005. – **26**. – P. 3995 – 4021.
3. Laurent S., Forge D., Port M., Roch A., Robic C., Elst L., Muller R. // Chem. Rev. – 2008. – **108**. – P. 2064 – 2110.
4. Ling D., Lee N., Hyeon T. // Acc. Chem. Res. – 2015. – **48**, N 5. – P. 1276 – 1285.
5. Xu C., Sun S. // Adv. Drug Deliv. Rev. – 2013. – **65**. – P. 732 – 743.
6. Liu G., Gao J., Ai H., Chen X. // Small. – 2013. – **9**. – P. 1533 – 1545.
7. Markides H., Rotherham M., El Haj A.J. // J. Nanomater. – 2012. – **2012**. – P. 614094.
8. Alexis F., Pridgen E.M., Langer R., Farokhzad O.C. Nanoparticle Technologies for Cancer Therapy. Handbook of Experimental Pharmacology. – Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2010.
9. Nie S., Xing Y., Kim G.J., Simons J.W. // Ann. Rev. Biomed. Eng. – 2007. – **9**. – P. 257 – 288.
10. Klostergaard J., Seeney C.E. // NBM. – 2012. – **8**. – P. S37 – S50.
11. Yoo D., Lee J.H., Shin T.H., Cheon J. // Acc. Chem. Res. – 2011. – **44**. – P. 863 – 874.
12. Chouly C., Pouliquen D., Lucet I., Jeune J.J., Jallet P. // J. Microencapsul. – 1996. – **13**, N 3. – P. 245 – 255.
13. Li C. // Nat.Mater. – 2014. – **13**. – P. 110 – 115.
14. Xie J., Liu G., Eden H.S., Ai H., Chen X. // Acc. Chem. Res. – 2011. – **44**, N 10. – P. 883 – 892.
15. Huan W., Cheng C., Yang Y., Yuan H., Li Y. // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2012. – **12**. – P. 4621 – 4634.
16. Liu Y., Zhang N. // Biomaterials. – 2012. – **33**. – P. 5363 – 5375.
17. Wu W., He Q., Jiang C. // Nanoscale Res. Lett. – 2008. – **3**. – P. 397 – 415.
18. Wang X., Zhuang J., Peng Q., Li Y. // Nature. – 2005. – **437**. – P. 121 – 124.
19. Zhang W., Shen F., Hong R. // Particuology. – 2011. – **9**, N 2. – P. 179 – 186.
20. Iwasaki T., Nakatsuka R., Murase K., Takata H., Nakamura H., Watano S. // Int. J. Mol. Sci. – 2013. – **14**. – P. 9365 – 9378.

21. *Chin A.B., Yaacob I.I.* // *J. Mater. Process. Technol.* – 2007. – **191**, N 1. – P. 235 – 237.
22. *Sun S., Zeng H.* // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – **124**, N 28. – P. 8204-8205.
23. *Ramimoghdam D., Bagheri S., Hamid S.B.A.* // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2014. – **368**. – P. 207 – 229.
24. *Li C., Wei Y., Liivat A., Zhu Y., Zhu J.* // *Mater. Lett.* – 2013. – **107**. – P. 23 – 26.
25. *Ravel B., Newville M.* // *J. Synchrotron Rad.* – 2005. – **12**. – P. 537 – 541.
26. *Vandenberghe R.E., De Grave E.* *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry.* – N.Y.: Plenum Press, 1989. – P. 59.
27. *Shipilin M.A., Zakharov I.N., Shipilin A.M., Bachurin V.I.* // *J. Surface Invest.* – 2014. – **8**, N 3. – P. 557 – 561.
28. *Roca A.G., Marco J.F., del Puerto Morales M., Serna C.J.* // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – **111**. – P. 18577 – 18584.
29. *Lyubutin I.S., Lin C.R., Korzhetskiy Yu.V., Dmitrieva T.V., Chiang R.K.* // *J. Appl. Phys.* – 2009. – **106**. – P. 034311.
30. *Kalska-Szostko B., Zubowska M., Satual D.* // *Acta Phys. Polonica A.* – 2006. – **109**, N 3. – P. 365.