

УДК 544.178

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ,  
ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ****Т.А. Ластовина<sup>1</sup>, А.Л. Бугаев<sup>1</sup>, С.П. Кубрин<sup>2</sup>, Е.А. Кудрявцев<sup>3</sup>, А.В. Солдатов<sup>1</sup>**<sup>1</sup>*Международный исследовательский центр "Интеллектуальные материалы", Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия*

E-mail: lastovina@sfedu.ru

<sup>2</sup>*Отдел аналитического приборостроения НИИ физики, Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия*<sup>3</sup>*Центр коллективного пользования "Диагностика структуры и свойств наноматериалов", Белгородский национальный исследовательский университет, Россия**Статья поступила 10 декабря 2015 г.*

Синтезированы магнитные частицы и магнитные частицы, допированные ионами редкоземельных металлов, со структурой типа шпинели, характеризующиеся средними размерами 11,3—13,4 нм. На основании данных мессбауэровской спектроскопии сделан вывод о том, что полученные наночастицы оксида железа представляют собой  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для материалов, содержащих редкоземельные элементы, наблюдается уменьшение площади октаэдрической компоненты по сравнению с недопированным материалом, что может объясняться тем, что ионы Eu<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup> и Gd<sup>3+</sup> стремятся занять октаэдрическую позицию.

DOI: 10.15372/JSC20160720

**Ключевые слова:** магнитные частицы, оксиды железа, мессбауэровская спектроскопия, биомедицина.**ВВЕДЕНИЕ**

Магнитные наночастицы находят широкое применение в биологии и медицине в качестве материалов для магнитной резонансной терапии, гипертермии, адресной доставки лекарств [ 1 — 3 ], а также используются при разработке биосенсоров [ 4 ] и магнитных устройств записи информации [ 5 ]. Благодаря своей биосовместимости и возможности естественного выведения из организма [ 6 ], особое место среди магнитных наночастиц для биомедицинских применений занимают наночастицы оксида железа [ 7 ]. В частности, разновидности оксида железа магнетит (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) и маггемит ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) используются при лечении онкологических заболеваний [ 8 ]. Физико-химические свойства таких наночастиц в высокой степени зависят от их распределения по размерам, формы, а также атомной и электронной структуры [ 9, 10 ]. Отмечается, что наибольшую эффективность в клинических исследованиях показывают суперпарамагнитные наночастицы со средним размером менее 20 нм и узким распределением по размерам [ 11, 12 ]. Известно также, что благодаря более высокой магнитной восприимчивости, магнетит является более предпочтительной фазой для медицинских применений по сравнению с маггемитом [ 13 ]. Таким образом, определение атомной, электронной и магнитной структур наночастиц оксида железа является актуальной задачей, необходимой для оптимизации методов синтеза наночастиц для конкретных биомедицинских задач.

Наиболее распространенным методом при исследовании кристаллических материалов является рентгеноструктурный анализ. Однако, поскольку как магнетит, так и маггемит имеют кубическую кристаллическую решетку типа шпинели с близкими параметрами решетки [14—16], стандартный рентгеноструктурный анализ не способен различить эти фазы оксида железа, поскольку корреляции между их дифракционными профилями составляют более 99 % [17]. Получение дополнительной информации о форме и размерах наночастиц по данным рентгеновской дифракции возможно с помощью метода распределения парных функций (PDF) [18].

В большинстве исследований для определения фазы оксида железа применяются дополнительные методы, такие как спектроскопия рентгеновского поглощения в околопороговой области (XANES) [19], спектроскопия комбинационного рассеяния света [20], инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье [20—22] и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия [23, 24]. В ряде работ эффективным методом для анализа магнетита и маггемита признается мессбауэровская спектроскопия [25—28].

Цель настоящей работы — получение и исследование структуры магнитных наночастиц. В качестве магнитных частиц были выбраны оксиды железа. Согласно литературным данным допирование магнитных наночастиц ионами редкоземельных элементов ( $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ) может повысить их магнитные свойства, а также увеличить их устойчивость к окислению [29], поэтому в процессе синтеза получаемые магнитные частицы были допированы  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ .

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез магнитных частиц.** Магнитные частицы были синтезированы модифицированным методом соосаждения. Для этого готовили раствор моногидрата гидразина (5 мл) в воде (100 мл) в закрытой колбе. После перемешивания в течение 30 мин были добавлены соли железа  $\text{FeCl}_2$  (0,002 моль),  $\text{FeCl}_3$  (0,004 моль) и незамедлительно концентрированный раствор аммиака (избыток). Раствор нагревали до 90 °С и перемешивали в течение 1,5 ч. Затем осадок отделяли на магните, промывали водой и сушили в вакуумной печи при 60 °С. Кроме недопированного материала были получены магнитные частицы, допированные ионами редкоземельных элементов. В этом случае синтез был аналогичен описанному выше, но отличался добавлением помимо солей железа хлорида соответствующего редкоземельного элемента в количестве  $1,1 \cdot 10^{-4}$  моль. Количество добавляемых прекурсоров редкоземельных металлов выбирали так, чтобы количество молей иона редкоземельного металла от суммы его молей и молей получаемого магнетита (при условии 100 % выхода реакции) составляло 5,2 %.

**Методы исследования.** Порошки исследуемых образцов были аттестованы методом рентгеновской дифракции в области углов  $2\theta$  от 25 до 95° на дифрактометре Rigaku Ultima IV ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 0,15406$  нм). Рабочие значения напряжения и силы тока 40 кВ и 40 мА соответственно. Профили регистрировались с шагом сканирования 0,02° и временем экспозиции 2 с.

Химический состав полученных материалов определяли на двухмерном микро-РФ спектрометре M4 TORNADO (Bruker).

Электронно-микроскопические исследования проведены на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100 (JEOL) с ускоряющим напряжением 200 кВ.

Мессбауэровские спектры образцов нанопорошков оксидов железа измерены с помощью мессбауэровского спектрометра MS1104Em. В качестве источника  $\gamma$ -квантов использовали  $^{57}\text{Co}$  в матрице Сг. Модельную расшифровку спектров осуществляли программой UnivemMS. Образцы охлаждали в камере гелиевого рефрижераторного криостата замкнутого цикла CCS-850.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Дифрактограммы полученных материалов приведены на рис. 1. Положения максимумов  $2\theta$  свидетельствуют о формировании оксида железа со структурой типа шпинели.

Средний размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Дебая—Шеррера [30], а также параметры решетки, полученные в ходе полнопрофильного анализа по методу Ритвельда, приведены в табл. 1.

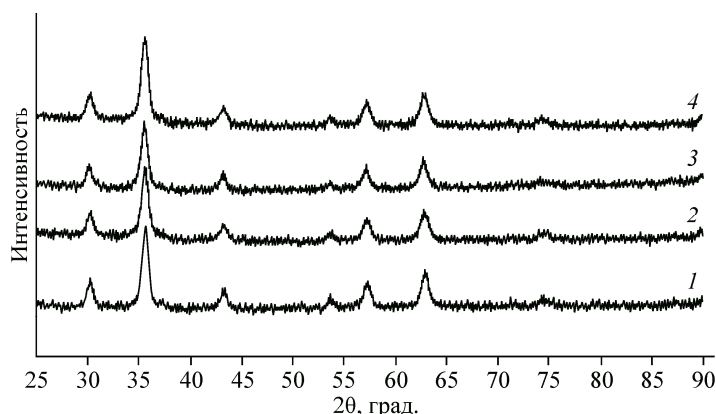
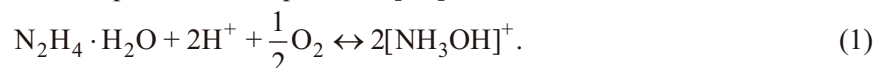


Рис. 1. Дифрактограммы оксида железа (1) и допированные оксиды железа  $\text{Sm}^{3+}$  (2),  $\text{Gd}^{3+}$  (3),  $\text{Eu}^{3+}$  (4)

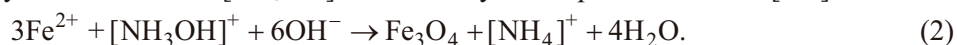
Из приведенных данных видно, что допирование магнитных частиц самарием не приводит к изменению среднего размера кристаллитов по сравнению с недопированным материалом. В то же время введение гадолиния незначительно сказывается на среднем размере, в то время как введение европия увеличивает средний размер частиц на 2,1 нм. Как следует из результатов рентгенофлуоресцентного метода, легирующие компоненты в разном количестве (мас.%) входят в структуру оксидов железа.

Изображения, полученные при помощи метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), приведены на рис. 2. Средний размер частиц по данным ПЭМ хорошо соотносится со средним размером кристаллитов, рассчитанных по данным рентгеновской дифракции.

Соосаждение является наиболее распространенным способом получения магнетита. При синтезе магнетита важно создание инертной атмосферы с целью предотвращения окисления  $\text{Fe}^{2+}$  кислородом и формирования оксида железа(III). Однако в ряде исследований отмечается, что введение в систему гидразина позволяет проводить синтез без продувки реакционной среды аргоном или азотом. При этом гидразин выполняет две функции. С одной стороны, он поглощает растворенный в воде кислород согласно реакции [31]:



Помимо этого, образующийся катион  $[\text{NH}_3\text{OH}]^+$  может вступать в реакцию с  $\text{Fe}^{2+}$  [32]:



При этом важным фактором является создание сильнощелочной среды [31, 32]. Основная же реакция остается прежней:



Следующим этапом работы было исследование типа формируемых оксидов методом мессбауэровской спектроскопии. Мессбауэровские спектры полученных образцов, измеренные при комнатной температуре, представляют собой плохо разрешенный зеемановский секстет (рис. 3).

Т а б л и ц а 1

Микроструктурные характеристики полученных магнитных частиц

Образец	$D_{\text{ср}}$ , нм (РФА)	Параметр решетки, Å	$D$ , нм (ПЭМ)	Содержание элементов, мас.%
Магнитные частицы	11,3	8,3685(14)	11,5	—
Магнитные частицы, допированные $\text{Sm}^{3+}$	11,1	8,3628(16)	11,0	Fe 94,76 Sm 5,24
Магнитные частицы, допированные $\text{Gd}^{3+}$	12,0	8,372(4)	12,1	Fe 95,81 Gd 4,19
Магнитные частицы, допированные $\text{Eu}^{3+}$	13,4	8,365(2)	13,6	Fe 93,68 Eu 6,32

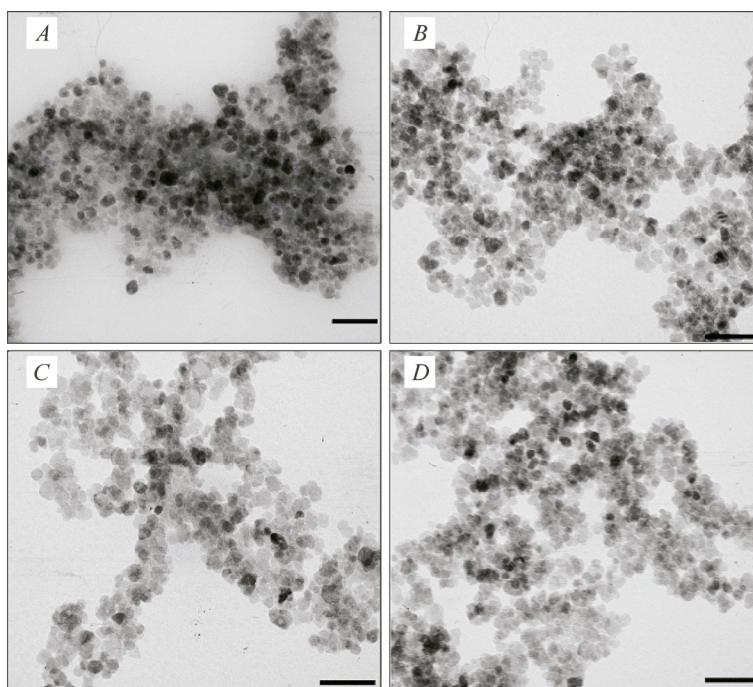


Рис. 2. Изображения, полученные при помощи просвечивающей электронной микроскопии для недопированного оксида железа (A) и оксидов железа, допированных  $\text{Sm}^{3+}$  (B),  $\text{Gd}^{3+}$  (C),  $\text{Eu}^{3+}$  (D). Шкала на рисунках соответствует 50 нм

Наблюдаемая картина указывает на относительно низкую температуру магнитного фазового перехода. Это свидетельствует о том, что в данных образцах температура магнитного фазового перехода несколько ниже по сравнению с "микрористаллическим" образцом  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  или  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , что достаточно распространено для нанопорошков оксидов железа, обладающих суперферромагнитными свойствами. Модельная расшифровка спектров с плохоразрешенными зеемановскими секстетами затруднена, поэтому была проведена серия измерений при температуре 13 К, где эффективные поля на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  вышли в насыщение и мессбауэровские спектры хорошо разрешены.

На рис. 4 представлены мессбауэровские спектры, измеренные при 13 К. Спектры каждого из образцов представляют собой суперпозицию двух зеемановских секстетов, параметры кото-

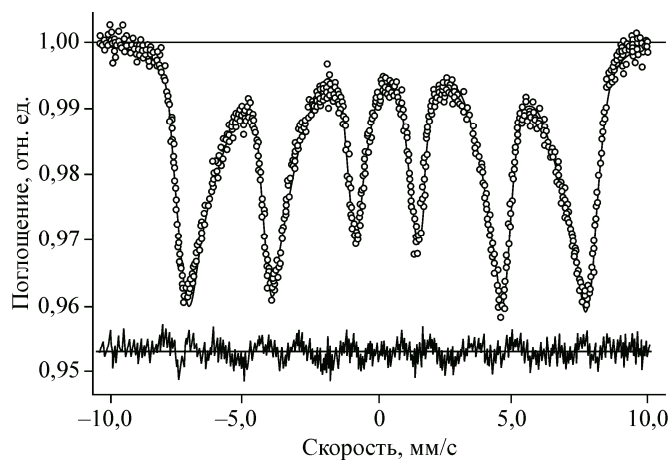


Рис. 3. Мессбауэровский спектр недопированного оксида железа, измеренный при комнатной температуре

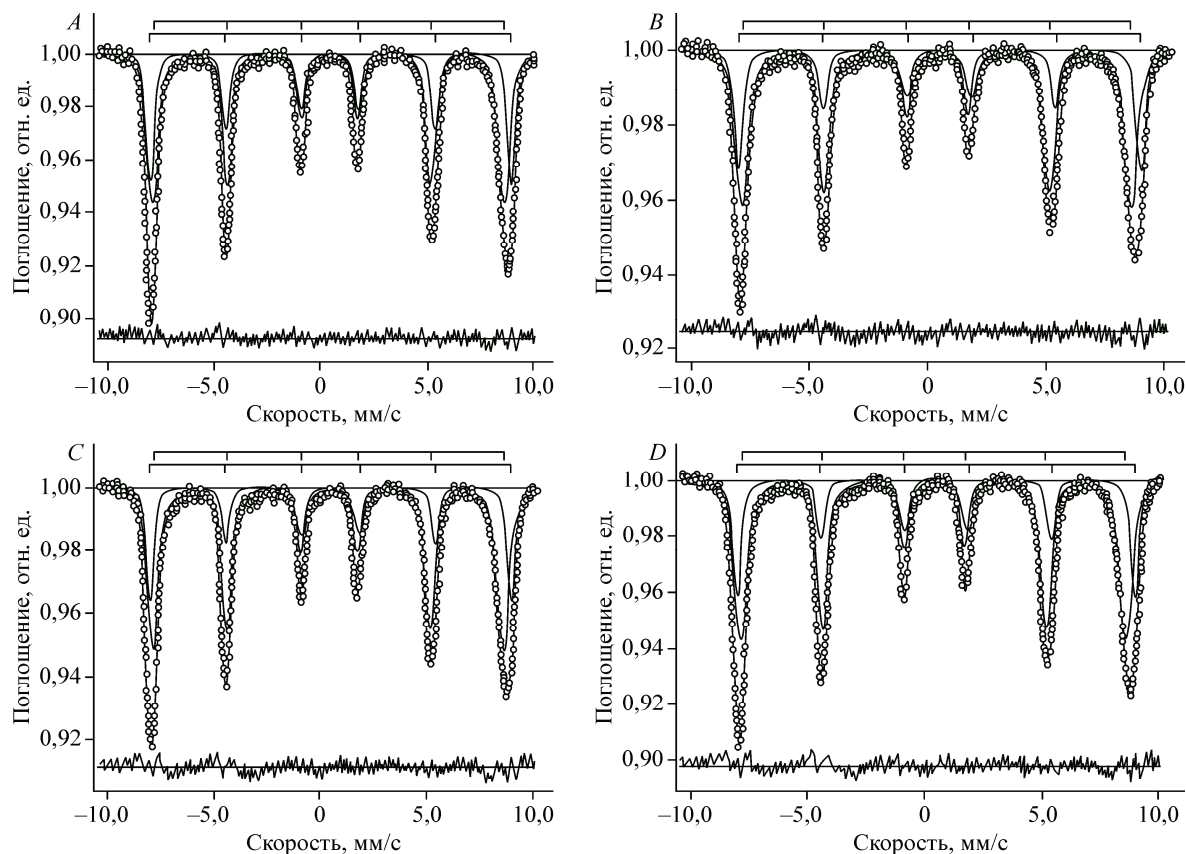


Рис. 4. Мессбауэровские спектры, измеренные при температуре 13 К для оксида железа (A) и оксидов железа, допированных  $\text{Sm}^{3+}$  (B),  $\text{Gd}^{3+}$  (C),  $\text{Eu}^{3+}$  (D)

рых приведены в табл. 2. Оба секстета соответствуют ионам  $\text{Fe}^{3+}$ , при этом секстет S#1 соответствует тетраэдрическому окружению, а S#2 — октаэдрическому. Наличие только ионов  $\text{Fe}^{3+}$  позволяет предположить, что исследуемые составы не являются нанопорошками  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . В то же время присутствие как октаэдрических, так и тетраэдрических кислородных полиэдров позволяет сделать вывод, что исследуемые образцы представляют собой  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Следует отметить, что для образцов, содержащих редкоземельные элементы, наблюдается уменьшение площади октаэдрической компоненты по сравнению с недопированным материалом. Снижение площади компоненты S#2 может объясняться тем, что ионы  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  стремятся занять октаэдрическую позицию.

Т а б л и ц а 2

Параметры мессбауэровских спектров образцов нанопорошков оксидов железа

Образец	T, К	Компонента	$\delta$ , мм/с	$\Delta$ , мм/с	H, кОе	S, %	G, мм/с	$\chi^2$
Магнитные частицы	13	S#1	0,40	-0,02	513,18	61,33	0,70	2,4
		S#2	0,50	0,02	528,12	38,67	0,50	
Магнитные частицы, допированные $\text{Sm}^{3+}$	13	S#1	0,41	-0,02	510,49	65,90	0,68	2,4
		S#2	0,51	0,01	527,17	34,10	0,48	
Магнитные частицы, допированные $\text{Gd}^{3+}$	13	S#1	0,41	-0,02	511,03	67,85	0,68	2,9
		S#2	0,51	0,01	527,70	32,15	0,45	
Магнитные частицы, допированные $\text{Eu}^{3+}$	13	S#1	0,41	-0,02	510,52	66,49	0,67	3,0
		S#2	0,51	0,01	527,67	33,51	0,48	

Таким образом, модификацией метода соосаждения были получены магнитные частицы со структурой типа шпинели. Размер частиц, рассчитанный по уравнению Шеррера, хорошо согласуется с размерами частиц, полученными из данных просвечивающей электронной микроскопии. На основании мессбауэровских спектров сделан вывод о том, что полученные наночастицы оксида железа представляют собой  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-35-00051.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gu H., Xu K., Xu C., Xu B. // Chem Commun. – 2006.10.1039/b514130c N 9. – P. 941 – 949.
2. Gupta A.K., Gupta M. // Biomaterials. – 2005. – **26**, N 18. – P. 3995 – 4021.
3. Pankhurst Q.A., Connolly J., Jones S.K., Dobson J. // J. Phys. D.-Appl. Phys. – 2003. – **36**, N 13. – P. R167 – R181.
4. Miller M.M., Prinz G.A., Cheng S.F., Bounnak S. // Appl. Phys. Lett. – 2002. – **81**, N 12. – P. 2211 – 2213.
5. Sun S., Murray C.B., Weller D., Folks L., Moser A. // Science. – 2000. – **287**, N 5460. – P. 1989 – 1992.
6. Gutierrez L., Lazaro F.J., Abadia A.R., Romero M.S., Quintana C., Puerto Morales M., Patino C., Arranz R. // J. Inorg. Biochem. – 2006. – **100**, N 11. – P. 1790 – 1799.
7. Laurent S., Forge D., Port M., Roch A., Robic C., Vander Elst L., Muller R.N. // Chem. Rev. – 2008. – **108**, N 6. – P. 2064 – 2110.
8. Kikumori T., Kobayashi T., Sawaki M., Imai T. // Breast. Cancer. Res. Treat. – 2009. – **113**, N 3. – P. 435 – 441.
9. Tartaj P., Morales M.D., Veintemillas-Verdaguer S., Gonzalez-Carretero T., Serna C.J. // J. Phys. D.-Appl. Phys. – 2003. – **36**, N 13. – P. R182 – R197.
10. Morales M.P., Veintemillas-Verdaguer S., Montero M.I., Serna C.J., Roig A., Casas L., Martínez B., Sandiumenge F. // Chem. Mater. – 1999. – **11**, N 11. – P. 3058 – 3064.
11. Woo K., Hong J., Choi S., Lee H.W., Ahn J.P., Kim C.S., Lee S.W. // Chem. Mater. – 2004. – **16**, N 14. – P. 2814 – 2818.
12. Zhang Y., Kohler N., Zhang M.Q. // Biomater. – 2002. – **23**, N 7. – P. 1553 – 1561.
13. Introduction to magnetic materials. / B.D. Cullity (Ed) – Reading, Mass.: Addison-Wesley Pub. Co., 1972.
14. Fleet M.E. // Acta Crystallographica. Section B. Struct. Crystall. Crystal. Chem. – 1981. – **37**, N 4. – P. 917 – 920.
15. Rao V., Shashimohan A.L., Biswas A.B. // J. Mater. Sci. – 1974. – **9**, N 3. – P. 430 – 433.
16. Haneda K., Morrish A.H. // J. Phys. Colloq. – 1977. – **38**, N C1. – P. C1-321 – C1-323.
17. Kim W., Suh C.Y., Cho S.W., Roh K.M., Kwon H., Song K., Shon I.J. // Talanta. – 2012. – **94**. – P. 348 – 352.
18. Petkov V., Cozzoli P.D., Buonsanti R., Cingolani R., Ren Y. // J. Am. Chem. Soc. – 2009. – **131**, N 40. – P. 14264 – 14266.
19. Espinosa A., Serrano A., Llavona A., de la Morena J.J., Abuin M., Figuerola A., Pellegrino T., Fernandez J.F., Garcia-Hernandez M., Castro G.R., Garcia M.A. // Measur. Sci. & Techn. – 2012. – **23**, N 1. – P. 015602.
20. Can M.M., Ozcan S., Ceylan A., Firat T. // Mater. Sci. Engineer.: B. – 2010. – **172**, N 1. – P. 72 – 75.
21. Yan H., Zhang J., You C., Song Z., Yu B., Shen Y. // Mater. Chem. Phys. – 2009. – **113**, N 1. – P. 46 – 52.
22. Zheng Y.-H., Cheng Y., Bao F., Wang Y.-S. // Mater. Res. Bull. – 2006. – **41**, N 3. – P. 525 – 529.
23. Chowdhury S.R., Yanful E.K., Pratt A.R. // Environmental Earth. Sci. – 2010. – **64**, N 2. – P. 411 – 423.
24. Kuivila C.S., Butt J.B., Stair P.C. // Appl. Surface Sci. – 1988. – **32**, N 1-2. – P. 99 – 121.
25. Dormann J.L., Fiorani D., Cherkaoui R., Tronc E., Lucari F., D'Orazio F., Spinu L., Noguès M., Kachkachi H., Jolivet J.P. // J. Magnetism Magnetic Mater. – 1999. – **203**, N 1-3. – P. 23 – 27.
26. Mikhaylova M., Kim D.K., Bobrysheva N., Osmolowsky M., Semenov V., Tsakalacos T., Muhammed M. // Langmuir. – 2004. – **20**, N 6. – P. 2472 – 2477.
27. Santoyo Salazar J., Perez L., de Abril O., Truong Phuoc L., Ihiawakrim D., Vazquez M., Greneche J.-M., Begin-Colin S., Pourroy G. // Chem. Mater. – 2011. – **23**, N 6. – P. 1379 – 1386.
28. Tronc E., Ezzir A., Cherkaoui R., Chanéac C., Noguès M., Kachkachi H., Fiorani D., Testa A.M., Grenèche J.M., Jolivet J.P. // J. Magnetism Magnetic Mater. – 2000. – **221**, N 1-2. – P. 63 – 79.
29. Huan W., Cheng C., Yang Y., Yuan H., Li Y. // J. Nanosci. Nanotech. – 2012. – **12**, N 6. – P. 4621 – 4634.
30. Scherrer P. // Phys. – 1918. – **2**. – P. 98 – 100.
31. Gingasu D., Mindru I., Patron L.A., Calderon-Moreno J.M., Diamandescu L., Tuna F., Popescu T. // Digest J. Nanomater. & Biostruct. (DJNB). – 2011. – **6**, N 3. – P. 1065 – 1072.
32. Hong R.Y., Li J.H., Li H.Z., Ding J., Zheng Y., Wei D.G. // J. Magnetism Magnetic Mater. – 2008. – **320**, N 9. – P. 1605 – 1614.