

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА МАГНЕТИТА, ЛЕГИРОВАННОГО КАЛЬЦИЕМ

ХНУ имени В.Н.Каразина

Ст. М.А. Кириленко

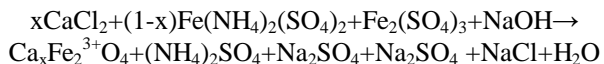
Рук.: проф. Л.П. Ольховик, асп. К.А. Мозуль

Современный уровень нанотехнологий позволяет производить на основе магнитных наночастиц уникальные средства для медицины и биологии. Их внедрение в практику является основой современного прогресса в областях диагностики и терапии, в том числе на клеточном и геном уровнях. Магнитные наночастицы широко применяют в качестве рентгеноконтрастных, сорбционных и транспортных средств, а также для магнитной гипертермии.

Наибольшее распространение в качестве магнитных наноагентов получили частицы магнетита Fe_3O_4 . Магнетит характеризуется достаточно высокой намагниченностью и при этом обладает низкой токсичностью, высоким уровнем мутагенной безопасности, отсутствием негативных реакций организма при введении магнитного коллоида.

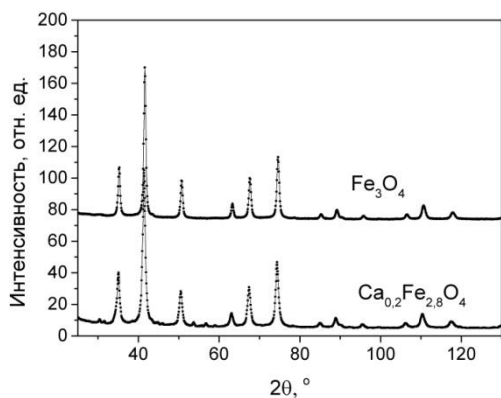
В медицине активно применяются соединения, содержащие кальций, который необходим для работы мышц, сердца, сосудов и нормального состояния костной ткани. В связи с вышесказанным представляет интерес получение и исследование магнитных свойств нанодисперсных порошков кальцийзамещенного магнетита.

Целью работы было исследование структурных параметров и магнитных свойств высокодисперсной системы частиц кальцийзамещенного магнетита $Ca_xFe_{3-x}O_4$ в зависимости от концентрации ионов кальция. Нанодисперсный порошок феррита состава $Ca_xFe_{3-x}O_4$ с концентрацией кальция $x < 0,4$ был получен методом химической конденсации из водных растворов солей ферритообразующих компонентов в растворе щелочи. Отличительной особенностью данного метода по сравнению с методом механо- химического синтеза является биохимическая чистота целевого продукта. Соответствующее уравнение химической реакции:



Рентгеновские исследования порошковых образцов проводились на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-4 в монохроматизированном Со-излучении. Спектры обрабатывались методом Ритвельда с использованием прикладных программ.

На рис.1 приведены дифрактограммы базового феррита Fe_3O_4



и кальцийзамещенного $\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_{2,8}\text{O}_4$. Данная концентрация ионов Ca^{2+} выбрана для анализа в связи с тем, что имеющиеся в литературе сведения о результатах исследования поликристаллов кальций-замещенных магнетита и феррита шпинели кобальта показали, что однофазность полученных составов

возможна при содержании кальция, не превышающем $x=0,28$.

Из дифрактограмм были получены сведения об однофазности порошков, среднем размере частиц и параметрах кристаллической решетки (табл.1).

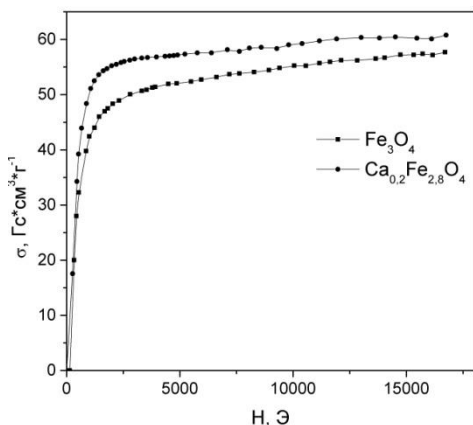
Феррит	$a, \text{Å}$	$d, \text{нм}$	$\sigma, \text{Гс}\cdot\text{см}^3\cdot\text{Г}^{-1}$
Fe_3O_4	8,355	18	56,0
$\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_{2,8}\text{O}_4$	8,368	14,8	60,6

В таблицу включены также значения намагниченности в поле $H=18$ кЭ, намного превышающем поле магнитокристаллической анизотропии макроаналога магнетита. Кривые намагничивания, измеренные на маятниковом магнетометре, представлены на рис.2.

Для объяснения полученных результатов необходимо рассмотреть структуру исследуемых ферритов.

Ферриты-шпинели имеют двухподрешеточную кристаллическую и магнитную катионную структуры, образованные тетраэдрическими (А) и октаэдрическими (В) междоузлиями кислородной ГЦК решетки. Отрицательные по знаку, внутриподрешеточные (А-А), (В-В) и междоурешеточное (А-В) косвенные обменные взаимодействия между магнитоактивными ионами формируют результирующую намагничен-

ность феррита, которая зависит от вида ионов и их распределения по подрешеткам. Формульная единица магнетита Fe_3O_4 имеет вид:



$\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{3+}] \text{O}_4$, то есть ионы Fe^{3+} поровну распределены между А- и В-позициями, их магнитные моменты компенсируют друг друга и намагниченность определяется октаэдрическими ионами Fe^{2+} . При замещении ионов Fe^{2+} немагнитными ионами Ca^{2+} изменение намагниченности будет зависеть от конкретной локализации ионов Ca^{2+} . Несмотря на то, что

размер иона Ca^{2+} (1,06 Å) намного превышает размер иона Fe^{2+} (0,83 Å), размер октаэдрического (0,74 Å) и, тем более, тетраэдрического (0,55 Å) междоузлия в магнетите, рассмотрение полной энергии, характеризующей склонность ионов к определенной координации, позволяет сделать вывод о предпочтении иона Ca^{2+} к тетраэдрической позиции [1]. Такая ситуация наблюдалась для поликристаллического кальцийзамещенного феррита кобальта $\text{Ca}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [2] до концентрации ионов кальция <0,2. При этом увеличение параметра решетки составляло 0,7%. В исследуемой нами нанокристаллической системе параметр решетки увеличился на 0,4%.

Наблюдаемое увеличение намагниченности на 8,2% указывает на преобладание тетраэдрических замещений, однако тот факт, что оно более чем в три раза меньше, чем при отсутствии ионов Ca^{2+} в октаэдрах (30%), говорит о распределении замещающих ионов по междоузлиям обоих типов. Такое поведение может объясняться используемой низкотемпературной технологией синтеза, обеспечившей малый размер частиц.

Таким образом, полученная система по величине намагниченности, размеру частиц, их химическому составу (присутствие ионов кальция) удовлетворяет требованиям, предъявляемым к магнитным наночастицам медико-биологического назначения.

1. С.Крупичка, Физика ферритов и родственных им магнитных окислов, Т.2, Мир, Москва (1976) 504 с.

2. G.J.Baldha, R.V.Upadhyay, R.G.Kulkarni, *J.Mater.Science*, **23**, 3357 (1988).