

12,05

Мессбауэровские исследования композитов гидроксиапатит/феррооксиды

© А.С. Камзин¹, N. Wakiya^{2,3}

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Department of Electronics and Materials Science, Shizuoka University, Naka-ku, Hamamatsu, Japan

³ Research Institute of Electronics, Shizuoka University, 3-5-1 Johoku, Naka-ku, Hamamatsu, Japan

E-mail: Kamzin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 10 мая 2018 г.)

Исследованы магнитные композитные (МК) частицы, состоящих из гидроксиапатита и оксидов железа (НАр/FeOxid), синтезированных как при температурах пиролиза при синтезе МК: 800, 900 и 1000°C, так и при различных концентрациях феррооксидов в композите НАр:FeOxid, а именно, 1:3, 1:2 и 1:1 (при температуре пиролиза 1000°C). Установлено, что МК НАр/FeOxid образованы матрицей из гидроксиапатита, обеспечивающей биологическую совместимость МК, в которой находятся частицы оксидов железа. Мессбауэровскими исследованиями показано, что в синтезированных МК НАр/FeOxid одновременно наблюдаются фазы маггемита (γ -Fe₂O₃), магнетита (Fe₃O₄), ϵ -Fe₂O₃ и акаганита (β -FeOOH). Компонента ϵ -Fe₂O₃, обладающая гигантской магнитной анизотропией, составляет в МК НАр/FeOxid до ~40% от оксидов железа (FeOxid), что делает полученные МК весьма перспективными для различных применений в том числе и биомедицинских.

DOI: 10.21883/FTT.2018.12.46772.121

1. Введение

Сочетание магнитных свойств с наноразмерными и поверхностными эффектами таких известных полиморфных модификаций оксидов железа таких, как магнетит (Fe₃O₄), гематит (α -Fe₂O₃), маггемит (γ -Fe₂O₃) и феррооксид ϵ -Fe₂O₃ привлекают большое внимание как с точки зрения изучения фундаментальных явлений, так и в плане новых приложений, например, для биомедицины в качестве усилителей контрастности снимков магнитно-резонансной томографии, для магнитной гипертермической терапии злокачественных опухолей, целевой доставки лекарственных средств [1–5]. Магнитная гипертермическая терапия (МГТ) — это способ лечения злокачественных опухолей, путем нагревания расположенных в опухоли магнитных частиц внешним переменным магнитным полем до температур ~42–45°C, при которых происходит некроз злокачественных клеток, тогда как здоровые клетки при этих температурах не повреждаются. Метод МГТ чрезвычайно привлекателен из-за безопасности лечения, небольших физических или психических напряжений для пациентов в отличии, например от лучевой терапии.

В плане применения для медицины активно изучались встречающиеся в природе и существующие как в объемных, так и в наноразмерных формах оксиды железа, а именно: маггемит (γ -Fe₂O₃) [5,6], магнетит (Fe₃O₄) [7]. Эти оксиды легко получают множеством разновидностей методов синтеза МНЧ с различными морфологиями, размерами и распределением по размерам. Однако, магнитные характеристики маггемита и

магнетита невысоки. Поэтому усилия исследователей направлены на разработку требуемых для биомедицинских применений магнитных материалов с высокими магнитными характеристиками, например, с высокой магнитной анизотропией. Так, были синтезированы композиты с использованием гексагонального феррита типа *M*, обладающих высокой магнитной анизотропией, внедренных матрице биологически совместимого гидроксиапатита [8–10], положившие начало новому классу биосовместимых композитов: НАр-гексаферриты.

Среди оксидов железа имеется полиморфная модификация ϵ -Fe₂O₃ известная с 1934 г., но структура ϵ -Fe₂O₃ установлена лишь в 1998 г. и уточнена в 2005 г. (см. [11] и ссылки там). До настоящего времени фаза ϵ -Fe₂O₃ малоизучена, так как отсутствовали способы получения этой фазы в чистом виде, а только в виде включений в другие фазы оксида железа (см. например [12] и ссылки там). Уникальность магнитных свойств фазы ϵ -Fe₂O₃ оказались в том, что ϵ -Fe₂O₃ обладает гигантской коэрцитивной силой (до 23 kOe) при комнатной температуре и высокой магнитной анизотропией [13–16], превышающими все известные значения, что и делает это соединение ϵ -Fe₂O₃ перспективным для самых разнообразных применений, в том числе и для биомедицины. Однако, получить монофазные частицы ϵ -Fe₂O₃ очень сложно, так как большинство методов синтеза дает смесь ϵ -Fe₂O₃ с различным содержанием α -Fe₂O₃ и/или γ -Fe₂O₃. Для синтеза ϵ -Fe₂O₃, была предложена методика получения наночастиц ϵ -Fe₂O₃ в матрице мезопористого аморфного кремнезема, обладающего высокопористой структурой, имеющей нанопоры с высокой удельной площадью,

(см. [17,18] и ссылки там). Такая методика позволяет получать на выходе гораздо больше оксида $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ либо в виде моно фазы (без обнаруженных экспериментально примесей других фаз оксида железа) или с экспериментально обнаруживаемой, но незначительной примесью других полиморфов Fe_2O_3 [18]. Пористость матрицы обеспечивает участки образования зародышей наночастиц $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и изоляция МНЧ друг от друга, предотвращает их агрегацию. Размещение наночастиц $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в порах матрицы повышает их термическую стабильность. Образование фазы $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ очень чувствительно к условиям синтеза, таким как окислительная способность атмосферы, длительность окисления и/или наличие гидроксильных групп (т.е. избыток воды, высокий коэффициент гидролиза и т.д.) (см. [18] и ссылки там).

Существенным ограничением использования МНЧ в медицине является их биологическая несовместимость с живым организмом. С целью устранения этого препятствия создаются магнитные композиты (МК), в которых МНЧ либо окружены биосовместимым материалом, либо МНЧ внедряются в биосовместимую матрицу. Биосовместимыми веществами являются золото (Au) [19], полимеры, оксид кремния (SiO_2) [20], оксид титана (TiO_2) [21] и гидроксипатит $\{(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)\}$ [22–24]. Гидроксипатит (НАр) является биосовместимым потому, что структура НАр аналогична структуре костного материала. Ряд работ посвящен исследованиям свойств композитов НАр-ферриты [10,25–27].

Данная работа посвящена созданию магнитных композитов гидроксипатит/феррооксиды (НАр/FeOxid) с максимальной долей в феррооксиде фазы $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, обладающей уникальными свойствами. Выбор НАр обусловлен его высокой биологической совместимостью, а также пористостью, что может обеспечить зародышеобразование наночастиц $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Для изучения свойств МК привлечены различные методы, позволяющие сопоставить информацию о локальных и объемных свойствах МК. Композиты обладают сложной структурой, которую не удается определить, пользуясь каким-либо одним видом анализа, например, рентгенофазовым. Поэтому была использована мессбауэровская спектроскопия, уникальность которой в том, что он является единственным методом, позволяющим провести фазовый анализ феррооксидов.

2. Методики экспериментов

Для исследований были синтезированы методом пиролиза ультразвуковой аэрозоли магнитные композитные (МК) частицы НАр/FeOxid, как при различных температурах пиролиза (800, 900 и 1000°C), так и с разными соотношениями НАр:FeOxid, а именно: 1:1, 1:2 и 1:3. Композиты НАр/FeOxid были получены в два этапа, модификацией приема, описанного в [26]. На первом этапе методом со-осаждения были синтезированы нано-

частицы оксидов железа. На втором этапе методом пиролиза ультразвуковой аэрозоли (ПУА) были получены МК НАр/FeOxid. Метод ПУА, это один из эффективных методов синтеза МНЧ и МК, заключающийся в том, что „туман“, полученный с помощью ультразвука из солевого раствора, разлагается в горячей зоне печи с образованием субмикронных частиц сложных оксидов [26,28].

Одной из важнейших проблем при исследованиях оксидов железа является идентификация и разделение фаз оксидов железа: гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), магнетита (Fe_3O_4), маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), вюститита (FeO), гетита ($\alpha\text{-FeOOH}$), акаганита ($\beta\text{-FeOOH}$). Вюстит имеет кубическую кристаллическую структуру, гематит — структуру типа корунда. Перечисленные оксиды железа практически различимы рентгеновским методом. Уникальная чувствительность мессбауэровской спектроскопии позволяет изучать изменения локального окружения атомов Fe в кристаллической решетке. Получаемые из положений спектральных линий в МС параметры сверхтонких взаимодействий, такие как изомерный химический сдвиг (IS), квадрупольное расщепление (QS), квадрупольный сдвиг (εQ) и эффективное магнитное поле (Bhf), дают важную информацию об электронной плотности, ее симметрии и магнитных свойствах материала. Метод также позволяет извлечь ценные характеристики материала из ширины спектральных линий, их относительной интенсивности, асимметрии спектра и температурной и полевой зависимости сверхтонких параметров. Из мессбауэровских спектров извлекается информация о валентности и спиновых состояниях железа, о количестве неэквивалентных положений ионов Fe в кристаллической решетке, о координации Fe в кристаллографических положениях, стехиометрии, ориентации магнитных моментов, магнитной анизотропии, о степени, типе и температуре магнитного упорядочения [29].

В случае полиморфных оксидов железа (III) мессбауэровская спектроскопия ^{57}Fe обеспечивает четкое разделение отдельных спектральных компонентов, принадлежащих $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, из-за различной кристаллической структуры и магнитного поведения этих фаз, отраженных в их характерных мессбауэровских сверхтонких параметрах (см. например [18,30]). Таким образом, мессбауэровская спектроскопия является единственным методом, позволяющим различить фазы различных феррооксидов в образце и, таким образом, решить важную проблему фазового анализа оксидов железа.

Исследования синтезированных МК НАр/FeOxid были проведены с помощью Мессбауэровской спектроскопии с регистрацией гамма-излучения, поглощаемого изотопом ^{57}Fe , в геометрии пропускания через исследуемый образец. Опорный сигнал в системе движения доплеровского модулятора в спектрометре имел форму треугольника для задания скорости с постоянным ускорением. Мессбауэровским источником гамма-излучения служил Co^{57} активностью 20 мCi в матрице родия (Rd).

Таблица 1. Рассчитанные из мессбауэровских спектров комнатной температуры магнитных композитов НАр/FeOxid концентрации 1/1, синтезированных при разных температурах, величины эффективных магнитных полей (H_{eff}), изомерных химических сдвигов (IS) относительно α -Fe, квадрупольных расщеплений (QS), ширины (Γ) и площадей (A) линий поглощения

$T_{\text{ann}} = 1000^\circ\text{C}$	Γ , mm/s	IS, mm/s	QS, mm/s	H_{eff} , kOe	A, %
β -FeOOH	0.668 ± 0.000	0.317 ± 0.057	0.896 ± 0.095	–	14
	0.697 ± 0.049	0.226 ± 0.033	1.225 ± 0.084	–	27
γ -Fe ₂ O ₃	0.492 ± 0.033	0.279 ± 0.050	0.068 ± 0.080	487 ± 1.0	9
Fe ₃ O ₄ A-подр	0.481 ± 0.025	0.255 ± 0.015	0.065 ± 0.032	474 ± 1.0	18
Fe ₃ O ₄ B-подр + ϵ -Fe ₂ O ₃ A-подр	0.480 ± 0.033	0.648 ± 0.037	0.068 ± 0.052	455 ± 1.0	14
ϵ -Fe ₂ O ₃ B-подр	0.518 ± 0.035	0.596 ± 0.020	0.030 ± 0.039	411 ± 1.0	11
ϵ -Fe ₂ O ₃ C-подр	0.474 ± 0.059	0.481 ± 0.047	0.002 ± 0.093	382 ± 1.0	4
ϵ -Fe ₂ O ₃ D-подр	0.475 ± 0.035	0.470 ± 0.440	0.113 ± 0.875	283 ± 1.0	4
$T_{\text{ann}} = 900^\circ\text{C}$	Γ , mm/s	IS, mm/s	QS, mm/s	H_{eff} , kOe	A, %
β -FeOOH	0.568 ± 0.000	0.385 ± 0.000	0.490 ± 0.000	–	13
	0.588 ± 0.000	0.284 ± 0.011	0.900 ± 0.016	–	16
γ -Fe ₂ O ₃	0.499 ± 0.000	0.367 ± 0.008	0.023 ± 0.016	489 ± 1.0	25
Fe ₃ O ₄ A-подр	0.474 ± 0.000	0.091 ± 0.024	0.401 ± 0.050	470 ± 1.0	8
Fe ₃ O ₄ B-подр + ϵ -Fe ₂ O ₃ A-подр	0.489 ± 0.000	0.746 ± 0.013	0.487 ± 0.026	448 ± 1.0	10
ϵ -Fe ₂ O ₃ B-подр	0.493 ± 0.000	0.461 ± 0.017	0.352 ± 0.034	421 ± 1.0	9
ϵ -Fe ₂ O ₃ C-подр	0.504 ± 0.000	0.384 ± 0.014	0.099 ± 0.027	346 ± 1.0	11
ϵ -Fe ₂ O ₃ D-подр	0.483 ± 0.000	0.402 ± 0.018	0.211 ± 0.035	259 ± 1.0	9
$T_{\text{ann}} = 800^\circ\text{C}$	Γ , mm/s	IS, mm/s	QS, mm/s	H_{eff} , kOe	A, %
β -FeOOH	0.479 ± 0.000	0.400 ± 0.010	0.447 ± 0.014	–	14
	0.507 ± 0.033	0.079 ± 0.014	1.515 ± 0.032	–	20
γ -Fe ₂ O ₃	0.492 ± 0.029	0.371 ± 0.016	0.203 ± 0.034	491 ± 1.0	10
Fe ₃ O ₄ A-подр	0.481 ± 0.032	0.300 ± 0.010	0.042 ± 0.020	478 ± 1.0	18
Fe ₃ O ₄ B-подр + ϵ -Fe ₂ O ₃ A-подр	0.480 ± 0.035	0.729 ± 0.013	0.408 ± 0.026	451 ± 1.0	10
ϵ -Fe ₂ O ₃ B-подр	0.518 ± 0.037	0.565 ± 0.011	0.096 ± 0.022	411 ± 1.0	16
ϵ -Fe ₂ O ₃ C-подр	0.474 ± 0.259	0.472 ± 0.018	0.068 ± 0.032	362 ± 1.0	8
ϵ -Fe ₂ O ₃ D-подр	0.475 ± 0.039	0.541 ± 0.047	0.123 ± 0.096	261 ± 1.0	4

Скоростная шкала калибровалась с использованием при комнатной температуре фольги α -Fe толщиной 6 μm , а для более высокой точности калибровка проводилась с помощью лазерного интерферометра. МС исследуемых МК НАр/FeOxid были получены при комнатной температуре. Математическая обработка экспериментальных МС проводилась с использованием программы [31]. Расхождение теоретических значений параметров сверхтонких взаимодействий определяются из статистических отклонений, предоставленных программой математической обработки [31]. Микроструктура МК изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) (JSM-5510SV; JEOL) и просвечивающего сканирующего электронного микроскопа (ПСЭМ) (JEM-2100F; JEOL).

3. Результаты и обсуждение

Экспериментальные мессбауэровские спектры (МС) магнитных композитов НАр/FeOxid взятых в соотношении компонентов 1:1 и отожженных при температурах 800, 900 и 1000 $^\circ\text{C}$, показаны на рис. 1. На рис. 2 приведены МС комнатной температуры МКЧ НАр/FeOxid

подготовленных в соотношениях 1:3, 1:2 и 1:1 и отожженных при температуре 1000 $^\circ\text{C}$.

Как видно на рис. 1 и 2, МС МК НАр/FeOxid состоят из линий зеэмановских секстиплетов и наложенных на них в области нуля скоростей интенсивных дублетов. При температуре отжига МК при 800 $^\circ\text{C}$ (рис. 1) отдельные компоненты зеэмановских секстиплетов МС плохо разрешаются. Ширины линий МС указывают на то, что частицы в образце распределены по размерам. При повышении температуры отжига МК линии секстиплетов становятся более четкими, что связано с лучшей кристаллизацией оксидов. При температуре отжига 1000 $^\circ\text{C}$ линии МС МК НАр/FeOxid становятся достаточно хорошо разрешимыми, что позволяет провести фазовый анализ синтезированных МК на более качественном уровне.

Математическая обработка экспериментальных МС (рис. 1 и 2) проведена с помощью программы [31]. Для максимальной достоверности обработки МС использовались несколько различных возможных моделей. Наилучшее соответствие с экспериментальными спектрами было получено при использовании модельных спектров с лоренцевой формой линий, состоящих из

Таблица 2. Рассчитанные из мессбауэровских спектров комнатной температуры магнитных композитов $\text{НАр}/\text{FeOxid}$, синтезированных при 1000°C при разных концентрациях феррооксида величины эффективных магнитных полей (H_{eff}), изомерных химических сдвигов (IS) относительно α -Fe, квадрупольных расщеплений (QS), ширины (Γ) и площадей (A) линий поглощения

$\text{НАр}:\text{Fe}_x\text{O}_y = 1:1$	$\Gamma, \text{mm/s}$	IS, mm/s	QS, mm/s	H_{eff} kOe	A, %
β -FeOOH +	0.668 ± 0.000	0.317 ± 0.057	0.896 ± 0.095	—	14
γ -Fe ₂ O ₃ spm	0.697 ± 0.049	0.226 ± 0.033	1.225 ± 0.084	—	27
γ -Fe ₂ O ₃	0.492 ± 0.033	0.279 ± 0.050	0.068 ± 0.080	487 ± 1.0	9
Fe ₃ O ₄ A-подр	0.481 ± 0.025	0.255 ± 0.015	0.065 ± 0.032	474 ± 1.0	18
Fe ₃ O ₄ B-подр + ϵ -Fe ₂ O ₃ A-подр	0.480 ± 0.033	0.648 ± 0.037	0.068 ± 0.052	451 ± 1.0	14
ϵ -Fe ₂ O ₃ B-подр	0.518 ± 0.035	0.596 ± 0.020	0.030 ± 0.039	418 ± 1.0	11
ϵ -Fe ₂ O ₃ C-подр	0.474 ± 0.059	0.481 ± 0.047	0.002 ± 0.093	372 ± 1.0	4
ϵ -Fe ₂ O ₃ D-подр	0.475 ± 0.035	0.470 ± 0.440	0.113 ± 0.875	273 ± 1.0	4
$\text{НАр}:\text{Fe}_x\text{O}_y = 1:2$	$\Gamma, \text{mm/s}$	IS, mm/s	QS, mm/s	H_{eff} kOe	A, %
β -FeOOH +	0.479 ± 0.000	0.342 ± 0.007	0.572 ± 0.012	—	14
γ -Fe ₂ O ₃ spm	0.507 ± 0.048	0.009 ± 0.026	1.656 ± 0.037	—	6
γ -Fe ₂ O ₃	0.492 ± 0.036	0.363 ± 0.016	0.221 ± 0.032	503 ± 1.0	16
Fe ₃ O ₄ A-подр	0.381 ± 0.033	0.269 ± 0.009	0.065 ± 0.019	476 ± 1.0	18
Fe ₃ O ₄ B-подр + ϵ -Fe ₂ O ₃ A-подр	0.480 ± 0.033	0.546 ± 0.016	0.081 ± 0.032	447 ± 1.0	12
ϵ -Fe ₂ O ₃ B-подр	0.518 ± 0.034	0.493 ± 0.015	0.100 ± 0.029	412 ± 1.0	11
ϵ -Fe ₂ O ₃ C-подр	0.474 ± 0.059	0.511 ± 0.015	0.075 ± 0.030	371 ± 1.0	8
ϵ -Fe ₂ O ₃ D-подр	0.475 ± 0.055	0.527 ± 0.045	0.276 ± 0.087	266 ± 1.0	15
$\text{НАр}:\text{Fe}_x\text{O}_y = 1:3$	$\Gamma, \text{mm/s}$	IS, mm/s	QS, mm/s	H_{eff} kOe	A, %
β -FeOOH +	0.479 ± 0.032	0.335 ± 0.004	0.572 ± 0.006	—	14
γ -Fe ₂ O ₃ spm	0.507 ± 0.034	0.015 ± 0.018	1.626 ± 0.027	—	5
γ -Fe ₂ O ₃	0.492 ± 0.031	0.380 ± 0.007	0.235 ± 0.015	504 ± 1.0	14
Fe ₃ O ₄ A-подр	0.381 ± 0.029	0.273 ± 0.004	0.077 ± 0.009	477 ± 1.0	19
Fe ₃ O ₄ B-подр + ϵ -Fe ₂ O ₃ A-подр	0.480 ± 0.033	0.568 ± 0.006	0.088 ± 0.012	448 ± 1.0	17
ϵ -Fe ₂ O ₃ B-подр	0.518 ± 0.036	0.524 ± 0.009	0.005 ± 0.018	394 ± 1.0	10
ϵ -Fe ₂ O ₃ c-подр	0.524 ± 0.040	0.502 ± 0.010	0.041 ± 0.019	350 ± 1.0	7
ϵ -Fe ₂ O ₃ D-подр	0.725 ± 0.051	0.397 ± 0.036	0.091 ± 0.072	262 ± 1.0	15

пяти зеэмановских секстиплетов и двух дублетов. Параметры сверхтонких взаимодействий (СТВ), полученные при обработке экспериментальных МС исследуемых МК приведены в табл. 1 и 2, где они обозначены следующим образом: IS — изомерный химический сдвиг, рассчитанный по отношению к α -Fe (mm/s), QS — квадрупольное расщепление (mm/s), H_{eff} — эффективное магнитное поле (kOe), Γ (mm/s) — ширины линий, % — процентное содержание компоненты. Относительные количества фаз, приведенные в табл. 1 и 2, получены из МС при допущении, что коэффициент безотдаточного поглощения одинаков для всех ионов железа, находящихся в различных подрешетках.

Анализ полученных параметров СТВ, представленных в табл. 1 и 2, показал, что секстиплет с наибольшей величиной эффективного магнитного поля (обозначенный на рис. 1 и 2 цифрой 1) соответствует фазе магнетита (γ -Fe₂O₃) (см. [30] и ссылки там). Секстиплеты со значениями эффективных магнитных полей, равными ~ 483 и ~ 446 kOe, ближе к величинам для макроскопических кристаллов магнетита (Fe₃O₄) (~ 492 и ~ 461 kOe). Секстиплет с более высоким магнитным полем относится (обозначенный на рис. 1 и 2 цифрой 2) к октаэдрическим положениям ионов железа A-подрешетки в магнетите за

счет роста дипольных полей, возникающих в результате отклонения от кубической симметрии и ковалентной природы тетраэдрических связей. Зеэмановский секстиплет (обозначенный на рис. 1 и рис. 2 цифрой 3) относится к ионам Fe в тетраэдрической B-подрешетке магнетита. Величины эффективных полей, приведенные для магнетита в табл. 1 и 2, немного меньше значений для макрокристаллов потому, что исследуемые МК $\text{НАр}/\text{FeOxid}$ являются мелкими частицами. Это подтверждается совпадением параметров СТВ для данных секстиплетов с величинами, приведенными для Fe₃O₄ в литературе (см., например, [30]) и ссылки там).

Зеэмановские секстиплеты с меньшими величинами эффективных магнитных полей (~ 455 , ~ 425 , ~ 480 и ~ 280 kOe), относятся к ионам железа в трех тетраэдрических и одной октаэдрической подрешетках фазы ϵ -Fe₂O₃, соответственно. Эти секстиплеты обозначены на рис. 1 и 2 цифрами 3, 4, 5 и 6. Такое описание спектров согласуется с кристаллической структурой ϵ -Fe₂O₃, в которой ионы железа распределены по четырем неэквивалентным положениям, каждое из которых формирует секстиплет [18,30,32,33]. Следует отметить, что линии секстиплета с максимальной величиной эффективного поля (H_{eff}), принадлежащие фазе ϵ -Fe₂O₃, совпадают

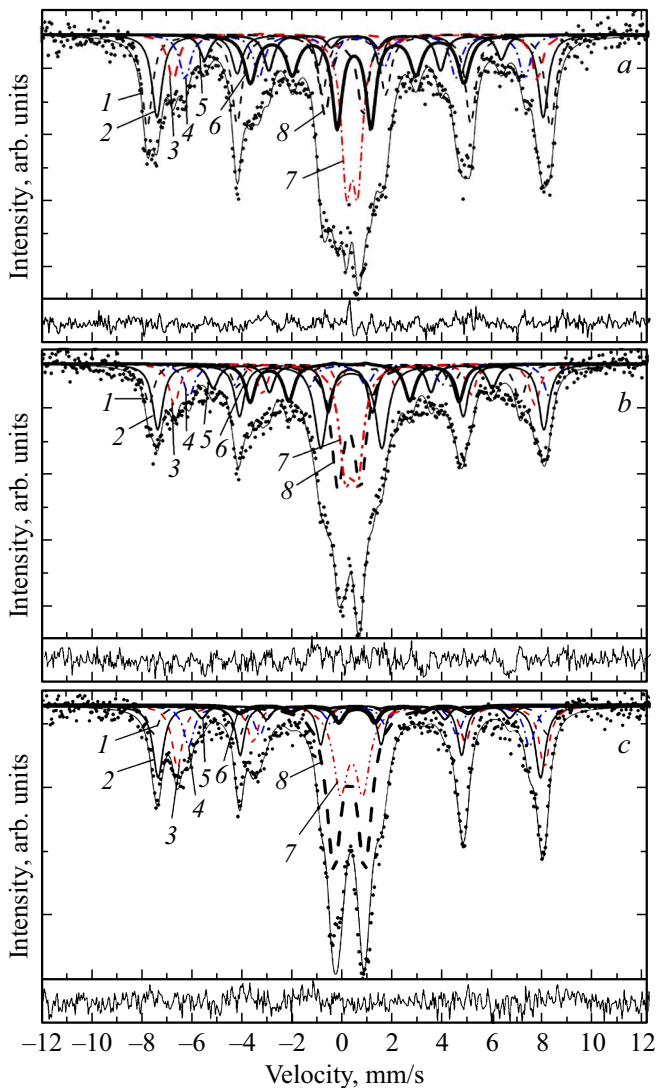


Рис. 1. Мессбауэровские спектры композитов гидроксиапатит-феррооксиды синтезированных в соотношении 1:1 при температурах отжига: 800°C — *a*, 900°C — *b* и 1000°C — *c*. Точками показаны экспериментальные значения, тонкой сплошной линией — модельная кривая. Линии зеемановского расщепления, обозначенные цифрой 1 относятся к фазе магнетита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), 2 — к тетраэдрическим позициям ионов Fe в структуре магнетита (Fe_3O_4), 3 — к октаэдрическим положениям ионов Fe в структуре магнетита (Fe_3O_4), линии 3, 4, 5 и 6 — к положениям ионов Fe в структуре $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Линии парамагнитной фазы $\beta\text{-FeOOH}$ обозначены 7 и 8. Под каждым спектром показаны разности между экспериментальными данными и теоретической моделью.

по положениям с линиями секстиплета *B*-подрешетки магнетита (Fe_3O_4) и они обозначены цифрой 3 на рис. 1 и 2. Полученные мессбауэровские спектры фазы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 1 и 2) при комнатной температуре описываются четырьмя секстетами с отношением спектральных линий в секстиплетах, как 2:1:1, что согласуется с данными работ [18,30,32,33]. В соответствии со значениями изомерных сдвигов и квадрупольных расщеплений па-

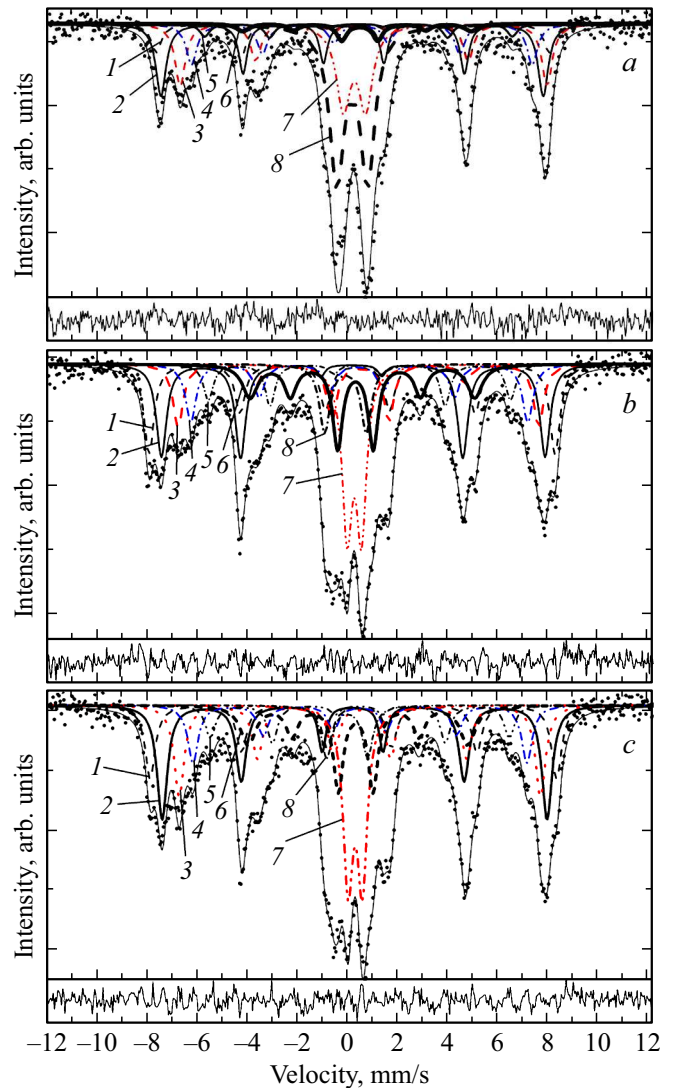


Рис. 2. Мессбауэровские спектры отожженных при температуре 1000°C композитов гидроксиапатит-феррооксиды, взятых в соотношениях 1:1 — *a*, 1:2 — *b* и 1:3 — *c*. Точками показаны экспериментальные значения, тонкой сплошной линией — модельная кривая. Линии зеемановского расщепления, обозначенные цифрой 1 относятся к фазе магнетита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), 2 — к тетраэдрическим позициям ионов Fe в структуре магнетита (Fe_3O_4), 3 — к октаэдрическим положениям ионов Fe в структуре магнетита (Fe_3O_4), линии 3, 4, 5 и 6 — к положениям ионов Fe в структуре $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Линии парамагнитной фазы $\beta\text{-FeOOH}$ обозначены 7 и 8. Под каждым спектром показаны разности между экспериментальными данными и теоретической моделью.

рамагнитные дублеты в области нуля скоростей были приписаны фазе $\beta\text{-FeOOH}$, находящейся при комнатной температуре в парамагнитной фазе (см. [34] и ссылки там). Каждый дублет представляет собой парамагнитную составляющую для Fe^{3+} . Параметры СТВ дублета с меньшей величиной квадрупольного расщепления, обозначенные цифрой 7, совпадают со значениями СТВ для наночастиц магнетита в парамагнитном состоянии.

Значения изомерных сдвигов (IS) (см. табл. 1 и 2) находятся в диапазоне от 0.19 до 0.26 mm/s, а значения квадрупольного расщепления (QS) в диапазоне от -0.09 до 0.74 mm/s, указывая, что ионы Fe^{3+} находятся в высокоспиновом состоянии. Ионы Fe^{2+} имеют гораздо большее значение химического сдвига (от 0.9 до 1.1 mm/s). На экспериментальных МС линиях с такими величинами IS обнаружено не было, следовательно в исследуемых МК НАр/FeOxid ионы Fe^{2+} отсутствуют.

При увеличении концентрации феррооксидов в МК НАр/FeOxid, как видно на рис. 2, интенсивности линии зеемановских секстиплетов, по сравнению с интенсивностями линий в области нуля скоростей, повышаются и становятся лучше разрешимыми. С повышением температуры отжига также существенно меняется форма линии в области нуля скоростей. Так, интенсивность линий дублета, обозначенного цифрой 7, существенно понижается как при повышении температуры отжига МК НАр/FeOxid (рис. 1), так и при понижении количества феррооксидов в композите. Это указывает на увеличение количества парамагнитной фазы маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и акаганита ($\beta\text{-FeOOH}$) в МК при повышении концентрации феррооксидов. Повышение температуры отжига МК приводит к преобразованию парамагнитной фазы маггемита в магнитоупорядоченную фазу феррооксидов.

Таким образом, оксид железа в синтезированных МК состоит из фаз, принадлежащих феррооксидам: $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\beta\text{-FeOOH}$. Следует отметить, что результаты фазового анализа на основании данных мессбауэровской спектроскопии не согласуются с данными, полученными на основании рентгенограмм синтезированных МК НАр/FeOxid [26,27].

Оксиды железа это Fe_3O_4 и Fe_2O_3 , существующие в четырех различных кристаллических структурах: γ -, ε -, β -, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [24,32,35]. Фазы Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ хорошо изучены и широко применяются в промышленности [3,36,37]. Оксид $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в чистом виде редко встречается в природе. Уникальность фазы $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в очень большой величине коэрцитивного поля [13–16], что привлекает большое внимание из-за возможностей разнообразных применений этого соединения. С кристаллографической точки зрения $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имеет орторомбическую кристаллическую структуру с пространственной группой $Pna21$ и проявляет ферримагнитную особенность ниже $T_C \approx 495$ К [18]. Кристаллическая структура $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ содержит четыре кристаллографически неэквивалентных положения ионов железа, из которых три разных октаэдрических (обозначаемых как А-, В- и С-подрешетки) и одно тетраэдрическое (D-подрешетка). МС-фазы $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при комнатной температуре состоит из четырех зеемановских секстиплетов [19,37–39]. Спектральные линии, принадлежащие ионам Fe, занимающим тетраэдрические и октаэдрические подрешетки при 300 К на МС $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ четко различаются, главным образом из-за существенно меньшей величины эффективного магнитного поля на ионах железа в тетраэдрических

положениях [19,37,38]. Относительные интенсивности линий в отдельном секстиплете составляют приблизительно 3:2:1:1:1:2:3, что соответствует результатам для порошкообразных образцов со случайным распределением ориентации магнитных моментов, поскольку все возможные ориентации моментов равновероятны, в пределах всего 4π телесного угла.

Значения изомерных сдвигов (IS) (табл. 1 и 2) для всех четырех секстиплетов в МС $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ находятся в диапазоне, соответствующем ионам Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии. Меньшее значение IS для секстета D-подрешетки, по сравнению со значениями IS для других трех компонентов с магнитным расщеплением линий, указывает на тетраэдрическую координацию атомов Fe в структуре $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Разница между значениями IS для октаэдрических и тетраэдрических ионов Fe в $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ составляет ~ 0.12 mm/s, что полностью согласуется с полученной разницей между величинами IS для тетраэдрических и октаэдрических ионов железа в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (см. например [38]). Незначительность величины квадрупольных расщеплений (QS) для А и В ионов железа в $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ подразумевает небольшое искажение окружения атомов Fe, расположенных в октаэдрических А- и В-положениях, тогда как существенно меньшее значение QS для секстиплета С-подрешетки предполагает высокосимметричное и неискаженное окружение атомов Fe, расположенных в октаэдрических С-положениях $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Основываясь на значении QS для секстиплета D-подрешетки, тетраэдрические D-узлы $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ также имеют определенную степень искажения; однако оно не столь выраженное, как для октаэдрических А- и В-положений $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (см. табл. 1 и 2). Поскольку сферически-симметричное распределение электронного заряда для ионов Fe^{3+} приводит к нулевым орбитальным и дипольным вкладам магнитных сверхтонких полей, то определяемое только отрицательным выражением Ферми общее эффективное магнитное поле, является противоположно ориентированным по отношению к магнитному моменту иона Fe^{3+} . В этом случае сверхтонкое магнитное поле иона Fe^{3+} в определенной позиции прямо пропорционально намагниченности подрешетки, к которой принадлежит этот ион Fe^{3+} . Значения сверхтонких магнитных полей, соответствующих отдельным спектральным компонентам $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, таким образом, отражают намагниченности конкретных подрешеток при данной температуре.

Для объяснения некоторых различий полученных модельных спектров от наблюдаемых МС отдельных феррооксидов необходимо рассмотреть возможность замещения в феррооксидах ионов железа ионами Ca^{2+} из НАр. Меньшее значение намагниченности МК НАр/FeOxid, чем в со-осаженных образцах оксидов железа также указывает, что в процессе пиролиза происходит реакция и ионы Ca занимают позиции в структуре феррооксидов [26]. Для рассмотрения диффузии ионов Ca в кристаллическую структуру шпинели, был рассчитан параметр решетки кристаллитов (FeOxid) оксидов железа в МК НАр/FeOxid и он составил 0.8374 nm.

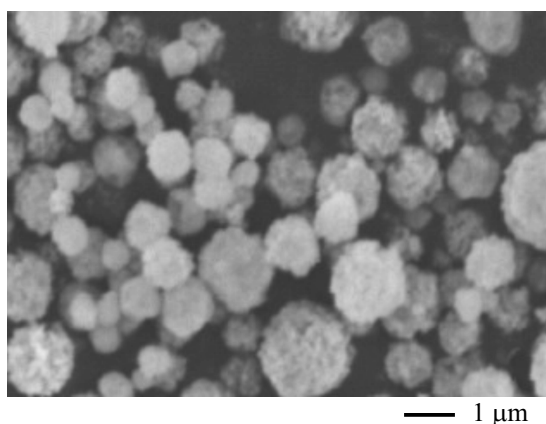


Рис. 3. Фотография композитных магнитных частиц ГАП-феррооксиды, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Эта величина несколько больше, чем параметр решетки свободных частиц оксидов железа, как например, в случае γ - Fe_2O_3 параметр решетки равен 0.8352 nm, что указывает на диффузию ионов Ca в структуру γ - Fe_2O_3 , поскольку ионный радиус Ca^{2+} , составляющий 0.100 nm (в шестикратной координации) превышает радиус иона. Отсюда следует, что величина намагниченности ферритовой компоненты в МК НАр/FeOxid меньше, чем у образца, полученного методом со-осаждения, поскольку магнитные ионы Fe^{2+} в МК НАр/FeOxid замещаются немагнитными Ca^{2+} . Понижение намагниченности при замещении ионов Fe ионами Ca сообщалось в [8–12]. Небольшие изменения структуры магнетита и гексагонального феррита было обнаружено при синтезе в композитах НАр/ Fe_3O_4 [7] и НАр/гексаферрит Ва–М [8–10]. Возможно, в МК НАр/FeOxid формируется промежуточный слой между НАр и частицами феррооксида, как это наблюдалось в случае композитов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ [39,40], однако, сложность мессбауэровских спектров МК НАр/FeOxid не позволяет выделить линии, принадлежащие такому промежуточному слою.

На рис. 3 показаны полученные с помощью СЭМ-фотографии МК НАр–FeOxids. Как видно на рис. 3, композитные частицы имеют шарообразную форму с небольшой ямочкой, что характерно для частиц, синтезированных методом пиролиза ультразвуковой аэрозоли. В случае водного раствора, углубления на частицах формируются осаждением на поверхности из-за высокой скорости сушки аэрозоля [26]. Можно предположить, что углубления на МК, это не покрытая поверхность частицы или слабая агломерация зерен. Как видно на рис. 3, размер МК меняется от 500 до 1000 nm, а средний диаметр составляет 740 nm. Это согласуется с данными, полученными с помощью мессбауэровской спектроскопии, поскольку на мессбауэровских спектрах наблюдаются зеемановские секстиплеты.

При наложении внешнего переменного магнитного поля частотой 370 kHz и напряженностью 1.77 kA/m на

порошковый образец МК весом 3.4 g (при весе ферритовой компоненты 1.0 g) температура образца повышается на 9°C за 20 min и затем стабилизируется [26].

4. Выводы и перспективы

Исследованы синтезированные методом пиролиза ультразвуковой аэрозоли магнитные композитные частицы гидроксиапатит/феррооксиды (НАр–FeOxids) сферической формы. Установлено, что композит состоит из магнитных частиц феррооксидов, внедренных в структуру гидроксиапатита. Мессбауэровские исследования показали, что оксид железа в синтезированных композитах состоит из фаз, принадлежащих феррооксидам: γ - Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , ε - Fe_2O_3 и β - FeOOH , причем фаза ε - Fe_2O_3 составляет около 40%. Синтезированные композитные частицы НАр/FeOxids являются биологически совместимыми и обладают большим потенциалом для применений в качестве средств магнитной целенаправленной доставки лекарственных средств и гипертермии. Для повышения концентрации в МК НАр/FeOxid фазы ε - Fe_2O_3 , обладающей уникальными свойствами, необходимы дальнейшие исследования с целью поисков оптимальных условий синтеза в композите однофазного ε - Fe_2O_3 с требуемыми размерами и формой и термическим стабилизировать его. Все это позволит создать новый высокоэффективный материал для разнообразных практических применений, в том числе и биомедицинских.

Список литературы

- [1] K. Hayashi, Y. Sato, W. Sakamoto, T. Yogo. ACS Biomat. Sci. Eng. **3**, 95 (2017).
- [2] Z. Ling-Yun, L. Jia-Yi, O. Wei-Wei, L. Dan-Ye, L. Li, L. Li-Ya, T. Jin-Tian. Chin. Phys. B **22**, 108104 (2013).
- [3] Magnetic Nanoparticles for Magnetic Hyperthermia and Controlled Drug Delivery. P. Guardia, A. Riedinger, H. Kakerwe, F. Gazeau, T. Pellegrino. Pt 6 in Bio- and Bioinspired Nanomaterials / Eds. D. Ruiz-Molina, F. Novio, C. Roscini. Wiley-VCH Verlag GmbH&Co (2015). 460 p.
- [4] K. Chatterjee, S. Sarkar, K.J. Rao, S. Paria. Adv. Colloid Interface Sci. **209**, 8 (2014).
- [5] M. Kawashita, M. Tanaka, T. Kokubo, Y. Inoue, T. Yao, S. Hamada, T. Shinjo. Biomater. **26**, 2231 (2005).
- [6] D.-L. Zhao, X.-W. Zeng, Q.-S. Xia, J.-T. Tang, J. Alloy. Compd. **469**, 215 (2009).
- [7] Н.В. Ткаченко, А.С. Камзин. ФТТ **58**, 4, 740 (2016).
- [8] Н.В. Ткаченко, Л.П. Ольховик, А.С. Камзин. ФТТ **53**, 8, 1512 (2011).
- [9] M.V. Tkachenko, L.P. Ol'khovik, A.S. Kamzin, S. Keshri. Письма в ЖТФ **40**, 1, 9 (2014).
- [10] M.V. Tkachenko, A.S. Kamzin, L.P. Ol'khovik, T.M. Tkachenko, S. Keshri. Solid State Phenomena **215**, 480 (2014).
- [11] K. Kelm, W. Mader. Z. Anorg. Allg. Chem. **631**, 2383 (2005).
- [12] А. Ланчок, М. Миглиерини, Я. Когоут. ФММ **109**, 562 (2010).
- [13] M. Kurmoo, J.L. Rehspringer, A. Hutlova, C. Orle'ans, S. Vilminot, C. Estournes, D. Niznansky. Chem. Mater. **17**, 1106 (2005).
- [14] S. Sakurai, J. Jin, K. Hashimoto, S. Ohkoshi. J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 1946 (2005).

- [15] S. Ohkoshi, S. Sakurai, J. Jin, K.J. Hashimoto. *J. Appl. Phys.* **97**, 10K312 (2005).
- [16] M. Gich, C. Frontera, A. Roig, E. Taboada, E. Molins, H.R. Rechenberg, J.D. Ardisson, W.A.A. Macedo, C. Ritter, V. Hardy, J. Sort, V. Skumryev, J. Nogue's. *Chem. Mater.* **18**, 3889 (2006).
- [17] S.S. Yakushkin, D.A. Balaev, A.A. Dubrovskiy, S.V. Semenov, K. A. Shaikhutdinov, M.A. Kazakova, G.A. Bukhtiyarova, O.N. Martyanov, O.A. Bayukov. *J. Supercond. Nov. Magn.* **31**, 1209 (2018).
- [18] J. Tucek, R. Zboril, A. Namai, S.I. Ohkoshi. *Chem. Mater.* **22**, 6483 (2010).
- [19] H.L. Liu, C.H. Sonn, J.H. Wu, K.-M. Lee, Y.K. Kim. *Biomaterials* **29**, 4003 (2008).
- [20] A. Nadara, A. Mohan Banerjeea, M.R. Paia, S.S. Meena, R.V. Pai, R. Tewarid, S.M. Yusufb, A.K. Tripathia, S.R. Bhadraradwaj. *Appl. Catalysis B* **217**, 154 (2017).
- [21] M.M.A. Nikje, M. Vakili. *Current Pharmaceutical Design* **21**, 5312 (2015).
- [22] Н.В. Ткаченко, А.С. Камзин. *ФТТ* **57**, 2, 388 (2015).
- [23] Н.В. Ткаченко, А.С. Камзин. *ФТТ* **58**, 8, 1502 (2016).
- [24] B. Govindan, B.S. Latha, P. Nagamony, F. Ahmed, M.A. Saifi, A.H. Harrath, S. Alwasel, L. Mansour, E.H. Alsharaeh. *Nanomaterials* **7**, 138 (2017).
- [25] F. Foroughi, S.A. Hassanzadeh-Tabrizi, J. Amighian. *J. Magn. Magn. Mater.* **382**, 182 (2015).
- [26] A. Inukai, N. Sakamoto, H. Aono, O. Sakurai, K. Shinozaki, H. Suzuki, N. Wakiya. *J. Magn. Magn. Mater.* **323**, 965 (2011).
- [27] N. Wakiya, M. Yamasaki, T. Adachi, A. Inukai, N. Sakamoto, D. Fu, O. Sakurai, K. Shinozaki, H. Suzuki. *Mater. Sci. Eng. B* **173**, 195 (2010).
- [28] H. Das, N. Debnath, A. Toda, T. Kawaguchi, N. Sakamoto, H. Aono, K. Shinozaki, H. Suzuki, N. Wakiya. *Adv. Powd. Tech.* **28**, 1696 (2017).
- [29] N.N. Greenwood, T.C. Gibb. *Mossbauer Spectroscopy*. Chapman and Hall, Ltd., London (1971).
- [30] E. Murad. *Phys. Chem. Miner.* **23**, 248 (1996).
- [31] В.Г. Семенов. Программа обработки мессбауэровских спектров МОСФИТ (частное сообщение).
- [32] J. Drbohlavova, R. Hrdy, V. Adam, R. Kizek, O. Schneeweiss, J. Hubalek. *Sensors* **9**, 2352 (2009).
- [33] A.A. Dubrovskiy, D.A. Balaev, K.A. Shaykhutdinov, O.A. Bayukov, O.N. Pletnev, S.S. Yakushkin, G.A. Bukhtiyarova, O.N. Martyanov. *J. Appl. Phys.* **118**, 213901 (2015).
- [34] O. Malina, J. Kaslik, J. Tucek, J. Cuda, I. Medrik, R. Zboril. *AIP Conf. Proc.* **1622**, 89 (2014).
- [35] R.M. Cornell, U. Schwertmann. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. Wiley-VCH: Weinheim, Germany (2003).
- [36] H. Zeng, J. Li, J.P. Liu, Z.L. Wang, S. Sun. *Nature* **420**, 395 (2002).
- [37] J.H. Lee, Y.M. Huh, Y.W. Jun, J.W. Seo, J.T. Jang, H.T. Song, S. Kim, E.J. Cho, H.G. Yoon, J.S. Suh, J. Cheon. *Nature Med.* **13**, 95 (2007).
- [38] J. Tucek, R. Zboril, D. Petridis. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **6**, 926 (2006).
- [39] P. Lampen-Kelley, A.S. Kamzin, K.E. Romachevsky, D.T.M. Hue, H.D. Chinh, H. Srikanth, M.H. Phan. *J. All Comp.* **636**, 323 (2015).
- [40] А.С. Камзин, P. Lampen-Kelley, M.H. Phan. *ФТТ* **58**, 4, 767 (2016).

Редактор Т.Н. Василевская