

УДК 539.211:544.723.23

СИНТЕЗ МАГНИТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ Gd-СОДЕРЖАЩИХ НАНОСТРУКТУР

П.П. Горбик¹, А.Л. Петрановская¹, Е.В. Пилипчук^{1*}, Н.В. Абрамов¹,
Е.И. Оранская¹, А.М. Кордубан²

¹ *Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

² *Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова Национальной академии наук Украины
бульв. Академика Вернадского, 36, Киев, 03142, Украина*

Разработаны методики синтеза магниточувствительных наноструктур на основе нанокристаллического магнетита, содержащих гадолиний. Методами ИК Фурье-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучены состав и структура полученных нанокомпозигов. Магнитные характеристики изучали с помощью вибрационного магнитометра. Установлено, что в результате синтеза на поверхности наноразмерных частиц магнетита образуется аморфная фаза гидроксида гадолиния. Показано, что после отжига образцов при 800–1000 °С происходит формирование кристаллической фазы феррита GdFeO₃.

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия активно создаются новые наноматериалы с заданными свойствами. Среди их многообразия можно выделить магнитные материалы, например, однодоменные частицы, которые нашли широкое применение в различных областях науки и техники [1–3]. Наиболее актуальными являются работы по созданию магнитоуправляемых лекарственных препаратов для диагностики и терапии онкозаболеваний. В частности, направленная доставка, фиксация и депонирование магнитным полем в области опухоли [4, 5] дают возможность значительно уменьшить общую дозу цитостатика, а использование локальной гипертермии позволяет проводить терапию без применения токсичных химических препаратов.

Значительная роль в терапии онкозаболеваний принадлежит соединениям гадолиния. Замещение железа в ферритах гадолинием, цинком, марганцем, никелем позволяет изменять температуру Кюри, скорость разогрева в переменном магнитном поле, величину насыщения удельной намагниченности [6–8]. Наличие небольших количеств гадолиния существенно увеличивает магнитную восприимчивость и диэлектрическую проницаемость феррита никеля [6]. При замещении ионов железа в наночастицах марганец-цинкового феррита

0,5 мол. % гадолиния, температура Кюри составляет 412 К, а намагниченность насыщения 29 Гс·см³/г, приемлемая для использования в гипертермии [7]. Подбирая концентрации трехвалентных ионов гадолиния, алюминия и индия, можно получить Y-Gd-Al-In-гранаты с высокой термостабильностью намагниченности [8].

Наночастицы с низким содержанием гадолиния имеют параметры, перспективные для применения в гипертермических методах терапии. Эти наночастицы можно использовать для локальной магнитной гипертермии, поскольку их скорость нагрева в магнитном поле близка к скорости нагрева магнетита. Кроме того, создание магнитных наночастиц с температурой Кюри, близкой к температуре человеческого тела, и способных нагреваться до 43–45 °С, является актуальной задачей, особенно для применения в онкологии, поскольку позволяет проводить термодеструкцию онкоклеток в патологических зонах переменным магнитным полем, не повреждая здоровые ткани.

Наличие в наночастицах ионов гадолиния и железа, позволяет использовать их для комбинированной диагностики в ЯМР-томографии.

Не менее важной областью применения соединений гадолиния является нейтронозахватная терапия (НЗТ). В НЗТ в опухоль доставляются нерадиоактивные изотопы. При взаимодействии изотопов с тепловыми нейтронами,

* контактный автор chemind@ukr.net

происходит образование γ -квантов и электронов внутренней конверсии (индуцированная радиация), которые создают цитотоксический эффект.

Гадолинию свойственно наивысшее из всех химических элементов значение сечения захвата тепловых нейтронов (табл. 1).

Табл. 1. Сечения захвата тепловых нейтронов и типы реакций нейтронного захвата для некоторых изотопов

Изотоп	Сечение захвата нейтрона (σ , барн)	Реакция захвата нейтрона
^3H	5333	n, p
^6Li	941	n, α
^{10}B	3838	n, α
^{147}Sm	40140	n, γ
^{155}Gd	60900	n, γ
^{157}Gd	255000	n, γ
^{235}U	681	n, f

Использованию гадолиния в терапевтических целях, несмотря на высокое сечение захвата нейтрона ядром ^{157}Gd , препятствовала нефротоксичность свободных, т.е. не связанных в комплексы, неорганических солей гадолиния. Новый интерес к гадолинию в нейтронзахватной терапии возник в конце 1980-х гг. в связи с введением в практику Gd-содержащих препаратов для магнитно-резонансной диагностики. Использование комплексных соединений гадолиния приводит к задержке роста опухоли в 2–3 раза. Это объясняется воздействием высокоэнергетических γ -фотонов и электронов внутренней конверсии [9, 10]. Одно из соединений гадолиния показало коэффициент распределения $Q_{\text{Gd}} = \text{Gd}_{\text{intracellular}} / \text{Gd}_{\text{extracellular}} = 20$ и способность 100%-го накопления в ядрах клеток [11]. Для успешного проведения Gd-НЗТ требуется точная доставка и удерживание достаточного количества Gd в опухолевых тканях в течение времени нейтронного облучения.

Целью настоящей работы было создание Gd-модифицированных магниточувствительных нанокомпозитов с магнитными характеристиками и содержанием нейтронзахватного агента, перспективными для применения в гипертермической и нейтронзахватной терапии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наиболее распространенный способ получения наночастиц магнетита – жидкофазный, в основу которого положен процесс осаждения солей двух- и трехвалентного железа вод-

ным раствором аммиака. Размер получаемых частиц составляет от 2 до 20 нм при среднем размере ~ 7 нм. Авторы [12] приводят данные о том, что средний размер частиц магнетита, полученных данным методом, согласно электронной микроскопии, составляет $7,5 \pm 0,5$ нм. В этой области размеров частицы магнетита при комнатной температуре находятся в суперпарамагнитном состоянии. Они характеризуются практически нулевой остаточной намагниченностью (M_r). Такая характеристика важна для медико-биологических применений, например, при направленном транспорте лекарственных препаратов по кровеносным сосудам малого диаметра, в которых крайне нежелательна агрегация частиц.

Для решения поставленной задачи использовали два подхода: замещение Fe^{3+} в магнетите на Gd^{3+} и допирование поверхности магнетита соединениями гадолиния.

Магнетит получали по методике [12] при молярном соотношении $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1:2$. Исходя из такого соотношения, трехвалентную соль железа заменяли, полностью или частично, на соль гадолиния. Готовили растворы со следующим соотношением солей:

$\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 : \text{FeSO}_4 - 2$ моль:1 моль;

$\text{FeCl}_3 : \text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 : \text{FeSO}_4 - 1$ моль: 1 моль: 1 моль.

К приготовленным растворам солей медленно, частями, при перемешивании добавляли водный раствор 10 % NH_4OH , образовывался осадок черного цвета. Осадок промывали дистиллированной водой до нейтральной среды, сушили на воздухе при комнатной температуре (так получены образцы типа 1 и 2).

Допирование поверхности магнетита ионами гадолиния осуществляли с помощью соли нитрата Gd. К раствору смеси солей двух- и трехвалентного железа (1М:2М) добавляли 1 моль раствора $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, тщательно перемешивали, нагревали до 80–90 °С и медленно осаждали раствором аммиака. Осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до pH=7. Сушили на воздухе (образец типа 3). Кроме того, синтезировали образец с удвоенным содержанием соли гадолиния (образцы 4).

Состав и структуру полученных образцов исследовали комплексом физических методов. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-УМ1 с использованием фокусирования рентгеновских лучей по

Брегго-Брентано, CoK_α -излучением анода ($\lambda = 0,179021$ нм) и Fe-фильтром в отраженных лучах.

Электронную структуру наночастиц исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) на электронном спектрометре ЭС-2402 с энергоанализатором PNOIBOS-100 SPECS ($E_{\text{MgK}_\alpha} = 1253,6$ эВ; $P = 200$ Вт; $p = 2 \cdot 10^{-7}$ Па). Спектрометр оснащен ионной пушкой IQE-11/35 и источником медленных электронов FG-15/40 для компенсации зарядов поверхности диэлектриков. Спектры Fe $2p_{3/2}$ -, Gd $4d$ - и O $1s$ -уровней были разложены на компоненты, их ширина на половине высоты ΔE составляла соответственно 2,1, 2,4 и 1,4 эВ. Разложение проводилось методом Гаусса-Ньютона. Площадь компонент определялась после вычета фона по методу Ширли [13].

ИК фурье-спектры регистрировали на спектрофотометре "Perkin Elmer" (модель 1720X) в диапазоне 400–4000 см^{-1} .

Количественный состав и соотношение Fe/Gd определяли на высокоскоростном атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой Shimadzu ICPE-9000. Образцы готовили растворением навесок синтезированных наноконпозитов в 5M HCl (0,5 мл 5M HCl + 1 мл H $_2$ O).

Магнитные характеристики наноконпозитов исследовали с помощью вибрационного магнитометра. Образцы формировали из сухого, размагниченного материала, в качестве эталонных использовали специальные никелевые образцы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структуру и фазовый состав полученных образцов исследовали с помощью рентгенофазового анализа [14, 15]. На рис. 1 приведены дифрактограммы наноконпозитов, полученных частичным или полным замещением соли FeCl $_3$ на Gd $_2$ (SO $_4$) $_3$. Полное замещение – образцы типа 1, частичное замещение – типа 2.

Как показал рентгенофазовый анализ, в результате синтеза получается вещество в аморфном состоянии. Известно [16], что оксид и гидроксид Gd в обычных условиях аморфен и кристаллизуется при $T = 900$ – 1000 °С.

После отжига образцов при $T = 1000$ °С в течение $\tau = 3$ – 4 часов образуется: образец 1 – кристаллическая фаза Gd $_2$ O $_2$ SO $_4$ (JCPDS № 29-613) и фаза в меньшем количестве GdFeO $_3$ (JCPDS № 47-67); образец 2 – основная фаза GdFeO $_3$

(JCPDS № 47-67) и примесь Gd $_2$ O $_2$ SO $_4$ (JCPDS № 29-613) (рис. 1). Исследуемые образцы содержат Gd, рефлексы Gd-содержащих фаз наблюдаются при углах от 10 до 30 °.

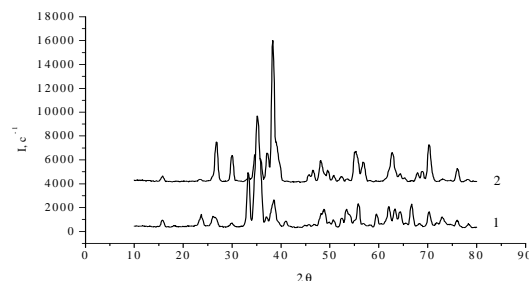


Рис. 1. Дифрактограммы наноконпозитов, полученных замещением Fe $^{3+}$ в магнетите на Gd $^{3+}$ в соотношении 2 моль Gd $^{3+}$:1 моль Fe $^{2+}$ (образец 1); замещение в соотношении 1 моль Fe $^{3+}$:1 моль Gd $^{3+}$:1 моль Fe $^{2+}$ (образец 2), отожженных при $T = 1000$ °С

Результаты исследования количественного состава и соотношения Fe/Gd в образце 2 представлены в табл. 2.

Табл. 2. Количественный состав и соотношение Fe/Gd в образце 2

Элемент	Концентрация мг/л	Длина волны	Соотношение Fe/Gd
синтез при $T = 20$ °С			
Fe	7,2	238,204	
Gd	3,4	342,247	2,12
отжиг при $T = 1000$ °С			
Fe	5,9	238,204	
Gd	2,8	342,247	2,11

В результате синтеза образцов 1 и 2, при частичном или полном замещении Fe $^{3+}$ в кристаллической решетке магнетита на Gd $^{3+}$, образуется аморфное вещество. И только после отжига при 900–1000 °С формируется кристаллическая фаза GdFeO $_3$.

Данные наноконпозиты характеризовались слабыми магнитными свойствами. Поэтому, для сохранения достаточной магниточувствительности Gd-содержащих наночастиц, было проведено допирование магнетита ионами Gd в разной концентрации (образцы типа 3 и 4), по вышеописанной методике.

При допировании магнетита ионами Gd образуется наноконпозит, содержащий аморфную фазу гидроксида Gd (рис. 2, кривая 1). После отжига при $T = 900$ – 1000 °С на дифрактограмме (рис. 2, кривая 2) наблюдаются пики при углах от 20 до 30 °, которые относятся к кристаллической фазе GdFeO $_3$ (JCPDS № 47-67). О присутствии

фазы Fe_3O_4 в образце 3 после отжига (рис. 2, кривая 2) свидетельствует наличие на дифрактограмме пиков при $2\theta = 41,4$ и $74,1^\circ$ с межплоскостным расстоянием $d = 0,252$ и $0,148$ нм соответственно. Магнитные характеристики образца 3 (без отжига), соответствуют таковым для магнетита.

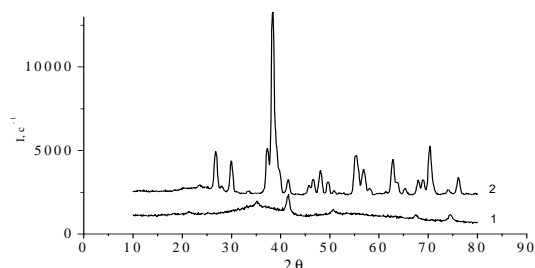


Рис. 2. Дифрактограммы магнетита, допированного Gd^{3+} : 1 – образец 3, синтезированный при $T = 20^\circ\text{C}$; 2 – образец 3, отожженный при 1000°C

Наноконпозиты (образцы типа 3 и 4) с оптимальными магнитными свойствами и различным содержанием гадолиния исследовались методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Спектры внутренних $\text{Fe}2p_{3/2}$ -, $\text{Gd}4d$ - и $\text{O}1s$ -уровней образцов высокодисперсного магнетита, допированного Gd , приведены на рис. 3 и 4.

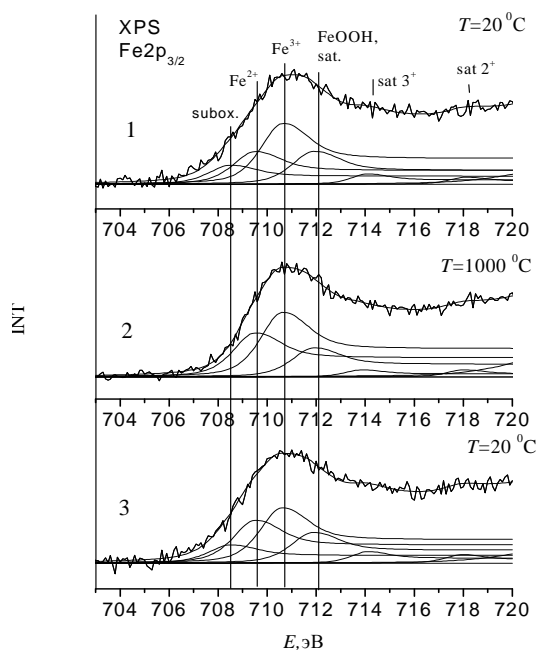
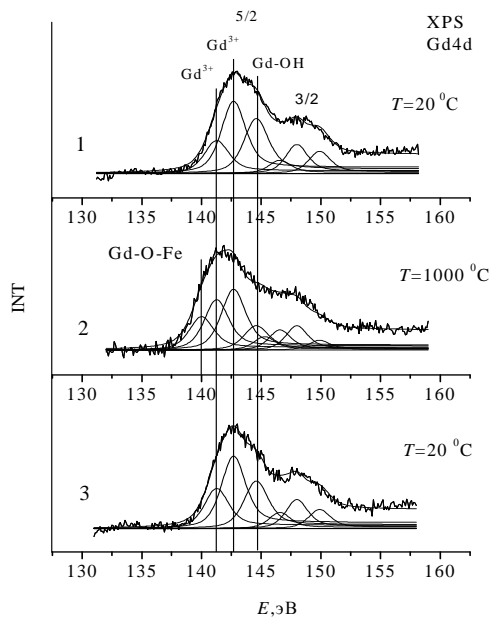
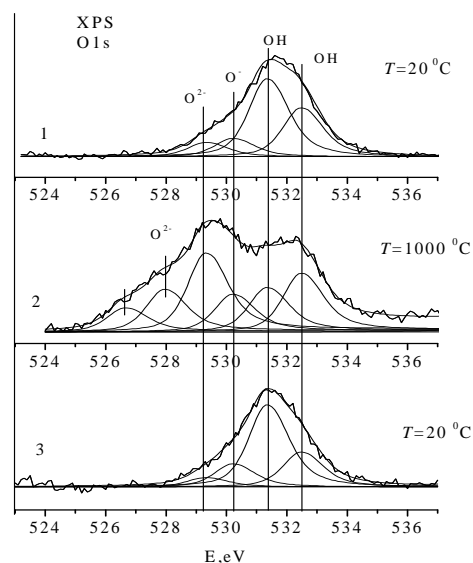


Рис. 3. $\text{Fe}2p$ -спектры образцов наноконпозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Gd}$, полученных при разных температурах (образец 3, спектры 1, 2) и удвоенном содержании Gd^{3+} (образец 4, спектр 3)



а



б

Рис. 4. Образцы наноконпозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Gd}$, полученных при разных температурах: а – $\text{Gd}4d$ -спектры; б – $\text{O}1s$ -спектры; 1, 2 – образец 3; 3 – образец 4, удвоенное содержание Gd^{3+}

На рис. 3 представлены $\text{Fe}2p_{3/2}$ -спектры трех образцов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Gd}$. Поверхность наночастиц магнетита с Gd при различных температурах (образец 3, спектры 1, 2) и удвоенным содержанием Gd (образец 4, спектр 3) соответствует фазе Fe_3O_4 , что полностью коррелирует с результатами рентгеноструктурного анализа для этих образцов (рис. 2). На это указывает присутствие на $\text{Fe}2p_{3/2}$ -спектрах сигналов от Fe^{2+} и Fe^{3+} состо-

ний (709,6 и 710,7 эВ соответственно), характерных для фазы магнетита. В спектрах 2 и 3 относительное содержание Fe^{2+} состояний возрастает по сравнению со спектром 1 (рис. 3). В области $E_{ce} = 708,5$ эВ присутствует сигнал от субоксида железа, который исчезает в спектре 2 (рис. 3) при отжиге. В области $E_{ce} = 712,1$ эВ зафиксирован сигнал, который одновременно может быть связан как с фазой $FeOОН$, так и с вкладом сателлитной структуры и пропорционален магнитным характеристикам. В области $E_{ce} = 714,3$ эВ и $E_{ce} = 718,2$ эВ присутствует вклад сателлитных линий, которые связаны с присутствием Fe^{3+} и Fe^{2+} состояний железа.

На рис. 4а представлены Gd4d-спектры образцов Fe_3O_4/Gd . На поверхности наночастиц магнетита гадолиний присутствует в трехвалентном состоянии Gd^{3+} . $E_{ce}Gd4d_{5/2} = 141,3$ и $142,7$ эВ, что соответствует Gd_2O_3 , а $E_{ce}Gd4d_{5/2} = 144,7$ эВ – $Gd(OH)_3$. В области $E_{ce}Gd4d_{5/2} = 139,9$ эВ присутствует сигнал, который можно связать с образованием связи Gd–O–Fe.

На O1s-спектрах исследуемых образцов (рис. 4б) в области энергий $E_{ce}O1s = 529,3–530,3$ эВ расположены O^{2-} состояния, которые соответствуют ионам кислорода оксидных матриц железа, причем в области энергий $E_{ce} = 530,3–532$ эВ могут быть вклады от O состояний, расположенных на дефектах поверхности магнетита. В области энергий $E_{ce} = 531,4–532,5$ эВ наблюдается сигнал от ионов кислорода ОН-групп исследуемых образцов (рис. 4б). В области энергий $E_{ce}O1s = 527,9$ и $526,6$ эВ зафиксирован сигнал от O^{2-} состояний оксидных матриц гадолиния.

Также анализировались ИК-спектры данных образцов и, для сравнения, высокодисперсного магнетита, измеренные методом ИК фурье-спектроскопии (рис. 5).

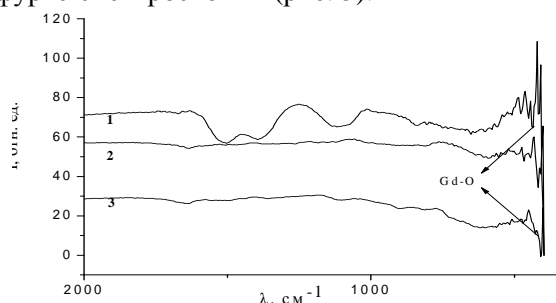


Рис. 5. ИК-спектры образцов: 1 – магнетит, допированный ионами гадолиния (образец 3), 2 – высокодисперсный магнетит, 3 – образец 3, отожженный при 1000 °С (фаза $GdFeO_3$)

Полосы поглощения (ПП) (кривые 1–3) в области $590–900$ cm^{-1} соответствуют колебаниям

Fe–O кристаллической решетки оксида и поверхностных гидроксильных групп $\alpha-FeOОН$. Для нанокompозита (кривая 1) в области 1386 и 1563 cm^{-1} проявляются валентные и деформационные колебания ОН-групп гидроксида Gd. Имеются литературные данные [16] о возможности проявления в соответствующей области асимметричных колебаний C–O (адсорбированного из воздуха CO_2). ПП (кривые 1, 3) при 559 и 461 cm^{-1} соответствуют колебаниям Gd–O.

Для всех нанокompозитов при 3450 cm^{-1} наблюдается незначительное количество молекул адсорбированной воды. Спектры нанокompозитов с удвоенным содержанием Gd (образцы типа 4) полностью аналогичны спектру с меньшим количеством Gd, образцу 3 (кривая 1).

Исследованы магнитные характеристики синтезированных Gd-содержащих образцов с помощью вибрационного магнитометра.

Как известно, магнетит относится к классу ферритов-шпинелей, которые обладают кристаллической решеткой шпинели благородной $MgAl_2O_4$ [11] с общей формулой $MeFe_2O_4$. В зависимости от того, какие ионы металлов и в каком порядке занимают тетраэдрические (А) и октаэдрические (В) узлы в кубической кристаллической решетке, различают прямые шпинели, например, $CdFe_2O_4$ (парамагнетик), $ZnFe_2O_4$ (слабый ферромагнетик) и обращенные шпинели (ферримагнетики), для которых $Me = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Pb$ [17, 18]. Температура Кюри магнетита составляет ~ 585 °С [19], при комнатной температуре он имеет структуру обращенной шпинели с кубической симметрией кристаллической решетки и металлический характер электропроводности.

С помощью вибрационного магнитометра были получены петли гистерезиса (полевые зависимости удельной намагниченности $\sigma = M/\rho$, где M и ρ – намагниченность и плотность соответственно) ансамблей частиц магнетита (рис. 6).

Монодисперсные ансамбли не взаимодействующих частиц магнетита, обладающие размером $7,5$ нм [20], 10 нм [21], 12 нм [22], 15 нм [21], 16 нм [23] имеют безгистерезисный вид кривой перемагничивания и, следовательно, нулевые значения коэрцитивной силы (H_c) и остаточной намагниченности (M_r). Частицы находятся в них в суперпарамагнитном состоянии.

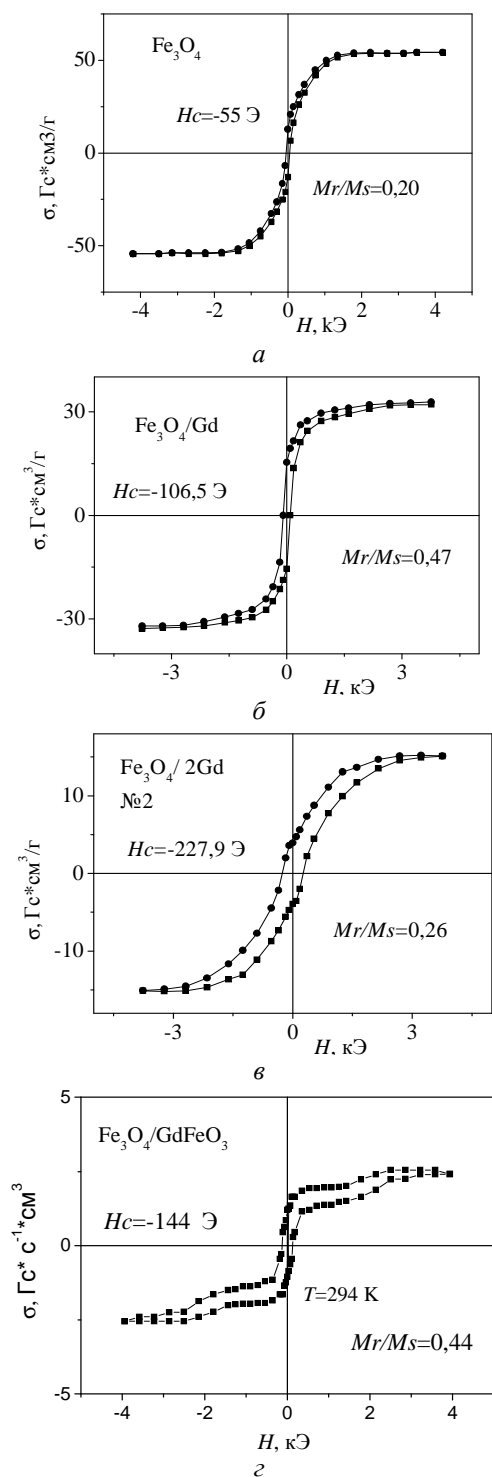


Рис. 6. Петли гистерезиса ансамблей частиц магнетита: *а* – исходного, *б* – модифицированных ионами Gd, *в* – модифицированных удвоенным количеством ионов Gd, *г* – модифицированных и отожженных (образец 2) при $T \sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$

Значение коэрцитивной силы зависит от размеров и формы частиц магнетита, а также от силы магнитного взаимодействия между ними. В большинстве случаев взаимодействие между

частицами приводит к уменьшению H_c [24]. Одним из возможных объяснений увеличения коэрцитивной силы ансамбля частиц магнетита, модифицированных удвоенным количеством ионов Gd (рис. 6в), является то, что расстояние между поверхностями частиц возросло по сравнению с исходным магнетитом и модифицированным одинарным количеством ионов Gd.

Для определения геометрических параметров частиц ансамбли моделировали сферами, состоящими из ядра магнетита диаметра d , окруженного оболочкой оксида Gd толщиной δ .

Массовую концентрацию магнетита в ансамбле ($C_{Fe_3O_4}^{масс}$) находили, как значение отношения удельной (на единицу массы) намагниченности насыщения модифицированных ($\sigma_s^{мод}$) и исходных ($\sigma_s^{Fe_3O_4}$) частиц:

$$C_{Fe_3O_4}^{масс} = \frac{\sigma_s^{мод}}{\sigma_s^{Fe_3O_4}} \quad (1)$$

Ансамбль частиц магнетита, модифицированных одинарным количеством ионов Gd, характеризуется $C_{Fe_3O_4}^{масс} = 0,60$; модифицированных удвоенным количеством ионов Gd – $C_{Fe_3O_4}^{масс} = 0,28$.

Объемную концентрацию магнетита в ансамбле ($C_{Fe_3O_4}^{об}$) вычисляли по формуле

$$C_{Fe_3O_4}^{об} = \left[1 + \left(\frac{\rho_{Fe_3O_4}}{\rho_{Gd(OH)_3}} \right) \left(\frac{1}{C_{Fe_3O_4}^{масс} - 1} \right) \right]^{-1}, \quad (2)$$

где $\rho_{Gd(OH)_3}$ – плотность аморфной фазы Gd(OH)₃ на поверхности частицы магнетита.

Плотность магнетита относится к плотности Gd(OH)₃ как ~2:1. Тогда $C_{Fe_3O_4}^{об}$ в ансамбле частиц магнетита, модифицированных одинарным количеством ионов Gd (рис. 6б) равна ~0,43, а $C_{Fe_3O_4}^{об}$ в ансамбле частиц магнетита, модифицированных удвоенным количеством ионов Gd (рис. 6в) – ~0,16.

Толщину слоя Gd(OH)₃ на ядре магнетита находили по формуле

$$\delta = \frac{d}{2} \left[\frac{1}{\sqrt[3]{C_{Fe_3O_4}^{об}}} - 1 \right]. \quad (3)$$

Для определения значения d было статистически обработано ТЭМ (Transmission Electron Microscope JEOL 2010) изображение ансамбля частиц магнетита [25] на массиве из 183 частиц. Показано, что частицы в ансамбле исходного

магнетита распределены по диаметру логарифмически нормально с плотностью вероятности

$$f(d) = \frac{0,91}{d} e^{-\frac{[\ln d - 2,16]^2}{0,38}}. \quad (4)$$

Средний объем частиц в исследованном ансамбле равен объему частицы диаметром ~11,9 нм. Полагаем, что толщина слоя Gd(OH)₃ одинакова на всех частицах ансамбля. Тогда из соотношения (3) получим толщину слоя Gd(OH)₃ на частицах магнетита модифицированных ионами Gd в ансамбле (рис. 6 б), равную ~1,9 нм, а на частицах магнетита, модифицированных удвоенным количеством ионов Gd (рис. 6 в) – ~5,0 нм.

Согласно данным полевых зависимостей, $C_{Fe_3O_4}^{max}$ в образце, отожженном при $T \sim 1000$ °С (рис. 6 з), составляет ~4–5 %, что совпадает с данными РФА и РФС. Магнитные свойства полученных наноконкомпозитов и содержание в них Gd свидетельствуют о перспективности применения исследованных материалов в гипертермических [26] и нейтронозахватных [27] методах терапии онкозаболеваний.

ВЫВОДЫ

Синтезированы и исследованы Gd-содержащие наноконкомпозиты магнетит/оксид Gd со структурой ядро/оболочка. Показано, что при полном или частичном замещении Fe³⁺ на Gd³⁺ в кристаллической решетке магнетита образуется аморфная структура, которая при отжиге $T \sim 900$ – 1000 °С кристаллизуется в фазу GdFeO₃ со слабыми магнитными свойствами.

При допировании магнетита ионами Gd, на поверхности наноразмерных частиц магнетита образуется аморфная фаза гидроксида Gd, которая после термической обработки превращается в фазу GdFeO₃. Средний размер частиц наноконкомпозита 11,9 нм. Толщина оболочки Gd(OH)₃ на частице Fe₃O₄ составляет ~1,9 нм, а на частице с удвоенным содержанием Gd – ~5,0 нм. Магнитные характеристики синтезированных наноконкомпозитов коррелируют с соответствующими данными магнетита.

Работа выполнена в рамках программы "Создание радиационно-облучающей установки и новейших магниточувствительных наноконкомпозитов для нейтронозахватной терапии и медицинской диагностики" (№ К-9-82).

ЛИТЕРАТУРА

1. Roco M.C., Williams R.S., Alivisatos P. Nanotechnology Research Directions. Vision for Nanotechnology R&D in the Next Decade. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2002. – 171 p.

2. Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур / под ред. А.П. Шпака, П.П. Горбика. – Киев: Наук. думка, 2007. – 428 с.
3. Gorbik P.P., Dubrovin L.V., Petranovska A.L. et al. Chemical construction of polyfunctional nanocomposites and nanorobots for medicobiological applications // Nanomaterials and Supramolecular Structures. Physics, Chemistry, and Applications. – Netherlands: Springer, 2009. – P. 63–78.
4. Shen H., Xu J., Wu A. Preparation and characterization of perovskite REFeO₃ nanocrystalline powders // J. Rare Earths. – 2010. – V. 28, N 3. – P. 416–419.
5. Kamala Bharathi K., Arout Chelvane J., Markandeyulu G. Magnetoelectric properties of Gd and Nd-doped nickel ferrite // J. Magn. Mater. – 2009. – V. 321, N 22. – P. 3677–3680.
6. Hayek S.S., Sharma R., Kwon R. et al. Temperature and magnetic resonance characteristics of zinc, manganese, gadolinium, gold, iron magnetic nanoparticles and cytokine synergy in hyperthermia // Biomed. Sci. Eng. – 2008. – V. 1, N 3. – P. 182–189.
7. Харинская М. Микроволновые ферритовые материалы // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. – 2000. – № 1. – С. 24–27.
8. Stalpers L., Kuipers S., Vroegindewey C. et al. Towards gadolinium neutron capture therapy // Neutron Capture Therapy for Cancer: Proc. 9th Intern. Symp. (2–6 Oct. 2000, Osaka, Japan) – P. 227.
9. Watanabe T., Ichikawa H., Fukumori Y. Tumor accumulation of gadolinium in lipid nanoparticles intravenously injected for neutron-capture therapy of cancer // Eur. J. Pharm. Biopharm. – 2002. – V. 54, N 2. – P. 119–124.
10. Smith D.R., Chandra S., Barth R.F. et al. Quantitative imaging and microlocalization of boron-10 in brain tumors and infiltrating tumor cells by SIMS ion microscopy: relevance to neutron capture therapy // Cancer Res. – 2001. – V. 61, N 22. – P. 8179–8187.
11. Криччик Г.С. Физика магнитных явлений. – Москва: Изд. МГУ, 1985. – 336 с.
12. Николаев В.И., Шитилин А.М., Захарова И.Н. Об оценке размеров наночастиц с помощью эффекта Мессбауэра // Физика твердого тела. – 2001. – Т. 43, № 8. – С. 1455–1457.
13. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. – Москва: Химия, 1984. – 398 с.
14. Оранская Е.И., Горников Ю.И., Фесенко Т.В. Автоматизированная методика определения средних размеров кристаллитов поликристаллических твердых тел // Заводская лаборатория. – 1994. – Т. 60, № 1. – С. 28–30.

- Scherrer P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen // *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys.* – 1918. – В. 26. – С. 98–100.
- Guo H., Yang X., Xiao T. et al. Structure and optical properties of sol-gel derived Gd_2O_3 waveguide films // *Appl. Surf. Sci.* – 2004. – V. 230, N 1–4. – P. 215–221.
- Дорфман Я.Г. Магнитные свойства и строение вещества. – Москва: ГИТТЛ, 1955. – 376 с.
- Таблицы физических величин / под ред. И.К. Кикоина. – Москва: Атомиздат, 1976. – 1006 с.
- Tarnawski Z., Wiecheć A., Madej M. et al. Studies of the verwey transition in magnetite // *Acta Phys. Pol. A.* – 2004. – V. 106, N 5. – P. 771–775.
- Yang H., Ogawa T., Hasegawa D., Takahashi M. Synthesis and magnetic properties of monodisperse magnetite nanocubes // *J. Appl. Phys.* – 2008. – V. 103. – P. (07D526)1–3.
- Thach C.V., Hai N.H., Chau N. Size controlled magnetite nanoparticles and their drug loading ability // *J. Korean Phys. Soc.* – 2008. – V. 52, N 5. – P. 1332–1335.
- Daou T.J., Pourroy G., Begin-Colin S. et al. Hydrothermal synthesis of monodisperse magnetite nanoparticles // *Chem. Mater.* – 2006. – V. 18, N 18. – P. 4399–4404.
- Sun S., Zeng H., Robinson D.B. et al. Monodispersed MFe_2O_4 (M = Fe, Co, Mn) nanoparticles // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126, N 1. – P. 273–279.
- Киришвик Дж. Биогенный магнетит и магнито-рецепция. – Москва: Мир, 1990. – Т. 1. – 590 с.
- Горбик П.П., Мищенко В.Н., Троценков Ю.Н., Усов Д.Г. Магнитные свойства наночастиц Fe_3O_4 полученных методом химической конденсации и твердофазным синтезом // *Поверхность.* – 2010. – Вып. 1(16). – С. 165–176.
- Горбик П.П., Дубровин И.В., Петрановская А.Л. и др. Магнитоуправляемый транспорт лекарственных препаратов: современное состояние разработки и перспективы // *Поверхность.* – 2010. – Вып. 2(17). – С. 286–297.
- Туранская С.П., Турелик М.П., Петрановская А.Л. и др. Нанокompозиты в нейтронозахватной терапии // *Поверхность.* – 2010. – Вып. 2(17). – С. 356–375.

Поступила 06.05.2011, принята 06.06.2011

Синтез магніточутливих Gd-вмісних наноструктур

П.П. Горбик, А.Л. Петрановська, Є.В. Пилипчук, М.В. Абрамов, О.І. Оранська, О.М. Кордубан

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, chemind@ukr.net
Інститут металфізики ім. Г.В. Курдюмова Національної академії наук України
бульв. Академіка Вернадського, 36, Київ, 03142, Україна*

Розроблено методики синтезу магніточутливих наноструктур на основі нанокристалічного магнетиту, що містять гадоліній. Методами ІЧ Фур'є-спектроскопії, рентгеноструктурного аналізу і рентгенівської фотоелектронної спектроскопії вивчені склад і структура одержаних нанокompозитів. Магнітні характеристики досліджено за допомогою вібраційного магнітометра. Встановлено, що в результаті синтезу на поверхні нанорозмірних частинок магнетиту утворюється аморфна фаза гідроксиду гадолінію. Показано, що після відпалу зразків при 800–1000 °С формується кристалічна фаза фериту $GdFeO_3$.

Synthesis of magnetosensitive Gd-containing nanostructures

P.P. Gorbyk, A.L. Petranovskaya, E.V. Pilipchuk, N.V. Abramov, E.I. Oranskaya, A.M. Korduban

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, chemind@ukr.net
Kurdyumov Institute for Metal Physics of National Academy of Sciences of Ukraine
36 Academician Vernadsky Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine*

Preparation techniques have been developed of magnetic-sensitive nanostructures based on magnetite with incorporated gadolinium ions. Structure and composition of the nanocomposites have been examined by IR-spectroscopy, X-ray analysis and X-ray photoelectron spectroscopy. Magnetic characteristics have been studied with vibrating sample magnetometer. An amorphous phase of gadolinium hydroxide has been shown to be formed on surfaces of nanosized magnetite particles. When the samples are heat treated at 800–1000 °C, a crystal phase of ferrite $GdFeO_3$ is formed.