

УДК 537.63; 544.63

ДОСЛІДЖЕННЯ МАГНІТНОЇ СПРИЙНЯТЛИВОСТІ ДРІБНОДИСПЕРСНИХ ПОРОШКІВ НА ОСНОВІ Fe I Fe₃O₄.

С.В.Горобець*, О.Ю.Горобець*, О.К.Двойненко*, Ю.О.Кузнєцов*,
*Національний технічний університет України «КПІ»

Вступ. Дрібнодисперсні порошки на основі Fe, Co, Ni, їх сплавів та феритів отримують широке розповсюдження в різних галузях науки і техніки.

Найбільш вагоме застосування магнітні наночастки здобувають в біомедичній інженерії. Їх використовують в якості контрастних речовин для магнітно-резонансної томографії (МРТ), селективного гіпертермічного нагрівання певних видів клітин і молекулярних структур [1, 2], цільового транспорту ліків [3, 4], в якості сорбентів та магнітних міток для біосорбентів в магнітокерованій сепарації [5] тощо.

Підвищений інтерес до магнітних нанооб'єктів пояснюється їх малими розмірами, які спричиняють відмінні від масивних матеріалів фізико-хімічні характеристики. Особливо помітно відмінності проявляється в магнітних властивостях.

Вивченню магнітних властивостей наноматеріалів присвячена велика кількість робіт [6-9]. Дослідження проводять різними методами, які можна розділити на дві групи - магнітні методи, де проводиться вимірювання сили, що діє на зразок в магнітному полі [7], та індукційні, що ґрунтуються на зміні електричних параметрів котушки при внесенні всередину неї досліджуваного матеріалу [8].

В даній роботі приводяться величини магнітної сприйнятливості дрібнодисперсних порошків, отримані радіотехнічним резонансним методом, що відноситься до індукційних методів вимірювання.

Теоретичне обґрунтування методу. Сутність запропонованого радіотехнічного резонансного методу полягає у знаходженні зсуву резонансної частоти LC -контур, що забезпечується зміною індуктивності при внесенні порошкового зразку в соленоїд.

Індуктивність соленоїда визначається співвідношенням:

$$L = k\mu\mu_0 N^2 \frac{S}{l} \quad (1)$$

де μ_0 – магнітна постійна, що дорівнює $4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м, μ – магнітна проникність середовища в соленоїді, N – число витків соленоїда, l – довжина соленоїда, S – площа перетину соленоїда, k – коефіцієнт, який залежить від співвідношення довжини та діаметра витка соленоїда.

Для випадку соленоїда з повітряним простором всередині $\mu = 1$. Його індуктивність складає:

$$L_0 = k\mu_0 N^2 \frac{S}{l} \quad (2)$$

При внесенні в соленоїд порошкового зразку, його індуктивність зміниться і дорівнюватиме:

$$L = k\mu\mu_0 N^2 \frac{S}{l} \quad (3)$$

Зміна індуктивності складе:

$$\Delta L = L - L_0 = k(\mu - 1)\mu_0 N^2 \frac{S}{l} = \chi\mu_0 N^2 \frac{S}{l} k \quad (4)$$

де χ – магнітна сприйнятливості порошкового зразка.

Резонансна частота LC -контур пов'язана з індуктивністю соленоїда та ємністю конденсатора співвідношенням:

$$\omega = \frac{1}{\sqrt{LC}} \text{ або } f = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \quad (5)$$

де ω – циклічна частота. Резонансна частота LC -контур:

$$\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{L_0 C}} \quad (6)$$

Резонансна частота LC -контуру з порошковим зразком:

$$\omega = \frac{1}{\sqrt{LC}} \quad (7)$$

Зсув резонансної частоти при зміні індуктивності соленоїда при внесенні порошкового зразка складає:

$$|\Delta\omega| = |\omega - \omega_0| = \frac{1}{\sqrt{C}} \left(\frac{1}{\sqrt{L_0 + \Delta L}} - \frac{1}{\sqrt{L_0}} \right) = \left| \frac{1}{\sqrt{L_0 C}} \left(\left(1 + \frac{\Delta L}{L_0} \right)^{-\frac{1}{2}} - 1 \right) \right| \quad (8)$$

При $\frac{\Delta L}{L_0} \ll 1$

$$|\Delta\omega| \approx \left| \omega_0 \left(1 - \frac{\Delta L}{2L_0} - 1 \right) \right| = \omega_0 \left| \frac{\Delta L}{2L_0} \right| = \omega_0 \frac{\chi \mu_0 N^2 \frac{S}{l} k}{2 \mu_0 N^2 \frac{S}{l} k} = \frac{\omega_0 \chi}{2} \quad (9)$$

З цього співвідношення магнітна сприйнятливості порошку:

$$\chi = \frac{2\Delta\omega}{\omega_0} \Rightarrow \chi = \frac{2\Delta f}{f_0} \quad (10)$$

Намагніченість об'єму котушки M , що створюється магнітним полем соленоїда, визначається співвідношенням:

$$M_c = \frac{m}{V_c} = \chi H_0 \quad (11)$$

де m – магнітний момент, V_c – об'єм соленоїда, H_0 – магнітне поле соленоїда.

Намагніченість порошкового зразка, внесеного в соленоїд M_p дорівнює:

$$M_p = \frac{m}{V_p} = \chi_p H_0 \quad (12)$$

де V_p – об'єм порошкового зразка, що вноситься в соленоїд, χ_p – ефективна магнітна сприйнятливості порошкового зразка в соленоїді.

З формул (11, 12) магнітний момент відповідно дорівнює:

$$m = \chi H_0 V_c, \quad m = \chi_p H_0 V_p \quad (13)$$

Прирівнюючи вирази для магнітного моменту, отримуємо:

$$\chi H_0 V_c = \chi_p H_0 V_p \quad (14)$$

Звідси:

$$\chi V_c = \chi_p V_p \quad (15)$$

$$\chi_p = \frac{\chi V_c}{V_p} = \frac{\chi V_c \rho_p}{V_p \rho_p} = \frac{\chi}{m_p} V_c \rho_p = \frac{2\Delta f}{f_0} V_c \rho_p \quad (16)$$

де ρ_p – густина порошку, m_p – маса зразка.

Таким чином, формула (16) визначає ефективну магнітну сприйнятливості χ_p порошкового зразка.

Методика проведення експерименту. На рис. 1 приводиться блок-схема експериментальної установки для радіотехнічного резонансного методу дослідження магнітної сприйнятливості порошкових зразків (а) та конструкція спеціально виготовленого безкаркасного соленоїда з контейнером для порошку (б).

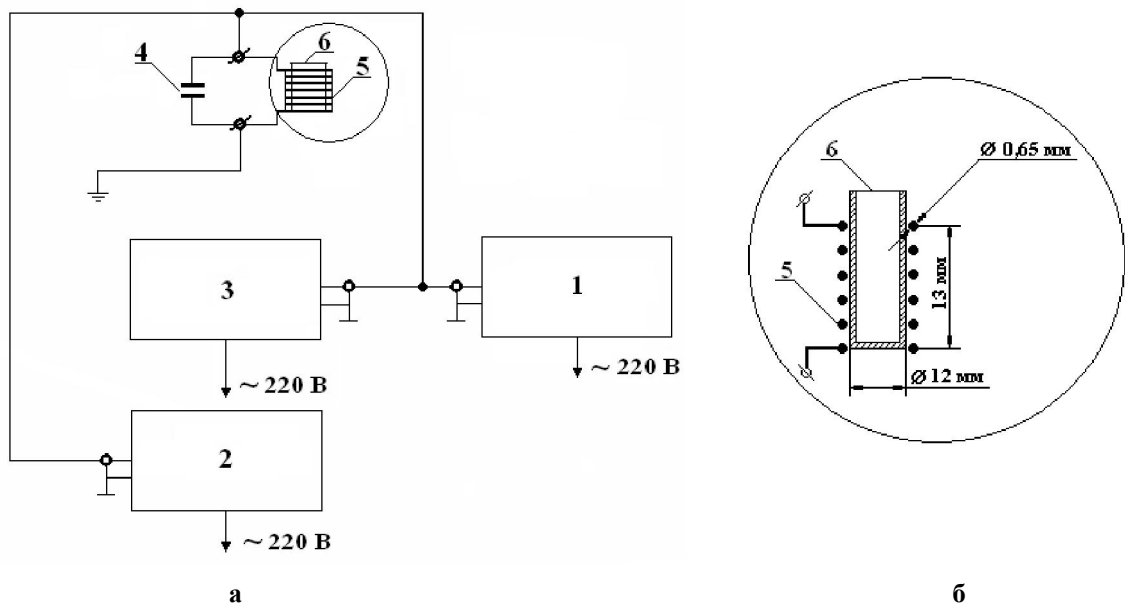


Рис. 1. Блок-схема установки (а) і конструкція соленоїду з контейнером для зразку (б)

Установка містить осцилограф С1-93 (1), електронний частотомір обчислювальний ЧЗ-64/1 (2), вимірювач добротності ВМ 560 Tesla (3) та LC -контур. LC -контур складається з конденсатора C (4) і соленоїда L (5), виготовленого з мідного проводу. Всередину соленоїду співвісно вноситься циліндричний контейнер (6) для зразку.

Сигнал від генератора вимірювача добротності (3) подають на LC -контур. За допомогою осцилографа (1) здійснюють візуальне спостереження за сигналом. Частотоміром (2) визначають величину резонансної частоти контуру.

Визначення магнітної сприйнятливості проводять на частотах 12-20 МГц з похибкою, що не перевищує 0,2 %.

Результати досліджень. Досліджують 6 зразків для біомедичного застосування, наданих Інститутом електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України. Порошки отримують методом електронно-променевого випаровування Fe і Fe₃O₄ в сольові матриці NaCl і KCl за різних температур підкладки [10].

Магнітні властивості оцінюють шляхом вимірювання резонансної частоти LC -контуру без пороху і з порошком. В таблиці приведені розраховані за формулою (16) безрозмірні і в одиницях м³/кг значення ефективної магнітної сприйнятливості порошкових зразків та величина D_{cp} середнього розміру часток порошоків.

Таблиця.

Значення ефективної магнітної сприйнятливості нанопорошків

№ зразка	Позначення	$\chi_p \cdot 10^{-6}$, м ³ /кг	χ_p	D_{cp} , нм
1	Fe-NaCl, (40-50°C)	320	1,6	12,5
2	Fe-NaCl, (65-125°C)	220	1,1	20
3	Fe-NaCl, (280-300°C)	180	0,9	40
4	Fe-NaCl, (400°C)	120	0,6	70
5	Fe ₃ O ₄ -KCl (екран)	401	2,0	
6	Fe ₃ O ₄ -KCl (підкладка)	36	0,18	

З таблиці видно, що серед зразків серії Fe в сольовій матриці NaCl найбільшу ефективну магнітну сприйнятливість має Fe-NaCl, отриманий при температурі 40-50°C, з середнім розміром часток 12,5 нм. Його величина складає 1,6. З ростом температури синтезу до 400°C та середнього розміру часток до 70 нм величина χ_p монотонно зменшується до 0,6.

У порошоків серії Fe₃O₄ в сольовій матриці KCl найбільшу магнітну сприйнятливість має зразок Fe₃O₄-KCl (екран). Крім того, його магнітні властивості найкращі серед наданих речовин – 2,0. Магнітні властивості зразка Fe₃O₄-KCl (підкладка) найслабші, значення магнітної сприйнятливості потрапляє в область похибки методу вимірювання.

В роботі [9] магнітна сприйнятливість часток Fe₃O₄ розміром 20-30 нм становить 2,9. В [8] магнітна сприйнятливість магнетитових рідин становить 4.71 і 6.36 в залежності від використаного ПАВ. Децю менші значення магнітної сприйнятливості досліджуваних порошкових зразків можна пояснити особливостями технології їх синтезу [10].

Для зразка Fe в сольовій матриці NaCl, отриманого при температурі 40-50°C, досліджують, яка кількість порошку необхідна для вимірювання магнітної сприйнятливості радіотехнічним резонансним методом. На рис. 2 наведено графік залежності величини χ_p від маси порошку.

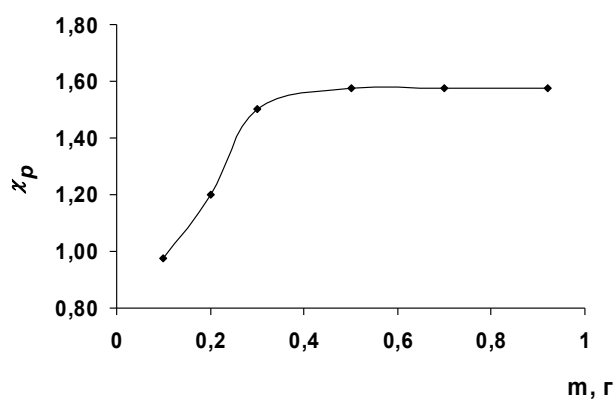


Рис. 2. Графік залежності магнітної сприйнятливості від кількості порошку

З приведенного графіку видно, що для вимірювання магнітної сприйнятливості радіотехнічним резонансним методом потрібно $\sim 4 \cdot 10^{-4}$ кг порошку.

Висновки. Запропонований в дані роботі метод дозволяє просто і доступно, без використання складного обладнання, здійснювати визначення магнітної сприйнятливості наноб'єктів.

Серед порошкових зразків, наданих Інститутом електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України, найбільшу магнітну сприйнятливість має порошок Fe₃O₄ в сольовій матриці KCl (екран). Проте порошок Fe₃O₄-KCl (підкладка) має найслабші магнітні властивості.

Серед зразків серії Fe в сольовій матриці NaCl найкращі магнітні властивості мають наночастки Fe-NaCl, отримані при температурі 40-50°C. Зі збільшенням температури синтезу та середнього розміру часток порошоків їх магнітна сприйнятливість монотонно знижується.

Значення магнітної сприйнятливості досліджуваних зразків нижчі за приведені в літературі, що можна пояснити технологією отримання порошоків.

Завдяки тому, що насичення величини χ_p в залежності від наважки порошку Fe в сольовій матриці NaCl, отриманого при температурі 40-50°C, відбувається дуже швидко, для визначення магнітної сприйнятливості достатньо невелика кількість зразка.

РЕЗЮМЕ

Определена величина магнитной восприимчивости мелкодисперсных порошков на основе Fe и Fe₃O₄. Установлено влияние температуры синтеза образцов на их магнитные характеристики. Исследования проводятся радиотехническим резонансным методом.

SUMMARY

Determined the value of the magnetic susceptibility low-disperse nanopowders which were produced of the basis of Fe i Fe₃O₄ was made. The influence of temperature of synthesis of samples on their magnetic characteristics was established. Researches were performed using the radio-technical resonance method.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Arruebo M. Magnetic nanoparticles for drug delivery / M.Arruebo, R.Fernández-Pacheco, M.Ricardo Ibarra, J.Santamaría // *Nanotoday*. – 2007. – V. 2, № 3. – P.22-32.
2. Jordan A. Magnetic fluid hyperthermia (MFH): Cancer treatment with AC magnetic field induced excitation of biocompatible superparamagnetic nanoparticles / A.Jordan, R.Scholtz, P.Wust, H.Fhling, R.Felix // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1999. – 201. – P. 413-419.
3. Laura L. Vatta, Koch Magnetic nanoparticles: Properties and potential applications / Laura L. Vatta, Ron D. Sanderson, and Klaus R. // *Pure Appl. Chem.* – 2006. – V. 78, № 9. – P.1793-1801.
4. Налескіна Л.А. Сьогодення та перспективи створення наносистем спрямованої доставки лікарських препаратів до пухлинних клітин / Л.А.Налескіна, Н.В.Бородай, В.Ф.Чехун // *Онкологія*. – 2009 – Т. 11, № 3. – С.166-173.
5. Patzak M. Development of magnetic biosorbents for metal uptake / M.Patzak, P.Dostalek, R.Fogarty, I.Safarik, J.Tobin // *Biotechnology Techniques* – 1997. – V. 11, № 7 – P. 483-487.
6. Губин С.П. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С.П.Губин, Ю.А.Кокшаров, Г.Б.Хомутов, Г.Ю.Юрков // *Успехи Химии*. – 2005. – 74 (6). – С.539-574.
7. Толочко О.В. Структура и магнитные свойства наночастиц на основе железа в оксидной оболочке / О.В.Толочко, Д.-В.Ли, Ч.-Дж.Чой, Д.Ким, Мохаммад Ариф // *Письма в ЖТФ*. – 2005. – Т. 31, вып. 18. – С. 30-36. Куникин С.А. О резонансном эффекте во вращающейся магнитной жидкости / С.А.Куникин, Д.В.Гладких, Ю.И.Диканский // *Журнал технической физики*. – 2010. – Т. 80, вып.2. – С. 41-44.
9. Amy L. Oldenburg et al. Magnetomotive contrast for *in vivo* optical coherence tomography / L. Amy // *Optics Express*. – 2005. – V. 13, №. 17 – P. 6598- 6614.
10. Курапов Ю.А. Наночастиці магнетита, отримані способом конденсації молекулярних пучків в вакуумі / Ю.А.Курапов, Г.Г.Дидикин, С.М.Романенко, С.Е.Литвин // *Електронно-лучевые процессы* – 2009. – 3. – С.26-28.

Надійшла до редакції 15.05.2010 р.