

05;14

## Влияние низкотемпературной термообработки на магнитные свойства наночастиц ферригидрита биогенного происхождения

© Д.А. Балаев<sup>1,2</sup>, А.А. Красилов<sup>2</sup>, А.А. Дубровский<sup>1</sup>,  
О.А. Баюков<sup>1</sup>, С.В. Столяр<sup>1,2</sup>, Р.С. Исхаков<sup>1</sup>,  
В.П. Ладыгина<sup>3</sup>, Р.Н. Ярославцев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск

<sup>2</sup> Сибирский федеральный университет, Красноярск

<sup>3</sup> Красноярский научный центр СО РАН, Красноярск

E-mail: dabalaev@iph.krasn.ru

Поступило в Редакцию 13 февраля 2015 г.

Представлены результаты исследования магнитных свойств суперпарамагнитных наночастиц биогенного ферригидрита, подвергнутых низкотемпературной термообработке. Обнаружено, что в результате такой термообработки возрастают температура блокировки и магнитная восприимчивость, однако при помещении уже отожженного золя в водную среду магнитные свойства образцов остаются постоянными. Характер изменения магнитных свойств исследованных образцов свидетельствует о том, что низкотемпературная термообработка позволяет целенаправленно изменять размеры наночастиц в сторону увеличения.

Среди многообразия магнитных наночастиц есть целый класс частиц биогенного происхождения, которые продуцируются в результате жизнедеятельности организмов или бактерий. Наиболее известным и изученным является ферритин [1–4], представляющий собой ферригидрит, расположенный внутри белковой оболочки. Ферригидрит обладает антиферромагнитным (AF) упорядочением, однако благодаря дефектной структуре и малому размеру частиц ферригидрита ( $\sim 5\text{--}8\text{ nm}$ ) [4,5] в них возникает нескомпенсированный магнитный момент  $\mu_{\text{inc}}$ , значение которого может достигать нескольких сотен магнетонов Бора. Последнее приводит к характерному суперпарамагнитному (SP) поведению частиц ферригидрита. Это открывает возможности практических приложений таких частиц, например, в качестве носителя

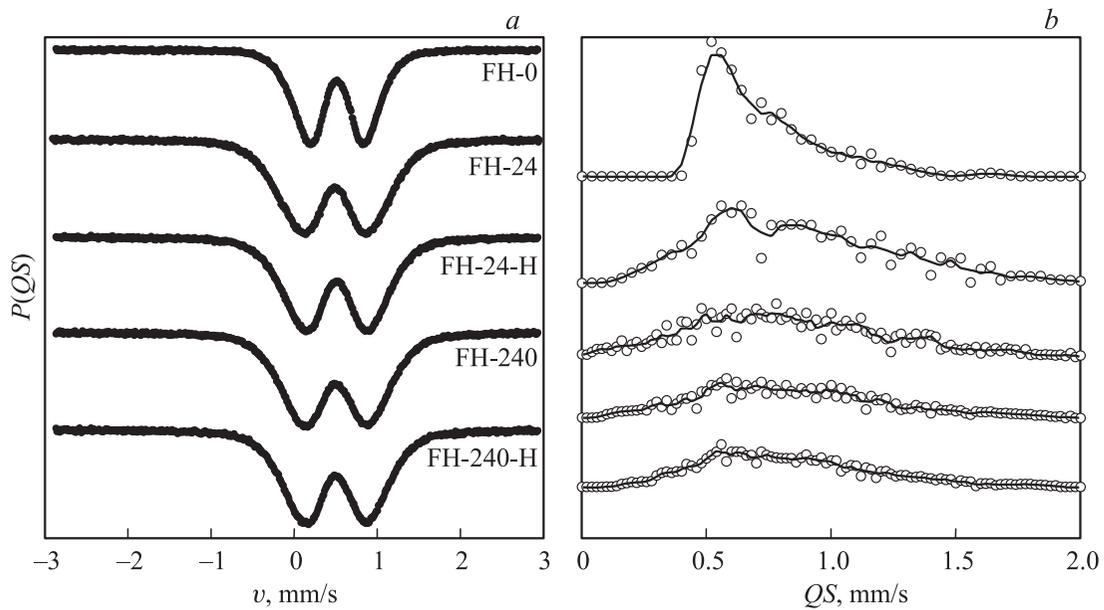
лекарственных средств в организме. Предыдущие исследования [5–7] показали, что наноразмерные частицы ферригидрита, получаемые в результате жизнедеятельности бактерий *Klebsiella oxitosa*, проявляют схожее поведение с ферритином, а именно: наличие  $\mu_{unc}$ , SP-поведение, температура блокировки  $T_B$ , гистерезисные кривые намагничивания при  $T < T_B$ . В работе [7] было обнаружено, что термообработка исходного золя частиц ферригидрита при сравнительно низкой температуре (140–1500°C) в течение 3 h приводит к двукратному увеличению  $T_B$ . На основании классического соотношения

$$kT_B = kV / \ln(\tau/\tau_0) \approx KV/25, \quad (1)$$

в котором  $K$  — константа магнитной анизотропии,  $V$  — объем частицы,  $\tau \sim 10^2$ ,  $\tau_0 \sim 10^{-9} - 10^{-10}$  s — характерные времена измерения и релаксации частицы, а также из анализа кривых намагничивания  $M(H)$  при  $T > T_B$  было установлено, что в процессе отжига происходит укрупнение частиц. Цель данной работы — изучить изменение температуры блокировки, от времени такой термообработки, проведенной до 240 h, а также выяснить возможное влияние на величину  $T_B$  гидратации образцов, уже прошедших отжиг.

Процедура приготовления наночастиц в виде золя описана в предыдущих работах [8,9]. Образцы дополнительно проходили термообработку в воздушной атмосфере при температуре 150°C в течение различного времени, при этом обнаружено, что золь теряет в массе до 25% (отжиг при 240 h), что авторы связывают с потерей воды (в номинальной формуле ферригидрита  $Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$  содержание воды может меняться). Далее образцы обозначены как FH-X, где X — суммарное количество часов отжига. После отжига часть образцов в течении 3 суток выдерживалась в насыщенных парах воды при комнатной температуре (после этого масса образца увеличивается на  $\sim 15-20\%$ ), эти образцы обозначены как FH-X-H.

Мессбауэровские спектры образцов измерены на спектрометре MS-1104Em с источником  $^{57}Co(Cr)$  при комнатной температуре. Магнитные свойства измерены на вибрационном магнетометре. Температурные зависимости магнитного момента  $M(T)$  измерены в режимах охлаждения без поля (ZFC) и во внешнем поле (FC). Данные по температурному поведению  $M(T)$  во внешнем поле  $H = 1$  kOe пересчитаны в магнитную восприимчивость  $\chi(T) = M(T)/H$ .

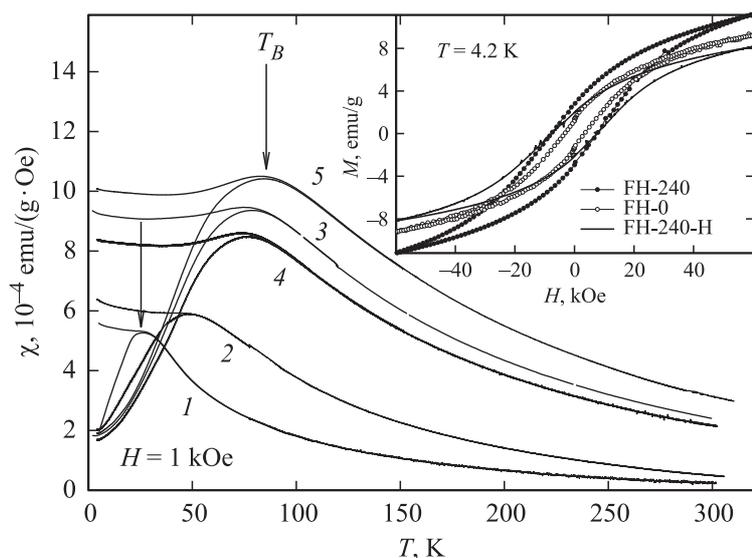


**Рис. 1.** Мессбауэровские спектры (а) при комнатной температуре и распределение квадрупольных расщеплений  $QS$  (б).

Мессбауэровские спектры представляют собой уширенные квадрупольные дублеты (рис 1, *a*), химические изомерные сдвиги которых соответствуют катионам  $\text{Fe}^{3+}$ . Анализ распределения вероятности квадрупольных расщеплений (рис. 1, *b*, таблица) свидетельствует о наличии в образцах ряда неэквивалентных позиций железа. В исходном образце (FH-0) идентифицируются три позиции железа [10], две из которых, Fe1 и Fe2, отнесены к областям ферригидрита с преимущественно кубической и гексагональной упаковкой лигандов соответственно, а третья позиция Fe3 — к катионам железа, располагающихся в межслойных позициях ферригидрита.

В результате 24-h отжига (FH-24) происходит изменение кристаллохимической структуры наночастиц. Заселенность позиций Fe1 возрастает за счет уменьшения числа позиций Fe2 с гексагональной упаковкой лигандов. При этом возникают новые позиции с меньшей и большей степенью искажения локального окружения (частичная аморфизация материала), что видно по уширению распределения  $P(QS)$ . Нахождение в насыщенных парах воды (образец FH-24-H) приводит к дальнейшей аморфизации материала, при которой число позиций Fe1 уменьшается. Вероятно, наноразмерность частиц ферригидрита способствует аморфизации. После длительного отжига (FH-240) заселенность основных позиций ферригидрита (Fe1, Fe2 и Fe3) возрастает, вероятно, за счет формирования крупных частиц, что видно по сужению распределения  $P(QS)$ . Нахождение в парах воды (образец FH-240-H) способствует этому процессу, но при этом увеличиваются области в основном с гексагональной упаковкой лигандов.

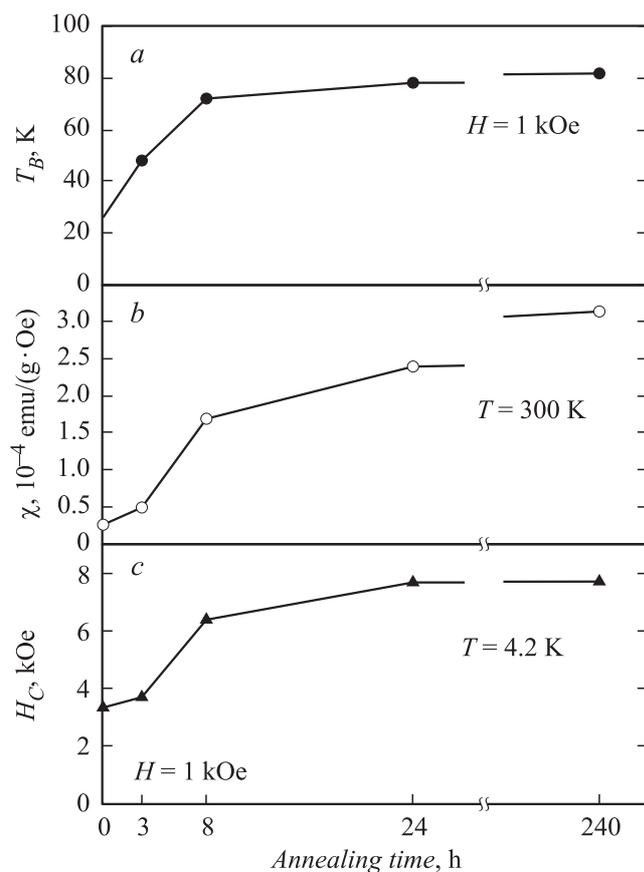
Температурные зависимости  $\chi(T)$ , измеренные в режимах ZFC и FC, приведенные на рис. 2, демонстрируют характерное SP-поведение. Имеется максимум зависимости  $\chi(T)_{ZFC}$ , в окрестности которого наблюдается расхождение с зависимостью  $\chi(T)_{FC}$ . Видно, что при отжиге в течение 240 h увеличивается температура блокировки  $T_B$  (максимум зависимости  $\chi(T)_{ZFC}$ ) от  $\approx 23$  до  $\approx 82$  K, а также величина магнитного момента при  $H = 1$  кОе. При  $T < T_B$  зависимости  $M(H)$  демонстрируют гистерезис (см. вставку рис. 2). Отожженные образцы имеют большее значение коэрцитивной силы  $H_C$ , чем исходный образец FH-0. Аналогичное поведение проявляет и магнитная восприимчивость  $\chi$  образцов: значение  $\chi(300$  K) увеличивается в результате отжига.



**Рис. 2.** Зависимости  $\chi(T)$ , измеренные в режимах FC (верхние кривые) и ZFC (нижние кривые) в поле  $H = 1$  кОе для образцов FH-0 (1), FH-3 (2), FH-24 (3), FH-24-H (4), FH-240 (5). Указаны SP-температуры блокировки. На вставке: зависимости  $M(H)$  указанных образцов при  $T = 4.2$  К.

Согласно модели Стонера–Вольфарта [11] для невзаимодействующих однодоменных частиц:  $H_C \approx (K/M_S)[1 - (T/T_B)^{1/2}]$ , где намагниченность насыщения частицы  $M_S = \mu_{unc}/V$ . Пренебрегая слабой зависимостью  $[1 - (T/T_B)^{1/2}]$ , (для  $T = 4.2$  К), получаем  $H_C \sim KV/\mu_{unc}$ . Для нескомпенсированного магнитного момента  $\mu_{unc}$  малой АФ-частицы обычно выполняется соотношение  $\mu_{unc} \sim V^n$ , где  $n$  для разных случаев может принимать значения  $2/3$  (нечетное количество плоскостей при АФ-упорядочении) либо  $1/2 \leq n \leq 1/3$  (наличие дефектов в объеме частицы или на ее поверхности) [4], причем для ферритина и ферригидрита значение  $n$  близко  $1/2$  [1,4,6,7]. Следовательно, можно приближенно считать, что  $H_C \sim KV^{1/2}$ .

Значение  $\chi$  также зависит от величины  $\mu_{unc}$ , поскольку при  $T > T_B$  кривая намагничивания определяется функцией Ланжевена, разложение



**Рис. 3.** Зависимости температуры блокировки (a), магнитной восприимчивости при 300 К (b) и коэрцитивной силы при 4.2 К (c) от времени отжига.

которой в ряд дает линейную функцию  $\chi(\mu_{unc}) \sim \mu_{unc}/kT$ , что в итоге приводит к зависимости  $\chi \sim V^{1/2}$ .

В то же время из выражения (1) следует, что  $T_B \sim V$ . Указанные соотношения не учитывают распределение частиц по размерам, возможные поверхностные эффекты, в которых константа магнитной анизотропии  $K$  также зависит от размера частицы, тем не менее

Мессбауэровские параметры исследованных образцов.  $IS$  — изомерный сдвиг,  $QS$  — квадрупольное расщепление,  $W$  — ширина линии,  $A$  — заселенность позиций железа

Sample	$IS$ ( $\pm 0.005$ mm/s)	$QS$ ( $\pm 0.01$ mm/s)	$W$ ( $\pm 0.01$ mm/s)	$A$ ( $\pm 0.03$ )	Позиция
FH-0	0.334	0.45	0.24	0.24	Fe1-кубическая
	0.334	0.69	0.28	0.41	Fe2-гексагональная
	0.320	1.00	0.40	0.35	Fe3-межблочная
FH-24	0.323	0.33	0.28	0.11	
	0.335	0.63	0.33	0.37	Fe1
	0.332	0.95	0.31	0.28	Fe2
	0.325	1.29	0.30	0.16	Fe3
FH-24-H	0.324	1.67	0.33	0.08	
	0.313	0.31	0.30	0.09	
	0.338	0.54	0.28	0.27	Fe1
	0.337	0.80	0.27	0.26	Fe2
	0.332	1.07	0.29	0.23	
FH-240	0.327	1.38	0.28	0.11	Fe3
	0.325	1.75	0.31	0.04	
	0.300	0.25	0.27	0.09	
	0.328	0.55	0.32	0.32	Fe1
	0.328	0.84	0.29	0.28	Fe2
	0.328	1.12	0.27	0.16	
FH-240-H	0.324	1.40	0.27	0.09	Fe3
	0.319	1.74	0.31	0.06	
	0.310	0.35	0.28	0.13	
	0.332	0.63	0.30	0.31	Fe1
	0.327	0.95	0.35	0.37	Fe2
	0.330	1.35	0.41	0.19	Fe3

параметры  $T_B$ ,  $H_C$  и  $\chi$  пропорциональны размеру частиц. На рис. 3 суммированы данные по изменению величин  $T_B$ ,  $H_C$  и  $\chi(T = 300$  К) в зависимости от времени отжига. Видно, что эти значения возрастают в несколько раз после отжига в течение 240 h, причем самое быстрое возрастание значений  $T_B$ ,  $H_C$  и  $\chi$  происходит при отжиге до 24 h. Следовательно, можно констатировать, что в условиях проведенной

термообработки происходит увеличение частиц в размерах, что, видимо, связано с агломерацией близко расположенных частиц.

На рис. 2 приведены также данные для образцов, находившихся в насыщенных парах воды: зависимость  $\chi(T)$  образца FH-24-H (кривая 4) и  $M(H)$  образца FH-240-H (вставка рис. 2). Эти зависимости практически совпадают с данными соответствующих отожженных образцов при умножении восприимчивости (или магнитного момента) на коэффициент, соответствующий изменению массы образца, при этом значения  $T_B$  и  $H_C$  остаются прежними. И хотя анализ мессбауэровских данных показывает некоторые изменения в локальном окружении железа, на основании магнитных данных можно заключить, что размеры частиц после выдержки образцов в насыщенных парах воды не изменяются.

Анализ результатов исследования по малоугловому рентгеновскому рассеянию образцов, аналогичных исходному FH-0, показали, что частицы имеют характерные размеры несколько nm [12], что соответствует  $\sim 2000$ – $2500$  атомам железа в частице [6]. По результатам данной работы можно заключить, что термообработка при достаточно низкой ( $150^\circ\text{C}$ ) температуре в течение 24–240 h приводит к росту среднего объема частиц в несколько раз (линейного размера в  $\sim 2$  раза). При этом увеличиваются значения  $H_C(T = 4.2\text{ K})$ ,  $T_B$  и  $\chi(T = 300\text{ K})$ . Контролируемое увеличение магнитной восприимчивости наночастиц при комнатной температуре при сохранении размеров частиц порядка 10 nm может иметь практическое значение, поскольку эта величина напрямую определяет силу, действующую на частицу, находящуюся в жидкой среде. При нахождении в водной среде интегральные магнитные свойства частиц не изменяются, частицы остаются стабильными.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства образования и науки РФ на 2014–2016 годы.

## Список литературы

- [1] *Silva N.J.O., Amaral V.S., Carlos L.D.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 184408.
- [2] *Бабанин В.Ф., Горовой Ю.М., Залуцкий А.А., Иванов П.А., Морозов А.В.* // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. В. 5. С. 78–84.
- [3] *Райхер Ю.Л., Степанов В.И.* // ЖЭТФ. 2008. Т. 134. В. 3(9). С. 514–524.
- [4] *Mørup S., Madsen D.E., Fradsen C., Bahl C.R.H., Hansen M.F.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. V. 19. P. 213202.

- [5] Райхер Ю.Л., Степанов В.И., Столяр С.В., Ладыгина В.П., Балаев Д.А., Ищенко Л.А., Балашою М. // ФТТ. 2010. Т. 52. С. 277.
- [6] Балаев Д.А., Дубровский А.А., Красиков А.А., Столяр С.В., Исаков Р.С., Ладыгина В.П., Хилажева Е.Д. // Письма ЖЭТФ. 2013. Т. 98. В. 3. С. 160.
- [7] Балаев Д.А., Красиков А.А., Дубровский А.А., Семенов С.В., Баюков О.А., Столяр С.В., Исаков Р.С., Ладыгина В.П., Ищенко Л.А. // ЖЭТФ. 2014. Т. 146. В. 3(9). С. 546–556.
- [8] Столяр С.В., Баюков О.А., Гуревич Ю.Л., Ладыгина В.П., Исаков Р.С., Пустошилов П.П. // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. С. 763.
- [9] Столяр С.В., Баюков О.А., Гуревич Ю.Л., Денисова Е.А., Исаков Р.С., Ладыгина В.П., Пузырь А.П., Пустошилов П.П., Бихетина М.А. // Неорган. материалы. 2007. Т. 41. С. 1.
- [10] Столяр С.В., Баюков О.А., Ладыгина В.П., Исаков Р.С., Ищенко Л.А., Яковчук В.Ю., Добрецов К.Г., Поздняков А.И., Пиксина О.Е. // ФТТ. 2011. Т. 53. В. 1. С. 97.
- [11] Stoner E.C., Wohlfarth E.P. // Philos. Trans. Roy. Soc. London. Ser. A. 1948. V. 240. P. 599.
- [12] Balasoiiu M., Stolyar S.V., Iskhakov R.S., Ischenko L.A., Raikher Y.L., Kuklin A.I., Orelovich O.L., Kovalev Yu.S., Kurkin T.S. // Rom. J. Phys. 2010. V. 55. N 7–8. P. 782.