

12,05

Свойства синтезированных методом пиролиза ультразвуковой аэрозоли наночастиц $MgFe_2O_4$ для биомедицинских применений

© А.С. Камзин¹, А.А. Валиуллин², В.Г. Семенов³, Harinarayan Das⁴, Naoki Wakiya⁵

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

² Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

⁴ Materials Science Division, Atomic Energy Centre, Dhaka 1000, Bangladesh

⁵ Department of Electronics and Materials Science, Shizuoka University, 3-5-1 Johoku, Naka-ku, Hamamatsu 432-8561, Japan

E-mail: Kamzin@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 10 января 2019 г.

В окончательной редакции 10 января 2019 г.

Принята к публикации 15 января 2019 г.

Представлены данные исследований структуры, фазовых состояний и магнитных свойств магнитных наночастиц (МНЧ) магниевого феррита-шпинели ($MgFe_2O_4$) синтезированных методом пиролиза ультразвуковых аэрозолей. Установлено, что первичные однофазные МНЧ со средним размером 9,6, 11,5 и 14,0 nm, синтезированные из прекурсоров концентраций: 0,06, 0,12 и 0,24 M соответственно, агрегируются в плотно агрегированные частицы сферической формы (вторичные частицы) размерами 206, 300 и 340 nm, соответственно. Первичные частицы находящиеся внутри сфер не взаимодействуют друг с другом и находятся в суперпарамагнитном состоянии. Установлено, что на поверхности частиц существует слой, магнитная структура которого отличается от структуры внутренней части МНЧ, что объясняется формированием скошенной спиновой структуры или спин-стекольным состоянием в поверхностном слое МНЧ. Наносферы $MgFe_2O_4$, полученные из прекурсора концентрации 0,06 M, наиболее перспективны в качестве эффективных источников тепла в магнитной гипертермической терапии.

DOI: 10.21883/FTT.2019.06.47696.354

1. Введение

Магнитная гипертермия — это терапевтическое лечение, при котором магнитные наночастицы (МНЧ), помещенные в область злокачественной опухоли, нагреваются при наложении внешнего переменного магнитного поля (ВПМП) до температур 42–45°C, выделяют тепло в опухолевую ткань, что приводит к термическому разрушению злокачественных клеток не затрагивая при этом здоровые клетки [1,2]. Применение МНЧ оксида железа (ОЖ) для лечения рака магнитной гипертермией (МГ) впервые продемонстрировано в 1957 году [3]. В Российском научном центре радиологии и хирургических технологий (РНЦРХТ) в начале 1990-х годов предложили использовать для локальной МГ частицы магнитотвердого высокоанизотропного гексаферрита бария, как более эффективного магнитного материала при МГ (см. [4] и ссылки там). С целью повышения биологической совместимости для МГ терапии были предложены и синтезированы композиты, состоящие из МНЧ гексаферрита $BaFe_{12}O_{19}$ внедренных в матрицу биосовместимого гидроксиапатита [5].

Возрастающий интерес исследователей к изучению возможностей эффективного применения МГ в терапии

рака можно оценить по количеству опубликованных работ по данной тематике (см. [6,7] и ссылки там). Метод МГ также был развит для других биомедицинских применений, как доставка лекарств и их освобождение за счет нагрева оболочки [8], инактивация биопленки [9] и производство интеллектуальных термочувствительных материалов [10].

В 2004 году в Charité — Медицинском университете Берлина была разработана первая клиническая система лечения с помощью магнитной гипертермии [11]. Впервые Европейское нормативное разрешение на лечение пациентов с опухолью головного мозга (глиобластомы — особенно агрессивной формы рака головного мозга) с использованием МГ [12] получила наномедицинская компания Magforce® [13]. Затем МГ для клинического лечения глиобластомы была одобрена в Европе [12], а также в США.

Можно утверждать, что МГ является эффективным методом лечения рака, поскольку применяется локально и, по сравнению с традиционными методами, приводит к меньшим побочным эффектам, что было продемонстрировано клиническими испытаниями (см., например [14] и ссылки там). Однако, несмотря на многообещающие результаты, МГ не нашла широкого применения в

клиниках потому, что необходима всесторонняя адаптация этого метода, требуются оптимизированные МНЧ для МГ лечения и нужны методики доставки МНЧ в область опухоли. На МНЧ, используемые в клинической биомедицине, накладываются особые требования, являющиеся жизненно важными. Такие МНЧ должны обладать: 1) биологической совместимостью с живым организмом; 2) МНЧ для МГ должны автоматически прекращать нагрев выше 45°C потому, что при температурах выше 45°C здоровые клетки организма погибают; 3) МНЧ должны эффективно и с высокой скоростью вырабатывать тепло при наложении внешнего переменного магнитного поля (ВПМП), причем при частотах и напряженностях прикладываемого ВПМП в пределах, допустимых для человека, поскольку превышение этих пределов может создавать вихревые токи, отрицательно влияющие на живой организм [15]. Следовательно, для МГ необходимо разработать методы синтеза МНЧ требуемой структуры, заданного размера, находящиеся в суперпарамагнитном состоянии, обладающие высокой эффективностью тепловыделения при минимальной величине, частоте и времени воздействия на них ВПМП. Такие требования делают необходимым строгий контроль свойств синтезируемых частиц, сильно зависящих от методов синтеза.

Целью данной работы было исследовать фазовое состояние, структуру и свойства магнитных наночастиц MgFe_2O_4 , синтезированных методом ПУА и определить технологию получения МНЧ MgFe_2O_4 , оптимизированных для магнитной гипертермии.

Выбор шпинели MgFe_2O_4 определился тем, что МНЧ ферритов-шпинелей MFe_2O_4 ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$ или Sr) обладают высокой химической стабильностью, низкой токсичностью и магнитной анизотропией, а также возможностями синтеза частиц заданных размеров и температур Кюри [16–19]. Все это делает МНЧ шпинели MgFe_2O_4 наиболее перспективными для использования в разнообразных технологических применениях, а также для биомедицины [20–31].

2. Методики экспериментов

Для синтеза МНЧ MgFe_2O_4 используются различные методы, как например, со-осаждения, золь-гель, механохимическая обработка, микроволновый гидротермальный метод и полимеризации (см. [23,26–30] и ссылки там). Однако, перечисленные методы сложны, длительны, полученные частицы широко распределены по размерам и стремятся к агломерации в более крупные, чем размеры сосудистых пор в злокачественных образованиях в организме человека, варьирующиеся от 380 до 780 нм [32]. Для свободного перемещения частиц по таким порам, размер МНЧ не должен превышать ~ 600 нм, чтобы не допустить блокирования капиллярного кровотока (см. например [33]).

Для синтеза МНЧ MgFe_2O_4 был использован метод пиролиза ультразвуковой аэрозоли (ПУА), поз-

воляющий понизить агломерацию частиц и создавать нанокластеры частиц сложных оксидов [28–30,34,35]. Для синтеза МНЧ использовались гексагидрат нитрата магния ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и нонагидрат нитрата железа (III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) чистотой $> 99\%$, которые смешивались в молярном соотношении 1 : 2, разбавлялись дистиллированной водой до необходимых концентраций [29]. Полученный раствор с помощью ультразвукового распылителя распылялся до образования тумана, который подавался в кварцевый реактор (кварцевую трубу), в котором поддерживалась температура 700°C [28,29]. Полученные из прекурсоров концентрации 0.06, 0.12 и 0.24 М МНЧ далее будут обозначаться как $\text{MgFe}_2\text{O}_4-0.06$ М, $\text{MgFe}_2\text{O}_4-0.12$ М и $\text{MgFe}_2\text{O}_4-0.24$ М соответственно.

Кристаллическая структура синтезированных МНЧ MgFe_2O_4 изучалась с помощью рентгеновского дифрактометра (D8 Advance, BrukerAnalytik, Germany) с излучением $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\alpha = 0.1542$ нм). при ускоряющем напряжении 40 кВ и токе 40 мА Рентгеновские дифрактограммы (РД) снимались со скоростью сканирования 0.01 s^{-1} . Для определения из полученных РД фазового состава и среднего размера кристаллитов применялось программное обеспечение TOPAS с базой данных ICSD-PDF [35]. Детальный морфологический и структурный анализ проведен с использованием просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) с электронной дифракцией выбранной области образца (СДВО).

Магнитная структура и фазовые состояния полученных МНЧ исследована с помощью мессбауэровского спектрометра с регистрацией гамма-квантов от источника $\text{Co}^{57}(\text{Rd})$ в геометрии пропускания через образец. Скоростная шкала калибровалась с использованием фольги $\alpha\text{-Fe}$ толщиной 6 мкм при комнатной температуре. Для математической обработки экспериментальных МС МНЧ MgFe_2O_4 использовалась специализированная программа [36]. Расхождение теоретических значений параметров СТВ определяются из статистических отклонений, предоставленных программой обработки [36].

3. Результаты экспериментов и обсуждение

На рис. 1 показаны рентгеновские дифрактограммы (РД) МНЧ MgFe_2O_4 , синтезированных при различных концентрациях прекурсоров (ПК). Дифракционные линии синтезированных МНЧ MgFe_2O_4 индексированы с использованием стандартной базы данных РД (ICSD № 01-071-1232) и установлено, что полученные МНЧ имеют кубическую структуру. Отсутствие дополнительных линий или линий промежуточной фазы указывает на однофазность синтезированных МНЧ. Средние размеры кристаллитов, определенные из РД с использованием программного обеспечения TOPAS, составили 9.6, 11.5 и 11.0 нм при синтезе из ПК концентрации 0.06, 0.12 и 0.24 М соответственно.

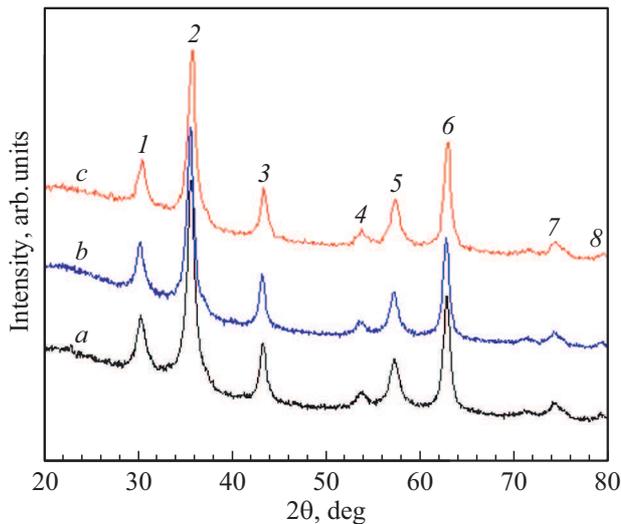


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы наносфер $MgFe_2O_4$, полученных из различных концентраций прекурсора: (a) — 0.06 М, (b) — 0.12 М, (c) — 0.24 М. Обозначения линий: 1 — (220), 2 — (311), 3 — (400), 4 — (422), 5 — (511), 6 — (440), 7 — (533), 8 — (444).

На рис. 2 представлены снимки, полученные с помощью ПЭМ электронной дифракции выбранной зоны образца МНЧ $MgFe_2O_4$ при плотности прекурсора 0.06 М. Как видно на рис. 2, *a*, поверхность вторичных МНЧ $MgFe_2O_4$ –0.06 М сферической формы гладкая, частицы плотные, обломки отсутствуют. На рис. 2, *b* четко различаются отдельные первичные (одиночные) наночастицы $MgFe_2O_4$ –0.06 М, плотно агрегированные в частицы сферической формы (вторичные частицы), поскольку такая форма уменьшает удельную площадь поверхности и понижает свободную энергию. Согласно расчетам, проведенным в [29], размеры вторичных сферических МНЧ $MgFe_2O_4$ составляют 206, 300 и 340 нм для концентраций прекурсоров 0.06, 0.12 и до 0.24 М соответственно. Следовательно, размером вторичных МНЧ

$MgFe_2O_4$ можно управлять изменением концентрации прекурсора. Однако, эти величины существенно больше значения, полученные из данных РД.

Полученная картина дифракции электронов выбранной области МНЧ $MgFe_2O_4$, представлена на рис. 2, *c*. Дифракционные кольца на рис. 2, *c* указывают на структуру шпинели. Из-за неполной кристаллизации частиц не все плоскости структуры феррита $MgFe_2O_4$ четко видны. Дополнительные дифракционные кольца или кольца другой фазы не наблюдаются.

4. Мёссбауэровские исследования МНЧ $MgFe_2O_4$

Уникальным высокочувствительным методом исследований магнитных материалов является мёссбауэровская спектроскопия [37,38]. Для мёссбауэровских измерений порошок МНЧ $MgFe_2O_4$ помещался в специальный пластиковый контейнер, из которого удален воздух и доступа атмосферы не было. Примеры полученных экспериментальных мёссбауэровских спектров (МС) исследуемых сферических МНЧ $MgFe_2O_4$ при 300 К, при 80 К и комнатной температуры во внешнем магнитном поле (МП) напряженностью 1.8 кОе представлены на рис. 3, 4 и 5 соответственно. Экспериментальные данные показаны на рисунках точками, а модельные спектры, полученные с помощью программы SpectrRelax [36] — затонированы. Хорошее соответствие использованных моделей экспериментальным спектрам МНЧ $MgFe_2O_4$ подтверждается минимальными величинами разности между модельными и экспериментальными значениями, показанными над каждым спектром, а также по величинам $\chi_2 = 1.0$ –1.2. Следует отметить, что на МС не наблюдаются линий, принадлежащих другой фазе, что согласуется с данными электронной микроскопии и рентгеновской дифракции.

Как видно на рисунках МС МНЧ $MgFe_2O_4$ имеют сложную структуру. На МС МНЧ $MgFe_2O_4$ –0.06 М и

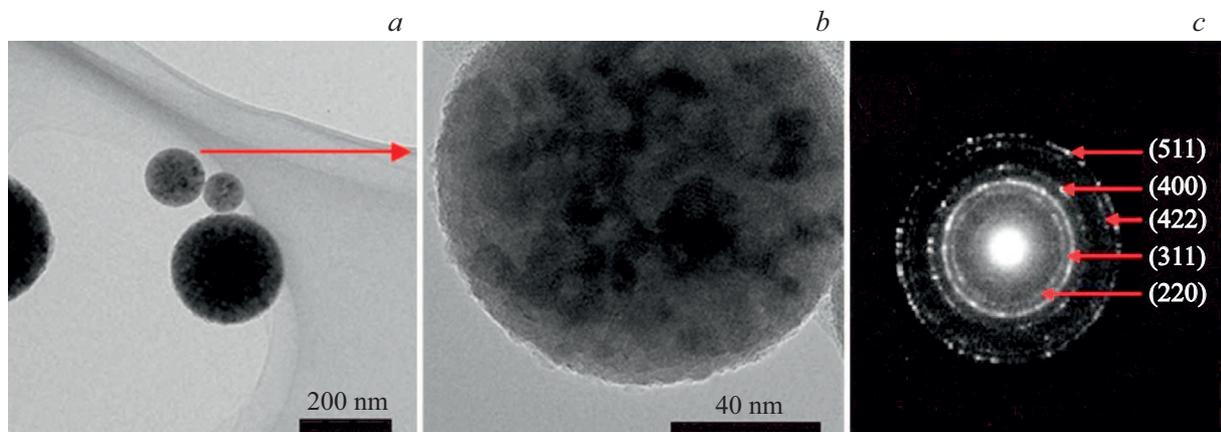


Рис. 2. Полученные с помощью электронного микроскопа на пропускание при низком (*a*) и высоком (*b*) увеличении фотографии наносфер $MgFe_2O_4$, синтезированных из прекурсора 0.06 М, и электронный дифракционный снимок выбранного участка (*c*).

Таблица 1. Параметры сверхтонких взаимодействий, рассчитанные из мёссбауэровских спектров МНЧ MgFe_2O_4 при 300 К. (Здесь M — концентрация прекурсора, Fe — типы линий ионов железа, H_{eff} — величины сверхтонкого поля, δ — изомерный химический сдвиг, Δ — квадрупольное расщепление, Γ — ширина линии и $R_A\%$ — площади дублетов или секстиплетов в процентах от общей площади спектра. Изомерные сдвиги приведены относительно фольги металлического α -железа)

M	Fe	$(H_{\text{eff}}), \text{kOe}$	$(\Delta), \text{mm/s}$	$(\delta), \text{mm/s}$	$(\Gamma), \text{mm/s}$	$(R_A)\%$
0.06	Doublet	—	0.35 ± 0.01	0.30 ± 0.01	0.671 ± 0.060	31 ± 6
	Sextiplet	227 ± 12	0.03 ± 0.02	0.31 ± 0.02	0.534 ± 0.290	69 ± 7
0.12	Doublet	—	0.33 ± 0.01	0.31 ± 0.01	0.621 ± 0.027	43 ± 2
	Sextiplet	248 ± 13	0.02 ± 0.02	0.31 ± 0.03	0.791 ± 0.180	57 ± 5
0.24	Doublet	—	0.27 ± 0.02	0.29 ± 0.03	0.503 ± 0.060	4 ± 2
	Sextiplet B	297 ± 15	0.08 ± 0.03	0.15 ± 0.03	0.582 ± 0.090	34 ± 7
	Sextiplet A	326 ± 9	-0.04 ± 0.02	0.41 ± 0.02	0.315 ± 0.060	63 ± 7

Таблица 2. Параметры сверхтонких взаимодействий, рассчитанные из мёссбауэровских спектров МНЧ MgFe_2O_4 при 80 К. (Здесь M — концентрация прекурсора, Fe — типы линий ионов железа, H_{eff} — величины сверхтонкого поля, δ — изомерный химический сдвиг, Δ — квадрупольное расщепление, Γ — ширина линии и $R_A\%$ — площади дублетов или секстиплетов в процентах от общей площади спектра. Изомерные сдвиги приведены относительно фольги металлического α -железа)

M	Fe	$(H_{\text{eff}}), \text{kOe}$	$(\Delta), \text{mm/s}$	$(\delta), \text{mm/s}$	$(\Gamma), \text{mm/s}$	$(R_A)\%$
0.06	Sextiplet A	465 ± 6	0.01 ± 0.02	0.29 ± 0.05	0.437 ± 0.080	49 ± 12
	Sextiplet B	475 ± 5	0.01 ± 0.02	0.52 ± 0.04	0.463 ± 0.070	51 ± 12
0.12	Sextiplet A	413 ± 40	0.09 ± 0.04	0.30 ± 0.04	0.252 ± 0.060	40 ± 10
	Sextiplet B	397 ± 23	-0.03 ± 0.03	0.48 ± 0.03	0.344 ± 0.050	60 ± 10
0.24	Sextiplet A	470 ± 7	0.01 ± 0.02	0.50 ± 0.03	0.367 ± 0.060	40 ± 11
	Sextiplet B	452 ± 5	0.00 ± 0.02	0.28 ± 0.03	0.338 ± 0.060	60 ± 11

Таблица 3. Параметры сверхтонких взаимодействий, рассчитанные из мёссбауэровских спектров МНЧ MgFe_2O_4 комнатной температуры во внешнем магнитном поле напряженностью 1.8 кОе. (Здесь M — концентрация прекурсора, Fe — типы линий ионов железа, H_{eff} — величины сверхтонкого поля, δ — изомерный химический сдвиг, Δ — квадрупольное расщепление, Γ — ширина линии и $R_A\%$ — площади дублетов или секстиплетов в процентах от общей площади спектра. Изомерные сдвиги приведены относительно фольги металлического α -железа)

M	Fe	$(H_{\text{eff}}), \text{kOe}$	$(\Delta), \text{mm/s}$	$(\delta), \text{mm/s}$	$(\Gamma), \text{mm/s}$	$(R_A)\%$
0.06	Doublet	—	0.39 ± 0.05	0.27 ± 0.03	0.606 ± 0.150	9 ± 6
	Sextiplet	227 ± 12	0.08 ± 0.04	0.32 ± 0.04	0.586 ± 0.130	91 ± 7
0.12	Doublet	—	0.41 ± 0.04	0.26 ± 0.04	0.864 ± 0.210	24 ± 13
	Sextiplet	225 ± 18	-0.18 ± 0.09	0.22 ± 0.08	0.916 ± 0.340	76 ± 12
0.24	Doublet	—	0.22 ± 0.04	0.22 ± 0.04	0.299 ± 0.170	2 ± 3
	Sextiplet A	325 ± 40	0.11 ± 0.06	0.09 ± 0.07	0.399 ± 0.230	22 ± 11
	Sextiplet B	327 ± 12	-0.05 ± 0.03	0.34 ± 0.03	0.266 ± 0.080	76 ± 11

MgFe_2O_4 -0.12M при 300 К (рис. 3) и при 300 К во внешнем МП (рис. 5, b) наблюдается дублет, наложенный на слабоинтенсивные сильно уширенные линии зеемановского секстиплета, тогда как МС МНЧ MgFe_2O_4 -0.024M как без поля (рис. 3) так и в МП (рис. 5, c) состоят из широких линий зеемановского расщепления. Такие МС характерны для магнетиков находящихся в СПМ состоянии [39]. Для описания

подобных МС использована многоуровневая релаксационная модель (см. [36] и ссылки там), основанная на квантовомеханическом описании однородно намагниченной частицы.

МС МНЧ MgFe_2O_4 -0.06M и MgFe_2O_4 -0.12M, как показали результаты обработки, характеризуется парамагнитным дублетом вместе слабоинтенсивным зеемановским секстиплетом. Рассчитанные из МС МНЧ па-

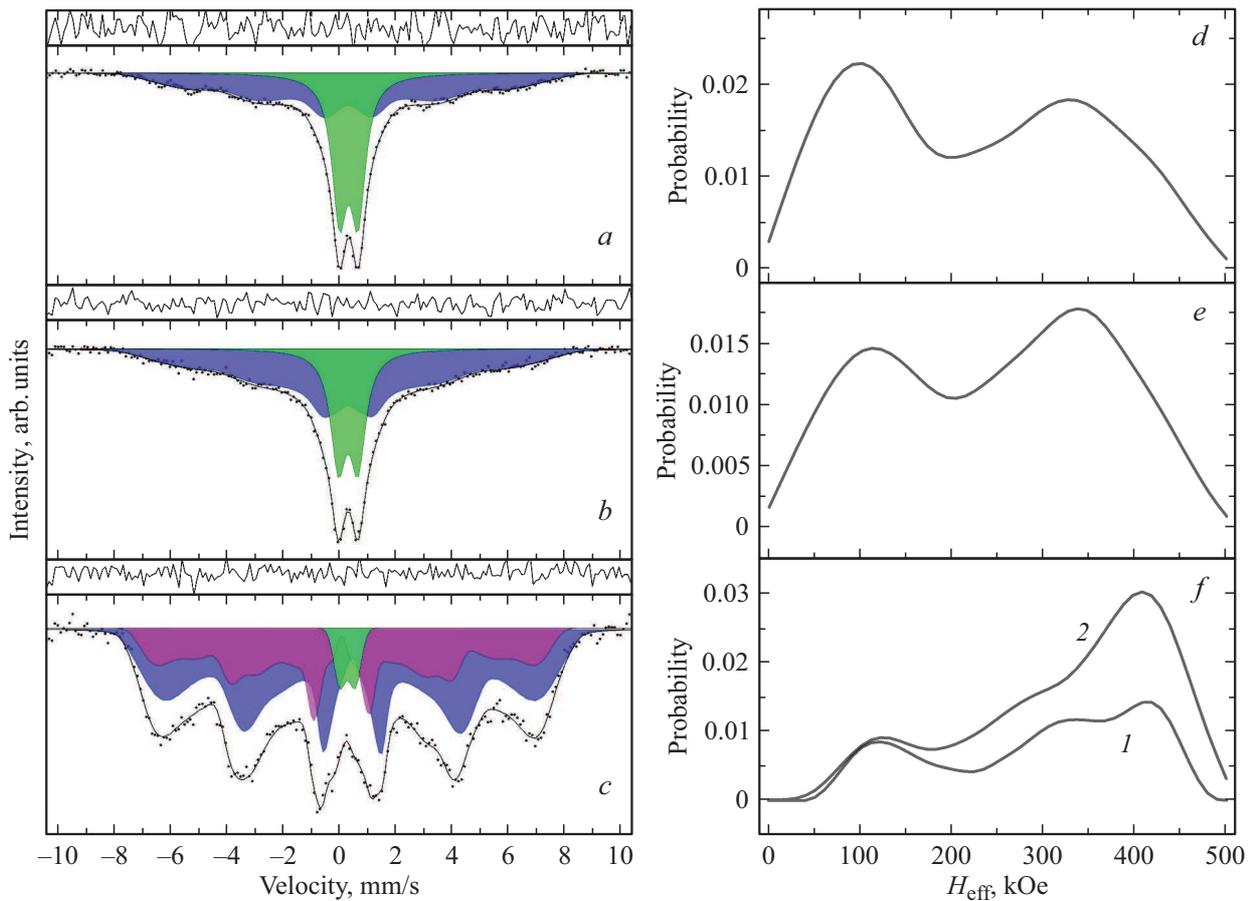


Рис. 3. Мессбауэровские спектры наносфер $MgFe_2O_4$ –0.06 М при 300 К (слева). Точками показаны экспериментальные значения, модельные спектры — затонированы. Над каждым спектром показана разность между экспериментальными и модельными данными. Восстановленные из экспериментальных мессбауэровских спектров наносфер $MgFe_2O_4$ распределения эффективных магнитных полей $P(H_{eff})$ (справа): 1 — для ионов железа в А-подрешетке и 2 — для ионов железа в В-подрешетке структуры шпинели.

параметры сверхтонких взаимодействий (СТВ) приведены в табл. 1, 2 и 3. Значения изомерных сдвигов и квадрупольного расщепления (см. таблицы) свидетельствуют о том, что ионы железа находятся в высокоспиновом состоянии. Ионы Fe^{2+} имеют гораздо большее значение изомерных сдвигов (δ) (от 0.9 до 1.1 mm/s), но зеемановских секстиплетов с такой величиной δ на экспериментальных МС МНЧ $MgFe_2O_4$ не обнаружено.

При температуре 300 К площадь парамагнитного дублета на МС МНЧ $MgFe_2O_4$ –0.06М (табл. 1) составляет $31 \pm 6\%$, тогда как площадь зеемановского секстиплета равна $69 \pm 7\%$. В случае МНЧ $MgFe_2O_4$ –0.24М эти площади составляют $4 \pm 3\%$ и $96 \pm 1\%$ соответственно. Аналогичная картина увеличения площади линий зеемановского расщепления и уменьшения площади парамагнитных линий наблюдается и в случае МС, полученных на МНЧ $MgFe_2O_4$ как при температуре 80 К (табл. 2), так и при комнатной температуре при наложении ВМП (табл. 3). Такое уменьшение площади парамагнитных линий, а также увеличение величины эффективных МП (H_{eff}) убедительно доказывают, что

при повышении плотности прекурсора от 0.06М до 0.024М размеры МНЧ $MgFe_2O_4$ возрастают от 9 nm до 14 nm и при комнатной температуре они находятся в СПМ состоянии. Следует отметить, что температура перехода в парамагнитное состояние массивного образца $MgFe_2O_4$ более $900^\circ C$ [40].

МС МНЧ $MgFe_2O_4$ –0.24М при 300 К как без внешнего МП (рис. 3) так и в МП (рис. 5) описываются двумя зеемановскими секстиплетами с широкими линиями и парамагнитным дублетом. Величина изомерного сдвига ионов железа в тетраэдрической А-подрешетке должна быть меньше, чем у ионов Fe в октаэдрических В-позициях, из-за большей плотности электронов вокруг иона Fe^{3+} А-подрешетки [40,41]. Ширины линий секстиплетов на спектрах МНЧ $MgFe_2O_4$ больше естественных ширин линий поглощения гамма-квантов, указывая на распределение частиц по размерам.

Температура блокировки определяется как температура, ниже которой намагниченность стабильна и частицы ведут себя как магнитоупорядоченные кристаллы [42]. Устойчивость определяется временем тепловых флукту-

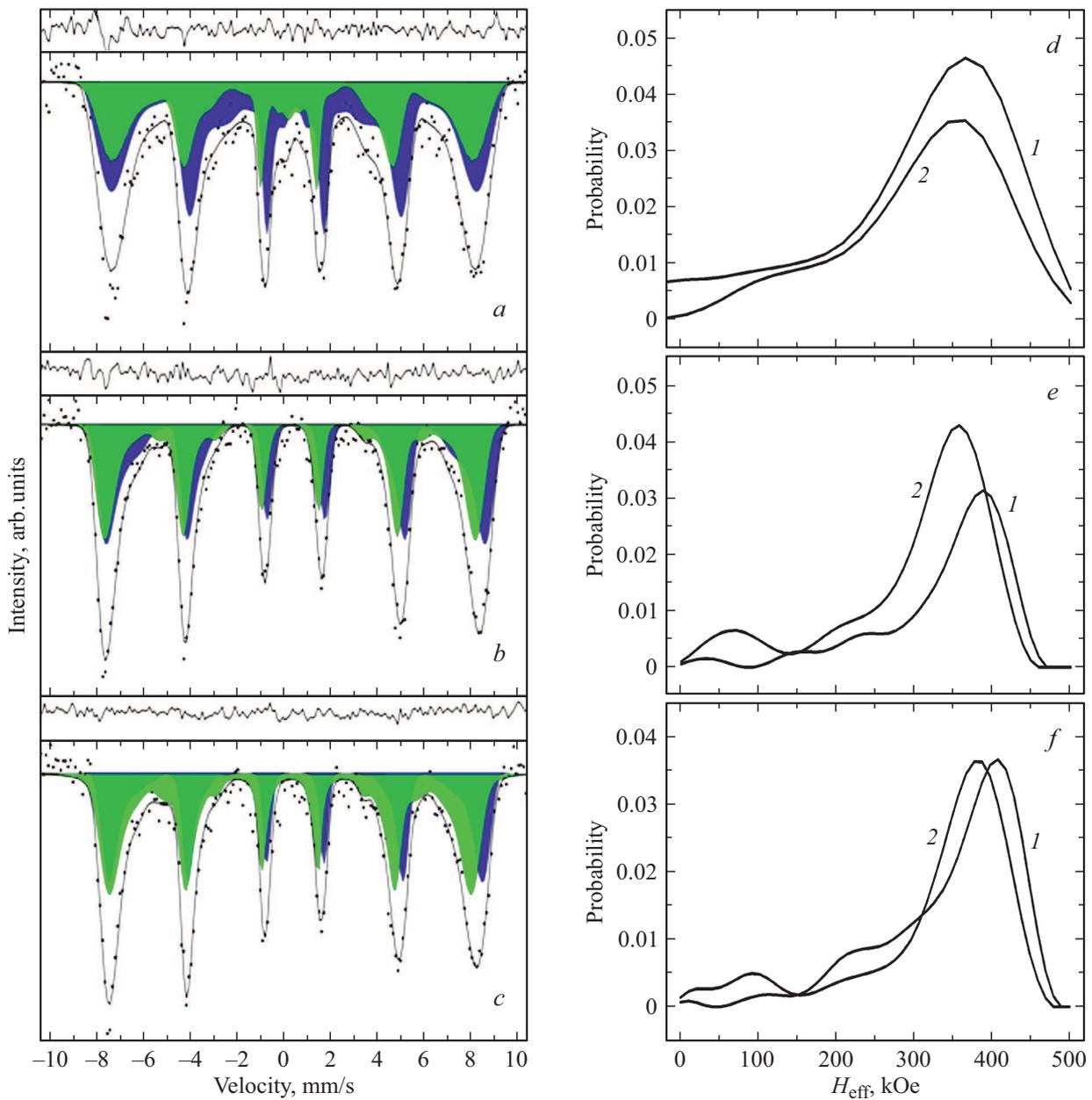


Рис. 4. Мессбауэровские спектры наносфер MgFe_2O_4 —0.12 М при 80 К (слева). Точками показаны экспериментальные значения, модельные спектры — затонированы. Над каждым спектром показана разность между экспериментальными и модельными данными. Восстановленные из экспериментальных мессбауэровских спектров наносфер MgFe_2O_4 распределения эффективных магнитных полей $P(H_{\text{eff}})$ (справа): 1 — для ионов железа в А-подрешетке и 2 — для ионов железа в В-подрешетке структуры шпинели.

аций τ магнитных моментов вдоль различных направлений осей легкого намагничивания [40]. В мессбауэровских измерениях это порядка времени прецессии магнитного момента ядра ионов Fe, ($\tau \sim 10^{-10}$ s) [42], и оно намного меньше, чем в случае магнитных измерений ($\sim 10^2$ s). Если τ меньше характерного времени измерения эффекта Мессбауэра, то ансамбль невзаимодействующих наночастиц демонстрирует СПМ релаксацию, при которой магнитные моменты отдельных частиц спонтанно переориентируются между направлениями легких

осей намагничивания. Эти СПМ флуктуации вносят вклад в центральный дублет поглощения в МС. Когда температура понижается и тепловая энергия становится меньше барьера энергии анизотропии, то это сопровождается увеличением времени релаксации, которое становится больше времени измерений. При этом магнитные моменты наночастиц „замерзают“ вдоль оси легкого направления и в МС появляются линии зеемановского расщепления. Из-за распределения частиц по размерам в образце может наблюдаться широкое распределение

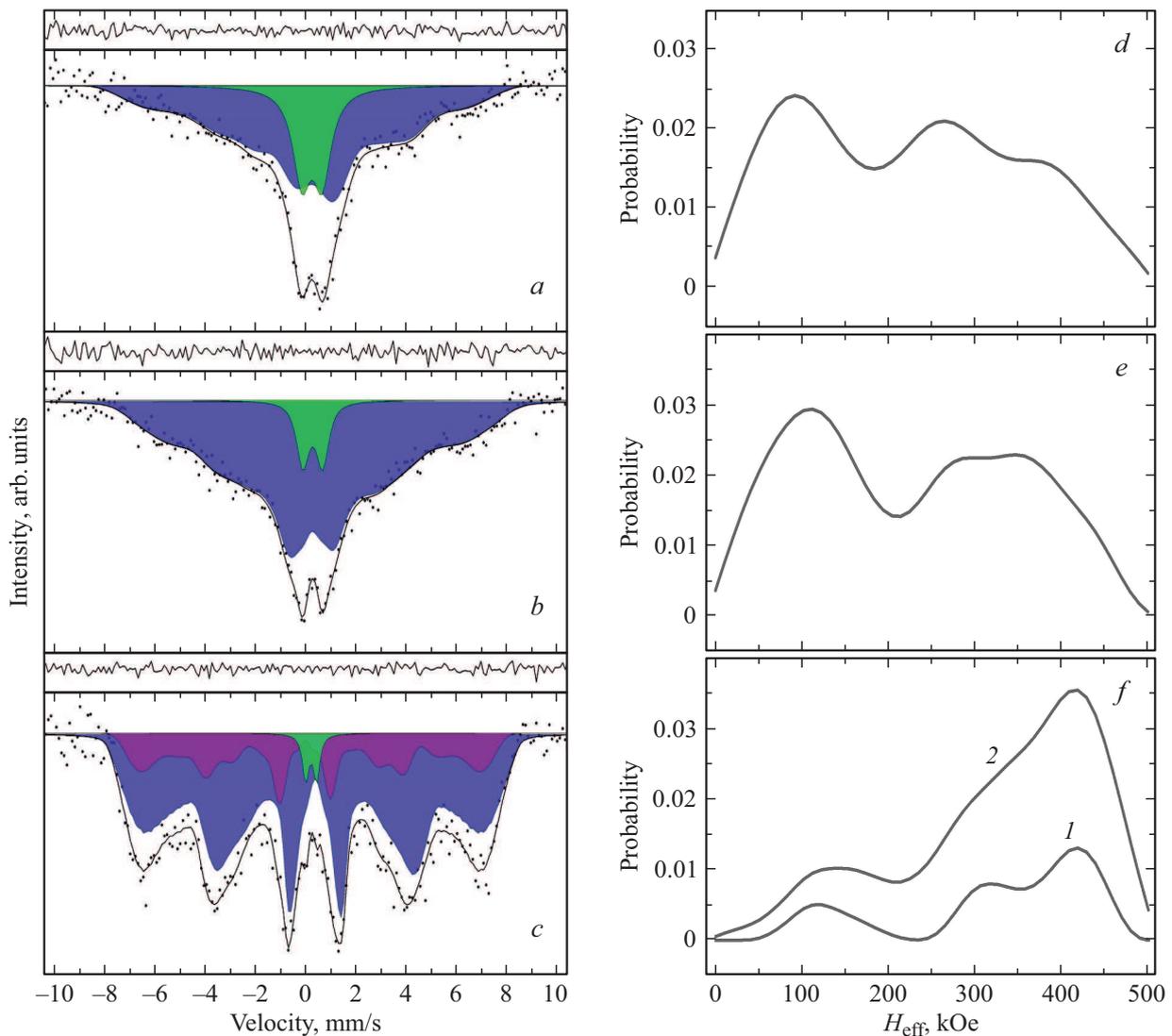


Рис. 5. Мессбауэровские спектры наносфер MgFe_2O_4 —0.24 М комнатной температуры во внешнем магнитном поле напряженностью 1.8 кОе (слева). Точками показаны экспериментальные значения, модельные спектры — затонированы. Над каждым спектром показана разность между экспериментальными и модельными данными. Восстановленные из экспериментальных мессбауэровских спектров наносфер MgFe_2O_4 распределения эффективных магнитных полей $P(H_{\text{eff}})$ (справа): 1 — для ионов железа в А-подрешетке и 2 — для ионов железа в В-подрешетке структуры шпинели.

времен релаксации, что приводит к набору квази-зависимых процессов блокировки и соответствующему распределению температуры блокировки. При временах релаксации порядка 10^{-8} с на МС наблюдается уширенные линии МС вследствие суперпарамагнитной релаксации. Если время релаксации меньше или равно 10^{-9} с, сверхтонкое магнитное расщепление исчезает и на МС наблюдается парамагнитный дублет.

При одновременном наблюдении на МС зеемановских секстиплетов и линии парамагнитного состояния, сложно отделить динамические эффекты, являющиеся следствием релаксационных явлений, от статических, формирующихся из-за распределения частиц по размерам. Для того, чтобы различить эти эффекты были проведены мессбауэровские измерения МНЧ MgFe_2O_4 во

внешнем МП напряженностью 1.8 кОе. При сравнении МС МНЧ MgFe_2O_4 , снятыми без ВП (рис. 3), со спектрами МНЧ, полученными при наложении внешнего МП (рис. 5), видно, что характер МС не изменился. Из табл. 2 видно, что при наложении на МНЧ MgFe_2O_4 внешнего МП площади линий парамагнитных дублетов уменьшаются, тогда как интенсивности зеемановских линий увеличиваются. Такая эволюция МС означает, что в исследуемых системах МНЧ MgFe_2O_4 имеет место распределение частиц по размерам. В случае релаксационного поведения МНЧ наложение внешнего МП даже небольшой напряженности, как в нашем случае, должно стабилизировать релаксационные процессы и МС должны состоять из достаточно хорошо разрешенных зеемановских секстиплетов.

Из экспериментальных спектров МНЧ MgFe_2O_4 были восстановлены функции вероятностей распределения эффективных магнитных полей $P(H_{\text{eff}})$, приведенные на рис. 3, 4 и 5 справа. На рисунках видно что максимумы на функциях распределения $P(H_{\text{eff}})$ для МНЧ MgFe_2O_4 при повышении плотности прекурсора (то есть, при увеличении размера частиц) смещаются в сторону больших величин. Это значит, что эффективные МП на ядрах ионов железа повышаются вследствие увеличения размеров частиц.

Распределения эффективных МП $P(H_{\text{eff}})$, восстановленные из МС МНЧ $\text{MgFe}_2\text{O}_4-0.24\text{M}$, моделированием двумя распределениями, а именно, одно для ионов Fe^{3+} в тетраэдрических, а другое — для ионов железа в октаэдрических позициях в кристаллической структуре шпинели, представлены на рис. 3, *f* и 5, *f*. На кривых $P(H_{\text{eff}})$ (рис. 3, *f* и 5, *f*) можно выделить главные максимумы в области ~ 405 и ~ 415 кОе. В работах [43,44] с использованием метода молекулярных орбиталей было установлено, что вклады в H_{eff} от каждой из косвенных обменных связей для иона Fe^{3+} в структуре шпинели для окта- и тетраэдрических положений составляют 8 и 12 кОе соответственно. Следовательно, отсутствие половины связей у ионов железа в поверхностном слое должно привести к уменьшению H_{eff} на несколько десятков кОе. В таком случае, максимумы, которые можно выделить в области ~ 300 и 325 кОе на кривых распределениях $P(H_{\text{eff}})$ в МНЧ $\text{MgFe}_2\text{O}_4-0.24\text{M}$ (рис. 3, *f*), можно отнести к ионам железа, находящимся в поверхностном слое оболочки частиц, не имеющих половины ближайших соседей. Отсутствие ионов железа в поверхностном слое приводит также к понижению H_{eff} ионов железа и фрустрации спиновых магнитных моментов в приповерхностном слое частицы, но без эффектов суперпарамагнетизма, как это предположили также в [45] и наблюдалось в [46]. Возможным объяснением понижения H_{eff} на поверхности МНЧ является формирование скошенной спиновой структуры в поверхностном слое МНЧ (см., [47] и ссылки там). Другим объяснением такого поведения является предложенная в [48] модель ферримагнитно упорядоченных спинов объемной части ядра и спин-стекольного состояния поверхностного слоя МНЧ ферритов.

Согласно расчетам [29] МНЧ MgFe_2O_4 сферической формы, сформированные агломерацией наномонокристаллитов MgFe_2O_4 , имеют размеры от 206 до 340 нм. Однако, на основании экспериментальных МС можно утверждать, что размеры исследуемых МНЧ $\text{MgFe}_2\text{O}_4-0.06\text{M}$ и $\text{MgFe}_2\text{O}_4-0.12\text{M}$ составляют ~ 9 нм и ~ 10 нм соответственно, что допускает СПМ поведение этих МНЧ. Теоретически было установлено, что при уменьшении размера частиц MgFe_2O_4 менее 15 нм, наблюдается переход от ферромагнитного в суперпарамагнитное состояние [23], что практически совпадает с экспериментально полученной величиной 13 ± 0.5 нм [28,29]. Средний размер первичных кри-

сталлитов МНЧ $\text{MgFe}_2\text{O}_4-0.24\text{M}$ и $\text{MgFe}_2\text{O}_4-0.12\text{M}$ практически совпадают [28,29]. Однако, МС этих МНЧ существенно различаются. Сравнение МС полученных наночастиц MgFe_2O_4 с приведенными в литературе, позволяет утверждать, что размеры первичных кристаллитов МНЧ $\text{MgFe}_2\text{O}_4-0.06\text{M}$, $\text{MgFe}_2\text{O}_4-0.12\text{M}$ и $\text{MgFe}_2\text{O}_4-0.24\text{M}$ составляют ~ 9 , ~ 11 и ~ 14 нм. Агломерация первичных частиц диаметром ~ 9 , ~ 11 и ~ 14 нм в частицы сферической формы размерами 206, 300 и 340 нм соответственно не приводит к взаимодействию первичных частиц друг с другом внутри этих сфер, и они ведут себя как отдельные кристаллиты.

5. Выводы

Представлены результаты мёссбауэровских исследований МНЧ MgFe_2O_4 сферической формы (СФ), синтезированных методом пиролиза ультразвуковой аэрозоли. Установлено, что понижение концентрации прекурсора приводит к уменьшению диаметра синтезированных магнитных наночастиц СФ, но при этом качество наносфер и морфологические свойства, такие как распределение частиц по размерам существенно не меняются. Первичные наночастицы $\text{MgFe}_2\text{O}_4-0.06\text{M}$, $\text{MgFe}_2\text{O}_4-0.12\text{M}$ и $\text{MgFe}_2\text{O}_4-0.24\text{M}$ имеют размеры ~ 9 , ~ 11 и ~ 14 нм соответственно и, как показали мёссбауэровские измерения, находятся в суперпарамагнитном состоянии. МНЧ СФ MgFe_2O_4 , полученные из прекурсора концентрации 0.06M, обладают наилучшими суперпарамагнитными свойствами и являются наиболее эффективными источниками тепла при магнитной гипертермии. Установлено, что на поверхности частиц существует слой, магнитная структура которого отличается от структуры внутренней части МНЧ. Агломерация первичных МНЧ MgFe_2O_4 во вторичные частицы сферической формы размерами от ~ 206 до ~ 340 нм, не приводит к взаимодействию первичных нанокристаллитов друг с другом в этих сферах.

Список литературы

- [1] K. Hayashi, Y. Sato, W. Sakamoto, T. Yogo. ACS Biomater. Sci. Eng. **3**, 95 (2017).
- [2] E.C. Abenojar, S. Wickramasinghe, J.B. Concepcion, A. Cristina, S. Samia. Prog. Nature Sci. **26**, 440 (2016).
- [3] R.K. Gilchrist, R. Medal, W.D. Shorey, R.C. Hanselman, J.C. Parrott, C.B. Taylor. Ann. Surg. **146**, 596 (1957).
- [4] А.М. Гранов, С.Ф. Вершинина, Р.Б. Самсонов, А.Б. Маркочев, В.И. Евтушенко. Мед. академ. журн. **17**, 1, 82 (2017).
- [5] Н.В. Ткаченко, Л.П. Ольховик, А.С. Камзин. ФТТ. **53**, 8, 1512 (2011).
- [6] Punit Kaur, L. Maureen Aliru, Chadha S. Awalpreet, Alexzander Asea, Sunil Krishnan. Int. J. Hyperthermia. **32**, 76 (2016).
- [7] E.A. Périgo, G. Hemery, O. Sandre, D. Ortega, E. Garaio, F. Plazaola, F.J. Teran. Appl. Phys. Rev. **2**, 041302 (2015).

- [8] F. Lu, A. Popa, S. Zhou, J.-J. Zhu, A.C.S. Samia. Chem. Commun. Camb. **49**, 11436 (2013).
- [9] T.-K. Nguyen, H.T.T. Duong, R. Selvanayagam, C. Boyer, N. Barraud, Sci. Rep. **5**, 18385 (2015).
- [10] C. Yakacki, N. Satarkar, K. Gall, R. Likos, Z. Hilt. J. Appl. Polym. Sci. **112**, 3166 (2019).
- [11] U. Gneveckow, A. Jordan, R. Scholz, V. Brüss, N. Waldöfner, J. Ricke, A. Feussner, B. Hildebrandt, B. Rau, P. Wust. Med. Phys. **31**, 1444 (2004).
- [12] Keon Mahmoudi, Alexandros Bouras, Dominique Bozec, Robert Ivkov, Constantinos Hadjipanayis. Int. J. Hyperthermia, (2018) DOI: 10.1080/02656736.2018.1430867
- [13] <http://www.magforce.de/en/unternehmen/ueber-uns.html>.
- [14] Suriyanto, E. Y. K. Ng, S.D. Kumar. BioMed Eng OnLine **16**, 36 (2017).
- [15] A.E. Deatsch, B.A. Evans. J. Magn. Magn. Mater. **354**, 163 (2014).
- [16] V.M. Khot, A.B. Salunkhe, M.R. Phadatare, S.H. Pawar. Mater. Chem. Phys. **132**, 782 (2012).
- [17] V.H. Khot, A.B. Salunkhe, N.D. Thorat, M.R. Phadatare, S.H. Pawar. J. Magn. Magn. Mater. **332**, 48 (2013).
- [18] A.F. Jr, M.S. Silva. J. Appl. Phys. **109**, 07B505 (2011).
- [19] A.C. Druc, A.M. Dumitrescu, A.I. Borhan, V. Nica, A.R. Iordan, M.N. Palamaru. Cent. Eur. J. Chem. **11**, 1330 (2013).
- [20] D.T.T. Nguyet, N.P. Duong, L.T. Hung, T.D. Hien, T. Satoh. J. Alloys Compd. **509**, 6621 (2011).
- [21] H. Aono. J. Cerm. Soc. Jn **122**, 237 (2014).
- [22] I. Sharifi, H. Shokrollahi, S. Amiri. J. Magn. Magn. Mater. **324**, 903 (2012).
- [23] M.R. Barati, C. Selomulya, K. Suzuki. J. Appl. Phys. **115**, 17B522 (2014).
- [24] Mohammad Reza Barati, Cordelia Selomulya, Kiyonori Suzuki. J. Appl. Phys. **115**, 17B522 (2014).
- [25] Harinarayan Das, Takashi Arai, Nipa Debnath, Naonori Sakamoto, Kazuo Shinozaki, Hisao Suzuki, Naoki Wakiya. Adv. Powder Technol. **27**, 541 (2016).
- [26] V. Sepelak, D. Baabe, D. Mienert, F.J. Litterst, K.D. Becker. Scripta Mater. **48**, 961 (2003).
- [27] S.D. Dalt, A.S. Takimi, T.M. Volkmer, V.C. Sousa, C.P. Bergmann. Powder Technol. **210**, 103 (2011).
- [28] Harinarayan Das, Naonori Sakamoto, Hiromichi Aono, Kazuo Shinozaki, Hisao Suzuki, Naoki Wakiya. J. Magn. Magn. Mater. **392**, 91 (2015).
- [29] Harinarayan Das, Nipa Debnath, Atsushi Toda, Takahiko Kawaguchi, Naonori Sakamoto, Hiromichi Aono, Kazuo Shinozaki, Hisao Suzuki, Naoki Wakiya. Adv. Powder Technol. **28**, 1696 (2017).
- [30] Harinarayan Das, Nipa Debnath, Atsuki Toda, Takahiko Kawaguchi, Naonori Sakamoto, Sheikh Manjura Hoque, Kazuo Shinozaki, Hisao Suzuki, Naoki Wakiya. Adv. Powder Technol. **29**, 2, 283 (2017)
- [31] A.C. Камзин, H. Das, N. Wakiya, A.A. Валиуллин. ФТТ **60**, 9, 1707 (2018).
- [32] M. Arruebo, R.F. Pacheco, M.R. Ibara, J.S. Santamaria. Nano Today **2**, 22 (2007).
- [33] R. John, S.A. Bopart. Curr. Med. Chem. **18**, 2103 (2011).
- [34] M.M. Rashad. J. Mater. Sci. **42**, 5248 (2007).
- [35] 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).
- [36] M.E. Matsnev, V.S. Rusakov. AIP Conf. Proc. **1489**, 178 (2012).
- [37] A.C. Камзин, P. Lampen-Kelley, M.H. Phan. ФТТ **58**, 4, 767 (2016).
- [38] A.C. Камзин, N. Wakiya. ФТТ **60**, 12, 2429 (2018).
- [39] М.А. Чуев, В.М. Черепанов, М.А. Поликарпов. Письма в ЖЭТФ **92**, 21 (2010).
- [40] Mössbauer Spectroscopy and Transitions Metal Chemistry: Fundamentals and Applications/ Eds Gülich P., Eckhard Bill, Alfred X. Trautwein. Springer (2011). 620.
- [41] D. Jugovic, N. Cvjeticanin, V. Kusigerski, M. Mitric, M. Mijlkovic, D. Makovec, D. Uskokovic. Mater. Res. Bull. **42**, 515 (2007).
- [42] Steen Mørup, Mikkel Fougth Hansen. In; Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials / Ed. Helmut Kronmuller, Stuart Parkin. Novel Materials. John Wiley & Sons, Ltd. ISBN, (2007). V. 4.
- [43] G.A. Sawatzky, C. Boekema, F. van der Woude. Proc. Int. Conf. Magnetism. Dresden (1971). P. 238–252.
- [44] F. van der Woude, G.A. Sawatzky. Phys. Rev. B **4**, 3159 (1971).
- [45] R.H. Kodama, A.E. Berkowitz, E.J. McNiff, S. Foner. Phys. Rev. Lett. **77**, 394 (1996).
- [46] L. Theil Kuhn, A. Bojesen, L. Timmermann, M. Meedom Nielsen, S. Morup. J. Phys.: Condens. Matter. **14**, 13551 (2002).
- [47] Steen Mørup, Erik Brok, Cathrine Frandsen. J. Nanomaterials (2013); <http://dx.doi.org/10.1155/2013/720629>
- [48] R.H. Kodama, A.E. Berkowitz. Phys. Rev. **B59**, 6321 (1999).

Редактор Т.Н. Василевская