

12,05

Функционализация наночастиц $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ полиэтиленгликолем ($\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4@P\ddot{E}G$) (при $x = 0, 0.1, 0.2, 0.4$ и 0.6) для биомедицинских применений

© А.С. Камзин¹, В.Г. Семенов², Л.С. Камзина¹

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

² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ASKAM@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 1 февраля 2024 г.

В окончательной редакции 1 февраля 2024 г.

Принята к публикации 2 февраля 2024 г.

Обширные исследования магнитных наночастиц (МНЧ) показали их огромный потенциал для применения в различных областях, в том числе и в биомедицине. Однако создаваемые МНЧ должны обладать долгосрочной коллоидной стабильностью, что является непростой задачей, поскольку при синтезе и функционализации МНЧ для конкретного применения необходимо учитывать химические, физические, биологические факторы и условия. Регулируя природу ядра (частицы), оболочки (покрытия) и лигандов (материала покрытия), можно создавать МНЧ, обладающие долгосрочной коллоидной стабильностью для широкого спектра применений, в том числе для диагностики и терапии различных заболеваний с требуемой биосовместимостью и функциональностью. В связи с этим работа посвящена синтезу МНЧ $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, функционализации (покрытия) частиц полиэтиленгликолем (ПЭГ) и исследованиям влияния покрытия на свойства полученных магнитных нанокомпозитов $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4@P\ddot{E}G$. Для изучения свойств МНЧ и МНК использовались инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (ИК-ПФ), рентгеновская дифракционная (РД) и мёссбауэровская спектроскопия (МСп). Формирование слоя ПЭГ на частицах подтверждено методом инфракрасной спектроскопии. Анализ мёссбауэровских спектров и функций распределения эффективных магнитных полей позволяет утверждать, что при функционализации МНЧ $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ частицы с приблизительно одинаковыми свойствами объединяются и формируются в кластеры, покрытые поверхностно-активным веществом. Нагрев МНК $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4@P\ddot{E}G$ ($0 \leq x \leq 0.4$) до требуемой для гипертермической терапии температуры ($44-46^\circ\text{C}$) достигается за 60 секунд при наложении внешнего переменного магнитного поля частотой 2.0 МГц и напряженностью 4.5 кА/м. Синтезированные и покрытые ПЭГ МНК $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4@P\ddot{E}G$ могут быть использованы для магнитно-резонансной томографии, а также в качестве источников тепла для магнитной гипертермической терапии.

Ключевые слова: магнитные наночастицы, функционализация частиц, магнитные жидкости, мёссбауэровская спектроскопия.

DOI: 10.61011/FTT.2024.03.57489.15

1. Введение

Сочетание наноразмерности и уникальности магнитных свойств частиц привело к их использованию в самых различных областях [1], в том числе в биомедицине: разделение клеток, магнитно-резонансная томография, доставка лекарств и внутриклеточная магнитная гипертермия [2,3]. Использование магнитных наночастиц (МНЧ) в гипертермической терапии и доставке лекарств, мотивировано возможностью доставки МНЧ в злокачественную опухоль и способностью магнитных частиц генерировать тепло непосредственно в опухоль и разрушать опухолевые клетки, не затрагивая здоровые [2–5]. Важным является то, что в случае использования МНЧ, имеющих температуру Кюри в диапазоне $42-48^\circ\text{C}$ [3–5], автоматически ограничивается температура нагрева и, таким образом, устраняется некроз здоровых клеток.

В биомедицинских нанотехнологиях используются МНЧ гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), магнетита (Fe_3O_4) и маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), известные нетоксичностью и высокой биосовместимостью [4]. Однако, магнитные характеристики и склонность к агрегации этих оксидов в биомедицинских суспензиях не отвечают требованиям современной биомедицины. Это стимулировало исследования новых МНЧ ферритов-шпинелей $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Mn}$), синтезированных на основе магнетита (Fe_3O_4). Наибольшее внимание привлекли МНЧ ферритов CoFe_2O_4 и ZnFe_2O_4 , имеющих разные [6,7]. Однако биомедицинские применения МНЧ CoFe_2O_4 ограничены его токсичностью. Феррит цинка (ZnFe_2O_4) ниже температуры магнитного упорядочения (9.5K) имеет нормальную структуру шпинели, в которой все ионы Zn^{2+} занимают тетраэдрические, а все ионы Fe^{8+} — октаэдрические позиции [1,6–9].

Поиски биосовместимых МНЧ с более высоким магнитными характеристиками привели к ферритам с двойным замещением $\text{Tg}_{1-x}\text{M}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, где ионы Tg замещают ионы двухвалентных металлов (M), что существенно изменяет свойства и структуру исходных ферритов [10–13]. Замещение ионов кобальта в CoFe_2O_4 диамагнитными ионами Zn^{2+} не только понижает токсичность [10], но и улучшает параметры МНЧ $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (далее CZFO) для биомедицинских применений [11,12,14–16]. Введение ионов Zn в количестве от 5 до 15% (по отношению к Co) повышает гипертермическую эффективность МНЧ CZFO, но дальнейшее увеличение количества Zn^{2+} приводит к обратному эффекту [15]. Несмотря на существенные достижения в создании МНЧ для биомедицины они могут быть токсичными, химически неустойчивыми в биологической среде и т.д. Поэтому были предложены биосовместимые феррожидкости (или магнитные жидкости — МЖ) [17]. МЖ — это высокостабильные коллоидные суспензии стабилизированных МНЧ, обладающие одновременно жидкостными и магнитными свойствами, управляемыми и настраиваемыми магнитами. Для достижения высокой коллоидальной стабильности МЖ поверхность МНЧ модифицируется (функционализируется) — покрывается полимерами, такими как, декстран, поли (виниловый спирт), поли 3-капролактона, поливинил-пирролидон, полиэтиленгликоль (ПЭГ) (см. [17–20] и ссылки там). Такие покрытия МНЧ обеспечивают изменение поверхностной энергии и понижения агрегации частиц. Одним из наиболее привлекательных полимеров является полиэтиленгликоль (ПЭГ), поскольку он растворим как в полярных, так и некоторых неполярных растворителях, гидрофилен, биологически совместим, неантигенен стойкий против белка [17–20], а также открывает путь для присоединения к МНЧ лекарственных средств [21].

Для изучения свойств МНЧ используются разнообразные методики, такие как, рентгеновская дифракция, энергодисперсионный рентгеновский анализ, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, магнитометры с вибрирующим образцом (VSM), сверхпроводящие квантовые интерференционные магнитометры (СКВИД) и др. [3,17]. В ферритах существуют различные конфигурации ионов железа (Fe^{2+} и Fe^{3+}), октаэдрические или тетраэдрические, поверхностные и объемные положения и т.д. Анализ спектральных компонентов мёссбауэровских спектров (МСп) позволяет выявить эти конфигурации и извлекать информацию о фазовом составе, о кинетике фазового перехода и свойствах магнитных материалов с точностью, зачастую превышающей возможности известных методик [1,10,11,17].

Так, с помощью МС установлено, что в суперпарамагнитных частицах оксидов железа, покрытых поли L,L-молочной или поли-ε-капролактоновой кислотой образуются кластеры, что приводит к усилению взаимодействий между частицами [22]. В работе [23] МНЧ феррита

Co синтезированы модификацией поверхности магнетита нитратом кобальта и затем, полученные частицы CoFe_2O_4 функционализировали полиэтиленгликолем (ПЭИ). Мёссбауэровские и рентгеновские исследования показали, что стабилизация частиц $\text{CoFe}_2\text{O}_4@P\ddot{E}I$ привела к формированию дополнительной фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [22]. Исследования МНЧ феррита CoFe_2O_4 без покрытия и покрытых полипирроломом [23] показали, что функционализация приводит к понижению намагниченности насыщения частиц, увеличению количества частиц в парамагнитном состоянии и понижению эффективных магнитных полей. В работе [24] показано, что магнитная структура поверхностного слоя МНЧ магнетита зависит от природы материала функционализации. Покрытие МНЧ карбоксилатом вызывает скошенное состояние поверхностного слоя частиц, уменьшая намагниченность насыщения частиц. Фосфонированные молекулы, покрывающие частицы, ковалентно связываются с поверхностным слоем частиц и скошенная магнитная структура в поверхностном слое не формируется и намагниченность насыщения не понижается [24]. В [25] было установлено, что хитозановое покрытие МНЧ MnFe_2O_4 и $\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ увеличивает размер частиц, уменьшает параметры решетки. Спонтанная намагниченность частиц MnFe_2O_4 покрытых хитозаном понижается от 49.2 emu/g до 23.6 emu/g, а у $\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ от 63.2 emu/g до 33.2 emu/g, но остается выше, чем у MnFe_2O_4 . В образцах с хитозановым покрытием наблюдаются признаки суперпарамагнетизма и миграции ионов Fe между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями [25]. Исследования ФЖ состоящих из диспергированных в воде МНЧ CoFe_2O_4 и Fe_3O_4 , покрытых двумя слоями ПАВ, показали различные процессы релаксации, обусловленные влиянием слоев покрытия [26]. В [27] на поверхности МНЧ обнаружен магнитно-мертвый толщиной 1 nm, толщина которого существенно зависит от типа феррита, но практически не зависит от типа покрытия. Параметры СТВ (сверхтонкое поле, квадрупольное расщепление и ширины линий), существенно изменились после функционализации частиц ферритов, что связали с поведением спинов в поверхностном слое МНЧ [28,29]. На основании температурных МС исследований частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ размером 8 nm функционализированных фосфатом, сделан вывод о быстрой суперпарамагнитной релаксации в этих частицах, подавляемое в этих частицах без покрытия [30]. МС частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ размером 8 nm с покрытием и без покрытия [31], показали, что наклон зависимости H_{eff} от температуры непокрытых, (следовательно, взаимодействующих друг с другом), частиц меньше, чем покрытых (невзаимодействующих) МНЧ [30].

Таким образом, имеется большое количество работ по исследованиям влияния покрытия на свойства МНЧ. Однако требуются работы по изучению свойств функционализированных МНЧ в прямом сравнении с наблюдаемыми в непокрытых частицах, что значительно расширит понимание влияния модификации (покрытия). В связи

с этим, в настоящей работе представлены результаты исследований возможности функционализации поверхности МНЧ $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (далее CZFO) полиэтиленгликолем (ПЭГ) и влияния такого покрытия на свойства и коллоидную стабильность магнитных нанокompозитов (МНК) CZFO@ПЭГ.

2. Материалы и синтез образцов

2.1. Синтез МНЧ $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ при $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.4$ и 0.6

Для синтеза МНЧ ферритов MFe_2O_4 используются различные методы, а именно, твердофазной реакции, горения, золь-гель, автосжигания, микроволнового синтеза, гидротермальный и соосаждения [1–3,6–19,32]. В последнем случае наночастицы формируются при более низких температурах и зачастую без высокотемпературного прокаливания. Важным является то, что технология синтеза определяет размер МНЧ, распределение катионов по неэквивалентным позициям, количество дефектов в образцах, т.е. параметры, задающие свойства и магнитное поведение ферритов. Следовательно, технология синтеза является ключевым вопросом получения требуемого феррита.

Метод соосаждения осаждения наиболее часто используется для синтеза МНЧ со средним диаметром менее 50 nm. Он имеет ряд преимуществ: вместо опасных органических растворителей применяются недорогие и экологически чистые реагенты; быстрое время реакции; высокая кристалличность частиц; не требует специальных процедур промывки [10–19]. Поэтому, синтез МНЧ феррита шпинели $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (где $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.4$ и 0.6) проведен методом химического соосаждения, модифицированным в [10] и использованным в [11,12].

Для синтеза наночастиц CZFO были использованы $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (97%), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (97%), ZnCl_2 (99%), гидроксид натрия (NaOH). Все материалы были химически чистыми реактивами и дополнительной очистке не подвергались. Для синтеза каждого состава необходимые количества $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 для получения стехиометрических соединений $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ растворяли отдельно в дважды дистиллированной воде (DDW). Эти катионные растворы тщательно и интенсивно перемешивали для улучшения гомогенности. Нагретый NaOH (2M) в течение 1 h в качестве осаждающего агента добавляли по каплям в указанный выше раствор до тех пор, пока не произойдет соосаждение, а величина pH не достигнет 10. Затем раствор выдерживали при 800°C в течение 1 h. Этого времени было достаточно для образования гидроксидов в феррите шпинели. Осадок промывали магнитной декантацией с DDW. Продукт сушили в электрической печи при температуре 600°C в течение ночи. Затем высушенный порошок растирали в агатовой ступке до получения очень мелких частиц и спекали при 300°C в течение 3 h.

2.2. Функционализация наночастиц $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ полиэтиленгликолем (ПЭГ)

Чтобы получить вододиспергируемые и биосовместимые магнитные нанокompозиты $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ @ПЭГ (далее МНК CZFO@ПЭГ), наночастицы CZFO были покрыты полиэтиленгликолем (ПЭГ). Для этого МНЧ CZFO в количестве 100 mg в течение 30 min при ультразвуковой обработке (400 W, 20 kGz) диспергировали в 50 mL в дважды дистиллированную воду. В полученную суспензию медленно, но при энергичном механическом перемешивании, влили раствор ПЭГ в количестве 10 mL концентрации 2.5 mg/mL и затем эту смесь выдерживали при 100°C в течение 2 h для достаточно хорошего взаимодействия полимера ПЭГ и МНЧ CZFO. Такая процедура уменьшает агломерацию МНЧ, а также повышает стабильность дисперсии частиц CZFO в полярной среде. Этот раствор в течение 10 min обрабатывали ультразвуком, затем выдерживали в течение 24 h и центрифугировали со скоростью 8000 revs/min для удаления МНЧ непокрытых молекулами ПЭГ. Полученные композиты промывали водой ДД, этанолом и ацетоном для удаления излишков непрореагировавших химических веществ. После очистки МНЧ сушили в атмосфере окружающей среды.

3. Характеризация синтезированных частиц

3.1. Методики экспериментов

Чистота фазы и кристалличность синтезированных частиц CZFO и CZFO@ПЭГ определены с помощью рентгеновской дифрактометрии (РД) и мёссбауэровской спектроскопии (МСп). РД получены в диапазоне 2θ от 20 до 80° с помощью Rigaku порошкового рентгеновского дифрактометра с $\text{CuK}\alpha$ -излучением на длине волны 0.1542 Å в диапазоне от 20 до 80° . Расчет размеров кристаллитов проводился по методу Шеррера [32].

Для изучения взаимодействия ПЭГ с МНЧ был использован ИК-Фурье-спектрометр VERTEX 70 в диапазоне частот от 4000 до 500 cm^{-1} с приставкой PIKE MIRacle ATR с одиночным фрустрированным внутренним полным отражением кристаллом германия. Результаты обработаны с помощью программного обеспечения OPUS 7.2.139.1294 фирмы Bruker. Магнитные параметры были измерены в постоянном магнитном поле с помощью магнетометра с вибрирующим образцом в измерительной системе Quantum Design.

Для исследований свойств МНЧ CZFO и МНК CZFO@ПЭГ использовалась МСп, являющаяся информативным методом изучения материалов [33–37]. Мёссбауэровские спектры (МС) получены на изотопе ^{57}Fe с регистрацией γ -излучения в геометрии пропускания через исследуемый образец. Для измерений эффекта Мёссбауэра образцы упаковывались в пластиковый контейнер для предотвращения взаимодействия с окружа-

ющей атмосферой. Движение источника γ -квантов ^{57}Co активностью 50 mCi в матрице родия (Rh) в доплеровском модуляторе спектрометра управлялось опорным сигналом треугольной формы для задания скорости с постоянным ускорением. Скоростная шкала калибровалась с использованием фольги α -железа при комнатной температуре, а для более высокой точности калибровка проводилась с помощью лазерного интерферометра. МС исследуемых образцов были получены при комнатной температуре. Математическая обработка МС проводилась с использованием программы [38], описывающей спектральные линии пиками лоренцевской формы по методу наименьших квадратов.

Расхождение теоретических значений параметров СТВ определяются из статистических отклонений. В процедуре минимизации функционала хи-квадрат (χ^2) в программе проводится поиск оптимальных значений параметров, а именно, ширины, интенсивностей и положений спектральных линий по скоростной шкале. Используя положения спектральных линий рассчитывались величины параметров сверхтонких взаимодействий (СТВ): IS — изомерный сдвиг, QS — квадрупольное расщепление, H_{eff} — эффективное магнитное поле. Значения изомерных сдвигов (IS) приведены относительно α -Fe.

3.2. Рентгено-структурный анализ МНЧ $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ и МНК $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{ПЭГ}$

Рентгеновские дифрактограммы (РД) МНЧ CZFO представлены на рис. 1. Наблюдаемые линии при

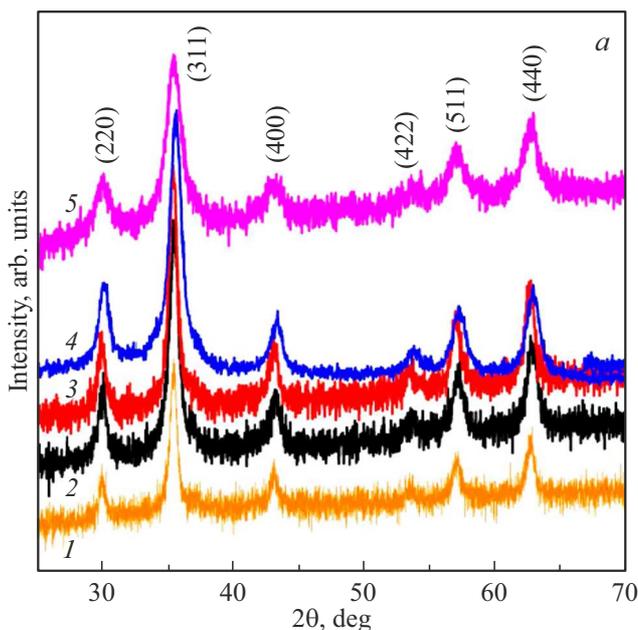


Рис. 1. *a* — рентгенограммы наночастиц $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. Цифрами 1, 2, 3, 4 и 5 обозначены рентгенограммы ферритов с величинами замещения ионами Zn^{2+} при $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.4$ и 0.6 соответственно.

Таблица 1. Средние размеры кристаллитов, параметры решетки и температуры блокирования ферритов $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ в зависимости от количества ионов Zn^{2+}

Composition (x)	Average sizes (nm)	Lattice constant (Å)	Blocking temperature (K)
0.0	13.4	8.452	> 400
0.1	12.1	8.412	> 400
0.2	10.1	8.393	368.8
0.4	9.2	8.371	276.7
0.6	7.0	8.398	150.9

$2\theta = 30.14, 35.49, 43.12, 53.52, 57.03$ и 62.63° , обозначенные как (220), (311), (400), (422), (511) и (440) соответственно, согласуются с индексами Миллера кубической структуры шпинели пространственной группы $Fd\bar{3}m$ и аналогичны приведенным на картах Международного центра дифракционных данных (ICDD) для CoFe_2O_4 (ICDD № 00-022-1086) и CZFO (ICDD № 98-016-6201 до -6204). Дифракционные линии уширены из-за нанокристаллической природы частиц феррита. Отсутствие на РД дополнительных линий указывает на однофазность синтезированных частиц. Размеры кристаллитов наночастиц, рассчитанные по наиболее интенсивной линии (311) рентгеноструктурного анализа по формуле Шеррера [32], представлены в зависимости от величины замещения ионами Zn в табл. 1.

С увеличением замещения ионов кобальта катионами цинка размер кристаллитов уменьшается, что согласуется с наблюдаемым в работах, например [39–44], но не совпадает с результатами, полученными в [45], что с повышением замещения ионами Zn размеры частиц CZFO увеличиваются. РД МНЧ CZFO функционализированных ПЭГ, (здесь не показаны) отличаются от представленных на рис. 1 понижением отношения сигнал/шум, обусловленным слоем ПЭГ на поверхности частиц. Функционализация МНЧ CZFO полиэтиленгликолем не приводит к изменению фазового состава МНЧ в композитах CZFO@ПЭГ.

3.3. ИК-Фурье-спектроскопия МНЧ $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ и композитов $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{ПЭГ}$

Рамановская спектроскопия (спектроскопия комбинационного рассеяния — КР) является средством изучения свойств феррошпинелей [46,47] и позволяет характеризовать наличие слоя ПЭГ на поверхности частиц. Спектры КР МНЧ $\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$, композита $\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{ПЭГ}$ и ПЭГ, снятые при комнатной температуре в диапазоне волновых чисел $500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ при длине волны возбуждения 532 nm, создаваемой твердотельным лазером, представлены на рис. 2. Следует отметить, что спектры КР ПЭГ и МНК CZFO@ПЭГ аналогичны наблюдаемым в работах 48-50.

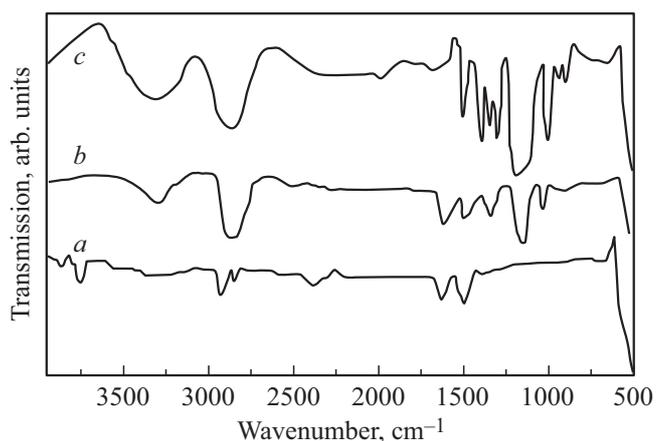


Рис. 2. ИК-Фурье спектры *a* — МНЧ $\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$, *b* — композитов $\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4@PЭГ$ и *c* — ПЭГ.

На рис. 2 представлен спектр частиц феррита $\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$, модифицированного ПЭГ. Спектр состоит из спектральных полос, принадлежащих органическому компоненту ПЭГ, и полос, принадлежащих неорганическому компоненту образца — МНЧ $\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Спектр ПЭГ характеризуется спектральными полосами, которые можно отнести преимущественно к валентным и деформационным модам колебаний связей С-Н (в области спектра 3000–2600, 1500–1250 и 950–840 cm^{-1}), а также моды колебаний связей С-О (1200–1000 cm^{-1}) эфирной группы. Также на спектрах КР для ПЭГ наблюдаются характерные колебания при 3250 cm^{-1} (растяжение –ОН). Можно отметить, что наблюдается некоторое смещение спектральных линий обоих компонентов в областях 1700–1700 и 1100–940 cm^{-1} . Поэтому, можно сделать вывод, что ПЭГ сформирован на поверхности частиц $\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ посредством образования связей

Fe-O-C. Одновременное присутствие линий, принадлежащих ПЭГ и частицам CZFO на спектрах КР композита $\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4@PЭГ$ также подтверждает связи ПЭГ и частиц феррита CZFO.

3.4. Магнитные свойства МНЧ $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ и композитов $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4@PЭГ$

На рис. 3, *a* и *b* представлены зависимости намагниченности насыщения (M_S) от содержания ионов Zn^{2+} , полученные при комнатной температуре при наложении внешнего магнитного поля (ВМП) в диапазоне от –2.0 до +2.0 Т для МНЧ CZFO и композитов CZFO@ПЭГ соответственно. Частицы $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ при $x = 0.0$ обладают максимальным значением намагниченности насыщения, уменьшающимся с повышением концентрации ионов Zn^{2+} . Зависимости намагниченности от температуры образцов $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ во ВМП величиной 1 Т, демонстрируют фазовый переход из суперпарамагнитного в магнитно-упорядоченное состояние при понижении температуры в диапазоне 5–400 К [12]. Частицы $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ состава $x = 0.1$ и 0.2 демонстрируют малые значения коэрцитивной силы, тогда как при $x = 0.4$ и 0.6 составы имеют нулевые значения коэрцитивности и остаточной намагниченности. При понижении температуры наблюдается значительные увеличения намагниченности и коэрцитивной силы. Как видно на рис. 3 величины M_S ниже для композитов CZFO@ПЭГ, что можно объяснить влиянием полиэтиленгликоля.

3.5. Мёссбауэровские исследования МНЧ $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ и МНЧ $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4@PЭГ$

Экспериментальные мёссбауэровские спектры (МС) ^{57}Fe МНЧ CZFO и композитов CZFO@ПЭГ, зарегистрированные при комнатной температуре, представлены на рис. 4, *a* и *b* соответственно. Экспериментальные

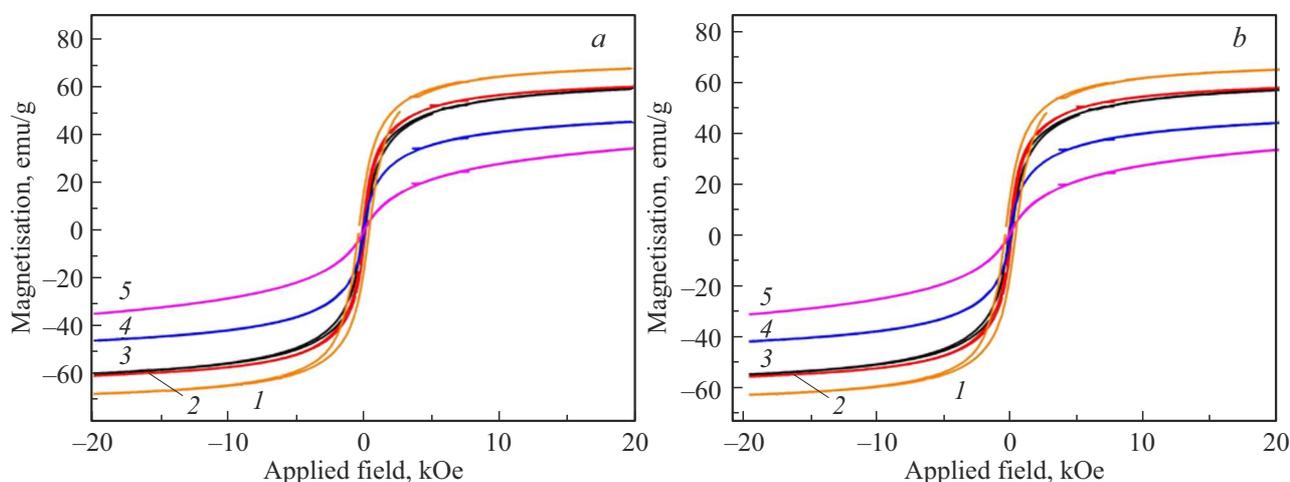


Рис. 3. Магнитные характеристики полученные при комнатной температуре в диапазоне полей от –2.0 Т до +2.0 Т для *a* — МНЧ $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ и *b* — композитов $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4@PЭГ$. Здесь цифрами 1, 2, 3, 4 и 5 обозначены кривые, полученные для величин замещения ионами Zn^{2+} при $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.4$ и 0.6 соответственно.

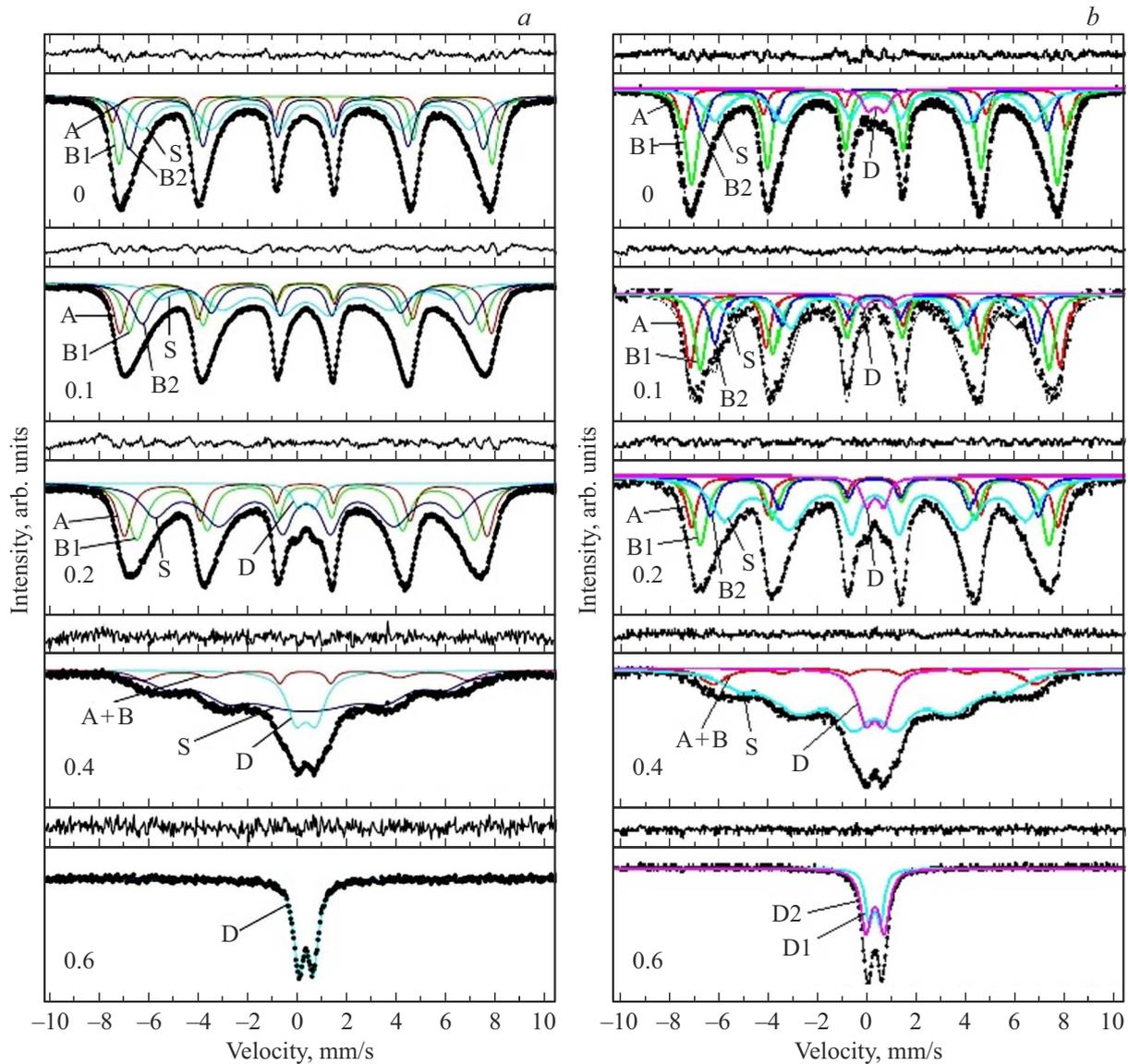


Рис. 4. Мёссбауэровские спектры комнатной температуры МНЧ (а) $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ и МНК (б) $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{ПЭГ}$. Точками изображены экспериментальные величины, а модельные компоненты показаны сплошными цветными линиями: Секстиплет, принадлежащий ионами Fe в А положениях, обозначены буквой А, а В положениях — В1, В2, парамагнитный дублет — D, S — секстиплет ионов Fe, занимающих положения в поверхностном слое.

значения на рис. 4, а и б показаны точками, а модельные, полученные при математической обработке экспериментальных МС с использованием программы [38], изображены сплошными линиями. Хорошее соответствие использованных моделей экспериментальным МС подтверждается минимальными величинами разности между модельными и экспериментальными значениями, показанными над каждым спектром, а также величинами χ^2 , находящимися в пределах 1.0–1.2. Как видно на рис. 4, а и б, МС состоят из асимметричных в сторону нуля скоростей линий зеемановских секстиплетов (ЗС). Полученные МС МНЧ CZFO (рис. 4, а) аналогичны наблюдаемым для CZFO при соответствующих количествах ионов Zn (см. [12] и ссылки там). При повышении

концентрации ионов Zn от $x = 0.1$ на МС МНЧ CZFO и при $x = 0$ на МС МНК CZFO@ПЭГ на фоне ЗС в области нулевых скоростей появляются линии дублета, интенсивность которых растет с увеличением количества ионов Zn.

Параметры сверхтонких взаимодействий (СТВ), представленные в табл. 2 и 3, рассчитаны с использованием положений спектральных линий в МС, представленных на рис. 4, а и 4, б соответственно. Величины изомерных сдвигов (ИС) приведены относительно металлической фольги α -Fe. Дополнительные ЗС или дублеты, с отличающимися параметрами СТВ, принадлежащими примесным (вторичным) фазам оксидов железа, на спектрах исследуемых МНЧ CZFO и МНК CZFO@ПЭГ не об-

Таблица 2. Полученные для МНЧ $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ значения ширин первых и шестых линий (G) зеемановского расщепления, а также изомерных сдвигов (IS), квадрупольных расщеплений (QS), эффективных магнитных полей (H_{eff}) и площадей линий (In) ионов Fe в тетраэдрических (B), октаэдрических [A] позициях, в поверхностном слое (S) и дублетов (D) в зависимости от величины замещения ионами Zn (x)

x	Compon.	G (mm/s)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	H_{eff} (T)	In (%)
0.0	A	0.447 ± 0.026	0.321 ± 0.002	0.028 ± 0.004	48.12 ± 0.06	21
	B1	0.553 ± 0.039	0.309 ± 0.002	0.009 ± 0.003	46.26 ± 0.05	8
	B2	0.650 ± 0.055	0.315 ± 0.002	0.017 ± 0.004	44.01 ± 0.07	29
	S	1.222 ± 0.031	0.338 ± 0.004	0.017 ± 0.008	40.96 ± 0.15	42
0.1	A	0.505 ± 0.016	0.315 ± 0.001	0.019 ± 0.003	46.91 ± 0.04	12
	B1	0.615 ± 0.029	0.303 ± 0.001	0.017 ± 0.003	44.84 ± 0.04	18
	B2	0.897 ± 0.039	0.319 ± 0.002	-0.004 ± 0.003	42.04 ± 0.05	27
	S	1.231 ± 0.028	0.332 ± 0.003	0.020 ± 0.005	37.77 ± 0.11	43
0.2	A	0.688 ± 0.020	0.309 ± 0.002	0.020 ± 0.003	45.41 ± 0.04	19
	B	0.933 ± 0.049	0.303 ± 0.002	0.020 ± 0.004	42.21 ± 0.06	32
	S	1.322 ± 0.032	0.343 ± 0.004	0.019 ± 0.007	37.83 ± 0.12	45
	D	0.564 ± 0.024	0.343 ± 0.005	0.649 ± 0.012	–	4
0.4	A+B	1.125 ± 0.135	0.314 ± 0.010	0.013 ± 0.020	40.51 ± 0.27	11
	S	1.560 ± 0.221	0.338 ± 0.013	0.005 ± 0.020	34.62 ± 0.39	70
	D	0.915 ± 0.027	0.331 ± 0.004	0.794 ± 0.011	–	19
0.6	D	0.503 ± 0.006	0.336 ± 0.002	0.576 ± 0.004	–	100

Таблица 3. Полученные для композитов $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{PEG}$ значения ширин первых и шестых линий (G) зеемановского расщепления, а также изомерных сдвигов (IS), квадрупольных расщеплений (QS), эффективных магнитных полей (H_{eff}) и площадей линий (In) ионов Fe в тетраэдрических (B), октаэдрических [A] позициях, в поверхностном слое (S) и дублетов (D) в зависимости от величины замещения ионами Zn (x)

x	Compon.	G (mm/s)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	H_{eff} (T)	In (%)
0.0	A	0.406 ± 0.016	0.333 ± 0.002	-0.007 ± 0.005	48.15 ± 0.02	12
	B1	0.618 ± 0.019	0.310 ± 0.001	-0.013 ± 0.002	46.05 ± 0.01	41
	B2	0.572 ± 0.000	0.325 ± 0.003	-0.002 ± 0.005	43.32 ± 0.04	14
	S	1.077 ± 0.028	0.344 ± 0.004	0.028 ± 0.007	40.15 ± 0.06	29
	D	0.578 ± 0.000	0.394 ± 0.008	0.626 ± 0.012	–	4
0.1	A	0.525 ± 0.000	0.314 ± 0.005	-0.048 ± 0.011	46.57 ± 0.05	26
	B1	0.578 ± 0.000	0.322 ± 0.006	-0.000 ± 0.011	43.82 ± 0.07	33
	B2	0.582 ± 0.000	0.350 ± 0.009	-0.062 ± 0.018	40.39 ± 0.09	19
	S	0.920 ± 0.000	0.287 ± 0.021	0.025 ± 0.041	36.29 ± 0.19	19
	D	0.563 ± 0.000	0.416 ± 0.041	0.972 ± 0.072	–	3
0.2	A	0.542 ± 0.091	0.311 ± 0.006	-0.020 ± 0.012	46.10 ± 0.19	15
	B1	0.682 ± 0.168	0.303 ± 0.006	-0.030 ± 0.012	43.81 ± 0.21	22
	B2	0.621 ± 0.000	0.317 ± 0.009	0.005 ± 0.018	41.15 ± 0.20	14
	S	1.243 ± 0.086	0.345 ± 0.010	-0.001 ± 0.019	37.74 ± 0.29	45
	D	0.557 ± 0.072	0.348 ± 0.018	0.654 ± 0.038	–	4
0.4	A+B	1.272 ± 0.112	0.320 ± 0.022	0.028 ± 0.046	40.29 ± 0.20	11
	S	1.483 ± 0.155	0.315 ± 0.017	0.021 ± 0.030	33.73 ± 0.34	74
	D	0.838 ± 0.048	0.328 ± 0.007	0.712 ± 0.023	–	15
0.6	D1	0.369 ± 0.023	0.326 ± 0.002	0.421 ± 0.020	–	38
	D2	0.498 ± 0.007	0.338 ± 0.002	0.708 ± 0.028	–	62

наружены. Отсутствие примесей означает, что исследуемые материалы являются однофазными, что согласуется данными РД и рамановских исследований.

Как на рис. 4, *a, b*, так и в большинстве опубликованных исследований ферритов шпинелей МС состоят из асимметрично уширенных в сторону нуля скоростей линий ЗС. Такая форма объясняется формированием на МС ферритов шпинелей зеэмановских подспектров, интенсивность линий которых и величины эффективных магнитных полей ($H_{\text{эф}}$) зависят от вероятности распределения атомов Fe и допированных в MFe_2O_4 ионов металла (M) по неэквивалентным положениям кристаллической решетки. Вероятность такого распределения описывается биномиальной функцией [51,52]. Исходя из вышеизложенного, а также анализа МС ферритов шпинелей [12,33], для обработки МС МНЧ CZFO и МНК CZFO@ПЭГ использовались секстиплеты и дублеты, что позволило получить удовлетворительное согласие экспериментальных МС с моделями по критерию χ^2 .

Как видно из табл. 2 и 3, значения IS ионов Fe в [B] и (A) положениях практически совпадают и не зависят от количества ионов Zn, что свидетельствует о нечувствительности s-электронов ионов Fe^{8+} к количеству Zn. Спектральные линии Fe^{2+} и Fe^{8+} , надежно идентифицируются в МСп по их химическим сдвигам, составляющим $\sim 0.2-0.5$ mm/s для Fe^{8+} и $\sim 0.9-1.1$ mm/s для Fe^{2+} [14]. Значения IS для ионов Fe в A и B позициях находятся в исследуемых материалах в пределах 0.3–0.5 mm/s (табл. 2 и 3) указывая, что в образцах присутствуют только высокоспиновые ионы железа Fe^{8+} , тогда как низкоспиновые ионы Fe^{2+} отсутствуют. Величины QS (табл. 2 и 3) близки к нулю (кроме как QS для дублетов), что свидетельствует о сохранении кубической симметрии ионов Fe^{8+} и его окружением. Значения QS дублетов менее 0.8 mm/s также указывает на то, что ионы Fe находятся в высокоспиновом состоянии Fe^{8+} , поскольку для ионов низкоспиновых Fe^{2+} величины QS существенно выше.

На МС МНЧ CZFO при $x = 0$ на фоне ЗС при $x = 0.2$ появляется дублет, интенсивность которого, с повышением количества ионов Zn увеличивается, а интенсивность линий ЗС уменьшается и при $x = 0.6$ наблюдается только парамагнитный дублет. Такие изменения МС МНЧ CZFO объясняются суперпарамагнитной релаксацией [54,55]. Если время релаксации (τ) наночастиц меньше времени измерения ($\tau_M = 10^{-7}$ s для ^{57}Fe), то МС состоят из дублета. При $\tau \gg \tau_M$ на МС наблюдается ЗС с хорошим разрешением линий поглощения. Температура блокирования (T_{PB}) определяется из МС как температура, при которой площади секстиплетов и парамагнитного дублета равны. Результаты анализа площадей спектральных линий компонентов в МС МНЧ CZFO (табл. 2) позволяют утверждать, что с повышением содержания ионов Zn значение T_{B} понижается и при $x = 0.6$ становится ниже комнатной температуры, что согласуется с данными магнитных измерений. Как видно на рис. 5, *a, b* в МС МНЧ CZFO кроме секстиплетов

(A) и [B] присутствуют ЗС, обозначенные на рис. 5, *a* как S, ширины линий которого значительно больше. Рассмотрим причины формирования в МС МНЧ CZFO секстиплета S. Одной из причин может быть вклады ионов Fe, количество ближайших соседей которых меньше, чем у ионов железа в положениях B1 и B2. Другой причиной может быть то, что при уменьшении размера частицы многократно увеличивается соотношение поверхность/объем, что существенно увеличивает долю в МС от ионов железа, занимающих положения в поверхностном слое МНЧ и утративших часть ближайших магнитных соседей (часть суперобменных взаимодействий) из-за поверхности [56]. Этим объясняется формирование скошенных спиновых структур в поверхностном слое МНЧ, либо „магнитомертвого“ или спин-стеклового поверхностного слоя, понижающих намагниченность и температуру магнитного упорядочения МНЧ (см. [12,56,57] и ссылки там). Существование в наночастицах ферритов MFe_2O_4 коллинеарного (Неелевского) упорядочения доказано мёссбауэровскими исследованиями в больших ВМП [59–61].

Существование скошенной спиновой структуры в поверхностном слое макроскопических кристаллов гексагональных ферритов было впервые доказано в работе [62] с использованием новой уникальной методики, разработанной авторами [63], „мёссбауэровских исследований свойств поверхностного слоя и объема одновременно“ без использования ВМП. На основании результатов работ (см. [62] и ссылки там) можно полагать, что при уменьшении размера кристаллов скошенная спиновая структура в поверхностном слое не только сохраняется, но ее толщина увеличивается. Следовательно, данные мёссбауэровских исследований позволяют утверждать, что в поверхностном слое МНЧ CZFO и МНК CZFO@ПЭГ существует скошенная магнитная структура.

3.6. Функции распределения $H_{\text{эф}}$ для МНЧ $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ и МНК $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4@P\text{ЭГ}$

В случае отсутствия разрешения ЗС наиболее надежным является метод анализа МС с использованием функции V_{voigt} в качестве спектральной линии [64,65]. Поэтому из экспериментальных МС с помощью программы [38] с функцией Voigt, были восстановлены функции вероятностей распределения эффективных полей $P(H_{\text{эф}})$, представленные на рис. 5, *a* и *b*. Полученные функции $P(H_{\text{эф}})$, отличаются от кривой $P(H_{\text{эф}})$ макрокристаллов ФШ, на которых наблюдаются два максимума, принадлежащие ионам железа в неэквивалентных подрешетках (A) и [B]. МС МНЧ и композитов (рис. 4, *a* и *b*) мало отличаются друг от друга, тогда как функции распределения $P(H_{\text{эф}})$, исследуемых МНЧ CZFO и МНК CZFO@ПЭГ, представленные на рис. 5, *a* и *b*, различаются.

В случае МНЧ CZFO при $x \leq 0.4$ (рис. 5, *a*) в области полей от 47 до 43 Т функции $P(H_{\text{эф}})$ монотонно

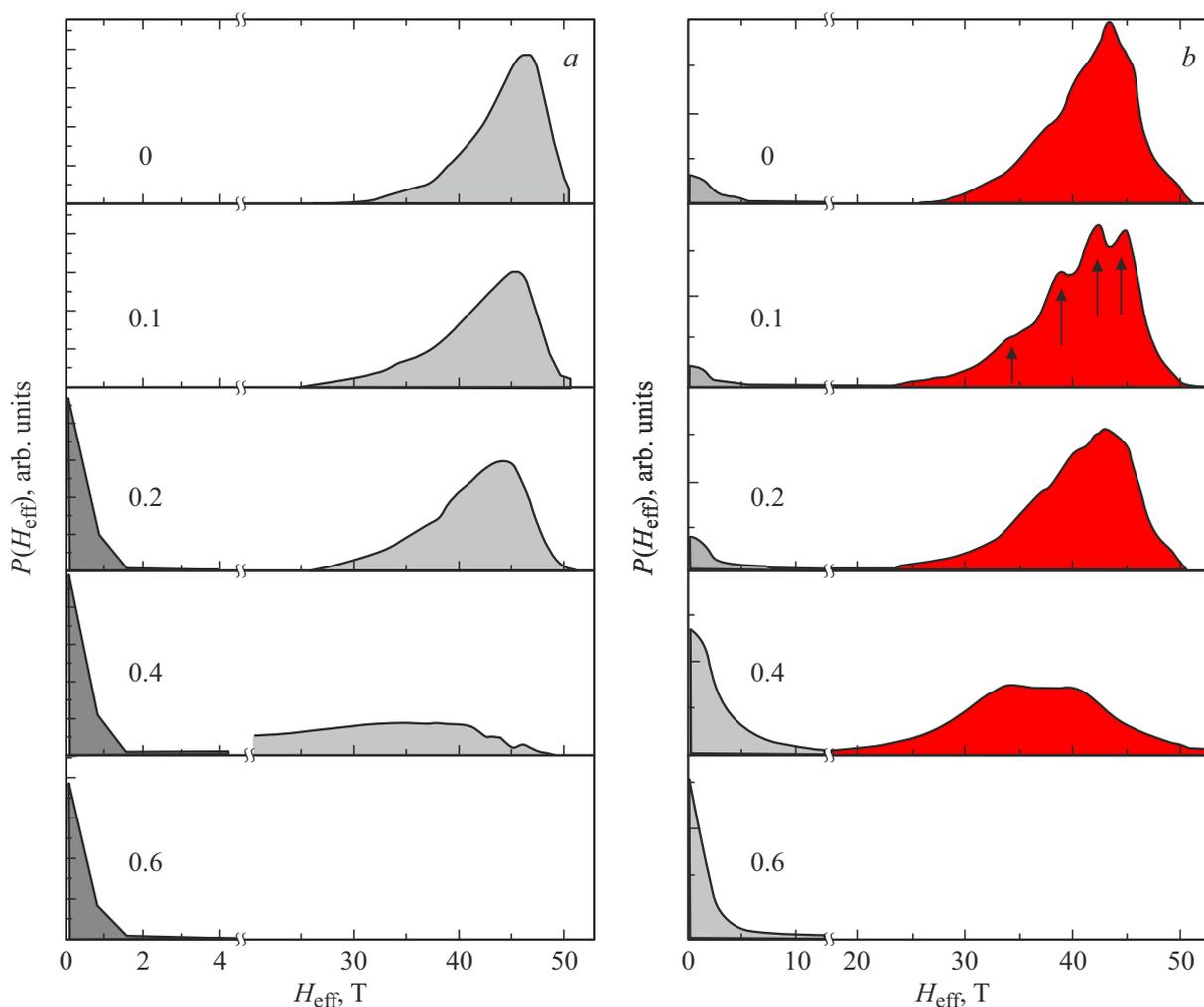


Рис. 5. Восстановленные из экспериментальных мёсбауэровских спектров с использованием программы [65] функции распределения $P(H_{\text{eff}})$ *a* — МНЧ $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ и *b* — МНЧ $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4@ПЭГ$.

возрастают и после достижения максимума так же монотонно понижаются. Асимметричность кривых $P(H_{\text{eff}})$ в направлении меньших H_{eff} , наблюдаемых в области от 45 Т и ниже объясняется уменьшением количества магнитных ионов в ближайшем окружении ионов Fe. Область от 0 до 1.6 Т соответствует на МС линиям дублета, указывающим на присутствие в образце частиц в парамагнитном состоянии. При увеличении количества ионов Zn (рис. 5, *a*) величины H_{eff} понижаются, положение максимума H_{eff} сдвигается в сторону меньших полей и доля магнитоупорядоченной фазы понижается. При этом интенсивности линии парамагнитной фазы возрастают и, когда величина замещения (x) достигает 0.6 на функции $P(H_{\text{eff}})$ остается только линия, соответствующая парамагнитному состоянию МНЧ. Отличительной особенностью функций МНЧ CZFO@ПЭГ от $P(H_{\text{eff}})$ для МНЧ CZFO является то, что парамагнитная фаза наблюдается во всем диапазоне замещений ионами Zn. Другое важное отличие заключается в том, функции $P(H_{\text{eff}})$ для МНЧ CZFO меняются плавно, тогда как, в случае МНЧ

CZFO@ПЭГ наблюдается не монотонное изменение, и ее можно описать отдельными линиями, указанными на рис. 5, *b* стрелками для композита с $x = 0.1$ в качестве примера. Это говорит о различиях локальных окружений атомов железа в покрытых и непокрытых поверхностно-активным слоем частицах. Описание функции $P(H_{\text{eff}})$ для МНЧ CZFO@ПЭГ посредством отдельных линий указывает на формирование в композитах небольших кластеров, покрытых ПЭГ, что приводит к понижению взаимодействия между кластерами, тогда как в МНЧ без покрытия частицы взаимодействуют между собой [66].

Полиэтиленгликоль служит пленкой, уменьшающей/предотвращающей взаимодействие в МНЧ CZFO@ПЭГ между отдельными кластерами, свойства которых зависят от размера кластера, размера частиц и величины замещения ионами Zn в кластере.

Для подтверждения предположения, что покрытие снижает взаимодействие между частицами были проведены мёсбауэровские исследования покрытых и непокрытых частиц до и после прессования [67,68]. Так, в

случае частиц маггемита размером 7 nm эффективные магнитные поля после прессовки повышаются [67]. Это объясняется уплотнением МНЧ без покрытия, уменьшением расстояния между частицами, приводящим к повышению взаимодействий между наночастицами и, следовательно, росту эффективных магнитных полей. Полученные МС образца с покрытием до и после прессования обладали одинаковыми параметрами сверхтонких взаимодействий, т.е. не изменились, поскольку молекулы покрытия препятствуют сближению формируемых при функционализации отдельных кластеров и, следовательно, усилению обменных взаимодействий. Прессование непокрытых МНЧ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ размером 7 nm подавляет суперпарамагнитную релаксацию, что объяснили усилением обменных взаимодействий при уменьшении расстояния между частицами [68].

3.7. Оценка размеров МНЧ в $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ и в МНК $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4@P\ddot{E}G$

Анализ экспериментальных МС МНЧ $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ и сравнение с опубликованными мёсбауэровскими данными позволило оценить размеры исследуемых наночастиц [12]. В результате было установлено, что размеры МНЧ $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ уменьшаются от 14 до 8 nm при повышении содержания Zn от $x = 0$ до $x = 0.6$. Полученные величины согласуются с рентгеноструктурными данными. Проведенный анализ МС МНК $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4@P\ddot{E}G$ показал, что магнитные наночастицы с покрытием и без покрытия имеют практически одинаковые размеры.

3.8. Гипертермические исследования МНК $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4@P\ddot{E}G$

На рис. 6 показано изменение температуры водного раствора МНК $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4@P\ddot{E}G$ с различным содержанием Zn в зависимости от времени нагрева внешним переменным магнитным полем (ВПМП) частотой 2.0 МГц и напряженностью 4.5 кА/м. Как видно на рис. 6 максимальная достигаемая температура зависит от содержания Zn. Видно, что с увеличением количества ионов Zn температура частиц повышается. Функционализированные ПЭГ МНЧ $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4@P\ddot{E}G$ достигают температуры гипертермии в течение короткого промежутка времени при небольших концентрациях ионов Zn ($0 \leq x \leq 0.4$). Полученные зависимости (рис. 6) согласуются с результатами работ, например [14].

На рис. 7 показано изменение удельной скорости поглощения водного раствора МНК $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4@P\ddot{E}G$ в зависимости от напряженности ВПМП фиксированной частоты 2.0 МГц. В литературе сообщается [22,23], что линейное изменение SAR при наложении ВПМП может быть связано с химическим составом феррожидкости. Размеры частиц существенно влияют на величину удельной скорости поглощения. В случае МНК $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4@P\ddot{E}G$ размером 14 nm максимальное значение SAR 52.2 W/g было достигнуто в магнитном поле 4.5 кА/м, тогда как

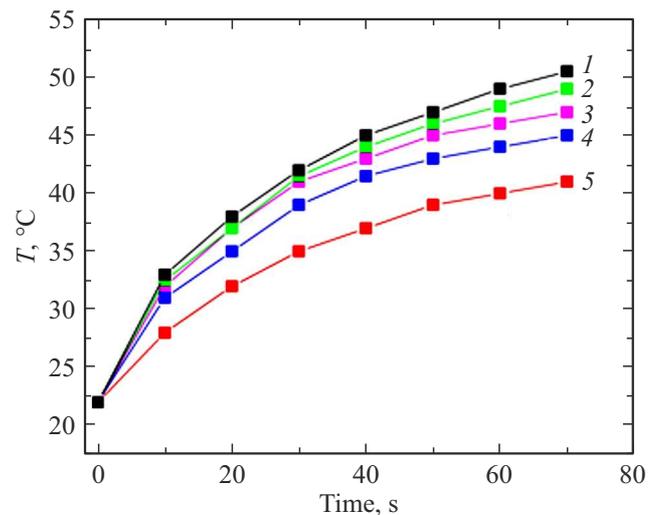


Рис. 6. Зависимости температуры $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4@P\ddot{E}G$ ($0 \leq x \leq 0.6$) от времени нагрева переменным магнитным полем частотой 2.0 МГц и напряженностью 4.5 кА/м. Цифрами 1, 2, 3, 4 и 5 обозначены величины концентраций ионов Zn (x) равные 0, 0.1, 0.2, 0.4 и 0.6 соответственно.

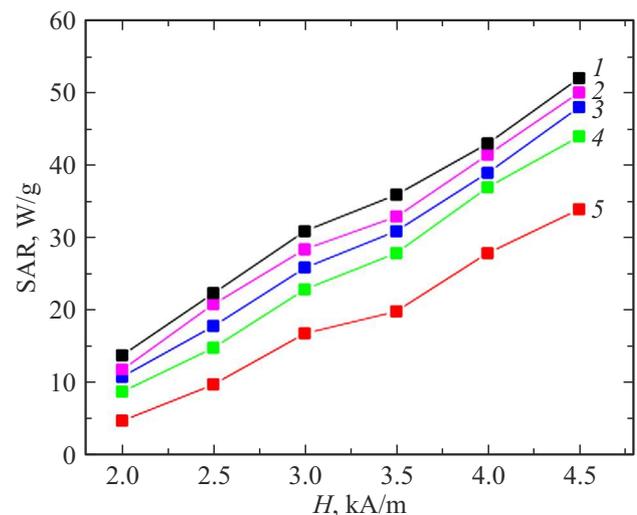


Рис. 7. Удельная скорость поглощения водным раствором МНК $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4@P\ddot{E}G$ ($0 \leq x \leq 0.6$) в зависимости от напряженности внешнего переменного магнитного поля частотой 2.0 МГц. Цифры 1, 2, 3, 4 и 5 соответствуют величинам x равным 0, 0.1, 0.2, 0.4 и 0.6.

во ВПМП напряженностью 2 кА/м оно уменьшалось до 14.2 W/g. Для более мелких частиц $\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4@P\ddot{E}G$, размером около 8 nm, значения SAR не превышали 34 W/g при переменном поле 4.5 кА/м и 5 W/g для поля 2 кА/м.

Другим важным фактором, от которого зависят значения SAR, является намагниченность насыщения. Наблюдается заметное увеличение значений удельной скорости поглощения с повышением намагниченности насыщения. Для частиц $\text{Co}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ с намагниченностью

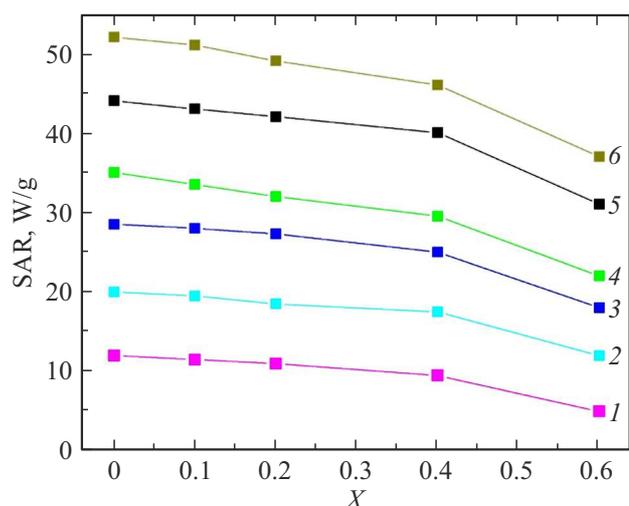


Рис. 8. Зависимости удельной скорости поглощения (SAR) водного раствора МНК $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4@ПЭГ$ от концентрации Zn при различных величинах внешнего переменного магнитного поля частотой 2.0 МГц. Обозначения 1, 2, 3, 4, 5 и 6 соответствуют величинам внешних полей равным 2, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0 и 4.5 кА/м.

насыщения 33 emu/g значения SAR варьируются в пределах от 10 до 38.1 W/g, тогда как для наночастиц CoFe_2O_4 с намагниченностью насыщения 68.4 emu/g значения SAR находились в диапазоне от 19.2 до 53.2 W/g в зависимости от величины внешнего магнитного поля.

На рис. 8 представлены величины удельного поглощения (SAR) водного раствора МНК $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ПЭГ$ в зависимости от концентрации Zn при различных величинах ВПМП частотой 2.0 МГц. Значения SAR понижаются с увеличением замещения кобальта катионами цинка. На рис. 8 наблюдается почти линейное изменение величины SAR, тогда как для наночастиц CoFe_2O_4 с намагниченностью насыщения 62.4 emu/g значения SAR находились в диапазоне от 10.2 до 52.2 W/g. Аналогичные кривые были получены в работах [69,70] и линейность зависимостей величины SAR была связана с химическим составом феррожидкости.

Анализируя результаты, максимальное значение SAR, равное 52.2 W/g, было достигнуто в случае композита $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ПЭГ$ при наложении ВПМП напряженностью 4.5 кА/м, что делает его перспективным кандидатом для гипертермической терапии злокачественных опухолей. Изучая значения SAR, можно наблюдать его зависимость от химического состава, размера частиц, намагниченности насыщения и величины внешнего переменного магнитного поля.

4. Заключение

Проведены систематические исследования свойств МНЧ $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6$) синтезированных методом со-осаждения и влияния функцио-

нализации (покрытия) полиэтиленгликолем на эти свойства. Структурные и морфологические свойства МНЧ изучены с помощью рентгеновской дифракции (РД), магнитных измерений, рамановской и мёссбауэровской спектроскопии (МСп). Структурный РД анализ, а также данные рамановской и МСп подтверждают однофазность исследуемых частиц как до функционализации ПЭГ, так и после. Установлено, что МНЧ обладают кубической структурой феррита шпинели $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (пространственная группа $Fd3m$), во всем диапазоне замещения ионами Zn.

На основании рентгеновских дифракционных и мёссбауэровских данных установлено, что средние размеры кристаллитов $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ уменьшаются от 14 до 8 nm при повышении доли ионов Zn от 0 до 0.6. Функционализация МНЧ $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ полиэтиленгликолем практически не меняет размеров магнитных частиц в композитах $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4@ПЭГ$. Экспериментальные МС указывают на типичное суперпарамагнитное поведение МНЧ $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ и композитов $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4@ПЭГ$. При величинах концентрации Zn $x > 0.1$ в тонком поверхностном слое частиц $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ наблюдается парамагнитное состояние. С повышением количества ионов Zn толщина этого поверхностного слоя увеличивается и при $x = 0.6$ вся частица становится парамагнитной. Показано, что в объеме МНЧ CZFO и МНЧ $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ПЭГ$ наблюдается коллинеарное упорядочение спиновых моментов, тогда как в поверхностном слое спиновые моменты обладают скошенной структурой в силу влияния поверхности. Таким образом, подтверждена информация полученная в [12,57], в которых впервые с помощью мёссбауэровской спектроскопии без внешнего магнитного поля установлены отличия магнитной структуры объема и поверхностного слоя магнитных наночастиц.

Возможность разложения функции $P(H_{\text{эф}})$ для МНЧ $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ПЭГ$ на отдельные пики указывает на то, что частицы, приблизительно одинаковые по размерам, формируются в МНЧ в кластеры, которые покрываются поверхностно-активным веществом. Полиэтиленгликоль в МНЧ $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ПЭГ$ служит пленкой, уменьшающей/предотвращающей взаимодействие между отдельными кластерами и на функциях распределения $H_{\text{эф}}$ наблюдаются пики от этих кластеров. В МНЧ без покрытия все частицы взаимодействуют между собой и функции распределения эффективных полей изменяются плавно.

Полученные результаты важны для разработки магнитных наночастиц, их функционализации и создания магнитных нанокомпозитов для различных применений, в том числе для биомедицинских.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Ferrite Nanostructured Magnetic Materials Technologies and Applications / Ed. Jitendra Pal Singh, Keun Hwa Chae, Ramesh Chandra Srivastava, Ovidiu Florin Caltun. 1st ed. Woodhead Publishing (2023). 926 p.
- [2] Magnetic Nanoparticles for Biomedical Applications / Ed. Martin F. Desimone, Rajshree B. Jotania. Publ. Mater. Res. Forum LLC. USA (2023). 316 p.
- [3] A. Mittal, I. Roy, S. Gandhi. *Magnetochemistry* **8**, 107 (2022). <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry8090107>.
- [4] M. Hepel. *Magnetochemistry* **6**, 3 (2020). DOI: 10.3390/magnetochemistry6010003
- [5] V. Socoliuc, D. Peddis, V.I. Petrenko, M.V. Avdeev, D. Susan-Resiga, T. Szabó, R. Turcu, E. Tombácz, L. Vékás. *Nanoscale* **14**, 4786 (2022). DOI: 10.1039/d1nr05841j.
- [6] S.I. Ahmad. *J. Magn. Mater.* **562**, 169840 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.169840>
- [7] B. Pacakova, S. Kubickova, A. Reznickova, D. Niznansky, J. Vejpravova. Spinel Ferrite Nanoparticles: Correlation of Structure and Magnetism. In: *Magnetic Spinels — Synthesis, Properties and Applications*. TechOpen / Ed. M.S. Seehra. (2017). Ch. 1. P. 4–29. DOI: 10.5772/66074.
- [8] M.G. Goodarz, E.B. Saion, M.H. Hashim, A.H. Shaari, H.A. Ahangar. *Solid State Commun.* **15**, 1031 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2011.04.018>.
- [9] E.C. Mendonca, C.B.R. Jesus, C.T. Meneses, J.G.S. Duque. *J. Supercond. Nov. Magn.* **26**, 2329 (2013). DOI: 10.1007/s10948-012-1426-3.
- [10] G. Vaidyanathana, S. Sendhilnathan. *Physica B* **403**, 2157 (2008).
- [11] A.C. Камзин, D.S. Nikam, S.H. Pawar. *ФТТ* **59**, 1, 149 (2017). <https://journals.ioffe.ru/articles/54749>. [A.S. Kamzin, D.S. Nikam, S.H. Pawar. *Phys. Solid State* **59**, 1, 156 (2017). <https://link.springer.com/article/10.1134/S1063783417010127>].
- [12] A.C. Камзин, I.M. Obaidat, B.G. Семенов, V. Narayanaswamy, I.A. Al-Omari, B. Issa, И.В. Бурьяненко. *ФТТ* **65**, 3, 482 (2023). DOI: 10.21883/FTT.2023.03.54749.544 [A.S. Kamzin, I.M. Obaidat, V.G. Semenov, V. Narayanaswamy, I.A. Al-Omari, B. Issa, I.V. Buryanenko. *Phys. Solid State* **65**, 3, 470 (2023). DOI: 10.21883/PSS.2023.03.55591.544].
- [13] V. Narayanaswamy, I.A. Al-Omari, A.S. Kamzin, B. Issa, H.O. Tekin, H. Khourshid, H. Kumar, A. Mallya, S. Sambasivam, I.M. Obaidat. *Nanomater.* **11**, 5, 1231 (2021). <https://doi.org/10.3390/nano11051231>
- [14] A. Doaga, A.M. Cojocariu, C.P. Constantin, R. Hempelmann, O.F. Caltun. *AIP Conf. Proc.* **1564**, 123 (2013). DOI: 10.1063/1.4832806.
- [15] M. Albino, E. Fantechi, C. Innocenti, A. López-Ortega, V. Bonanni, G. Campo, F. Pineider, M. Gurioli, P. Arosio, T. Orlando, G. Bertoni, C.D. Fernandez, A. Lascialfari, C. Sangregorio. *J. Phys. Chem. C* **123**, 10, 6148 (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10998>
- [16] F. Sharifianjazi, M. Moradi, N. Parvin, A. Nemati, A.J. Rad, N. Sheysi, A. Abouchenari, A. Mohammadi, S. Karbasi, Z. Ahmadi, A. Esmailkhanian, M. Irani, A. Pakersesht, S. Sahmani, M.S. Asl. *Ceram. Int.* **46**, 11, Part B, 18391 (2020).
- [17] V. Socoliuc, M.V. Avdeev, V. Kuncser, Rodica Turcu, Etelka Tombácz, L. Vékás. *Nanoscale* **14**, 4786 (2022). <https://doi.org/10.1039/D1NR05841J>
- [18] D.S. Nikam, S.V. Jadhav, V.M. Khot, R.S. Ningthoujam, C.K. Hong, S.S. Malic, S.H. Pawar. *RSC Adv.* **4**, 12662 (2014). DOI: 10.1039/c3ra47319h.
- [19] C. Nayek, K. Manna, G. Bhattacharjee, P. Murugavel, I. Obaidat. *Magnetochemistry* **3**, 19 (2017). DOI: 10.3390/magnetochemistry3020019.
- [20] A.S. Karakoti, R. Shukla, R. Shanker, S. Singh. *Adv. Colloid Interface Science* **215**, 28 (2015). <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2014.11.004>.
- [21] Nguyen T.K. Thanh, Luke A.W. Green. *Nano Today* **5**, 213 (2010). DOI: 10.1016/j.nantod.2010.05.003
- [22] M. Mikhaylova, Y.S. Jo, D.K. Kim, N. Bobrysheva, Y. Andersson, T. Eriksson, M. Osmolowsky, V. Semenov, M. Muhammed. *Hyperfine Interactions* **156/157**, 257 (2004).
- [23] K. Mažeika, V. Bėčytė, Yu.O. Tykhonenko-Polishchuk, M.M. Kulyk, O.V. Yelenich, A.I. Tovstolytkin. *Lithuanian J. Phys.* **58**, 267 (2018).
- [24] T.J. Daou, J.M. Grene'che, G. Pourroy, S. Buathong, A. Derory, C. Ulhaq-Bouillet, B. Donnio, D. Guillon, S. Begin-Colin. *Chem. Mater.* **20**, 5869 (2008).
- [25] W.B. Mdlalose, S.R. Mokhosi, S. Dlamini, T. Moyo, M. Singh. *AIP Advances* **8**, 056726 (2018). <https://doi.org/10.1063/1.5007760>
- [26] V. Kuncser, G. Schinteie, B. Sahoo, W. Keune, D. Bica, I. Vékás, G. Filoti. *Roman. Rep. Phys.* **58**, 273 (2006).
- [27] V. Kuncser, G. Schinteie, B. Sahoo, W. Keune, D. Bica, I. Vékás, G. Filoti. *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 016205 (2007). DOI: 10.1088/0953-8984/19/1/016205.
- [28] M. Kaur, M. Kaur, D. Singh, A.C. Oliveira, V.K. Garg, V.K. Sharma. *Nanomaterials* **11**, 1471 (2021). <https://doi.org/10.3390/nano11061471>
- [29] B. Wareppam, E. Kuzmann, V.K. Garg, L.H. Singh. *J. Mater. Res.* **28**, 937 (2022). DOI: 10.1557/s43578-022-00665-4.
- [30] *Materials Science and Materials Engineering. Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology* / Ed. S. Mørup, M.F. Hansen, C. Frandsen. *Magnetic Nanoparticles*. V. 1 (2019). P. 89–140. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11338-4>
- [31] C. Frandsen, S. Mørup. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 039708 (2005).
- [32] M. Sajida, J. Płotka-Wasyłka. *Microchem. J.* **154**, 104623 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104623>.
- [33] A.C. Камзин, I.M. Obaidat, B.G. Семенов, V. Narayanaswamy, I.A. Al-Omari, B. Issa, И.В. Бурьяненко. *ФТТ* **64**, 6, 712 (2022). DOI: 10.21883/FTT.2022.06.52406.298 [A.S. Kamzin, I.M. Obaidat, V.G. Semenov, V. Narayanaswamy, I.A. Al-Omari, B. Issa, I.V. Buryanenko. *Phys. Solid State* **64**, 6, 714 (2022). DOI: 10.21883/PSS.2022.06.53838.298].
- [34] E. Umut, M. Coskun, H. Gungunes, V. Dupuis, A.S. Kamzin. *J. Supercond. Nov. Magn.* **34**, 3, 913 (2021). <https://doi.org/10.1007/s10948-020-05800-y>
- [35] A.C. Камзин, I.M. Obaidat, A.A. Валлиулин, B.G. Семенов, I.A. Al-Omari. *ФТТ* **62**, 11, 1919 (2020). DOI: 10.21883/FTT.2020.11.50071.062 [A.S. Kamzin, I.M. Obaidat, A.A. Valliulin, V.G. Semenov, I.A. Al-Omari. *Phys. Solid State* **62**, 11, 2167 (2020)]. DOI: 10.1134/S1063783420110153].
- [36] S. Morup, J.A. Dumesic, H. Topsøe. In: *Mossbauer spectroscopy applications* / Ed. R.L. Cohen. Academic, N.Y. (1990). P. 1.
- [37] V. Kuncser, O. Crisan, G. Schinteie, F. Tolea, P. Palade, M. Valeanu, G. Filoti. *Modern Trends in Nanoscience*. Editura Academiei Romane, Bucharest (2013). V. 197.

- [38] В.Г. Семенов, В.В. Панчук. Программа математической обработки мессбауэровских спектров MossFit. Частн. сообщение (2015).
- [39] P.A. Rao, K.S. Rao, T.R.K.P. Raju, G. Kapusetti, M. Chopradandi, M.C. Varma, K.H. Rao. *J. Alloys Comp.* **794**, 60 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.242>.
- [40] M.I.A.A. Maksoud, A. El-Ghandour, G.S. El-Sayyad, R.A. Fahim, A.H. I-Hanbaly, M. Bekhit, E.K. Abdel-Khalek, H.H. El-Bahnasawy, M.A. Elkodous, A.H. Ashour, A.S. Awed. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **30**, 3709 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01523-8>.
- [41] D.S. Nikam, S.V. Jadhav, V.M. Khot, R.A. Bohara, C.K. Hong, S.S. Malib, S.H. Pawar. *RSC Adv.* **5**, 2338 (2015). <https://doi.org/10.1039/c4ra08342c>.
- [42] M.S. Hossain, Md.B. Alam, M. Shahjahan, M.H.A. Begum, Md.M. Hossain, S. Islam, N. Khatun, M. Hossain, M.S. Alam, Md. Al-Mamun. *J. Advanc. Dielectr.* **8**, 4, 1850030 (2018). DOI: 10.1142/S2010135X18500303.
- [43] K.M. Batoor, E.H. Raslan, Y. Yang, S.F. Adil, M. Khan, A. Imran, Y. Al-Douri. *AIP Advances* **9**, 055202 (2019); <https://doi.org/10.1063/1.5078411>
- [44] J. Lopez, W.R. Aguirre-Contreras, M.E. Gómez, G. Zambrano. *Int. J. Appl. Natur. Sci.* **6**, 2, 47 (2017).
- [45] M.B. Ali, K.E. Maalam, H.E. Moussaoui, O. Mounkachi, M. Hamedoun, R. Masrour, E.K. Hlil, A. Benyoussef. *J. Magn. Magn. Mater.* **398**, 20 (2016). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.08.097>
- [46] V. Bartňěk, D. Sedmidubský, Š. Huber, M. Švecová, P. Ulbrich, O. Jankovský. *Materials* **11**, 1241 (2018). DOI: 10.3390/ma11071241.
- [47] N. Monni, V. Mameli, S.A. Sahadevan, S. Gai, C. Cannas, M.L. Mercuri. *J. Nanosci. Nanotechnology* **19**, 5043 (2019). DOI: 10.1166/jnn.2019.16792
- [48] Y. Koseoglu, A. Baykal, M.S. Toprak, F. Gozuak, A.C. Basaran, B. Aktas. *J. Alloys Comp.* **462**, 209 (2008).
- [49] X.H. Liu, J. Yang, L. Wang, X.J. Yang, L.D. Lu. *Mater. Sci. Eng. A* **289**, 7483 (2003).
- [50] V.M. Khotn, A.B. Salunkhe, J.M. Ruso, S.H. Pawar. *J. Magn. Magn. Mater.* **384**, 335 (2015).
- [51] G.A. Sawatzky, F. Van Der Woude, A.H. Morrish. *Phys. Rev.* **187**, 2, 747 (1969).
- [52] F. van Der Woude, G.A. Sawatzky. *Phys. Rev. B* **4**, 9, 3159 (1971).
- [53] Q. Lin, J. Xu, F. Yang, J. Lin, H. Yang, Y. He. *Materials* **11**, 10, 1799 (2018). DOI: 10.3390/ma11101799
- [54] S.C. Bhargava, P.K. Iyengar. *Phys. Status Solidi B* **53**, 1, 359 (1972). <https://doi.org/10.1002/pssb.2220530138>.
- [55] G.V. Duong, N. Hanh, D.V. Linh, R. Groessinger, P. Weinberger, E. Schafner, M. Zehetbauer. *J. Magn. Magn. Mater.* **311**, 1, 46 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.11.167>.
- [56] R.H. Kodama, A.E. Berkowitz, E.J. McNiff, S. Foner. *J. Appl. Phys.* **81**, 8, 5552 (1997). DOI: 10.1063/1.364659
- [57] А.С. Камзин, В.Г. Семенов, I.A. Al-Omari, V. Narayanaswamy, B. Issa. *ФТТ* **65**, 8, 1415 (2023). DOI: 10.21883/FTT.2023.08.56164.122. [A.S. Kamzin, V.G. Semenov, I.A. Al-Omari, V. Narayanaswamy, B. Issa. *Phys. Solid State* **65**, 8, 1363 (2023). DOI: 10.21883/PSS.2023.08.56586.122].
- [58] А.С. Камзин, N. Dogan, O.M. Dogan, В.Г. Семенов. *ФТТ* **65**, 8, 1426 (2023). DOI: 10.21883/FTT.2023.08.56165.127. [A.S. Kamzin, N. Dogan, O.M. Dogan, V.G. Semenov. *Phys. Solid State* **65**, 8, 1373 (2023). DOI: 10.21883/PSS.2023.08.56587.127].
- [59] K. Haneda, A.H. Morrish. *J. Appl. Phys.* **63**, 8, 4258 (1988). DOI: 10.1063/1.340197.
- [60] J.M.D. Coey. *Phys. Rev. Lett.* **27**, 17, 1140 (1971).
- [61] *Mossbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Material Science* / Eds G.J. Long, F. Grandjean. Plenum Press, N.Y. (1993). 479 p.
- [62] А.С. Камзин, Л.П. Ольховик, В.Л. Розенбаум. *ЖЭТФ* **111**, 4, 1426 (1997). [A.S. Kamzin, L.P. Ol'khovik, V.L. Rozenbaum. *JETP* **84**, 4, 788 (1997)].
- [63] А.С. Камзин, Л.А. Григорьев. *Письма в ЖТФ* **16**, 6, 38 (1990). [A.S. Kamzin, L.A. Grigor'ev. *Sov. Tech. Phys. Lett.* **6**, 6, 417 (1990)].
- [64] M.E. Matsnev, V.S. Rusakov. *AIP Conf. Proc.* **1489**, 1, 178 (2012).
- [65] Г.Н. Коньгин, О.М. Немцова, В.Е. Порсев. *Журн. приклад. спектроскопии* **86**, 3, 374 (2019).
- [66] S. Mørup. *Hyperfine Interactions* **90**, 171 (1994). <https://doi.org/10.1007/BF02069126>
- [67] P.V. Hendriksen, C.A. Oxborrow, S. Linderoth, S. Morup, M. Hanson, C. Johansson, F. Biildker, K. Davies, S.W. Charles, S. Wells. *Nucl. Instr. Meth. B* **76**, 138 (1993).
- [68] J. Jing, F. Zhao, X. Yang, U. Gonser. *Hyperfine Interactions* **54**, 571 (1990).
- [69] J. Giri, P. Pradhan, T. Sriharsha, D. Bahadur. *AIP J. Appl. Phys.* **97**, 10Q916 (2005). <https://doi.org/10.1063/1.1855131>
- [70] R. Hergt, R. Hiergeist, M. Zeisberger, G. Glockl, W. Weitschies, L.P. Ramirez, I. Hilger, W.A. Kaiser. *J. Magn. Magn. Mater.* **280**, 358 (2004).

Редактор Т.Н. Василевская