

05,12

Магнитные наноконпозиты $MgFe_2O_4/SiO_2$ типа ядро/оболочка для биомедицинских применений: синтез и свойства

© А.С. Камзин¹, Н. Das^{2,3}, N. Wakiya^{4,5}, А.А. Валиуллин⁶

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

²Graduate School of Science and Technology, Shizuoka University, 3-5-1 Johoku, Naka-ku, Hamamatsu 432-8561, Japan

³Materials Science Division, Atomic Energy Centre, Dhaka 1000, Bangladesh

⁴Department of Electronics and Materials Science, Shizuoka University, 3-5-1 Johoku, Naka-ku, Hamamatsu 432-8561, Japan

⁵Research Institute of Electronics, Shizuoka University, 3-5-1 Johoku, Naka-ku, Hamamatsu 432-8561, Japan

⁶Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

E-mail: Kamzin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 23 января 2018 г.)

В окончательной редакции 15 марта 2018 г.)

С использованием простого способа синтезированы магнитные наноконпозиты (МНК) типа ядро/оболочка (ЯО), в которых ядром является наночастица феррита-магния ($MgFe_2O_4$), а оболочкой — аморфный слой диоксида кремния (кремнезем — SiO_2). Состав, морфология и структура синтезированных частиц исследовались с использованием рентгеновской дифракции, полевой эмиссионной электронной микроскопии, электронной микроскопии на просвет (ТЕМ), энергодисперсионной спектроскопии (EDS), электрофоретического фотометра на рассеяние, термогравиметрического анализа (ТГА) и мессбауэровской спектроскопии. Установлено, что МНК $MgFe_2O_4/SiO_2$ обладают структурой типа ядро/оболочка, объединяющихся химической связью Fe—O—Si. После покрытия кремнеземом намагниченность насыщения для МНК $MgFe_2O_4/SiO_2$ значительно понижается по сравнению с частицами $MgFe_2O_4$ без оболочки из SiO_2 . Сферические частицы, агломерированные из нанокристаллитов $MgFe_2O_4$ размерами ~ 9.6 nm и ~ 11.5 nm, служат ядрами и покрыты оболочкой из SiO_2 толщиной ~ 30 nm и ~ 50 nm соответственно. Полный размер полученных МНК типа ЯО около ~ 200 и 300 nm соответственно. Синтезированные МНК $MgFe_2O_4/SiO_2$ типа ЯО являются весьма перспективными для биомедицинских применений благодаря биологической совместимости диоксида кремния, своим размерам и тому, что температура Кюри МНК находится в области, требуемой для гипертермической терапии 320° K.

DOI: 10.21883/FTT.2018.09.46388.019

1. Введение

Магнитные наночастицы (МНЧ) магниевого феррита-шпинели ($MgFe_2O_4$) в силу уникальных магнитных свойств перспективны для широкого спектра применений в биомедицинских областях, таких как контрастирующий агент в магнитно-резонансной томографии, носители для целенаправленной доставки лекарств, источники тепла при гипертермической терапии, сепарация клеток и биохимическое зондирование [1–4]. Было показано, что МНЧ феррита-шпинели $MgFe_2O_4$ обладают большей способностью к нагреванию при наложении внешнего переменного магнитного поля, чем другие ферриты-шпинели, поэтому являются наиболее эффективными МНЧ для магнитной гипертермической терапии злокачественных опухолей человека [5–10]. Кроме того, феррит $MgFe_2O_4$ состоит из элементов, являющимися нетоксичными и биологически совместимыми для живого организма [10]. Для синтеза МНЧ $MgFe_2O_4$ использовались различные методы, а именно: соосаждения,

золь-гель, механохимический, синтез сжиганием, микроволновый гидротермальный, полимеризации (см. [10–12] и ссылки там). Однако при синтезе МНЧ $MgFe_2O_4$ существуют сложности, как например, на стадии синтеза или после отжига МНЧ на воздухе могут формироваться гранулы из спекшихся частиц [13,14], что не допускает использования таких частиц в биомедицине. Одним из эффективных методов получения МНЧ $MgFe_2O_4$ является метод пиролиза ультразвуковой аэрозоли (ПУА), позволяющий получать высушенные сферические наночастицы в суперпарамагнитном состоянии с контролируемым составом, высокой чистотой, хорошей кристалличностью и морфологией за достаточно короткое время [10–13,15].

Специфика биомедицинских применений МНЧ $MgFe_2O_4$ сильно ограничена из-за плохой диспергируемости этих частиц в водных растворах, склонности к агломерации и окислению с возможным разложением, вызванным окружающей средой [16–18]. Создание магнитных наноконпозитов (МНК) типа ядро/оболочка,

в которой немагнитная оболочка покрывает поверхность магнитной наночастицы, открывает новые возможности для предотвращения перечисленных ограничений и повышения эффективности частиц [19]. Оболочкой для МНЧ могут служить биологически совместимые органические поверхностно-активные вещества, золото, кремнезем SiO_2 , полимеры и др. Среди перечисленных материалов кремнезем является наилучшим в качестве оболочки, поскольку он нетоксичен, легко диспергируется в воде, термостойкий и обладает высокой биосовместимостью [16,19,20]. Оболочка SiO_2 также обеспечивает химически инертную поверхность, защищающую наночастицы от выщелачивания в кислой среде. На поверхности кремнезема имеются силанольные группы, позволяющие конъюгировать его поверхность с различными функциональными веществами, формированием ковалентных связей $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ в биологических системах [21]. Для покрытия МНЧ двуокисью кремния использовались различные методы: микроэмульсионный [16], золь-гель [18] и метод Сёбера [21]. Все более широкое распространение получает способ покрытия МНЧ слоем кремнезема золь-гель методом, обладающим рядом преимуществ, как например, систематический мониторинг параметров реакции, получение слоя высокой чистоты, однородности и контролируемой толщины [18,22–24]. Кроме того, в золь-гель методе используются безвредные для окружающей среды химические вещества, такие как вода, этанол и диоксид кремния.

Имеется ряд публикаций о модификации и разработках метода золь-гель, например, путем исследований влияния различных параметров, таких как температура, состав прекурсора, тип катализатора и т.д. [22,25,26]. Аморфный слой SiO_2 в основном создавался путем гидролиза и конденсации алкоксисиланов, таких как тетраэтилортосиликат (ТЭОС) с добавлением кислотного или основного катализатора. Физические и химические свойства синтезированных МНЧ в значительной степени зависят от типа катализатора, используемого в реакции.

Целью данной работы было: синтезировать магнитные наноконкомпозиты (МНК) типа Я/О ($\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$), в которых ядром служит МНЧ феррита-магния (MgFe_2O_4), а оболочкой — аморфный слой диоксида кремния (или кремнезема — SiO_2); подобрать катализатор, способствующий образованию гомогенного аморфного слоя SiO_2 на поверхности МНЧ MgFe_2O_4 без изменения микроструктуры МНЧ. Провести систематические исследования полученных МНЧ MgFe_2O_4 и МНК $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ типа ядро/оболочка с целью определения технологии синтеза МНЧ типа ЯО и понимания влияния оболочки из SiO_2 на структурные и магнитные свойства МНЧ MgFe_2O_4 , служащего ядром.

2. Синтез магнитных наночастиц MgFe_2O_4 и наноконкомпозитов $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$

Синтез МНК $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ типа Я/О проводился в два этапа: 1-й этап — синтез МНЧ MgFe_2O_4 методом

пиролиза ультразвуковой аэрозоли; 2-й этап — создание МНЧ типа ядро/оболочка, путем нанесения золь-гель методом оболочки из SiO_2 на МНЧ MgFe_2O_4 . Для синтеза МНЧ MgFe_2O_4 использовались материалы чистотой 99% и с высокой растворимостью в воде, а именно: гексагидрат нитрата магния ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), нонагидрат нитрата железа (III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Оболочка из SiO_2 наносилась с использованием тетраэтилортосиликата (ТЭОС, 99.9%), катализатором служила соляная кислота (HCl , 99.9%) концентрации 1 М. В качестве растворителя использовалась деионизированная вода.

На первом этапе синтезировались наночастицы MgFe_2O_4 из растворов нитрата магния и железа в дистиллированной воде в молярном соотношении $\text{Mg}:\text{Fe}$ как 1:2 в концентрациях 0.06 и 0.12 М соответственно, как это было описано в [11]. Путем перемешивания этих растворов были подготовлены прекурсоры для синтеза наночастиц MgFe_2O_4 разных размеров методом пиролиза ультразвуковой аэрозоли (ПУА). В методе ПУА прекурсор распыляется с помощью ультразвукового вибратора при резонансной частоте 1.6 МГц, и полученные капли потоком газа переносятся в кварцевый реактор в виде трубки, смонтированный в электрической печи (ARF-50KC, Кобе, Япония). В реакторе капли испаряются, разлагаются и/или кристаллизуются в частицы феррита-шпинели [10,11,15]. В процессе пиролиза в печи поддерживалась температура равная 700°C , потому что при данной температуре были получены МНЧ с хорошей кристаллическостью и морфологией [11,15]. В результате, как показали исследования, из прекурсоров 0.06 М и 0.12 М были синтезированы нанокристаллиты MgFe_2O_4 размерами ~ 9.6 нм и ~ 11.5 нм соответственно, агломерирующиеся в частицы сферической формы диаметром от ~ 200 нм до ~ 300 нм.

На втором этапе на синтезированные частицы MgFe_2O_4 золь-гель методом наносилась оболочка из слоя диоксида кремния (SiO_2). Для этого частицы MgFe_2O_4 диспергировали в деионизированную воду и для деагломерации обрабатывали ультразвуком в течение 1 ч в ультразвуковой очистительной ванне. В полученную суспензию добавлялся раствор, состоящий из деионизированной воды (10 mL), ТЭОС (330 mL) и катализатора HCl (14.5 mL), и смесь непрерывно перемешивали в течение 12 часов при температуре 70°C . Для обеспечения полного покрытия МНЧ диоксидом кремния полученную суспензию обрабатывали ультразвуком в течение 24 ч. После этого осадок отделяли от раствора с помощью центрифуги и, с целью минимизации агломерации частиц, распыляли в этанол. Этот процесс промывки повторяли три раза. Затем осадок извлекали и высушивали при 80°C в течение 5 ч. В результате, как показали исследования, были синтезированы наночастицы сферической формы $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ типа ядро/оболочка (ЯО).

3. Методики экспериментов

Рентгеновские дифрактограммы (РД) порошковых образцов синтезированных МНЧ MgFe_2O_4 и МНК

$MgFe_2O_4/SiO_2$ были получены с помощью рентгеновского дифрактометра (D8 Advance, Bruker Analytik, Германия) с излучением $CuK\alpha_1$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), при напряжении 40 kV и токе 40 mA в режиме 2θ со скоростью сканирования 0.01 s^{-1} . Для анализа фазового состава частиц использовалось программное обеспечение TOPAS с базой данных ICSD PDF [27]. Морфология оболочки МНК изучалась с помощью полевого эмиссионного сканирующего электронного микроскопа (ПЭСЭМ) (JSM-700F, JEOL Ltd., Токио, Япония) с ускоряющим напряжением 15 kW, а также с использованием сканирующего просвечивающего электронного микроскопа (СПЭМ) (JEM-2100F, JEOL Ltd.) с ускоряющим напряжением 200 kW. Химический состав анализировали с помощью энергодисперсионного рентгеновского спектрометра (ЭДС), встроенного в ПЭМ. Распределение частиц по размерам измеряли с помощью электрофоретического фотометра на рассеяние (Photal SELS-800Y, Otsuka Electronics Co. Ltd. Tokyo, Japan). Для этих измерений порошок диспергировали в этанол и затем обрабатывали ультразвуком в течение 10 min, а одну каплю осаждали на покрытую углеродом сетку и перед анализом с помощью СПЭМ сушили в течение ночи. Образцы из МНЧ $MgFe_2O_4$ без оболочки и МНК $MgFe_2O_4/SiO_2$ типа Я/О исследовались дифференциальным термическим и термогравиметрическим анализатором (ДТ-ТГА) (DT-TGA) с использованием спектрометра Thermoplus TG 8120 (Rigaku, Япония) в воздушной атмосфере с эталонным контейнером- Al_2O_3 . Измерения проводились в температурном интервале 25–1000°C, скорость нагрева составляла $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Измерения магнитных параметров при комнатной температуре проведены с использованием магнитометра с вибрирующим образцом (МВО) (BHV-35; Riken Denshi Co. Ltd. Tokyo, Japan), с максимальным магнитным полем 10 kOe. Намагниченность калибровалась по стандартному образцу Ni-фольги. Зависимости магнитных параметров от температуры были получены в магнитном поле напряженностью до 100 Oe в диапазоне температур от комнатной до 400°C. Все измерения проводились при одинаковых скоростях развертки и размера шага.

Одной из важнейших проблем при исследованиях синтезированных наночастиц является идентификация фаз и магнитных состояний. Для этих целей весьма эффективным является мессбауэровская спектроскопия. Параметры сверхтонких взаимодействий, получаемые из мессбауэровских спектров (МС) для разных ферритов-шпинелей или магнитных состояний, существенно отличаются, что позволяет с помощью мессбауэровской спектроскопии разрешить важную проблему фазового анализа, магнитной структуры и магнитных состояний материалов. Поэтому для исследований синтезированных частиц была использована мессбауэровская спектроскопия на изотопе ^{57}Fe и регистрацией γ -излучения в геометрии пропускания через образец. Опорный сигнал в системе движения доплеровского модулятора в спектрометре имел форму треугольника для задания

скорости движения источника гамма-квантов $Co^{57}(\text{Rd})$ с постоянным ускорением. Скоростная шкала калибровалась при комнатной температуре с использованием фольги альфа-железа толщиной 6 μm , а для более высокой точности калибровка проводилась с помощью лазерного интерферометра. МС исследуемых МНЧ $MgFe_2O_4$ были измерены при комнатной температуре. Математическая обработка экспериментальных МС проводилась с использованием программы [28]. Расхождение теоретических значений параметров сверхтонких взаимодействий определяются из статистических отклонений, предоставленных программой математической обработки [28].

4. Результаты экспериментов и обсуждение

4.1. Рентгеновские дифракционные данные. На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы (РД) синтезированных МНЧ $MgFe_2O_4$ без оболочки и МНК $MgFe_2O_4/SiO_2$ типа Я/О. Линии, полученные для МНЧ $MgFe_2O_4$, так МНК $MgFe_2O_4/SiO_2$ согласуются с положениями линий базы данных РД для $MgFe_2O_4$ (ICSD № 01-0171-1232), указывая на высокую фазовую однородность полученных магнитных частиц. Ширины линии РД достаточно велики, что указывает на нанокристаллическую природу сформированных частиц, а острота (четкость) линий — на высокую степень кристаллизации. С помощью программного обеспечения TOPAS установлено, что средний размер наномонокристаллитов $MgFe_2O_4$ составляет $\sim 9.6 \text{ nm}$ и $\sim 11.5 \text{ nm}$, что согласуется с данными работ [11,15]. Отсутствие на

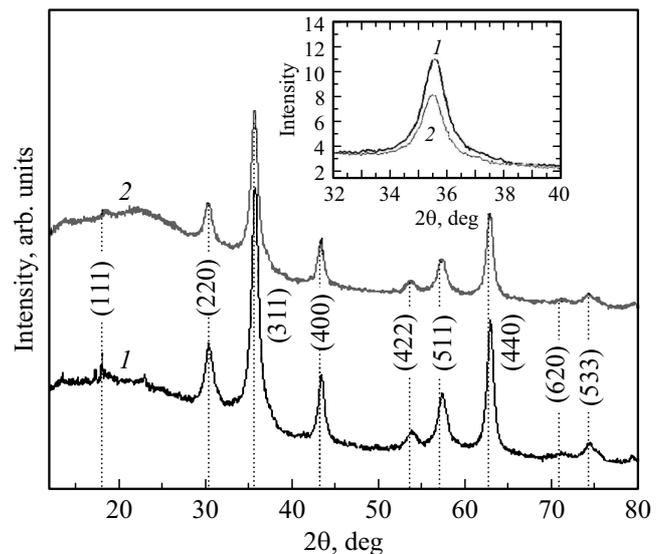


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошковых образцов (1) — наночастиц $MgFe_2O_4$ и (2) — наноконпозитов $MgFe_2O_4/SiO_2$ типа ядро/оболочка. На вставке показаны интенсивности рентгеновской дифракционной линии (311) наночастиц $MgFe_2O_4$ (1) и наноконпозитов $MgFe_2O_4/SiO_2$ (2).

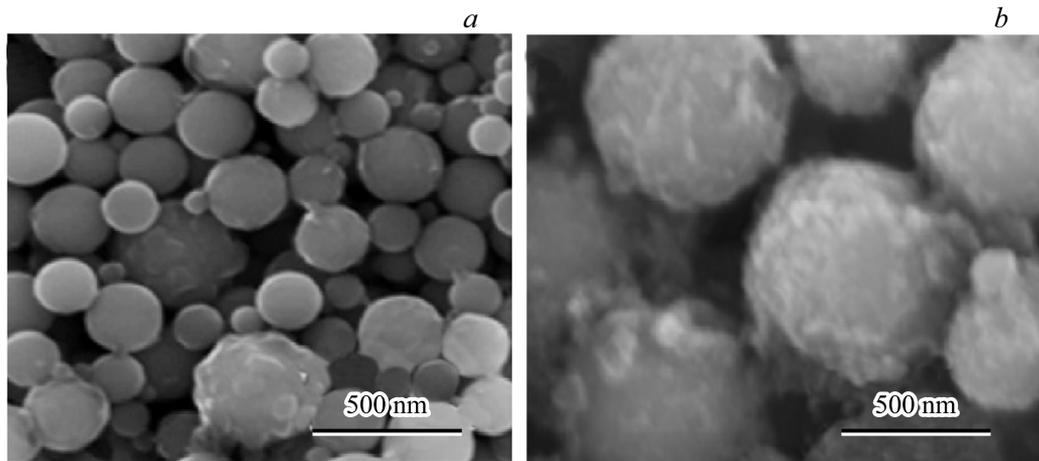


Рис. 2. Полученные с помощью полевого эмиссионного сканирующего электронного микроскопа фотографии порошковых образцов: (а) наночастиц MgFe_2O_4 и (б) нанокомпозитов $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ типа ядро/оболочка.

РД МНК $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ четких линий, принадлежащих SiO_2 , обусловлено аморфностью структуры оболочки и отсутствием кристаллизации. Однако широкая линия, наблюдаемая на РД МНК $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ в области между 20° и 25° , указывает на присутствие диоксида кремния на поверхности МНК, что согласуется с данными работы [18]. На вставке на рис. 1 для сравнения показаны рентгеновские линии (311) для МНЧ и МНК, и видно, что линии одинаковы по ширине на половине высоты пиков, но в случае МНК $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ интенсивность линии меньше, чем для МНЧ MgFe_2O_4 без оболочки. Вероятно, это связано с присутствием слоя кремнезема на МНК $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$. Аналогичная картина наблюдалась на МНЧ магнетита в кремнии [29]. Полученные данные позволяют сделать вывод, что на поверхности МНК $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ имеется слой кремнезема, не изменяющий кристаллической структуры МНЧ MgFe_2O_4 .

4.2. Морфология наночастиц MgFe_2O_4 и нанокомпозитов $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$. Морфологические особенности МНЧ и МНК анализировались по полученным с помощью ПЭСЭМ снимкам, показанным на рис. 2, а и 2, б соответственно. На рис. 2, а видно, что МНЧ MgFe_2O_4 обладают гладкой поверхностью и правильной сферической формой без каких-либо поло-

стей, выемок или асимметрии. Средний диаметр МНЧ MgFe_2O_4 больше размера, рассчитанного на основании данных РД. Отсюда можно сделать вывод, что МНК MgFe_2O_4 объединяются (агломерируются) в нанокластеры, как было описано в [11,15] для наночастиц MgFe_2O_4 и в [14] для частиц бариевого гексаферрита. На рис. 2, б видно, что МНЧ MgFe_2O_4 в оболочке из SiO_2 сохраняют сферическую морфологию, но поверхность МНК становится слегка шероховатой. При сравнении рис. 2, а и 2, б видно, что МНК $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ значительно больше по размерам, чем частицы MgFe_2O_4 , что также указывает на образование на поверхности МНЧ MgFe_2O_4 оболочки. На рис. 2, б видны области агломерации частиц.

Элементный состав образцов, определенный с использованием энергодисперсионного рентгеновского анализа (ЭДРА), приведен в табл. 1. Элементный анализ показывает, что в МНЧ MgFe_2O_4 присутствуют только ионы Mg, Fe и O. Полученные экспериментально процентные содержания элементов близки к теоретическим значениям. Ионы Si в синтезированных МНЧ MgFe_2O_4 без оболочки отсутствуют, хотя наличие Si возможно из-за кварцевой трубки, используемой для ПУА [30]. Хорошо известно, что метод ЭДРА позволяет определить эффективную концентрацию атомов в поверхностных слоях кристаллов. После нанесения на МНЧ MgFe_2O_4 оболочки из кремнезема, появляется (как видно из табл. 1, б) еще одна линия, принадлежащая ионам Si, интенсивность которой составляет 11.74 ат.%. Отсюда следует, что МНК $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ состоит из двух фаз, а именно MgFe_2O_4 и SiO_2 . Примесей Cl или других ионов, образование которых возможно в процессе покрытия МНЧ оболочкой, не наблюдается, что согласуется с данными работы [30]. Количественная оценка данных ЭДРА для МНЧ MgFe_2O_4 показала, что состав МНЧ близок к номинальному, а именно: 1:2:4.

4.3. Данные просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На рис. 3, а–с представлены фотографии синтезированных частиц MgFe_2O_4 и

Таблица 1. Элементный состав (а) наночастиц MgFe_2O_4 и (б) нанокомпозитов $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$, полученный из энергодисперсионных рентгеновских спектров (Wt — весовой процент, At — атомный процент)

а) Хим. элемент	Wt %	At %	б) Хим. элемент	Wt %	At %
O	37.93	63.48	O	41.33	63.84
Mg	10.87	11.97	Mg	7.57	7.70
Fe	51.20	24.55	Si	13.38	11.78
Total	100.00	100.00	Fe	37.71	16.69
			Total	100.00	100.00

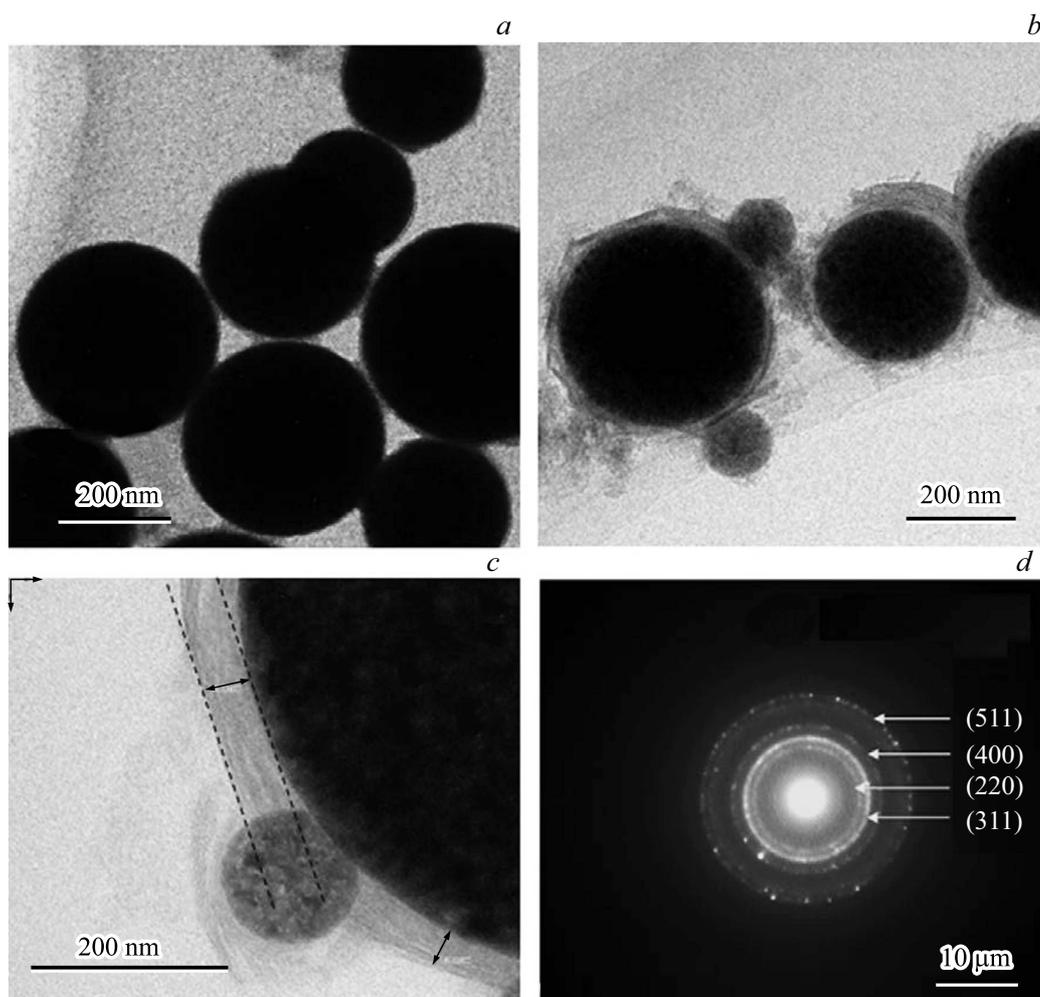


Рис. 3. Полученные с помощью электронного микроскопа высокого разрешения на просвет фотографии: (а) — наночастиц $MgFe_2O_4$, (b и c) — наноконпозитов $MgFe_2O_4/SiO_2$ типа ядро/оболочка, (d) — дифракция электронов в выбранной области наноконпозита $MgFe_2O_4/SiO_2$.

$MgFe_2O_4/SiO_2$, полученные с помощью ПЭМ. МНЧ $MgFe_2O_4$ представляет собой магнитный материал, поэтому на рис. 4, а область частиц $MgFe_2O_4$ темная с четкими неразмытыми границами. Кремнезем (SiO_2) является немагнитным оксидом, поэтому на снимках ПЭМ этот материал выглядит как светлая область. После нанесения оболочки из кремнезема на МНЧ $MgFe_2O_4$ вокруг частиц магниевого феррита, как видно на рис. 3, b, наблюдается светлый ореол, образуемый относительно однородным аморфным слоем SiO_2 . Аналогичная картина наблюдалась в случае МНК $SrFe_{12}O_{19}/SiO_2$ типа ЯО [31]. Следовательно, МНК $MgFe_2O_4/SiO_2$ состоят из двух фаз, а именно, $MgFe_2O_4$ и SiO_2 . На снимке, полученном с помощью ПЭМ при большом увеличении (рис. 4, c), видно, что оболочка из SiO_2 плотно облегает частицу $MgFe_2O_4$ и образуется структура типа ЯО с четко различимым пограничным слоем. Толщины оболочек из SiO_2 , покрывающие частицы из агломерированных наномонокристаллитов размерами ~ 9.6 nm и ~ 11.5 nm, составляют ~ 30 nm и ~ 50 nm

соответственно. Детальное изучение структуры МНК $MgFe_2O_4/SiO_2$ было проведено по снимку дифракции электронов выбранной области образца, представленному на рис. 3, d. Наблюдаемые дифракционные кольца соответствуют структуре шпинели и колец, указывающих на присутствие другой фазы, не наблюдается. На основании полученных с помощью ЭДРА экспериментальных данных и фотографий ПЭМВР МНЧ $MgFe_2O_4$ и МНК $MgFe_2O_4/SiO_2$, можно утверждать, что частицы $MgFe_2O_4$ покрыты слоем из диоксида кремния, формируя МНК типа ЯО, в которых ядром является МНЧ $MgFe_2O_4$, а оболочкой — SiO_2 .

4.4. Магнитные свойства. Измерения магнитных параметров МНЧ $MgFe_2O_4$ и МНК $MgFe_2O_4/SiO_2$ проведены с помощью МВО. На рис. 4. показаны полученные при комнатной температуре зависимости намагниченности от внешнего магнитного поля напряженностью до ± 10 kOe, а на вставке рис. 4 эти зависимости показаны в увеличенном масштабе. Нелинейная форма петли гистерезиса указывает на ферромагнитное

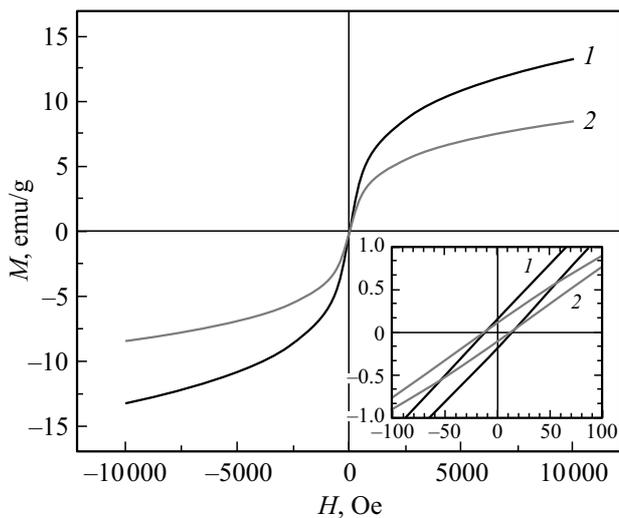


Рис. 4. Полученные при комнатной температуре петли гистерезиса (1) наночастиц MgFe_2O_4 и (2) наноконпозитов $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ типа ядро/оболочка. На вставке показаны области коэрцитивности в увеличенном масштабе.

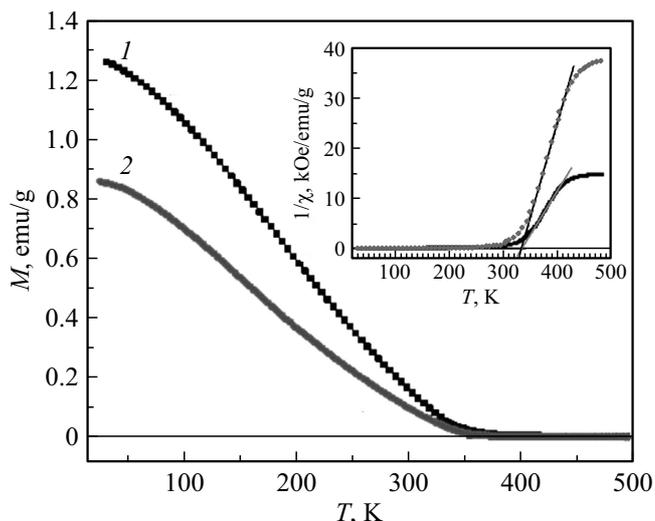


Рис. 5. Зависимости намагниченности (M) от температуры (T) наночастиц MgFe_2O_4 — (1) и наноконпозитов $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ типа ядро/оболочка — (2), полученные во внешнем магнитном поле напряженностью $H = 100$ Ое. На вставке показана обратная восприимчивости ($1/\chi$) в зависимости от температуры с отметкой температур Кюри ($T_c = 330^\circ\text{C}$).

упорядочение МНЧ MgFe_2O_4 , однако насыщения намагниченности не наблюдается даже при максимально возможном магнитном поле. Можно предположить, что разупорядочение магнитных моментов на поверхности МНЧ MgFe_2O_4 , препятствует насыщению намагниченности даже при более высоких значениях внешних магнитных полей. Намагниченность насыщения (M_s) МНК $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ равна 11 emu/g , что ниже величины M_s в МНЧ MgFe_2O_4 (16.8 emu/g). Такое расхождение величин M_s , вероятно, отражает влияние аморфной

немагнитной оболочки из SiO_2 , приводящей к экранированию магнетизма МНЧ MgFe_2O_4 . Следовательно, немагнитный слой оболочки из SiO_2 можно рассматривать как магнито-мертвый слой на поверхности частицы MgFe_2O_4 , влияющий на величину намагниченности поверхностного слоя. Коэрцитивность МНЧ MgFe_2O_4 после покрытия оболочкой SiO_2 не меняется, как это видно на вставке рис. 4. Петли гистерезиса МНЧ MgFe_2O_4 и МНК $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ почти полностью обратимы. Это указывает на незначительность остаточной намагниченности и коэрцитивной силы, и следовательно, на возможность суперпарамагнитного состояния как МНЧ MgFe_2O_4 , так и МНК $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$. Критический размер — это размер, меньше которого частицы находятся в суперпарамагнитном состоянии. Экспериментальное наблюдение явления суперпарамагнетизма возможно, если время релаксации меньше времени измерений. При измерениях намагниченности время измерения обычно больше, чем время релаксации. Принимая это во внимание, можно утверждать, что критический диаметр МНЧ MgFe_2O_4 составляет $\sim 15 \text{ nm}$ [32]. Размеры наномонокристаллитов MgFe_2O_4 , с использованием которых синтезированы МНК $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ типа ЯО, находятся в области от 9.5 nm до 12 nm , что ниже верхнего предела для суперпарамагнитного поведения.

При использовании МНЧ для гипертермической терапии чрезвычайно важным является требование выключения нагрева наночастиц при достижении 45°C . В МНЧ, температура Кюри (T_c) которых около 318 K , процесс нагрева под воздействием внешнего магнитного поля (МП), автоматически выключается при достижении 45°C . Это является важнейшим преимуществом МНЧ при применениях для гипертермического лечения [22].

Как видно на рис. 5, при повышении температуры частиц намагниченность (M) уменьшается и приближается к нулю. Значения T_c , определенные из зависимости обратной восприимчивости ($1/\chi$) от температуры согласно закону Кюри–Вейсса, как это показано на вставке рис. 5, для МНЧ MgFe_2O_4 и МНК $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ совпадают и составляют $\sim 320^\circ\text{K}$.

4.5. Мессбауэровские исследования МНЧ MgFe_2O_4 и МНК $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$. Для мессбауэровских измерений порошки МНЧ MgFe_2O_4 и МНК $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ помещались в специальный пластиковый контейнер, из которого воздух был удален и доступа атмосферы не было. Примеры полученных при комнатной температуре экспериментальных мессбауэровских спектров (МС) МНЧ и МНК представлены на рис. 6. МС МНЧ MgFe_2O_4 и МНК $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (рис. 6) при комнатной температуре имеют сложную структуру и состоят из дублета, наложенного на уширенные линии зеемановского расщепления. Такие МС характерны для магнетиков, находящихся в СПМ состоянии (см. например [33,34], и ссылки там). Парамагнитный дублет также может наблюдаться, если в образце присутствуют мелкие частицы, в которых отсутствует магнитное упорядочение.

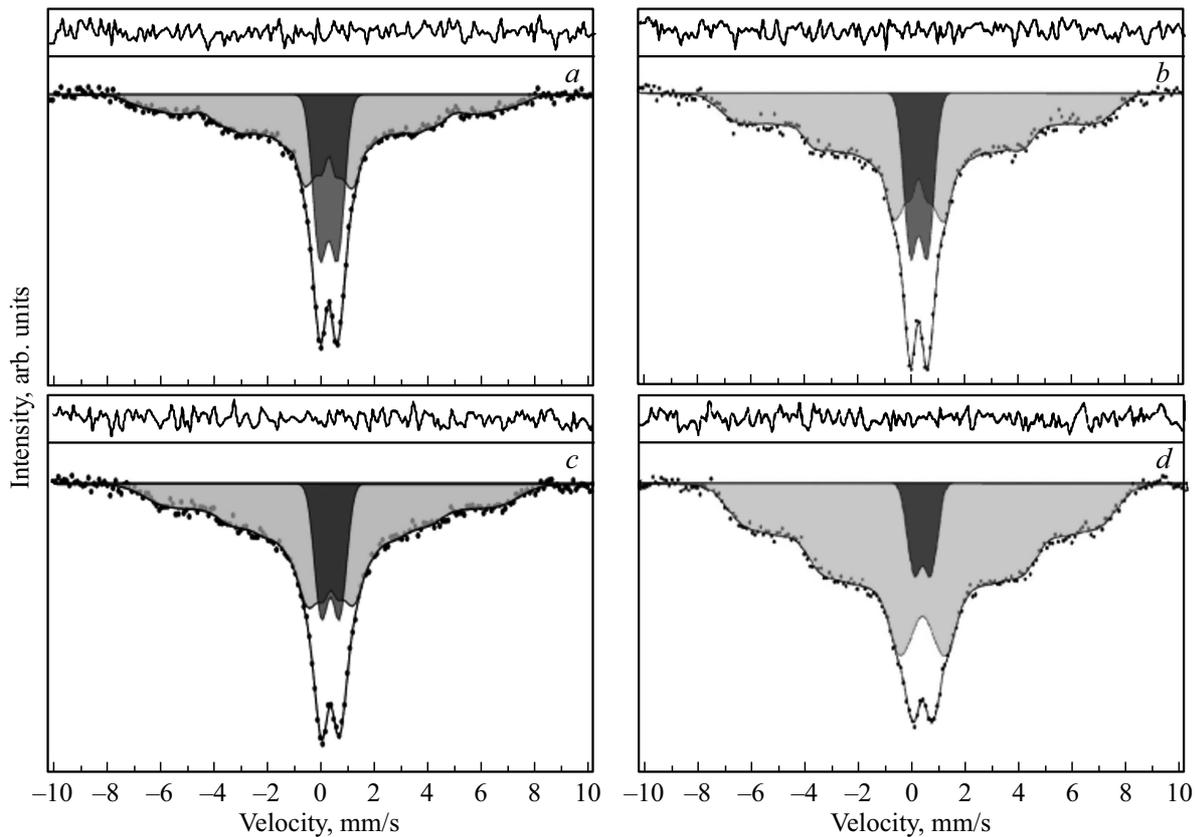


Рис. 6. Полученные при комнатной температуре мессбауэровские спектры: (a и c) — наночастиц, сформированных агломерацией нанокристаллитов $MgFe_2O_4$ размерами ~ 9.6 nm и ~ 11.5 nm и (b и d) — МНК $MgFe_2O_4/SiO_2$ типа ядро/оболочка, синтезированных на основе частиц $MgFe_2O_4$, соответственно. Точками показаны экспериментальные значения, модельные спектры, полученные при обработке программой SpectrRelax, затонированы. Над каждым спектром показаны разности между экспериментальными данными и модельными спектрами.

Для математической обработки экспериментальных МС была использована программа SpectrRelax [28], использующая многоуровневую релаксационную модель, основанную на квантовомеханическом описании однородно намагниченной частицы [34,35]. Полученные с использованием программы SpectrRelax [28] модельные спектры затонированы (рис. 6), а экспериментальные МС отображены точками. Над каждым спектром на рис. 6 показаны кривые расхождения модельных спектров от экспериментальных, указывающие, что экспериментальные МС вполне удовлетворительно описываются модельными. Рассчитанные из МС параметры сверхтонких взаимодействий приведены в табл. 2. Как показали результаты обработки МС, МНЧ и МНК характеризуются парамагнитным дублетом со слабоинтенсивным зеемановским секстиплетом, принадлежащих ионам Fe^{3+} , обусловленных короткими временами релаксации спиновых моментов.

Если время наблюдения намного короче времени релаксации, то используемый экспериментальный метод позволяет наблюдать суперпарамагнитные явления. Время релаксации повышается с увеличением размера частиц. В мессбауэровской спектроскопии время наблюдения (τ) составляет $\sim 10^{-10}$ s [36], поэтому МС

дисперсной системы магнитных наночастиц представляет собой суперпозицию зеемановского секстиплета, соответствующего крупным частицам, имеющим время релаксации вектора намагниченности больше 10^{-8} s, и суперпарамагнитным дублетом с широкими линиями, соответствующих частицам меньшего размера с временем релаксации меньше 10^{-8} s. При временах релаксации менее 10^{-8} s сверхтонкое магнитное расщепление исчезает и наблюдается парамагнитный дублет. Если тепловая энергия меньше барьера энергии анизотропии, то время релаксации больше времени измерений. При этом магнитные моменты наночастиц „замораживаются“ вдоль оси легкого направления и в МС появляются линии зеемановского расщепления. Из-за распределения частиц по размерам в образце наблюдается широкое распределение времен релаксации, что приводит к набору квазинезависимых процессов блокировки и соответствующему распределению температуры блокировки. Температура, ниже которой намагниченность стабильна и частицы ведут себя как магнитоупорядоченные кристаллы, является температурой блокировки [36].

Параметры сверхтонких взаимодействий, полученные из экспериментальных МС (рис. 6), приведены в табл. 2. Значения изомерных сдвигов (δ), как видно из табл. 2,

Таблица 2. Рассчитанные из мессбауэровских спектров при комнатной температуре величины эффективных магнитных полей (H_{eff}), изомерных химических сдвигов (δ) относительно α (альфа)-Fe, квадрупольных расщеплений (Δ), ширин линий (Γ) и площадей (RA)% линий для наночастиц MgFe_2O_4 $M = 0.06$ и $M = 0.12$ размерами 9.6 нм и 11.5 нм соответственно, и композитов $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ типа ядро/оболочка (ЯО)

Образец	Fe	(H_{eff}) kOe	(Δ) mm/s	(δ) mm/s	(Γ) mm/s	(RA)%
$M = 0.06$ 9.6 nm	Дублет	—	0.34 ± 0.01	0.32 ± 0.01	0.62 ± 0.02	27 ± 6
	Секстиплет	77 ± 2 270 ± 2	0.03 ± 0.02	0.35 ± 0.02	0.38 ± 0.13	73 ± 6
$M = 0.12$ 11.5 nm	Дублет	—	0.33 ± 0.01	0.31 ± 0.01	0.62 ± 0.03	18 ± 2
	Секстиплет	79 ± 2 280 ± 2 360 ± 1	-0.03 ± 0.02	0.28 ± 0.02	0.23 ± 0.05	82 ± 2
ЯО 9.6	Дублет	—	0.32 ± 0.02	0.31 ± 0.01	0.59 ± 0.03	19 ± 2
	Секстиплет	88 ± 2 320 ± 2 395 ± 2	-0.01 ± 0.01	0.31 ± 0.02	0.71 ± 0.09	81 ± 2
ЯО 11.5	Дублет	—	0.32 ± 0.01	0.32 ± 0.01	0.60 ± 0.03	8 ± 2
	Секстиплет	98 ± 2 325 ± 2 410 ± 1	-0.02 ± 0.02	0.30 ± 0.02	0.29 ± 0.12	92 ± 2

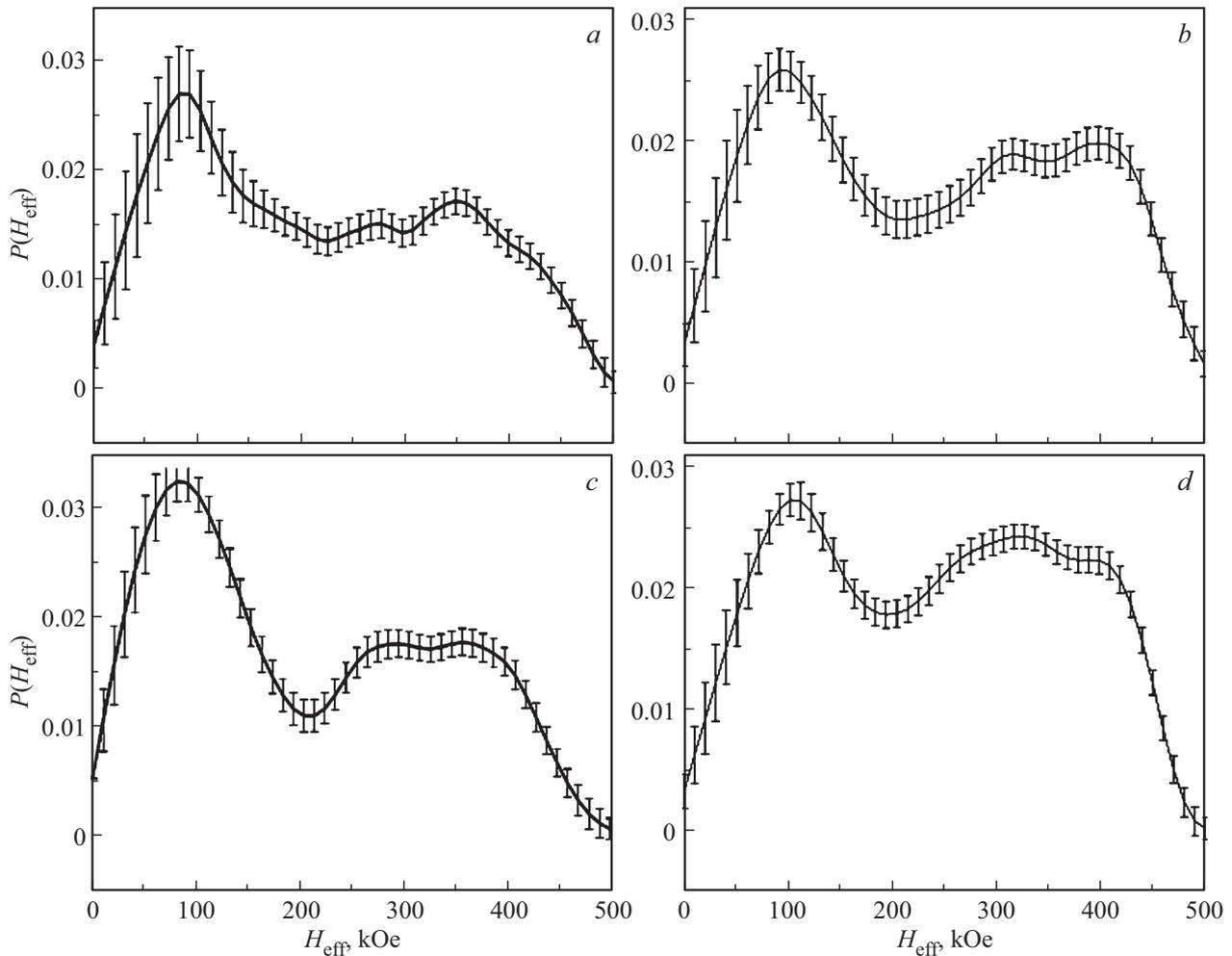


Рис. 7. Распределения эффективных магнитных полей $P(H_{\text{eff}})$, восстановленные из экспериментальных мессбауэровских спектров: (a и c) — наночастиц, сформированных агломерацией нанокристаллитов MgFe_2O_4 размерами ~ 9.6 нм и ~ 11.5 нм, (b и d) — МНК $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ типа ядро/оболочка, синтезированных на основе частиц MgFe_2O_4 соответственно.

находятся в диапазоне от 0.31 до 0.35 mm/s, а квадратного расщепления (Δ) в пределах от -0.01 до 0.34 mm/s и свидетельствуют о том, что ионы железа в МНЧ $MgFe_2O_4$ и МНК $MgFe_2O_4/SiO_2$ типа ЯО находятся в высокоспиновом состоянии Fe^{3+} [36,37]. Величины химических сдвигов для ионов железа в низкоспиновом состоянии (Fe^{2+}) находятся в пределах от 0.9 до 1.1 mm/s [36,38], однако таких значений при обработке экспериментальных МС не обнаружено и, следовательно, ионы железа в низкоспиновом состоянии (Fe^{2+}) в исследуемых частицах отсутствуют. Функцию распределения $P(H_{eff})$ для МНЧ $MgFe_2O_4-0.06$ М можно описать тремя линиями с максимумами, расположенными в области 78, 270 и 350 kOe. В случае МНЧ $MgFe_2O_4-0.12$ М на функции распределения $P(H_{eff})$ эти максимумы смещаются до значений 82, 280 и 360 kOe (рис. 7). На МС МНЧ $MgFe_2O_4-0.06$ М площадь парамагнитного дублета составляет $27 \pm 6\%$, тогда как площадь зеемановского секстиплета равна $73 \pm 6\%$. В случае МНЧ $MgFe_2O_4-0.12$ М площадь парамагнитного дублета уменьшается до $18 \pm 2\%$ по сравнению с МНЧ $MgFe_2O_4-0.06$ М, а зеемановского секстиплета увеличивается до $82 \pm 2\%$. Для МНК $MgFe_2O_4/SiO_2$, полученных на основе частиц $MgFe_2O_4$ размерами 9.6 и 11.5 nm, также наблюдается уменьшение площади парамагнитного дублета от $19 \pm 2\%$ до $8 \pm 2\%$ соответственно, тогда как площадь зеемановского секстиплета увеличивается от $81 \pm 2\%$ до $92 \pm 2\%$ (табл. 2). Такое уменьшение площадей парамагнитных линий, а также повышение по полю значений положений максимумов на кривых распределения $P(H_{eff})$ убедительно доказывает, что размеры МНЧ $MgFe_2O_4$, синтезированных из прекурсоров 0.06 М и 0.12 М, а также полученных на их основе МНК $MgFe_2O_4/SiO_2$ типа ЯО, увеличиваются, но при комнатной температуре они сохраняют СПМ состояние.

Согласно расчетам по методике, описанной в [39], частицы $MgFe_2O_4$ сферической формы, сформированные агломерацией нанокристаллитов $MgFe_2O_4$, имеют размеры от 206 до 340 nm. Однако это не совпадает с данными мессбауэровских исследований, показывающих, что размеры исследуемых частиц $MgFe_2O_4$ около ~ 10 nm, допускающими суперпарамагнитное поведение. На основании данных мессбауэровской спектроскопии можно утверждать, что агломерация кристаллитов диаметром 9–11 nm в частицы сферической формы размерами 206–340 nm не приводит к взаимодействию нанокристаллитов друг с другом внутри этих сфер и МНЧ ведут себя в этих сферах как отдельные кристаллиты размерами от ~ 9 nm до ~ 11 nm.

Температура перехода в парамагнитное состояние массивного образца $MgFe_2O_4$ более $900^\circ C$ [40]. На основании мессбауэровских и магнитных экспериментальных данных, представленных в работе, можно утверждать, что температура Кюри синтезированных МНК $MgFe_2O_4/SiO_2$ типа ЯО находится в области $320^\circ K$, что соответствует требованию, предъявляемому к магнитным частицам, применяемым для магнитной гипертермической терапии.

5. Заключение

Двухэтапным способом синтезированы магнитные наноконпозиты (МНК) $MgFe_2O_4/SiO_2$. Установлено, что полученные конпозиты $MgFe_2O_4/SiO_2$ состоят из частиц феррита-шпинели $MgFe_2O_4$, имеющих сферическую форму и образующих ядро, покрытое оболочкой из двуокиси кремния толщиной около 30–50 nm, и, таким образом, образуют МНК типа ядро/оболочка (ЯО). Размеры синтезированных МНК типа ЯО составляют 200–300 nm. Оболочка из SiO_2 наносилась гидролизом и поликонденсацией тетраэтилортосиликата в водном растворе с добавлением кислотного катализатора (HCl), играющего важную роль в формировании аморфной оболочки из SiO_2 и предотвращающего образование частиц кремнезема. Гомогенные плотные слои оболочки образовались вследствие влияния кислотного катализатора, не меняющего форму ядра. Магнитные и мессбауэровские исследования показали, что температура Кюри синтезированных МНК $MgFe_2O_4/SiO_2$ типа ЯО находится в области $320^\circ K$. Наносферы типа ЯО обладают узким распределением по размеру и не агломерируются, что способствует понижению взаимодействий между частицами. Таким образом, использование кислородного катализатора позволяет методом золь-гель создать на поверхности магнитных наносфер $MgFe_2O_4$ биосовместимый слой из кремнезема и получить МНК $MgFe_2O_4/SiO_2$ типа ЯО, перспективные для биомедицинских применений в качестве источников тепла в магнитоиндуцированной гипертермической терапии.

Список литературы

- [1] K. Hayashi, Y. Sato, W. Sakamoto, T. Yogo. ACS Biomater. Sci. Eng. **3**, 95 (2017).
- [2] D. Ortega, Q. Pankhurst. Magnetic hyperthermia. In: Nanoscience. Nanostructures Through Chemistry. Royal Society of Chemistry, Cambridge **1**, 60 (2013).
- [3] Z. Ling-Yun, L. Jia-Yi, O. Wei-Wei, L. Dan-Ye, L. Li, L. Li-Ya, T. Jin-Tian. Chin. Phys. B **22**, 108104 (2013).
- [4] P. Guardia, A. Riedinger, H. Kakwere, F. Gazeau, T. Pellegrino. Magnetic Nanoparticles for Magnetic Hyperthermia and Controlled Drug Delivery. In: Bio- and Bioinspired Nanomaterials / Eds D. Ruiz-Molina, F. Novio, C. Roscini. Wiley-VCH Verlag GmbH&Co (2015). Pt. 6. 460 p.
- [5] I. Sharifi, H. Shokrollahi, S. Amiri. J. Magn. Mater. **324**, 903 (2012).
- [6] H. Aono, T. Naohara, T. Maehara, H. Hirazawa, Y. Watanabe. J. Ceram. Soc. Jpn **122**, 237 (2014).
- [7] M.R. Barati, C. Selomulya, K. Suzuki. J. Appl. Phys. **115**, 17B522 (2014).
- [8] M.A. Amer, T. Meaz, S. Attalah, F. Fakhry. J. Magn. Mater. **401**, 150 (2016).
- [9] B. Antic, N. Jovic, M.B. Pavlovic, A. Kremenovic, D. Manojlovic, M.V. Vasic, A.S. Nikolic. J. Appl. Phys. **107**, 043525 (2010).
- [10] H. Das, N. Sakamoto, H. Aono, K. Shinozaki, H. Suzuki, N. Wakiya. J. Magn. Mater. **392**, 91 (2015).
- [11] H. Das, N. Debnath, A. Toda, T. Kawaguchi, N. Sakamoto, H. Aono, K. Shinozaki, H. Suzuki, N. Wakiya. Adv. Powder Technology **28**, 7, 1696 (2017).

- [12] V. Šepelák. *Ann. Chim. Sci. Mater.* **27**, 6, 61 (2002).
- [13] G.H. An, T.Y. Hwang, J. Kim, J. Kim, N. Kang, S. Kim, Y.M. Choi, Y.H. Choa. *J. Alloys Comp.* **583**, 145 (2014).
- [14] H.S. Kang, Y.C. Jang, H.Y. Koo, S.H. Ju, D.Y. Kim, S.K. Hong, J.R. Sohn, K.Y. Jung, S.B. Park. *Mater. Sci. Eng. B* **127**, 99 (2006).
- [15] M. Eslamian, M. Ahmed, N. Ashgriz. *Nanotechnology* **17**, 1674 (2006).
- [16] M. Coskun, M. Korkmaz. *J. Nanopart. Res.* **16**, 2316 (2014).
- [17] B. Sahoo, K.S.P. Devi, S. Dutta, T.K. Maiti, P. Pramanik, D. Dhara. *J. Colloid Int. Sci.* **431**, 31 (2014).
- [18] S. Kralj, D. Makove, S. Campelj, M. Drogenik. *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 1847 (2010).
- [19] Y.G. Toropova, A.S. Golovkin, A.B. Malashicheva, D.V. Korolev, A.N. Gorshkov, K.G. Gareev, M.V. Afonin, M.M. Galagudza. *Int. J. Nanomedicine* **12**, 593 (2017).
- [20] R.G. Digigow, J.F. Dechezelles, H. Dietsch, I. Geissbuhler, D. van Cheke, C. Geers, A.M. Hirt, B.R. Rutishauser, A.P. Fink. *J. Magn. Magn. Mater.* **362**, 72 (2014).
- [21] M.E. Khosroshahi, L. Ghazanfari. *Mater. Sci. Eng. C* **32**, 1043 (2012).
- [22] O. Kesmez, E. Burunkaya, N. Kiraz, H.E. Camurlu, M. Asilturk, E. Arpac. *J. Non-Cryst. Solids* **357**, 3130 (2011).
- [23] T.K.H. Ta, M.-T. Trinh, N.V. Long, T.T.M. Nguyen, T.L.T. Nguyen, T.L. Thuoc, B.T. Phan, D. Mott, S. Maenosono, H. Tran-Van, V.H. Le. *Colloids Surf. A* **504**, 1 (2016).
- [24] J. Hua, Y. Liu, L. Wang, M. Feng, J. Zhao, H. Li. *J. Magn. Magn. Mater.* **402**, 166 (2016).
- [25] A. Kaide, T. Saeki. *Adv. Powder Technol.* **25**, 773 (2014).
- [26] L.P. Singh, S.K. Bhattacharyya, R. Kumar, G. Mishra, U. Sharma, G. Singh, S. Ahalawat. *Adv. Colloid Interface Sci.* **214**, 17 (2014).
- [27] 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).
- [28] M.E. Matsnev, V.S. Rusakov. *AIP Conf. Proc.* **1489**, 178 (2012).
- [29] M. Abbas, B.P. Rao, M.N. Islam, S.M. Naga, M. Takahashi, C. Kim. *Ceram. Int.* **40**, 1379 (2014).
- [30] R. Ullah, B.K. Deb, M.Y.A. Mollah. *Int. J. Comps. Mater.* **4**, 135 (2014).
- [31] W. Fu, H. Yang, Q. Yu, J. Xu, X. Pang, G. Zou. *Mater. Lett.* **61**, 2187 (2007).
- [32] M.R. Barati, C. Selomulya, K. Suzuki. *J. Appl. Phys.* **115**, 17B522-3 (2014).
- [33] M.A. Чуев, В.М. Черепанов, М.А. Поликарпов. *Письма в ЖЭТФ* **92**, 21 (2010).
- [34] D.H. Jones, K.K.P. Srivastava. *Phys. Rev. B* **34**, 7542 (1986).
- [35] J.K. Srivastava, R.P. Sharma. *Phys. Status Solidi* **35**, 491 (1969).
- [36] S. Mørup, J.A. Dumesic, H.C. Tøpsoe. *Magnetic microcrystals. In: Appl. Mössbauer Spectroscopy / Ed. R.L. Cohen. Academic Press, N. Y. (1980). P. 28.*
- [37] S.M. Patange, S.S. Desai, S.S. Meena, S.M. Yusuf, S.E. Shirsath. *RSC Adv.* **5**, 91482 (2015).
- [38] K. Sharma, S.S. Meena, S. Saxena, S.M. Yusuf, A. Srinivasan, G.P. Kothiyal. *Mater. Chem. Phys.* **133** (2012) 144.
- [39] Y.L. Song, S.C. Tsai, C.Y. Chen, T.K. Tseng, C.S. Tsai, J.W. Chen, Y.D. Yao. *J. Am. Ceram. Soc.* **87**, 1864 (2004).
- [40] А.М. Глезер, И.Е. Пермякова. *Нанокристаллы, закаленные из расплава. Физматлит, М. (2012). 359 с.*