

УДК: 538.9

**Исследование пьезо- и магнитоэлектрического отклика наночастиц структуры
ядро-оболочка на основе MnFe_2O_4 и $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$**

Д.А. Копцев, Р.В. Чернозём, М.А. Сурменева

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Р.А. Сурменев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: rsurmenev@mail.ru

**Study of the piezoelectric and magnetoelectric response of core-shell nanoparticles based
on MnFe_2O_4 and $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$**

D.A. Koptsev R.V. Chernozem, M.A. Surmeneva

Scientific Supervisor: Prof., Dr. R.A. Surmenev

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: rsurmenev@mail.ru

Abstract. Herein, the ferroelectric (FE), piezoelectric (PE) and magnetoelectric (ME) behavior of core-shell ME nanoparticles (NP) were studied using piezoresponse force microscopy. These NPs based on a magnetostrictive MnFe_2O_4 (MFO) core and a ferroelectric $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ (BCZT) shell were fabricated via microwave hydrothermal synthesis. The observed switching of the polarization confirmed the presence of FE properties in MFO@BCZT NPs. The PE response of MFO@BCZT NPs was $9.95 \pm 1.36 \text{ pm/V}$, whereas the ME response was $81 \cdot 10^4 \text{ mV} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{Oe}^{-1}$. The obtained values are comparable to those of potentially toxic analogues. Thus, these MFO@BCZT NPs can be considered as a new promising platform for non-invasive electrotherapy of neurological disorders and neurotrauma.

Key words: ferroelectrics, piezoelectrics, magnetoelectrics, core-shell nanoparticles.

Введение

В условиях увеличения распространённости заболеваний нервной системы, современная медицина активно сосредоточена на поиске новых стратегий для лечения нейродегенеративных патологий. Одним из перспективных направлений в данной области является адресная доставка лекарств, которая позволяет не только существенно повысить эффективность лечения, но и минимизировать негативное воздействие препаратов на организм [1]. В настоящее время для адресной доставки широко применяются различные виды наночастиц (НЧ), включая магнитные. Однако, данный тип НЧ не способен обеспечить контролируемое высвобождение препаратов.

Преодоление этого ограничения возможно с использованием магнитоэлектрических (МЭ) НЧ, которые способны конвертировать энергию магнитного поля в электрическую (прямой МЭ эффект). Как правило, МЭ НЧ представляют наноструктуры типа «ядро-оболочка», где ядро является магнитострикционной фазой, а оболочка сегнетоэлектрической. Среди разработанных на данный момент МЭ НЧ, особый интерес представляют частицы, состоящие из магнитострикционного ядра MnFe_2O_4 (MFO) и биосовместимой сегнетоэлектрической оболочки $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ (BCZT) [2]. Помимо наличия рентгеноконтрастных свойств, MFO также является биосовместимым материалом [3]. В то же время, биосовместимый сегнетоэлектрик BCZT имеет в несколько раз более высокий пьезоэлектрический (ПЭ) отклик, чем широко известный чистый титаната бария [4]. Для синтеза МЭ НЧ перспективным методом является микроволновый гидротермальный (МГТ) синтез, который, в сравнении со стандартным гидротермальным синтезом позволяет получать наноструктуры в несколько раз быстрее. Электрофизические свойства MFO@BCZT НЧ, полученных с помощью МГТ синтеза, в настоящее время не были детально изучены. При

этом, они напрямую влияют на механизмы взаимодействия НЧ с биологическими системами и эффективность доставки биоактивных молекул.

Таким образом, цель работы заключается в исследовании магнитных, сегнето-, ПЭ и МЭ свойств MFO@BCZT НЧ, полученных МГТ методом.

Экспериментальная часть

Магнитные НЧ MFO были получены МГТ методом с помощью автоклавирувания водного раствора, содержащего 17,5 мМ $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и 35 мМ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, при температуре 175 °С в течение 30 мин. Формирование сегнетоэлектрической оболочки BCZT на поверхности ядер MFO осуществлялось также с помощью МГТ синтеза при 225 °С в течение 3 часов из водного раствора солей $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (17,7 мМ), CaCl_2 (3,2 мМ), $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (2,1 мМ) и TiCl_4 (19,0 мМ). Полученные НЧ были функционализированы биосовместимой гидрофильной лимонной кислотой при температуре 80 °С в течение 1 часа с целью предотвращения их агломерации. Структура и фазовый состав НЧ были изучены с помощью метода рентгенофазового анализа (РФА). Сегнетоэлектрические свойства, ПЭ и МЭ отклики MFO@BCZT НЧ были исследованы с помощью пьезосиловой микроскопии (ПСМ) на сканирующем зондовом микроскопе Ntegra II (NT-MDT SI) с применением кантилевера HA_HR/W2C+. Для оценки МЭ отклика использовался встроенный в систему микроскопа генератор внешнего магнитного поля с датчиком Холла, при этом измерение амплитудного отклика проводилось сначала в отсутствие магнитного поля, а затем в поле с напряжённостью 1000 Э. При проведении измерений ПЭ отклика, на зонд подавалось переменное напряжение от – 10 В до 10 В. Значения ПЭ отклика (d_{33}) были рассчитаны на основании значений амплитудного смещения зонда.

Результаты

РФА (рис. 1, А) выявил отсутствие примесей и наличие типичных пиков шпинели MFO (COD #96-152-8317) и перовскита (COD #96-210-0859) [2]. Содержание данных фаз составило 9,4 % и 90,6 % соответственно. На рис. 1Б представлена топография MFO@BCZT НЧ. Анализ результатов ПСМ-измерений, выявил наличие сегнето- и ПЭ свойств в разработанных MFO@BCZT НЧ. Среднее значение d_{33} данных НЧ составило $9,95 \pm 1,36$ пм·В⁻¹, что указывает на выраженный ПЭ отклик, сопоставимый с аналогами на основе магнетита и кобальта [5, 6].

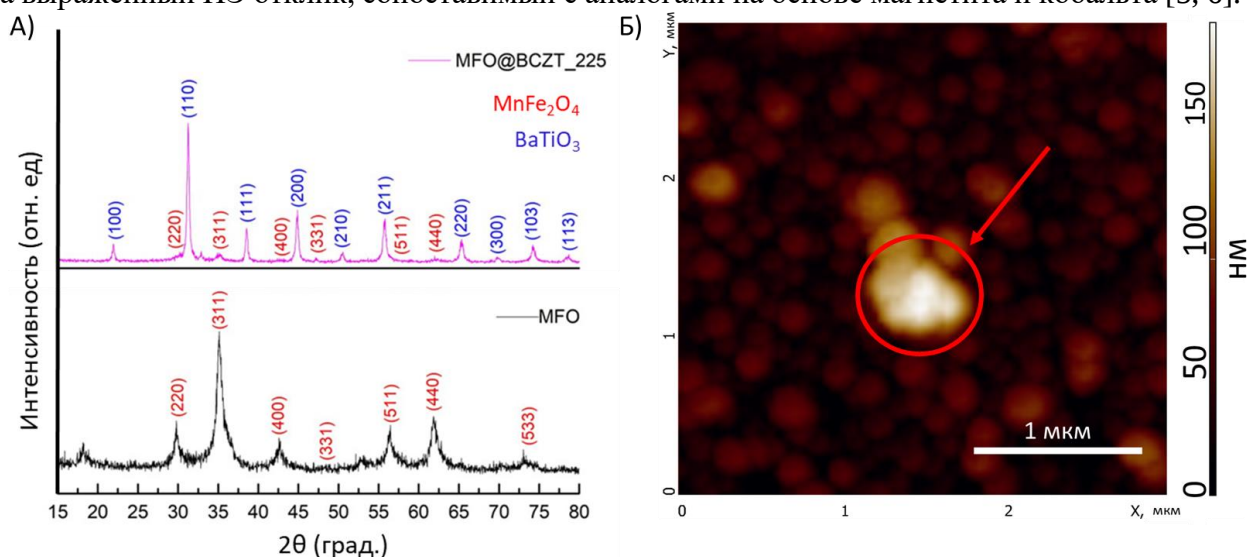


Рис. 1. Дифрактограммы ядер MFO и НЧ MFO@BCZT (А). Топография НЧ MFO@BCZT. Стрелкой отмечена область ПСМ-измерения в контакте (Б)

ПСМ-измерения с магнитным полем выявили асимметричный сдвиг коэрцитивного напряжения MFO@BCZT НЧ. В частности, величина напряжения в области отрицательных

значений сместилась с $-1,1$ В (без поля) до $-0,3$ В (в поле), в то время как положительная осталась неизменной $-0,7$ В. Данное наблюдение указывает на факт передачи магнитострикционной деформации от ядра МФО к оболочке, что в свою очередь приводит к возникновению внутренних электрических полей вследствие появления напряжений, что приводит к сдвигам коэрцитивных напряжений. На основании данных изменений напряжений, МЭ коэффициент (α_{ME}) может быть рассчитан по формуле (1):

$$\alpha_{ME} = \frac{\Delta E}{\Delta H} = \frac{\Delta V/t}{\Delta H} [B \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Э}^{-1}], \quad (1)$$

где t – толщина пьезооболочки, ΔE – изменение электрического поля, ΔH – изменение напряжённости магнитного поля.

Величина МЭ отклика МФО@BCZT НЧ составила $81 \cdot 10^4$ мВ $\cdot$ см $^{-1} \cdot$ Э $^{-1}$. Данный результат соответствует значениям потенциально токсичных аналогов на основе феррита кобальта [5, 7], но при этом превышает значения для биосовместимых НЧ на основе магнетита и чистого титаната бария [8].

Заключение

В результате проведенных исследований подтверждено успешное формирование сегнетоэлектрической перовскитной оболочки BCZT на поверхности шпинельных НЧ МФО. Установлено наличие высоких значений ПЭ ($9,95 \pm 1,36$ пм $\cdot$ В $^{-1}$) и МЭ свойств ($81 \cdot 10^4$ мВ $\cdot$ см $^{-1} \cdot$ Э $^{-1}$) МФО@BCZT НЧ. Полученные значения сопоставимы с потенциально токсичными аналогами. Таким образом, разработанные МЭ НЧ на основе биосовместимых материалов являются перспективными для лечения нейродегенеративных заболеваний.

Авторы выражают благодарность Лисицину С.А. и Сухорукову Г.Б. за ПСМ-измерения, а также Ураковой А.О. и Чернозём П.В. за помощь в получении образцов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РНФ № 24-43-00171.

Список литературы

1. Agnieszka Z. et al. // Nanoparticles as drug delivery systems // Pharmacological Reports – 2012. – Vol. 64. – P. 1020–1037.
2. Chernozem R.V. et al. // Novel Biocompatible Magnetoelectric MnFe₂O₄ Core@BCZT Shell Nano-Hetero-Structures with Efficient Catalytic Performance // Small. – 2023. – Vol. 19, Iss 42. – P. e2302808.
3. Polina V. Chernozem et al. // Ultrafast in situ microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanorods and soft magnetic colloidal nanoparticles based on MnFe₂O₄ // Ceramics International. – 2024. – Vol. 50. – P. 17380–17392.
4. Bai W.F. et al. // Phase transition behavior and enhanced electromechanical properties in (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_xTi_{1-x})O₃ lead-free piezoceramics // Ceram. Int. – 2016 – Vol. 42 – P. 3598–3608.
5. Mushtaq F. et al. // Magnetoelectric 3D scaffolds for enhanced bone cell proliferation // Applied Materials Today. – 2019. – Vol. 16 – P. 290–300.
6. Urakova A. et al. // Sub-20-nm magnetite-based core-shell nanoparticles with strong magnetic, magnetoelectric, and nanocatalytic properties // Ceramics International. – 2025. – Vol. 51, Iss. 16 (A). – P. 21702–21713.
7. Song H. et al. // Multi-target cell therapy using a magnetoelectric microscale biorobot for targeted delivery and selective differentiation of SH-SY5Y cells via magnetically driven cell stamping // Materials Horizons. – 2022. – Vol. 9. – P. 3031–3038.
8. Zhang Y. et al. // Magnetoelectric nanoparticles incorporated biomimetic matrix for wireless electrical stimulation and nerve regeneration // Advanced Healthcare Materials. – 2021. – Vol. 10, Iss 4. – P. 2100695.