

УДК 620.22

Исследование влияния сегнетоэлектрической оболочки перовскита $Ba_{0,95}Ca_{0,15}Zr_{0,1}Ti_{0,9}O_3$ на морфологию, состав, структуру и магнитные свойства наночастиц магнетита**А.О. Уракова, М.А. Сурменова**Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н., Р.В. Чернозем
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050E-mail: romanchernozem@gmail.com**Influence of the ferroelectric perovskite $Ba_{0,95}Ca_{0,15}Zr_{0,1}Ti_{0,9}O_3$ shell on the morphology, composition, structure and magnetic properties of magnetite nanoparticles****A.O. Urakova, M.A. Surmeneva**Scientific Supervisor: Ass. Prof., PhD., R.V. Chernozem
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050E-mail: romanchernozem@gmail.com

Abstract. Herein, Fe_3O_4 (FO) as a magnetostrictive core and $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Zr_{0,1}Ti_{0,9}O_3$ (BCZT) as a ferroelectric shell were used to develop magnetoelectric (ME) core-shell nanoparticles (NPs). FO@BCZT ME NPs were synthesized using new in situ approach based on microwave-assisted hydrothermal method. The presence of magnetite, maghemite, and hematite phases was found in the core as well as the presence of cubic, tetragonal and hexagonal BCZT phases in the shell of FO@BCZT NPs. As compared to the pristine FO cores, the formation of the BCZT shell resulted in the reduced saturation magnetization from 73.4 ± 0.2 to 24.8 ± 0.7 emu/g and the increased coercive force from 23.1 ± 0.0 to 32.0 ± 2.0 Oe.

Keywords: core-shell nanoparticles, magnetoelectric, structure, magnetic properties, magnetite, $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Zr_{0,1}Ti_{0,9}O_3$.

Введение

Для успешного решения задач различных биомедицинских приложений активно ведётся разработка магнитоэлектрических (МЭ) наночастиц (НЧ), которые могут контролируемо перемещаться и высвобождать лекарство посредством приложения магнитного поля. Чаще всего МЭ НЧ разрабатываются со структурой «ядро-оболочка» [1–3], однако в состав таких НЧ входят токсичные материалы [3], а для формирования оболочки применяются материалы, которые обладают более низкими пьезооткликами по сравнению с керамикой на основе токсичного Pb [3]. Перспективной альтернативой являются биосовместимые Fe_3O_4 (FO) и $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Zr_{0,1}Ti_{0,9}O_3$ (BCZT), которые обладают высокими магнитоэлектрическими свойствами, соответственно. Обычно для создания МЭ НЧ используют комплекс методов, что приводит к увеличению времени синтеза [2, 3]. Микроволновый ГМ (МГТМ) за счёт равномерного нагрева, позволяет получать НЧ с однородной морфологией [1]. На данный момент не было исследований МЭ НЧ состава FO@BCZT. Таким образом, целью работы является получение биосовместимых МЭ НЧ FO@BCZT и исследование влияния оболочки BCZT на свойства НЧ FO.

Экспериментальная часть

НЧ FO получены соосаждением в атмосфере Ar при температуре 90 °C в течение часа. МЭ НЧ FO@BCZT получены МГТМ в течение 3 ч при 225 °C. НЧ FO и FO@BCZT функционализировались лимонной кислотой. НЧ были исследованы спектроскопией комбинационного рассеяния света (СКРС), методом рентгенофазового анализа (РФА) и импульсным магнитометром.

Результаты

Анализ СКРС и РФА показал, что исходные ядра FO содержат только фазу магнетита. После синтеза оболочки BCZT помимо магнетита (8,7 %) были обнаружены фазы маггемита (8,1 %) и гематита (0,4 %), что можно объяснить высокой температурой МГТМ, при которой НЧ FO частично окислились. Также были обнаружены фазы кубического (29,1 %), тетрагонального (15,1 %) и гексагонального (38,6 %) BCZT (табл. 1).

Таблица 1

Фазовый состав МЭ НЧ FO@BCZT

Фаза	Содержание, %	Параметры решётки, Å
BCZT, гексагональный, COD: 200-9488	38,6	a = 5,72; c = 13,96.
BCZT, кубический, COD: 155-9963	29,1	a = 4,04.
BCZT, тетрагональный, COD: 150-7756	15,1	a = 4,00; c = 4,02.
Fe ₃ O ₄ , кубический, COD: 101-1032	8,7	a = 8,32.
γ-Fe ₃ O ₄ , тетрагональный, COD: 900-6318	8,1	a = 8,33; c = 24,99.
α-Fe ₂ O ₃ , тригональный, COD: 901-6457	0,4	a = 5,01; c = 13,64.

Видно, что МЭ НЧ демонстрируют более низкое значение σ_s (73,4±0,2 эме/г) по сравнению с ядрами (24,8±0,7 эме/г). При этом наблюдается более высокое значение H_c для МЭ НЧ (32,0±2,0 Э) относительно ядер (23,1±0,0 Э) (табл. 2). Данные изменения обусловлены формированием немагнитной оболочки BCZT, которая увеличивает силу сопротивления и препятствует смещению доменных стенок. Важно отметить, что намагниченность насыщения разработанных МЭ НЧ не уступает аналогам, представленными в литературе [2].

Таблица 2

Магнитные свойства магнитных FO и МЭ НЧ FO@BCZT (σ_s – удельная намагниченность насыщения, σ_r – удельная остаточная намагниченность, H_c – коэрцитивная сила)

Образец	σ_s , эме/г	σ_r , эме/г	H_c , Э
FO	73,4±0,2	1,5±0,1	23,1±0,0
FO@BCZT	24,8±0,7	0,9±0,0	32,0±2,0

Заключение

В результате исследования впервые разработаны МЭ НЧ системы «ядро-оболочка» на основе биосовместимых FO и BCZT с высокими магнитными свойствами для биомедицинских приложений.

Автор выражает благодарность Р.А. Сурменеву, Д.В. Вагнеру, Д.А. Копцеву и П.В. Чернозем за помощь в получении, обсуждении и анализе результатов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФ № 24-43-00171, а также Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2021-588 от 01.06.2021).

Список литературы

1. Chernozem P.V. et al. Ultrafast in situ microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanorods and soft magnetic colloidal nanoparticles based on MnFe₂O₄ // *Ceramics International*. – 2024.
2. Zhang Y. et al. Magnetic manipulation of Fe₃O₄@BaTiO₃ nanochains to regulate extracellular topographical and electrical cues // *Acta Biomaterialia*. – 2023. – № 168. – P. 470–483.
3. Ryu H. et al. Magnetoelectric effects of nanoparticulate Pb (Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃-NiFe₂O₄ composite films // *Applied Physics Letters*. – 2006. – Vol. 89, № 10. – P. 1–11.