

УДК 537.9

**Исследование магнитных свойств и поверхностного потенциала
магнитострикционных и магнитоэлектрических наночастиц структуры
ядро-оболочка на основе $MnFe_2O_4$ и $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_3$**

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

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail danilakoptcev@yandex.ru

**Magnetic properties and surface potential of magnetostrictive and magnetoelectric
core-shell nanoparticles based on $MnFe_2O_4$ and $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_3$**

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

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

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

E-mail: danilakoptcev@yandex.ru

Abstract. *Herein, the magnetic properties and structure of magnetic and magnetoelectric core-shell nanoparticles (NPs) have been studied. These NPs based on biocompatible $MnFe_2O_4$ (MFO) and ferroelectric $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_3$ (BCZT) were fabricated using new in situ microwave hydrothermal synthesis. The surface potential and magnetic properties of samples were studied by means of scanning probe microscopy. The surface potential of magnetic and magnetoelectric NPs was -4.6 ± 5.8 mV and -7.5 ± 3.1 mV, respectively. The magnetic properties of MFO NPs decreased after the formation of BCZT shell, since the average value of magnetic force microscopy phase reduced from $-0.3 \pm 0.1^\circ$ to $-0.2 \pm 0.3^\circ$. These values indicate the magnetic behaviour of NPs corresponding to soft magnetic materials.*

Keywords: *surface potential, magnetic properties, magnetoelectric, magnetic, core-shell nanoparticles.*

Введение

В связи с растущей смертностью от онкологических заболеваний в современной медицине особое внимание уделяется поиску новых эффективных методов [1]. Добиться большой эффективности позволяет адресная доставка лекарств [2]. В качестве инструмента адресной доставки лекарств используют магнитные наночастицы (НЧ). Однако, стандартные магнитные НЧ не в состоянии обеспечить контролируемое высвобождение препарата. Данную проблему позволяют решить магнитоэлектрические (МЭ) наночастицы, способные индуцировать электрический заряд под воздействием внешнего магнитного поля. Среди различных видов МЭ НЧ большой интерес исследователей вызывают наноструктуры ядро-оболочка, состоящих из магнитострикционного ядра и сегнетоэлектрической оболочки. Среди разработанных МЭ НЧ ядро-оболочка большим потенциалом обладают НЧ, состоящие из магнитострикционного ядра $MnFe_2O_4$ (MFO) и биосовместимой сегнетоэлектрической оболочки $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_3$ (BCZT). MFO является биосовместимым и рентгеноконтрастным материалом, что является его преимуществом в качестве материала для получения магнитных НЧ [3]. В свою очередь, в качестве материала оболочки перспективно применение биосовместимого сегнетоэлектрического материала BCZT, который обладает более высокими пьезооткликом по сравнению с широко известным биосовместимым $BaTiO_3$ [4]. Для получения магнитных и МЭ НЧ многообещающим является использование микроволнового гидротермального синтеза (МГС), который позволяет получать наноструктуры с контролируемой морфологией и размерами за короткий временной промежуток [5]. Однако, разработка и исследование свойств перспективных магнитных и МЭ НЧ на основе MFO и MFO@BCZT, полученных новым in situ МГС, не представлена в литературе. Одними, из

ключевых свойств био-нано-объектов являются их потенциал поверхности и магнитные свойства, которые обуславливают характер взаимодействия с окружающими тканями и клетками и эффективность доставки самих НЧ и биоактивных молекул.

Таким образом, цель работы заключается в исследовании магнитных свойств и поверхностного потенциала магнитострикционных и МЭ НЧ на основе MFO и BCZT.

Экспериментальная часть

Для получения НЧ MFO использовался раствор, содержащий 17,5 мМ $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ и 35 мМ $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. Магнитные НЧ MFO (ядра) были получены МГС при 175 °С в течение 30 минут. На полученных ядрах была сформирована сегнетоэлектрическая оболочка BCZT также с помощью МГС при 225 °С в течение 3 часов. Для получения оболочки использовался раствор $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (17,7 мМ), $CaCl_2$ (3,2 мМ), $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (2,1 мМ) и $TiCl_4$ (19,0 мМ). Для предотвращения агломерации была проведена функционализация НЧ с помощью биосовместимой гидрофильной лимонной кислоты при 80 °С в течение 1 часа. Топография, магнитная фаза и поверхностный потенциал НЧ MFO и MFO@BCZT были исследованы с помощью атомно-силовой (АСМ), магнитно-силовой (МСМ) и Кельвин-зондовой силовой микроскопий (КЗСМ) на сканирующем зондовом микроскопе Park, соответственно. Перед измерениями образцы НЧ диспергировались в дистиллированной воде и затем наносились на поверхность кремниевой подложки. После этого подложку с НЧ сушили в течение 2-х минут при 100 °С.

Результаты

На рисунках 1А и 1Б представлены МСМ-изображения фазового сдвига НЧ MFO и MFO@BCZT. НЧ MFO продемонстрировали равномерный темный контраст со средним значением МСМ-фазы $-0,3 \pm 0,1$ ° (рисунок 1А). Для НЧ MFO@BCZT среднее значение МСМ-фазы составило $-0,2 \pm 0,3$ ° (рисунок 1Б). Данный результат свидетельствует о снижении магнитных свойств вследствие наличия оболочки [6]. Магнитное взаимодействие, обнаруженное между НЧ и кантилевером, указывает на когерентное вращение спинов внутри НЧ MFO, индуцированное полем рассеяния кончика кантилевера из-за относительно низкого значения чистой энергии анизотропии, вследствие малого размера НЧ. Такое магнитное поведение наблюдается либо в суперпарамагнитных, либо в очень мягких магнитных НЧ [7].

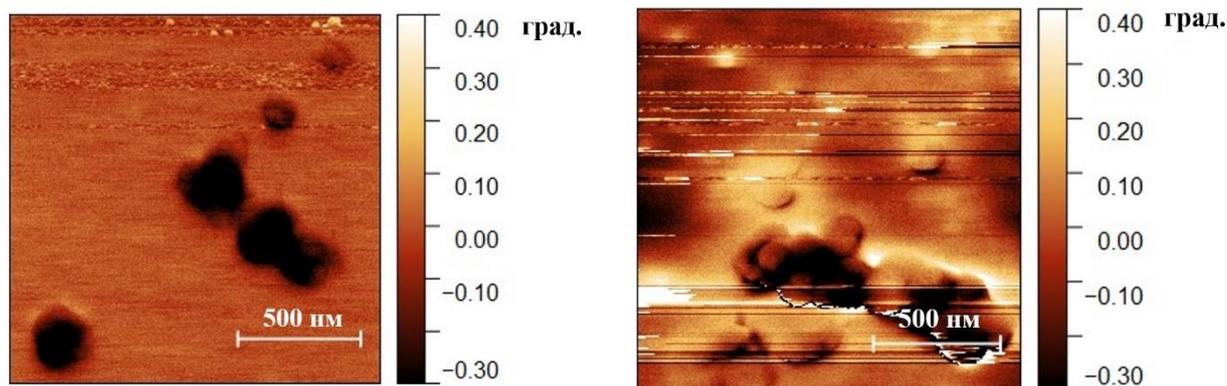


Рис. 1. МСМ-изображение фазового сдвига (А) НЧ MFO и (Б) МЭ НЧ MFO@BCZT

Также для НЧ MFO, имеющих средний диаметр $38,5 \pm 16,2$ нм, было определено среднее значение поверхностного потенциала $-4,6 \pm 5,8$ мВ. В свою очередь, для MFO@BCZT со средним диаметром $63,3 \pm 28,7$ нм, среднее значение поверхностного потенциала составило $-7,5 \pm 3,1$ мВ. Такая разница в значениях поверхностного потенциала обоих видов НЧ обусловлена формированием сегнетоэлектрической оболочки. Так же роль в изменении поверхностного потенциала играет изменение размера НЧ, так как при рассмотрении

нанообъектов, электрические свойства становятся сильно зависимыми от линейных размеров. Данное явление происходит вследствие изменения плотности состояний в зоне проводимости материала, что обусловлено образованием дискретного набора энергий из-за перехода от объёмного кристалла к кластеру. Например, в случае НЧ золота диаметром 10 нм, заряженных 5 электронами, поверхностный потенциал оценивался в 3,6 эВ и при последующем уменьшении их диаметра, происходило снижение данного значения [8].

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что МСМ-фаза МЭ НЧ уменьшается по сравнению с чистыми НЧ MFO с $-0,3 \pm 0,1^\circ$ до $-0,2 \pm 0,3^\circ$, что обусловлено формированием немагнитной BCZT оболочки. У обоих типов НЧ выявлено поведение, соответствующее магнитомягким материалам. Обнаружено увеличение среднего значения поверхностного потенциала для МЭ НЧ MFO@BCZT по сравнению с НЧ MFO с $-4,6 \pm 5,8$ мВ до $-7,5 \pm 3,1$ мВ, соответственно.

Авторы выражают благодарность Зеленовскому П.С., Романюку К.Н., Холкину А.Л и Бакшееву А.И. за сотрудничество в АСМ-, МСМ- и КЗСМ-исследованиях, а также Ураковой А.О. и Чернозём П.В. за помощь в получении образцов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ № 24-43-00171, а также Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2021-588 от 1.06.2021).

Список литературы

1. Голивец Т.П., Коваленко Б.С. Анализ мировых и российских тенденций онкологической заболеваемости в XXI веке // Научные результаты биомедицинских исследований. – 2015. – V. 4. – P. 6.
2. Wilczewska A.Z., Niemirowicz K., Markiewicz K.H., Car H. Nanoparticles as drug delivery systems // Pharmacological Reports. – 2012. – V. 64 – P. 1020–1037.
3. Bai W.F., Chen D.Q., Zhang J.J., Zhong J.S., Ding M.Y., Shen B., Zhai J.W., Ji Z.G. Phase transition behavior and enhanced electromechanical properties in $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ lead-free piezoceramics // Ceram. Int. – 2016. – V. 42, Iss. 2. – P. 3598–3608.
4. Dheeraj K. Singh., Ramya Jagannathan, Puneet Khandelwal, Priya Mary Abraham, Pankaj Poddar. In situ synthesis and surface functionalization of gold nanoparticles with curcumin and their antioxidant properties. an experimental and density functional theory investigation // Nanoscale. – 2013 – V. 5. – P.1882
5. Guijun Yang, Soo-Jin Park. Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis and Application of Functional Materials: A Review // Materials. – 2019. – V.12, № 7. – P. 1177.
6. Angeloni L., Passeri D., Scaramuzza F.A., Iorio D.Di., Barteri M., Mantovani D., Rossi M. // Measurement of the nonmagnetic coating thickness of core-shell magnetic nanoparticles by controlled magnetization magnetic force microscopy // Conference Proceedings. – 2016. – V. 1749. – P. 1–8.
7. Moya C., Iglesias-Freire Ó., Batlle X., Labarta A., Asenjo A. Superparamagnetic versus blocked states in aggregates of $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanoparticles studied by MFM // Nanoscale. – 2015, Iss. 42. – P.17764–17770.
8. Hyungbeen Lee, Wonseok Lee, Jeong Hoon Lee, Dae Sung Yoon. Surface Potential Analysis of Nanoscale Biomaterials and Devices Using Kelvin Probe Force Microscopy // Journal of Nanomaterials – 2016. – V. 2016 – p. 21.