

05,12

Исследование магнитных наночастиц оксида железа, покрытых оксидом кремния, методом ферромагнитного резонанса

© И.Г. Важенина^{1,2}, С.В. Столяр^{2,3}, А.В. Тюменцева³, М.Н. Волочаев¹, Р.С. Исхаков¹,
С.В. Комогорцев^{1,4}, В.Ф. Пьянков³, Е.Д. Николаева^{3,5}

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН,
Красноярск, Россия

² Сибирский федеральный университет,
Красноярск, Россия

³ ФИЦ „Красноярский научный центр СО РАН“,
Красноярск, Россия

⁴ Сибирский государственный университет науки и технологий им. М.Ф. Решетнева,
Красноярск, Россия

⁵ Красноярский государственный медицинский университет им. проф. В.Ф. Войно-Ясенецкого Минздрава России,
Красноярск, Россия

E-mail: irina-vazhenina@mail.ru

Поступила в Редакцию 17 апреля 2023 г.

В окончательной редакции 17 апреля 2023 г.

Принята к публикации 11 мая 2023 г.

Магнитные наночастицы магнетита размером ~ 8 nm, синтезированные с различным типом покрытия, были исследованы методом ферромагнитного резонанса в диапазоне температур от 7 до 300 K. Особенности на экспериментальных температурных зависимостях параметров кривой ферромагнитного резонанса (величины резонансного поля, ширины линии и интенсивности) и их аппроксимация позволили оценить величины характерных температур. Во-первых, была определена величина температуры Вервея и зависимость ее значения от типа покрытия. Во-вторых, установлены температура перехода наночастиц в суперпарамагнитное состояние (температура блокировки) и диапазон температур, в пределах которого магнитная структура внешней оболочки магнитной наночастицы находится в состоянии спинового стекла.

Ключевые слова: наночастицы оксидов железа, ферромагнитный резонанс, суперпарамагнетизм, температура блокировки.

DOI: 10.21883/FTT.2023.06.55644.01H

1. Введение

Магнитные наночастицы оксидов железа, покрытые инертными материалами, являются перспективными материалами для применения в различных областях [1]. Они демонстрируют оптимальное соотношение между рядом характеристик — достаточно высокой намагниченностью, низкой химической активностью и хорошей биосовместимостью. В последнее время интенсивно рассматривается возможность применения этих частиц в биомедицине, в частности, для захвата и переноса клеток при магнитной сепарации.

Магнитная сепарация клеток *in vitro* при помощи магнитных частиц является одним из перспективных способов получения отдельных типов и субклонов клеток из смеси [2]. Неоспоримым преимуществом этой методики является то, что антитела, связанные с магнитными частицами, могут взаимодействовать с клетками в суспензии по всему объему, присоединяясь к ним и впоследствии увлекая их за собой в магнитном поле. При этом, к структуре наночастицы-антитела предъявляется ряд требований [3,4]. К ним относится, во-первых, предпочтительный диапазон размеров частиц — от сотен нанометров до нескольких микрометров, для

предотвращения проникновения частицы внутрь клетки и сохранения высокого соотношения площади поверхности к объему. Во-вторых, масса и магнитные параметры наночастицы (диполь-дипольное взаимодействие между отдельными частицами, температура блокировки, магнитная анизотропия отдельной частицы) должны способствовать ее перемещению в течение требуемого времени сепарации и взаимодействия с клеткой. В-третьих, магнитному ядру необходимо инертное покрытие для предотвращения влияния химически активного оксида железа на клеточные процессы, а также наличие на поверхности покрытия функционально активных групп для иммобилизации антител, специфичных к требуемому типу клеток.

Определение магнитных параметров наноразмерных порошков зачастую выполняется статическими методами. В частности, измерением температурных зависимостей намагниченности в двух режимах охлаждения — при нулевом (ZFC) и при ненулевом (FC) магнитном поле. Использование наночастиц при воздействии высокочастотных магнитных полей в биомедицине обуславливает необходимость комплексных исследований как статическими, так и динамическими методами [5–7].

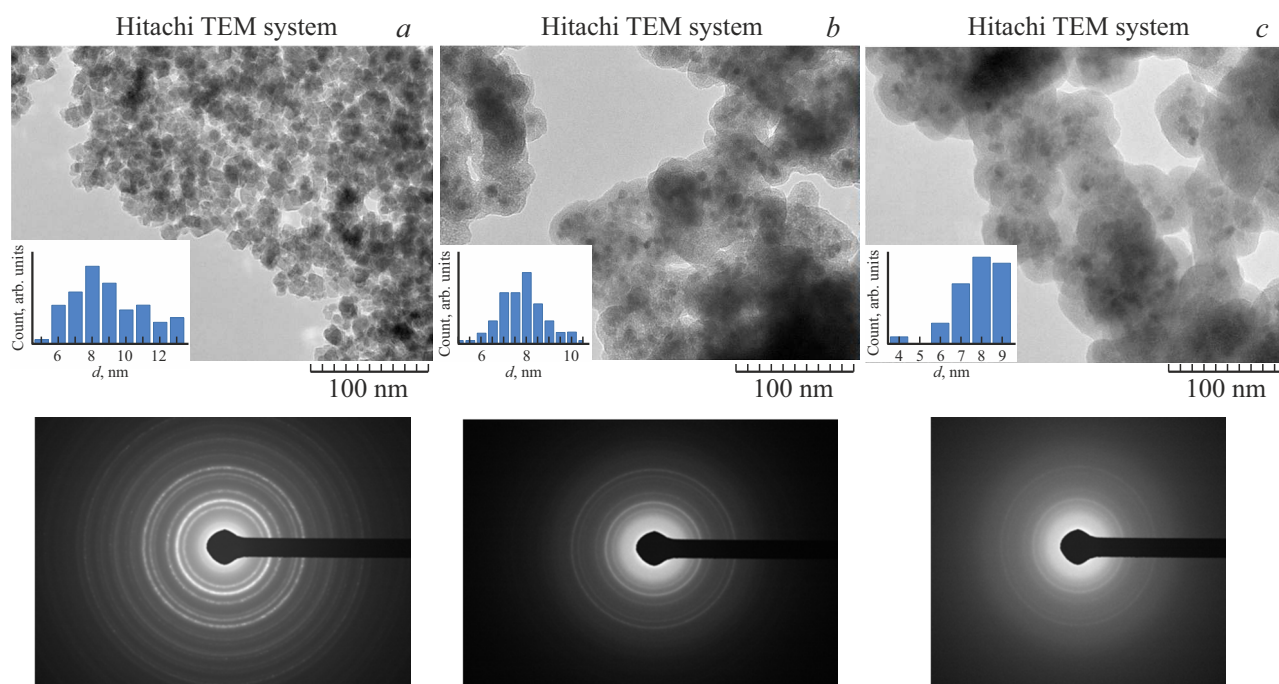


Рис. 1. ТЕМ-изображение магнитных наночастиц и их распределение по размеру, а также микродифракционные изображения для порошков без покрытия (а), покрытых TEOS (b) и имеющих двойное покрытие TEOS+APTES (с).

В настоящей работе представлены результаты исследования наночастиц магнетита динамическими методами в широком диапазоне температур.

2. Методика эксперимента

Магнитные наночастицы были получены методом химического соосаждения солей железа FeCl_3 и FeCl_2 в молярном соотношении 2:1 в водном растворе. Для этого 500 mg смеси солей растворяли в 92 ml дистиллированной воды и перемешивали на механической мешалке в течение 10 min. Затем в раствор впрыскивали 8 ml 25% раствора водного аммиака и инкубировали при постоянном перемешивании еще 30 min. Конечное значение pH после внесения водного аммиака составляло 10–11. Полученный магнитный осадок собирали при помощи неодимового магнита и отмывали дистиллированной водой до нейтрального pH (4 раза по 100 μl).

Для капсулирования частиц использовали два типа покрытия. Первое — однослойное покрытие оксидом кремния за счет использования тетраэтоксисилана (TEOS) в процессе синтеза. Во втором случае наночастицы магнетита покрывали в два слоя — тетраэтоксисиланом (TEOS) и 3-аминопропилтриэтоксисиланом (APTES) — для формирования силикатной оболочки, содержащей на поверхности свободные аминогруппы.

Для покрытия оксидом кремния 20 mg наночастиц приводили во взвешенное состояние (суспендировали) в смеси этанол:вода (9:1) и подвергали ультразвуковой дезагрегации в течение 3 min. на ультразвуковом

УЗТА-0.4/22-ОМ „Волна“ (Центр ультразвуковых технологий, Россия). Затем при непрерывном механическом перемешивании в суспензию по каплям вносили 500 μl TEOS. Инкубировали при комнатной температуре, не прекращая перемешивание, 3 h. Полученные частицы трижды отмывали дистиллированной водой.

Синтез наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ с аминированием поверхности производили в два этапа — покрытие тетраэтоксисиланом (TEOS) и последующее наслаивание 3-аминопропилтриэтоксисилана (APTES) для получения более плотного покрытия и избегания деформации структуры избытком NH_2 -групп [8].

На первом этапе, частицы были покрыты TEOS по протоколу, описанному выше, но с использованием 350 μl материала покрытия вместо 500 μl . После отмывки полученных частиц их повторно ресуспендировали в смеси этанол:вода (соотношение 19:1) и при постоянном перемешивании при комнатной температуре по каплям вводили в смесь 80 μl APTES и продолжали инкубировать еще 20 h. для завершения протекания реакции. Затем частицы отмывали трижды дистиллированной водой и хранили в виде суспензии в воде.

Структурные исследования были выполнены на просвечивающем электронном микроскопе Hitachi HT7700 TEM. Средний размер частиц, определенный из ТЕМ изображений, составляет 8 ± 1 nm (рис. 1).

Кривые ферромагнитного резонанса (ФМР) записывались на оборудовании КРЦКП ФИЦ КНЦ СО РАН (спектрометр ELEXSYS E580, Bruker, Германия) при частоте накачки резонатора $f = 9.48$ GHz (рис. 2) в диапазоне температур от 7 до 300 K.

Параметры порошков

Тип покрытия, температурный диапазон	M_S, G	$K_0 \cdot 10^5,$ erg/cm^3	Характерные температуры, К	
			из подгонки $H_A(T)$	из подгонки $\Delta H(T)$
Без оболочки, $7 < T < 100 K$	262	4.0	180	50 и 180
Без оболочки, $130 < T < 300 K$	193	2.9	240	50 и 220
TEOS, $7 < T < 300 K$	280	2.7	50, 170 и 220	55 и 210
TEOS+APTES, $7 < T < 300 K$	204	2.6	75 и 225	85 и 230

3. Экспериментальные результаты

Параметрами, определяемыми из экспериментальных кривых ФМР, являются резонансное поле H_R , ширина линии ΔH и интенсивность $Intensity$, равная $\Delta H \cdot dI/dH$ (рис. 2, b). Температурные зависимости указанных параметров могут быть использованы для оценки эффективной намагниченности, константы анизотропии, степени однородности частиц по размеру [9,10]. Также, экспериментальные значения резонансного поля H_R позволили определить поле наведенной анизотропии $H_A = H_{RS} - H_R$, где H_{RS} — максимальное значение резонансного поля, которое должно совпадать с полем ФМР однородно намагниченной сферы и равно ω/γ (γ — гиромагнитное соотношение, $\omega = 2\pi f$). Для монодисперсных частиц зависимость $H_A(T)$ линейно убывает с температурой, достигая нуля при температуре блокировки T_B [6,7]. Функция $H_A(T)$, применяемая нами для описания экспериментальных значений, учитывала неоднородность по параметру T_B [11]:

$$\langle H_A(T) \rangle = \langle H_A(0) \rangle \left(\int H_A(T) f(T_B) dT_B \right) / \left(\int f(T_B) dT_B \right), \quad (1)$$

где $\langle H_A(0) \rangle$ — среднее значение H_A при $T = 0 K$. Лучшего согласия с экспериментальными данными (рис. 3) удалось достичь, применяя логнормальную функцию распределения T_B :

$$f(T_B) = \frac{1}{T_B \cdot \sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\ln\left(\frac{T_B}{T_{B0}}\right) / 2\sigma^2\right). \quad (2)$$

Значение T_{B0} соответствует определенному магнитному состоянию в магнитной подсистеме частиц. Оказалось, что количество необходимых для описания логнормальных мод определяется типом покрытия. Значения T_{B0} для исследованных образцов представлены в таблице.

Температурная зависимость ширины линии ΔH частиц со случайно ориентированной осью легкого намагничивания описывается выражением [9,10]:

$$\Delta H(T) = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{\omega}{\gamma} \frac{\alpha(\xi_0 - L_1)}{\xi_0 L_1} + 3 \frac{\omega}{\gamma} \frac{\varepsilon L_2}{L_1}, \quad (3)$$

где $\alpha = 0.01$ — параметр затухания, $\varepsilon = K\gamma/(M\omega)$, K — константа анизотропии, L_1 и L_2 — функции Ланжевена,

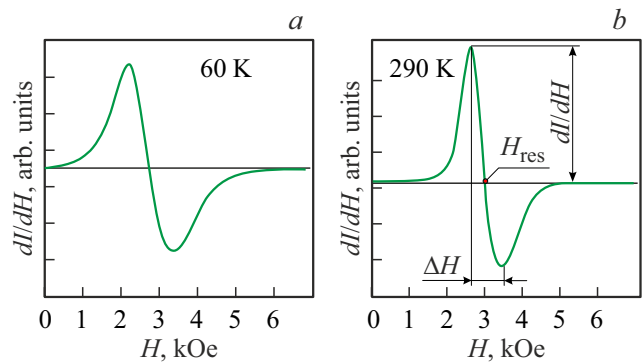


Рис. 2. Примеры экспериментальных ФМР спектров, измеренных для порошков с покрытием TEOS.

$\xi_0 = (\omega/\gamma)(M_S V/k_B T)$, M_S — намагниченность насыщения, V — объем частиц, k_B — постоянная Больцмана. Константа анизотропии описывалась функцией вида $K(T) = K_0(1 + A_0 \exp(-T/T_0) + A_1 \exp(-T/T_1))$. Необходимо отметить, что выбор характерных температур (T_{B0} , T_0 и T_1) при определении подгоночных кривых зависимостей $H_A(T)$ и $\Delta H(T)$ учитывал точки экстремумов и перегиба на температурных зависимостях интенсивности (рис. 3, g, h, i). Выражения (1)–(3) позволили установить M_S , K_0 и ряд характерных температур (таблица).

4. Обсуждение

Функции $H_A(T)$ и $\Delta H(T)$ для непокрытого порошка были разделены на два участка (от 7 до 120 K и от 160 до 300 K), которые рассматривались отдельными подгоночными кривыми (рис. 3, a, d). Трансформация зависимости $H_A(T)$, наблюдаемая в диапазоне температур от 120 до 160 K, может быть обусловлена фазовым переходом Вервея. Отличие между температурой его возникновения, регистрируемой из $H_A(T)$, от значения, которое установлено для природного магнетита (125 K), может быть обусловлено отклонениями в стехиометрии [12]. Каждая из линий аппроксимации зависимости $H_A(T)$ непокрытого порошка при ее экстраполяции до точки пересечения с осью абсцисс позволяет выделить еще две характерные температуры — 180 и 240 K, которые определяют температуру блокировки низкотемпе-

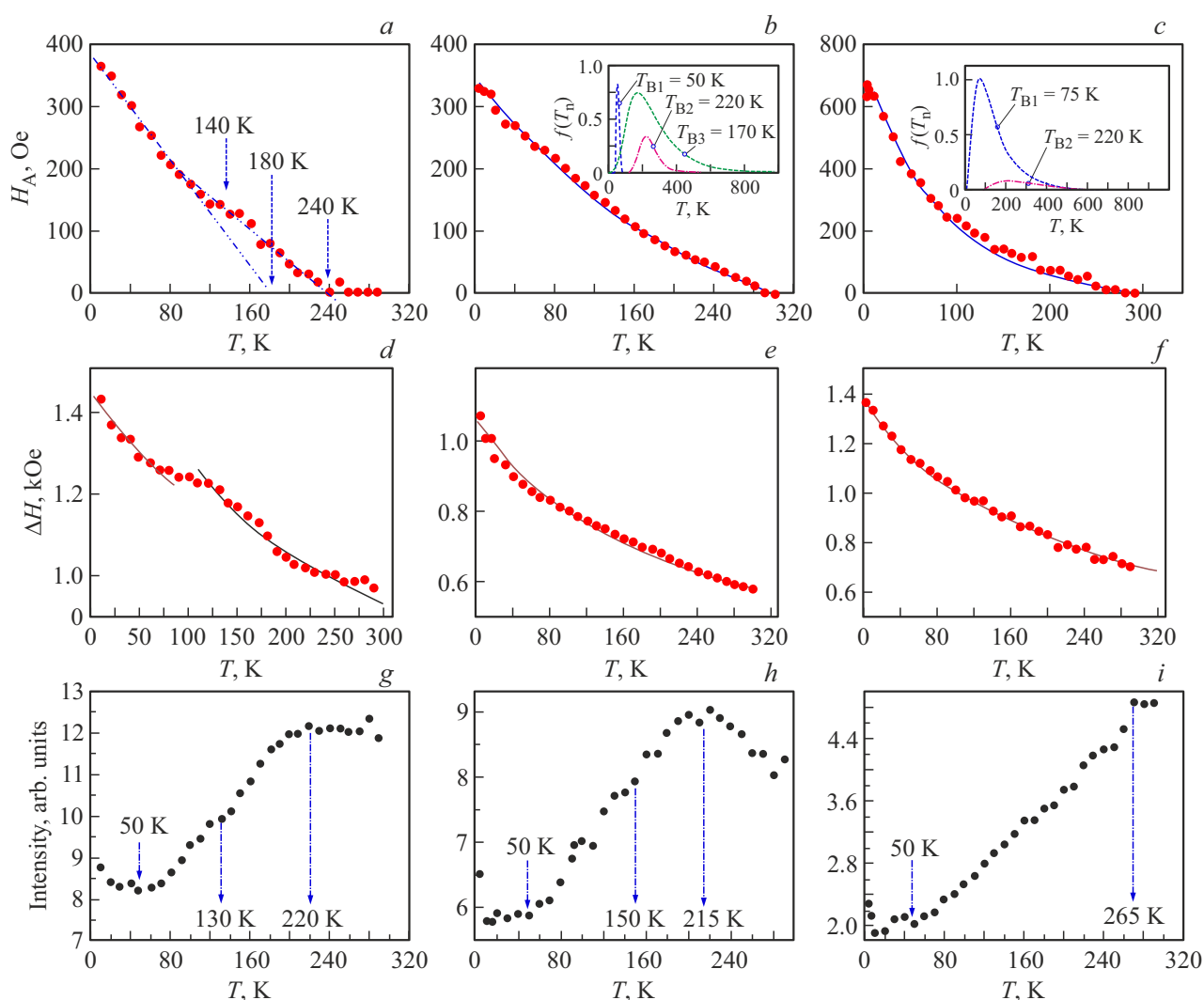


Рис. 3. Экспериментальные значения (круги) и расчетные кривые (линии) $H_A(T)$ (*a, b, c*) и $\Delta H(T)$ (*d, e, f*) для порошка без покрытия (*a, d, g*), с покрытием TEOS (*b, e, h*) и TEOS+APTES (*c, f, i*). На вставках показаны функции логнормального распределения T_B , используемые при подгонке $H_A(T)$. Также представлены температурные зависимости интенсивности (*g, h, i*).

ратурной и высокотемпературной фазы магнетита [6,7]. Сопоставимые значения характерных температур для этого образца были получены из аппроксимации $\Delta H(T)$ (таблица).

Температуры блокировки и перехода Вервея капсулированных порошков также были оценены при использовании выражений (1)–(3) для описания зависимостей $H_A(T)$ и $\Delta H(T)$. При идентификации характерных температур необходимо учитывать, что дополнительное покрытие вызывает еще большее изменение стехиометрии внешней поверхности наночастицы, и, как следствие, происходит еще более значительный сдвиг температуры фазового перехода в сторону больших значений [12]. Так, нанесение оксида кремния привело к сдвигу температуры Вервея T_V до 150–170 К, что фиксируется по точке перегиба на экспериментальной температурной зависимости интенсивности (рис. 3, *h*) и по характерной температуре из кривых аппроксимации $H_A(T)$ и

$\Delta H(T)$ (таблица). Величина T_V при дополнительном нанесении покрытия APTEС не идентифицируется ни точками перегиба на экспериментальных зависимостях, ни характерными температурами при аппроксимации. Температура блокировки при любом типе покрытия была определена из характерных температур кривых аппроксимации $H_A(T)$ и $\Delta H(T)$ и составляет 220 ± 10 К. Также была выявлена еще одна характерная температура 50 ± 5 К для непокрытого порошка и порошка с покрытием TEOS и 80 ± 5 К для порошка с покрытием APTEС. Предполагаем, что она отображает переход поверхности наночастицы в состояние спинового стекла [7].

5. Заключение

Методом ферромагнитного резонанса в диапазоне температур от 7 до 300 К были исследованы наноча-

стицы магнетита с различным типом биосовместимого покрытия. Размер наночастиц (8 ± 1 nm) и их морфология были определены электронной просвечивающей микроскопией. Подгоночные кривые экспериментальных значений поля анизотропии H_A и ширины линии ΔH были получены при условии логнормального распределения температуры блокировки и экспоненциальной зависимости константы анизотропии от температуры. Определение параметров подгонки выполнялось с учетом точек экстремумов, регистрируемых на температурной зависимости интенсивности кривых ФМР.

Аналитические выражения для $H_A(T)$ и $\Delta H(T)$ позволили определить намагниченность насыщения M_S , эффективное значение константы анизотропии K_0 , характерные температуры, которые идентифицируют структурные и магнитные трансформации. Вне зависимости от типа покрытия переход в суперпарамагнитное состояние происходит при 210 ± 10 K, а внешняя оболочка отдельной наночастицы находится в состоянии спинового стекла вплоть до 50 ± 10 K. Капсулирование частиц магнетита покрытием из оксида кремния и NH групп приводит к изменению температуры Вервея.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда № 22-14-20020, Красноярского краевого фонда науки.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S.P. Gubin, Y.A. Koksharov, G.B. Khomutov, G.Y. Yurkov. Russ. Chem. Rev. **74**, 489 (2005).
- [2] M. Frenea-Robin, J. Marchalot. Magnetochemistry **8**, 11 (2022).
- [3] D. Ali, S. Alkahtani, Siddiqui, Alarifi, B.A. Ali. Onco. Targets. Ther. **6**, 75 (2013).
- [4] S. Murugadoss, D. Lison, L. Godderis, S. Van Den Brule, J. Mast, F. Brassinne, N. Sebaihi, P.H. Hoet. Arch. Toxicol. **91**, 2967 (2017).
- [5] D.A. Balaev, S.V. Stolyar, Y.V. Knyazev, R.N. Yaroslavtsev, A.I. Pankrats, A.M. Vorotynov, A.A. Krasikov, D.A. Velikanov, O.A. Bayukov, V.P. Ladygina, R.S. Iskhakov. Res. Phys. **35**, 105340 (2022).
- [6] S.V. Stolyar, R.N. Yaroslavtsev, A.V. Tyumentseva, S.V. Komogortsev, E.S. Tyutrina, A.T. Saitova, Y.V. Gerasimova, D.A. Velikanov, M.V. Rautskii, R.S. Iskhakov. J. Phys. Chem. C **126**, 7510 (2022).
- [7] С.В. Столяр, Д.А. Балаев, В.П. Ладыгина, А.И. Панкрац, Р.Н. Ярославцев, Д.А. Великанов, Р.С. Исхаков. Письма ЖЭТФ **111**, 197 (2020).
- [8] Y. Liu, Y. Li, X.-M. Li, T. He. Langmuir **29**, 15275 (2013).
- [9] Ю.Л. Райхер, В.И. Степанов. ЖЭТФ **102**, 1409 (1992).
- [10] I.S. Poperechny, Y.L. Raikher. Phys. Rev. B **93**, 014441 (2016).
- [11] S.V. Komogortsev, R.S. Iskhakov, A.D. Balaev, A.V. Okotrub, A.G. Kudashov, N.A. Momot, S.I. Smirnov. Phys. Solid State **51**, 2286 (2009).
- [12] A.R. Muxworthy, E. McClelland. Geophys. J. Int. **140**, 101 (2000).

Редактор К.В. Емцев