

05,12

Мессбауэровские исследования магнитных наночастиц Fe и Fe₃O₄ для гипертермических применений

© А.С. Камзин

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

E-mail: kamzin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 16 июня 2015 г.)

В окончательной редакции 26 августа 2015 г.)

Исследованы магнитные наночастицы Fe₃O₄ и Fe, синтезированные осаждением из газовой фазы с помощью быстрого и высокоэффективного метода, использующего солнечную энергию. В качестве мишеней служили таблетки, спрессованные из порошков Fe₃O₄ или Fe. Для понимания принципов управления параметрами магнитных наночастиц исследованы взаимосвязи между структурой наночастиц и их магнитными свойствами. Мессбауэровские исследования показали, что наночастицы, синтезированные из таблеток как чистого Fe, так и Fe₃O₄, состоят из двух фаз: чистого железа и оксидов железа (γ -Fe₂O₃ и Fe₃O₄). Повышенная окисляемость железа позволяет предположить, что полученные наночастицы обладают структурой ядро/оболочка, при этом ядром является чистое железо, а оболочкой — окисленный слой железа. Наночастицы Fe₃O₄, полученные при давлении 80 Торг, обладают наилучшими параметрами для гипертермии, поскольку имеют структуру типа ядро/оболочка и соответствующее соотношение объемов ядра и оболочки.

1. Введение

Гипертермия, впервые предложенная в [1], является перспективным методом генерации тепла, в том числе для терапевтического лечения опухолей с использованием повышенных температур (от 42 до 45°C), и в последнее десятилетие широко применяется для разнообразных целей [2]. Гипертермия может не только эффективно применяться в терапии опухолей в сочетании с радиационной или химиотерапией для подавления жизнеспособности злокачественных клеток путем прямого теплового воздействия, но и повышать эффективность противоопухолевых препаратов. Однако для того чтобы гипертермия стала стандартным способом использования в биомедицине, необходимо решить ряд вопросов. Эффективность магнитной гипертермии, альтернативного метода нагревания с помощью магнитных частиц, зависит от состава используемых в качестве источника тепла наночастиц, их размера, магнитных свойств и степени агрегации. Ограничение глубины проникновения тепла и гетерогенное поглощение мощности, вызванное диэлектрическими свойствами окружающей среды и, в частности, тканей организма, приводят к неоднородному распределению температуры в области нагрева и поэтому являются основными причинами, препятствующими использованию гипертермии. В принципе, используя наноразмерные тепловыделяющие источники можно оптимизировать тепловую дозу и эффективность нагрева в заданной области (например, в месте опухоли). Например, недавно разработанный метод гипертермии с использованием магнитных наночастиц (МНЧ) для целенаправленной локализации нагрева является перспективным способом терапии [3]. Дело в

том, что при приложении внешнего магнитного поля электромагнитная энергия поглощается и преобразуется МНЧ в тепло именно в месте их локализации [4].

Для биомедицинских приложений используются различные магнитные наночастицы: магнетит (Fe₃O₄), маггемит (γ -Fe₂O₃), ферриты (см., например, работу [5] и ссылки в ней). Несмотря на разнообразие МНЧ, созданных для гипертермии, большинство работ было направлено на разработку методов получения МНЧ в виде суперпарамагнитных наночастиц оксида железа с необходимой биосовместимостью и химической стабильностью [6]. Тем не менее эффективность преобразования энергии магнитного поля в тепло существующими наночастицами низка, и в большинстве современных клинических испытаний МНЧ требуется вводить в опухоль большие дозы МНЧ [3], что является отрицательным фактором. Поэтому требуются не только более эффективные МНЧ, обладающие высокой намагниченностью насыщения [3] и позволяющие уменьшить дозу вводимых МНЧ, но и многофункциональные МНЧ, т.е. позволяющие решить несколько задач в биомедицине (гипертермическая терапия, усиление контрастности снимков магнитно-резонансной томографии (МРТ), целевая доставка лекарственных препаратов) [7]. В случае гипертермии увеличить эффективность нагрева можно за счет повышения магнитной анизотропии МНЧ путем изменения формы кристаллитов [8], обменных взаимодействий [9] и взаимодействий между частицами [10].

Новыми перспективными для биомедицины являются МНЧ железо/магнетит (Fe/Fe₃O₄) типа ядро/оболочка [11,12]. Связано это с тем, что в отличие от оксидов железа и ферритовых частиц наночастицы Fe имеют очень высокую намагниченность, близкую к

объемной (218 emu/g) [13]. Кроме того, меньшее время релаксации наночастиц Fe [13,14] по сравнению с наблюдаемыми в оксидах железа, позволяет использовать наночастицы Fe также для усиления контрастности снимков МРТ. Металлические наночастицы железа могут быть синтезированы с помощью различных методов (см., например, [12]). Между тем коэрцитивность наночастиц Fe зависит от технологии их получения. Таким образом, необходимы дальнейшие разработки методов синтеза МНЧ, использование которых, например, для локальной гипертермии в переменном магнитном поле в диапазоне частот, безопасном для человека (от 50 kHz до нескольких сотен килогерц), позволит до минимума понизить дозы МНЧ, не снижая при этом их клинического эффекта. Кроме того, необходимы многофункциональные МНЧ, которые не имеют побочных воздействий, связанных с токсичностью и биологической несовместимостью.

В настоящей работе проведены исследования структуры и магнитных свойств ферромагнитных наночастиц Fe и Fe₃O₄, впервые полученных в [15]. Интерес к этим частицам вызван их высокой степенью кристаллизации и химической стабильностью в низко- и высокочастотных переменных магнитных полях.

2. Синтез наночастиц Fe и Fe₃O₄ и экспериментальные методики

Для синтеза эффективных, экономически выгодных и воспроизводимых МНЧ был применен метод распыления с использованием солнечной энергии и осаждения из газовой фазы (СЭОГФ). В этом методе, разработанном в [11], для получения из металлического Fe и окисленного Fe₃O₄ наночастиц с нулевой валентностью, свободных от поверхностной активности, использовался реактор, концентрирующий солнечное излучение. Мишенями служили таблетки, полученные холодным прессованием порошка Fe или Fe₃O₄. Мишени выпаривали в условиях динамического вакуума 70–150 Torr в регулируемом потоке аргона. Размеры осаждаемых частиц, при использовании метода СЭОГФ с пучком солнечной энергии мощностью 2 kW, существенно зависят от давления в камере и кинетики газового потока [16]. Контролируя давление аргона в испарительной камере, при использовании метода СЭОГФ можно получить МНЧ со средним диаметром от 45 до 85 nm. Посредством регулирования давления в испарительной камере метод СЭОГФ позволяет управлять распределением частиц по размерам, при этом средний диаметр частиц колеблется в области 75 nm [15].

Для исследования структуры полученных МНЧ использовался рентгеновский дифрактометр (РД) для порошковых образцов Rigaku Ultima + на CuK α -излучении. Морфология и распределение МНЧ по размерам изучались с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) QUANTA FEI 200 с автоэмиссионной пушкой

при 30 kW. Электронно-микроскопические исследования на пропускание (ЭМП) проводились с помощью микроскопа JEOL 100CX с ускоряющим напряжением 100 kV. Площадь поверхности образцов оценивалась по адсорбции азота при температуре 77 K с помощью анализатора микропор на площади поверхности в соответствии с моделью Брунауэра–Эммета–Теллера.

Химический анализ наночастиц для определения состава железа проводился с помощью атомно-абсорбционной спектрофотометрии в графитовой печи (Perkin Elmer Analyst 800) после разбавления в HCl определенного количества синтезированных МНЧ. Квазистатические петли гистерезиса были получены при комнатной температуре с использованием вибрационного магнитометра (VSM) фирмы Oxford Instruments 1.2H/CF/HT с максимальной напряженностью магнитного поля 800 kA/m. Соответствующие частные петли в зависимости от напряженности поля в пределах диапазона гипертермии (12–24 kA/m) были получены после размагничивания системы перед каждым циклом измерений.

Информативным методом изучения свойств магнитных материалов является мессбауэровская спектроскопия. Для исследований магнитной структуры и фазового состояния синтезированного магнитного материала и композитной керамики была использована мессбауэровская спектроскопия на изотопе ⁵⁷Fe с регистрацией γ -излучения в геометрии пропускания через исследуемый образец. Опорный сигнал в системе движения доплеровского модулятора в спектрометре имел форму треугольника для задания скорости с постоянным ускорением. Мессбауэровским источником γ -излучения служил ⁵⁷Co активностью 20 mCi в матрице родия. Скоростная шкала калибровалась с использованием фольги α -железа при комнатной температуре, а для более высокой точности калибровка проводилась с помощью лазерного интерферометра. Мессбауэровские спектры исследуемых образцов были получены при комнатной температуре. Математическая обработка мессбауэровских спектров проводилась с использованием программы [17], позволяющей определить исходя из спектров положения, амплитуды и ширины спектральных линий, на основании которых рассчитывались величины сверхтонких взаимодействий, а именно эффективные магнитные поля на ядрах ионов железа, квадрупольные расщепления и химические сдвиги.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Морфология и состав. Основным преимуществом синтеза наночастиц методом СЭОГФ является высокая степень монодисперсности и изолированности частиц, сопоставимая с получаемой при использовании химических методов. Однако в случае СЭОГФ отпадает необходимость применения поверхностно-активных веществ. Кроме того, метод СЭОГФ является быстрым, экономически эффективным и может быть легко ис-

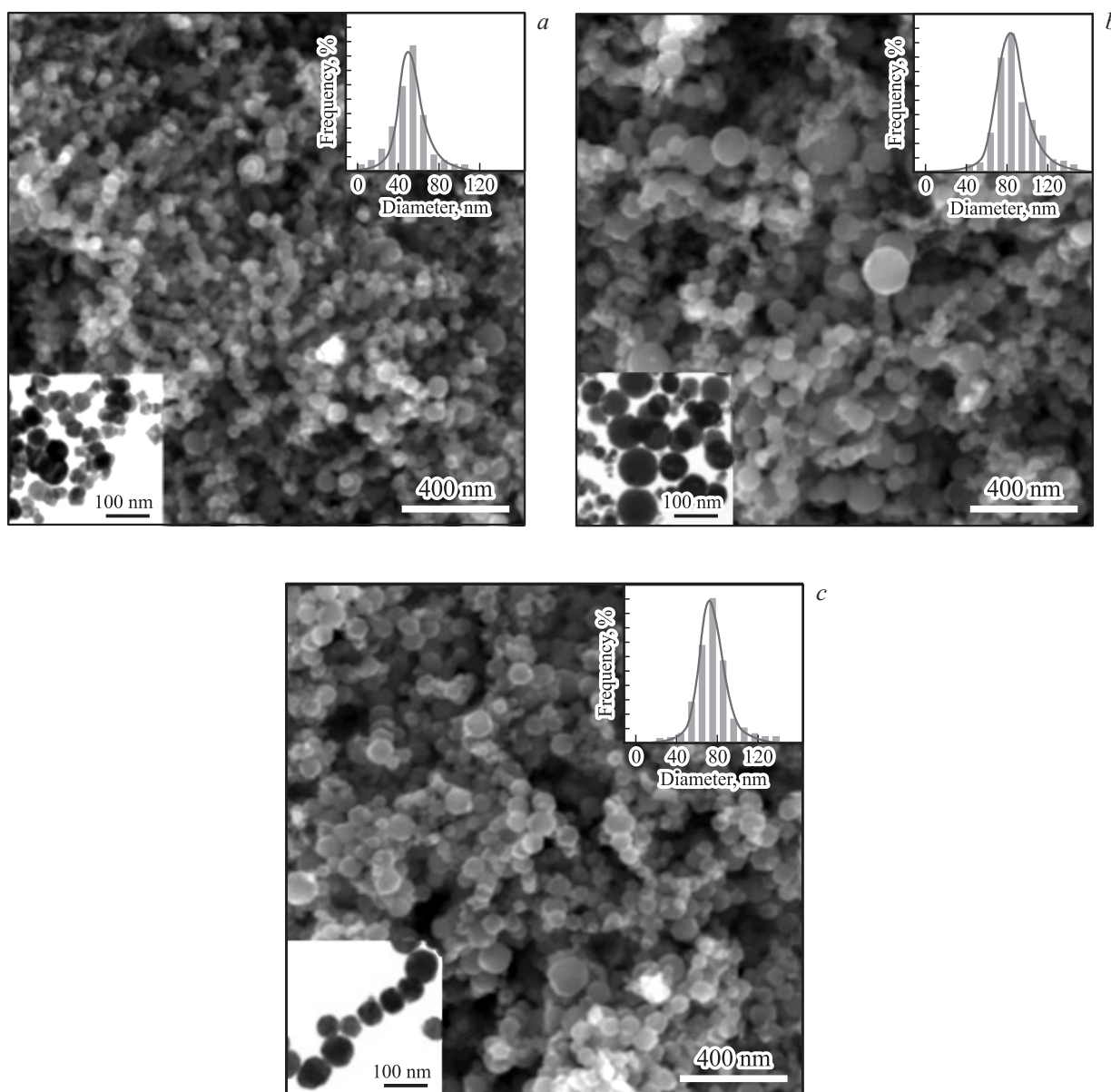


Рис. 1. СЭМ-снимки наночастиц Fe, полученных из таблетки Fe при давлении в камере 70 (a) и 150 Торг (b), и наночастиц Fe₃O₄, синтезированных при давлении в камере 80 Торг из таблетки Fe₃O₄ (c). На вставках внизу показаны снимки соответствующих образцов, полученные с помощью ЭПМ. На вставках вверху представлены распределения частиц по диаметру.

пользован в промышленных масштабах (производство наночастиц со скоростью граммы в час). Электронно-микроскопические снимки наночастиц Fe, полученных из таблетки чистого Fe при давлениях 70 и 150 Торг, показаны на рис. 1, a и b соответственно, а снимки наночастиц Fe₃O₄, полученных из таблетки Fe₃O₄ при давлении 80 Торг, представлены на рис. 1, c. Средний диаметр наночастиц Fe, синтезированных при давлениях 70 и 150 Торг, варьировался от 50 до 78 nm, тогда как средний размер полученных при 80 Торг частиц Fe₃O₄ равнялся ~ 76 nm. Стандартное отклонение от приведенных величин для полученных частиц составляло 10% (см. распределения размеров, изображенные на встав-

ках). Эти диаметры соответствуют оценкам удельной площади поверхности 17,0, 11,1 и 18,4 м²/г соответственно при условии, что частицы имеют сферическую форму и четко сформированную поверхность. Следует отметить, что во время синтеза наночастиц необходимо поддерживать стабильное парообразование для предотвращения турбулентной диффузии, приводящей к коагуляции и образованию вторичных крупных частиц. Как уже упоминалось, при слабых потоках Ag формируются мелкие наночастицы, вероятно потому, что из-за паров ускоряется остывание частиц Fe, что вызывает образование гомогенных наночастиц [16]. Повышение давления приводит к уменьшению длины свободного

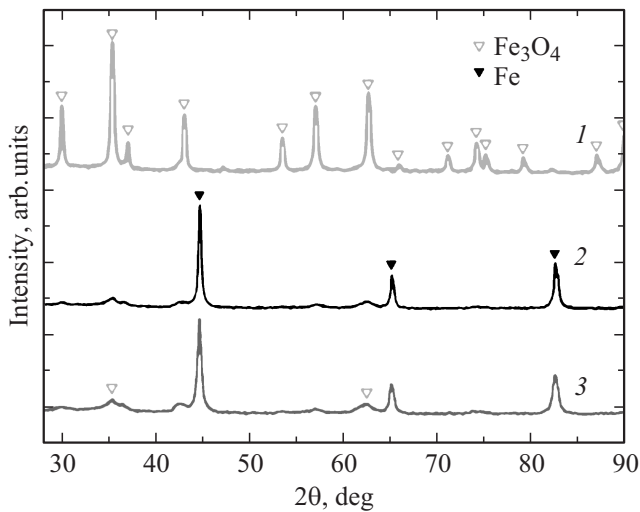


Рис. 2. Рентгенограммы наночастиц Fe_3O_4 , синтезированных из таблетки Fe_3O_4 при давлении 80 Torr (1), и наночастиц Fe, полученных из таблетки Fe при давлении в камере 150 (2) и 70 Torr (3).

пробега атомов железа, что также влияет на диаметр синтезируемых частиц. С другой стороны, формирование частиц из двух элементов Fe_3O_4 регулируется гетерогенной конденсацией, вероятно из-за различий скрытой теплоты испарения Fe и O.

Исследования структуры наночастиц Fe и Fe_3O_4 методом РД (рис. 2) показали, что на рентгенограммах наночастиц, полученных из таблетки Fe_3O_4 , и из таблетки Fe, наблюдаются линии, принадлежащие как Fe, так и Fe_3O_4 . По-видимому, в случае наночастиц Fe происходит некоторое окисление поверхности частиц, на что указывает присутствие на рентгенограммах очень слабых линий Fe_3O_4 . Степень окисления количественно оценивалась с помощью химического анализа. Было установлено, что наночастицы Fe, полученные при давлениях 70 и 150 Torr, состоят из металлического железа на 94 и 97 wt.% соответственно.

Термогравиметрические эксперименты показали, что образцы содержат от 7 до 11 wt.% адсорбированной влаги, которая была исключена при оценках оксида. Это эквивалентно весовым соотношениям Fe и Fe_3O_4 , равным 78:22 и 89:11 для наночастиц, полученных при 70 и 150 Torr соответственно. Для сферических частиц диаметром 50 nm (78 nm) такое содержание оксида эквивалентно толщине оболочки 2.6 nm (2 nm). Этот вывод согласуется с данными работы [18] для частиц Ni, покрытых слоем оксида толщиной примерно 2 nm. В [19] установили, что на пленках Fe(110) и Fe(001) формируется слой Fe_3O_4 -подобного оксида толщиной около 4–6 nm.

3.2. Магнитные свойства. Состав образцов отражает их коллективные магнитные характеристики, как это видно из измерений петель гистерезиса при комнатной температуре (рис. 3). Наночастицы Fe об-

ладают высокой намагниченностью насыщения (до 170 и 200 $\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ для образцов диаметром 50 и 78 nm соответственно). Намагниченность наночастиц Fe_3O_4 составляет около 91 $\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, что близко по величине к соответствующим объемным значениям [8]. Все образцы обладают относительно высокой коэрцитивностью. Наночастицы Fe обладают коэрцитивностью около 32 kA/m, тогда как для наночастиц Fe_3O_4 она составляет ~ 22 kA/m. Таким образом, метод СЭОГФ позволяет получить сферические дисперсные наночастицы Fe или Fe_3O_4 с размерами в области перехода из однодоменного в многодоменное состояние (~ 80 nm [20]), где их коэрцитивность максимальна.

Для исследований применимости полученных наноматериалов в качестве источников тепла необходимо изучить взаимосвязи между малыми потерями на гистерезис, измеренными в магнитных полях, используемых для гипертермии (12–24 kA/m). Хотя магнитные измерения в постоянных полях не позволяют полностью описать поведение дисперсных наночастиц в переменном магнитном поле, максимально доступную энергию, вырабатываемую при переключении направления поля можно оценить по величине площади петли гистерезиса [10,20,21]. При преобладании неелевского механизма релаксации максимально возможную энергию можно также определить на основе данных измерений комплексной восприимчивости [22]. Результаты, представленные на рис. 3, показывают, что тепловыделение наночастиц Fe_3O_4 по крайней мере на порядок выше, чем тепловыделение наночастиц Fe аналогичного размера. Например, при приложении поля напряженностью 24 kA/m выделенная энергия, рассчитанная как ин-

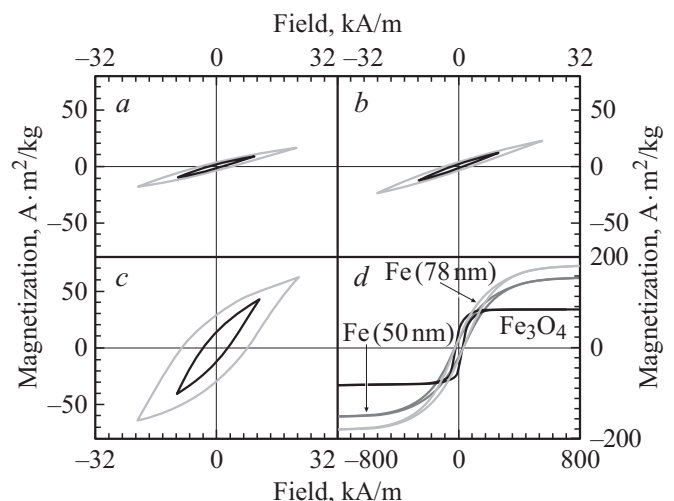


Рис. 3. Частные петли гистерезиса наночастиц Fe диаметром 50 (a) и 78 nm (b) и наночастиц Fe_3O_4 диаметром 76 nm (c) в магнитных полях напряженностью 12 kA/m (внутренняя кривая) и 24 kA/m (внешняя кривая). d — при максимальном значении приложенного поля (800 kA/m), при котором наблюдается полное насыщение петель гистерезиса всех образцов.

теграл площади петли, составила 0.11 J/kg (0.13 J/kg) для наночастиц Fe диаметром 50 nm (78 nm) и 1.02 J/kg для частиц Fe₃O₄ диаметром 76 nm. Такое различие означает, что намагниченность насыщения не является единственным параметром, влияющим на магнитные свойства наночастиц для гипертермии. Можно предположить, что характеристикой материала является сочетание высокой коэрцитивной силы и остаточной намагниченности. Однако для подтверждения этого предположения необходимы дальнейшие исследования.

3.3. Мессбауэровские исследования. Примеры экспериментальных спектров исходных материалов, а именно порошка Fe₃O₄ и металлического железа, приведены на рис. 4, *a* и *e* соответственно. Мессбауэровские спектры наночастиц Fe₃O₄, полученных из таблетки Fe₃O₄ при давлении 80 Торр, показаны на рис. 4, *b*, а спектры наночастиц Fe, синтезированных из таблетки Fe при давлениях 150 и 70 Торр, представлены на рис. 4, *c* и *d* соответственно. Как видно из рис. 4, мессбауэровские спектры полученных образцов состоят из хорошо разрешенных зеемановских секстиплетов, принадлежащих ионам Fe³⁺, расположенным в различных положениях кристаллической решетки вещества. С использованием программы [17] из экспериментальных спектров были рассчитаны параметры сверхтонких взаимодействий: эффективные магнитные поля, изомерные химические сдвиги и квадрупольные расщепления (см. таблицу). Величины изомерных сдвигов рассчитаны по отношению к α -Fe.

Математический анализ экспериментальных мессбауэровских спектров наночастиц Fe и Fe₃O₄ (рис. 4) показал, что спектры состоят из зеемановских секстиплетов — линии, принадлежащих как Fe, так и Fe₃O₄. Содержание различных фаз (γ -Fe₂O₃, Fe и Fe₃O₄) в веществе количественно можно оценить с помощью мессбауэровских спектров по интенсивностям соответствующих линий, приведенным в таблице. С использованием метода вычитания и удаления из экспериментальных спектров линии зеемановского расщепления было установлено, что линии в области „нуля“ скоростей отсутствуют. Следовательно, в синтезированных материалах отсутствуют ионы железа, находящиеся в парамагнитной фазе.

Анализ мессбауэровских спектров исходного материала Fe₃O₄, из которого готовится таблетка для получения наночастиц Fe₃O₄, показал (см. рис. 4, *a* и таблицу), что кроме линий, соответствующих магнетиту (Fe₃O₄), в спектрах присутствуют линии, принадлежащие состоянию γ -Fe₂O₃, интенсивность которых составляет ~ 22%. Линии фазы γ -Fe₂O₃ (см. рис. 4, *b* и таблицу) интенсивностью ~ 14% наблюдаются в мессбауэровских спектрах наночастиц, полученных из таблетки Fe₃O₄ при давлении 80 Торр. Объяснить наблюдение в мессбауэровских спектрах линий фазы γ -Fe₂O₃ можно тем, что, согласно химической реакции, описывающей образование магнетита: $\text{Fe}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 8\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$, начальное молярное соотношение Fe³⁺:Fe²⁺, составляющее 2:1,

необходимо для получения чистого магнетита (Fe₃O₄). Тем не менее очень трудно поддерживать требуемое соотношение 2:1, когда синтез осуществляется на воздухе или в другой окисляющей среде, так как Fe²⁺ окисляется до Fe³⁺ и магнетит (Fe₃O₄) преобразуется в маггемит (γ -Fe₂O₃) в соответствии с реакцией: $2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

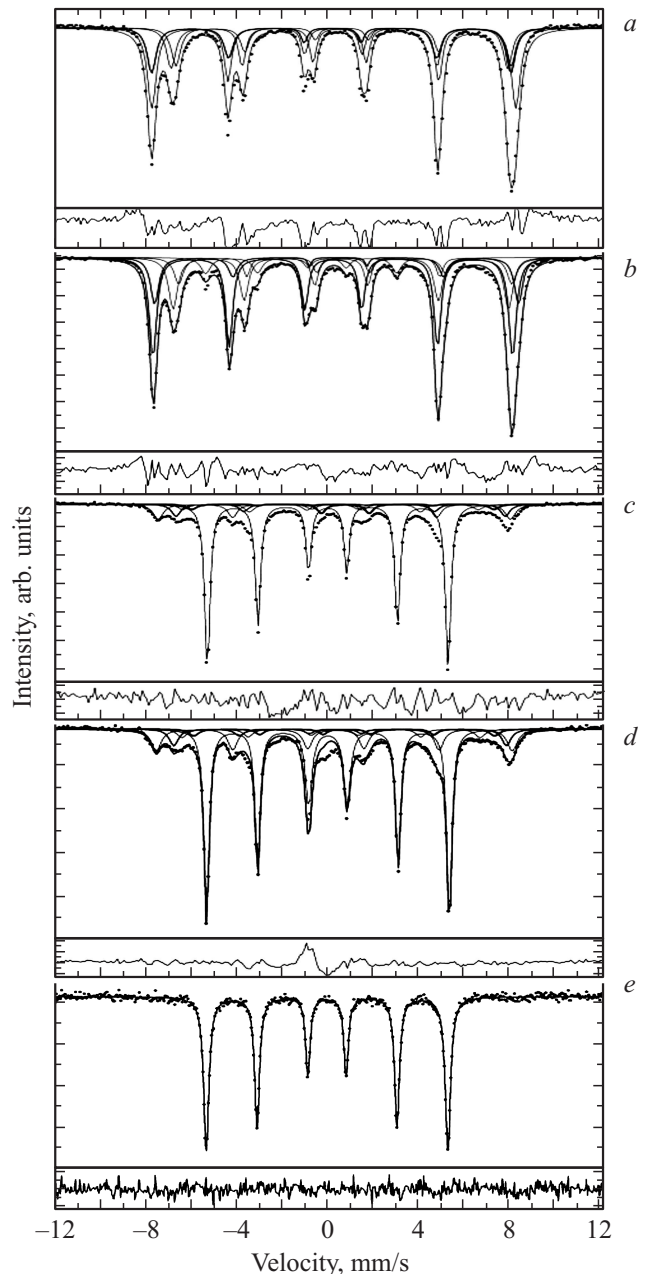


Рис. 4. Мессбауэровские спектры, полученные при комнатной температуре. *a* — для исходного порошка Fe₃O₄, используемого для приготовления таблетки Fe₃O₄; *b* — для наночастиц Fe₃O₄, синтезированных при давлении 80 Торр из таблетки Fe₃O₄; *c, d* — для наночастиц Fe, полученных из таблетки Fe при давлении в камере 150 и 70 Торр соответственно, *e* — для исходного порошка Fe, используемого для приготовления таблетки Fe. Под каждым спектром показана разность между экспериментальным мессбауэровским спектром и моделью.

Параметры сверхтонких взаимодействий, полученные из экспериментальных мессбауэровских спектров

Образец	Состав	$G1$, mm/s	IS , mm/s	QS , mm/s	H_{eff} , Т	S , %
Fe_3O_4	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.474 ± 0.000	0.288 ± 0.010	0.060 ± 0.015	48.838 ± 0.073	21.76
	Fe_3O_4	0.474 ± 0.007	0.360 ± 0.004	-0.020 ± 0.007	49.485 ± 0.041	35.94
		0.474 ± 0.000	0.756 ± 0.007	-0.070 ± 0.008	45.553 ± 0.056	17.77
		0.474 ± 0.000	0.619 ± 0.002	0.007 ± 0.003	45.754 ± 0.015	24.53
Fe_3O_4 (80 Torr)	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.433 ± 0.013	0.485 ± 0.006	0.075 ± 0.012	49.743 ± 0.035	14.01
	Fe_3O_4	0.392 ± 0.007	0.292 ± 0.002	0.026 ± 0.004	49.169 ± 0.015	41.20
		0.471 ± 0.044	0.644 ± 0.005	0.016 ± 0.010	45.851 ± 0.023	24.32
		0.481 ± 0.012	0.784 ± 0.011	-0.088 ± 0.017	45.539 ± 0.071	11.33
		Fe	0.514 ± 0.012	0.003 ± 0.006	0.057 ± 0.011	32.849 ± 0.045
Fe (150 Torr)	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.530 ± 0.021	0.324 ± 0.003	0.017 ± 0.006	48.184 ± 0.025	12.07
	Fe_3O_4	0.475 ± 0.062	0.562 ± 0.005	-0.065 ± 0.009	45.036 ± 0.035	6.75
		0.519 ± 0.108	0.748 ± 0.007	0.105 ± 0.015	41.338 ± 0.087	5.16
		0.510 ± 0.450	0.248 ± 0.008	0.195 ± 0.015	40.421 ± 0.068	6.33
		Fe	0.283 ± 0.001	0.027 ± 0.000	-0.001 ± 0.000	32.944 ± 0.001
Fe (70 Torr)	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.524 ± 0.099	0.340 ± 0.005	0.072 ± 0.010	48.519 ± 0.048	17.27
	Fe_3O_4	0.475 ± 0.062	0.461 ± 0.012	-0.199 ± 0.024	45.312 ± 0.071	7.47
		0.519 ± 0.108	0.798 ± 0.019	0.117 ± 0.037	40.985 ± 0.164	4.74
		0.510 ± 0.450	0.240 ± 0.016	0.155 ± 0.030	40.614 ± 0.127	6.27
		Fe	0.268 ± 0.002	0.026 ± 0.001	-0.002 ± 0.001	33.076 ± 0.004
Fe	Fe	0.290 ± 0.002	0.000 ± 0.000	-0.003 ± 0.001	33.000 ± 0.003	100.00

Примечание. $G1$ — ширины внешних линий зеемановского секстиплета, IS — изомерный химический сдвиг относительно металлического железа, QS — квадрупольное расщепление, H_{eff} — эффективные магнитные поля на ядрах ионов железа, S — относительная площадь компоненты в спектре.

Важным является факт, что в мессбауэровских спектрах наночастиц, полученных из таблетки Fe_3O_4 , кроме линий, принадлежащих фазам Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, отчетливо наблюдаются линии интенсивностью $\sim 9\%$ (рис. 4, *b*), принадлежащие чистому Fe. Объяснить это можно тем, что при синтезе наночастиц из таблетки Fe_3O_4 формируются наночастицы типа ядро/оболочка, в которых образуется ядро из металлического железа, окруженное оболочкой из оксидов железа ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4).

В мессбауэровских спектрах наночастиц Fe, полученных из таблеток чистого Fe при давлениях 150 и 70 Torr (рис. 4, *c* и *d*), интенсивности линий, принадлежащих металлическому железу, составляют $\sim 64\%$ и 70% соответственно (см. таблицу). Однако интересным является то, что в спектрах наночастиц Fe, синтезированных из таблеток чистого Fe при давлениях 70 и 150 Torr, наблюдаются линии, принадлежащие фазе $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, и интенсивность этих линий составляет 17 и 12%. В этих спектрах также наблюдаются относящиеся к фазе Fe_3O_4 линии, интенсивности которых составляют $\sim 18\%$. Следует отметить, что мессбауэровские данные подтверждают результаты РД, указывающие на то, что на рентгенограммах наночастиц Fe наблюдаются линии, принадлежащие Fe_3O_4 (рис. 2).

Наблюдаемые в мессбауэровских спектрах наночастиц Fe, полученных из таблетки чистого Fe, линии фаз Fe_3O_4

и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ можно объяснить неизбежным для наночастиц Fe окислением поверхности, потому что в процессе их синтеза не использовались поверхностно-активные вещества, а также возможным последующим воздействием окружающей среды. Известно, что наноразмерные частицы железа не являются термодинамически устойчивыми и крайне предрасположены к окислению [12]. Следовательно, наночастицы, полученные из таблетки чистого Fe, формируются в виде структуры ядро/оболочка. Ядром является чистое железо, а оболочкой — окиси железа ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4).

Полученные из мессбауэровских и рентгеновских данных величины содержания фаз в синтезированных наночастицах различаются. Это связано с тем, что на рентгеновских дифрактограммах невозможно различить линии, принадлежащие Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, так как на рентгенограммах положения этих линий совпадают [5].

Исследования возможностей применения синтезированных частиц Fe и Fe_3O_4 для магнитной гипертермии, проведенные в [15], показали, что эффективность отдачи тепла наночастицами Fe_3O_4 , полученными при 80 Torr, выше. Об этом свидетельствует величина удельной потери мощности (УПМ), составляющая для МНЧ Fe_3O_4 в зависимости от напряженности магнитного поля 780–920 W/g при 765 kHz и 10–17 W/g при 210 kHz, тогда как в случае МНЧ Fe такого же размера (78 nm)

полученных при 70 Torr, величина УПМ в аналогичных условиях достигает 130 W/g (765 kHz) и 10 W/g (210 kHz). При уменьшении размера наночастиц Fe способность нагрева частиц понижается, что совпадает с данными работ [6,10]. В области высоких частот (765 kHz) при повышении напряженности переменного магнитного поля от 12 до 24 kA/m величина УПМ в случае частиц Fe₃O₄, полученных при 80 Torr, возрастает примерно на два порядка и достигает насыщения в поле выше 20 kA/m. Следовательно, наночастицы Fe₃O₄, полученные при 80 Torr, являются более эффективными при использовании в качестве источников тепла при гипертермической терапии по сравнению с наночастицами Fe или Fe₃O₄, полученными при других давлениях [15]. Объяснить это можно тем, что наночастицы Fe₃O₄, полученные при 80 Torr, обладают структурой типа ядро/оболочка; ядром является чистое железо, имеющее большую намагниченность насыщения. При этом соотношение масс ядро/оболочка, по-видимому, является оптимальным.

4. Заключение

Исследованы свойства магнитных наночастиц Fe и Fe₃O₄, синтезированных методом СЭОГФ из спрессованных таблеток Fe и Fe₃O₄ и предназначенных для использования в качестве источников тепла при гипертермическом лечении. Данные мессбауэровских исследований указывают на то, что полученные МНЧ имеют структуру типа ядро/оболочка: ядром является чистое железо, а оболочкой — оксиды железа γ -Fe₂O₃ и Fe₃O₄. Полученные наночастицы обладают более высокой производительностью тепла, чем частицы Fe₃O₄ или Fe по отдельности. Высокая эффективность тепловыделения частицами Fe₃O₄ позволит использовать меньшие количества биоматериала при клиническом применении для гипертермического лечения.

Таким образом, наночастицы типа ядро/оболочка (Fe/Fe₃O₄) представляют собой класс материалов с высоким гипертермическим эффектом. Предварительные оценки параметров частиц типа ядро/оболочка показали, что они на порядок выше, чем параметры магнетиков, образующих эти частицы, по отдельности [23]. Основной задачей при создании МНЧ типа ядро/оболочка является тщательный подбор материалов, образующих ядро и оболочку, их толщин и оптимизации намагниченности, коэрцитивности и анизотропии таких наночастиц. Создание методик синтеза двухфазных магнитных наночастиц типа ядро/оболочка позволит не только получить более эффективные материалы для гипертермии (по сравнению с однофазными МНЧ), но и расширить область их применения (например, для усиления контрастности снимков МРТ, целевой доставки лекарственных препаратов), т.е. обеспечить multifunctionality МНЧ.

Автор выражает благодарность М. Анджелакерису (M. Angelakeris) за предоставление образцов для исследований.

Список литературы

- [1] K. Gilchrist, R. Medal, W.D. Shorey, R.C. Hanselman, J.C. Parrott, C.B. Taylor. *Annals Surgery* **146**, 596 (1957).
- [2] J. J. W. Lagendijk. *Phys. Med. Biol.* **45**, R61 (2000).
- [3] K. Maier-Hauff, F. Uldrich, D. Nestler, H. Niehoff, P. Wust, B. Thiesen, H. Orawa, V. Budach, A. Jordan. *J. Neuro-Oncol.* **103**, 317 (2011).
- [4] B. Mehdaoui, R.P. Tan, A. Meffre, J. Carrey, S. Lachaize, B. Chaudret, M. Respaud. *Phys. Rev. B* **87**, 174419 (2013).
- [5] E.L. Verde, G.T. Landi, M.S. Carriao, A.L. Drummond, J.A. Gomes, E.D. Vieira, M.H. Sousa, A.F. Bakuzis. *AIP Adv.* **2**, 032120 (2012).
- [6] R. Hergt, S. Dutz, M. Roder. *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 385214 (2008).
- [7] M.K. Yu, J. Park, S. Jon. *Theranostics* **2**, 1, 3 (2012).
- [8] C. Martinez-Boubeta, K. Simeonidis, A. Makridis, M. Angelakeris, O. Iglesias, P. Guardia, A. Cabot, L. Yedra, S. Estrade, F. Peiro, Z. Saggi, P.A. Midgley, I. Conde-Leboran, D. Serantes, D. Baldomir. *Sci. Rep.* **3**, 1652 (2013).
- [9] S.H. Noh, W. Na, J.T. Jang, J.H. Lee, E.J. Lee, S.H. Moon, Y. Lim, J.S. Shin. *J. Cheon. Nano Lett.* **12**, 3716 (2012).
- [10] C. Martinez-Boubeta, K. Simeonidis, D. Serantes, I. Conde-Leboran, I. Kazakis, G. Stefanou, L. Pena, R. Galceran, L.I. Balcells, C. Monty, D. Baldomir, M. Mitrakas, M. Angelakeris. *Adv. Funct. Mater.* **22**, 3737 (2012).
- [11] S. Balivada, R.S. Rachakarla, H. Wang, T.N. Samarakoon, R.K. Dani, M. Pyle, F.O. Kroh, B. Walker, X. Leaym, O.B. Koper, M. Tamura, V. Chikan, S.H. Bossmann, D.L. Troyer. *BMC Cancer* **10**, 119 (2010).
- [12] G. Zhang, Y. Liao, I. Baker. *Mater. Sci. Eng. C* **30**, 92 (2010).
- [13] C.G. Hadjipanayis, M.J. Bonder, S. Balakrishnan, X. Wang, H. Mao, G.C. Hadjipanayis. *Small* **4**, 1925 (2008).
- [14] O. Bomati-Miguel, M.P. Morales, P. Tartaj, J. Ruiz-Cabello, P. Bonville, M. Santos, X. Zhao, S. Veintemillas-Veraguier. *Biomaterials* **26**, 5695 (2005).
- [15] K. Simeonidis, C. Martinez-Boubeta, L.I. Balcells, C. Monty, G. Stavropoulos, M. Mitrakas, A. Matsakidou, G. Vourlias, M. Angelakeris. *J. Appl. Phys.* **114**, 103904 (2013).
- [16] S. Tashiro, T. Zeniya, K. Yamamoto, M. Tanaka, K. Nakata, A.B. Murphy, E. Yamamoto, K. Yamazaki, K. Suzuki. *J. Phys. D* **43**, 434012 (2010).
- [17] В.Г. Семенов, В.В. Панчук. Программа обработки мессбауэровских спектров MossFit. Частное сообщение.
- [18] R. Karmhag, G.A. Niklasson, M. Nygren. *J. Appl. Phys.* **89**, 3012 (2001).
- [19] M.F. Toney, A.J. Davenport, L.J. Oblonsky, M.P. Ryan, C.M. Vitus. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4282 (1997).
- [20] J. Carrey, B. Mehdaoui, M. Respaud. *J. Appl. Phys.* **109**, 083921 (2011).
- [21] N.A. Usov, B.Ya. Liubimov. *J. Appl. Phys.* **112**, 023901 (2012).
- [22] M. Beković, M. Trlep, M. Jesenik, V. Goričan, A. Hamler. *J. Magn. Magn. Mater.* **331**, 264 (2013).
- [23] D.H. Kim, E.A. Rozhkova, I.V. Ulasov, S.D. Bader, T. Rajh, M.S. Lesniak, V. Novosad. *Nature Mater.* **9**, 165 (2009).