

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Московский Государственный Университет
имени М.В. Ломоносова»
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ И ФИЗИКИ КОНДЕНСИРОВАННОГО
СОСТОЯНИЯ**

МАГИСТЕРСКАЯ РАБОТА

**«Получение и исследование магнитных и упругих свойств
неорганических нанокompозитов для нейростимуляции»**

Выполнил студент

221м группы

Канурин Дмитрий Александрович

_____ Канурин Д.А.

Научный руководитель

д.ф.-м.н., проф.

Александр Метталинович Тишин

Допушен к защите

Зав. кафедры _____

Хохлов Дмитрий Ремович

Москва, 2024

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ АББРЕВИАТУР И ТЕРМИНОВ	3
ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	5
ТЕКУЩЕЕ СОСТОЯНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ	5
МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ	8
МАГНИТОСТРИКЦИЯ	9
ПЬЕЗОЭФФЕКТ	12
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА.....	13
СИНТЕЗ ОБРАЗЦОВ	13
ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ОБРАЗЦОВ.....	16
ПОРОШКОВЫЙ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ.....	16
МАГНИТНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ.....	17
МАГНИТОСТРИКЦИОННЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ	18
ИЗМЕРЕНИЯ ЗОНДОВЫМИ МЕТОДАМИ.....	21
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ.....	23
РЕЗУЛЬТАТЫ ПЭМ ИЗМЕРЕНИЙ	23
РЕЗУЛЬТАТЫ ПОРОШКОВОГО РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА	26
РЕЗУЛЬТАТЫ МАГНИТОСТРИКЦИОННЫХ ИЗМЕРЕНИЙ.....	29
РЕЗУЛЬТАТЫ МАГНИТНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ	31
РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ ЗОНДОВЫМИ МЕТОДАМИ.....	32
ВЫВОДЫ	37
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	38
БЛАГОДАРНОСТИ.....	39
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	40

Список используемых аббревиатур и терминов

АСМ – атомная силовая микроскопия.

МНЧ – магнитные наночастицы.

МЭНЧ – магнитоэлектрические наночастицы.

ПЭМ – просвечивающий электронный микроскоп/просвечивающая электронная микроскопия.

СЗМ – сканирующая зондовая микроскоп/сканирующая зондовая микроскопия.

СFO – феррит кобальта $CoFe_2O_4$.

СFO@BTO – композит из феррита кобальта $CoFe_2O_4$ и титаната бария $BaTiO_3$

PFM - piezoresponce force microscopy. Пьезоэлектрическая силовая микроскопия.

TEG – триэтиленгликоль.

$Fe(acac)_3$ – ацетилацетонат железа (III).

FO@BTO – композит из оксида железа Fe_3O_4 и титаната бария $BaTiO_3$.

FO – оксид железа Fe_3O_4 .

BTO – титанат бария $BaTiO_3$.

XRD – X-ray diffraction. Рентгеновская дифракция.

Введение

В последнее время значительное внимание исследователей привлекает тема разработки и использования нейроинтерфейсов - систем для обмена информацией между мозгом человека и электронным устройством. Уже сегодня нейроинтерфейсы активно используются для улучшения работы протезов, для восстановления зрения, слуха, утраченной двигательной активности, лечения болезни Паркинсона, эпилепсии, дистонии [1-3]. Однако, сейчас для широкого и эффективного применения нейроинтерфейсов существует ряд ограничений. Чтобы в полной мере использовать возможности нейроинтерфейсов, необходимо предпринять несколько важных шагов. Для широкого и долгосрочного использования необходимо добиться малоинвазивности процедуры имплантации, биосовместимости материалов для имплантатов и безопасности стимулирующих воздействий [4]. Количество нейронных каналов, к которым должно обращаться имплантируемое устройство, должно быть увеличено на много порядков. Пространственное разрешение должно быть меньше или равно диаметру небольших групп нейронов (т.е. размером порядка микрона), а временное разрешение должно быть быстрее или сопоставимо с нейронами в нативном мозге (т.е. время отклика менее миллисекунды) [5].

В рамках одного из подходов к неинвазивной нейростимуляции в ряде работ [5-7] предлагается использовать магнитоэлектрические наночастицы (МЭНЧ). Данная работа посвящена разработке технологических основ получения таких нанообъектов, предлагаемых для нейростимуляции, изучению основных функциональных характеристик, важных для нейростимуляции, и разработке новых экспериментальных методов и подходов для их исследования.

Глава 1. Обзор литературы

Текущее состояние дисциплины

Нейростимуляция, или возбуждение нейронов, включает в себя уникальную комбинацию химических и электрических явлений. Однако для искусственного возбуждения нейронов необходимо использовать стимул определенной комбинации величины и продолжительности. Совсем недавно было предложено использовать третий параметр, который считается чрезвычайно важным для нейростимуляции: частоту, с которой применяется стимул. Повторяющаяся электрическая стимуляция может активировать нейроны даже тогда, когда сила раздражителей значительно ниже порогового значения [6]. Например, в отчетах Чана и Николсона за 1986 год [7] было показано, что для возбуждения нейронов гиппокампа пороговая напряженность поля должна составлять один импульс амплитудой 10 В/м. Но в 2003 году в работе Фрэнсиса и др. [8] сообщалось, что напряженность электрического поля всего 0,14 В/м достаточна для стимуляции нейронов гиппокампа при условии, что стимулы подаются в диапазоне частот 1-2 Гц.

Чтобы разработать нейронные имплантаты следующего поколения для людей и животных, усовершенствования в области безопасного и эффективного использования электродов должны сопровождаться достижениями в области беспроводного питания и передачи данных между имплантированным устройством и локальным передатчиком/приемником. Технологии нейростимуляции в современной медицине делятся на два класса: требующие (инвазивные) и не требующие (неинвазивные) хирургического вмешательства. Инвазивные методы более традиционны и основаны на вживлении в ткань электродов разных модификаций в зависимости от задач.

Инвазивные методы можно разделить на несколько групп относительно вариантов обмена информацией между компьютером, обрабатывающим данные и определяющим соответствующие стимулы, передаваемые нейронным имплантатом; передатчиком, который находится на пациенте или рядом с ним и который взаимодействует с имплантатом и базовой станцией;

нейронным имплантатом, который непосредственно взаимодействует с тканью-мишенью для стимуляции или регистрации нейронной активности [9]. Традиционная система питания и передачи данных основана на полностью проводной системе с проходящими через кожу проводами, подключенными к нейронному имплантату, однако, такая система не подходит для реального использования. Для экспериментов с лабораторными животными предлагалось использовать беспроводной легкий имплант маленького радиуса действия. Передатчик между компьютером и имплантатом помещается в клетку животного. Связь между имплантом и передатчиком осуществляется с помощью малогабаритных гибких оптоэлектронных устройств, которые обеспечивают беспроводную работу за счет индуктивной связи на частотах от 3 до 300 МГц [10, 11]. Для повседневного применения нейроинтерфейсов помимо беспроводного подключения имплантата к компьютеру необходимо достичь продолжительной автономной работы имплантата и устойчивой связи между компьютером и имплантатом на достаточных расстояниях. Одним из подходов инвазивной нейростимуляции, например, является «глубокая стимуляция мозга» (deep brain stimulation), при которой непосредственно на мозг помещается электрод, на который подаются серии электрических импульсов. В частности, такой подход применяют при терапии болезни Паркинсона.

Параллельно активно внедряются методы, основанные на неинвазивных подходах, которые являются более щадящими и не требуют хирургического вмешательства. Так, например, одним из популярных неинвазивных методов нейростимуляции является электроэнцефалограмма мозга с помощью электродов, прикладываемых к коже. Основным недостатком данной технологии является слабый терапевтический эффект и небольшая глубина проникновения стимулирующего электрического поля в ткани. Стоит отметить и технологию транскраниальной магнитной стимуляции, где возбуждение и торможение верхних слоёв коры достигается при помощи магнитного поля. Однако на сегодняшний день клинических исследований пока недостаточно

для окончательных выводов об эффективности данной методики, а в некоторых случаях наблюдается ряд негативных побочных эффектов [9]. При лечении нейродегенеративных, сенсорных и сердечно-сосудистых заболеваний электрические зонды и матрицы показали довольно многообещающий успех. Однако, несмотря на выдающиеся клинические результаты, их функционированию значительно препятствует неселективный контроль электрических полей. Многообещающей альтернативой является микромагнитная стимуляция, благодаря высокой проницаемости магнитного поля через биологические ткани. Электрическое поле, индуцируемое изменяющимся во времени магнитным полем, генерируемым магнитными нейростимуляторами, используется для дистанционной стимуляции соседних нейротканей. В контексте вышеотмеченных методов и с учетом недостатков каждого из них, основным ориентиром исследования является разработка компактных и безопасных систем, позволяющих реализовать неинвазивную «глубокую» стимуляцию мозга с перспективой считывания полученного от нейронов сигнала. С учетом этого использование в качестве внешнего стимула магнитного поля, а для локального «глубокого» воздействия - композитных магнитных наночастиц (МНЧ), видится весьма перспективным и удовлетворяющим заданным условиям. В литературе описаны различные подходы использования МНЧ для передачи сигнала нейрону и записи сигнала от него. Например, магнитотепловой: за счет магнитной гипертермии происходит нагрев области вокруг наночастицы, что может оказывать воздействие на нейрон [12-14]. Магнитодеформационный: частица состоит из магнитного ядра и пьезоэлектрической оболочки; на поверхности пьезоэлектрического полимера возникает разность потенциалов в результате деформации, вызванной поворотом анизотропных магнитных ядер при приложении магнитного поля; с помощью индуцированной на поверхности частицы разности потенциалов возможно передавать электрический импульс нейрону или считывать его с нейрона. Магнитострикционный: предлагается использование магнитоэлектрических наночастиц (нанокомпозитов) с

мультиферроидной природой с магнитострикционным ядром и пьезоэлектрической оболочкой; на поверхности пьезоэлектрических частиц возникает разность потенциалов под механическим воздействием вследствие магнитострикции ядер при приложении магнитного поля; через индуцированную на поверхности частиц разность потенциалов возможно передавать электрический импульс нейрону или считывать его с нейрона [6, 15, 16]. Именно разработке методик синтеза и исследованию свойств МЭНЧ для магнитострикционного подхода к нейростимуляции посвящена дипломная работа.

Магнитоэлектрические явления

Магнитоэлектрический эффект состоит во взаимодействии (взаимовлиянии) электрических и магнитных свойств исследуемой системы. Это может быть как взаимовлияние магнитной и электрической подсистем элементарной ячейки, так и взаимодействие магнитострикционной и пьезоэлектрической фаз композита [17]. Этот эффект заключается в возникновении вектора поляризации без приложенного электрического поля, но под действием внешнего магнитного поля или в появлении вектора намагниченности под действием внешнего электрического поля без воздействия внешним магнитным полем.

С помощью феноменологической теории фазовых переходов Ландау линейный магнитоэлектрический эффект описывается с помощью добавления в термодинамический потенциал члена, линейного как по электрическому, так и по магнитному полям (существует группа систем, где линейного эффекта нет, а квадратичный может присутствовать) [18]:

$$F_{me} = -\alpha_{ik} E_i H_k, \quad (1)$$

$$k = x, y, z,$$

где F_{me} – добавка в свободную энергию, α_{ik} – компоненты магнитоэлектрического тензора, E_i и H_k – компоненты векторов электрического и магнитного поля, соответственно.

при помещении такого кристалла в электрическое (магнитное) поле, мы возбудим в нём магнитный (электрический) момент:

$$M_k = -\frac{\partial F_{me}}{\partial H_k} = \alpha_{ik} E_i, \quad (2)$$

$$P_i = -\frac{\partial F_{me}}{\partial E_i} = \alpha_{ik} H_k, \quad (3)$$

где M_k и P_i – компоненты векторов намагниченности и поляризации, соответственно.

Магнитоэлектрический эффект может возникать лишь в структурах с определенными классами магнитной симметрии; магнитоэлектрический тензор α_{ik} нечетен по отношению к операции обращения времени и обращается в нуль в телах без магнитной структуры. Поскольку \vec{E} – полярный вектор, а \vec{H} – аксиальный, то тензор α_{ik} во всяком случае обращается в нуль, если симметрия кристалла содержит инверсию R . Группа магнитной симметрии в этом случае не должна содержать центра инверсии или содержать его только в виде произведения IR [19].

В нашей работе использовались МЭНЧ со структурой типа «ядро-оболочка», в качестве ядер были использованы наночастицы оксида железа, магнитные свойства и биосовместимость которых хорошо изучены [20-23]. В качестве пьезоэлектрической оболочки использовался титанат бария, пьезоэлектрические свойства и биосовместимость которого также известны [24-28].

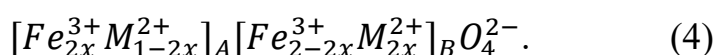
Магнитострикция

Под магнитострикцией понимают изменение размера и формы тела при его намагничивании [20, 29]. Помимо магнитострикции существуют родственные ей явления, такие как спонтанная магнитострикция, механострикция, магнитоупругие эффекты, вызванные изменением магнитных свойств и, следовательно, деформацией кристаллической решетки при изменении внешних параметров, таких как температура или механическое напряжение.

В работе в качестве магнитострикционного материала предлагается использовать поликристаллические МНЧ магнетита, обладающие хорошей биосовместимостью, а также, для сравнения, МНЧ феррита кобальта. Несмотря на то, что кобальт обладает большей по сравнению с железом кристаллической анизотропией и демонстрирует лучшие магнитные свойства, его цитотоксичность и биосовместимость недостаточно исследованы.

Магнетит Fe_3O_4 (далее FO) и феррит кобальта $CoFe_2O_4$ (далее CFO) имеют структуру типа шпинели, поэтому далее будет приведено описание возникновения магнитострикции в структурах такого типа.

Идеальную кристаллическую решетку шпинели можно рассматривать как одну из кубических плотных упаковок. В узлах этой плотной упаковки находятся двухвалентные отрицательные ионы кислорода, образующие гранецентрированную решетку с вакантными узлами двух типов: по два тетраэдрических и одному октаэдрическому на один ион кислорода. Принято называть [30] подрешеткой типа А совокупность ионов в тетраэдрических узлах, подрешеткой типа В – октаэдрических. Между решетками наблюдается отрицательное обменное взаимодействие. Суммарный магнитный момент решетки, согласно теории Нееля, определяется разностью между магнитными моментами подрешеток. Общую формулу шпинели можно записать в виде:



Принято отличать структуру нормальной и обратной шпинели (рис.1). Для нормальной шпинели в формуле (4) $x = 0$. В узлах подрешетки типа А находятся двухвалентные ионы металла (Zn, Cd), а в узлах подрешетки В (октаэдр) – трехвалентные ионы железа Fe^{3+} . Для обратной шпинели в формуле (4) $x = 0.5$. Трехвалентные ионы железа Fe^{3+} в такой структуре поровну распределены между подрешетками А и В, а все двухвалентные ионы железа Fe^{2+} или другого металла (Co, Ni, Mg) находятся в узлах подрешетки В. В обратных шпинелях суммарный магнитный момент определяется магнитным моментом двухвалентного иона. Выбранные нами соединения магнетит и феррит кобальта имеют структуру обратной шпинели.

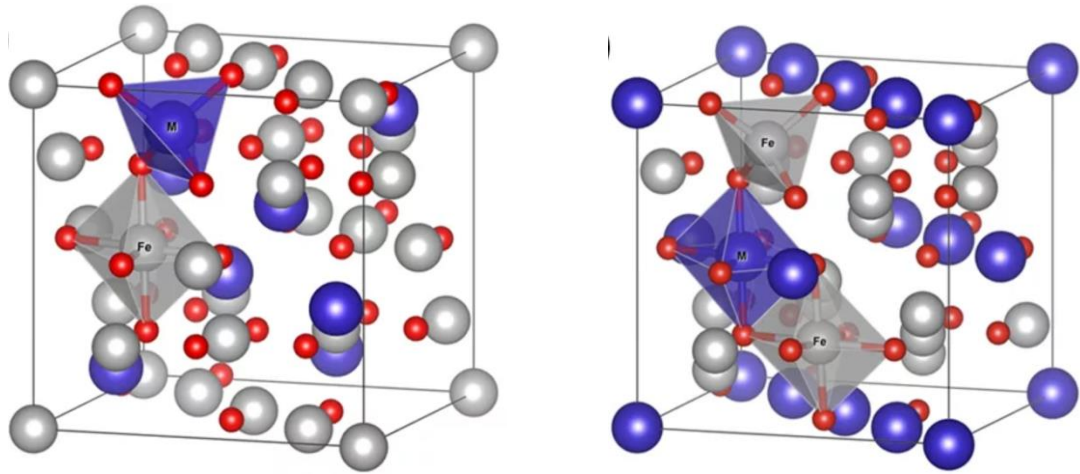


Рисунок 1. Наглядное изображение решетки ферритов-шпинелей: слева – нормальная шпинель, справа – обратная шпинель. Красным цветом изображены двухвалентные анионы кислорода O^{2-} , серым - трехвалентные ионы железа Fe^{3+} , синим – двухвалентные ионы металла.

Орбитальный момент ионов Fe^{2+} и Co^{2+} оказывается не полностью замороженным, из-за чего заметно нарушается симметрия электронного облака и возникает значительная одноинная магнитострикция. Однако, и экспериментальные данные это показывают, магнитострикция у феррита кобальта значительно превосходит магнитострикцию магнетита. К. П. Белов в работе [20] объясняет это, а также меньшую кристаллическую анизотропию у Fe_3O_4 , тем, что в магнетите в узлах октаэдрической подрешетки находятся как двухвалентные, так и трехвалентные ионы железа, между которыми наблюдаются «перескоки» электронов, ионы железа имеют промежуточную валентность (у Fe^{3+} полный орбитальный момент равен 0, а Fe^{2+} - нет), что уменьшает асимметрию электронного облака и, следовательно, магнитострикцию.

Несмотря на то, что в магнетите наблюдается меньшая по сравнению с ферритом кобальта магнитострикция, его использование в качестве ядра МЭНЧ для нейростимуляции выглядит перспективным, так как в магнетите магнитострикция достигает насыщения при комнатной температуре в полях до 2000 Э.

Пьезоэффект

В конце XIX века было сделано открытие, связанное с возникновением электрических зарядов на поверхности некоторых материалов при приложении к ним механической силы. Данное явление получило название прямого пьезоэффекта, а возникающее в результате него электричество — пьезоэлектричество. Материалы, в которых наблюдается этот эффект, называются пьезоэлектрическими.

Пьезоэффект наблюдается в анизотропных диэлектриках, преимущественно веществах, обладающих кристаллической структурой, лишенной центра симметрии, а также в некоторых керамических материалах и полимерах [31]. Пьезоэлектрический эффект определяется не только величиной механического или электрического воздействия, но также зависит от характера и направления этих воздействий относительно кристаллографических осей кристалла. Пьезоэффект может быть вызван как нормальными, так и касательными напряжениями.

В линейном случае можно записать:

$$P = d \cdot Q, \quad (5)$$

где Q – механическое напряжение, P – поляризация, d – пьезомодуль. Пьезоэффект описывается несколькими пьезомодулями, число которых зависит от симметрии кристалла. Пьезоэффект – обратимый эффект. Существует так же обратный пьезоэффект, когда образец испытывает деформацию при приложении к нему электрического поля.

Титанат бария $BaTiO_3$ (далее ВТО) является наиболее распространенным бессвинцовым поликристаллическим керамическим материалом в связи с его доступностью, технологичностью и экологичностью. Однако керамика ВТО имеет сравнительно низкие величины пьезомодуля [32], что ограничивает спектр её применения.

Глава 2. Методика проведения эксперимента

Синтез образцов

МЭНЧ представляют особый интерес для применения в биомедицинских целях. В литературе [33-35] частицы со структурой типа «ядро-оболочка» с ядром из FO или CFO и оболочкой из BTO (далее такие частицы будем называть FO@BTO и CFO@BTO, соответственно) рассматриваются как перспективные для нейростимуляции из-за изученных магнитоэлектрических свойств.

Существуют различные способы синтеза частиц FO@BTO. В нашей работе синтез проводился по протоколу, описанному в работе [39]. В рассмотренных работах [36-42] первый этап синтеза - синтез МНЧ FO. Основные методы синтеза таких наночастиц - химическое соосаждение [36-38], термическое разложение [39] и гидротермальный метод [40-42]. Не останавливаясь на подробном описании каждого метода, отметим, что для синтеза нами был выбран метод термического разложения из-за возможности контролируемого и воспроизводимого получения этим методом частиц с «хорошим» (узкое одноканальное распределение) распределением синтезированных МНЧ по размерам, несмотря на сложность этого метода, относительно химического соосаждения.

Синтез наночастиц FO проходил в 2 этапа. Первый этап - синтез «зародышей» будущих частиц. На рис. 2 схематично изображен синтез зародышей будущих МНЧ FO. Сначала для полного растворения ацетилацетоната железа (III) (далее $Fe(acac)_3$, Sigma-Aldrich, USA) в триэтиленгликоле (далее TEG, 99% Sigma-Aldrich, USA), раствор нагревался до 120°C и выдерживался при такой температуре в течение часа. При дальнейшем нагреве до необходимой температуры происходит образование новой фазы - зародышей наночастиц FO. Размеры и распределение по размерам полученных зародышей в наибольшей степени зависят от скорости нагрева среды синтеза. При достижении температуры 265°C (преодоления потенциального барьера образования новой фазы), во всем объеме раствора

частицы должны образоваться одновременно, что обеспечивает «хорошее» распределение частиц по размерам. Для дальнейшего роста МНЧ FO важно, чтобы суспензия с зародышами была коллоидно стабильной (частицы не выпадали в осадок).

Синтез проходил в инертной среде аргона

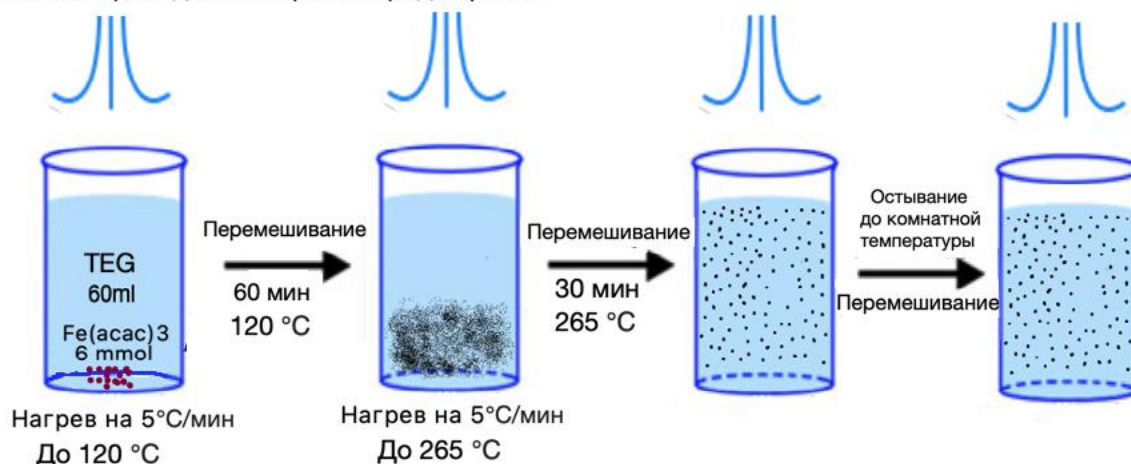


Рисунок 2. Схематичное изображение синтеза зародышей МНЧ FO.

На рис. 3 представлено схематичное изображение второй стадии синтеза МНЧ FO. Рост частиц происходит по механизму ЛаМера - Динегара без сращивания и объединения разупорядоченных кластеров.



Рисунок 3. Схематичное изображение роста наночастиц FO.

К раствору с зародышами по капельно добавлялся раствор $Fe(acac)_3$ в TEG. При нагреве до $225^\circ C$ с поверхности зародышей FO «отрываются» комплексы растворителя, что позволяет частицам расти. При этой температуре рост частиц энергетически выгоднее образования новой фазы (зародышей). Повышение концентрации ионов железа, температуры растворов, скорости добавления раствора может привести не к росту МНЧ, а к образованию новых зародышей. Размер наночастиц FO после реакции зависит в наибольшей степени от количества введенного к зародышам раствора. Таким образом, можно получить на выходе реакции частицы необходимого размера.

Следующий этап синтеза FO@BTO частиц - синтез окружения (оболочки) МНЧ из BTO. В литературе [36-42] рассматриваются несколько подходов: солвотермальный [41, 42], механохимический [37, 39], золь-гель [33, 36, 38, 40] методы. Нами был выбран солвотермальный метод. Сначала к 60 мл приготовленного раствора с МНЧ добавлялось 6 мл спиртового раствора поливинилпирролидона (PVP, Sigma-Aldrich, USA) и 120 мл этилацетата, после чего частицы извлекались магнитной декантацией (рис. 4) и

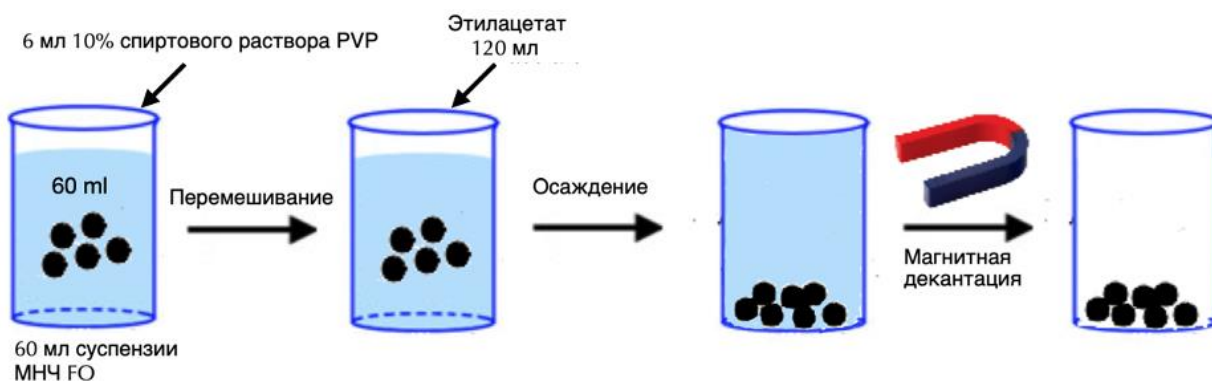


Рисунок 4. Схематичное изображение этапов синтеза наночастиц FO@BTO

растворялись в 35 мл TEG и 2.56 мл деионизированной воды. Затем к частицам при интенсивном перемешивании быстро добавлялся 1.86 мл изопропоксида титана (97%, Sigma-Aldrich, USA), а после – раствор 2.38 грамм гидроксида бария ($Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, Sigma-Aldrich, USA) в 12 мл TEG. Реакция проходила при температуре $200^\circ C$ в течение 4 часов в автоклаве в масляной бане, после чего образец выдерживался до остывания при комнатной температуре. Полученные частицы отмывались 3 раза этилацетатом и были высушены в

сушильном шкафу. Часть частиц была сразу взята для измерений, другая часть сначала была отожжена в муфельной печи в течение 5 часов при температуре 700 °С. Часть частиц была помолота в шаровой мельнице Retsch MM301 в течение 12 часов в 25 мл чашах из карбида вольфрама с помощью одного шара диаметром 1,5 см и 20 шаров диаметром 1 мм. Для стабилизации частиц к ним во время помола был добавлен октадецен и олеиновая кислота (рис. 5).

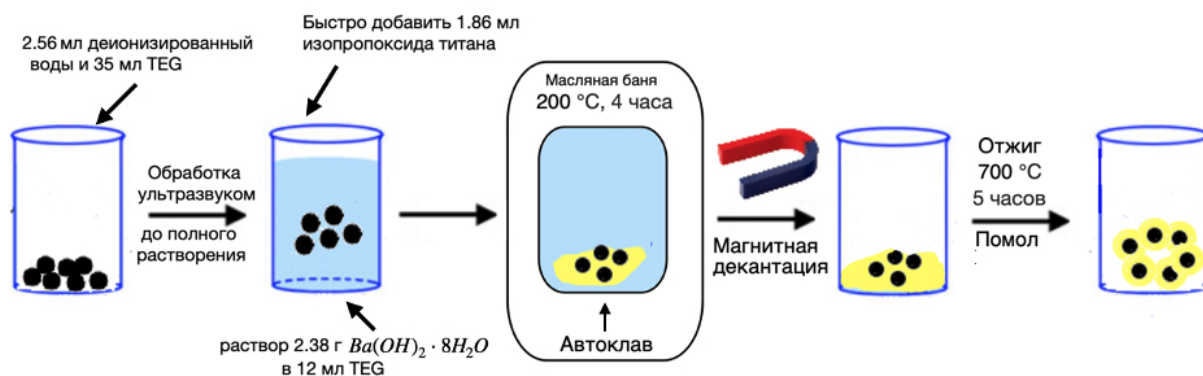


Рисунок 5. Схематичное изображение этапов синтеза частиц FO@BTO

В результате были получены частицы FO@BTO с ядрами трех разных размеров. Кроме того, для измерений использовался образец CFO@BTO, синтезированный по аналогичному протоколу в ИТМО. Отжиг и помол этого образца не проводился.

Характеризация образцов

Морфология МНЧ и МЭНЧ была исследована с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-162 1400. Для этого суспензия с МНЧ или МЭНЧ растворялась в этаноле в объемном отношении 1:50 и наносилась на сеточку. Распределение МНЧ по размеру было получено с помощью программы ImageJ путем отбора 100 случайных частиц.

Порошковый рентгеноструктурный анализ

Методы порошкового рентгеноструктурного анализа позволяют определить в композите наличие интересующих нас кристаллических фаз, оценить их процентное содержание и размер кристаллитов. Основная цель проведения рентгеноструктурных измерений – подтвердить наличие в

композите FO@ВТО магнитной фазы (FO, карточка - C01-071-6336) и пьезоэлектрической фазы (ВТО, карточка - C01-079-2263), а также оценить наличие примесей в образце. Порошковые рентгенограммы частиц FO и FO@ВТО и CFO@ВТО композитов были получены на дифрактометре STOE ($\lambda = 1.788965 \text{ \AA}$) в ЦКП МГУ. Образец наносился между двумя кусками пленки, прозрачной для рентгеновского излучения, на плёнке он закреплялся с помощью вакуумной смазки (тоже прозрачной для рентгеновского излучения). Далее пленка с образцом закреплялась в кювете. Рентгенограмма снималась на детекторе Image Plate. Полученная рентгенограмма была проанализирована с помощью Win Plot программы Full Prof.

Размер кристаллитов оценивается по формуле $D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$, где

- $\lambda = 1.788965 \text{ \AA}$ - длина волны рентгеновского излучения;
- K - константа Шеррера. Зависит от типа решетки и формы кристаллита. Для простоты вычислений принимают $K=0.9$;
- β - полуширина кристаллического пика (в радианах);
- θ - угол, на котором наблюдается максимум кристаллического пика.

Стоит отметить, что в полуширину пика вносит вклад не только отсутствие дальнего кристаллического порядка у наночастиц, но и параметры прибора, поэтому рассчитанные значения размеров кристаллитов будут несколько меньше реальных. Отношение содержания кристаллической фазы FO к содержанию кристаллической фазы ВТО оценивалось из отношений интегральных интенсивностей соответствующих фаз.

Магнитные измерения

Для использования частиц в медицинских целях очень важно знать их поведение в магнитном поле. Также существует корреляция между коэрцитивной силой МНЧ и магнитострикцией.

Для изучения магнитных свойств исследуемых частиц были сняты их петли намагниченности. Магнитные свойства порошков измерены на

вибрационном магнитометре Lakeshore 7407 при комнатной температуре. Порошки были запаяны в полиэтиленовые капсулы с приблизительными размерами $4 \times 4 \times 0.5$ мм. Капсулы не были заламинированы для предотвращения деградации образцов, по этой причине частицы могут двигаться в процессе измерений. Капсула закреплялась на держателе с помощью тефлоновой ленты. Магнитное поле прикладывалось в плоскости капсулы для минимизации влияния размагничивающего поля. Для измерений жидкости были запаяны в кварцевые капилляры диаметром 0.8-1 мм и длиной порядка 5 мм и запаяны парафином. Образцы закреплялись на держателе с помощью тефлоновой ленты. Магнитное поле прикладывалось вдоль оси капилляра.

Магнитострикционные измерения

В нашей работе предполагается использование “core-shell” частиц с магнитострикционным ядром. Коэффициент магнитострикции - важный параметр для выбора вещества. В литературе немного данных об измерении коэффициента магнитострикции поликристалла оксида железа. В работе [20] представлен график (рис. 6) для изотерм магнитострикции поликристалла

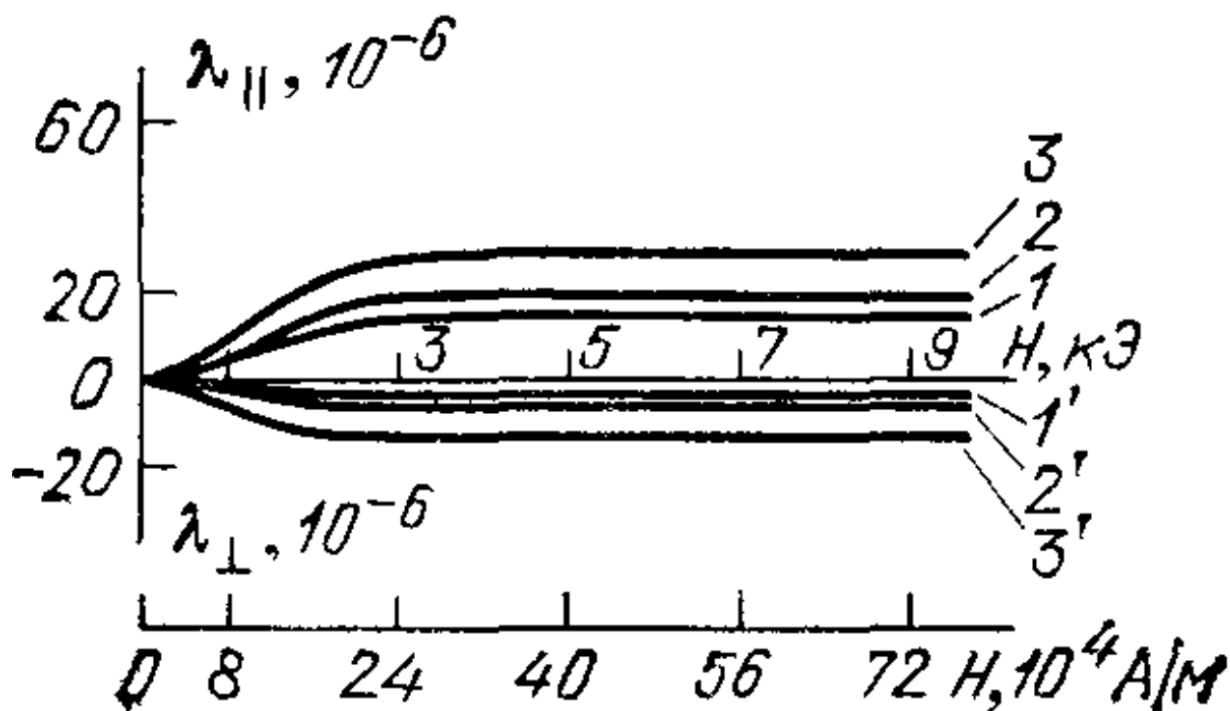


Рисунок 6. Изотермы магнитострикции FeO. 1 и 1' – $T=125$ К, 2 и 2' – $T=185$ К, 3 и 3' – $T=292$ К [20].

оксида железа. На этом графике видно, что насыщение происходит при полях порядка 2.5 кЭ. При комнатной температуре значение продольной магнитострикции немногим превышает 20 ppm.

В качестве метода измерения была выбрана следующая методика: из наночастиц прессуется таблетка (в нашей работе для прессовки 5 мм в диаметре таблеток использовалось 30 мг образца), которая приклеивалась полимерным клеем на тензодатчик марки Vishay EA-05-125BZ-350 (рис. 7, 8). Далее к образцу прикладывается магнитное поле, магнитострикционный

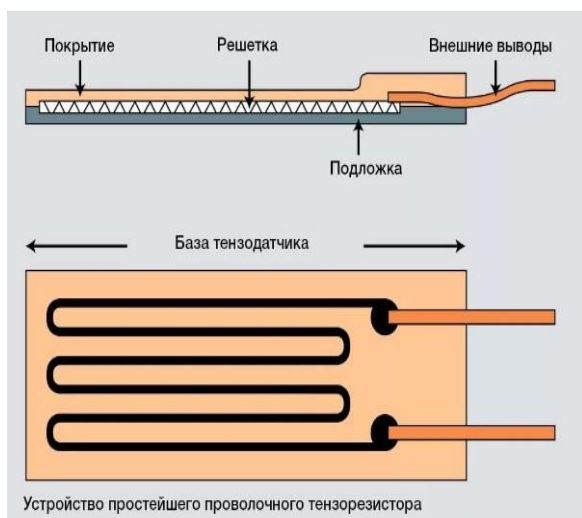


Рисунок 7. Схематичное изображение тензодатчика тензометра.

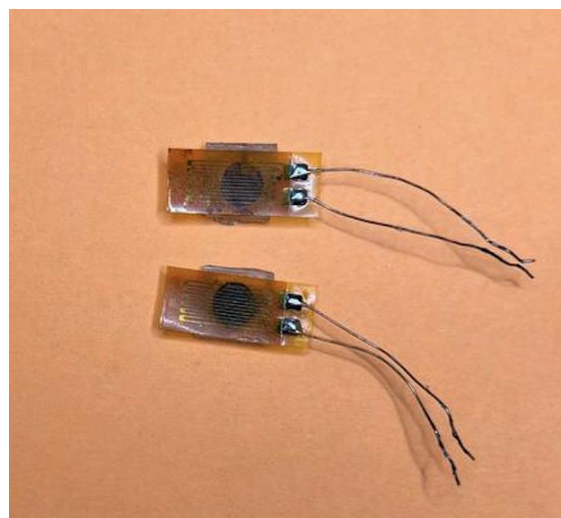


Рисунок 8. Спрессованные образцы, наклеенные на тензодатчик.

образец деформируется, вследствие чего деформируется тензодатчик из-за чего меняется его сопротивление. Рассчитав изменение сопротивления тензодатчика через изменение разности потенциалов на ветвях мостовой схемы (рис. 9), можно вычислить коэффициент магнитострикции образца. Полученный электрический сигнал с датчика пересчитывается в коэффициент магнитострикции образца:

$$\lambda \approx \frac{4(V^m - V^0)}{U \cdot GF}, \quad (5)$$

где V^0, V^m – разность потенциалов между параллельными ветвями до и после помещения образца в магнитное поле, соответственно;

U – постоянное напряжение источника;

GF - gauge factor. Характерная величина тензодатчика.

В поле помещают так же тензодатчик без образца, чтобы исключить влияние магнитосопротивления.

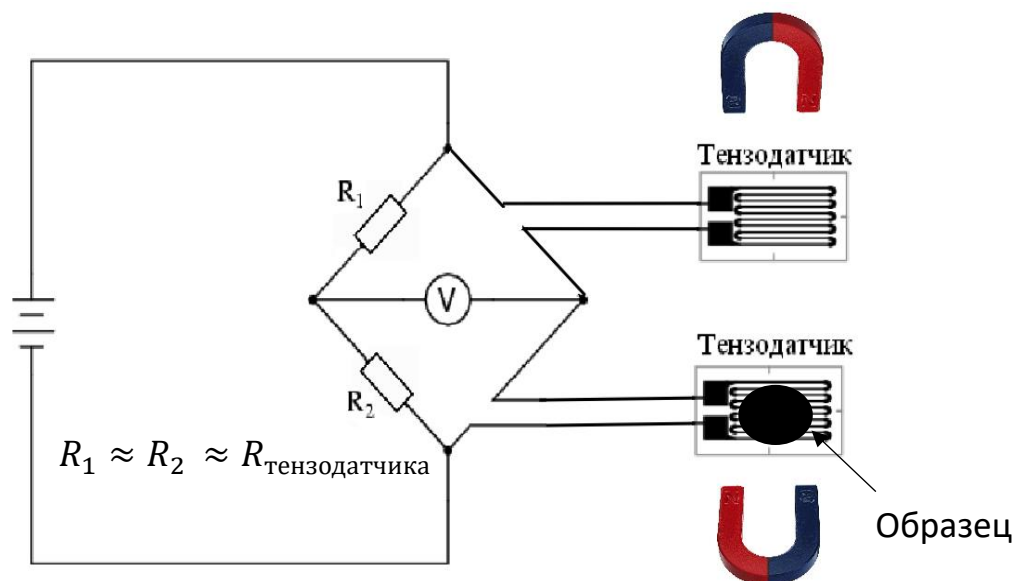


Рисунок 9. Схематичное изображение установки для измерения магнитострикции.

Измерения магнитострикции проводились в постоянном магнитном поле, создаваемом источником на основе постоянных магнитов (рис.10).

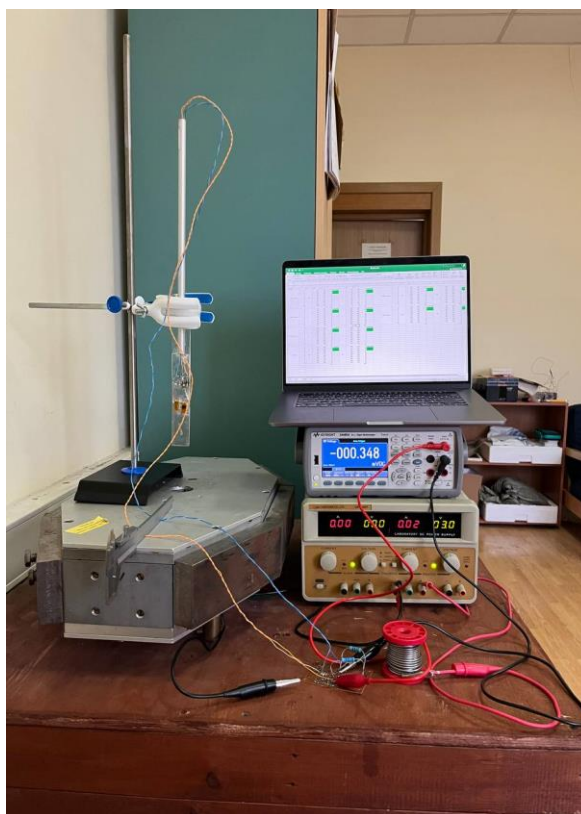


Рисунок 10. Источник магнитного поля на основе постоянных магнитов, источник питания, мультиметр и мостовая схема для измерения магнитострикции.

Магнитное поле прикладывалось перпендикулярно и параллельно плоскости тензодатчика (рис. 11). В первом случае область однородности поля составляет 10мм*10мм, то есть образец целиком попадает в эту область, величина прикладываемого поля $H = 20$ кЭ, во втором – неоднородность поля в пределах образца не превосходит 3%, а прикладываемое поле – $H = 10$ кЭ. Размагничивание образца дополнительно не проводилось, однако хорошая воспроизводимость результатов экспериментов говорит о том, что достаточно малая (значения будут приведены в следующей главе) остаточная намагниченность образцов не вносит значимый вклад в результаты эксперимента.

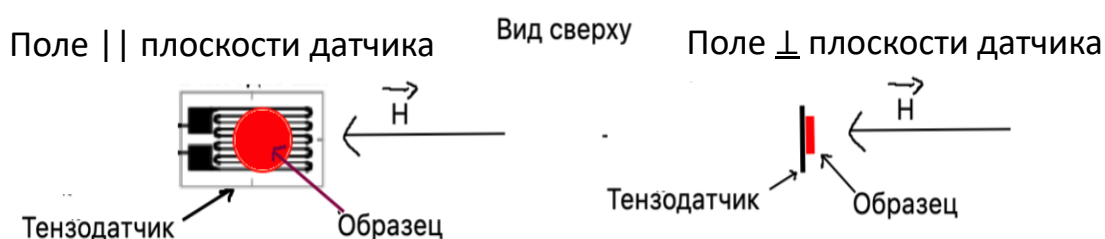


Рисунок 11. Конфигурация тензодатчика с образцом и магнитного поля при магнитострикционных измерениях.

Измерения зондовыми методами

Измерения проводились на трех разных микроскопах в разных режимах. Первый – сканирующий зондовый микроскоп “ФемтоСкан”. Образцы наносились на позолоченную проводящую подложку. Использовался кремниевый зонд с платиновым покрытием. Удалось получить топографию субмикронных агломератов наночастиц FO@BTO после помола.

Аналогичные измерения проводились на АСМ NTEGRA PRIMA с помощью проводящих зондов NA_HR/W2C, NSG01/Pt, NSG01/TiN. В качестве подложки использовалась медная пленка толщиной около 10 мкм. Измерения проводились без магнитного и в продольном магнитном поле $H = 2$ кЭ.

Кроме того, был предложен метод изучения магнитоэлектрического эффекта с помощью измерения поверхностного потенциала образца с использованием техники зонда Кельвина. Для создания

магнитного поля была использована катушка-соленоид с внутренним диаметром 4 мм, внешним 38 мм, высотой 40 мм и сопротивлением в 1 Ом. Геометрические размеры катушки позволяют её интеграцию под измерительную головку коммерческого сканирующего зондового микроскопа Ntegra II (SPECTRUM INSTRUMENTS LTD, Limerick, Ireland). В качестве объекта были использованы образцы нанокompозитов CFO@BTO. Измерения проводились в электромагнитном поле с действующим значением 40 Э на частоте 100 Гц. Относительное изменение поверхностного потенциала было оценено с помощью формулы:

$$\varepsilon_{\varphi} = \frac{\varphi(H) - \varphi(0)}{\varphi(0)} \cdot 100\%, \quad (6)$$

где $\varphi(0)$ and $\varphi(H)$ – поверхностные потенциалы в исходном состоянии и при приложении переменного магнитного поля, соответственно.

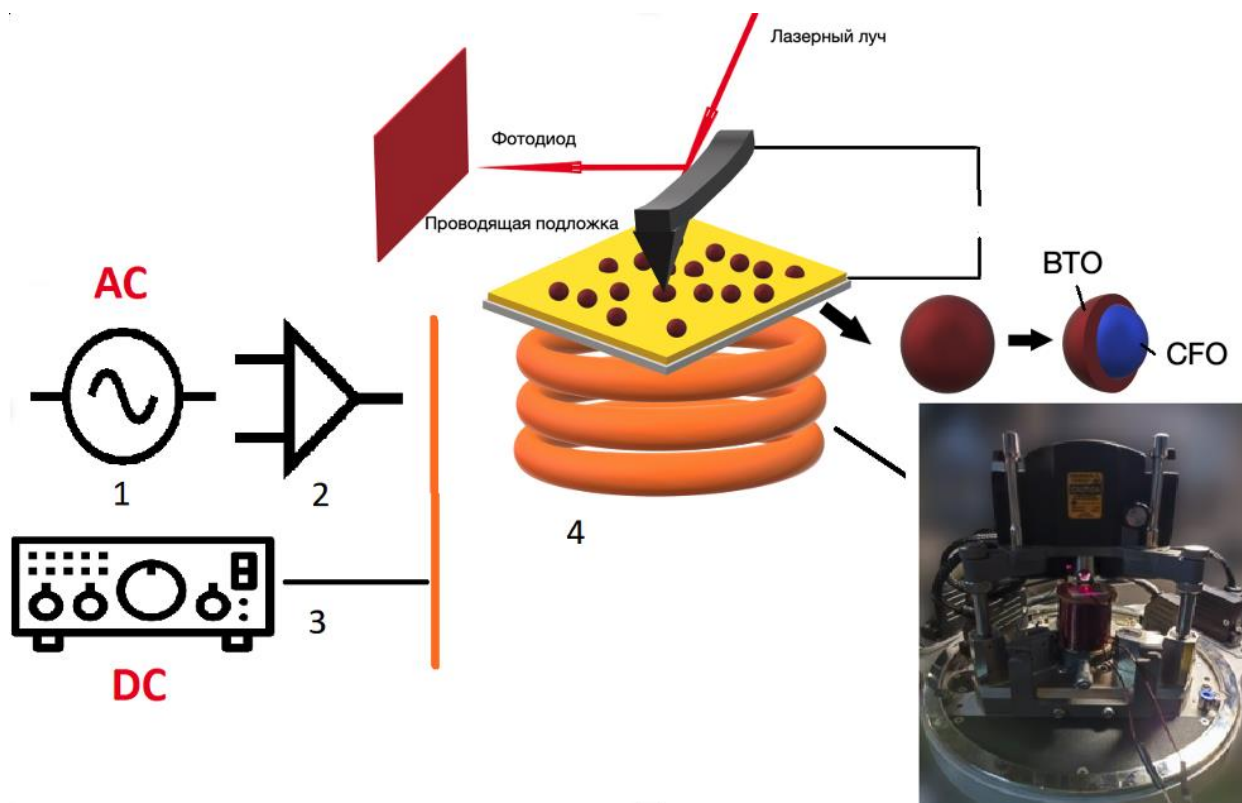


Рисунок 12. Общая схема измерения локального магнитоэлектрического эффекта с использованием техники зонда Кельвина на основе коммерческого сканирующего зондового микроскопа: 1- низкочастотный генератор переменного тока, 2- низкочастотный усилитель мощности, 3- источник постоянного тока, 4- катушка

Глава 3. Результаты измерений

Результаты ПЭМ измерений

На рис. 13 представлены ПЭМ изображения зародышей будущих МНЧ оксида железа. По этим изображениям был определен средний размер МНЧ - $D = 6.6 \pm 1.2$ нм. Агрегаты частиц, которые видно на рисунке, образовались уже при диспергировании суспензии МНЧ в этаноле для подготовки к измерениям.

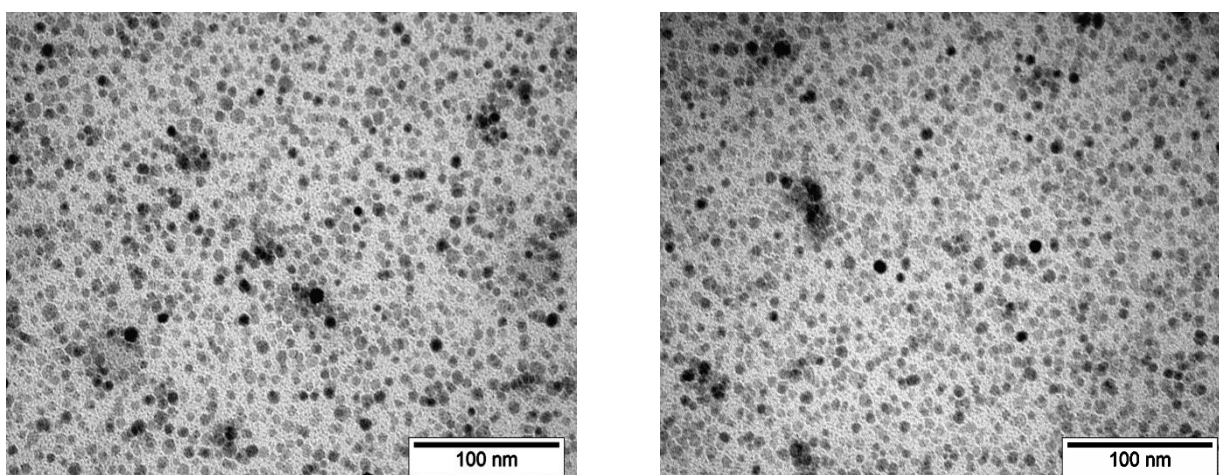


Рисунок 13. ПЭМ изображения зародышей частиц FO.

На рис. 14 представлены ПЭМ изображения синтезированных частиц FO с размерами $D = 14.6 \pm 1.8$ нм, $D = 25.8 \pm 3.1$ нм, $D = 47.3 \pm 4.1$ нм с помощью одного, двух и трехкратного повторения протокола синтеза (рис.3). На этом рисунке хорошо видно поликристаллическую структуру полученных МНЧ. Изображение частиц всех размеров для удобства сравнения представлены в одном масштабе, поэтому изображения разных размеров.

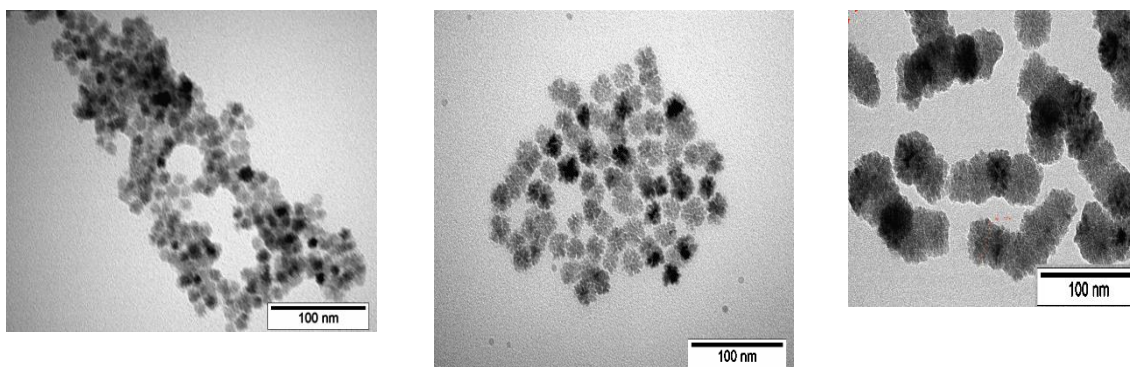


Рисунок 14. ПЭМ изображения наночастиц FO: слева $D = 14.6 \pm 1.8$ нм, по центру $D = 25.8 \pm 3.1$ нм, справа $D = 47.3 \pm 4.1$ нм.

Суспензии частиц всех размеров демонстрируют коллоидную стабильность в ТЕГ в течение продолжительного времени, но на изображении частиц размером $D = 47.3 \pm 4.1$ нм видно, что МНЧ обладают достаточным значением остаточной намагниченности, чтобы выстраиваться в цепочки в среде с меньшей вязкостью – этаноле.

На рис. 15 представлено изображение композита FO@ВТО. На этом рисунке видно матрицу из ВТО, в которой расположены частицы или кластеры наночастиц FO. В такой структуре должен наблюдаться магнитоэлектрический эффект, однако, из-за неоднородности полученного образца взаимодействие магнитной (FO) и электрической (ВТО) подсистем будет разное в разных участках образца. Поэтому, в одних областях образца АСМ измерения должны показывать наличие индуцированного магнитным полем поверхностного потенциала, а других - нет.

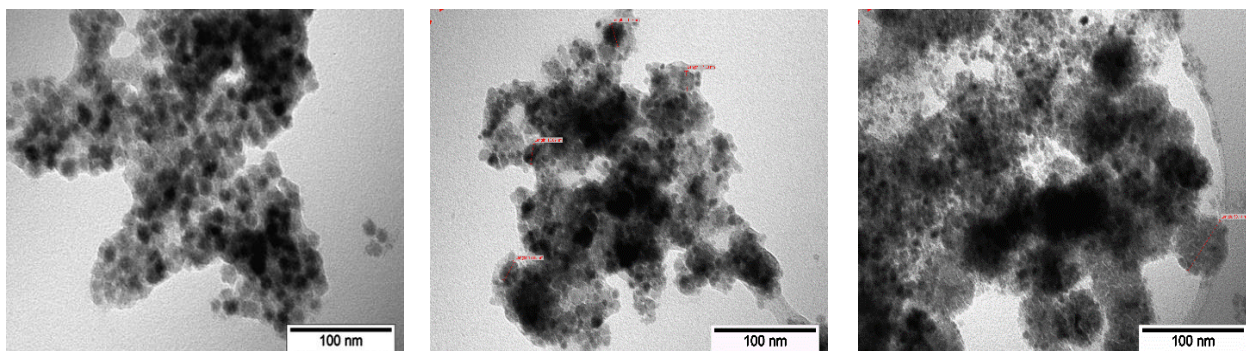


Рисунок 15. ПЭМ изображения нанокompозита FO@ВТО: слева с магнитными наночастицами $D = 14.6 \pm 1.8$ нм, по центру – $D = 25.8 \pm 3.1$ нм, справа – $D = 47.3 \pm 4.1$ нм.

Несмотря на то, что магнитные наночастицы (МНЧ) диаметром 47.3 ± 4.1 нм демонстрируют (как будет показано далее) лучшие магнитные, в том числе и магнитострикционные свойства, они из-за высокой спонтанной намагниченности слипаются в цепи (рис. 14, 16), что требует дополнительной обработки поверхности частиц перед покрытием ВТО для достижения равномерного покрытия магнитного ядра оболочкой из ВТО. Согласно [39] при помолу композит должен разбиваться на отдельные частицы.

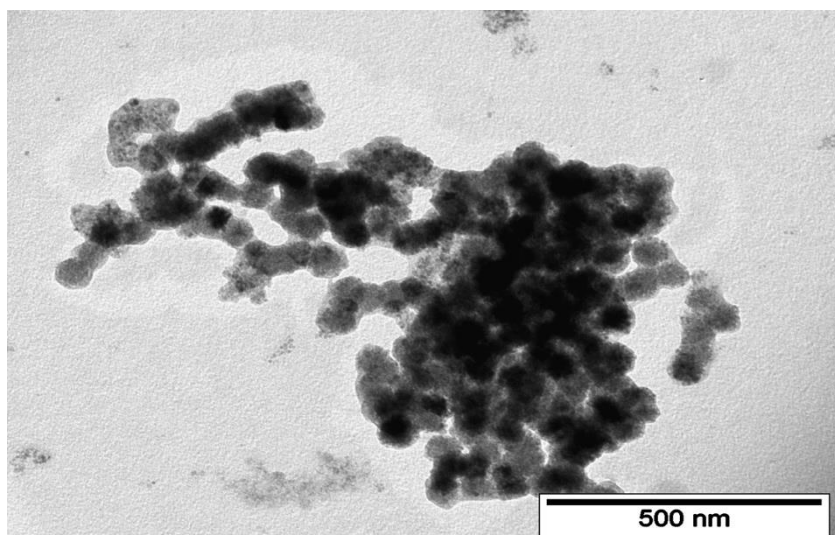


Рисунок 16. ПЭМ изображения нанокompозита FO@BTO $D = 47.1 \pm 4.3$ нм.

На рис. 17 видно, что после отжига и помола со стабилизаторами композит разбивается на меньшие кластеры размером порядка нескольких сотен нанометров.

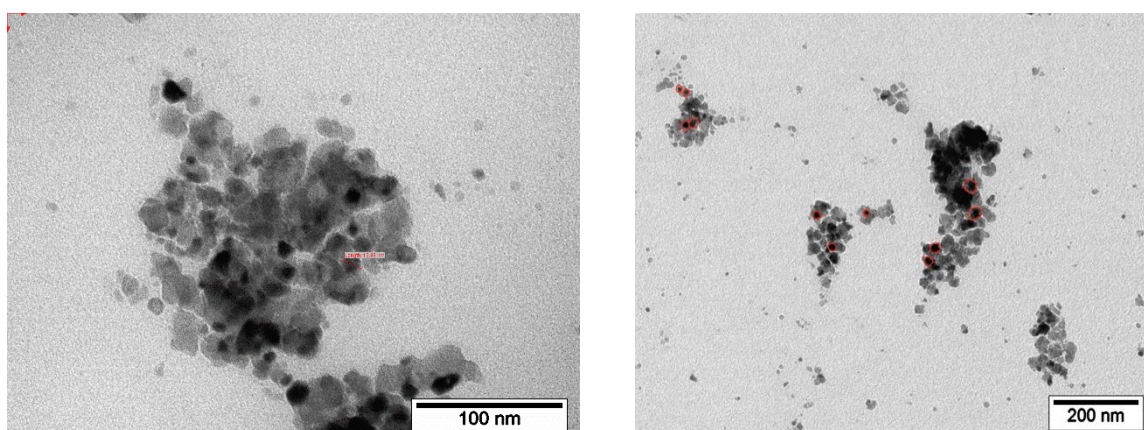


Рисунок 17. ПЭМ изображения нанокompозита FO@BTO (размер МНЧ $D = 25.8 \pm 3.1$ нм) после помола. Красными кругами на правом изображении обведены наночастицы FO.

Для дальнейших измерений зондовыми методами были выбраны частиц FO@BTO с размером ядра $D = 25.8 \pm 3.1$ нм, дальше будет показано, что среди всех полученных образцов они обладают наиболее подходящими для измерений свойствами.

Кроме того, были получены ПЭМ изображения частиц CFO@BTO (рис. 18). Эти частицы также будут использованы для измерения методами атомной

силовой микроскопии. На рис. 18 видно, что композит CFO@BTO представляет собой матрицу из BTO, в которой расположены частицы или кластеры частиц CFO размером до 50 нм.

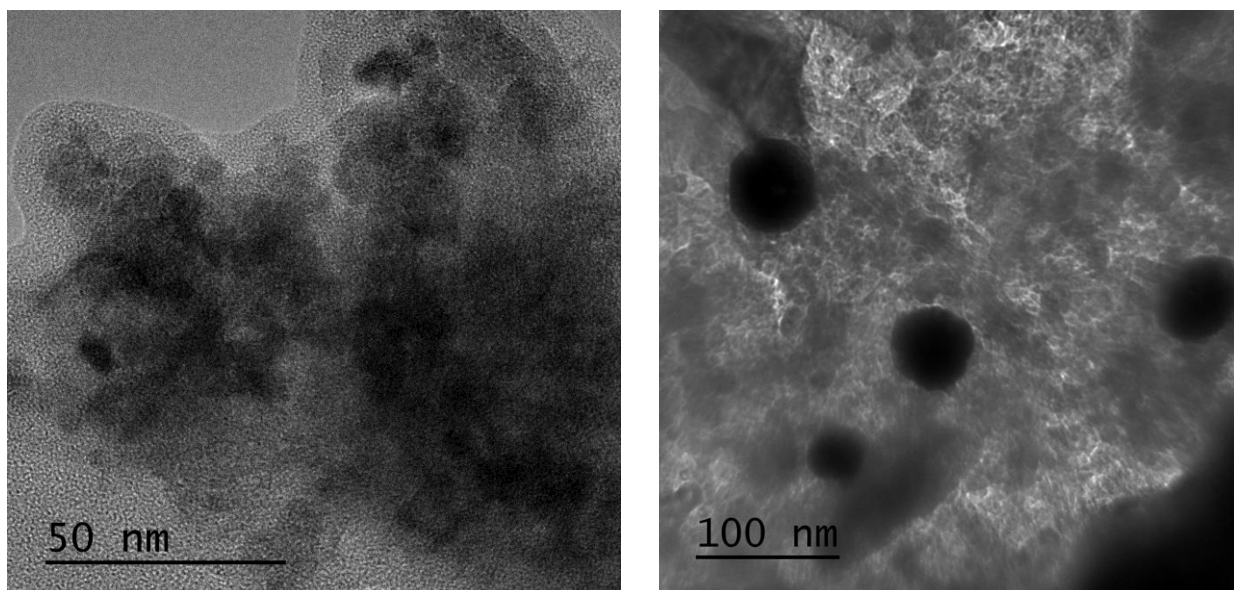


Рисунок 18. ПЭМ изображение нанокompозита CFO@BTO.

Результаты порошкового рентгеноструктурного анализа

На рис. 19 показана дифрактограмма порошков МНЧ FO разных размеров. Удалось идентифицировать все пики на дифрактограммах, они соответствуют данным из карточек. Дифрактограммы порошков МНЧ разных размеров практически не отличаются друг от друга. В таблице 2 представлены рассчитанные по наиболее интенсивному пику размеры кристаллитов.

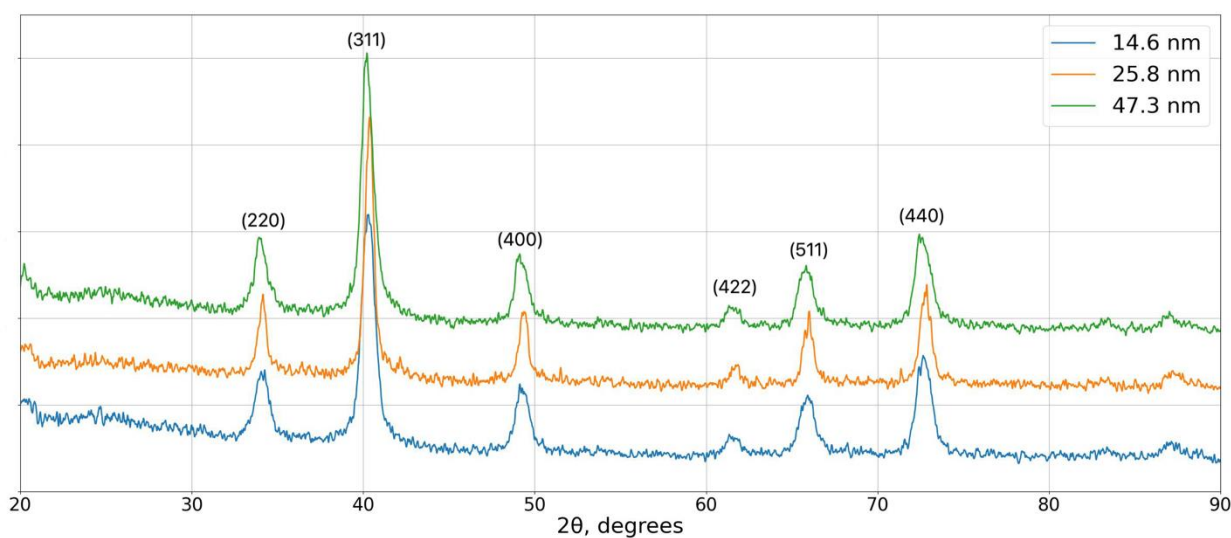


Рисунок 19. Дифрактограммы порошков наночастиц FO различных размеров.

Видно, что размер частиц больше среднего размера кристаллита, что говорит о том, что частицы поликристаллические, что также хорошо видно на рис. 14.

Образец	Диаметр наночастицы (ПЭМ), нм	Размер кристаллита (XRD), нм
Fe ₃ O ₄	14,6 ± 1,8	11,10
Fe ₃ O ₄	25,8 ± 3,1	13,20
Fe ₃ O ₄	47,3 ± 4,1	13,60

Таблица 1. Размеры кристаллитов у МНЧ FO.

На рис. 20, 21 представлены дифрактограммы порошка нанокompозита FO@BTO с разными размерами наночастиц FO до (рис. 20) и после (рис. 21) отжига. С помощью анализа дифрактограмм (таблицы 2, 3) можно сделать следующие выводы: после отжига образца с его дифрактограммы пропадают примесные пики, а содержание кристаллической фазы BTO и размер кристаллитов BTO увеличивается. Это может быть объяснено тем, что происходит реакция образования BTO. В итоге, после измерений можно сказать, что были действительно получены нанокompозиты FO@BTO с ядрами (МНЧ FO) различных диаметров практически без содержания примесей. Отношение объема кристаллической фазы FO к кристаллической фазе BTO в композите находится в диапазоне 1:4 – 1:3.

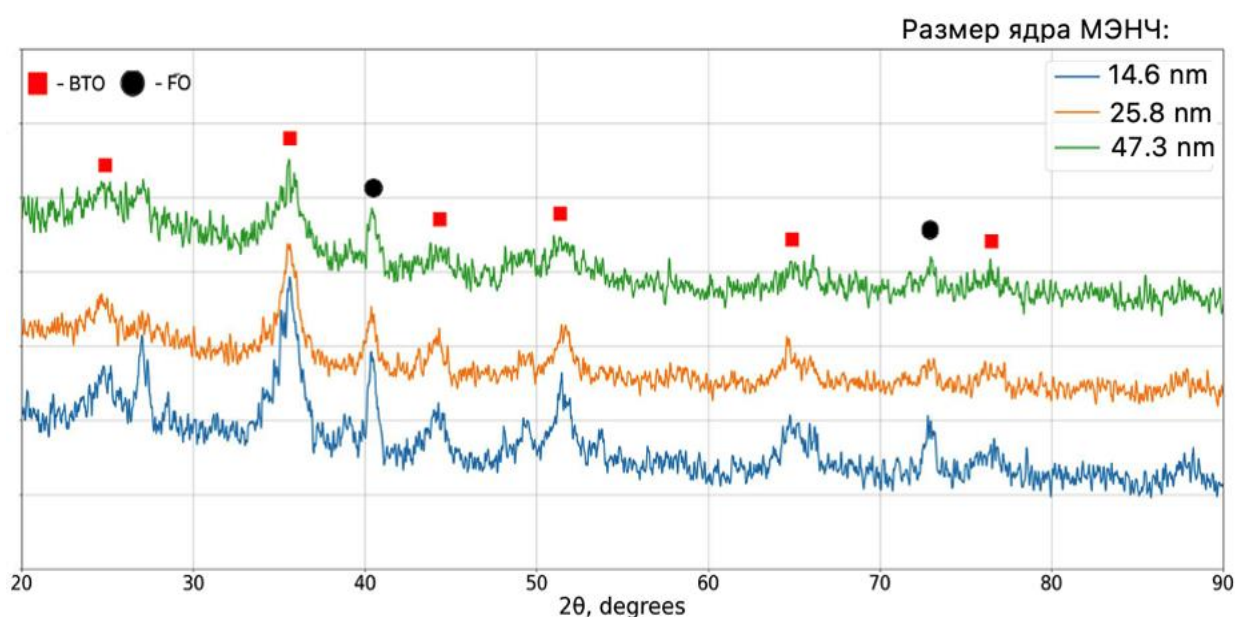


Рисунок 20. Дифрактограммы порошков нанокompозита FO@BTO с ядрами различных размеров до отжига.

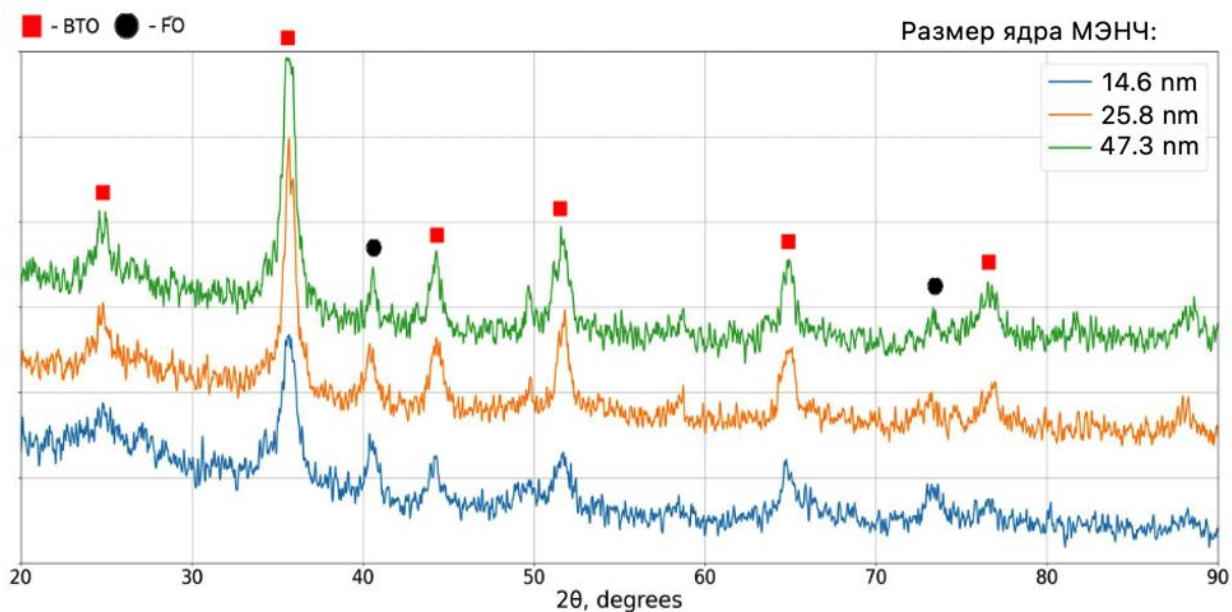


Рисунок 21. Дифрактограммы порошков нанокompозита FO@BTO с ядрами различных размеров после отжига.

Образец	Диаметр ядра, нм	Размер кристаллитов FO, нм		Размер кристаллитов BTO, нм	
		До отжига	После отжига	До отжига	После отжига
FO@BTO	14,6 ± 1,8	12,7	14,4	5,8	9,5
FO@BTO	25,8 ± 3,1	13,2	14,5	5,8	11,4
FO@BTO	47,3 ± 4,1	20,9	19,3	5,1	12,1

Таблица 2. Размеры кристаллитов компонентов композита до и после отжига.

Образец	Диаметр ядра, нм	Отношение содержания кристаллической фазы FO к содержанию кристаллической BTO	
		До отжига	После отжига
FO@BTO	14,6 ± 1,8	41% : 59%	28% : 72%
FO@BTO	25,8 ± 3,1	42% : 58%	18% : 82%
FO@BTO	47,3 ± 4,1	43% : 57%	16% : 84%

Таблица 3. Отношение содержания кристаллических фаз FO:BTO.

На рис. 22 представлена дифрактограмма для образца CFO@BTO. Содержание примесных фаз (в основном непрореагировавший $Ba(OH)_2$ или образовавшийся во время реакции $BaCO_3$) в этом образце значительное, не все кристаллические пики можно идентифицировать. Можно сравнивать кристаллические пики от FO и CFO, так как эти образцы имеют одинаковую кристаллическую структуру – обратную шпинель. По рис. 22 можно сказать, что в образце CFO@BTO содержание кристаллической фазы, соответствующей FO, больше содержания кристаллической фазы BTO.

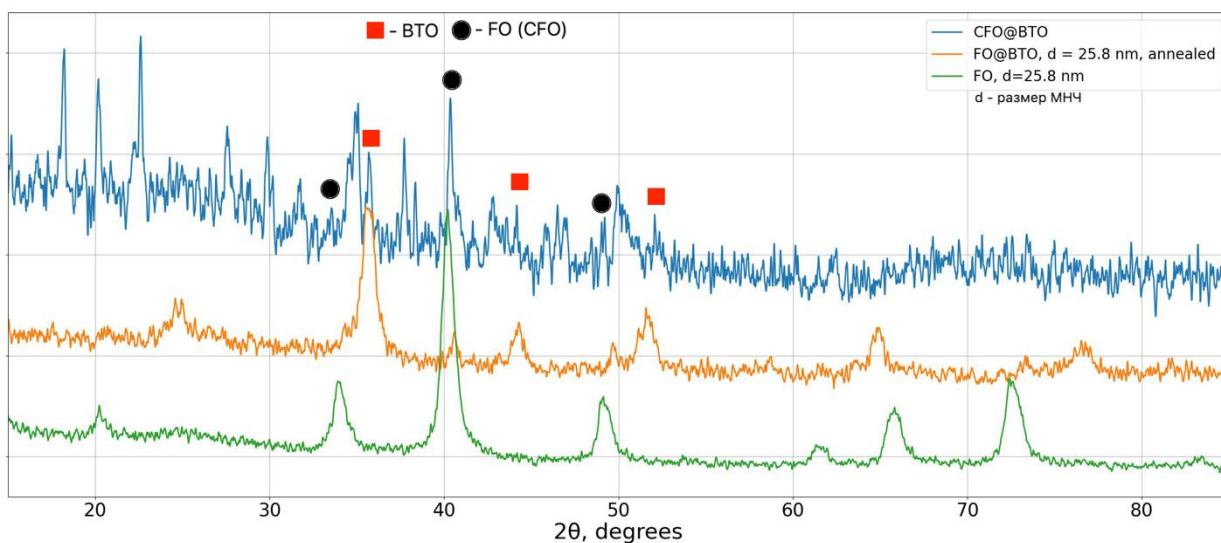


Рисунок 22. Дифрактограммы порошков нанокompозита FO@BTO с ядром 25.8 нм после отжига (желтый), нанокompозита CFO@BTO (синий), МНЧ FO диаметром 25.8 нм (зеленый).

Результаты магнитоэлектрических измерений

В таблице 5 представлены данные по измерению магнитоэлектрики образцов.

Образец	Размер наночастиц, нм	λ_{\perp} , ppm (H=20 кЭ)	λ_{\parallel} , ppm (H=10 кЭ)	$\lambda_{\parallel} - 2\lambda_{\perp}$, ppm
Fe ₃ O ₄	14,6 ± 1,8	-4.2 ± 1.8	6.5 ± 2.9	-1.9 ± 3.4
Fe ₃ O ₄	25,8 ± 3,1	-4.5 ± 1.9	6.8 ± 1.7	-2.2 ± 2.5
Fe ₃ O ₄	47,3 ± 3,1	-10.0 ± 3.3	14.6 ± 2.4	-3.4 ± 3.5

Таблица 5. Данные по измерению магнитоэлектрики наночастиц FO.

Из теоретических работ [20] известно, что в полях насыщения в случае, если нет объемной магнитострикции, $\lambda_{||} = -2 \lambda_{\perp}$. Мы проводили измерения в полях выше, чем поля насыщения для магнетита из [20]. Из таблицы 5 видно, что с учетом погрешности это соотношение выполняется. Стоит отметить, что значение магнитострикции для одиночных наночастиц будет выше, чем измеренное для спрессованной таблетки в силу того, что при прессовке в образце в любом случае будут оставаться пустоты, расширяясь в которые образец не будет деформировать тензодатчик.

На рис. 23 нанесены значения магнитострикции для частиц разных размеров. По имеющимся данным сложно сделать вывод о характере зависимости магнитострикции наночастиц магнетита от их размера и коэрцитивной силы, однако, можно предположить, что при достижении определенного размера магнитострикция образца возрастает.

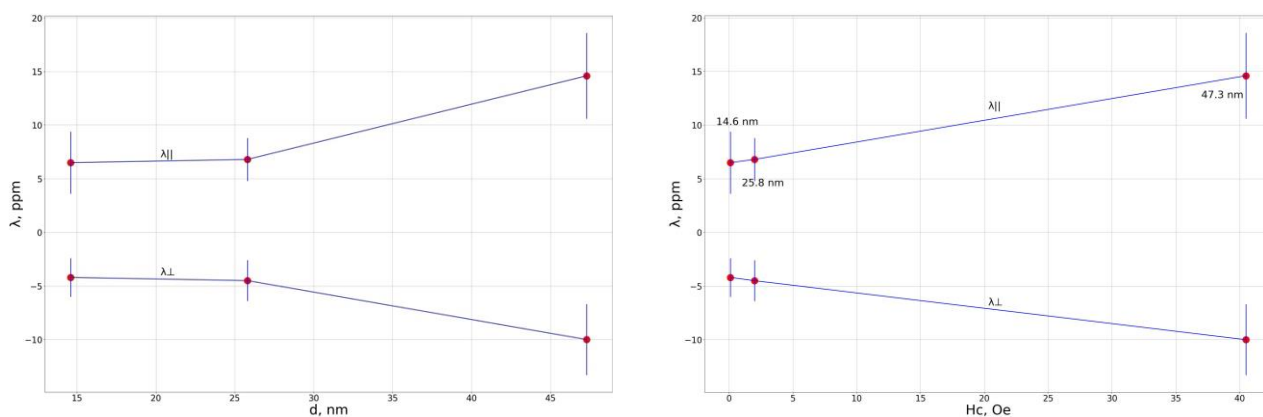


Рисунок 23. Результаты измерения коэффициента магнитострикции МНЧ ФО разным размерам. Слева – зависимость коэффициента магнитострикции от размера МНЧ, справа – от коэрцитивной силы.

Таким образом, подтверждено наличие магнитострикции в исследуемых образцах. Однако, дальнейшие исследования должны быть направлены на измерения в высокочастотных магнитных полях, чтобы была возможность передавать большое число импульсов в секунду, а также в полях меньшей амплитуды, чтобы источники такого поля имели размер, подходящий для бытового применения.

Результаты магнитных измерений

В таблице 6, 7 представлены данные магнитных измерений образцов. В таблицах видно, что МНЧ с большей коэрцитивной силой демонстрируют лучшие магнитострикционные свойства. Частицы диаметром 14,6 нм демонстрируют суперпарамагнитное поведение, а частицы диаметром 47,3 нм – ферромагнитное.

Образец	Размер частицы, нм	H _c , Oe	Mr, emu/g	Ms, emu/g	λ , ppm (H=1 T)	λ _⊥ , ppm (H=2 T)
Fe ₃ O ₄	14,6 ± 1,8	0.1	0.2	59.9	6.5 ± 2.9	-4.2 ± 1.8
Fe ₃ O ₄	25,8 ± 3,1	2	0.5	68.4	6.8 ± 1.7	-4.5 ± 1.9
Fe ₃ O ₄	47,3 ± 4.1	40.5	10.9	72.1	14.6 ± 2.4	-9.0 ± 2.6

Таблица 6. Магнитные свойства МНЧ FO.

По данным из таблиц 1, 2, 7 видно, что кристаллические свойства МНЧ изменяются в большей степени не во время отжига, а во время покрытия их оболочкой из ВТО, когда они испытывают нагрев до 200°C. При отжиге композитов FO@ВТО их магнитные свойства ухудшаются. Сложно сказать, происходит ли это за счет изменения кристаллической структуры МНЧ или её окружения.

Образец	Отжиг	Размер МНЧ частицы (до отжига), нм	H _c , Oe	Mr, emu/g	Ms, emu/g	Отношение FO крист. фазы к ВТО крист. фазе
FO@ВТО	нет	14.6 ± 1.8	9,6	1,1	25,10	41/59
FO@ВТО	да	14.6 ± 1.8	-	-	-	28/72
FO@ВТО	нет	25.8 ± 3.1	17,1	1,5	20,4	42/58
FO@ВТО	да	25.8 ± 3.1	10,8	0,7	13,2	18/82
FO@ВТО	нет	47.3 ± 4.1	32,4	1,9	18,1	43/57
FO@ВТО	да	47.3 ± 4.1	26,8	1,2	9,7	16/84
CFO@ВТО	нет	-	38,2	0,4	6,6	-

Таблица 7 Магнитные свойства нанокompозита FO@ВТО и CFO@ВТО.

Результаты измерений зондовыми методами

Для измерения на АСМ были выбраны частицы FO@ВТО с размером ядра $25,8 \pm 3,1$ нм. Выбор пал на этот образец из-за отсутствия в нем примесей, а также по причине наиболее похожей на «ядро-оболочка» структуры несмотря на то, что этот образец демонстрировал худшие магнитные свойства по сравнению с композитами с ядрами более крупного размера. Измерения проводились с образцом после отжига и помола. Удалось получить топографию субмикронных агломератов этого образца (рис. 24, 25). Образец

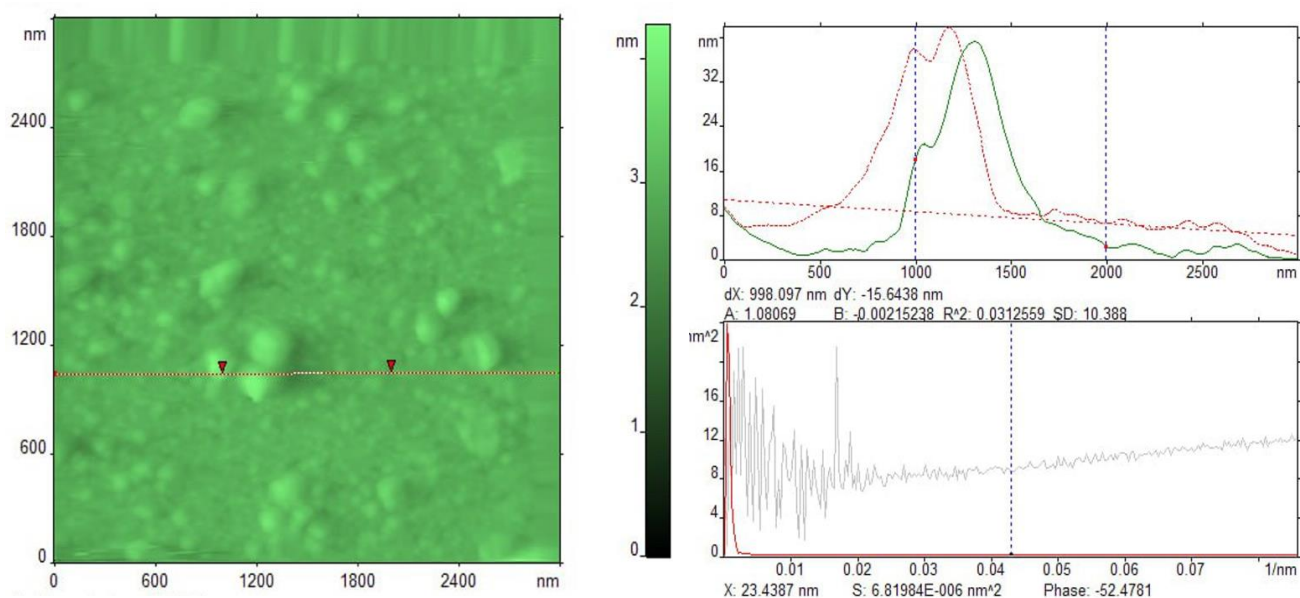


Рисунок 24. Топография образца FO@ВТО с ядром 25.8 нм после отжига и помола

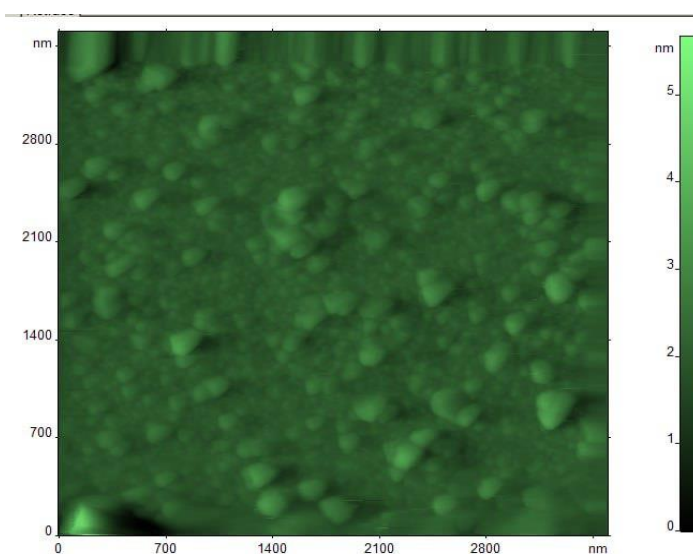


Рисунок 25. Топография образца FO@ВТО с ядром 25.8 нм после отжига и помола

лежит на подложке в один слой толщиной около 40 нм, что соответствует размеру МЭНЧ.

Аналогичные измерения проводились на другом АСМ без магнитного и в продольном магнитном поле $H = 2$ кЭ. Несмотря на то, что без приложения магнитного поля на агломератах частиц диаметром около 200 нм не было зафиксировано наличие пьезоэффекта (рис. 26), после приложения постоянного вертикального магнитного $H = 2$ кЭ контраст вертикальной амплитуды и вертикальной фазы пьезоотклика изменился (рис. 27). По этим графикам можно сказать, что при неизменном фоновом контрасте фаза пьезоотклика при применении магнитного поля изменилась примерно на 0.5 градусов. Качественно видно, что амплитуда пьезоотклика уменьшилась, но о количественных характеристиках изменения амплитуды пьезоотклика сложно сделать выводы.

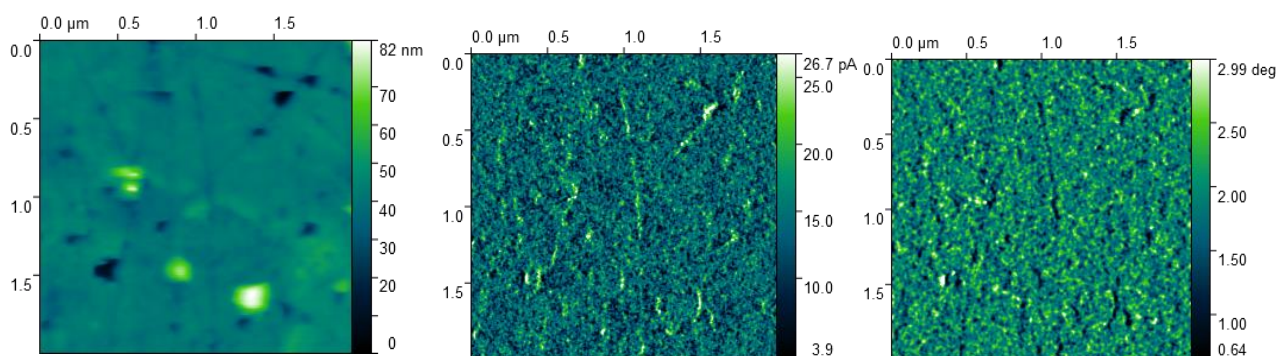


Рисунок 26. Топография (слева), вертикальная амплитуда пьезоотклика (по центру), вертикальная фаза пьезоотклика (справа) образца FO@ВТО с ядром 25.8 нм после отжига и помола без приложения к образцу магнитного поля.

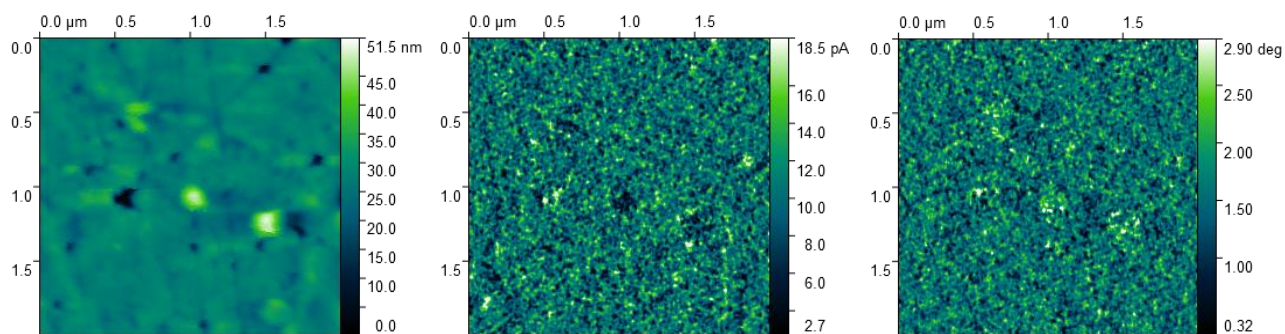


Рисунок 27. Топография (слева), вертикальная амплитуда пьезоотклика (по центру), вертикальная фаза пьезоотклика (справа) образца FO@ВТО с ядром 25.8 нм после отжига и помола при применении к образцу продольного магнитного поля $H=2$ кЭ.

Подобные данные были получены еще на одной группе частиц схожего диаметра (рис. 29, 29). На этой группе частиц без приложенного магнитного поля виден вертикальный пьезоотклик в области, в которой находится частица. При приложении магнитного поля амплитуда пьезоотклика уменьшается, а фаза увеличивается на величину от 0.2 до 0.5 градусов.

Для получения количественных данных о пьезоотклике и магнитоэлектрическом эффекте в образце необходима доработка протокола пробоподготовки и измерений. Возможно, стоит попробовать провести измерения с предварительно поляризованным образцом.

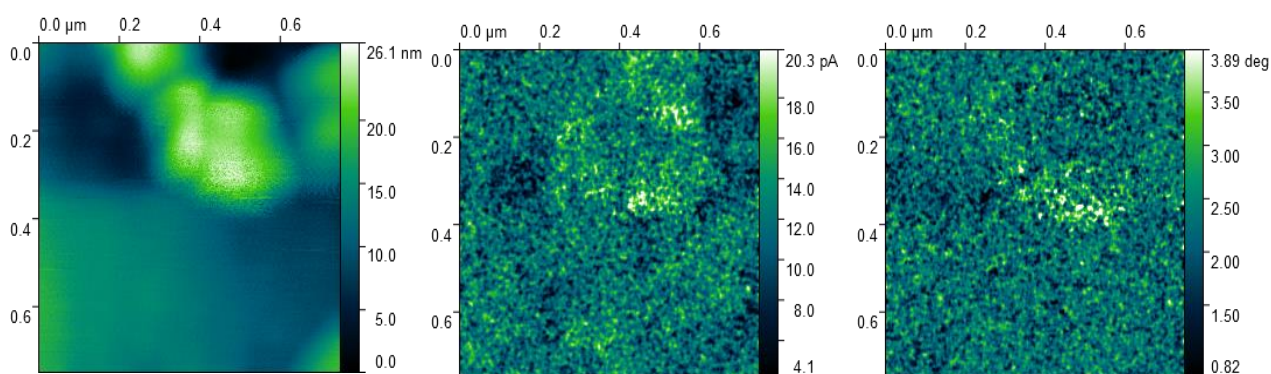


Рисунок 28. Топография (слева), вертикальная амплитуда пьезоотклика (по центру), вертикальная фаза пьезоотклика (справа) образца FO@ВТО с ядром 25.8 нм после отжига и помола без приложения к образцу магнитного поля.

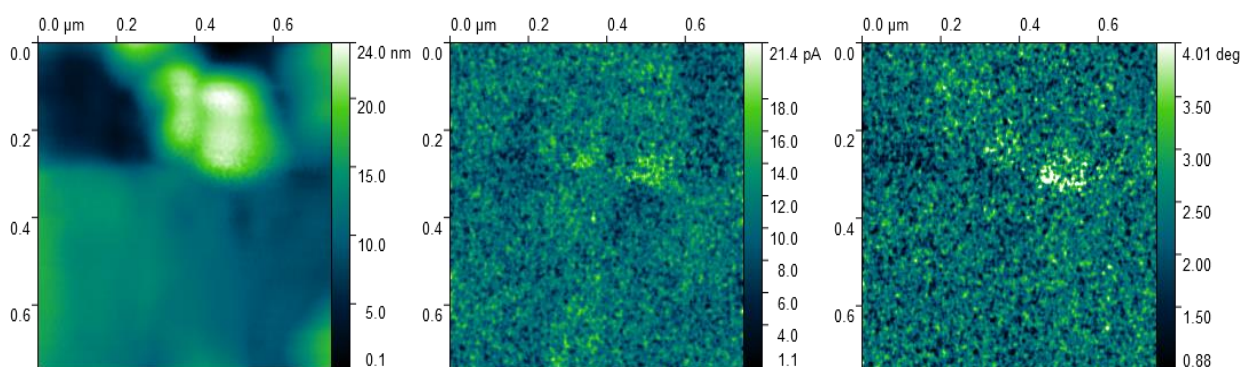
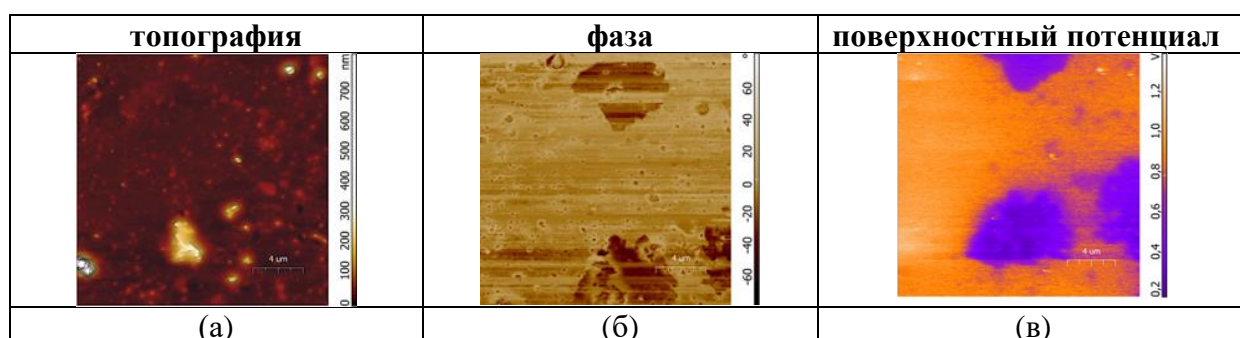
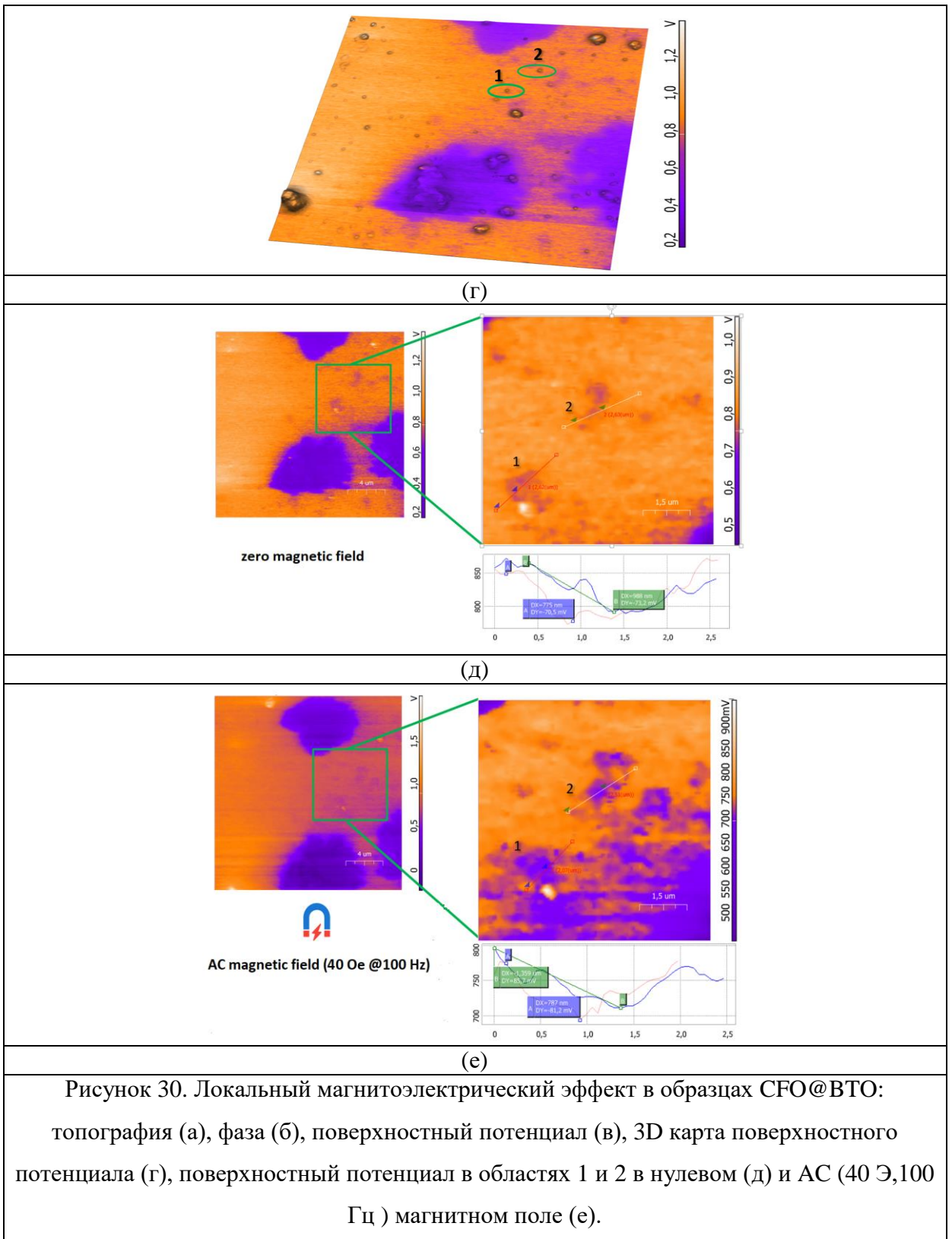


Рисунок 29. Топография (слева), вертикальная амплитуда пьезоотклика (по центру), вертикальная фаза пьезоотклика (справа) образца FO@ВТО с ядром 25.8 нм после отжига и помола при приложении к образцу продольного магнитного поля $H=2$ кЭ.

Измерения поверхностного потенциала в режиме зонда Кельвина проводились с образцом CFO@ВТО. Предварительное исследование образца проводилось методом зонда Кельвина с одновременным измерением фазового

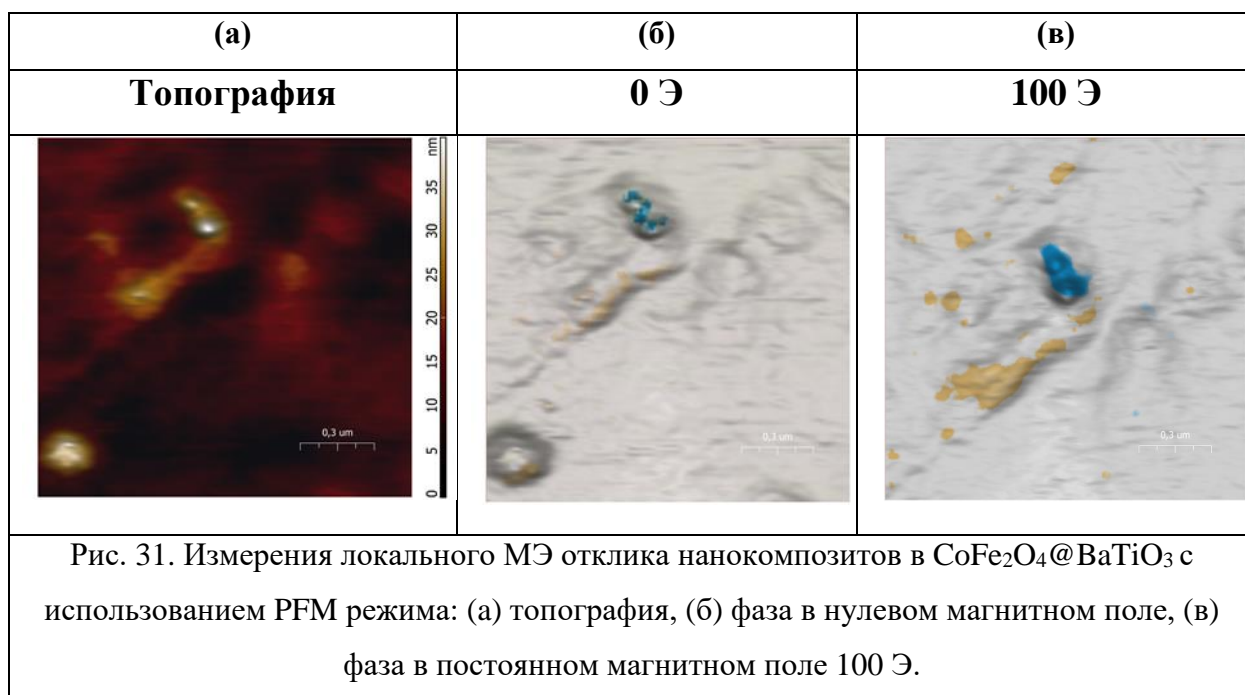
контраста (рис. 30). Из карты поверхностного потенциала, наложенной на топографию (рис. 30а), было обнаружено, что основной контраст создают области, предположительно образованные остатками органического раствора (рис. 30 в). Однако на карте можно увидеть ряд областей локализации частиц, что также создает контраст на фоне подложки (рис. 30 г). Эти области были исследованы в режимах нулевого и приложенного переменного магнитного поля с амплитудой 40 Э на частоте 100 Гц. Протоколы измерений и общие условия в обоих режимах были одинаковыми. Сравнение карт поверхностного потенциала частиц в отсутствие поля (рис. 30 д) и приложенном переменном магнитном поле амплитудой 40 Э (рис. 30 е) в областях 1 и 2, выбранных для исследования, показывает увеличение контраста на частицах с 71 мВ (область 1) и 73 мВ (область 2) до 88 мВ (область 1) и 81 мВ (зона 2). Абсолютные изменения поверхностного потенциала составляют 17,2 мВ (область 1) и 8 мВ (область 2). Относительное изменение поверхностного потенциала составило около 24 % (область 1) и 11% (область 2). Для развития техники исследования МЭНЧ с помощью техники зонда Кельвина требуется больше приборного времени и оптимизация технического протокола конкретно под образцы FO@VTO. Предложенная методика может быть использована для исследования локальных магнитоэлектрических характеристик перспективных нанокompозитов-мультиферроиков.





Были проведены измерения локального МЭ эффекта с использованием модификации PFM (piezoresponse force microscopy – пьезоэлектрическая силовая микроскопия) метода на тех же образцах и участках сканирования что были использованы в режиме Kelvin Probe. Проведенные измерения позволили

качественно наблюдать локальный МЭ эффект путем управления локальными пьезоэлектрическими характеристиками нанокompозитов CFO@BTO в магнитном поле (рис. 31).



Выводы

Основные выводы дипломной работы:

1. Проведено комплексное исследование магнитных, магнитострикционных и структурных свойств магнитоэлектрических нанокompозитов перспективных для применения в магнитоуправляемой нейростимуляции.
2. Аппробированы и доработаны технологические протоколы получения неорганических магнитоэлектрических нанокompозитов с контролируемыми размерами до 50 нм для магнитной фазы $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{BaTiO}_3$ со структурой типа «ядро-оболочка».
3. Продемонстрировано изменение амплитуды и фазы пьезоотклика при приложении к образцу $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{BaTiO}_3$ продольного постоянного магнитного поля напряженностью $H=2$ кЭ. Изменение фазы пьезоотклика образца $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{BaTiO}_3$ составило 0.2-0.5 °.
4. Показано изменение поверхностного потенциала нанокompозита $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{BaTiO}_3$ при приложении поперечного переменного магнитного поля амплитудой 40 Э и частотой 100 Гц в режиме зонда Кельвина. Для двух рассмотренных областей относительное изменение поверхностного потенциала составило 24 % и 11 %.

Заключение

В работе было качественно продемонстрировано наличие магнитоэлектрического эффекта у исследованных образцов. Дальнейшие исследования должны быть направлены на разработку методик количественной оценки важных для нейростимуляции параметров, таких как магнитоэлектрический коэффициент, пьезомодуль, индуцированный при внешнем воздействии заряд на поверхности МЭНЧ и другие. Также особое внимание стоит уделить модификации технологии синтеза, для получения одиночных МЭНЧ.

Благодарности

Хочу выразить искреннюю благодарность моему научному руководителю профессору Александру Метталиновичу Тишину за чуткое руководство, организацию экспериментов, обсуждение их результатов, помощь в написании дипломной работы.

Также хочу поблагодарить Абдулкарима Абдулнатиповича Амирова за помощь в организации экспериментов, обсуждении их результатов; Низамова Тимура Радиковича за обучение методике синтеза образцов.

Признателен также А. А. Крицкому, В. В. Снегиреву, З. А. Казей, С. И. Леесменту, Н. Н. Лю, Ю.А. Алехиной, А. В. Андрееву и М. А. Колюшенкову за сотрудничество.

Список используемых источников

1. Weiland, J. D., Cho, A. K., & Humayun, M. S. (2011). Retinal Prostheses: Current Clinical Results and Future Needs. *Ophthalmology*, 118(11), 2227–2237.
2. Kringelbach, M., Jenkinson, N., Owen, S. et al. Translational principles of deep brain stimulation. *Nat Rev Neurosci* 8, 623–635 (2007).
3. Amon, A., & Alesch, F. (2017). Systems for deep brain stimulation: review of technical features. *Journal of Neural Transmission*, 124(9), 1083–1091.
4. Brezovich I.A. Low frequency hyperthermia: capacitive and ferromagnetic thermoseed methods // *Medical Physics Monograph*. 1988. № 16. P. 82–111.
5. Weinberg, I. N., Mair, L. O., Jafari, S., Algarin, J., Baviera, J. M. B., Baker-McKee, J., ... Fricke, S. (2018). Image-guided Placement of Magnetic Neutroparticles as a Potential High-Resolution Brain-Machine Interface. *Evolving BCI Therapy - Engaging Brain State Dynamics*.
6. Cold Spring Harb Perspect Med 2019;9:a034207
7. Khanal, Chooda Mani, "Magnetolectric Nanoparticles: Paradigm Shift in Biomolecular Diagnostics" (2016). FIU Electronic Theses and Dissertations. 2974.
8. Ciofani, G., Ricotti, L. & Mattoli, V. Preparation, characterization and in vitro testing of poly (lactic-co-glycolic) acid/barium titanate nanoparticle composites for enhanced cellular proliferation. *Biomed. Microdevices* 13, 255–266 (2011).
9. Luan, L., Robinson, J. T., Aazhang, B., Chi, T., Yang, K., Li, X., ... Xie, C. (2020). Recent Advances in Electrical Neural Interface Engineering: Minimal Invasiveness, Longevity, and Scalability. *Neuron*, 108(2), 302–321
10. Shin et al., Flexible Near-Field Wireless Optoelectronics as Subdermal Implants for Broad Applications in Optogenetics, *Neuron* (2016),
11. Hannan, M.A., Mutashar, S., Samad, S.A., and Hussain, A. (2014). Energy harvesting for the implantable biomedical devices: issues and challenges. *Biomed. Eng. Online* 13, 79.

12. Wang X. J. Calcium coding and adaptive temporal computation in cortical pyramidal neurons // J. Neurophys. – 1998. – Vol.79. – P. 1549–1566.
13. G.S. Assanov, B.Zh. Medetov, Y.D. Nalibayev. Study of neuron dynamics dependence on thermal stimulations. Вестник КазНУ. Серия физическая. № 2 (49). 2014
14. Liu, N.N., Pyatakov, A.P., Zharkov, M.N. et al. The Dependence of the Magnetothermal Properties of $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ Nanoparticles on the Magnetic Field Near Physiological Brezovich Limit. Phys. Metals Metallogr. 123, 954–962 (2022).
15. Khanal, Chooda Mani, "Magnetolectric Nanoparticles: Paradigm Shift in Biomolecular Diagnostics" (2016). FIU Electronic Theses and Dissertations. 2974.
16. Weinberg, I. N., Mair, L. O., Jafari, S., Algarin, J., Baviera, J. M. B., Baker-McKee, J., ... Fricke, S. (2018). Image-guided Placement of Magnetic Neuroparticles as a Potential High-Resolution Brain-Machine Interface. Evolving BCI Therapy - Engaging Brain State Dynamics.
17. Kleemann, W. (2017). Multiferroic and magnetoelectric nanocomposites for data processing. Journal of Physics D: Applied Physics, 50(22), 223001.
18. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Теоретическая физика VIII. Электродинамика сплошных сред. Гос. изд-во физ.-мат. лит. М. (1959)
19. А. С. Боровик-Романов. Лекции по низкотемпературному магнетизму. Магнитная симметрия антиферромагнетиков. Москва. 2010.
20. Белов К. П. Магнитострикционные явления и их технические приложения. —М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1987—.160 с., ил.— (Пробл.науки и техн. прогресса)
21. R. M. Bozorth, Elizabeth F. Tilden, and Albert J. WILLIAMS. Anisotropy and Magnetostriction of Some Ferrites. Physical review volume 99, number 6 (15 september 1955)

22. Zhang, D., & Du, Y. (2006). The Biocompatibility Study of Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles Used in Tumor Hyperthermia. 2006 1st IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems.
23. Nguyen, M.D.; Tran, H.-V.; Xu, S.; Lee, T.R. Fe₃O₄ Nanoparticles: Structures, Synthesis, Magnetic Properties, Surface Functionalization, and Emerging Applications. *Appl. Sci.* 2021, 11, 11301
24. Prokhorov, E. et al. Chitosan-BaTiO₃ nanostructured piezopolymer for tissue engineering. *Colloids Surf. B Biointerfaces* 196, 111296 (2020).
25. Rajabi, A.H., Jaffe, M. & Arinze, T.L. Piezoelectric materials for tissue regeneration: A review. *Acta Biomater.* 24, 12–23 (2015).
26. Ciofani, G. et al. Effects of barium titanate nanoparticles on proliferation and differentiation of rat mesenchymal stem cells. *Colloids Surf. B Biointerfaces* 102, 312–320 (2013).
27. Ciofani, G., Ricotti, L. & Mattoli, V. Preparation, characterization and in vitro testing of poly (lactic-co-glycolic) acid/barium titanate nanoparticle composites for enhanced cellular proliferation. *Biomed. Microdevices* 13, 255–266 (2011).
28. Alfareed, Tahani M., et al. "Biocompatibility and colorectal anti-cancer activity study of nanosized BaTiO₃ coated spinel ferrites." *Scientific Reports* 12.1 (2022): 14127.
29. Joule J. P. – *Ann. Electr. Mag. Chem.*, 1984, v. 8, p. 219.
30. Кринчик Г.С. Физика магнитных явлений. М., МГУ, 1976.
31. А.А. Бобцов, В.И. Бойков, С.В. Быстров, В.В. Григорьев, П.В. Карев Исполнительные устройства и системы для микроперемещений. – СПб: Университет ИТМО, 2017. – 134 с.
32. А.В. Смирнов, А.А. Холодкова, И.В. Шишковский. Исследование подходов к получению пьезокерамики BaTiO₃: влияние метода формования и размера частиц порошка. *Письма в ЖТФ*, 2022, том 48, вып. 21.

33. Rao, B. N., Kaviraj, P., Vaibavi, S. R., Kumar, A., Bajpai, S. K., & Arockiarajan, A. (2017). Investigation of magnetoelectric properties and biocompatibility of CoFe₂O₄-BaTiO₃ core-shell nanoparticles for biomedical applications. *Journal of Applied Physics*, 122(16), 164102
34. Rodzinski, A., Guduru, R., Liang, P. *et al.* Targeted and controlled anticancer drug delivery and release with magnetoelectric nanoparticles. *Sci Rep* **6**, 20867 (2016).
35. Wang, P., Zhang, E., Toledo, D., Smith, I. T., Navarrete, B., Furman, N., ... Khizroev, S. (2020). *Colossal Magnetoelectric Effect in Coreshell Magnetoelectric Nanoparticles. Nano Letters*.
36. Khan, M., Kumari, M., Pawar, H., Dwivedi, U. K., Kurchania, R., & Rathore, D. (2021). Effect of concentration on sensing properties of CoFe₂O₄/BaTiO₃ nanocomposites towards LPG. *Applied Physics A*, 127(9).
37. Selvi, M. M., Manimuthu, P., Kumar, K. S., & Venkateswaran, C. (2014). Magnetodielectric properties of CoFe₂O₄-BaTiO₃ core-shell nanocomposite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 369, 155-161.
38. Rasly, M., Afifi, M., Shalan, A. E., & Rashad, M. M. (2017). A quantitative model based on an experimental study for the magnetoelectric coupling at the interface of cobalt ferrite-barium titanate nanocomposites. *Applied Physics A*, 123(5).
39. Nizamov, T.R.; Amirov, A.A.; Kuznetsova, T.O.; Dorofievich, I.V.; Bordyuzhin, I.G.; Zhukov, D.G.; Ivanova, A.V.; Gabashvili, A.N.; Tabachkova, N.Y.; Tepanov, A.A.; et al. Synthesis and Functional Characterization of Co_xFe_{3-x}O₄-BaTiO₃ Magnetoelectric Nanocomposites for Biomedical Applications. *Nanomaterials* **2023**, *13*, 811.
40. Khanal, Chooda Mani, "Magnetoelectric Nanoparticles: Paradigm Shift in Biomolecular Diagnostics" (2016). FIU Electronic Theses and Dissertations.
41. Chaudhuri, A., & Mandal, K. (2015). Large magnetoelectric properties in CoFe₂O₄:BaTiO₃ core-shell nanocomposites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 377, 441-445

42. Gao, R., Xue, Y., Wang, Z., Chen, G., Fu, C., Deng, X., ... Cai, W. (2020). Effect of particle size on magnetodielectric and magnetoelectric coupling effect of CoFe₂O₄@BaTiO₃ composite fluids. *Journal of Materials*