

12,05

## Исследование наночастиц феррита $\text{Co}_{1+x}\text{Ti}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$ ( $0.2 < x < 0.5$ ) для магнитной гипертермии

© А.С. Камзин<sup>1</sup>, Y. Ichiyanagi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Department of Physics, Graduate School of Yokohama National University, Yokohama, Japan

E-mail: kamzin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 29 февраля 2016 г.  
В окончательной редакции 24 марта 2016 г.)

Методом „мокрого“ химического синтеза получены магнитные наночастицы (МНЧ) феррита-шпинели  $\text{Co}_{1+x}\text{Ti}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$ , ( $0.2 < x < 0.5$ ) со средним диаметром  $\sim 12$  nm в оболочке из  $\text{SiO}_2$  и проведены рентгеноструктурные, магнитные и мессбауэровские исследования. На основании данных о количестве выделяемого МНЧ тепла в зависимости от напряженности и частоты приложенного внешнего переменного магнитного поля (ВПМП) изучены механизмы нагрева частиц. При комнатной температуре в ВПМП напряженностью 1 Oe и частотой 100 Hz проведен анализ мнимой части магнитной восприимчивости  $\chi''$ , тождественной величине выделяемого МНЧ тепла. Температура максимума  $\chi''$  уменьшается по мере увеличения количества Ti в CoTi-шпинели. Повышение температуры примерно на 10 K наблюдалось в ВПМП частотой 10 kHz и напряженностью 300 Oe. Скорость повышения температуры  $\Delta T/dt$  измерялась в диапазоне от 0.001 до 0.008 K/s в зависимости от частоты ВПМП и состава образца. Установлено, что синтезированные МНЧ  $\text{Co}_{1+x}\text{Ti}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$  при  $0.2 < x < 0.5$  удовлетворяют требованиям, предъявляемым к материалам, используемым в качестве источников тепла при магнитной гипертермии. На основе измерений магнитной восприимчивости в ВПМП и мессбауэровских исследований показано, что для магнитной гипертермии наиболее эффективными являются МНЧ CoTi-феррита с концентрацией ионов титана  $x = 0.3$ , а именно  $\text{Co}_{1.3}\text{Ti}_{0.3}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_4$ .

### 1. Введение

В последние годы магнитные наноразмерные системы привлекают большое внимание исследователей ввиду их уникальных магнитных свойств и разнообразных практических приложений (например, в области биомедицины). Имеется множество публикаций, касающихся использования магнитных наночастиц (МНЧ) для диагностики, целевой доставки лекарственных средств, а также в качестве источников тепла при магнитной гипертермической терапии [1–9]. Важным достоинством МНЧ является возможность введения их в живой организм ввиду малости размеров, а ряд магнитных частиц, таких, например, как магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), биологически совместим с живыми организмами. Лечение злокачественных образований с помощью МНЧ основано на эффекте магнитной гипертермии — явлении, заключающемся в выделении тепла МНЧ при воздействии на них внешнего переменного магнитного поля. Так, при температурах  $43^\circ\text{C}$  злокачественные клетки погибают, тогда как на здоровые клетки такие температуры не влияют. Однако увеличение температуры выше  $44^\circ\text{C}$  приводит к пагубному воздействию и на здоровые клетки. Поэтому необходимы магнетики, „выключающие“ процесс нагревания или гипертермии при достижении температуры  $44^\circ\text{C}$ . Таким свойством обладают суперпарамагнитные наночастицы.

Ферромагнитные свойства МНЧ могут существенно отличаться от свойств макроскопических кристаллов, поскольку в малых частицах магнитные спиновые моменты колеблются в зависимости от тепловой энергии  $k_B T$  и магнитоупорядоченное состояние в нанокристалле может разрушаться при температурах ниже температуры Кюри для макроскопических кристаллов [10]. Изучению свойств МНЧ посвящено большое число работ [1–9]. Исследования касались в основном контроля дисперсии размера частиц или повышения намагниченности насыщения МНЧ. Исследованы свойства МНЧ оксида железа, МНЧ оксида кобальта, МНЧ ферритов диаметром в диапазоне от 3 до 34 nm (см. работу [7] и ссылки в ней). Магнитные оксиды являются керамическими изоляторами, и такие материалы трудно прикрепить к любым другим молекулам. В связи с этим были проведены работы по функционализации МНЧ для применения в биомедицине (см., например, [6,7] и ссылки в них). Для функционализации МНЧ было предложено использовать amino-, карбоксильные и тиоловые группы [11–15], позволяющие модифицировать МНЧ и вводить их в клетки злокачественных опухолей [14].

Перспективным материалом для разнообразных приложений, в том числе для биомедицины, является кобальтовый феррит ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) с высокой анизотропией и намагниченностью насыщения. МНЧ Co-феррита обладают многофункциональностью, т.е. их можно применять для разнообразных целей — „тераностики“,

(одновременной диагностики и терапии) [16–20]. Известно, что магнитные свойства Со-феррита сильно зависят от распределения катионов или атомного замещения [21–24], однако изучались только зависимости величины намагниченности насыщения  $M_s$  и не рассматривалось влияние на эффективность нагрева параметра  $K_{\text{eff}}$ .

Важнейшей проблемой применения ферритов, в том числе Со-феррита, для биомедицины является их потенциальная токсичность, вызываемая выщелачиванием в биологической среде атомов Со из поверхностного слоя МНЧ [16,25]. В случае устранения этих проблем, например, посредством эффективной пассивации поверхности такие МНЧ могут быть весьма привлекательными, особенно при использовании в нелинейном режиме (в сильных магнитных полях) [26], т.е. в области, где, как ожидается, важную роль играет большая магнитная анизотропия.

В настоящей работе представлены результаты исследований магнитных свойств и гипертермического эффекта МНЧ кобальтового феррита-шпинели  $\text{Co}_{1+x}\text{Ti}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$  ( $0.2 < x < 0.5$ ) со средним диаметром 12 nm, заключенных в оболочку из  $\text{SiO}_2$ . Исследуемые МНЧ получены „мокрым“ химическим методом. Изучен эффект гипертермического нагрева синтезированных МНЧ путем измерений их магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле. Представлены результаты измерений зависимости от размера МНЧ намагниченности насыщения, коэрцитивности и магнитной анизотропии, величины удельной скорости поглощения — мощности, рассеиваемой единицей массы.

## 2. Методика экспериментов

Магнитные наночастицы СоТi-феррита ( $\text{Co}_{1+x}\text{Ti}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$  при  $0.2 < x < 0.5$ ) в оболочке из  $\text{SiO}_2$  были синтезированы „мокрым“ химическим методом. Термин „мокрая химия“ появился как противопоставление твердофазным методам получения соединений и применяется для обозначения способов, использующих растворы на одной из стадий процесса. Основными отличиями продуктов „мокрой химии“ от аналогичных продуктов твердофазного синтеза являются существенно меньший размер полученных кристаллитов, более низкая температура синтеза и меньшая продолжительность фазообразования многокомпонентных соединений. Поэтому „мокрый“ метод активно используется для получения нанопорошков оксидов и предоставляет возможность в широких пределах управлять размерами и кристаллическостью синтезируемых материалов.

Для получения МНЧ СоТi-феррита растворы  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  смешивались с раствором  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Полученные перципиенты высушивались в термостате при температуре  $\sim 350$  K в течение 24 h, затем осадок отжигался в течение 10 h при 1173 K в атмосфере аргона. Кристаллическая структура

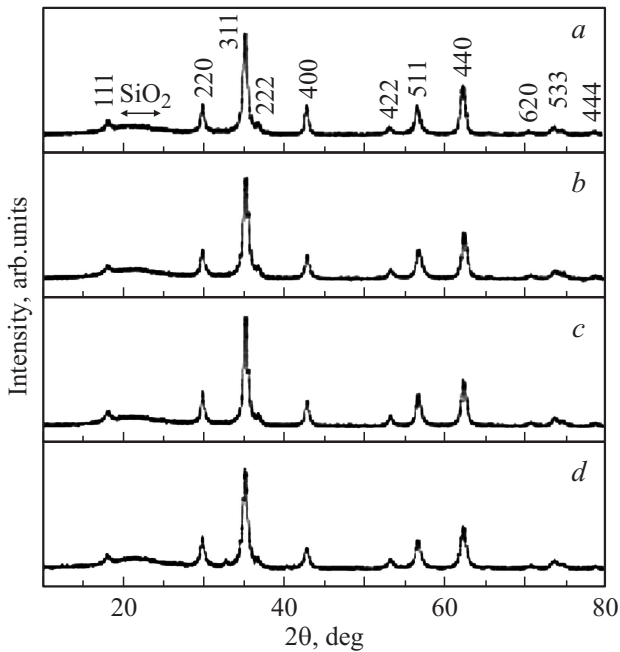
каждого образца отожженного при различных температурах, была определена с помощью  $\text{CuK}\alpha$ -рентгеновской дифракции на порошках ( $\lambda = 0.154$  nm).

Магнитная восприимчивость была измерена с помощью СКВИД-магнитометра (Quantum Design, MPMS) при приложении внешнего магнитного поля напряженностью  $\pm 50$  kOe при температурах от 5 до 300 K. Мнимая часть магнитной восприимчивости  $\chi''$  измерялась при приложении внешнего переменного магнитного поля напряженностью от 1 до 500 Oe и частотой от 10 до 100 Hz. Удельная скорость поглощения была исследована как функция коэрцитивности, намагниченности насыщения, размера частиц и магнитной анизотропии.

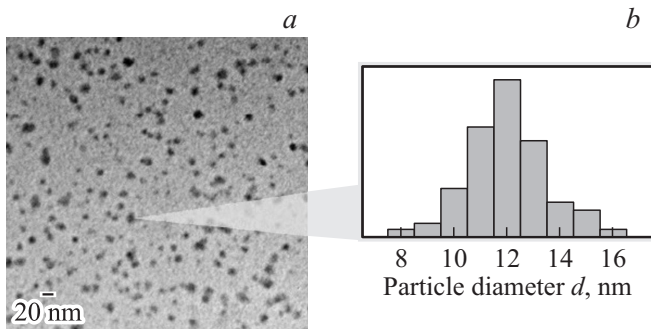
Информативным методом изучения свойств магнитных материалов является мессбауэровская спектроскопия. Для исследований магнитной структуры и фазового состояния синтезированных МНЧ была использована мессбауэровская спектроскопия на изотопе  $^{57}\text{Fe}$  с регистрацией гамма-излучения в геометрии пропускания через исследуемый образец. Опорный сигнал в системе движения доплеровского модулятора в спектрометре имел форму треугольника для задания скорости с постоянным ускорением. Мессбауэровским источником  $\gamma$ -излучения служил  $^{57}\text{Co}$  активностью 20 mCi в матрице родия. Скоростная шкала калибровалась с использованием фольги  $\alpha$ -Fe 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 [27], позволяющей определить по мессбауэровским спектрам положения, амплитуды и ширины спектральных линий, на основании которых рассчитываются величины сверхтонких взаимодействий: эффективные магнитные поля на ядрах ионов железа  $H_{\text{hf}}$ , квадрупольные расщепления и химические сдвиги.

## 3. Результаты экспериментов и обсуждение

На рис. 1 показаны рентгеновские дифрактограммы порошковых образцов  $\text{Co}_{1+x}\text{Ti}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$  ( $x = 0.2, 0.3, 0.4$  и  $0.5$ ). На дифрактограммах отчетливо наблюдаются линии (220), (311), (511) и (440), соответствующие структуре шпинели. При повышении концентрации ионов Тi постоянная кристаллографической решетки увеличивается. Это объясняется тем, что ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , имеющие радиус 0.064 nm, замещены ионами  $\text{Ti}^{4+}$  с большим радиусом, равным 0.072 nm. Анализ дифрактограмм позволил сделать вывод, что при всех степенях замещения ионами Тi были получены СоТi-шпинели однофазной структуры. Широкая линия в области  $2\theta = 25^\circ$  соответствует аморфному  $\text{SiO}_2$ . По оценкам с использованием формулы Шерера на основе полуширин дифракционных линий, диаметр частиц составляет  $\sim 12$  nm.



**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы наночастиц феррита  $\text{Co}_{1+x}\text{Ti}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$  диаметром  $\sim 12$  nm.  $x$ :  $a$  — 0.2,  $b$  — 0.3,  $c$  — 0.4,  $d$  — 0.5.



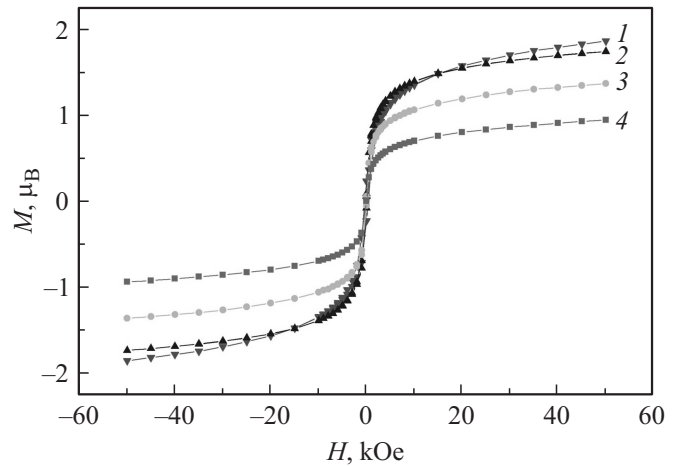
**Рис. 2.** Полученные с помощью электронного микроскопа снимки наночастиц феррита  $\text{Co}_{1+x}\text{Ti}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$  диаметром  $\sim 12$  nm ( $a$ ) и распределение частиц феррита по размерам, рассчитанное для 73 частиц ( $b$ ).

Эти результаты хорошо согласуются с данными, полученными с помощью трансмиссионного электронного микроскопа (рис. 2).

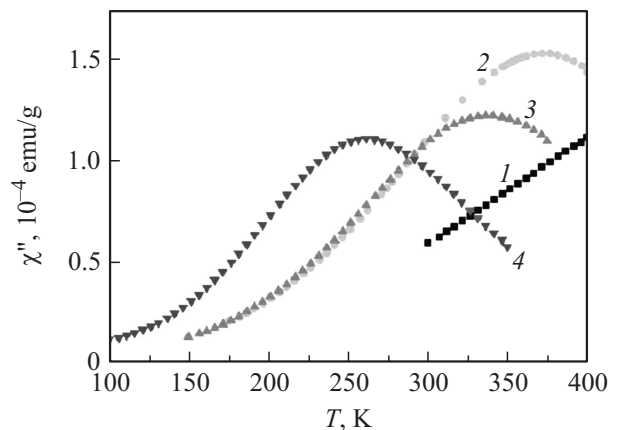
Кривые намагничивания образцов с различными концентрациями Ti, полученные при комнатной температуре в постоянном магнитном поле в области  $\pm 50$  Oe, показаны на рис. 3. Из рис. 3 видно, что с увеличением количества ионов Ti максимальное значение намагниченности  $M_s$  понижается. Возможно, при увеличении количества Ti в CoTi-феррите ионы  $\text{Fe}^{3+}$  (величина магнитного момента  $5 \mu_B$ ) замещаются ионами  $\text{Co}^{2+}$  ( $3 \mu_B$ ) и  $\text{Ti}^{4+}$ . В результате магнитный момент частицы, а также коэрцитивность  $H_c$  и  $M_s$  уменьшаются. Другим обстоятельством является то, что немагнитные ионы Ti занимают октаэдрические B-положения в структуре шпинели

и ослабляют взаимодействие A–O–B между ионами Fe [21,22]. Такие неупорядоченные магнитные моменты существенно влияют на коэрцитивность. Кривые на рис. 3 указывают на суперпарамагнитное поведение кристаллитов.

На рис. 4 показаны температурные зависимости мнимых частей магнитной восприимчивости  $\chi''$  образцов  $\text{Co}_{1+x}\text{Ti}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$  диаметром 12 nm для составов с  $x = 0.2, 0.3, 0.4$  и  $0.5$  в переменном магнитном поле напряженностью 1 Oe частотой 100 Hz. Значение температуры в максимуме  $\chi''$  соответствует температуре блокирования  $T_B$ , при которой магнитные моменты в частице колеблются вместе с приложенным переменным магнитным полем. Величина  $T_B$  находится между 150 и 310 K, хотя для образца с  $x = 0.2$  максимум намагниченности не был обнаружен. При увеличении количества ионов Ti в образце температура, соответствующая максимуму величины  $\chi''$ , смещается в сторону низких



**Рис. 3.** Кривые намагничивания наночастиц феррита  $\text{Co}_{1+x}\text{Ti}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$  диаметром  $\sim 12$  nm.  $x$ : 1 — 0.2, 2 — 0.3, 3 — 0.4, 4 — 0.5.



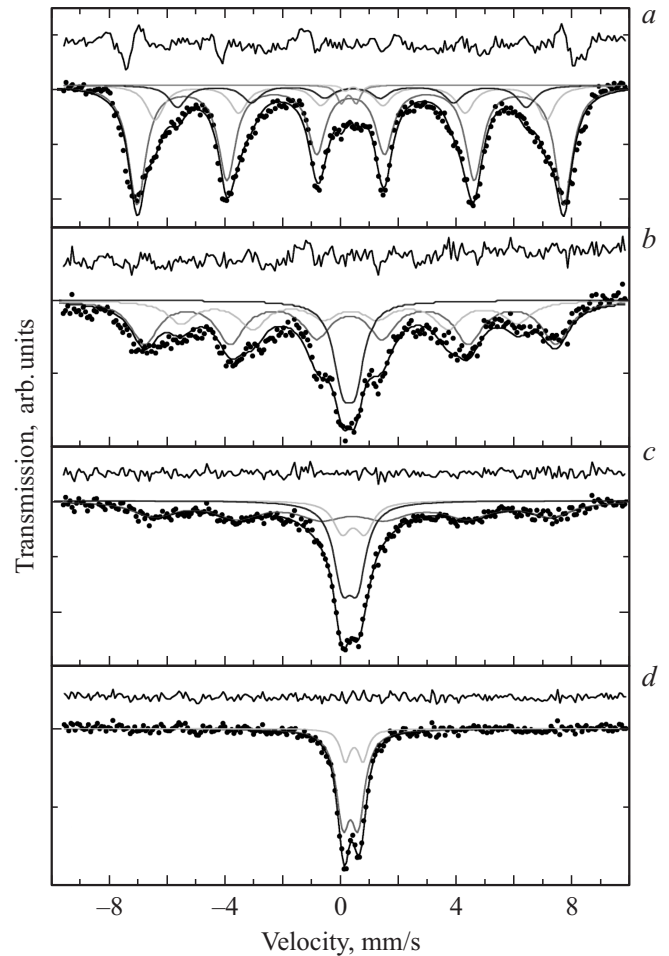
**Рис. 4.** Мнимые части  $\chi''$  магнитной восприимчивости наночастиц феррита  $\text{Co}_{1+x}\text{Ti}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$  диаметром  $\sim 12$  nm в переменном магнитном поле напряженностью 1 Oe частотой 100 Hz.  $x$ : 1 — 0.2, 2 — 0.3, 3 — 0.4, 4 — 0.5.

температур, т.е. значение  $T_B$  понижается, что можно объяснить замещением ионов  $\text{Fe}^{3+}$  (магнитный момент Fe составляет  $5\mu_B$ ) в октаэдрических  $B$ -позициях ионами  $\text{Ti}^{4+}$ , магнитный момент которых равен нулю, в результате энергия анизотропии частицы уменьшается. В [7] было установлено, что максимум величины  $\chi''$  для частиц диаметром 12 nm больше, чем для частиц диаметром 6 nm; следовательно, значение  $\chi''$  зависит от размера частиц. Максимальные величины  $\chi''$  в исследуемых образцах наблюдались для состава с  $x = 0.3$ , и для этого состава приблизительно при комнатной температуре происходит максимальное тепловыделение. Следовательно, МНЧ  $\text{CoTi}$ -шпинели диаметром 12 nm при  $x = 0.3$  являются наиболее эффективными в качестве источников тепла при гипертермической терапии.

#### 4. Мессбауэровские исследования ферритов $\text{Co}_{1+x}\text{Ti}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$

Примеры экспериментальных спектров исследуемых ферритов  $\text{Co}_{1+x}\text{Ti}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$  ( $x = 0.2, 0.3, 0.4$  и  $0.5$ ), полученные при комнатной температуре, приведены на рис. 5. Точками на рис. 5 показаны экспериментальные данные, а модельные спектры, полученные при использовании программы обработки мессбауэровских спектров [27], представлены сплошными линиями. Полученные спектры были обработаны по одному принципу, а именно представлены в виде суперпозиции вкладов от магнитоупорядоченного и парамагнитного подспектров. Как видно из рис. 5, при комнатной температуре спектр феррита  $\text{Co}_{1+x}\text{Ti}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$  при  $x = 0.2$  состоит из широких линий поглощения, соответствующих зеемановскому расщеплению, при этом в спектре не наблюдаются линии в области нуля скоростей, отвечающие парамагнитному состоянию. При повышении концентрации ионов  $\text{Ti}$  (при  $x = 0.3$  и  $0.4$ ), как видно из рис. 5, в спектрах  $\text{CoTi}$ -феррита появляются линии, расположенные в области нуля скоростей, и их интенсивность возрастает, тогда как интенсивности линий, принадлежащих зеемановскому расщеплению, уменьшаются, а их ширины увеличиваются. При величине замещения ионами  $\text{Ti}$ , равной  $x = 0.5$ , линии спектра, принадлежащие зеемановскому расщеплению, исчезают, и наблюдаются два плохо разрешенных квадрупольных дублета. С использованием программы [27] на основе экспериментальных спектров были рассчитаны параметры сверхтонких взаимодействий (СТВ): эффективные магнитные поля, изомерные химические сдвиги и квадрупольные расщепления (см. таблицу). Величины изомерных сдвигов рассчитаны по отношению к  $\alpha\text{-Fe}$ .

Математическая обработка мессбауэровского спектра МНЧ  $\text{CoTi}$ -шпинели при  $x = 0.2$  показала, что наилучшее совпадение с экспериментальным спектром получается с использованием модели из трех зеемановских секстиплетов и двух парамагнитных дублетов. Один из зеемановских секстиплетов соответствует ионам Fe, занимающим тетраэдрические  $A$ -позиции, а два других



**Рис. 5.** Примеры экспериментальных мессбауэровских спектров исследуемых ферритов  $\text{Co}_{1+x}\text{Ti}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$ , полученные при комнатной температуре.  $x$ : 1 — 0.2, 2 — 0.3, 3 — 0.4, 4 — 0.5.

(произвольно обозначенных как  $B1$  и  $B2$ ) — ионам Fe в октаэдрических  $B$ -положениях. Формирование более одной  $B$ -подрешетки часто наблюдается в ферритах-шпинелях [28,29], и это может быть отнесено к случайным распределениям катионов по  $A$ -подрешетке. Наличие трех различных катионов, а именно железа, кобальта и титана, в исследуемых образцах значительно увеличивает шансы случайного распределения этих катионов, что приводит к возникновению нескольких тетра- или октаэдрических позиций. Величины сверхтонких полей в подрешетке  $A$  ферритов-шпинелей зависят от количества катионов в другой подрешетке ( $B$ -подрешетке). Эти катионы через доминирующее обменное взаимодействие  $A-B$  определяют сверхтонкие поля на ионах Fe, занимающих  $A$ -позиции, имеющих двенадцать ближайших соседей в  $B$ -позициях; следовательно, на них меньше влияет случайное распределение катионов в  $B$ -позициях. Но для  $B$ -положений ближайшими соседями являются только шесть катионов  $A$ -подрешетки, и случайное распределение катионов по этим  $A$ -положениям существенно больше влияет на величину сверхтонких полей на

Параметры сверхтонких взаимодействий, рассчитанные из экспериментальных мессбауэровских спектров: изомерный сдвиг (IS), квадрупольное расщепление (QS), эффективное магнитное поле ( $H_{hf}$ ) и относительные интенсивности линий ( $S$ ) для различных положений ионов Fe в  $Co_{1+x}Ti_xFe_{2-2x}O_4$

$x$	Компонента спектра	IS, mm/s	QS, mm/s	$H_{hf}$ , Т	$S$ , %
0.2	Дублет (СП)	$0.44 \pm 0.01$	$0.57 \pm 0.01$	—	0.6
	» »	$0.27 \pm 0.01$	$0.52 \pm 0.01$	—	2.0
	Секстиплет (A)	$0.40 \pm 0.02$	$-0.02 \pm 0.04$	$37.39 \pm 1.96$	19.4
	Секстиплет (B2)	$0.36 \pm 0.02$	$0.04 \pm 0.02$	$41.91 \pm 0.15$	12.3
	Секстиплет (B1)	$0.33 \pm 0.02$	$0.01 \pm 0.04$	$45.37 \pm 1.96$	65.7
0.3	Дублет (СП)	$0.29 \pm 0.01$	$0.442 \pm 0.01$	—	20.1
	Секстиплет (A)	$0.32 \pm 0.01$	$-0.029 \pm 0.02$	$36.09 \pm 0.28$	28.7
	Секстиплет (B)	$0.33 \pm 0.02$	$0.023 \pm 0.01$	$44.06 \pm 0.64$	51.2
0.4	Дублет (СП)	$0.45 \pm 0.01$	$0.78 \pm 0.01$	—	14.0
	» »	$0.32 \pm 0.01$	$0.52 \pm 0.02$	—	33.9
	Секстиплет	$0.42 \pm 0.04$	$-0.01 \pm 0.09$	$42.52 \pm 1.78$	52.1
0.5	Дублет (СП)	$0.32 \pm 0.01$	$0.52 \pm 0.02$	—	78.8
	» »	$0.44 \pm 0.01$	$0.61 \pm 0.02$	—	21.2

Примечание. СП — суперпарамагнетизм.

катионах в  $B$ -подрешетке. Другими словами, изменение в распределении катионов по  $B$ -позициям только на 1/12 часть влияет на  $A$ -положения, тогда как изменение в распределении катионов в  $A$ -позициях приводит к изменениям в  $B$ -подрешетке на 1/6 [30]. В наблюдаемом спектре (рис. 5) два секстиплета, принадлежащие  $B$ -позициям, возникают из-за различных распределений Ti и Co в  $A$ -подрешетках. Разница в сверхтонких полях ионов железа в  $B1$ - и  $B2$ -позициях составляет  $\sim 3.5$  Т. Заполняемость ионов Fe в позициях  $A$  и  $B$  можно рассчитать исходя из относительных площадей соответствующих секстиплетов мессбауэровского спектра. При расчетах распределения катионов по  $B$ -позиции, площадь линий была взята как сумма площадей, принадлежащих  $B1$ - и  $B2$ -позициям. Из относительных спектральных областей, фиксирующих заполненность ионами Fe, с использованием известных преимуществ заселения позиций катионами были определены распределения катионов по тетраэдрическим  $A$ - и октаэдрическим  $B$ -позициям [31].

Математическая обработка спектров МНЧ  $CoTi$ -ферритов с  $x = 0.2$  показала, что в спектре присутствуют также линии парамагнитных дублетов небольшой интенсивности (см. рис. 5 и таблицу). Повышение концентрации ионов Ti приводит к увеличению интенсивности парамагнитных линий и уменьшению интенсивности линий зеемановского расщепления. В мессбауэровском спектре образца с замещением  $x = 0.5$  со средним размером зерен  $\sim 12$  нм в области нуля скоростей наблюдается только дублет, указывающий на присутствие в образце суперпарамагнитной фазы  $CoTiFe_2O_4$ , т.е. частиц, размер которых меньше критического.

Исходя из мессбауэровских и магнитных данных можно утверждать, что при  $x > 0.2$  наблюдается суперпарамагнитная релаксация. Следовательно, в порошках для частиц с размерами меньше критического энергии термонаведенной флуктуации достаточно, чтобы преодолеть энергию анизотропии, поэтому направление на-

магниченности наночастицы флуктуирует от легкой оси к другой [32]. Сосуществование суперпарамагнитного дублета и зеемановского секстиплета в мессбауэровских спектрах указывает на то, что размеры МНЧ распределены вокруг среднего размера  $\sim 12$  нм, что согласуется с данными электронной микроскопии (рис. 2). Следовательно, частицы, размеры которых меньше критического, проявляют суперпарамагнитные свойства и дают суперпарамагнитный спектр, тогда как частицы с размерами больше критического вносят вклад в спектр в виде зеемановского секстиплета. Широкие линии и секстиплеты с неразрешенными линиями наблюдаются, когда частицы имеют размер, близкий к критическому [33].

На рис. 6 (кривая 1) показан профиль распределения эффективных магнитных полей в наночастицах феррита  $Co_{1+x}Ti_xFe_{2-2x}O_4$

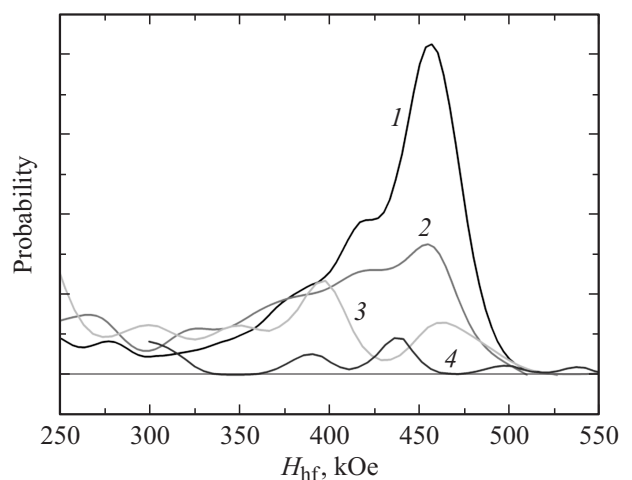


Рис. 6. Кривые распределения эффективных магнитных полей в наночастицах феррита  $Co_{1+x}Ti_xFe_{2-2x}O_4$  диаметром  $\sim 12$  нм.  $x$ : 1 — 0.2, 2 — 0.3, 3 — 0.4, 4 — 0.5.



при  $x = 0.2$ . Профиль распределения сверхтонкого поля является типичным для магнитной фазы, для которой существует распределение по размерам. Из полученных данных следует, что в образце с  $x = 0.2$  величина эффективного магнитного поля составляет  $\sim 36.0$  Т, что существенно меньше значения 49 Т, наблюдаемого для объемных образцов [30,33]. Макроскопические кристаллы  $\text{CoTi}$ -феррита обычно обладают коллинеарной ферри-магнитной структурой с ориентацией намагниченности тетраэдрической подрешетки антипараллельно октаэдрической. Сообщалось, что, когда размер зерен был около критической величины, наноструктурные частицы ферритов проявляли необычные свойства: меньшие сверхтонкие поля и понижение намагниченности за счет неколлинеарности или „скошенности“ магнитных моментов в подрешетках поверхностного слоя [34–36]. Увеличение удельной площади поверхности вследствие уменьшения размера частиц приводит к увеличению доли неколлинеарной магнитной структуры, и магнитные моменты в этом слое не ориентируются параллельно направлению внешнего магнитного поля. Происхождение поверхностных спиновых рассогласований в МНЧ может быть связано с разрушением обменных связей, высокой анизотропией поверхностного слоя или потерей дальнего порядка в поверхностном слое. Эти эффекты особенно сильны в случае ферритов из-за сверхобменных взаимодействий через ионы кислорода в кристаллической решетке. Сверхобменные взаимодействия происходят, когда два магнитных иона разделены немагнитным ионом, например кислородом. В этом случае взаимодействие магнитных ионов опосредовано электроном, общим с немагнитным соседом, и является более сильным, чем прямые обменные взаимодействия. Сверхобменное взаимодействие зависит от угла между связями и длины связей, которые, очевидно, будут отличаться на поверхности из-за обрыва связей. Следовательно, можно утверждать, что скошенное состояние спинов в поверхностном слое может быть одной из причин наблюдаемых в МНЧ  $\text{CoTi}$ -ферритов низких значений эффективных магнитных полей.

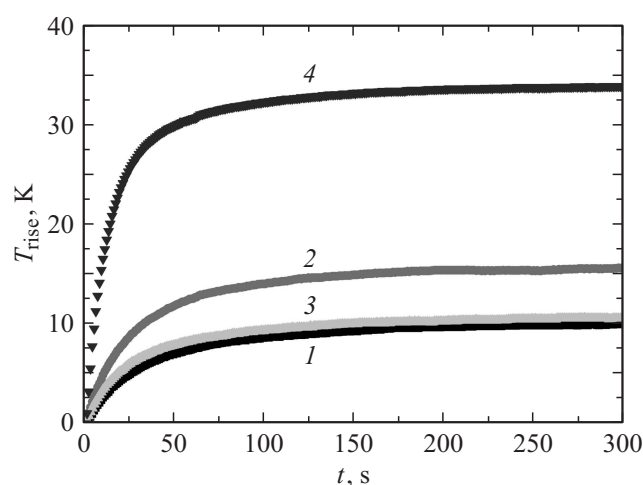
Покрывание наночастиц из  $\text{SiO}_2$ , используемое в настоящей работе, отделяет частицы  $\text{CoTi}$ -феррита друг от друга и способно устранить их взаимное притяжение, вызванное магнитным межчастичным взаимодействием, позволяя создавать немагнитное пространство между частицами. Тем не менее разобшение частиц не является полным, поскольку кроме суперпарамагнитной компоненты, занимающей небольшую часть общей площади в мессбауэровском спектре поглощения, наблюдается спектр магнитоупорядоченных кристаллитов. Это означает, что покрытие из  $\text{SiO}_2$  имеет такие свойства и толщины в конкретном образце, что оно может отделить только часть ансамбля наночастиц  $\text{CoTi}$ -феррита (скорее всего, это частицы меньшего размера в данном распределении). Тем не менее разделение доли частиц меньшего размера является достаточно эффективным, так как некоторые частицы остаются суперпарамагнитными даже при низких температурах вплоть до 10 К.

С другой стороны, магнитные взаимодействия между МНЧ образца даже при наличии покрытия из  $\text{SiO}_2$  достаточно велики, что предотвращает полный коллапс  $H_{\text{hf}}$ , по крайней мере, при температурах до 300 К. Наконец, по-видимому, влияние покрытия из  $\text{SiO}_2$  является более эффективным для разобшения МНЧ, чем простая механическая обработка.

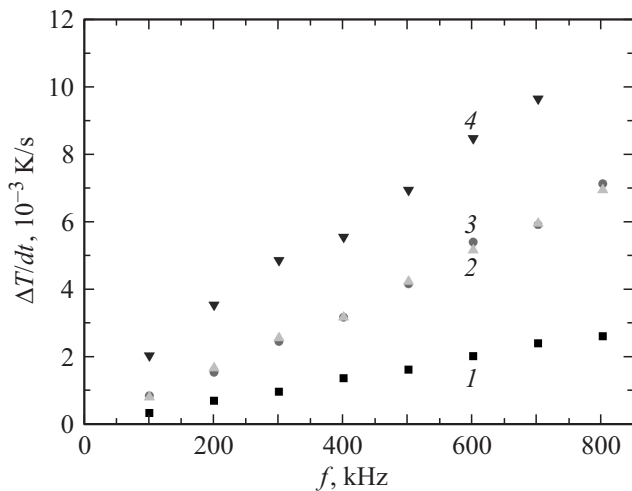
## 5. Эффект гипертермии в наночастицах $\text{Co}_{1+x}\text{Ti}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$

Известно, что механизм нагрева, связанный с магнитной гипертермией, основан как на „гистерезисных“, так и на „релаксационных“ потерях [4]. Теоретические рассмотрения механизмов нагрева проводятся до сих пор. МНЧ выделяют тепло при приложении переменного магнитного поля. Однако наночастицы, как правило, проявляют суперпарамагнитные свойства, и они не обладают гистерезисом. Энергетический барьер зависит от объема частиц, определяется энергией анизотропии частицы и выражается как  $\Delta E_B = KV$ , т.е. как произведение константы анизотропии  $K$  и объема  $V$ . Если объем очень мал, то тепловая энергия больше, чем энергия активации. В результате в малых частицах легко возникают колебания магнитных моментов. Поэтому в суперпарамагнитных наночастицах механизм нагрева на основе релаксационных потерь является доминирующим. Поведение магнитной релаксации можно изучать с помощью измерений магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле.

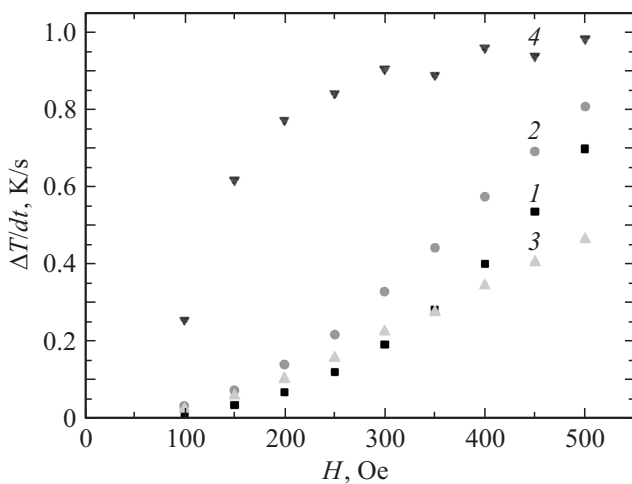
Из рис. 7 видно, что температура наночастиц диаметром 12 нм повышается в зависимости от времени воздействия внешнего переменного магнитного поля напряженностью 300 Ое и частотой 10 кГц. В течение



**Рис. 7.** Зависимости температуры наночастиц феррита  $\text{Co}_{1+x}\text{Ti}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$  диаметром  $\sim 12$  нм от времени воздействия внешним переменным магнитным полем напряженностью 300 Ое и частотой 10 кГц.  $x$ : 1 — 0.2, 2 — 0.3, 3 — 0.4, 4 — 0.5.



**Рис. 8.** Скорость повышения температуры  $\Delta T/dt$  наночастиц феррита  $\text{Co}_{1+x}\text{Ti}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$  диаметром  $\sim 12$  nm в зависимости от частоты внешнего магнитного поля напряженностью 50 Oe.  $x$ : 1 — 0.2, 2 — 0.3, 3 — 0.4, 4 — 0.5.



**Рис. 9.** Скорость повышения температуры  $\Delta T/dt$  наночастиц феррита  $\text{Co}_{1+x}\text{Ti}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$  диаметром  $\sim 12$  nm в зависимости от напряженности внешнего магнитного поля частотой 10 kHz.  $x$ : 1 — 0.2, 2 — 0.3, 3 — 0.4, 4 — 0.5.

первых 50 s наблюдается резкое повышение температуры, и затем за последующие 250 s температура постепенно достигает постоянного значения. Температура образца с  $x = 0.3$  увеличилась примерно на 15 K, в то время как у образцов с  $x = 0.2$  и 0.4 она поднялась только на 10 K. Поведение МНЧ CoTi-шпинели при  $x = 0.5$  существенно отличается от наблюдаемого при других концентрациях Ti, что может быть следствием гистерезисных явлений, происходящих в образце при приложении переменного магнитного поля.

Тепловыделение может быть оценено с использованием удельной скорости поглощения (УСП), рассчитываемой по формуле  $K_A = C(\Delta T/dt)$ . Здесь  $C$  — теплоемкость образца,  $\Delta T/dt$  — начальный градиент повышения

температуры. На основе полученного соотношения скорость повышения температуры  $\Delta T/dt$  была определена для оценки рассеивания тепла и означает мощность, выделяемую единицей объема образца. Этот показатель определяется из рис. 7 путем расчетов повышения температуры в течение первых 300 s. Используя эту величину, значение УСП можно рассчитать точно, если известна удельная теплоемкость образца. Рассчитанные значения  $\Delta T/dt$  находятся в диапазоне от 0.001 до 0.008 K/s в зависимости от частоты и состава при напряженности приложенного поля 50 Oe, как показано на рис. 8. Если частота была зафиксирована на уровне 10 kHz, то рассчитанные значения  $\Delta T/dt$  находятся в диапазоне от 0.05 до 0.9 K/s (рис. 9). Теплоемкость  $C$  CoTi-феррита была принята равной  $0.6503 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$  в соответствии с [37]. Значение коэффициента УСП примерно 100 mW/g считается достаточным для проведения гипертермической терапии [38]. Следовательно, полученные наночастицы ферритов  $\text{Co}_{1+x}\text{Ti}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$  при  $0.2 < x < 0.5$  удовлетворяют требованиям, предъявляемым к источникам тепла при магнитной гипертермии.

## 6. Заключение

Наночастицы Co–Ti-феррита  $\text{Co}_{1+x}\text{Ti}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$  с различными степенями замещения ионами Ti ( $x = 0.2, 0.3, 0.4$  и  $0.5$ ) и средним диаметром частиц 12 nm получены с помощью „мокрого“ химического способа. В мессбауэровских спектрах МНЧ  $\text{Co}_{1+x}\text{Ti}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$  с замещением  $x = 0.2$  наблюдается секстиплет, состоящий из подспектров тетраэдрических и октаэдрических положений ионов железа. При увеличении количества ионов Ti в мессбауэровских спектрах наблюдается наложенный на секстиплет суперпарамагнитный дублет, интенсивность линий которого повышается с ростом количества Ti. Установлено, что значения эффективных магнитных полей в МНЧ  $\text{Co}_{1+x}\text{Ti}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$  ниже, чем в объемных образцах CoTi-феррита. Это можно объяснить „скошенностью“ магнитной структуры в поверхностном слое МНЧ.

Измерения в постоянном магнитном поле показали, что намагниченность, коэрцитивная сила  $H_c$  и намагниченность насыщения  $M_s$  уменьшаются по мере повышения количества Ti. Это означает, что ионы  $\text{Ti}^{4+}$  располагаются в  $B$ -подрешетках и сверхобменные взаимодействия между  $A$ - и  $B$ -положениями ослабевают. На основании результатов измерений мнимой части восприимчивости  $\chi''$  зависимости эффекта нагревания от напряженности и частоты внешнего магнитного поля проанализирован механизм нагрева МНЧ диаметром  $\sim 12$  nm. Результаты мессбауэровских и магнитных измерений показали, что в  $\text{Co}_{1+x}\text{Ti}_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$  при  $x > 0.2$  МНЧ являются суперпарамагнитными. Установлено, что величина скорости повышения температуры  $\Delta T/dt$  варьируется в диапазоне от 0.001 до 0.008 K/s в зависимости от состава образца и частоты приложенного внешнего магнитного поля напряженностью 50 Oe. При частотах

10 kHz величина  $\Delta T/dt$  меняется в диапазоне от 0.05 до 0.9 K/s. Установлено, что при приложении внешнего магнитного поля напряженностью 300 Oe и частотой 10 kHz в МНЧ феррита  $Co_{1+x}Ti_xFe_{2-2x}O_4$  при  $x = 0.3$  наблюдается максимальное повышение температуры (на  $\sim 15$  K); следовательно, эти МНЧ  $Co_{1.3}Ti_{0.3}Fe_{1.4}O_4$  являются наиболее эффективными при использовании в качестве источников тепла при магнитной гипертермии.

## Список литературы

- [1] Fatemeh Zeinali Sehrig, Sima Majidi, Nasrin Nikzamir, Nasim Nikzamir, Mohammad Nikzamir, Abolfazl Akbarzadeh. *Artificial Cells Nanomed. Biotechnol.* (2015). DOI: 10.3109/21691401.2014.998832
- [2] E.A. Pérego, G. Hemery, O. Sandre, D. Ortega, E. Garaio, F. Plazaola, F.J. Teran. *Appl. Phys. Rev.* **2**, 041302 (2015).
- [3] S.-N. Sun, C. Wei, Z.-Z. Zhu, Y.-L. Hou, S.S. Venkatramana, Z.-C. Xu. *Chin. Phys. B* **23**, 3, 037503 (2014).
- [4] A.E. Deatsch, B.A. Evans. *J. Magn. Magn. Mater.* **354**, 163 (2014).
- [5] S. Behrens. *Nanoscale* **3**, 877 (2011).
- [6] A. Mahapatro. *Mater. Sci. Eng. C* **55**, 227 (2015).
- [7] Y. Ichiyanagi, D. Shigeoka, T. Hiroki, T. Mashino, S. Kimura, A. Tomitaka, K. Ueda, Y. Takemura. *Thermochim. Acta* **532**, 123 (2012).
- [8] А.С. Камзин. *ФТТ* **58**, 3, 519 (2016).
- [9] A.S. Teja, P.-Y. Koh. *Prog. Cryst. Growth. Charact. Mater.* **55**, 22 (2009).
- [10] I.S. Poperechny, Yu.L. Raikher, V.I. Stepanov. *Phys. Rev. B* **82**, 174423 (2010).
- [11] Y. Ichiyanagi, S. Moritake, S. Taira, M. Setou. *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, 2877 (2007).
- [12] S. Moritake, S. Taira, T. Hatanaka, M. Setou, Y. Ichiyanagi. *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* **5**, 60 (2007).
- [13] T. Hiroki, S. Taira, H. Katayanagi, Y. Moro, D. Shigeoka, S. Kimura, T. Mashino, Y. Ichiyanagi. *J. Phys.: Conf. Ser.* **200**, 122003 (2010).
- [14] S. Taira, S. Moritake, Y. Kai, T. Hatanaka, Y. Ichiyanagi, M. Setou. *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* **5**, 23 (2007).
- [15] L.Y. Zhang, H.C. Gu, X.M. Wang. *J. Magn. Magn. Mater.* **311**, 228 (2007).
- [16] E.A.S. Sikma, H.M. Joshi, Q. Ma, K.W. MacRenaris, A.L. Eckermann, V.P. Dravid, T.J. Meade. *Chem. Mater.* **23**, 2657 (2011).
- [17] J.M. Vargas, A. Srivastava, A. Yourdkhani, L. Zaldivar, G. Caruntu, L. Spinu. *J. Appl. Phys.* **110**, 064304 (2011).
- [18] M. Veverka, P. Veverka, O. Kaman, A. Lancok, K. Zaveta, E. Pollert, K. Knizek, J. Bohacek, M. Benes, P. Kaspar, E. Duget, S. Vasseur. *Nanotechnology* **18**, 345704 (2007).
- [19] D.H. Kim, D.E. Nickles, D.T. Johnson, C.S. Brazel. *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, 2390 (2008).
- [20] H.M. Joshi, Y.P. Lin, M. Aslam, P.V. Prasad, E.A.S. Sikma, R. Edelman, T. Meade, V.P. Dravid. *J. Phys. Chem. C* **113**, 17761 (2009).
- [21] K. Yosida, M. Tachiki. *Prog. Theor. Phys.* **17**, 331 (1957).
- [22] V.A.M. Brabers. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3113 (1992).
- [23] C.R. Alves, R. Aquino, J. Depeyrot, T.A.P. Cotta, M.H. Sousa, F.A. Tourinho, H.R. Rechenberg, G.F. Goya. *J. Appl. Phys.* **99**, 08M905 (2006).
- [24] M. Verveka, Z. Jirak, O. Kaman, K. Knizek, M. Marysko, E. Pollert, K. Zaveta, A. Lancok, M. Dlouha, S. Vratislav. *Nanotechnology* **22**, 345701 (2011).
- [25] M.A.G. Soler, E.C.D. Lima, S.W. Silva, T.F.O. Melo, A.C.M. Pimenta, J.P. Sinnecker, R.B. Azevedo, V.K. Garg, A.C. Oliveira, M.A. Novak, P.C. Morais. *Langmuir* **23**, 9611 (2007).
- [26] C.L. Dennis, A.J. Jackson, J.A. Borchers, P.J. Hoopes, R. Strawbridge, A.R. Foreman, J. van Lierop, C. Grüttner, R. Ivkov. *Nanotechnology* **20**, 395103 (2009).
- [27] В.Г. Семенов, В.В. Панчук. Программа обработки мессбаэровских спектров MossFit. Частное сообщение.
- [28] V.D. Sudheesh, H. Bhargava, O. Suwalka, N. Lakshmi, V.R. Reddy, K. Venugopalan, A. Gupta. *Hyperfine Interact.* **199**, 403 (2011).
- [29] G.A. Pettit, D.W. Forester. *Phys. Rev. B* **4**, 3912 (1971).
- [30] K. Kriebel, C.C.H. Lo, Y. Melikhov, J.E. Snyder. *J. Appl. Phys.* **99**, 08M912 (2006).
- [31] R.K. Sharma, V. Sebastian, N. Lakshmi, K. Venugopalan, V.R. Reddy, A. Gupta. *Phys. Rev. B* **75**, 144419 (2007).
- [32] S. Mørup, J.A. Dumesic, H. Topsøe. In: *Applications of Mössbauer Spectroscopy* / Ed. R.L. Cohen. Academic, N.Y. (1980). V. II. P. 1.
- [33] K. Haneda, A.H. Morrish. *J. Appl. Phys.* **63**, 4258 (1988).
- [34] A.H. Morrish, K. Haneda, P.J. Schurer. *J. Phys. (Paris), Colloq.* **37**, C6 (1976).
- [35] K. Haneda. *Can. J. Phys.* **65**, 12 (1987).
- [36] D. Lin, A.C. Nunes, C.F. Majkrzak, A.E. Berkowitz. *J. Magn. Magn. Mater.* **145**, 4078 (2001).
- [37] J. Leitner, P. Chuchivalec, D. Sedmidubsky, A. Strejc, P. Abrman. *Thermochim. Acta* **395**, 27 (2003).
- [38] Q.A. Pankhurst, J. Connolly, S.K. Jones, J. Dobson. *J. Phys. D:* **36**, 167 (2003).