

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 669.1'24'25'784:539.143.43

СИНТЕЗ, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И РЕЛАКСИВНОСТЬ НАНОКОМПОЗИТОВ CoFe@C И NiFe@C

© 2019 г. И. В. Бызов^{a, b}, А. А. Мызык^a, А. С. Конев^{a, c}, С. И. Новиков^a, А. Е. Ермаков^{a, b, c},
М. А. Уймин^{a, b, c, *}, А. С. Минин^{a, b, c}, В. С. Гавико^a

^aИнститут физики металлов УрО РАН, 620108 Россия, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18

^bИнститут экологии и генетики микроорганизмов ПФИЦ УрО РАН, 614081 Россия, Пермь, ул. Голева, д. 13

^cУральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
620002 Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19

*e-mail: uimin@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 06.08.2018 г.

После доработки 21.08.2018 г.

Принята к публикации 18.09.2018 г.

Методом газофазного синтеза получены наноконпозиты со структурой ядро–оболочка CoFe@C и NiFe@C. Ядро частиц CoFe@C представлено ОЦК–фазой, ядро частиц NiFe@C – ГЦК–фазой. Обработка наноконпозитов соляной кислотой показала, что эти наноконпозиты обладают повышенной химической стабильностью по сравнению с композитами Fe@C. Максимальная удельная намагниченность наноконпозитов в поле 27 кЭ при комнатной температуре составляет 125 и 58 Гс см³/г для CoFe@C и NiFe@C соответственно. Исследованы процессы продольной и поперечной релаксации ядерных спинов протонов водных суспензий наноконпозитов в разных магнитных полях – 0,5, 1 и 2 кЭ. Композиты NiFe@C и CoFe@C характеризуется высокими значениями поперечной релаксивности и могут быть использованы как магнитные метки для обнаружения малых концентраций биообъектов методом ЯМР–релаксометрии.

Ключевые слова: наноконпозит, магнитные свойства, релаксивность

DOI: 10.1134/S0015323019030033

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные наночастицы могут быть использованы в качестве контрастного вещества, улучшающего качество изображения при МРТ исследованиях [1]. Это обусловлено значительным изменением времен релаксации T_1 - и T_2 протонов, находящихся вблизи таких частиц. При накоплении частиц в анализируемой части организма, например, в опухоли, контраст этих тканей на фоне окружающих тканей, не содержащих частиц, усиливается. Изменение времени релаксации протонов жидкости вблизи частиц также может быть использовано для обнаружения и количественной детекции определенных биомолекул, вирусов, клеток и т.п. в биологических жидкостях. Для этого подбирают соответствующий вектор – другое вещество, которое позволяет связать искомые биообъекты с магнитными частицами и закрепить всю конструкцию на заранее подготовленной подложке. После этого задача сводится к определению количества этих магнитных меток. Количество магнитных частиц может быть определено с помощью релаксометра – прибора, измеряющего время релаксации протонов в жидкости, окружающей частицы. При наличии калиб-

ровочной кривой (зависимость обратного времени релаксации от концентрации) из времени релаксации можно определить концентрацию частиц в суспензии, причем чувствительность метода вполне сопоставима с чувствительностью СКВИД–магнитометра, составляя единицы нанограммов железа или оксида железа в миллилитре жидкости. Одним из важнейших параметров, определяющих чувствительность данной методики, а также эффективность действия магнитных частиц как контрастного вещества в МРТ, является релаксивность r_1 или r_2 – скорость изменения обратного времени релаксации $1/T_1$ или $1/T_2$ с изменением концентрации магнитных частиц. Для наиболее распространенных магнитных наночастиц оксида железа, используемых в качестве контрастных агентов, эта величина составляет 50–150 мМ(Fe)⁻¹ с⁻¹. Вариации этой величины у разных исследователей обусловлены, отчасти, разными условиями измерения (величиной магнитного поля релаксометра). Вместо оксида железа в качестве магнитных наночастиц могут быть использованы частицы ферромагнитных металлов, таких как Fe, Ni или Co, покрытые углеродом. Углеродная оболочка защищает металл от окисления и может

быть использована также для “пришивки” к поверхности частиц специальных функциональных групп для последующего связывания с искомыми биомолекулами. Кроме того, в качестве ядра также можно использовать сплавы этих металлов при условии сохранения достаточно высокой намагниченности. В работе [1] было установлено, что релаксивность частиц CoFe@C в поле 15 кЭ составила $644 \text{ мМ Fe}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Надо отметить сложность примененного авторами метода получения наночастиц [1], в котором частицы металла синтезируются и покрываются углеродной оболочкой в матрице SiO_2 , а затем вытравливаются плавиковой кислотой HF . Производительность этого метода синтеза также невысока. Металл-углеродные частицы можно синтезировать в заметно большем масштабе (до 0.5 г/ч) с помощью газофазного синтеза [2]. В работе [3] была измерена релаксивность r_2 магнитных частиц Ni@C , Fe@C и Co@C в разных полях. Наилучшие характеристики – большая величина r_2 и стабильность водной суспензии оказались у наночастиц Fe@C . Однако эти наночастицы не обладают достаточно высокой химической стабильностью – при длительном хранении на воздухе наблюдается снижение намагниченности, что, вероятно, обусловлено окислением ядра фракции частиц с несовершенным покрытием. Предварительные эксперименты показали, что химическая стабильность металл-углеродных нанокompозитов, ядро которых представлено сплавом Fe-Co или Fe-Ni может быть выше, чем стабильность композита Fe@C . Кроме того, намагниченность металл-углеродных нанокompозитов CoFe@C может быть больше, чем намагниченность композитов Fe@C .

Целью настоящей работы было получение композитов CoFe@C и NiFe@C , обладающих повышенной химической стабильностью, их структурная аттестация, измерение магнитных свойств и релаксационных характеристик r_1 и r_2 . Проведение измерений в разных магнитных полях было сделано для выбора наиболее эффективной схемы измерения времени релаксации для каждого композита в плане их дальнейшего использования в качестве магнитных меток.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Нанокompозиты NiFe@C и CoFe@C были получены методом газофазного синтеза, описанным в работе [2]. Коротко, метод состоит в испарении левитирующей в высокочастотном электромагнитном поле металлической затравки, обдуваемой аргоном с небольшим количеством бутана. Пиролиз бутана на частицах металла приводит к образованию углеродного покрытия. Конденсация частиц и их охлаждение происходят непосредственно в газовой среде. Поток газа уносит частицы из зоны конденсации, и после

охлаждения они отсекаются тканевым фильтром. В качестве исходного материала для синтеза металлического ядра в данном случае использовали порошок, состоящий из смеси 1 : 1 по массе порошков никеля и железа или кобальта и железа. Смеси порошков спекались при температуре 1050°C 3 ч в вакууме, затем измельчались до фракции $0.40\text{--}0.63 \text{ мм}$. Подачу порошка в зону плавки и испарения производили с помощью порошкового питателя со скоростью, обеспечивающей постоянство температуры капли.

Структура нанокompозитов исследована с помощью рентгеновского дифрактометра высокого разрешения “Empyrean” (производство PANalytical) в медном фильтрованном излучении методом сканирования шагом 0.013° . Первичная обработка и расчет параметров проведены с помощью программного комплекса HighScore Plus 4.1. Массовую долю углерода определяли из термогравиметрических данных, полученных с помощью дериватографа Q-1500D. Удельная поверхность определена методом BET с помощью сорбтиметра СОРБИ-М. Магнитные свойства измерены с помощью вибромагнитометра в полях до 27 кЭ.

Для получения стабильных водных суспензий порошки металл-углеродных композитов помещали в водную среду, содержащую достаточное количество DSPE-PEG-2000, играющего роль ПАВ. Размер агрегатов частиц в воде измеряли методом DLS с помощью прибора Zetasaizer NanoZS, Malvern.

Измерения релаксационных характеристик суспензий проводили с помощью релаксометра, разработанного в ИФМ УрО РАН. Величина постоянного магнитного поля для измерения релаксационных кривых составляла 0.5, 1 и 2 кЭ, а измерения проводились на частоте около 2, 4 и 8 МГц соответственно. В качестве измерительной ячейки был использован стандартный стаканчик от планшета для иммуно-ферментного анализа, объем жидкости составлял 40–100 мкл. Из концентрационных зависимостей времени релаксации T_1 и T_2 были определены величины релаксивности r_1 и r_2 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеноструктурные исследования показали, что все рефлексы для порошка NiFe@C могут быть отнесены к ГЦК-фазе, для CoFe@C – к ОЦК-фазе (рис. 1), что соответствует фазовому равновесию для системы Ni-Fe в высокотемпературной области (больше 400°C) и равновесию в системе Co-Fe при температуре меньше 1000°C . Размер ОКР этих фаз составил 3 нм для одного и другого порошка. Каких-либо явных признаков углерод-содержащих фаз обнаружено не было. Линии (110) ОЦК-фазы для порошка CoFe@C и

(111) для порошка NiFe@C являются достаточно широкими из-за малого размера частиц и могут содержать также линии карбидов, таких, например, как Fe₃C для порошка NiFe@C, однако надежно установить наличие или отсутствие карбидных фаз не представляется возможным. Параметр элементарной ячейки ГЦК-фазы порошка NiFe@C составил 0.3563 нм. В литературе для сплава NiFe состава 50 : 50 приводятся близкие величины постоянной решетки ГЦК-фазы в диапазоне от 0.3557 до 0.3615 нм. Параметр элементарной ячейки ОЦК-фазы порошка CoFe@C составил 0.2857 нм. Это также близко к литературным данным для сплава CoFe состава 50 : 50 (от 0.2855 до 0.2857).

Термогравиметрические измерения показали, что весовая доля углерода в исследуемых композитах составила 25–30%. При расчете принимали, что весь углерод в процессе нагревания в атмосфере воздуха окисляется и улетает в виде газа CO₂, а металлы, входящие в состав сплавов, окисляются до NiO, Fe₂O₃ и Co₂O₃. Разумеется, это является упрощением, так как при окислении сплавов могут образовываться смешанные оксиды, но это предположение не приводит к погрешности в расчетах доли углерода более 5–7%. Удельная поверхность порошка NiFe@C составила 156 м²/г, что дает оценку размера частиц около 7 нм, удельная поверхность порошка CoFe@C – 137 м²/г, что приводит к размеру частиц около 9 нм. Для расчета размера частиц из удельной поверхности плотности композита принята равной 5 г/см³. Эта величина плотности получена, исходя из массового соотношения 75/25 между металлом с плотностью, взятой приблизительно равной 8.4 г/см³ и углеродным покрытием с плотностью 2.2 г/см³.

Уровень химической стабильности порошков CoFe@C и NiFe@C, определяемый количеством не травящихся в HCl частиц, составил 98–99%, в то время как для композитов Fe@C эта величина по нашим ранее полученным данным обычно не превышала 95%. Это свидетельствует о более стойком и непроницаемом для кислоты углеродном покрытии этих частиц по сравнению с композитами Fe@C. Причина повышения сплошности углеродной оболочки, вероятно, связана с особенностями каталитического пиролиза бутана при участии никеля и кобальта по сравнению с пиролизом на частицах железа.

Для исследования магнитных свойств нанокompозитов порошков NiFe@C и CoFe@C измерялись петли гистерезиса, которые представлены на рис. 2.

Намагниченность насыщения, в качестве которой в первом приближении можно взять намагниченность в поле 27 кЭ, для наночастиц CoFe@C существенно выше (125 Гс см³/г), чем для наноча-

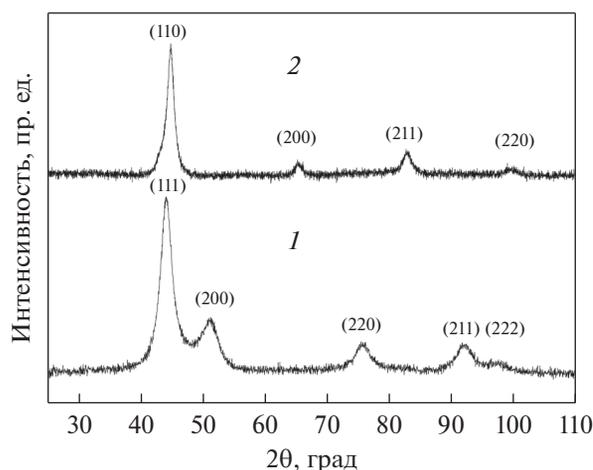


Рис. 1. Дифрактограммы порошков NiFe@C (1) и CoFe@C (2). Индексы линий относятся к ГЦК-фазе (1) и ОЦК-фазе (2).

стиц NiFe@C (58 Гс см³/г). С учетом немагнитной углеродной оболочки намагниченность металлического ядра составляет 179 и 83 Гс см³/г соответственно. Для бинарных сплавов по приведенным в работе [4] экспериментальным данным для $T = 300$ К средний магнитный момент на атом металла для Co₅₀Fe₅₀ составляет 2.39 μ_B, а для Ni₅₀Fe₅₀ – 1.52 μ_B, что соответствует намагниченности 233 и 146 Гс см³/г, т.е. значительно больше, чем полученные нами значения удельной намагниченности с учетом оболочки. Надо отметить, что пониженные значения намагниченности насыщения композитов Fe@C, Co@C и Ni@C ранее наблюдали в работе [5]. Причиной снижения намагниченности может быть переход частиц в суперпарамагнитное состояние при уменьшении размера. Мы рассчитали 3 варианта кривых намагничивания для порошков NiFe@C (см. рис. 2). В первом варианте размер ядра был выбран равным 5.5 нм, толщина оболочки – 1 нм, что давало общий размер 7.5 нм (близко к оценкам из удельной поверхности) и соотношение металл/углерод равным 70/30. Средний магнитный момент на атом металла был взят равным 0.87 μ_B, т. к. только в этом случае наблюдалось удовлетворительное соответствие расчета и эксперимента (кривые 1 и 1-1 на рис. 2). Если же использовать средний магнитный момент сплава NiFe 1.5 μ_B из работы [4], оказывается, что расчетная кривая намагничивания абсолютно не соответствует эксперименту ни при размере ядра 5.5 нм, ни при размере ядра, взятом в соответствии с рентгеновскими данными равным 3 нм (кривые 1-2 и 1-3 на рис. 2). Точно так же для порошка CoFe@C для удовлетворительного описания экспериментальной кривой намагничивания с помощью функции Ланжевена (кривая 2-1 на рис. 2) необходимо использовать величину

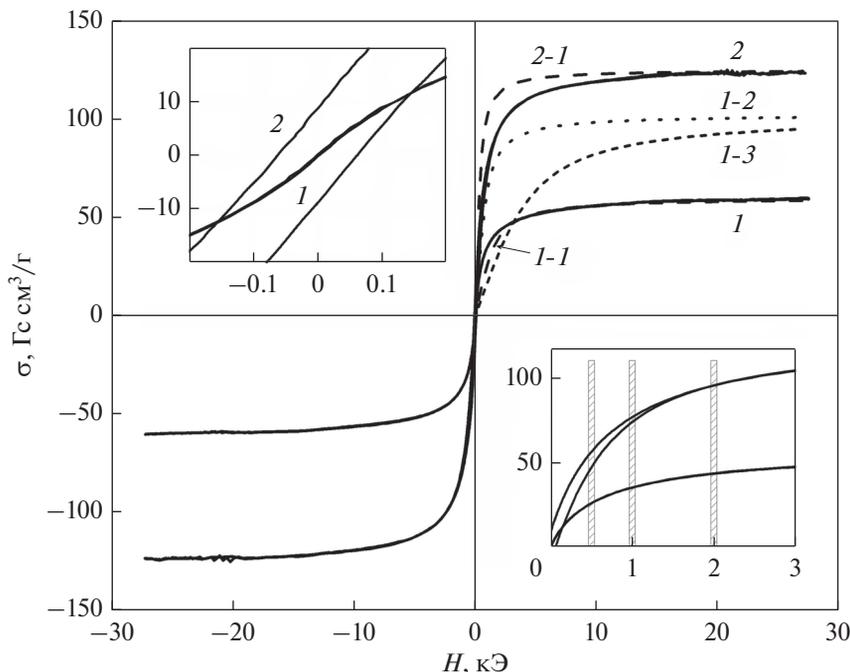


Рис. 2. Экспериментальные кривые перемагничивания: NiFe@C (1) и CoFe@C (2). Кривые намагничивания, рассчитанные по формуле Ланжевена, для разных модельных структур: 1-1 – для размера ядра NiFe 5.5 нм и среднего момента на атом $0.87 \mu_B$, 1-2 – для размера 5.5 нм и момента $1.5 \mu_B$, 1-3 – для размера 3 нм и момента $1.5 \mu_B$. Для CoFe@C кривая намагничивания 2-1 рассчитана для размера ядра 6.6 нм и среднего момента на атом $1.82 \mu_B$. На вставке в верхнем левом углу показаны петли гистерезиса порошков NiFe@C (1) и CoFe@C (2) в малых полях. На вставке в правом нижнем углу приведены части петель гистерезиса в диапазоне полей, использованных при измерении времени релаксации (заштрихованные прямоугольники).

среднего момента $1.82 \mu_B$, а не $2.39 \mu_B$ как в массивном состоянии [4]. Размер ядра 6.6 нм был взят исходя из данных по удельной поверхности с учетом толщины углеродной оболочки, которая требуется для выполнения соотношения массы металла и углерода 70/30. Отметим довольно значительное отклонение расчетной кривой от экспериментальной в полях до 10 кЭ. Подобное явление в работе [6] связывали с проявлением анизотропии наночастиц кобальта.

Таким образом, кривые намагничивания могут быть описаны с помощью функций Ланжевена, но только в предположении, что магнитный момент ядра понижен по сравнению с массивным состоянием. Надо отметить, что при данных условиях вид кривых намагничивания композитов практически одинаков и для суперпарамагнитного состояния и для ферромагнитного состояния, а отличия могли бы проявиться при измерении кривых намагничивания при повышенных температурах, но эти эксперименты выходят за рамки настоящей работы. Максимальная удельная намагниченность композита CoFe@C ($125 \text{ Гс см}^3/\text{г}$) существенно меньше, чем намагниченность композита CoFe@C ($200 \text{ Гс см}^3/\text{г}$), синтезированного другим методом [1]. Мы полагаем, что это снижение обусловлено растворением углерода в металлическом ядре при

газофазном методе синтеза и понижением вследствие этого магнитного момента атомов металла. Кроме того, газофазные композиты CoFe@C содержат большее количество углерода, формирующего оболочку частиц.

Важное отличие магнитных свойств нанокompозитов порошков NiFe@C и CoFe@C состоит в том, что для порошка NiFe@C коэрцитивная сила близка к нулю (меньше 2 Э), в то время как для CoFe@C эта величина составляет около 60 Э, что приводит к ненулевой остаточной намагниченности частиц порошка CoFe@C (0.06 намагниченности насыщения) (см. вставку на рис. 2). Это также свидетельствует о том, что суперпарамагнитная модель не подходит для описания кривых намагничивания данных частиц, несмотря на их малый размер. Возможно, углеродная оболочка приводит к повышенной эффективной анизотропии металлического ядра и его магнитный момент остается заблокированным при комнатной температуре.

По данным DLS (рис. 3), средний размер агрегатов наночастиц CoFe@C, стабилизированных DSPE-PEG в водной среде составил $123 \pm 2 \text{ нм}$, с индексом полидисперсности 0.175. Для суспензий наночастиц NiFe@C средний размер агрегатов составил $113 \pm 2 \text{ нм}$ с индексом полидисперсности

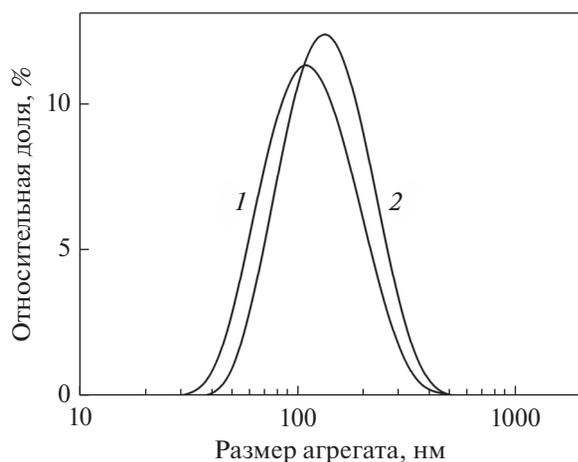


Рис. 3. Распределение агрегатов частиц NiFe@C (1) и CoFe@C (2) по размеру. Водная среда, стабилизация с помощью DSPE-PEG.

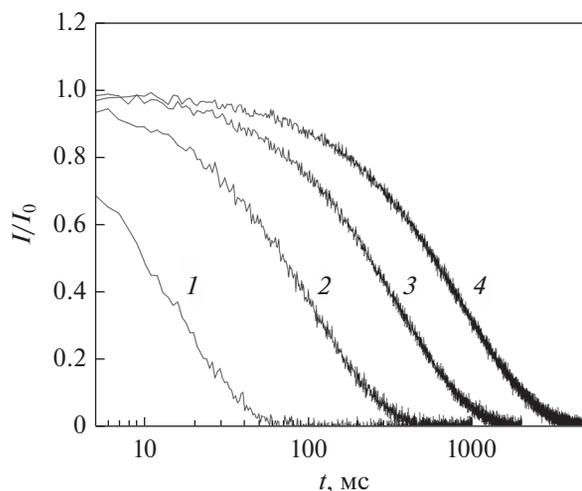


Рис. 4. Релаксационные кривые суспензий CoFe@C с разной концентрацией. 1 – 12.3, 2 – 1.54, 3 – 0.38 и 4 – 0.096 мг/л. Частота 8 МГц, поле 2 кЭ.

0.261. Эти размеры агрегатов типичны для таких композитов [5]. Следует отметить сравнительно узкое распределение агрегатов по размеру, что важно для трактовки релаксометрических данных.

ИЗМЕРЕНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

Измерения релаксационных характеристик (продольного и поперечного времени релаксации) суспензий NiFe@C и CoFe@C с различной концентрацией были проведены на 3 частотах с использованием полей 0.5, 1 и 2 кЭ. Для примера на рис. 4 приведены релаксационные кривые суспензий CoFe@C с разной концентрацией на частоте 8 МГц (магнитное поле 2 кЭ).

После обработки таких кривых (разложение на экспоненты) были определены характерные времена релаксации для каждой концентрации композитов *C* в суспензии всех трех частот – 2, 4 и 8 МГц. Результаты приведены на рис. 5. Отметим, что концентрации на рис. 5 приведены в мкг/мл, но для сравнения с литературными данными на рис. 6 использованы также более распространенные в таких представлениях единицы концентрации – миллимоли на литр (обозначается как мМ). Для сплавов CoFe и NiFe среднюю массу моля принимали равной 57 г, а соотношение металл/углерод составляло 75/25. Исходя из этих величин, концентрация 0.1 мМ соответствует 8 мг/л и того и другого порошка в суспензии.

Надо отметить, что концентрационные зависимости $1/T_2(C)$ для композитов CoFe@C (рис. 6) имеют нелинейный характер при частоте 4 МГц и нелинейность возрастает при частоте 8 МГц. У композитов NiFe@C кривая $1/T_2(C)$ имеет линейный характер во всех полях. Это, скорее всего, объясняется наличием у наночастиц с ядром

CoFe коэрцитивной силы и остаточной намагниченности, что приводит к росту размеров агрегатов частиц прямо в процессе измерения в результате действия магнитного поля релаксометра. Такое явление наблюдали в работе [5] для композитов Co@C. Увеличение размеров агрегатов при высоких концентрациях приводит к отклонению от линейного характера зависимости $1/T_2(C)$ и снижению релаксивности [7].

На основании концентрационных зависимостей (рис. 6) были определены величины релаксивности r_1 - и r_2 наночастиц NiFe@C и CoFe@C, стабилизированных DSPE-PEG-2000, на частотах 2, 4 и 8 МГц (рис. 7).

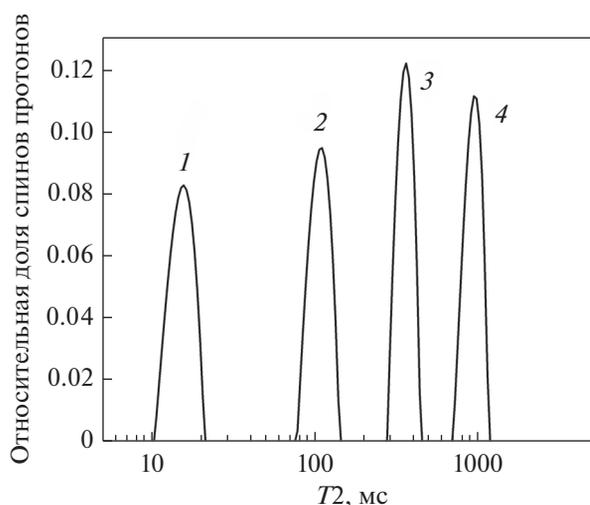


Рис. 5. Результат разложения релаксационных кривых суспензий CoFe@C (рис. 4) для определения времени T_2 . 1 – 10, 2 – 1.25, 3 – 0.31 и 4 – 0.078 мкг/мл.

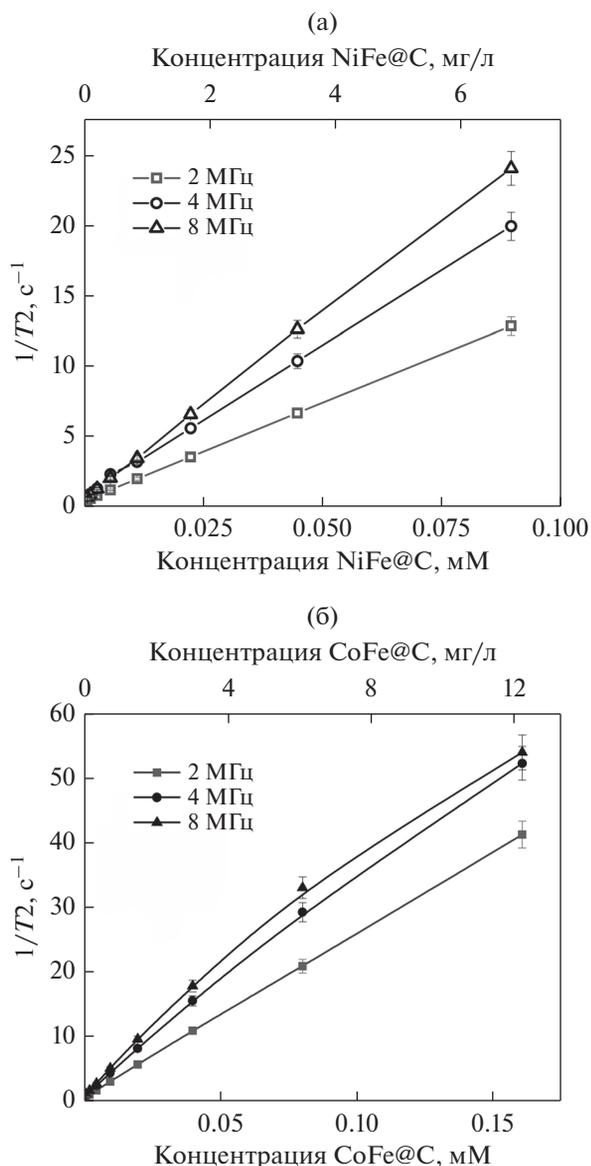


Рис. 6. Зависимости обратного времени релаксации $1/T_2$ суспензий $NiFe@C$ (а) и $CoFe@C$ (б) от концентрации $3d$ элемента, измеренные при разных частотах.

Как видно из рис. 7, релаксивность r_1 - и r_2 композитов $NiFe@C$ заметно ниже релаксивности композитов $FeCo@C$, что связано со значительно меньшей величиной намагниченности в поле релаксометра (рис. 2, вставка в правом нижнем углу). Тем не менее эти композиты вполне могут быть использованы как контрастные агенты в системах для магнитной детекции биомолекул, поскольку их релаксивность r_2 сопоставима и даже больше (на частотах более 4 МГц), чем релаксивность широко распространенных частиц оксидов железа (например, для контрастного агента Feridex на основе оксида железа величина r_2 составляет $104 \text{ mM}^{-1} \text{ c}^{-1}$ [1]).

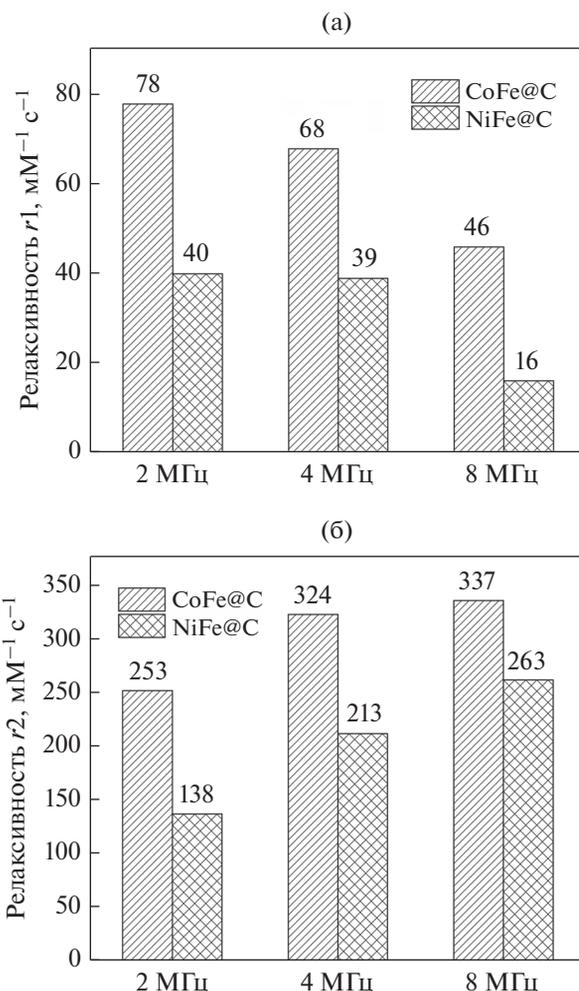


Рис. 7. Релаксивность r_1 (а) и r_2 (б) наночастиц $FeNi@C$ и $FeCo@C$, стабилизированных DSPE-PEG-2000, измеренная при частотах 2, 4 и 8 МГц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод газофазного синтеза позволяет получать металл-углеродные нанокompозиты со структурой ядро-оболочка, где в состав ядра входят два разных металла, образующих сплав требуемого состава. Синтезированные наночастицы $FeCo@C$ и $NiFe@C$ характеризуются повышенной химической стабильностью, имеют высокую релаксивность и могут быть использованы в диагностических методах, основанных на ЯМР-релаксометрии. Наибольшей релаксивностью обладают нанокompозиты $FeCo@C$. Однако более высокая коэрцитивная сила наночастиц этих частиц повышает их склонность к агрегированию в результате диполь-дипольного взаимодействия. Для использования в ЯМР-релаксометрии необходима функционализация поверхности этих частиц другими веществами, которые обеспечили бы более высокую стабильность таких суспензий. Другим вариантом может быть проведение измерений на частотах

порядка 2–4 МГц, т.е. в относительно небольших магнитных полях порядка 0.5–1 кЭ, где не наблюдается нелинейных эффектов на концентрационных кривых. Еще одним вариантом решения проблемы ухудшения агрегативной устойчивости является использование схемы измерений, в которой частицы закрепляются на пористой мембране, что принципиально исключает процесс агрегирования в магнитном поле.

Рентгеноструктурные исследования проведены на базе ОЭМ ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН.

Работа выполнена в рамках проекта РНФ № 17-15-01116.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Seo W.S., Lee, J.H., Sun X. Suzuki Y., Mann D., Liu Z., Terashima M., Yang P.C., McConnell M.V., Nishimura D.G., Dai H.* FeCo/graphitic-shell nanocrystals as advanced magnetic-resonance-imaging and near-infrared agents // *Nat. Mater.* 2006. V. 5. № 12. P. 971–976.
2. *Mikhalev K.N., Germov A.Y., Uimin M.A., Yermakov A.Ye., Konev A.S., Novikov S.I. Gaviko V.S., Ponosov Yu.S.* Magnetic state and phase composition of carbon-encapsulated Co@C nanoparticles according to ^{59}Co , ^{13}C NMR data and Raman spectroscopy // *Mater. Res. Express.* 2018. V. 5. P. 055033.
3. *Новиков С.И., Конеv А.С., Уймин М.А., Ермаков А.Е., Привалова Д.В. Майков В.В.* Магнитные свойства нанокмпозитов Ni@C // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований.* 2017. V. 12(2). P. 247–251.
4. *Reck R.A., Fry D.L.* Orbital and spin magnetization in Fe–Co, Fe–Ni, and Ni–Co // *Phys. Rev.* 1969. V. 184. № 2. P. 492–495.
5. *Бызов И.В., Мысик А.А., Минин А.С., Уймин М.А., Ермаков А.Е., Конеv А.С. Новиков С.И.* Магнитные нанопрошки Fe@C, Co@C, Ni@C и Fe₃O₄ как материалы для биосенсорики с использованием ядерной магнитной релаксометрии // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований.* 2018. V. 1. P. 41–45.
6. *Respaud M.* Magnetization process of noninteracting ferromagnetic cobalt nanoparticles in the superparamagnetic regime: Deviation from Langevin law // *J. Appl. Phys.* 1999. V. 86. № 1. P. 556–561.
7. *Koh I., Josephson L.* Magnetic nanoparticle sensors // *Sensors.* 2009. 9. P. 8130–8145.