____ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ ____ Свойства

УДК 537.622

ЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ МАГНИТНОЙ ГИПЕРТЕРМИИ, ОСНОВАННЫЙ НА ЯВЛЕНИИ ФЕРРОМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

© 2023 г. С. В. Столяр^{*a, b, **}, О. А. Ли^{*a, b*}, Е. Д. Николаева^{*a*}, А. М. Воротынов^{*c*}, Д. А. Великанов^{*c*}, Ю. В. Князев^{*c*}, О. А. Баюков^{*c*}, Р. С. Исхаков^{*c*}, В. Ф. Пьянков^{*a*}, М. Н. Волочаев^{*c*}

^аФИЦ КНЦ СО РАН, ул. Академгородок, 50, Красноярск, 660036 Россия

^bФГАОУ ВО "Сибирский федеральный университет", просп. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия ^cИФ СО РАН, ул. Академгородок, 50, строение № 38, Красноярск, 660036 Россия

> **e-mail: stol@iph.krasn.ru* Поступила в редакцию 05.10.2022 г. После доработки 11.11.2022 г. Принята к публикации 25.11.2022 г.

Методом химического осаждения получены наночастицы никелевого и кобальтового ферритов, определены размеры частиц, которые составили 63 ± 22 и 26 ± 4 нм соответственно. Измерены статические петли гистерезиса и мессбауэровские спектры. Показано, что порошки кобальтового феррита являются более магнитожесткими по сравнению с порошками никелевого феррита. Изучены кривые ферромагнитного резонанса (ФМР). Обнаружено, что для кобальтового феррита резонансное поглощение ФМР наблюдается при комнатной температуре и выше. Измерены зависимости нагрева наночастиц от времени в режиме ФМР. Максимальная величина нагрева частиц феррита никеля и феррита кобальта составила 8 К и 11 К соответственно. На примере порошка кобальтового феррита по-казана возможность эффективного нагрева в режиме ФМР в собственном поле частиц без использования источника постоянного магнитного поля. Наблюдаемый эффект может найти применение в магнитной гипертермии.

Ключевые слова: ферромагнитный резонанс, феррит кобальта, феррит никеля, магнитная гипертермия **DOI:** 10.31857/S0015323022601490, **EDN:** KWGISB

введение

Гипертермия считается одним из вспомогательных способов лечения при онкологических заболеваниях за счет общего или локального повышения температуры до 41—46°С. Этот эффект связан с тем, что сами опухолевые клетки более чувствительны к резким повышениям температуры, чем здоровые клетки, а также с особенностями микростроения опухолей — кислой средой и гипоксией. *In vivo* гипертермия увеличивает кровоток и оксигенацию внутри опухолей, способствует доставке лекарств и препаратов, усиливая действие химио- и радиотерапии [1].

Для магнитной гипертермии, основанной на тепловыделении при перемагничивании магнитного материала, используются магнитные наночастицы, состоящие из металлов или оксидов железа и магнитных ферритов, легированных Mn, Со, Ni или Zn. Преимущество использования ферромагнитных (ферримагнитных) наночастиц заключается в невысокой стоимости их получения, их химической стабильности, биосовместимости, возможности модификации поверхности.

Для практических терапевтических применений с минимальными побочными эффектами очень важно получить оптимальную эффективность нагрева для достижения желаемой температуры гипертермии 41-46°С, при температуре выше 50°С наступает термоабляция [2]. Для защиты здоровых тканей от перегрева необходимо ограничить прикладываемое поле как по амплитуде, так и по частоте – предельные допустимые значения (предел Брезовича) при воздействии на все тело: $f \cdot H = 4.85 \times 10^8 \,\text{A} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ [3]. При локальном воздействии этот предел может быть превышен, в частности, при магнитно-резонансной томографии используют характерные значения $f \cdot H \sim$ $\sim 10^{11} \, \mathrm{A} \cdot \mathrm{m}^{-1} \cdot \mathrm{c}^{-1}$ [4]. Для магнитной гипертермии используют частоты $f \sim 100$ кГц и магнитные поля $H \sim 100 \ \Im \ (1 \ \Im = 80 \ \text{A/m}) \ [5].$

В настоящее время исследования магнитных наночастиц для гипертермии, основанной на процессах перемагничивания, сосредоточены на определении оптимальной дозы введения наночастиц и параметров перемагничивания [6].

Нагрев магнитных наночастиц можно осуществлять, используя явление ферромагнитного



Рис. 1. Электронная дифракционная картина (а) и микрофотография (б) частиц никелевого феррита после отжига, (в) распределение частиц по размерам.

резонанса (ФМР), обусловленное резонансным поглощением энергии сверхвысокочастотного электромагнитного поля (СВЧ) при совпадении частоты СВЧ и частоты прецессии вектора намагниченности M вокруг направления приложенного внешнего магнитного поля H. В данном случае удельная мощность, поглощаемая ферромагнетиком, определяется выражением $P = \omega \chi H^2$, где ω – частота СВЧ, χ – мнимая составляющая восприимчивости в условиях резонанса, H – амплитуда магнитной составляющей СВЧ-поля [7]. Идею использования методики ФМР в приложениях магнитной гипертермии высказывали в работах [4, 8, 9].

Предлагаемая работа посвящена исследованию возможности нагрева наночастиц ферритов, полученных методом химического осаждения. Цель работы — изучить особенности нагрева наночастиц на примере магнитомягких порошков (феррит никеля) и магнитожестких порошков (феррит кобальта) в режиме ФМР. Для аттестации изготовленных ферритов использованы как структурные методы (электронная микроскопия), так и магнитные (измерения статических кривых перемагничивания, мессбауэровская спектроскопия) методы исследования.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Магнитные наночастицы, легированные никелем и кобальтом, получены методом химического соосаждения: 0.2 моль $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ или $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ и 0.4 моль $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ растворяли в 100 мл dH₂O, затем добавили по каплям NH_4OH до pH 11 и нагревали при постоянном перемешивании до 80°C в течение 30 мин. Затем полученный осадок промывали, собирали и отжигали при 700°С в течение 5 ч. Полученный материал растирали в ступке.

Микрофотографии были получены на просвечивающем электронном микроскопе Hitachi HT7700. Измерения магнитных свойств были проведены на вибрационном магнетометре.

Спектры ферромагнитного резонанса (ФМР) регистрировали на частоте 8.9 ГГц на спектрометре SE/X-2544 Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Мессбауэровские спектры исследуемых образцов получены на спектрометре MC-1104Eм в геометрии пропускания с радиоактивным источником Co⁵⁷(Rh) при температуре 300 К. Модулирующий сигнал движения радиоактивного источника задавали импульсом треугольной формы. Образец с относительной толщиной 5 мг/см² помещали в алюминиевую фольгу толщиной 10 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изображения частиц ферритов, полученные на просвечивающем электронном микроскопе, и распределения частиц по размерам приведены на рис. 1 и 2. Частицы имеют различную форму: кубы, палочки, чешуйки, многогранные образования. Для частиц сложной формы в качестве характерного размера принимали средний между максимальным и минимальным размерами. Средний размер частиц для феррита никеля получен 63 ± 22 нм, для феррита кобальта 26 ± 4 нм.

Петли гистерезиса частиц никелевого и кобальтового феррита представлены на рис. 3 и рис. 4 соответственно. Петли гистерезиса частиц никелевого феррита слабо меняются с ростом температуры, коэрцитивная сила H_c снижается от 210 до 140 Э при нагревании от 80 до 295 К. Петли



Рис. 2. Электронная дифракционная картина (а) и микрофотография (б) частиц феррита кобальта после отжига, (в) распределение частиц по размерам.

гистерезиса частиц кобальтового феррита при низких температурах в данных полях являются частными, поскольку коэрцитивная сила при 80 К превышает 10 кЭ, только при комнатной температуре получена предельная петля и коэрцитивная сила составила 720 Э.

При высоких полях (приближение намагниченности к насыщению) зависимость намагниченности от напряженности поля следует закону Акулова [10–13]:

$$M(H) = M_{\rm S} \left(1 - (aH_{\rm a}/H) \right)^2, \tag{1}$$

где $M_{\rm S}$ — намагниченность насыщения, $H_{\rm a} = 2K/M_{\rm S}$ — поле локальной магнитной анизотропии, K — энергия локальной магнитной анизотропии частиц, a — коэффициент, обусловленный симметрией магнитной анизотропии, равный



Аппроксимация измеренных зависимостей M(H) уравнением (1) позволила нам найти намагниченность насыщения $M_{\rm S}$ и среднеквадратичную флуктуацию поля локальной магнитной анизотропии $aH_{\rm a}$, а также определить величину поля локальной магнитной анизотропии $H_{\rm a}$, результаты вычислений приведены в табл. 1.

Мёссбауэровские спектры исследуемых образцов представлены на рис. 5 и 6. В табл. 2, 3 приведены результаты расшифровки. Спектры в обоих случаях представляют собой секстеты (рис. 5а и 6а), соответствующие структуре обращенной шпинели. Возможные неэквивалентные позиции железа в образцах определяли из расчета распределения вероятности квадрупольных расщеплений и сверхтонких полей в эксперимен-



Рис. 3. Зависимости намагниченности никелевого феррита от напряженности магнитного поля при различных температурах.



Рис. 4. Зависимости намагниченности *М* кобальтового феррита от напряженности магнитного поля при различных температурах.

тальных спектрах. В соответствии с полученными результатами формировали предварительный модельный спектр образца. Модельные спектры подгоняли к экспериментальным при варьировании всего набора сверхтонких параметров методом наименьших квадратов в линейном приближении.

Для каждого образца получены два распределения P(QS): для относительно большой величины химического сдвига (IS = 0.35 - 0.40 мм/с – синие квадраты) и малого химического сдвига (IS = = 0.22 - 0.28 мм/с – красные круги). По величине химического сдвига (IS) можно говорить, что железо находится в зарядовом состоянии 3⁺ в обоих образцах. Кроме этого, различное локальное окружение характеризуется разной электронной плотностью. Учитывая, что структура шпинели имеет два типа позиций: А – тетраэдрические и В – октаэдрические, можно получить распределение железа по этим позициям в образцах (последняя колонка в табл. 2 и 3). Мессбауэровские параметры квадрупольных дублетов с меньшими величинами хим.сдвигов характерны для высокоспинового катиона Fe³⁺ в оксидах [14], где позиции с IS < 0.3 мм/с относятся к тетраэдрической координации по кислороду, а позиции с IS > 0.3 мм/с относятся к октаэдрической координации по кислороду. На рис. 56 и рис. 66 показаны распределения вероятности сверхтонких полей на ядрах железа в тетраэдрических и октаэдрических позициях. Дополнительные позиции в В-подрешетке феррита никеля появляются из-за неупорядочен-

Таблица 1. Параметры петель гистерезиса при комнатной температуре

Образец	<i>Н</i> _с , Э	<i>M</i> _S , эме/г	<i>аН</i> _а , кЭ	<i>Н</i> _а , кЭ		
				$a = (2/105)^{1/2}$	$a = (1/15)^{1/2}$	
NiFe ₂ O ₄	141	34	2.32	16.8	9.0	
CoFe ₂ O ₄	720	64	2.83	20.6	11	

Таблица 2. Мёссбауэровские параметры Ni-феррита

IS, мм/с ±0.005	$egin{array}{c} H_{ m hf},\ \kappa \Im\ \pm 2 \end{array}$	QS, мм/с ±0.02	W, мм/с ±0.02	A, ±0.03	Позиция
0.37	524	-0.01	0.26-0.46	0.39	Fe ³⁺ (B)
0.38	518	-0.46	0.27	0.14	Fe ³⁺ (B)
0.26	490	0	0.48	0.47	$\mathrm{Fe}^{3+}(\mathrm{A})$

 $[\]overline{IS}$ – изомерный химический сдвиг относительно α -Fe, H_{hf} – сверхтонкое поле, QS – квадрупольное расщепление, W – ширина линии, A – долевая заселенность позиции.

ного распределения железа и никеля в этой подрешетке. Октаэдрические позиции в спектре феррита кобальта представлены четырьмя секстетами. Множественность секстетов указывает на хаотическое распределение кобальта и железа по позициям шпинели. Измеренные заселенности



Рис. 5. (а) Мёссбауэровский спектр феррита никеля при комнатной температуре, нижний график – спектр ошибки. (б) Распределение вероятности сверхтонких полей на ядрах железа в тетраэдрических (красная линия) и в октаэдрических позициях (синяя линия).

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ том 124 № 2 2023



Рис. 6. (а) Мёссбауэровский спектр феррита кобальта при комнатной температуре, нижний график – спектр ошибки. (б) Распределение вероятности сверхтонких полей на ядрах железа в тетраэдрических (красная линия) и в октаэдрических позициях (синяя линия).

неэквивалентных позиций железа приводят примерно к следующим формулам ферритов: $(Co_{0.36}Fe_{0.64})[Co_{0.64}Fe_{1.36}]O_4$ и (Fe)[Ni_{0.94}Fe_{1.06}]O₄.

Наблюдаемое широкое распределение вероятности сверхтонких полей на ядрах железа в октаэдрических позициях в феррите кобальта согласуется с полученной кристаллохимической формулой. Из нее следует высокая концентрационная неоднородность распределения катионов кобальта и железа в образце. Это связано с тем, что катионы кобальта в структуре шпинели могут занимать как тетраэдрические, так и октаэдрические позиции. В то же время в Ni-феррите катионы никеля имеют предпочтение к заполнению только октаэдри-

Таблица 3. Мёссбауэровские параметры Со-феррита

IS, мм/с ±0.005	$egin{array}{c} H_{ m hf},\ \kappa \Im\ \pm 2 \end{array}$	QS, мм/с ±0.02	W, мм/с ±0.02	A, ±0.03	Позиция
0.40	505	0.12	0.29-0.50	0.12	Fe ³⁺ (B)
0.37	474	0.02	0.52	0.20	Fe ³⁺ (B)
0.36	450	0	0.44-0.79	0.16	Fe ³⁺ (B)
0.35	420	-0.12	0.62-1.63	0.20	Fe ³⁺ (B)
0.28	485	0	0.43	0.18	Fe ³⁺ (A)
0.22	472	-0.10	0.27-0.52	0.14	Fe ³⁺ (A)

IS – изомерный химический сдвиг относительно α-Fe, *H*_{hf}сверхтонкое поле, QS – квадрупольное расщепление, W – ширина линии, A – долевая заселенность позиции. ческих позиций [15]. Возможно, что концентрационная неоднородность распределения катионов кобальта и железа в порошках феррита кобальта является причиной высоких значений коэрцитивных полей H_c в феррите кобальта (при T = 80 K $H_c = 10$ кЭ, при T = 297 K $H_c = 720$ Э).

Дифференциальные линии ферромагнитного резонанса, записанные при различных температурах, представлены на рис. 7. Резонансное поле для феррита никеля незначительно увеличивается с ростом температуры (рис. 7а). Ширина линии ферромагнитного резонанса ΔH при комнатной температуре составляет $\Delta H \approx 1$ кЭ. Измерения для феррита кобальта (рис. 7б) свидетельствуют о том, что поглощение СВЧ-энергии порошков в режиме ФМР отсутствует практически до комнатных температур, что связано с магнитожесткостью данного феррита и коррелирует с петлями гистерезиса: коэрцитивная сила и поле анизотропии принимают высокие значения. Половина ширины линии резонансного поглощения при T = 344 K (при данной температуре произошло оформление половины кривой ФМР) составляет $\Delta H/2 \approx 3 \text{ k}\Theta.$

Высокие значения ширины линии ФМР (как и высокие значения коэрцитивного поля) для кобальтового феррита, на наш взгляд, определяются концентрационной неоднородностью распределения катионов кобальта и железа. Так согласно рис. 6б ширина распределения сверхтонких полей в октаэдрических позициях на ядрах железа в кобальтовом феррите составляет более 100 кЭ.



Рис. 7. Спектры ФМР феррита никеля (а) и феррита кобальта (б) при различных температурах.

Отсутствие резонансного поглощения указывает на наличие щели в частотно-полевой зависимости f(H) на порошках кобальтового феррита, которая зависит от температуры. Появление ФМР при комнатной температуре позволяет оценить величину этой щели. Используемая нами частота СВЧ-поля составляет 8.9 ГГц, гиромагнитное отношение $\gamma = 2.9$ ГГц/кЭ, поэтому величина щели H_0 в полевом выражении составляет $H_0 = f/\gamma \approx 3$ кЭ при комнатной температуре.

Для практических приложений необходимо осуществлять нагрев частиц в узкой области температур. Величина нагрева зависит от поглощаемой мощности и продолжительности воздействия. Мы исследовали зависимости изменения температуры ΔT частиц от времени в переменном магнитном поле частотой 8.9 ГГц амплитудой ~1 Э при различных значениях постоянного магнитного поля, приложенного перпендикулярно переменному. Измерение температуры наночастиц производили с помощью термопары *T*-типа: материал положительного электрода — медь (Cu), отрицательного электрода — сплав константан (55% Cu + 45% Ni, Mn, Fe). На рис. 8 и 9 приведены результаты этих исследований. Во всех случаях мы наблюдаем резкий рост температуры в начальный момент времени с последующим снижением скорости роста температуры с выходом на насыщение ΔT_{max} . Для никелевого феррита с ро-



Рис. 8. Зависимость величины нагрева частиц феррита никеля от времени при различной напряженности магнитного поля.



Рис. 9. Зависимость величины нагрева частиц феррита кобальта от времени при различной напряженности магнитного поля.

стом напряженности приложенного постоянного поля увеличивается нагрев частиц до максимального значения $\Delta T_{\text{max}} = 8.2$ К при напряженности поля H = 2.29 кЭ, при дальнейшем увеличении напряженности нагрев частиц уменьшается. Полученное значение нагрева согласуется с литературными данными [9]. Максимум роста температуры в поле 2.29 кЭ можно объяснить тем, что при этом значении напряженности наблюдается резонансное поглощение электромагнитного поля при частоте 8.9 ГГц, как это видно из результатов измерения спектров ферромагнитного резонанса (рис. 7а).

Для более магнитожесткого кобальтового феррита наибольшее значение нагрева $\Delta T_{\text{max}} = 10 \text{ K}$ получено в отсутствие постоянного магнитного поля (H = 0), и величина нагрева с ростом напряженности постоянного магнитного поля уменьшается. Наибольший рост температуры в отсутствие внешнего поля можно объяснить резонансным поглощением СВЧ во внутреннем поле наночастиц, равном полю $H_0 = f/\gamma \approx 3$ кЭ при комнатной температуре, или естественным ферромагнитным резонансом. Данный экспериментальный результат, на наш взгляд, имеет важное значение для практических приложений магнитной гипертермии, поскольку демонстрирует возможность нагрева магнитных наночастиц в режиме ФМР в отсутствие внешнего магнитного поля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом химического осаждения изготовлены частицы феррита никеля $NiFe_2O_4$ размером 63 нм и частицы феррита кобальта $CoFe_2O_4$ размером 26 нм.

Измерены статические петли гистерезиса изготовленных порошков. Показано, что порошки феррита кобальта являются более магнитожесткими.

С помощью ЯГР определены заселенности неэквивалентных позиций железа и получены формулы ферритов: $(Co_{0.36}Fe_{0.64})[Co_{0.64}Fe_{1.36}]O_4$ и (Fe)[Ni_{0.94}Fe_{1.06}]O₄, свидетельствующие о высокой концентрационной неоднородности распределения катионов кобальта и железа в феррите кобальта.

Изучены кривые ферромагнитного резонанса и зависимости температуры частиц от времени при поглощении энергии CBЧ-поля при частоте 8.9 ГГц. Обнаружено, что наибольший нагрев частиц феррита никеля наблюдается при напряженности постоянного магнитного поля, равной резонансной H = 2.29 кЭ. Наибольший нагрев частиц феррита кобальта в отсутствие приложенного постоянного магнитного поля обусловлен естествен-

ным ферромагнитным резонансом во внутреннем поле частиц. Наблюдаемый эффект может найти практическое применение в новом способе осуществления нагрева частиц в режиме ферромагнитного резонанса для магнитной гипертермии нагрев можно осуществить достаточно эффективно в собственном поле частиц без использования источника постоянного магнитного поля.

Работа выполнена за счет средств гранта Российского научного фонда и краевого государственного автономного учреждения "Красноярский краевой фонд поддержки научной и научнотехнической деятельности" № 22-14-20020.

Выражаем благодарность Красноярскому региональному центру коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН за предоставленное оборудование.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Peiravi M., Eslami H., Ansari M., Zare-Zardini H. Magnetic hyperthermia: Potentials and limitations // J. Indian Chem. Soc. 2022. V. 99. № 1. P. 100269.
- 2. *Ho D., Sun X., Sun S.* Monodisperse Magnetic Nanoparticles for Theranostic Applications // Acc Chem Res. 2011. V. 44. № 10. P. 875–882.
- 3. Brezovich I.A., Atkinson W.J., Lilly M.B. Local hyperthermia with interstitial techniques // Cancer Res. 1984. V. 44. № 10 Suppl. P. 4752s-4756s.
- 4. Lee J.-H., Kim B., Kim Y., Kim S.-K. Ultra-high rate of temperature increment from superparamagnetic nanoparticles for highly efficient hyperthermia // Sci Rep. 2021. V. 11. № 1. P. 4969.
- Камзин А.С., Nikam D.S., Pawar S.H. Исследование наночастиц Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ для магнитной гипертермии // ФТТ. 2017. V. 59. № 1. Р. 149.
- Liu X., Zhang Y., Wang Y., Zhu W., Li G., Ma X., Zhang Y., Chen S., Tiwari S., Shi K., Zhang S., Fan H.M., Zhao Y.X., Liang X.-J. Comprehensive understanding of magnetic hyperthermia for improving antitumor therapeutic efficacy // Theranostics. 2020. V. 10. № 8. P. 3793–3815.
- Ферромагнитный резонанс. Явление резонансного поглощения высокочастотного электромагнитного поля в ферромагнитных веществах / Под. ред. С.В. Вонсовского. М.: Физматлит., 1961. 343 с.
- Khmelinskii I., Makarov V.I. EPR hyperthermia of S. cerevisiae using superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles // J. Therm. Biol. 2018. V. 77. P. 55–61.
- Lee J.-H., Kim Y., Kim S.-K. Highly efficient heat-dissipation power driven by ferromagnetic resonance in MFe₂O₄ (M=Fe, Mn, Ni) ferrite nanoparticles // Sci. Rep. 2022. V. 12. № 1. P. 5232.
- Акулов Н.С. Ферромагнетизм. М.–Л.: Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1939. 1–188 с.

- 11. Akulov N.S. Über den Verlauf der Magnetisierungskurve in starken Feldern // Zeitschrift für Physik. 1931. V. 69. № 11–12. P. 822–831.
- 12. Ignatchenko V.A., Iskhakov R.S. Stochastic magnetic structure and spin waves in amorphous ferromagnetic substance // Изв. Академии наук СССР. Сер. физическая. 1980. V. 44. № 7. Р. 1434–1437.
- Чеканова Л.А., Денисова Е.А., Гончарова О.А., Комогорцев С.В., Исхаков Р.С. Анализ фазового состава порошков сплава Со-Р на основе магнитометри-

ческих измерений // ФММ. 2013. V. 114. № 2. P. 136-143.

- Menil F. Systematic trends of the 57Fe Mössbauer isomer shifts in (FeO_n) and (FeF_n) polyhedra. Evidence of a new correlation between the isomer shift and the inductive effect of the competing bond T-X (→ Fe) (where X is O or F and T any element with a formal positive charge) // J. Phys. Chem. Solids. 1985. V. 46. № 7. P. 763–789.
- 15. Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. М.: Мир, 1976. Т. 1. 353 с