

Квазистатические магнитные свойства и высокочастотные энергетические потери в наночастицах CoFe_2O_4

Ю.О. Тихоненко-Полищук¹, Н.Н. Кулик², А.В. Еленич³, V. Večyte⁴, K. Mažeika⁴,
В.М. Калита², А.Г. Белоус³, А.И. Товстолыткин¹

¹*Институт магнетизма НАН Украины и МОН Украины, бул. Вернадского, 36-б, г. Киев, 03680, Украина
E-mail: atov@imag.kiev.ua*

²*Институт физики НАН Украины, просп. Науки, 46, г. Киев, 03028, Украина*

³*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины
просп. Палладина, 32/34, г. Киев, 03142, Украина*

⁴*Center for Physical Sciences and Technology, Savanoriu, 231, LT-02300, Vilnius, Lithuania*

Статья поступила в редакцию 22 января 2016 г., опубликована онлайн 25 апреля 2016 г.

Две серии наноразмерных частиц кобальтовых ферритов-шпинелей CoFe_2O_4 синтезированы из солей металлов с применением высокоэнергетической шаровой мельницы с добавлением NaCl в качестве агента роста (серия CFO- NaCl) или без него (серия CFO). Свойства частиц охарактеризованы с помощью атомной силовой микроскопии, магнитных и калориметрических измерений. Показано, что средние размеры наночастиц составляют $\sim 5,6$ и $\sim 10,3$ нм для CFO и CFO- NaCl серий соответственно. Выполнены магнитостатические измерения и определены параметры, необходимые для анализа магнитного состояния и процессов перемагничивания наночастиц. Показано, что температура блокировки составляет ≈ 160 К для образцов серии CFO и ≈ 300 К для образцов серии CFO- NaCl . Сделан вывод, что при 293 К частицы серии CFO пребывают в суперпарамагнитном, а частицы серии CFO- NaCl — в заблокированном состояниях. Измерена экспериментально и оценена теоретически удельная мощность, которая рассеивается ансамблями синтезированных наночастиц при помещении их в переменное магнитное поле. Проанализирована природа процессов, определяющих тепловые характеристики наночастиц.

Дві серії нанорозмірних частинок кобальтових феритів-шпінелей CoFe_2O_4 синтезовано із солей металів з використанням високоенергетичного шарового млина з додаванням NaCl в якості агенту росту (серія CFO- NaCl) або без нього (серія CFO). Властивості частинок охарактеризовано за допомогою атомної силової мікроскопії, магнітних і калориметричних вимірювань. Показано, що середні розміри наночастинок складають $\sim 5,6$ та $\sim 10,3$ нм для CFO й CFO- NaCl серій відповідно. Виконано магнітостатичні вимірювання і визначено параметри, необхідні для аналізу магнітного стану і процесів перемагничування наночастинок. Показано, що температура блокування складає ≈ 160 К для зразків серії CFO та ≈ 300 К для зразків серії CFO- NaCl . Зроблено висновок, що при 293 К частинки серії CFO знаходяться в суперпарамагнітному, а частинки серії CFO- NaCl — в заблокованому стані. Виміряно експериментально і оцінено теоретично питому потужність, яка розсіюється ансамблями синтезованих наночастинок при поміщенні їх у змінне магнітне поле. Проаналізовано природу процесів, які визначають теплові характеристики наночастинок.

PACS: 75.75.-c Магнитные свойства наноструктур;
81.07.Bc Нанокристаллические материалы.

Ключевые слова: магнитные наночастицы, кобальтовые ферриты-шпинели, суперпарамагнитное состояние, заблокированное состояние, удельная мощность потерь.

1. Введение

Наноразмерные частицы кобальтовых ферритов-шпинелей CoFe_2O_4 представляют значительный научный интерес благодаря возможности их применения в технике (в системах магнитной записи, сенсорах, микроволновых элементах и т.п.) и медицине [1–4]. Наночастицы CoFe_2O_4 также рассматривают как перспективные для использования в диагностике заболеваний, в частности в качестве контрастных агентов в магнитно-резонансной томографии [5]. В то же время такие направления, как использование наночастиц в системах целенаправленного переноса биологически активных и лекарственных соединений [6], а также в магнитной гипертермии для лечения раковых опухолей [7–9], остаются не полностью исследованными, что и представляет актуальность их детального изучения.

Методика лечения раковых заболеваний с помощью магнитной гипертермии основана на внутриопухолевом или внутривенном введении магнитных наночастиц (МНЧ) в пораженную область и последующем воздействии на них внешним переменным магнитным полем с наперед заданными фиксированными параметрами (амплитудой H_{\max} и частотой f) [10–12]. В результате часть энергии поля поглощается частицами и превращается в тепло. Нагревание тканей до температур 42–45 °С (315–318 К) приводит к разрушению пораженных заболеванием клеток и сохраняет невредимыми здоровые клетки организма [13,14].

Распределение температур и протяженность области нагрева зависят от магнитных параметров наночастиц, а также от эффективности теплообмена с окружающей средой. Поскольку эксперименты с использованием биологических объектов в большинстве случаев затруднены, особую важность в исследованиях приобретает моделирование процессов, вызванных действием переменного магнитного поля [15,16]. Традиционный путь исследования энергетических потерь в МНЧ — определение необходимых параметров МНЧ из низкотемпературных магнитостатических измерений и последующее их использование для моделирования процессов перемагничивания и расчета эффективности нагрева наночастиц в переменном поле [17,18].

Существует ряд ограничений как на параметры внешнего поля ($H_{\max} f \leq 5 \cdot 10^9 \text{ A}/(\text{м} \cdot \text{с})$ и $50 \text{ кГц} < f < 10 \text{ МГц}$ [12,13,17]), так и на характеристики индукторов тепла (МНЧ) для возможности их использования в магнитной гипертермии. Вместе с необходимостью удовлетворять ряду медицинских требований (нетоксичность, совместимость с живыми организмами и т.п.) на параметры МНЧ накладываются дополнительные ограничения: они должны быть однодоменными, устойчивыми к агломерации и демонстрировать высокую эффективность тепловыделения, будучи помещенными в переменное магнитное поле [19]. Количественной мерой

тепловой эффективности наночастиц служит мощность удельных потерь (specific loss power, SLP). Под SLP понимают потери энергии внешнего магнитного поля за единицу времени, нормированные на единицу массы МНЧ [12].

Вопросы, связанные с влиянием различных методик изготовления наночастиц CoFe_2O_4 на величину магнитных потерь во внешнем поле, рассмотрены в работах [20–22].

Известно, что при воздействии переменного магнитного поля МНЧ могут рассеивать энергию в окружающую среду за счет релаксационных механизмов Брауна (вращение частиц), Нееля–Брауна (учитывается изменение ориентации магнитного момента в неподвижной частице), а также гистерезисных процессов перемагничивания (процессов на основе модели Стокера–Вольфарта) [12,17,23]. К настоящему времени ключевые параметры, влияющие на механизмы высокочастотных энергетических потерь в наночастицах CoFe_2O_4 , а также способы воздействия на эффективность этих механизмов, остаются слабо изученными.

Цель данной работы — исследование квазистатических магнитных свойств МНЧ CoFe_2O_4 , определение магнитных параметров и их зависимости от размера наночастиц, а также использование полученных параметров для моделирования поведения МНЧ в переменном поле и количественных оценок высокочастотных энергетических потерь.

2. Детали эксперимента

Магнитные наночастицы CoFe_2O_4 двух серий (CFO и CFO-NaCl) синтезированы из солей металлов Co и Fe с применением высокоэнергетической шаровой мельницы (Pulverisette 6, Fritsch GmbH) при скорости вращения 400 об/мин. Детали приготовления описаны в работе [24]. Для изготовления серии образцов CFO-NaCl к исходным реагентам добавлен NaCl в качестве агента роста, тогда как серия CFO приготовлена без добавления агента роста.

Для определения размеров наночастиц использована атомная силовая микроскопия (Nano-Wizard3 atomic force microscope, JPK Instruments AG, Berlin). Анализ изображений показал, что средние размеры МНЧ CoFe_2O_4 составляют ~5,6 и ~10,3 нм для CFO и CFO-NaCl серий соответственно [24].

Полевые и температурные зависимости намагниченности полученных образцов исследованы в диапазонах магнитных полей $\pm 800 \text{ кА/м}$ и температур 110–360 К с помощью вибрационного магнитометра LDJ-9500. Для калориметрического определения удельной мощности потерь SLP, которая выделяется при помещении ансамбля МНЧ во внешнее переменное магнитное поле, были приготовлены ферромагнитные (ФМ) жидкости на основе синтезированных МНЧ с добавле-

нием 0,1% водного раствора агарозы [11,25]. Концентрация наночастиц в указанных ФМ жидкостях составляла 45 мг/мл для образцов серии CFO и около 40 мг/мл для CFO-NaCl. Приготовленные ФМ растворы помещались в середину магнитной катушки (5 витков, диаметр 3 см), которая индуцировала переменное магнитное поле частотой $f = 300$ кГц и амплитудой в ее центре до $H_{\max} = 9,9$ кА/м. Все калориметрические измерения проводились в соответствии с процедурой, описанной в работе [26]. Значения удельной мощности потерь SLP рассчитаны по формуле

$$SLP = \frac{C_{\text{fluid}} V_s}{m_{\text{powder}}} \frac{dT_{\text{fluid}}}{d\tau}, \quad (1)$$

где $dT_{\text{fluid}}/d\tau$ — начальный наклон кривой зависимости температуры жидкости от времени ее пребывания во внешнем поле с амплитудой H_{\max} и частотой f , C_{fluid} и V_s — теплоемкость единицы объема и объем раствора соответственно, m_{powder} — масса магнитного материала в жидкости.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Магнитные свойства

Кривые намагничивания $M(H)$, полученные при температуре $T = 293$ К для двух серий МНЧ кобальтовых ферритов-шпинелей, показаны на рис. 1. Наночастицы меньшего размера (серия CFO) характеризуются слабо гистерезисными кривыми $M(H)$ и относительно малой намагниченностью ($M_{800\text{кА/м}}^{\text{CFO}} \approx 13 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$). Наноча-

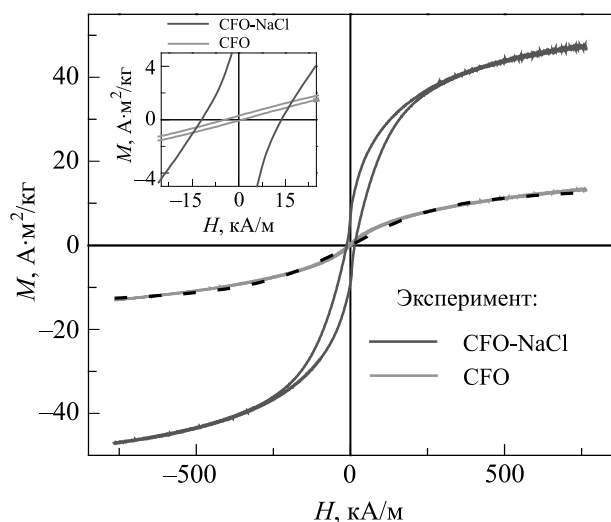


Рис. 1. Кривые намагничивания $M(H)$ для МНЧ кобальтовых ферритов-шпинелей двух серий (CFO и CFO-NaCl), полученные при 293 К (сплошные линии). На вставке показаны те же зависимости в области малых полей. Штриховой линией обозначена аппроксимация зависимости $M^{\text{CFO}}(H)$ функцией Ланжевена.

стицы бóльшего размера (серия CFO-NaCl) демонстрируют сильный гистерезис, имеют бóльшую намагниченность ($M_{800\text{кА/м}}^{\text{CFO-NaCl}} \approx 47 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$) и проявляют тенденцию к насыщению намагниченности в сильных полях. Кривые намагничивания $M(H)$ характеризуются значениями коэрцитивной силы $H_C^{\text{CFO}} \approx 2,6$ кА/м и $H_C^{\text{CFO-NaCl}} \approx 12,9$ кА/м при 293 К (см. вставку на рис. 1).

Следует отметить, что намагниченность насыщения объемных образцов кобальтовых ферритов-шпинелей равна $M_s \approx 94 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ [27], что значительно превышает намагниченность МНЧ CoFe_2O_4 . Такое отличие ($M_s \approx 2M_{800\text{кА/м}}^{\text{CFO-NaCl}}$) — результат существенного влияния поверхностных слоев наночастиц, которые, как правило, частично или полностью магнитно разупорядочены [28].

Особенности поведения зависимостей $M(H)$ для МНЧ CoFe_2O_4 серии CFO (слабо выраженная тенденция намагниченности к насыщению при 293 К и малая коэрцитивная сила) могут свидетельствовать о наличии суперпарамагнитного упорядочения. Для проверки такого предположения было проведено сравнение экспериментальных данных с кривой намагничивания идеального суперпарамагнетика.

Равновесная намагниченность M ансамбля суперпарамагнитных частиц, помещенных во внешнее магнитное поле H при температуре T , определяется как [29]

$$M = nmL\left(\frac{\mu_0 mH}{k_B T}\right) \equiv nm \left[\coth\left(\frac{\mu_0 mH}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu_0 mH} \right], \quad (2)$$

где L — функция Ланжевена [29,30], μ_0 — магнитная постоянная ($\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Н/м), n — концентрация частиц, m — магнитный момент отдельной частицы, k_B — константа Больцмана.

Результаты сравнения кривой намагничивания наночастиц CoFe_2O_4 серии CFO и функции Ланжевена $L(\mu_0 mH/k_B T)$ показаны на рис. 1. Процедура аппроксимации экспериментальных результатов функцией (2) выполнена с помощью программы OriginPro 8.5 SR1. Использование такой процедуры позволяет рассчитать концентрацию n и средний магнитный момент m наночастиц. В нашем случае $n \approx 3 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-3}$ и $m \approx 2800 \mu_B$, где μ_B — магнетон Бора. Рассчитанное значение n позволяет оценить верхнюю границу диаметра МНЧ серии CFO как $d = n^{-1/3}$, который в данном случае равен $d \approx 6,9$ нм. Полученное значение превышает d , определенное с помощью атомной силовой микроскопии ($\sim 5,6$ нм). Этот факт может свидетельствовать о существовании ощутимого разброса в размерах наночастиц [19].

Температурные зависимости намагниченности (рис. 2) получены с помощью двух разных измерительных методик: при охлаждении без магнитного поля (zero-field-cooling, ZFC) и в поле (field-cooling, FC). В методике ZFC образцы охлаждались в нулевом магнитном по-

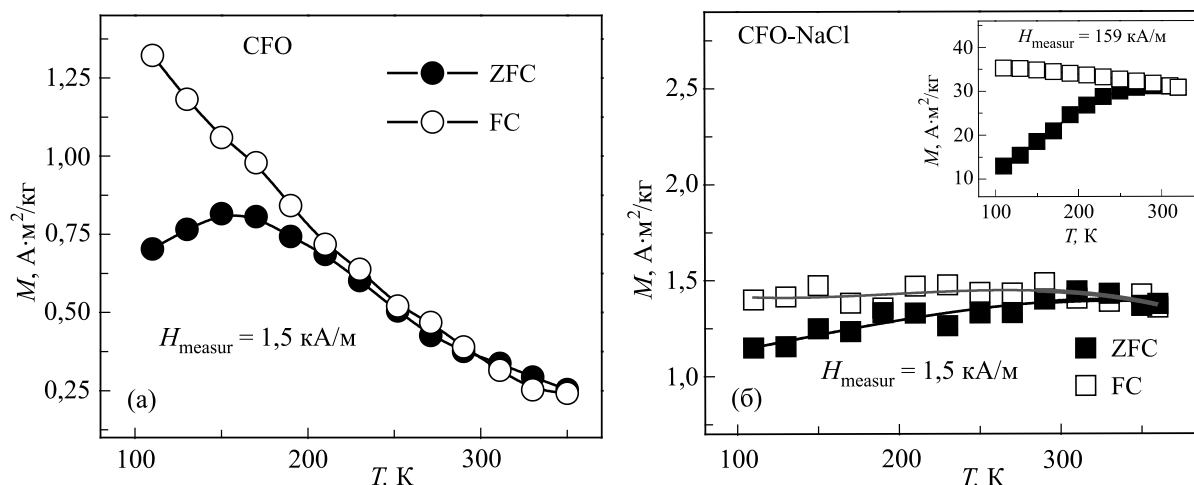


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченностей $M_{ZFC}(T)$ и $M_{FC}(T)$ для МНЧ кобальтовых ферритов-шпинелей серий CFO (а) и CFO-NaCl (б), полученные в поле $H_{\text{measur}} = 1,5 \text{ кА/м}$. На вставке к (б) приведены те же зависимости для серии CFO-NaCl в поле $H_{\text{measur}} = 159 \text{ кА/м}$.

ле до 100 К. При этой температуре к образцам прикладывалось внешнее магнитное поле H_{measur} , после чего в процессе нагревания образцов измерялась намагниченность M_{ZFC} как функция температуры T . Методика FC отличается только тем, что образцы охлаждаются в магнитном поле $H_{\text{cooling}} = H_{\text{measur}}$.

Для образцов серий CFO и CFO-NaCl измерения проводили во внешнем магнитном поле $H_{\text{measur}} = 1,5 \text{ кА/м}$. Для серии CFO-NaCl были проведены дополнительные измерения в поле $H_{\text{measur}} = 159 \text{ кА/м}$. Температурные зависимости намагниченностей $M_{ZFC}(T)$ и $M_{FC}(T)$, полученные для образцов серий CFO и CFO-NaCl, показаны на рис. 2.

Для МНЧ серии CFO кривые $M_{ZFC}(T)$ и $M_{FC}(T)$, измеренные в поле $H_{\text{measur}} = 1,5 \text{ кА/м}$, практически совпадают выше температуры $\sim 210 \text{ К}$. С ростом температуры кривая M_{FC} спадает во всем температурном диапазоне, тогда как кривая $M_{ZFC}(T)$ характеризуется наличием максимума намагниченности при температуре $T_b \approx 160 \text{ К}$, которую называют температурой блокировки. Поведение однодоменных МНЧ при температурах $T \gg T_b$ обычно является суперпарамагнитным; в этом случае ансамбль частиц ведет себя как парамагнетик, который состоит из частиц с очень большими магнитными моментами [12,29]. Последнее согласуется с фактом достаточно хорошей аппроксимации экспериментальной кривой $M^{\text{CFO}}(H)$ функцией Ланжевена (небольшой гистерезис может быть обусловлен наличием разброса в размерах наночастиц или их частичной агломерацией). Ниже T_b МНЧ пребывают в блокированном состоянии (магнитные моменты частиц «заморожены» на протяжении времени проведения измерений) [12,23] и их поведение характеризуется наличием гистерезиса (см. рис. 1). В нашем случае для

наночастиц серии CFO переход в блокированное состояние возникает ниже $\sim 160 \text{ К}$.

На рис. 2(б) показаны кривые $M_{ZFC}(T)$ и $M_{FC}(T)$ для МНЧ CoFe_2O_4 серии CFO-NaCl, измеренные в полях $H_{\text{measur}} = 1,5 \text{ кА/м}$ и 159 кА/м (см. вставку на рис. 2(б)). Из приведенных графиков можно сделать вывод, что ансамбль больших наночастиц (серия CFO-NaCl), в отличие от меньших (серия CFO), пребывает в блокированном состоянии практически во всем диапазоне температур, в котором проводились измерения. Температура блокировки для МНЧ CFO-NaCl составляет $T_b \approx 300 \text{ К}$. Наличие значительного гистерезиса на кривой $M(H)$, измеренной при 293 К для МНЧ кобальтовых ферритов-шпинелей большего размера (см. рис. 1), согласуется с этим утверждением.

3.2. Тепловые характеристики

Для экспериментального определения характеристик магнитных потерь в синтезированных МНЧ были приготовлены магнитные жидкости и измерены зависимости температуры жидкости T_{fluid} от времени ее пребывания τ во внешнем магнитном поле с частотой f и амплитудой H_{max} . На рис. 3 показаны графики зависимости $T_{\text{fluid}}(\tau)$, полученные для жидкостей на основе наночастиц CoFe_2O_4 серий CFO и CFO-NaCl, помещенных в магнитное поле с параметрами $f = 300 \text{ кГц}$ и $H_{\text{max}} = 9,9 \text{ кА/м}$. Анализ указанных зависимостей позволяет сделать вывод, что эффективность нагревания частиц большего размера (CFO-NaCl) в несколько раз превышает эффективность нагревания частиц меньшего размера.

Начальный наклон $dT_{\text{fluid}}/d\tau$ каждой кривой, построенной на рис. 3, дает информацию об удельной мощности потерь SLP [12,19,26]. Используя форму-

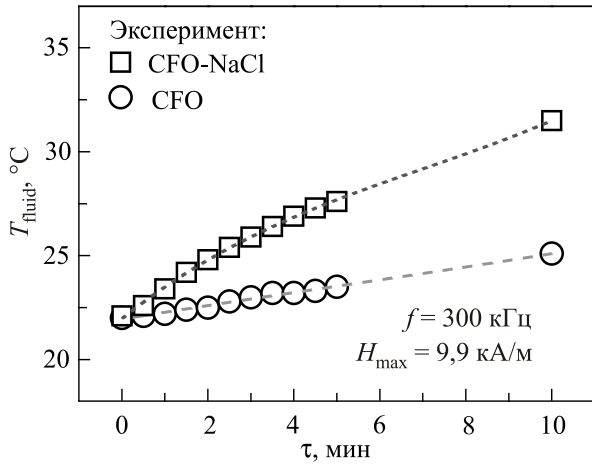


Рис. 3. Зависимости температуры жидкости от времени ее пребывания во внешнем поле с частотой $f = 300$ кГц и амплитудой $H_{\text{max}} = 9,9$ кА/м. Символами (○) и (□) обозначены экспериментальные данные для образцов серий CFO и CFO-NaCl соответственно. Пунктирные линии отвечают аппроксимированным значениям с помощью полинома 3-й степени ($T_{\text{fluid}} = a + b\tau + c\tau^2 + d\tau^3$).

лу (1), получаем следующие экспериментальные значения SLP для ансамблей МНЧ CoFe_2O_4 :

$$\text{SLP}_{\text{exp}}^{\text{CFO}} = 0,5 \text{ Вт/г}, \quad \text{SLP}_{\text{exp}}^{\text{CFO-NaCl}} = 2,9 \text{ Вт/г}. \quad (3)$$

Теоретический расчет тепловых характеристик синтезированных МНЧ серий CFO и CFO-NaCl во внешнем поле с параметрами $f = 300$ кГц и $H_{\text{max}} = 9,9$ кА/м производился с учетом особенностей магнитного состояния, в котором пребывали частицы при 293 К.

Учитывая, что наночастицы CoFe_2O_4 серии CFO демонстрируют суперпарамагнитное поведение при комнатной температуре (см. рис. 1 и 2(a)), высокочастотные энергетические потери для них рассчитаны согласно теории линейного отклика на основе релаксационного механизма Нееля–Брауна [10,12]. Эта модель основана на предположении, что магнитная система откликается линейно на воздействие приложенного магнитного поля и в связи с этим применима для расчета значений SLP наночастиц в суперпарамагнитном состоянии [23]. В соответствии с этим подходом, удельная мощность потерь может быть рассчитана как

$$\text{SLP}_{NB} = \mu_0 \chi H_{\text{max}}^2 \frac{2\pi^2 f^2 \tau}{1 + (2\pi f \tau)^2}, \quad (4)$$

где χ — магнитная восприимчивость ансамбля МНЧ, H_{max} и f — амплитуда и частота внешнего переменного магнитного поля.

Время релаксации τ определяется следующим образом:

$$\tau = \tau_0 \exp(K_{\text{eff}} V / k_B T), \quad (5)$$

где $\tau_0 \sim 10^{-9}$ с — обратная «частота проб» [29], K_{eff} — эффективная константа анизотропии, V — объем МНЧ. Значение произведения $K_{\text{eff}} V$ напрямую связано со значением температуры блокировки: $K_{\text{eff}} V \approx 25 k_B T_b$ для квазистатических магнитных измерений с характерным временем измерения около 100 с [3,12].

С помощью формул (4) и (5) рассчитана удельная мощность потерь SLP для ансамбля МНЧ серии CFO:

$$\text{SLP}_{NB}^{\text{CFO}} \approx 2,6 \text{ Вт/г}. \quad (6)$$

Из сравнения данных (3) и (6) следует, что теоретически рассчитанное значение превышает значение, полученное экспериментально. Расхождение между теорией и экспериментом может быть вызвано как наличием разброса в размерах наночастиц, так и их частичной агломерацией [17,19,23].

Для МНЧ CoFe_2O_4 серии CFO-NaCl использование подхода на основе теории линейного отклика является некорректным, поскольку при 293 К для них характерно заблокированное состояние и наличие гистерезиса (см. рис. 1). В этом случае использован расчет на основе модели Стонера–Вольфарта [12,23]. Тогда для ансамбля МНЧ, помещенных во внешнее переменное магнитное поле, количество рассеянного в них тепла за один цикл перемагничивания равно площади петли гистерезиса S [12,23]. Если намагниченность нормирована на единицу массы МНЧ, то энергия, рассеянная за секунду, приходящаяся на единицу массы МНЧ, задается следующим образом:

$$\text{SLP}_{SW} = S f. \quad (7)$$

В самом общем случае верхнее граничное значение SLP для ансамбля МНЧ с хаотично ориентированными осями анизотропии составляет [12]

$$\text{SLP}_{SW}^{\text{limit}} = 4\alpha \mu_0 H_{\text{max}} M_S f, \quad (8)$$

где $\alpha = 0,39$ [17,23] — безразмерный параметр, который равен отношению между площадью реальной петли гистерезиса и петли в форме идеального прямоугольника, для которой $\alpha = 1$, M_S — намагниченность насыщения МНЧ.

Таким образом, для случая больших МНЧ (серия CFO-NaCl) верхнее граничное значение SLP, рассчитанное по формуле (7), равно

$$\text{SLP}_{SW}^{\text{limit CFO-NaCl}} \approx 273 \text{ Вт/г}. \quad (9)$$

Следует отметить, что формула (8) справедлива для условий эксперимента, когда амплитуда внешнего магнитного поля превышает коэрцитивную силу. В нашем

случае такое условие не выполняется (см. рис. 2(б)) и полученное значение SLP оказалось много меньшим расчетного. Однако выражение (9) показывает максимально возможное значение SLP, которое может быть достигнуто в частицах серии CFO-NaCl.

Полученные результаты представляют интерес с точки зрения оптимизации и усовершенствования параметров МНЧ кобальтовых ферритов-шпинелей для их дальнейшего использования в качестве индукторов магнитной гипертермии раковых опухолей.

4. Заключение

Выполнен синтез наноразмерных частиц ферритов-шпинелей CoFe_2O_4 из солей металлов Co и Fe с применением высокоэнергетической шаровой мельницы с добавлением NaCl в качестве агента роста (серия CFO-NaCl) или без него (серия CFO). Определены средние размеры магнитных наночастиц, которые составляют $\sim 5,6$ и $\sim 10,3$ нм для серий CFO и CFO-NaCl соответственно.

Из квазистатических магнитных измерений определены магнитные параметры, необходимые для анализа поведения наночастиц в переменном поле и количественных оценок высокочастотных энергетических потерь. Значения температур блокировки T_b составляют ≈ 160 К для образцов серии CFO и ≈ 300 К для образцов серии CFO-NaCl. Показано, что при 293 К меньшие наночастицы (серия CFO) пребывают в суперпарамагнитном состоянии, а большие (серия CFO-NaCl) — в заблокированном состоянии. При этой же температуре значения намагниченности насыщения составляют ≈ 13 и ≈ 47 $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ для наночастиц серий CFO и CFO-NaCl соответственно.

Рассчитана теоретически и измерена экспериментально удельная мощность, которая рассеивается ансамблями синтезированных наночастиц при помещении их в переменное магнитное поле. Сделан вывод, что основной механизм потерь в меньших частицах (серия CFO) — релаксационный механизм Нееля–Брауна, а в больших (серия CFO-NaCl) — гистерезисный механизм перемагничивания. На основе модели Стонера–Вольфарта сделана оценка максимально возможного значения SLP, которое потенциально может быть достигнуто в частицах серии CFO-NaCl.

Полученные результаты демонстрируют корректность использованных в работе подходов для анализа и моделирования поведения магнитных наночастиц в переменных магнитных полях и показывают перспективность применения наночастиц CoFe_2O_4 в качестве индукторов тепла для магнитной гипертермии.

Авторы выражают благодарность профессору С.М. Рябченко за поддержку исследований в данном направлении и полезные дискуссии.

Работа выполнена при поддержке проекта 7-15 целевой комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины «Фундаментальные проблемы создания новых веществ и материалов химического производства» («FineChemicals») и проекта в рамках программы совместного украинско-индийского научно-технического сотрудничества (2015–2017 гг.).

1. M.M. Rashad and O.A. Fouad, *Mater. Chem. Phys.* **94**, 365 (2005).
2. L. Satyanarayana, K.M. Reddy, and S.V. Manorama, *Mater. Chem. Phys.* **82**, 21 (2003).
3. С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков, *Успехи химии* **74**, 539 (2005) [*Rus. Chem. Rev.* **74**, 489 (2005)].
4. Q.A. Pankhurst, J. Connolly, S.K. Jones, and J. Dobson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, 167 (2003).
5. S.R. Dave and X. Gao, *Monodisperse Magnetic Nanoparticles for Biodetection, Imaging, and Drug Delivery: A Versatile and Evolving Technology*, vol. 1, John Wiley & Sons, Inc. (2009), pp. 583–609.
6. M.I. Majeed, Q. Lu, W. Yan, Zh. Li, Ir. Hussain, M.N. Tahir, W. Tremel, and B. Tan, *J. Mater. Chem. B* **1**, 2874 (2013).
7. S. Garcia-Jimeno, R. Ortega-Palacios, M.F.J. Cepeda-Rubio, A. Vera, L.L. Salas, and J. Estelrich, *Progr. Electromagn. Res.* **128**, 229 (2012).
8. G.T. Landi, *J. Magn. Magn. Mater.* **326**, 14 (2013).
9. A.H. Habib, C.L. Ondeck, P. Chaudhary, M.R. Bockstaller, and M.E. McHenry, *J. Appl. Phys.* **103**, 07A307 (2008).
10. R.E. Rosensweig, *J. Magn. Magn. Mater.* **252**, 370 (2002).
11. A.G. Belous, S.O. Solopan, O.V. Yelenich, A.I. Tovstolytkin, T.V. Kolodiazhnyi, S.P. Osinsky, and L.N. Bubnovskaya, *AIP Conf. Proc.* **1627**, 13 (2014).
12. V.M. Kalita, A.I. Tovstolytkin, S.M. Ryabchenko, O.V. Yelenich, S.O. Solopan, and A.G. Belous, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 18087 (2015).
13. R. Hergt, S. Dutz, R. Muller, and M. Zeisberger, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 2919 (2006).
14. A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Fahling, and R. Felix, *J. Magn. Magn. Mater.* **201**, 413 (1999).
15. R. Chen, M.G. Christiansen, and P. Anikeeva, *ACS Nano* **7**, 8990 (2013).
16. O.V. Yelenich, S.O. Solopan, T.V. Kolodiazhnyi, V.V. Dzyublyuk, A.I. Tovstolytkin, and A.G. Belous, *Solid State Sci.* **20**, 115 (2013).
17. B. Mehdaoui, A. Meffre, J. Carrey, S. Lachaize, L.-M. Lacroix, M. Gougeon, B. Chaudret, and M. Respaud, *Adv. Funct. Mater.* **21**, 4573 (2011).
18. P. de la Presa, Y. Luengo, M. Multigner, R. Costo, M.P. Morales, G. Rivero, and A. Hernando, *J. Phys. Chem. C* **116**, 25602 (2012).
19. O. Yelenich, S. Solopan, T. Kolodiazhnyi, Yu. Tykhonenko, A. Tovstolytkin, and A. Belous, *J. Chem.* **2015**, 532198 (2015).

20. S. Briceno, W. Bramer-Escamilla, P. Silva, G.E. Delgado, E. Plaza, J. Palacios, and E. Canizales, *J. Magn. Magn. Mater.* **324**, 2926 (2012).
21. A.B. Salunkhe, V.M. Khot, M.R. Phadatare, N.D. Thorat, R.S. Joshi, H.M. Yadav, and S.H. Pawar, *J. Magn. Magn. Mater.* **352**, 91 (2013).
22. D.M. Jnaneshwara, D.N. Avadhani, B. Daruka Prasad, B.M. Nagabhushana, H. Nagabhushana, S.C. Sharma, C. Shivakumara, J.L. Rao, N.O. Gopal, Shyue-Chu Ke, and R.P.S. Chakradhar, *J. Magn. Magn. Mater.* **339**, 40 (2013).
23. J. Carrey, B. Mehdaoui, and M. Respaud, *J. Appl. Phys.* **109**, 083921 (2011).
24. V. Becyte, K. Mazeika, T. Rakickas, and V. Pakstas, *Mater. Chem. Phys.* **172**, 6 (2016).
25. S. Solopan, A. Belous, A. Yelenich, L. Bubnovskaya, A. Kovelskaya, A. Podoltsev, I. Kondratenko, and S. Osinsky, *Exp. Oncol.* **33**, 130 (2011). PMID: 21956464
26. M. Veverka, K. Zaveta, O. Kaman, P. Veverka, K. Knizek, E. Pollert, M. Burian, and P. Kaspar, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47**, 065503 (2014).
27. S. Chikazumi, *Physics of Ferromagnetism*, Oxford University Press, New York (1997).
28. A. Pradeep, P. Priyadharsini, and G. Chandrasekaran, *J. Alloys Compounds* **509**, 3917 (2011).
29. S. Bedanta and W. Kleemann, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 013001 (2009).
30. W.T. Coffey, Y.P. Kalmykov, and J.T. Waldron, *The Langevin Equation and Methods of Solution*, vol. 4, World Scientific Publishers, Singapore (1996).

Quasistatic magnetic properties and ac energy losses in CoFe₂O₄ nanoparticles

Yu.O. Tykhonenko-Polishchuk, M.M. Kulyk, O.V. Yelenich, V. Bečyte, K. Mažeika, V.M. Kalita, A.G. Belous, and A.I. Tovstolytkin

Two series of nanosized particles of CoFe₂O₄ spinel ferrites were synthesized from metal salts with the use of high-energy ball milling with addition of NaCl as a growth agent (CFO-NaCl series) or without it (CFO series). The particles were characterized by atomic force microscopy, magnetic and calorimetric measurements. It is shown that the average sizes of nanoparticles equal ~5.6 and ~10.3 nm for CFO and CFO-NaCl series, respectively. Magnetostatic measurements have been carried out and parameters necessary for the analysis of magnetic state and remagnetization processes have been determined. It is shown that the blocking temperatures are equal to ≈160 K and ≈300 K for the samples of CFO and CFO-NaCl series, respectively. It is concluded that at 293 K, the nanoparticles of CFO series display a superparamagnetic state, while the nanoparticles of CFO-NaCl series are in the blocked state. Specific loss power, which is released on the exposure of the ensembles of synthesized nanoparticles to alternating magnetic field, is experimentally measured and theoretically estimated. The nature of the processes underlying thermal characteristics of the nanoparticles is analyzed.

PACS: **75.75.-c** Magnetic properties of nanostructures;
81.07.Bc Nanocrystalline materials.

Keywords: magnetic nanoparticles, cobalt spinel ferrites, superparamagnetic state, blocked state, specific loss power.