

УДК 537.635

# ИССЛЕДОВАНИЕ НАГРЕВА В РЕЖИМЕ ФМР ИЗОТРОПНОГО СУПЕРПАРАМАГНЕТИКА НА ПРИМЕРЕ НАНОЧАСТИЦ ФЕРРИГИДРИТА БИОГЕННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

© 2024 г. С. В. Столяр<sup>1, 2, \*</sup>, О. А. Ли<sup>1, 2</sup>, А. М. Воротынов<sup>3</sup>, Д. А. Великанов<sup>1, 3</sup>, Н. Г. Максимов<sup>1</sup>, Р. С. Исхаков<sup>3</sup>, В. П. Ладыгина<sup>1</sup>, А. О. Шохрина<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное научное учреждение “Федеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук”, Красноярск, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Сибирский федеральный университет”, Красноярск, Россия

<sup>3</sup>Институт физики имени Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук — обособленное подразделение федерального государственного бюджетного научного учреждения Федеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук”, Красноярск, Россия

\*E-mail: stol@iph.krasn.ru

Поступила в редакцию 15.11.2023

После доработки 22.11.2023

Принята к публикации 28.12.2023

Получены и охарактеризованы наночастицы ферригидрита. Изучены зависимости нагрева порошков в режиме накачки высокочастотным электромагнитным полем в постоянном магнитном поле. Показано, что экспериментальная зависимость температуры частиц от напряженности постоянного поля находится в хорошем согласии с теорией ферромагнитного резонанса для изотропного суперпарамагнетика.

DOI: 10.31857/S0367676524040143, EDN: QNIXKQ

## ВВЕДЕНИЕ

При перемагничивании ферромагнитных наночастиц в переменном магнитном поле их температура повышается, что может быть использовано для нагрева биологических тканей при гипертермии — вспомогательном методе лечения рака, заключающемся в нагреве тканей до 41–45°C [1]. В работах [2,3] предлагалось использовать явление ферромагнитного резонанса (ФМР) для нагрева магнитных порошков.

Движение вектора намагниченности  $M$  во внешнем магнитном поле  $H_{\text{eff}}$  описывается уравнением Ландау-Лифшица [4]:

$$\dot{\vec{M}} = -\gamma \vec{M} \times \vec{H}_{\text{eff}} - \frac{\gamma \xi}{M} \vec{M} \times (\vec{M} \times \vec{H}_{\text{eff}}), \quad (1)$$

где  $\gamma$  — гиромагнитное отношение,  $\xi$  — параметр затухания.

Температурная зависимость намагниченности  $M_z$  суперпарамагнитных частиц описывается функцией Ланжевена [4]:

$$\langle M_z / M \rangle = L(\sigma) = \text{cth } \sigma - \sigma^{-1}, \quad (2)$$

где  $\sigma = MVH/kT$ ,  $M$  — намагниченность при 0 К,  $V$  — объем частицы,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура.

Если на намагниченность  $M$  кроме постоянного поля  $H$  действует высокочастотное СВЧ поле с частотой  $\omega$  и амплитудой  $h$  ортогонально внешнему полю  $H$ , возможно резонансное поглощение СВЧ энергии (ферромагнитный резонанс ФМР). Резонансная частота ФМР изотропного суперпарамагнетика  $\omega_0$  зависит от эффективного параметра релаксации  $\eta$  [4]:

$$\omega_0 = \gamma H(1 + \eta^2), \quad \eta = \xi \cdot (L^{-1} - \sigma^{-1}). \quad (3)$$

Мощность высокочастотного поля, поглощаемая единицей объема изотропного суперпарамагнетика, в случае круговой поляризации описывается уравнением [4]:

$$P = \frac{L\eta\omega^2\gamma h^2 M}{(\gamma H - \omega)^2 + (\eta\gamma H)^2}. \quad (4)$$

Для линейно поляризованной электромагнитной волны поглощаемая мощность равна [4]:

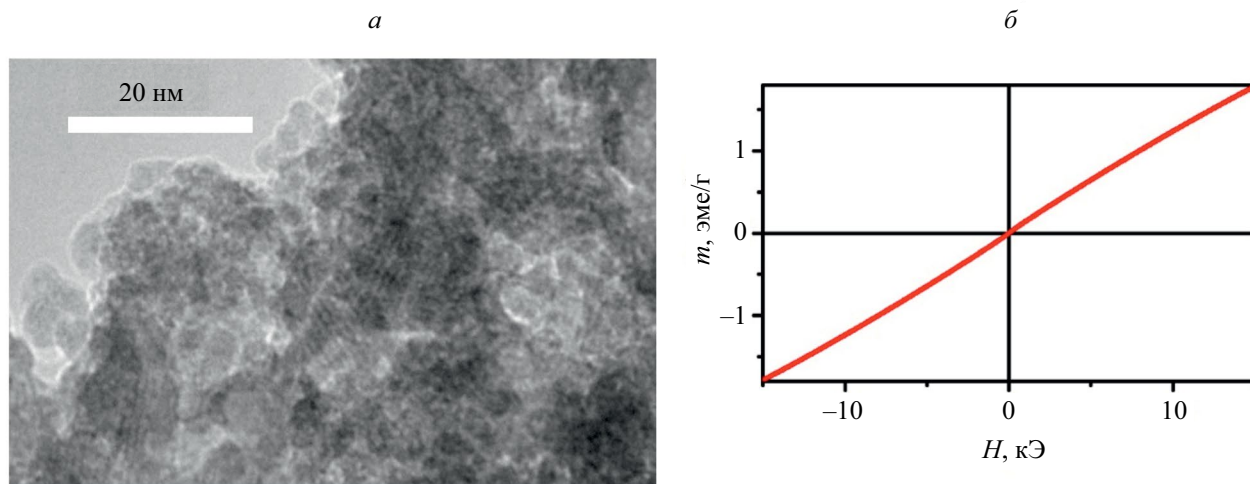


Рис. 1. Микрофотография частиц ферригидрита (а), зависимость  $M(H)$ , записанная при комнатной температуре (б).

$$P' = 1/2(P(\omega) + P(-\omega)), \quad (5)$$

где  $P$  определяется уравнением (4).

Ферригидрит является антиферромагнетиком, согласно результатам нейтронографии температура Нееля 350 К [5]. Величина намагниченности насыщения при 4.2 К составляет около 20 Гс [6]. В работе [7] из измерений температурных зависимостей намагниченности  $M(T)$  в режимах ZFC (zero field cooling) и FC (field cooling) получена температура блокировки 25 К. Согласно соотношению Нееля–Брауна, описывающего зависимости температуры блокировки от времени измерения, температура блокировки для резонансных исследований (X-band) должна составлять около 100 К. В работе [7] исследованы частотно-полевые зависимости  $\nu(H)$  наночастиц ферригидрита при разных температурах. Зависимости носят линейный характер и описываются уравнением:  $2\pi\nu/\gamma = H + H_A(1 - T/T^*)$ , где  $H_A$  – поле анизотропии. При  $T = 4.2$  К и  $H = 0$   $2\pi\nu/\gamma = H_A$  (анизотропный суперпарамагнетик),  $H_A = 7$  кЭ. При высоких температурах ( $T > T^* = 50$  К при частоте СВЧ поля  $f = 52$  ГГц)  $H_A = 0$ . Таким образом, частотно-полевая зависимость порошков ферригидрита при комнатной температуре описывается выражением  $2\pi\nu/\gamma = H$ , следовательно, ферригидрит является изотропным суперпарамагнетиком.

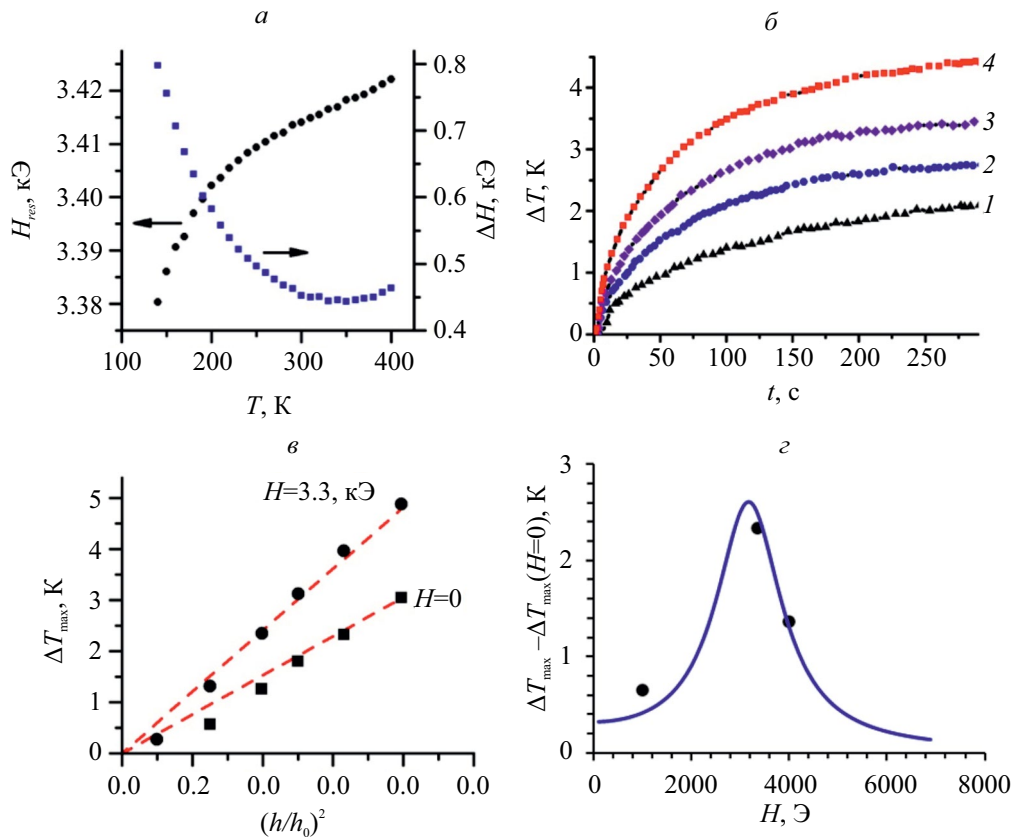
В данной работе на примере порошковых систем ферригидрита изучена зависимость температуры нагрева наночастиц в режиме ферромагнитного резонанса на частоте 8.9 ГГц и вполне сопоставление экспериментальных результатов с теоретическими зависимостями поглощенной мощности СВЧ поля для изотропного суперпарамагнетика [4].

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Наночастицы ферригидрита были синтезированы биогенным способом бактериями *Klebsiella oxytoca* [7]. Фазовый состав, особенности распределения наночастиц по размерам изучены в работах [6–9]. Микрофотографии частиц были сделаны с помощью просвечивающего электронного микроскопа Hitachi HT7700. Измерения статических магнитных свойств частиц проводились на вибрационном магнитометре LakeShore VSM 8604 в Красноярском региональном центре коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН. Кривые ФМР при разных температурах получены на ЭПР спектрометре Bruker ( $f = 9.4$  ГГц) в Красноярском региональном центре коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН. Измерения нагрева частиц в условиях накачки СВЧ полем при комнатной температуре проводились на ЭПР спектрометре SE/X-2544 (Radiopan) ( $f = 8.9$  ГГц). Измерение температуры наночастиц производилось с помощью термопары Т-типа, электроды которой изготовлены из меди и константана, сигнал записывался двухкоординатным графопостроителем типа Н307/1. Изучаемый порошок насыпался в стеклянную пробирку с внутренним диаметром 2.5 мм. Масса порошка составляла около 10 мг. Рабочий спай термопары помещался непосредственно в порошок. Заметим, что в отсутствие образца при СВЧ накачке и развертке магнитного поля в диапазоне от 0 до 5 кЭ какого-либо изменения температуры не зафиксировано.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Средний размер синтезированных частиц составил около 2–6 нм [8] (рис. 1а). На рис. 1б приведена зависимость намагниченности от напряженности



**Рис. 2.** Температурные зависимости резонансного поля  $H_{\text{res}}$  и ширины линии  $\Delta H$  (а); изменение температуры порошков ферригидрита при СВЧ накачке в постоянном поле напряженностью (б): 1 –  $H=0$ , 2 –  $H=1$  кЭ, 3 –  $H=4$  кЭ, 4 –  $H=3.3$  кЭ; зависимость максимального значения приращения температуры от квадрата амплитуды СВЧ (в); аппроксимация зависимости максимального нагрева от величины постоянного поля (г), и экспериментальные точки.

магнитного поля при комнатной температуре, которая является характерной для суперпарамагнитных порошков ферригидрита [6]. Намагниченность при 15 кЭ составила  $1.78 \text{ эм} \cdot \text{г}^{-1}$ .

На рис. 2а представлены зависимости резонансного поля  $H_{\text{res}}$  и ширины линии  $\Delta H$  ФМР ( $f=9.4$  ГГц) от температуры для высушенного золя, для изготовления которого биомасса культивировалась 5 дней [9]. Измерения были выполнены в температурном диапазоне от 140 до 400 К. При температуре 350 К зависимость  $\Delta H(T)$  проходит через минимум, что может быть обусловлено температурой Нееля.

На рис. 2б представлены результаты исследований временной зависимости приращения температуры  $\Delta T$  частиц при различных значениях постоянного магнитного поля  $H$  в СВЧ поле частотой  $f=8.9$  ГГц. В поле, близком к резонансному ( $H=3.3$  кЭ), наблюдается наибольший рост температуры (4.5 К) наночастиц, что свидетельствует о резонансном характере поглощения СВЧ энергии. В отсутствие постоянного магнитного поля

частицы нагреваются, по-видимому, вследствие воздействия электрической составляющей СВЧ излучения.

Считая, что поглощаемая мощность идет на нагрев частиц, можно записать  $PVdt = cm\Delta T$ , где  $P$  – мощность, поглощаемая единицей объема и определяемая уравнением (5),  $c = 9.2 \cdot 10^6 \text{ эрг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  – удельная теплоемкость ферригидрита,  $m/V = \rho = 3.8 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$  – его плотность [10]. Начиная с момента времени  $t \approx 250$  с температура частиц перестает меняться, что свидетельствует о том, что мощность, поглощаемая порошком, становится равной мощности, рассеиваемой в окружающую среду. При установлении динамического равновесия с учетом нагрева только за счет воздействия магнитной составляющей СВЧ излучения:

$$\Delta T_{\text{max}} - \Delta T_{\text{max}}(H=0) = P\Delta t / (c\rho). \quad (6)$$

На рис. 2в показана зависимость максимального приращения температуры от квадрата амплитуды СВЧ поля. Зависимость имеет линейный характер, что находится в согласии с уравнением (4).

Таблица 1. Параметры подгонки.

| $M$ , Гс | $d$ , нм | $T$ , К | $\gamma$ , Гц·Э <sup>-1</sup> | $f$ , ГГц | $\xi$ | $h$ , Э |
|----------|----------|---------|-------------------------------|-----------|-------|---------|
| 17       | 5.5      | 293     | $1.76 \cdot 10^7$             | 8.9       | 0.015 | 2       |

На рис. 2г представлена аппроксимация зависимости ( $\Delta T_{\max} - \Delta T_{\max}(H=0)$ ) от поля  $H$  уравнениями (4)–(6) при значении подгоночных параметров из табл. 1, полученные параметры (размер частиц, намагниченность, амплитуда СВЧ поля) согласуются с экспериментом.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Биогенным способом синтезированы наночастицы ферригидрита, измерены зависимость намагниченности от напряженности магнитного поля, получено значение намагниченности  $1.78 \text{ эме} \cdot \text{г}^{-1}$  (при  $H = 15 \text{ кЭ}$ ). Измерены зависимости резонансного поля ФМР  $H_{\text{res}}$  и ширины линии  $\Delta H$  от температуры. При температуре  $T = 350 \text{ К}$  на зависимости  $\Delta H(T)$  наблюдается минимум. Измерены зависимости температуры частиц от времени в режиме накачки СВЧ полем в постоянном магнитном поле и показано, что наибольший нагрев наблюдается в условиях резонансного поглощения энергии СВЧ излучения. Показано, что экспериментальные результаты находятся в согласии с теоретическими зависимостями поглощенной мощности СВЧ поля для изотропных суперпарамагнитных систем [4].

Работа выполнена в рамках научной тематики государственного задания ФИЦ КНЦ СО РАН.

Работа выполнена в рамках научной тематики Госзадания ФИЦ КНЦ СО РАН

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Obaidat I.M., Narayanaswamy V., Alaabed S. et al. // Magnetochemistry. 2019. V. 5. No. 4. P. 67.
2. Khmelinskii I., Makarov V.I. // J. Therm. Biol. 2018. V. 77. P. 55.
3. Lee J.-H., Kim B., Kim Y., Kim S.-K. // Sci. Reports. 2021. V. 11. No 1. Art. No. 4969.
4. Гехт Р.С., Игнатченко В.А., Райхер Ю.Л., Шлиомис М.И. // ЖЭТФ. 1976. Т. 70. № 4. С. 1300; Gekht R.S., Ignatchenko V.A., Raikher Y.L., Shliomis M.I. // Sov. Phys. JETP. 1976. V. 43. No. 4. P. 677.
5. Seehra M.S., Babu V.S., Manivannan A., Lynn J.W. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. No. 5. P. 3513.
6. Balaev D.A., Stolyar S.V., Knyazev Y.V. et al. // Results Phys. 2022. V. 35. No. 10. Art. No. 105340.
7. Столяр С.В., Балаев Д.А., Ладыгина В.П. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2020. Т. 111. № 3–4. С. 197; Stolyar S.V., Balaev D.A., Ladygina V.P. et al. // JETP Lett. 2020. V. 111. No. 3. P. 183.
8. Stolyar S.V., Bayukov O.A., Balaev D.A. et al. // Adv. Powder Technol. 2022. V. 33. No. 8. Art. No. 103692.
9. Ладыгина В.П., Пуртов К.В., Столяр С.В. и др. Способ получения наночастиц ферригидрита Патент РФ № 2457074С1, 2011.
10. Дортман Н.Б. Физические свойства горных пород и полезных ископаемых (петрофизика): Справочник геофизика. 2-е изд. Москва: Недра, 1984. 455 с.

## Investigation of ferromagnetic resonance heating of isotropic superparamagnetic on the example of biogenic ferrihydrite nanoparticles

S. V. Stolyar<sup>1, 2, \*</sup>, O. A. Li<sup>1, 2</sup>, A. M. Vorotynov<sup>3</sup>, D. A. Velikanov<sup>1, 3</sup>, N. G. Maksimov<sup>1</sup>, R. S. Iskhakov<sup>3</sup>, V. P. Ladygina<sup>1</sup>, A. O. Shokhrina<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Federal Research Center Krasnoyarsk Scientific Centre of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, 660036 Russia

<sup>2</sup>Siberian Federal University, Krasnoyarsk, 660041 Russia

<sup>3</sup>Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center Krasnoyarsk Scientific Centre of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, 660036 Russia

\*e-mail: stol@iph.krasn.ru

Ferrihydrite nanoparticles have been synthesized and characterized. The dependences of the temperature increment of powders in the pumping mode by a high-frequency electromagnetic field in a constant magnetic field are studied. It is shown that the experimental dependence of the particle temperature on the dc magnetic field strength is in good agreement with the theory of ferromagnetic resonance for an isotropic superparamagnetic.