



Секция БЮ

Метла подметательная (в дальнейшем изделие) предназначена для собирания разных ненужных мелких предметов, твердых и мелких частиц, пыли (в дальнейшем мусора) в одну или несколько куч (в дальнейшем конечный пункт назначения) по всей территории (в дальнейшем место использования)...

<http://cityfun.ru/rasskaz/instruct>



МАЛЫЕ МАГНИТНЫЕ ЧАСТИЦЫ

НАМАГНИЧИВАНИЕ БИОГЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ АНТИФЕРРОМАГНЕТИКА

Ю.Л. Райхер¹, В.И. Степанов¹, С.В. Столяр^{2,3}, В.П. Ладыгина⁴,
Д.А. Балаев^{2,3}, Л.А. Ищенко³

¹ *Институт механики сплошных сред УрО РАН, 614013, Пермь*

² *Институт физики СО РАН, г. Красноярск, 660036, Академгородок*

³ *Сибирский федеральный университет, 660041, Красноярск*

⁴ *Международный научный центр исследований экстремальных состояний организма при Президиуме КНЦ СО РАН, Красноярск*

Нанодисперсные биоминералы, основу которых составляет железо, широко распространены в живой природе. В самом деле, определенное количество железа необходимо для функционирования белковых организмов. В разных фазах жизненного цикла содержание Fe меняется, но заданный уровень всегда поддерживается точно. Для обеспечения такого равновесия растения, животные и человек депонируют железо в форме гидроксидов. Этот запас накапливается и хранится в ферритине — комплексе, состоящем из белковой капсулы (апоферритин) диаметром ~12 нм, внутри которой заключена частица ферригидрита диаметром до 8 нм. Сначала клетка строит «пустую» апоферритиновую оболочку, а затем внутри нее активирует производство ферригидрита из ионов железа, приходящих из внешней среды.

Структурные исследования ферритина указывают на антиферромагнитное спиновое упорядочение ионов Fe в нем. Однако малость возникающих кристаллов и их дефектность приводят к нарушению баланса намагниченностей подрешеток, так что частица приобретает собственный магнитный момент μ_d , который носит название *декомпенсационного*. В простейшем варианте μ_d полагают пропорциональным $N^{1/2}$, где N — число спинов в подрешетке; при размере частиц 7 нм, имеем $N \sim 10^3 - 10^4$.

Поскольку указанный момент не велик, он чувствителен к тепловым флуктуациям, так что нанодисперсный антиферромагнетик приобретает суперпарамагнитные свойства. Этот эффект был предсказан в 1961 г. Неелем [1]. В отсутствие внешнего поля момент μ_d направлен вдоль оси анизотропии n , так же направлен и вектор антиферромагнетизма. На основе этих соображений были предложены теоретические модели отклика ферритина на приложенное поле, удовлетворительно описывающие эксперимент, см., например, [2,3]. По кривой намагничивания удастся определить и магнитный момент частиц ферритина, и антиферромагнитную (поперечную) восприимчивость, и, иногда, константу анизотропии.

Другим путем возникновения биогенных нано-оксидов железа является бактериальный синтез, хорошо известный в геобиохимии. Реакция окисления $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$, конечным продуктом которой является ферригидрит, служит источником энергии для нескольких видов анаэробных микроорга-

низмов [4]. В нашей работе представлены результаты магнитных измерений на ферри-гидрите, взятом от бактерий *Klebsiella oxytoca*. Штамм выделен из озерного ила в Красноярском крае [5] и размножен в лабораторных условиях.

Теоретическая модель отклика системы наночастиц антиферромагнетика на приложенное поле $\mathbf{H} = H\mathbf{h}$ строится из следующих соображений. При наличии нескомпенсированного магнитного момента μ_d ориентационно-зависимой части магнитной энергии частицы имеет вид

$$U = -\mu_d H(\mathbf{e}\mathbf{h}) + \frac{1}{2} \chi_A v H^2 (\mathbf{e}\mathbf{h})^2 - K v (\mathbf{e}\mathbf{n})^2, \quad (1)$$

где v — объем частицы, $\mathbf{e} = \mu_d/\mu_d$ — единичный вектор магнитного момента, K — константа одноосной анизотропии, а χ_A — поперечная восприимчивость антиферромагнетика. Из-за т.н. *суперантиферромагнетизма* [6], который тоже является размерным эффектом, в частицах с размерами в единицы нм, величина χ_A должна быть вдвое выше, чем в массивном материале.

Как видно, в (1) входят не одно, а два зависящих от поля слагаемых, минимумы которых в зависимости от величины приложенного поля и направления оси легкого намагничивания соответствуют различным точкам ориентационного пространства $\mathbf{e} \otimes \mathbf{n}$. В суспензии частиц это приводит, в частности, к кроссоверу ориентаций оси \mathbf{n} [7]. Для типичных условий эксперимента по измерению намагниченности порошка следует считать, что оси легкого намагничивания в препарате расположены хаотично. В этом случае плотность свободной энергии и намагниченность системы невзаимодействующих частиц записываем в виде

$$F(\xi, \kappa, \sigma) = -ckT \int d\mathbf{n} \ln[Z(\xi, \kappa, \sigma, \mathbf{n})], \quad Z = \int \exp(-U/kT) d\mathbf{e}, \quad M = -\partial F / \partial H; \quad (2)$$

здесь c — число частиц в единице объема, а безразмерные параметры, характеризующие частицу при температуре T , выбраны следующим образом: ланжевеновский параметр $\xi = \mu H/kT$, его парамагнитный аналог $\kappa = \frac{1}{2} \chi_A v H^2/kT$, высота барьера анизотропии $\sigma = K v/kT$. Очевидно, что получаемая функция $M(H)$ не зависит от направления приложенного поля. Ниже вместо выражений, основанных на (2), будем использовать хорошо оправдывающееся при низких температурах приближение $\sigma \rightarrow \infty$ (аналог модели Изинга), так что у функции F остается лишь аргумент ξ .

Последняя формула в (2) определяет наблюдаемую равновесную намагниченность $M(\xi)$. Уже из вида энергии (1) следует, что при $H < \mu_d/\chi_A v$ она должна напоминать функцию Ланжевена (замедление роста, $dM/M < dH/H$), а при $H > \mu_d/\chi_A v$ — превращаться в прямую $M \propto H$. На рис. 1 дан пример сопоставления измерений намагниченности и теоретических зависимостей, построенных по формулам (2) в предположении о монодисперс-

ности частиц. Объектом измерения служил порошок ферригидрита, взятый из бактерий *Klebsiella oxytoca*, культивируемых в темноте в течение трех недель. Необходимо отметить, что структура наночастиц зависит от условия культивирования микроорганизмов.

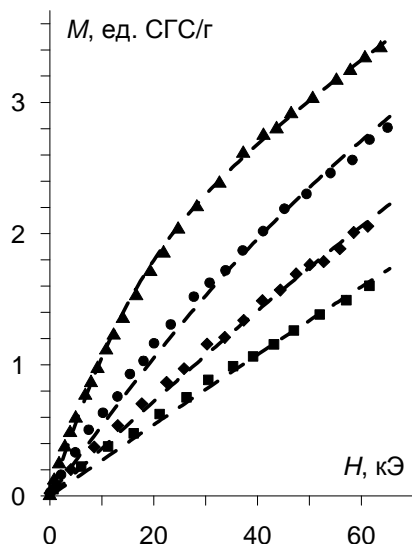


Рис.1. Кривые статического намагничивания (в расчете на единицу массы) бактериального ферригидрита при температурах: 4.2 К (треугольники), 12 К (круги); 22 К (ромбы) и 33 К (квадраты). Штриховые линии — расчет при массе частицы $1.36 \cdot 10^{-20}$ г и $\mu = 4.5\mu_B$ с температурно-зависимой восприимчивостью:

T	$\chi_A, 10^{-4}$
4.2	1.7
12	1.5
22	1.2
33	1.0

Выводы. Магнитные измерения показали, что в дисперсном ферригидрите, синтезируемом изучаемым штаммом *Klebsiella oxytoca*, размер частиц составляет ~ 2 нм, а эффективная намагниченность — $I_s \sim 15$ Гс. Сравнивая наши результаты с данными [3] по ферритину (размер частиц $d \sim 5.7$ нм, магнитным моментом частицы — $\mu_d \sim 145 \mu_B$) находим то же значение $I_s = \mu_d/v \sim 15$ Гс. То есть, по своим основным магнитным свойствам ферригидрит *Klebsiella oxytoca* очень близок к ферритину животных.

Авторы благодарят за поддержку проекты РФФИ 07-02-96026, 07-02-96017, 08-02-00802 и 08-08-00427.

1. L. Néel, C. R. Acad. Sci. (Paris), **252**, 4075 (1961).
2. S.H. Kilcoyne, R. Cywinski, JMMM, **140-144**, 1466 (1995).
3. C. Gilles, P. Bonville, H. Rakoto et al., JMMM, **241**, 430 (2002).
4. J.M. Senko, T.A. Dewers, L.R. Krumholz, Appl. & Environ. Microbiology, **71**, 7172 (2006).
5. С.В. Столяр, О.А. Баюков, Ю.Л. Гуревич и др. Материаловедение, №7, 34 (2006).
6. L. Néel, C. R. Acad. Sci. (Paris), **253**, 203 (1961).
7. Ю.Л. Райхер, В.И. Степанов, ЖЭТФ, **134**, 514 (2008).

ДИНАМИЧЕСКИЙ ГИСТЕРЕЗИС АНИЗОТРОПНОГО СУПЕРПАРАМАГНЕТИКА

И.С. Поперечный, Ю.Л. Райхер, В.И. Степанов

Институт механики сплошных сред УрО РАН, 614013, Пермь

Теория динамического магнитного гистерезиса (ДМГ), учитывающая тепловые флуктуации, необходима для разработки многих прикладных проблем. В их числе — оптимизация прецессионного перемагничивания наночастиц при наличии суперпарамагнетизма и создание методов магнитоиндукционной гипертермии, использующих наносuspензии в качестве «рабочего тела». Началом исследования ДМГ в наночастицах следует считать работу [1], где была впервые дана современная постановка задачи и выполнен расчет петель в ансамбле невзаимодействующих изотропных суперпарамагнитных частиц. Динамический гистерезис в частицах с одноосной анизотропией для ситуации, когда приложенное поле параллельно оси легкого намагничивания, изучен в работе [2]. В настоящей работе рассмотрен ДМГ при произвольном наклоне намагничивающего поля к оси анизотропии.

Пусть на неподвижную однодоменную наночастицу с объемом v и намагниченностью M_s действует линейно-поляризованное поле $\mathbf{H}(t) = H_0 \mathbf{q} \cdot \cos \omega t$ произвольной амплитуды; здесь \mathbf{q} — единичный вектор. Магнитный момент частицы есть $\boldsymbol{\mu} = M_s v$, энергия одноосной анизотропии равна E_A , а ось легкого намагничивания \mathbf{n} наклонена к направлению поля \mathbf{q} под углом ψ . Тогда ориентационно-зависимой части энергии частицы можно придать вид

$$U/E_A = -h(\mathbf{e}\mathbf{q}) - (\mathbf{e}\mathbf{n})^2, \quad h = \mu H / E_A, \quad (1)$$

где $\mathbf{e} = \boldsymbol{\mu}/\mu$ единичный вектор магнитного момента. Эффект ДМГ характеризуется функцией $m(h(t))$, где $m = \boldsymbol{\mu}(\mathbf{e}\mathbf{q})$ — проекция магнитного момента частицы на направление \mathbf{H} . При нулевой температуре ($T = 0$) и не слишком высокой частоте поля величина m находится минимизацией (в каждый момент времени) потенциала (1) при заданном значении ψ . Результатом являются петли квазистатического намагничивания — циклы Стонера-Вольфарта [3].

Для описания магнитодинамики частицы при наличии тепловых флуктуаций введем ориентационную функцию распределения $W(\mathbf{e}, t)$, являющуюся решением уравнения Брауна

$$2 \tau_D \partial W / \partial t = \mathbf{J} W \mathbf{J} (U/kT + \ln W), \quad (2)$$

где $\mathbf{J} = (\mathbf{e} \times \partial / \partial \mathbf{e})$ — оператор поворота магнитного момента, а $\tau_D = \mu / 2 \alpha \gamma kT$ — время ориентационной диффузии; здесь α — параметр затухания в уравнении Ландау-Лифшица, а γ — гиромангнитное отношение. В качестве определяющих параметров задачи удобно выбрать $\xi = \mu H / kT$ и $\sigma = E_A / kT$, кото-

рые выражают зеемановскую энергию частицы и её энергию анизотропии в единицах тепловой энергии; отношение ξ/σ равно h из (1).

При анизотропии типа «легкая ось» и нулевом внешнем поле функция $U(\mathbf{e})$ имеет два эквивалентных минимума ($\mathbf{e} \parallel \mathbf{n}$ и $\mathbf{e} \parallel -\mathbf{n}$), разделенных потенциальным барьером высотой E_A . Для этого случая уравнение (2) определяет два характерных времени релаксации магнитного момента. Первое — это т.н. *intrawell* время $\tau_0 = \mu/2\alpha\gamma E_A$, которое задает скорость приближения \mathbf{e} к ближайшему минимуму ориентационной энергии. Второе время при низком барьере ($\sigma \ll 1$) по порядку величины совпадает с τ_D , а в противоположном случае принимает вид $\tau_N \sim \tau_0 \exp(\sigma)$. Оно называется *interwell* или неелевским временем и определяет среднюю длительность пребывания магнитного момента в энергетическом минимуме при данной температуре. Переменное внешнее поле, модулируя ориентационный потенциал частицы, делает его несимметричным, а при достаточной величине H_0 — ликвидирует барьер. В этом режиме время магнитного отклика частицы становится зависящей от времени (формирующейся «на лету») функцией $H(t)$, не сводимой к комбинации *intrawell* и *interwell* времен. При такой сложной магнитодинамике ДМГ может быть найден только численным расчетом.

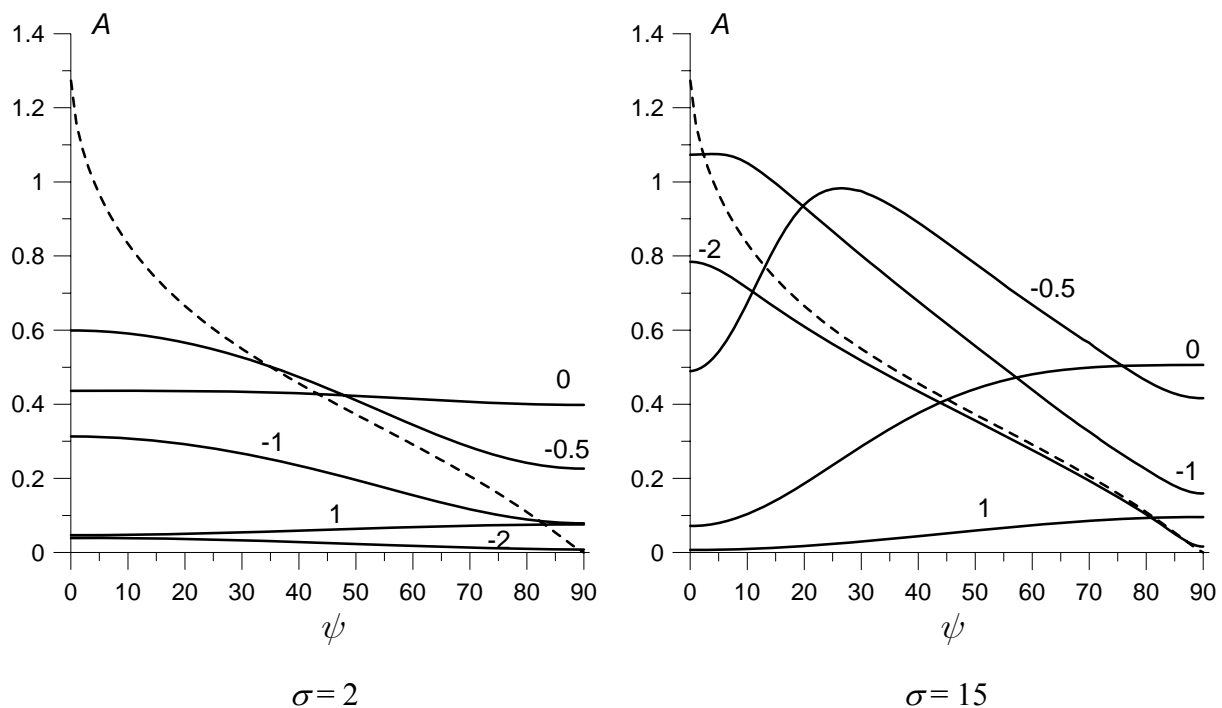
Представим угловую зависимость $W(\mathbf{e}, t)$ в виде ряда по сферическим функциям, а временную зависимость — в виде ряда Фурье по кратным частотным гармоникам. Тогда уравнение в частных производных (2) преобразуется в бесконечную систему линейных уравнений для трехиндексных коэффициентов указанных разложений. После записи в виде матричного рекуррентного соотношения эта система решается методом прогонки. Найденный отклик $m(t)$ и закон изменения поля $h(t)$ определяют в параметрическом виде петлю $m(h)$ для заданного угла ψ . Комбинируя расчеты при разных ψ , можно построить усредненные петли ДМГ для ансамбля невзаимодействующих суперпарамагнитных частиц с заданным распределением легких осей, например, случайным.

Для представления полученного решения удобным масштабом времени является $\tau_0 = \tau_D/\sigma$, поскольку оно не зависит ни от температуры, ни от амплитуды поля. Положим также, что энергия E_A постоянна, тогда параметр анизотропии σ будет играть роль безразмерной обратной температуры. Как и ожидалось, при низких температурах и частотах рассчитанные нами петли ДМГ ($\sigma = 15$, $\omega\tau_0 = 10^{-3}$) близки к предельным циклам Стонера-Вольфарта ($\sigma = \infty$). При повышении температуры (уменьшении σ) флуктуации усиливаются, и влияние анизотропии снижается. Действительно, с уменьшением σ петли $m(h)$ становятся уже, а их угловая зависимость — менее выраженной. Увеличение частоты приводит к расширению петли и росту эффективной коэрцитивной силы; на очень больших частотах и при $h > 2$ петля $m(h)$ принимает форму гладкой замкнутой кривой.

Важной практической характеристикой ДМГ является площадь A петли $m(h)$, которая пропорциональна энергии, поглощаемой частицей за цикл

перемангничивания. На рисунке ниже представлены зависимости $A(\psi)$ для $\sigma = 2$ (слева) и 15 (справа), числа рядом с кривыми указывают значения $\lg \omega \tau_0$, штриховые линии соответствуют функции $A(\psi)$ в пределе Стонера–Вольфарта. Как и следовало ожидать, при низких частотах и температурах система суперпарамагнитных частиц приближается к своему ферромагнитному аналогу: на правой панели кривая для $\lg \omega \tau_0 = -2$ близка к штриховой. При конечных частотах и температурах магнитный момент вовлечен в сложную комбинацию вынужденного и диффузионного движений, что дает необычные режимы ДМГ. Например, при $\sigma = 15$ — см. графики — изменяя частоту поля, можно либо повысить поглощение энергии частицей по сравнению с режимом Стонера–Вольфарта фактически во всем интервале углов наклона (кривая для $\lg \omega \tau_0 = -1$), либо резко увеличить поглощение вблизи некоторого конечного угла (кривая для $\lg \omega \tau_0 = -0.5$).

Работа выполнена при поддержке проектов РФФИ 07-02-96026 и 08-02-00802 и Программы ECONET.



1. В.А. Игнатченко, Р.С. Гехт, ЖЭТФ, **67**, 1506 (1974).
2. Yu.L. Raikher, V.I. Stepanov, R. Perzynski, Physica B, **343**, 262 (2004).
3. E.C. Stoner, E.P. Wohlfarth, Phil. Trans. Roy. Soc., **A240**, 599 (1948).

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ НАНОМАГНИТЫ – НОВЫЙ ПОДХОД К ПРОБЛЕМЕ

В.С. Миронов

Институт кристаллографии РАН, Москва, Россия, 117333 Ленинский проспект 59

Рассматривается новый подход к проблеме создания высокотемпературных мономолекулярных наноманитов (single-molecule magnets, SMM) – единичных молекул с эффектом магнитной памяти. Ниже определенной температуры T_b (температура блокирования намагниченности) такие молекулы способны фиксировать магнитный момент и сохранять его длительное время (месяцы, годы и более) находясь в изолированном состоянии в выключенном внешнем магнитном поле [1]. Эти объекты являются наименьшими среди магнитных наночастиц (впервые открыты в 1993 г., кластер $Mn_{12}Ac$). Все существующие SMM имеют очень низкую рабочую температуру ($T_b \sim 3 - 4$ К). Общая идея подхода состоит в том, что при введении в состав SMM орбитально-вырожденных магнитных центров образуются сильно анизотропные обменные взаимодействия, значительно повышающие магнитную анизотропию магнитной молекулы и формирующие высокий барьер спиновой реориентации. Это позволяет радикально (в разы и на порядки величин) увеличить температуру T_b [2]. Предложены конкретные орбитально-вырожденные магнитные центры ($4d$ и $5d$ комплексы $[Mo^{III}(CN)_7]^{4-}$, $[Re^{IV}(CN)_7]^{3-}$ и $[Os^{III}(CN)_6]^{3-}$ и др.). Показано, что в таких молекулах T_b может быть повышена до нескольких десятков К за счет формирования особого энергетического спектра, в котором двукратно вырожденный основной спиновый уровень отделен большой щелью (десятки и сотни cm^{-1}) от возбужденных уровней [3]. Исследованы закономерности зависимости величины T_b от состава, размера и симметрии SMM молекулы [3,4]. Сформулированы общие принципы поиска и синтеза высокотемпературных SMM, а также рассмотрены конкретные пути практической реализации этого подхода. Обсуждены перспективы дальнейшего повышения рабочей температуры T_b .

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 09-03-01173а.

- 1 D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 268 (2003).
2. В.С. Миронов, Докл. РАН, (физическая химия) **397**, 155 (2004).
3. В.С. Миронов, Докл. РАН, (физическая химия) **408**, 348 (2006).
4. В.С. Миронов, Докл. РАН, (физическая химия) **415**, 357 (2007).

МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕЕЛЕВСКОЙ РЕЛАКСЦИИ ОДНОДОМЕННОЙ ЧАСТИЦЫ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

П.В. Меленев, В.В. Русаков, Ю.Л. Райхер

Институт механики сплошных сред УрО РАН, 614013, Пермь, Россия

Методы типа Монте-Карло — одно из наиболее популярных средств численных расчетов. В последние 50 лет они доказали свою эффективность при анализе равновесных состояний самых разных физических систем. Однако применение их для моделирования динамических явлений пока не столь распространено. Это можно объяснить, прежде всего, тем, что не существует доказательств того, что при расчете методом Монте-Карло, предназначенного для поиска минимума энергии, получаемая фазовая траектория системы в статистическом смысле близка к реальной. В то же время, мы разделяем точку зрения работы [1] о том, что методы Монте-Карло могут быть использованы для численного моделирования релаксационных процессов в системах с большим числом равноправных (в смысле вклада в суммарную энергию) степеней свободы и известным начальным состоянием. Для проверки этого предположения мы выполнили расчет суперпарамагнитной релаксации в ансамбле невзаимодействующих однодоменных частиц.

Предполагается, что каждая частица имеет постоянный магнитный момент μ и одноосную магнитную анизотропию (с константой K); направление легкой оси фиксировано. В исходном состоянии магнитный момент частицы ориентирован вдоль заданного направления оси анизотропии, внешнее поле отсутствует. Далее, задается температура T , и в достаточно большом числе реализаций методом Монте-Карло рассчитывается зависимость проекции магнитного момента $\mu_{||}$ на ось анизотропии от числа шагов; учет температурных флуктуаций обеспечивается алгоритмом Метрополиса. Процесс выполняется до числа шагов N_* , такого чтобы усредненная по реализациям величина $\langle \mu_{||} \rangle$ уменьшилась в e раз. Затем значение температуры изменяется, и численная процедура повторяется.

Анализ показывает, что для найденной функции $N_*(T)$ с приемлемой точностью выполняется соотношение $\ln N_*(T) \propto 1/T$, см. рис. 1. Последнее записано по аналогии с классической оценкой времени неелевской релаксации однодоменной частицы:

$$\ln(\tau_N) = \ln(\tau_0) + KV/k_B T,$$

где V — объем частицы. Пропорциональность $\ln N_*$ и $1/T$ означает, что расчет методом Монте-Карло (поиск равновесного состояния системы) можно трактовать как модель релаксационного процесса, где роль времени отведена параметру N — числу выполненных шагов. С этой точки зрения, отслеживая промежуточные расчетные состояния (по отношению к стандартной

цели Монте-Карло — поиску равновесия — они несущественны) можно получить информацию о кинетике рассматриваемой системы.

Отметим, что при заданной температуре единственным управляющим параметром модели является амплитуда δ вариации угла ориентации магнитного момента частицы относительно оси анизотропии. При случайных блужданиях средний квадрат углового смещения вектора μ пропорционален произведению числа шагов на квадрат амплитуды шага. Для преодоления барьера анизотропии магнитный момент частицы должен из полюса попасть на экватор, что в случае плоского энергетического рельефа потребовало бы порядка $1/\delta^2$ шагов. Учет роста затрат энергии по мере подъема на барьер приводит к появлению экспоненциального фактора. Изменяя в расчетах значение δ , мы получили зависимость $N_* = A/\delta^\alpha$ с $\alpha \approx 2$, см. рис. 2. При этом зависимость коэффициента A от параметра $\sigma = KV/k_B T$ оказалась близка к экспоненциальной, см. рис. 3. Найденные соотношения указывают на тесную связь между N_* и τ_N .

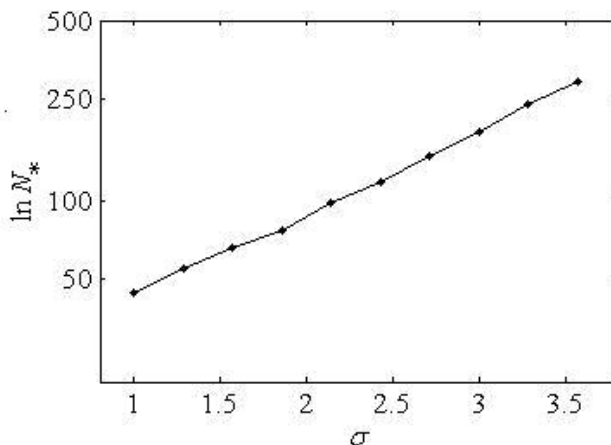


Рис.1. Зависимость числа шагов N_* от $\sigma = KV/k_B T$

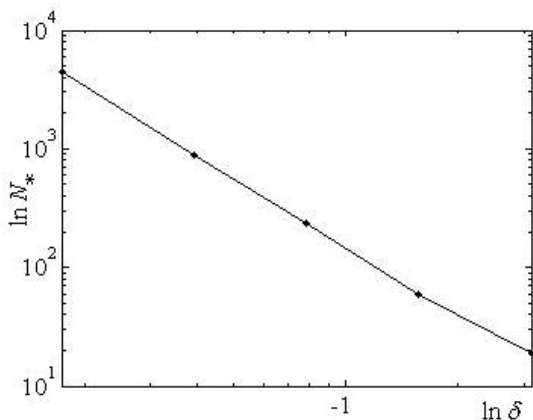


Рис.2. Зависимость числа шагов N_* от амплитуды вариации δ

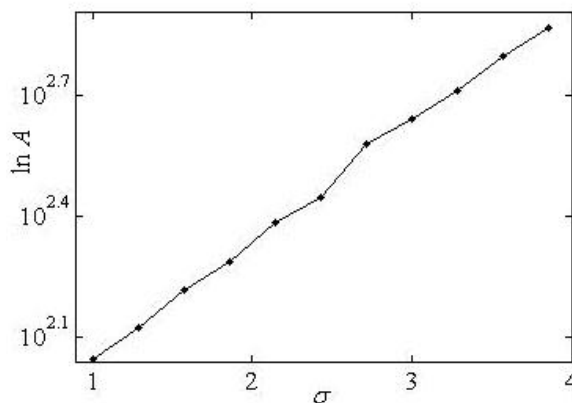


Рис.3. Зависимость параметра A от σ

Полученные результаты подтверждают возможность использования числа шагов метода Монте-Карло в качестве аналога времени при расчете процессов релаксации в суперпарамагнетиках.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке проектов РФФИ 07-02-96026, 08-02-00802 и 09-02-91070.

1. K. Fichthorn, M.C. Weinberg, J. Chem. Phys., **95**, 1090 (1991).

УПРАВЛЕНИЕ НЕЛИНЕЙНОЙ ДИНАМИКОЙ НАМАГНИЧЕННОСТИ МАЛОЙ ФЕРРОМАГНИТНОЙ ЧАСТИЦЫ

М.А. Шамсутдинов, Л.А. Калякин^{*}, А.Т. Харисов

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

^{*} *Институт математики с ВЦ УНЦ РАН, г. Уфа, Россия*

В настоящее время в нелинейной динамике особый интерес представляет проблема управления возбуждением большеамплитудных колебаний в нелинейных системах различной природы [1, 2], в том числе в магнитоупорядоченных кристаллах [3–5]. Следует отметить работу [6], в которой экспериментально реализовано перемагничивание малых частиц с использованием нелинейного резонанса на радиочастотах в полях, существенно меньших предсказываемых теорией Стонера-Вольфарта.

Данная работа посвящена изучению возбуждения и управления высокоамплитудной однородной прецессией намагниченности циркулярно и линейно поляризованными радиочастотными полями малой амплитуды в малых ферромагнитных частицах в *авторезонансном* режиме в условиях медленного изменения характеристик внешних магнитных полей.

Под *авторезонансом* (иногда используется термин «автофазировка») понимается явление автоматической подстройки собственной частоты динамической системы под частоту внешнего воздействия (накачки) [7]. Возникающий таким образом резонанс, удерживаемый в течение долгого времени, может приводить к значительному изменению энергии системы даже при малой вынуждающей силе. Эффекты, связанные с авторезонансом, обнаруживаются в колебательных системах различной природы [1]. Явление авторезонанса в магнетиках как в экспериментальном, так и теоретическом отношении остается малоизученным. В задаче авторезонансного возбуждения прецессии намагниченности предполагается, что первоначально намагниченность находится в состоянии с малой амплитудой колебаний (либо в положении равновесия) и ее необходимо перевести в состояние с достаточно большим раствором конуса прецессии, а также контролируемый перевод прецессирующей намагниченности из состояния с большим раствором конуса в состояние с достаточно малым раствором конуса прецессии.

Уравнения Ландау-Лифшица с параметром затухания λ_1 в системе координат, вращающейся с частотой ω циркулярно поляризованного поля H_1 вокруг оси z , принимают вид:

$$\begin{aligned} \dot{m}_z &= \sqrt{1 - m_z^2} \left(h_1 \sin \psi + \lambda \sqrt{1 - m_z^2} (a + m_z + \Omega) \right) \\ \sqrt{1 - m_z^2} (\dot{\psi} - (a + m_z)) &= -h_1 m_z \cos \psi, \end{aligned} \quad (1)$$

где m_z – продольная компонента намагниченности и $\psi = \varphi - \Phi$ – разность фаз между азимутальным углом вектора прецессирующей намагниченности

М и циркулярно поляризованным полем. Здесь текущее время t заменено на безразмерное время ($t\omega_0 \rightarrow t$),

$$\omega_0 = \gamma(2K_u - (N_z - N_x)M_0^2)/M_0,$$

$$a = h_0 - \Omega, \quad \Omega = \omega/\omega_0, \quad h_0 = \gamma H_0(t)/\omega_0 -$$

резонансное поле, направленное вдоль оси легкого намагничивания z , $\lambda = \lambda_1/(\gamma M_0)$, $h_1 = \gamma H_1(t)/\omega_0$, K_u – константа одноосной анизотропии.

Эволюция компоненты $m_z(t) = m_z^0(t) + o(1)$ в главном члене асимптотики по малым параметрам определяется из резонансного условия совпадения собственной частоты прецессии намагниченности с частотой циркулярно поляризованного поля. Это условие сводится к требованию близости к нулю частоты возмущенного осциллятора во вращающейся системе, т.е. к соотношению

$$m_z^0(t) = -a(t). \tag{2}$$

Такое приближение имеет смысл, если параметры поля меняются так, что модуль величины $a(t) = h_0 - \Omega$ в начальный момент близок единице и начинает медленно убывать во времени. Под медленным изменением подразумевается малое изменение резонансного поля h_0 или частоты накачки Ω за период свободной прецессии намагниченности с частотой линейного ФМР. Анализ первого уравнения системы (1) показывает, что приближение (2) непригодно на начальном и конечном этапах. На этих этапах существуют узкие временные переходные (пограничные) слои, где происходит быстрая перестройка решения – захват в резонанс, либо выход из него.

Исследование в начальном погранслое удобно проводить, используя модуль поперечной компоненты намагниченности $m_{\perp} = \sqrt{1 - m_z^2}$. В приближении

$$m_{\perp} = h_1^{1/3} \rho(\tau) \ll 1, \quad a = -(1 - g\tau/h_1^{2/3})$$

уравнения (1) приобретают вид:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho}{d\tau} &= -\sin \psi - \frac{\lambda\Omega}{h_1^{2/3}} \rho, \\ \rho \left(\frac{d\psi}{d\tau} - \frac{g}{h_1^{4/3}} \tau + \frac{1}{2} \rho^2 \right) &= -\cos \psi, \end{aligned} \tag{3}$$

где $0 < g \ll 1$, $\tau = h_1^{2/3} t$ – медленное время.

Анализ системы (3) показывает, что при малой диссипации существуют растущие решения, амплитуды которых довольно долго растут, а затем на далеких временах происходит срыв на ограниченные значения.

Рассмотрим движение намагниченности в циркулярно поляризованном поперечном поле с фиксированной частотой ω и резонансном продольном поле, медленно меняющемся со временем по закону:

$$h_0(t) = h_0(0) + h_2 \sin(gt). \quad (4)$$

На рис. 1 приведены зависимости величины продольной компоненты намагниченности m_z от времени t , полученные путем численного решения системы уравнений (1).

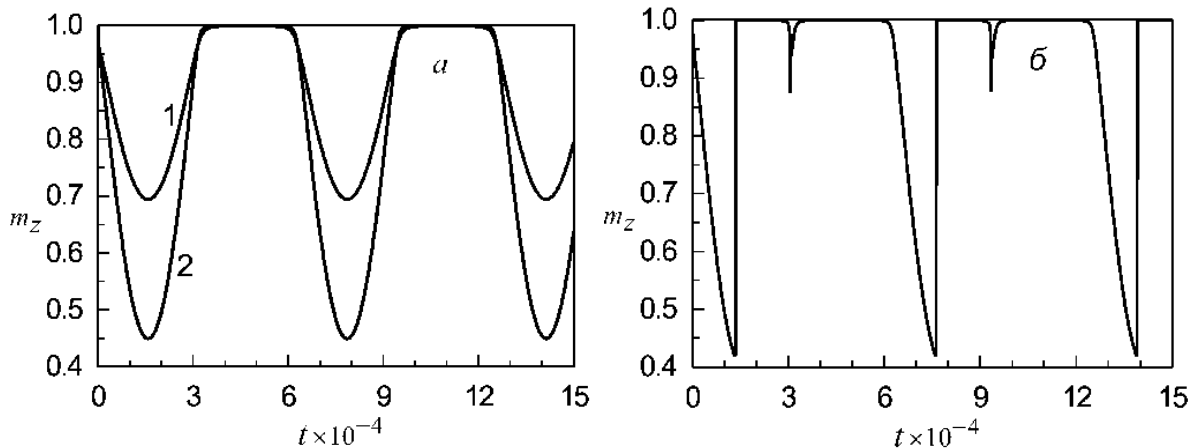


Рис. 1. Зависимость продольной компоненты намагниченности m_z от времени при $h_1 = 0.01$, $h_0(0) = 0.1$, $\Omega(0) = 1.1$, $g = 10^{-4}$, $\lambda = 0.01$, (а) h_2 : 1–0.3, 2–0.55, (б) $h_2 = 0.6$

Управление нелинейной динамикой намагниченности в авторезонансном режиме возможно при одновременном воздействии двух полей – высокочастотного поперечного малой амплитуды и продольного низкочастотного резонансного.

Работа поддержана грантом РФФИ № 09-01-92436-КЭ и ГНТП № 3АН РБ.

1. J. Fajans and L. Friedland, Am. J. Phys., **69**, 1096 (2001).
2. А.Л. Фрадков, УФН, **175**, 113 (2005).
3. Р.Н. Гарифуллин, Л.А. Калякин, М.А. Шамсутдинов, ЖВМ и МФ, **47**, 1208 (2007).
4. Л.А. Калякин, М.А. Шамсутдинов, Р.Н. Гарифуллин, Р.К. Салимов, ФММ, **104**, 115 (2007).
5. М.А. Шамсутдинов, И.Ю. Ломакина, В.Н. Назаров, А.Т. Харисов, Д.М. Шамсутдинов, Ферро- и антиферромагнитодинамика. Нелинейные колебания, волны и солитоны, Гилем, Уфа (2007).
6. С. Thirion, W. Wernsdorfer, and D. Mailly, Nature materials, **2**, 524 (2003).
7. Л.А. Калякин, УМН, **63**:5, 3 (2008).

ТОРОИДНЫЙ МАГНИТНЫЙ МОМЕНТ В МОЛЕКУЛЯРНОМ КЛАСТЕРЕ Du_3

А.К. Звездин¹, А.И. Попов², Д.И. Плохов¹

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва

²Московский государственный институт электронной техники, Зеленоград

В последние годы в химии и физике конденсированного состояния все большее внимание привлекает поиск и исследование материалов, обладающих тороидальным магнитным упорядочением. Наиболее известными такими материалами являются мультиферроики [1]. В работе [2] показано, что спиновая структура некоторых магнитов с антиферромагнитным взаимодействием (в частности, $Ga_{2-x}Fe_xO_3$) обладает тороидальным типом симметрии. Впоследствии был открыт и изучен материал с тороидальной доменной структурой [3].

Тороидный момент может быть индуцирован путем приложения скрещенных электрического и магнитного полей [4]. Однако, молекулярные материалы с «истинным» тороидным моментом (т.е. в поле $E = 0$) до сих пор не найдены. Еще в работе [5] было указано, что «истинный» тороидный момент может быть обнаружен у мезоскопических молекулярных кластеров, и только совсем недавно был создан треугольный молекулярный комплекс Du_3 [6], обладающий требуемым типом магнитной анизотропии. Имеются также сведения о существовании индуцированного магнитным полем тороидного момента в треугольном кластере V_{15} [7]. Однако вопрос о тороидном магнитном моменте подобного класса соединений требует дальнейшей проработки.

Интерес к подобным материалам обуславливается привлекательной возможностью создания на единой материальной платформе устройств, преобразующих информацию в форме намагниченности в электрическое напряжение и обратно, что позволит решить ряд актуальных задач спинтроники, стремящейся соединить достоинства энергонезависимой магнитной памяти и быстродействующих электрических систем обработки информации. Треугольные кластеры представляют еще и значительный интерес в качестве материальной базы для организации квантовых вычислений. Наличие магнитного тороидного момента позволяет организовать контролируемое изменение состояний кубита посредством взаимодействия между спином молекулы и внешним током [8].

В настоящей работе проведено исследование треугольного молекулярного кластера Du_3 . В рамках разработанной квантово-механической модели спиновой структуры кластера показано, что ненулевой тороидный магнитный момент возникает в кластере при приложении внешнего магнитного поля (при нулевой напряженности внешнего электрического поля). Индуцированный магнитным полем тороидный момент возникает благодаря нарушению симметрии обменных взаимодействий между спинами ионов

диспрозия, находящихся в вершинах треугольника. При этом намагничивание кластера отсутствует. Изменением направления на противоположное внешнего магнитного поля можно изменить знак тороидного момента

Состояние с нулевым магнитным моментом и ненулевым тороидным магнитным моментом является долгоживущим. Выполняется закон Аррениуса, предэкспоненциальный фактор составляет 0,25 мкс, а высота энергетического барьера 36 К. При низких температурах доминирующую роль играют туннельные переходы между состояниями, отличающимися знаком тороидного момента. Переходы обуславливаются возмущениями кристаллического поля системы, нечетными по напряженности электрического поля. Такое существенно квантовое поведение системы приводит к возникновению эффекта макроскопического квантового туннелирования тороидного магнитного момента.

Долгоживущее состояние с тороидным моментом можно создать за счет взаимодействия за счет взаимодействия тороидного момента с внешним током или со скрещенными внешними электрическим и магнитным полями, не приводящими к его разрушению. Важно отметить, что наличие такого взаимодействия приводит также к сдвигу критического магнитного поля, индуцирующего в системе магнитный момент, что может служить удобным инструментом для экспериментального определения константы, характеризующей интенсивность взаимодействия тороидного момента со скрещенными полями (внешним током).

Длительное время релаксации состояния с тороидным моментом дает уникальную возможность наблюдать в исследуемой молекуле линейный магнитоэлектрический эффект за счет взаимодействия тороидного момента с внешним электрическим или магнитным полем.

Итак, в работе показано, что в кластере Du_3 тороидный момент индуцируется магнитным полем (выше некоторого критического значения) или скрещенными электрическим и магнитным полями (или током). Благодаря значительному времени релаксации состояния с ненулевым тороидным моментом возможно наблюдение линейного по полю неравновесного магнитоэлектрического эффекта.

[1] H. Schmid, *Ferroelectrics* **162**, 317 (1994).

[2] Ю.Ф. Попов, А.К. Звездин, А.М. Кадомцева, М.М. Тенеранчи, Г.П. Воробьев, В.А. Тимофеева, Д.М. Устинин, *ЖЭТФ* **114**, 263 (1998).

[3] B.B.V. Aken, J.-P. Rivera, H. Schmid, and M. Fiebig, *Nature* **449**, 702 (2007).

[4] V. Ginzburg, A. Gorbatshevich, Y. Kopaev, B. Volkov, *Solid State Comm.* **50**, 339 (1984).

[5] A. Ceulemans, L.F. Chibotaru, and P.W. Fowler, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1861 (1998).

[6] L.F. Chibotaru, L. Ungur, and A. Soncini, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 4126 (2008).

[7] А.К. Звездин, В.В. Костюченко, А.И. Попов, А.Ф. Попков, А. Ceulemans.

[8] M. Trif, F. Troiani, D. Stepanenko, and D. Loss, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 217201 (2008).

ИССЛЕДОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НАМАГНИЧЕННОСТИ В ФЕРРОМАГНИТНЫХ ЧАСТИЦАХ КРЕСТООБРАЗНОЙ ФОРМЫ

А.А. Фраерман, С.А. Гусев, Б.А. Грибков, О.Л. Ермолаева, И.М. Нефедов,
И.Р. Каретникова, А.Ю. Климов, О.Г. Удалов, В.Л. Мионов

Институт физики микроструктур РАН, г. Нижний Новгород

В работе представлены результаты исследований особенностей формирования различных распределений намагниченности в ферромагнитных крестообразных частицах симметричной и несимметричной формы. В зависимости от размеров, формы и условий намагничивания в таких частицах могут реализовываться квазиоднородное, вихревое или антивихревое состояния. Интерес к вихревому [1,2] и антивихревому [3,4] распределениям намагниченности обусловлен тем, что данные распределения обладают различными топологическими зарядами и по-разному влияют на транспортные свойства спин-поляризованных электронов [5,6].

На рис. 1-3 представлены реализуемые в крестообразных частицах распределения намагниченности, а также модельные и экспериментальные МСМ изображения таких распределений. Как показали МСМ исследования и компьютерное моделирование, вихревое состояние реализуется в частицах, имеющих отношение ширины сегментов креста к их длине порядка 1. В частицах с меньшим соотношением ширины сегментов креста к длине основному состоянию соответствует квазиоднородное распределение намагниченности. Согласно результатам компьютерного моделирования, антивихревое состояние в симметричных частицах является метастабильным и в экспериментальных исследованиях наблюдается достаточно редко.

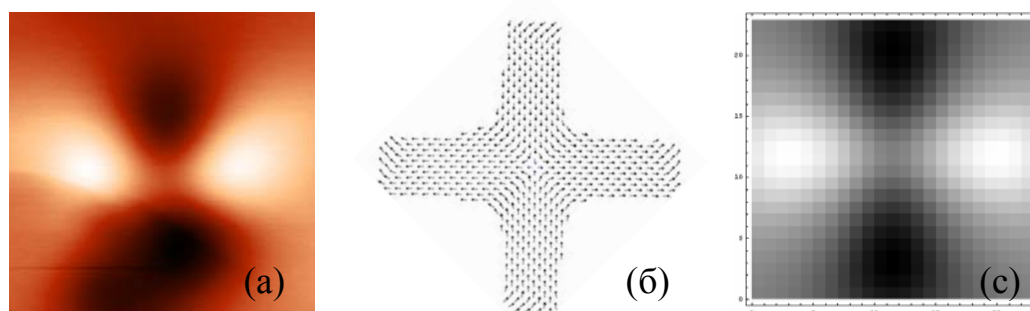


Рис. 1. – Экспериментальное (а) и модельное (в) МСМ изображение анти-вихревого распределения намагниченности (б) в крестообразной частице

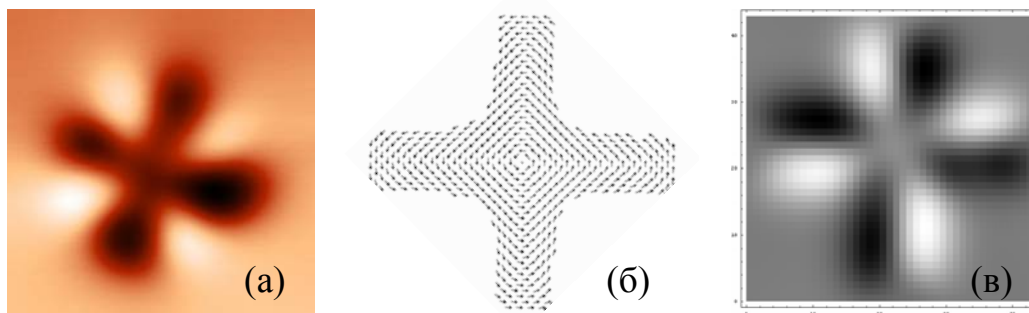


Рис. 2. – Экспериментальное (а) и модельное (в) МСМ изображение вихревого распределения намагненности (б) в крестообразной частице

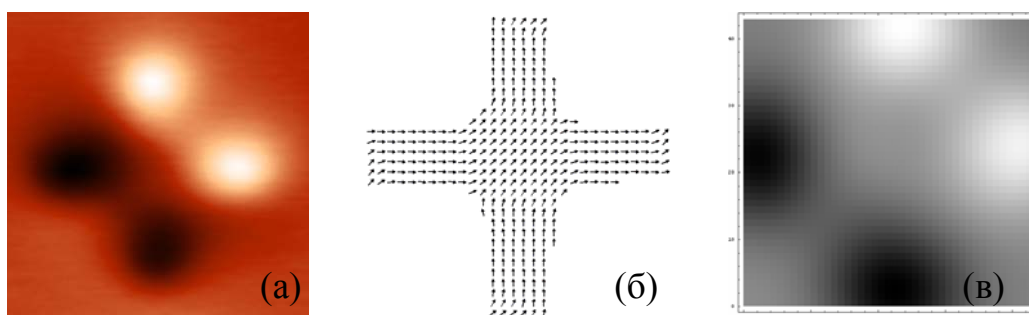


Рис. 3. – Экспериментальное (а) и модельное (в) МСМ изображение квази-однородного распределения намагненности (б) в крестообразной частице

Одной из целей данной работы было выяснение условий, необходимых для реализации антивихревого состояния в крестообразных частицах. Нами были рассмотрены простейшие модели распределений намагненности в крестообразных частицах и на их основе проведены оценки энергии соответствующих состояний. В частности, рассматривалась конкуренция между состоянием с квазиоднородной намагненностью и антивихревым состоянием.

Анализ функционала полной энергии для однородного и антивихревого состояний, в рамках исследуемых нами простых моделей, показал, что в таких частицах квазиоднородное состояние является основным, а антивихревое - метастабильным.

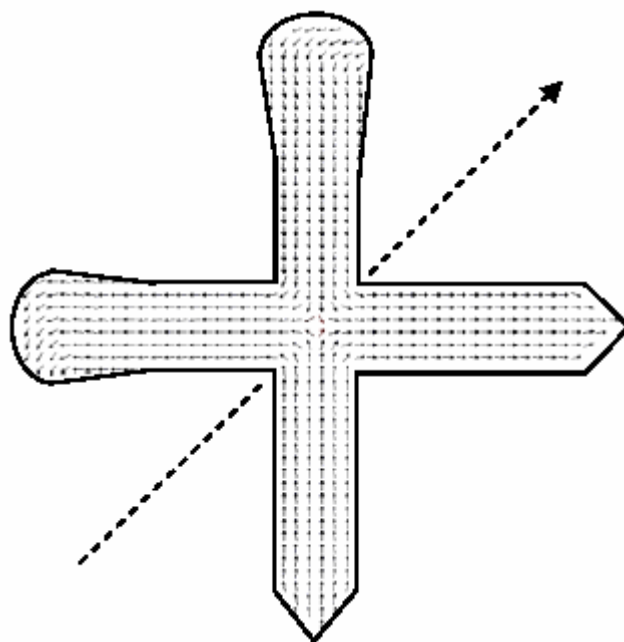


Рис. 4. Антивихревое распределение намагненности в несимметричной частице.

Для реализации антивихревого состояния были предложены специальные несимметричные геометрические конфигурации частиц, обладающие различной коэрцитивностью сегментов креста. Одна из рассмотренных конфигураций приведена на рис. 4. Различие коэрцитивностей сегментов креста достигается за счет различной формы – два сегмента имеют на концах утолщения, уменьшающие коэрцитивность, а два другие сегмента имеют на концах заострения, увеличивающие их коэрцитивность.

Была предложена и проанализирована с помощью компьютерного моделирования методика перевода частиц из квазиоднородного в антивихревое состояние намагниченности, заключающаяся в следующем. Под действием внешнего однородного магнитного поля, частица намагничивается вдоль несимметричной диагонали (показана пунктиром на рис. 4), после чего направление внешнего поля меняется на противоположное и частица вновь перемагничивается. Как показало микромагнитное моделирование, существует интервал значений внешнего магнитного поля, в котором два сегмента креста, имеющие на концах утолщение и обладающие более низкой коэрцитивностью, изменяют направление намагниченности, а два других нет. То есть, частица может быть переведена из квазиоднородного состояния в антивихревое.

Таким образом, в работе представлены результаты исследований особенностей формирования различных распределений намагниченности в ферромагнитных частицах крестообразной формы.

Предложены специальные несимметричные геометрические конфигурации частиц и алгоритмы процесса намагничивания, которые, как показало микромагнитное моделирование, приводят к устойчивому формированию антивихревого состояния.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты 07-02-01321, 08-02-01202) и президиума РАН в рамках программы “Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов”.

- [1] R.P.Cowburn et al., Phys. Rev. Lett., **83**, 1042 (1999).
- [2] T.Shinjo et al., Science, **289**, 930 (2000).
- [3] G.Sebastian et al., Phys. Rev. B, **77**, 060404(R), (2008).
- [4] K.Shigeto et al., Appl. Phys. Lett., **80**, 4190 (2002).
- [5] F.Zhou, Phys. Rev. B, **70**, 125321 (2004).
- [6] P.Bruno et al., Phys. Rev. Lett., **93**, 096806 (2004).

КРИТИЧЕСКАЯ ДИНАМИЧЕСКАЯ ВОПРИИМЧИВОСТЬ И РАДИОЧАСТОТНЫЙ НАГРЕВ НАНОЧАСТИЦ $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_{3+\delta}$

В. А. Ацаркин¹, А. А. Генералов¹, В. В. Демидов¹, М. Н. Маркелова²,
А. Р. Кауль²

¹ *Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, Москва, Россия*

² *МГУ им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

В последнее время активно изучается возможность применения малых магнитных частиц в локальной медицинской гипертермии (искусственное повышение температуры выделенного участка тела). Введенные в больную ткань ферро-(ферри-) магнитные наночастицы разогреваются переменным магнитным полем за счет релаксационных или гистерезисных потерь. Установлено, что нагревание до уровня 40-45°C замедляет рост раковых клеток и может дать заметный лечебный эффект в онкологии [1,2]. При этом возникает необходимость строго контролировать температуру нагрева опухоли, не допуская ее выхода за указанные выше пределы.

Для решения последней задачи предложено использовать магнитные материалы с относительно низкой температурой Кюри (T_C), попадающей в указанный терапевтический диапазон. При достижении T_C магнитные потери резко падают из-за перехода вещества в парамагнитное состояние, что обеспечивает автостабилизацию температуры нагрева. Подходящие материалы были недавно синтезированы на основе манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO) [3,4] и $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ (LAMO) [5,6]. При специальном выборе химического состава они обеспечивают нужные значения T_C и приемлемый уровень удельной теплопроизводительности. Однако для успешной автостабилизации температуры вблизи T_C первостепенное значение имеет также конкретный вид температурной зависимости магнитных потерь (мнимой части динамической магнитной восприимчивости χ'') в области фазового перехода. Экспериментальное исследование этой зависимости в различных по составу и условиям синтеза образцах LAMO, а также изучение эффекта термостабилизации с помощью модельных экспериментов и компьютерного анализа составляют основное содержание данной работы.

Исследовались тонкие порошки и водные суспензии $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_{3+\delta}$, приготовленные методами химической гомогенизации при 700-800°C (так называемый «бумажный синтез») и пиролизного распыления. В первом случае частицы имели неправильную форму при размерах порядка мкм; во втором – сферическую форму с диаметром до 200 нм. Нужный диапазон T_C достигался при составах $x=0.1-0.2$; $y=0.8-0.9$ и $\delta \sim -0.1$. Синтез и характеристика образцов описаны в [5,6]. Измерения комплексной динамической магнитной восприимчивости $\chi(\omega)=\chi'(\omega)-\chi''(\omega)$, проведенные на частотах 0.5 – 2.0 МГц в температурном диапазоне 20-50°C, показали пригодную для применений величину удельной теплопроизводительности ниже T_C и доста-

точную для термостабилизации крутизну фазового перехода. На ряде образцов обнаружен резкий рост магнитных РЧ потерь при приближении к T_C со стороны низких температур, что интерпретируется как проявление движения доменных границ в критической области. Изучены также спектры магнитного резонанса в критической области на частоте 9.6 ГГц.

Проведены модельные эксперименты по РЧ нагреву водных суспензий исследуемых наночастиц LAMO на частоте 1.0 МГц при амплитуде переменного магнитного поля до 60 Гс. Достигнута и количественно охарактеризована автостабилизация температуры нагрева в диапазоне 42-44°C. Разработана оригинальная методика определения температурной зависимости $\chi''(T)$ по экспериментально измеренной кинетике РЧ нагрева; результаты согласуются с данными непосредственных измерений восприимчивости и с модельным компьютерным расчетом, проведенным на основе уравнений теплопроводности. В предкритической области, характеризуемой резким ростом РЧ потерь, обнаружены характерные неустойчивости, типичные для систем, в которых тепловыделение превышает теплоотвод.

Экспериментально измеренные температурные зависимости РЧ потерь в критической области температур использованы для компьютерного моделирования медицинской гипертермии при типичных значениях теплофизических параметров больной и здоровой ткани с учетом кровотока. При биосовместимой концентрации магнитных частиц (0.3%) расчеты предсказывают уверенную автостабилизации температуры опухоли в диапазоне 42-44°C без существенного нагрева здоровых тканей.

1. W. Andrä, Magnetic hyperthermia. In: *Magnetism in Medicine*, W. Andrä, H. Nowak (Eds), Berlin: Wiley (1998), pp. 450-470.
2. P. Moroz, S.K. Jones, B.N. Gray, *Int. J. Hyperthermia* **18**, 267-284 (2002).
3. A.A. Kuznetsov, O.A. Shlyakhtin, N.A. Brusentsov, O.A. Kuznetsov, *European Cells and Materials* **3**, Suppl. 2, 75 (2002).
4. E. Pollert, K. Knizek, M. Marysko, P. Kaspar, S. Vasseur, E. Duguet, J. *Magn. Magn. Mater.* **316**, 122 (2007).
5. О.Ю. Горбенко, М.Н. Маркелова, О.В. Мельников, А.Р. Кауль, В.А. Ацаркин, В.В. Демидов, А.Е. Мефёд, Э. Дж. Рой, Б.М. Одинцов, *ДАН* **424** (1), 49 (2009).
6. O. V. Melnikov, O. Yu. Gorbenko, M. N. Popova, A.R. Kaul, V. A. Atsarkin, V. V. Demidov, E. J. Roy, C. Soto, B. M. Odintsov, *J. Biomed. Mater. Res. A*, in press.

НАНОРАЗМЕРНЫЙ МАГНЕТИТ: МИКРОСТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Е. Фертман¹, А. Безносов¹, В. Десненко¹, В. Баумер², П. Матейченко²,
А. Коваль³

¹Физико-технический институт низких температур им. Б.И.Веркина НАНУ,
Харьков, Украина

²НТК «Институт монокристаллов» НАНУ, Харьков, Украина

³Национальный фармацевтический университет, Харьков, Украина

В последнее время проводятся интенсивные исследования магнитных наноразмерных частиц в связи с большим потенциалом их возможного применения в технике и медицине. Среди них нанодисперсным порошкам магнетита Fe_3O_4 уделяют особое внимание. В отношении перспектив применения в медицине, в частности, они привлекательны тем, что не токсичны и могут быть легко синтезированы [1, 2]. Магнитные свойства нанопорошков сильно зависят от их дисперсности и технологии изготовления. Представляют интерес исследования таких материалов в малых магнитных полях в широком диапазоне температур.

Известно, что магнетит испытывает фазовый переход в зарядовоупорядоченное состояние при температуре Вервея $T_v \sim 120$ К, ниже которой он является ферроэлектриком [3]. С учетом магнитного упорядочения, магнетит, как мультиферроик, обладает широкими возможностями применения. Однако переход Вервея чувствителен к стехиометрии соединения и величине частиц вещества [4]. Интерес к этой проблематике обусловил исследование в настоящей работе микроструктуры, фазового состава и магнитных свойств (в широком интервале температур ниже комнатной) нанодисперсного магнетита, полученного методом химического со-осаждения из водных растворов солей двух- и трехвалентного железа в щелочной среде, и предназначенного для практического применения.

Рентгенофазовый анализ полученного вещества выполнен на порошковом дифрактометре Siemens D500 в медном излучении с графитовым монохроматором. Полученные дифрактограммы обработаны по методу Ритвельда с использованием программы FullProf [5]. Сканирующая электронная микроскопия выполнена с помощью установки JSM-6390LV (Рис.1). Магнитные измерения были проведены с помощью СКВИД-магнитометра во внешних магнитных полях $H = 5 - 50$ Э в процессе охлаждения и отогрева порошка.

Результаты рентгеновских исследований установили нанодисперсный размер исследуемого порошка. Оказалось, что он представляет собой нестехиометрический магнетит, состоящий из смеси двух фаз: магнетита Fe_3O_4 , весовое содержание которого составляет 62%, и маггемита $\gamma-Fe_2O_3$, весовое содержание которого составляет 38%. Обе шпинельные фазы являются высокодисперсными: средний размер кристаллитов магнетита составляет 12

нм, маггемита - 8 нм, с параметрами кристаллических решеток $8.3529(2)\text{\AA}$ и $8.3439(6)\text{\AA}$, соответственно. Это хорошо согласуется с литературными данными в случае маггемита (8.346\AA) и значительно ниже в случае магнетита (8.396).

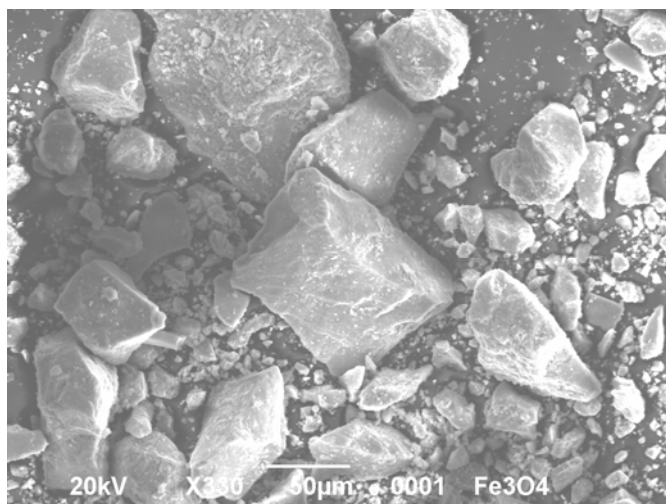


Рис. 1. Сканирующая электронная микроскопия порошка магнетита. Крупные порошокинки представляют собой спекшиеся агломераты.

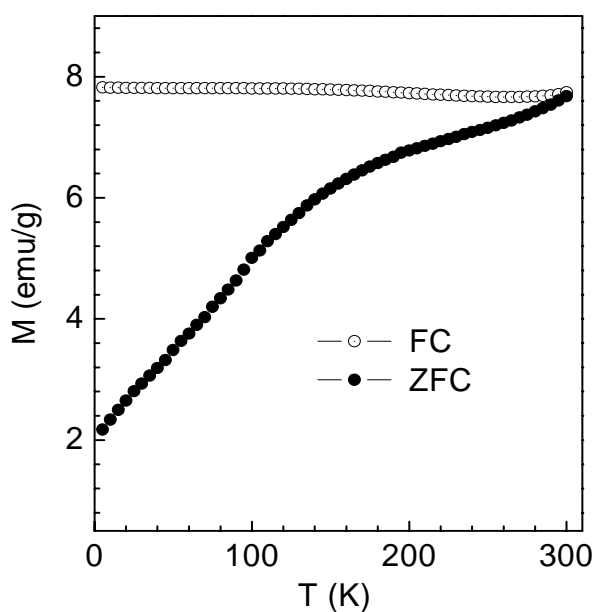


Рис. 2. Намагниченность наноразмерного магнетита, измеренная при нагреве в поле $H=50$ Э: после охлаждения в нулевом магнитном поле (заполненные символы) и в поле 50 Э (полые символы).

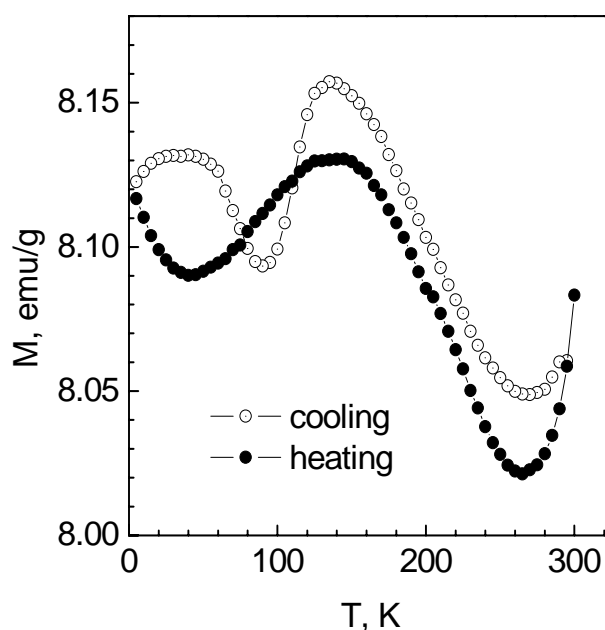


Рис. 3. Температурный истерезис намагниченности наноразмерного магнетита в области перехода Вервея: измерения в поле 50 Э при охлаждении (полые символы) и нагреве (заполненные символы).

Вероятными причинами уменьшения параметра решетки магнетита являются дефицит ионов Fe^{2+} в соединении и так называемое обращение шпинельной структуры Fe_3O_4 , при котором происходит частичное вхождение двух-

валентных ионов железа в тетраэдрические позиции из октаэдрических, и наоборот - для трехвалентных ионов.

Исследуемый порошок магнетита обнаруживает стекольное поведение ниже комнатной температуры – температурные зависимости намагниченности, измеренные после охлаждения без поля и в магнитном поле 50 Э, существенно отличаются (Рис.2). С понижением температуры расхождение кривых увеличивается, особенно при охлаждении ниже ~150 К. Стекольное поведение характерно для нанодисперсных магнетиков, и обусловлено спиновой фрустрацией на поверхности порошинок, которая во многом определяет свойства нанообъектов, поскольку на нее приходится значительная доля их объема, а также взаимодействием между наночастицами [6].

В области температуры Вервея $T_v \sim 120$ К обнаруживается максимум температурных зависимостей намагниченности, снятых в поле $H=50$ Э при нагреве и охлаждении (Рис.3). Эти кривые демонстрируют яркий гистерезис во всем интервале температур ниже комнатной. Он, по-видимому, связан с фазовым расслоением в области T_v : переход Вервея является фазовым переходом 1-ого рода, при котором зарядовое упорядочение ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} неразрывно связано с электронной спиновой поляризацией и структурным расслоением (образованием модулированной структуры). Образующаяся система является квазиравновесной: фазовый состав вещества в области перехода зависит от скорости нагрева или охлаждения и других деталей эксперимента, что приводит к температурному гистерезису.

Вопрос о природе минимума температурных зависимостей намагниченности в области 275 К требует дополнительного изучения.

Проведенное исследование показало, что переход Вервея полностью не подавлен в исследуемой версии нанодисперсного магнетита, что отразилось в сложном низкотемпературном поведении его намагниченности.

1. T. Neuberger, B. Schopf, H. Hofmann, M. Hofmann, B. von Rechenberg, *J. Magn. Magn. Mater.* **293**, 483 (2005).
2. R. Hong, T. Pan, Y. Han, H. Li, J. Ding, S. Han, *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, 37 (2007).
3. G.T. Rado and J.M. Ferrari, *Phys.Rev. B* **12**, 5166 (1975).
4. P. Brahma, S. Dutta, D. Dutta, S. Banerjee, A. Ghosh, D. Chakravorty, *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 1045 (2009).
5. J. Rodriguez-Carvajal, T. Roisnel, FullProf.98 and WinPLOTR, International Union of Crystallography, Newsletter **20**, (1998).
6. T. Ozkaya, M. S. Toprak, A. Baykal, H. Kavas, Y. Köseoğlu, B. Aktas, *J. Alloys Compd.*, **462**, 209 (2008).

МАГНИТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В НАНОЧАСТИЦАХ ГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА

Новакова А.А., Савилов А.Р.¹, Гендлер Т.С.², Пузик И.И.,
Конюхов Ю.В., Левина В.В.³

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова;

²Институт физики Земли РАН, Москва;

³Московский институт стали и сплавов.

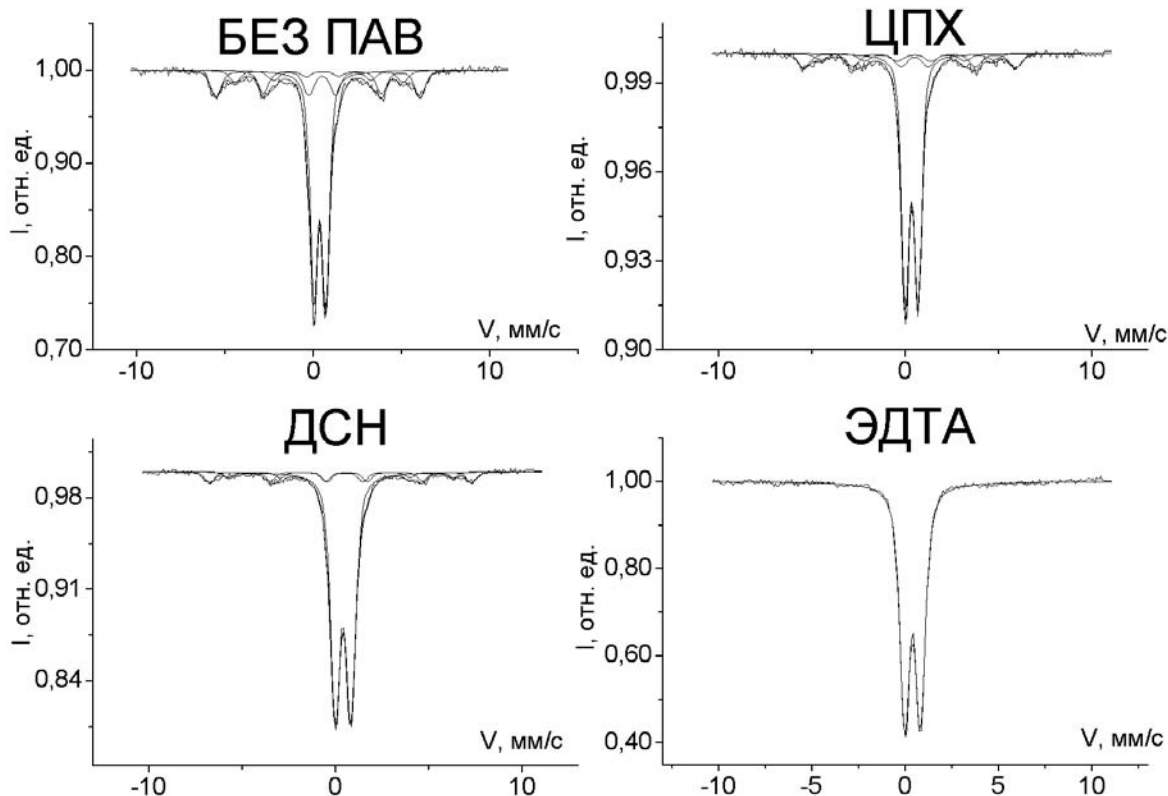
Одним из химических способов, позволяющих получать наночастицы железа (или магнетита) широко используемых в микроэлектронике и других инновационных технических областях, является химико-металлургический метод. Он заключается в осаждении гидроксида железа из растворов солей щелочью при постоянном рН и последующем их восстановлении в атмосфере горячего водорода до Fe_3O_4 , а при более высокой температуре - до Fe. Основной проблемой получения наночастиц Fe с узким распределением по размерам является протекание процессов агрегации наночастиц гидроксида на первом этапе. Эти частицы характеризуются избыточной энергией, связанной с высокоразвитой межфазной поверхностью раздела. Для получения частиц заданной дисперсности необходимо вовремя остановить их рост. С этой целью поверхность частиц дисперсной фазы ингибируют за счет образования на ней защитного слоя из поверхностно-активных веществ.

В данной работе была поставлена задача изучения магнитных характеристик, распределения размеров и фазовых соотношений для наночастиц гидроксидов железа в зависимости от типа использованного ПАВ при идентичности всех остальных условий синтеза (реагенты, рН, температура и способ сушки преципитата).

В качестве поверхностно-активных веществ, стабилизирующих частицы гидроокиси, были выбраны: додецилсульфат натрия (ДСН- $C_{12}H_{25}NaO_4S$ -анион-активный ПАВ), цетилпиридиний хлорид (ЦПХ - $C_{12}H_{38}ClN$ -катион-активный ПАВ) и динатриевая соль этилендиамина тетрауксусной кислоты (ЭДТА- $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2$ -комплексон).

Уровень дисперсности, фазовый состав и структурное состояние гидроокисей определяли методами мессбауэровской спектроскопии и термомагнитного анализа. Сверхтонкое магнитное расщепление на спектрах относится к наночастицам α -FeOОН с размерами $18 > d > 13 \text{ nm}$, дублет характерен для невзаимодействующих суперпарамагнитных частиц $< 13 \text{ nm}$ (1). Исходя из данных только мессбауэровской спектроскопии, можно сделать вывод о существенном росте относительной доли этих частиц в синтезированном преципитате гидроксида железа (рис.1).

Рис.1. Мессбауэровские спектры ($T=300\text{K}$) наночастиц гидроксида железа, синтезированных с применением различных ПАВ (указаны сверху)



Если в случае синтеза наночастиц без применения ПАВ доля не-вза-

имодействующих наночастиц с размерами $<13\text{nm}$ составляет 60%, то при использовании ЭДТА в качестве ПАВ эта доля близка к 100% (рис.1), что делает этот ПАВ чрезвычайно эффективным для поставленной задачи.

Однако термомагнитные кривые наночастиц гидроксида, полученных с применением различных ПАВ, демонстрируют негетогенность состава полученных наночастиц в сравнении с таковыми, синтезированными без ПАВ (рис.2). На всех кривых (без применения ПАВ и с применением) в области температур $20\text{-}250^\circ\text{C}$ проявляются изменения намагниченности, характерные для наночастиц $\alpha\text{-FeOOH}$ [1]. Но в случае применения ПАВ в интервале температур $300\text{-}600^\circ\text{C}$ наблюдаются пики, соответствующие фазовым переходам, не характерным для гетита. По температурным диапазонам и морфологии эти пики отвечают различным дополнительным фазам, образовавшимся при активной роли ПАВ: 1) в случае применения ЦПХ произошло дополнительно к $\alpha\text{-FeOOH}$ образование $\gamma\text{-FeOOH}$, который при нагреве на воздухе превращается в стабильный $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (маггемит); 2) при использовании ДСН образуется FeS_2 , который при нагреве на воздухе окисляется сначала до Fe_3O_4 затем до $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; 3) при применении ЭДТА, очевидно, образуется пока не идентифицированный комплекс железа, разрушающийся при дальнейшем нагреве до $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Термомагнитные кривые $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, образовавшегося при нагреве на воздухе (рис.2, кривые 2) имеют вогнутую форму, характерную для наночастиц. Из этого следует, что все дополнительные

железосодержащие фазы образуются как покрытия в поверхностном активном слое наночастиц гетита и также имеют наноразмеры.

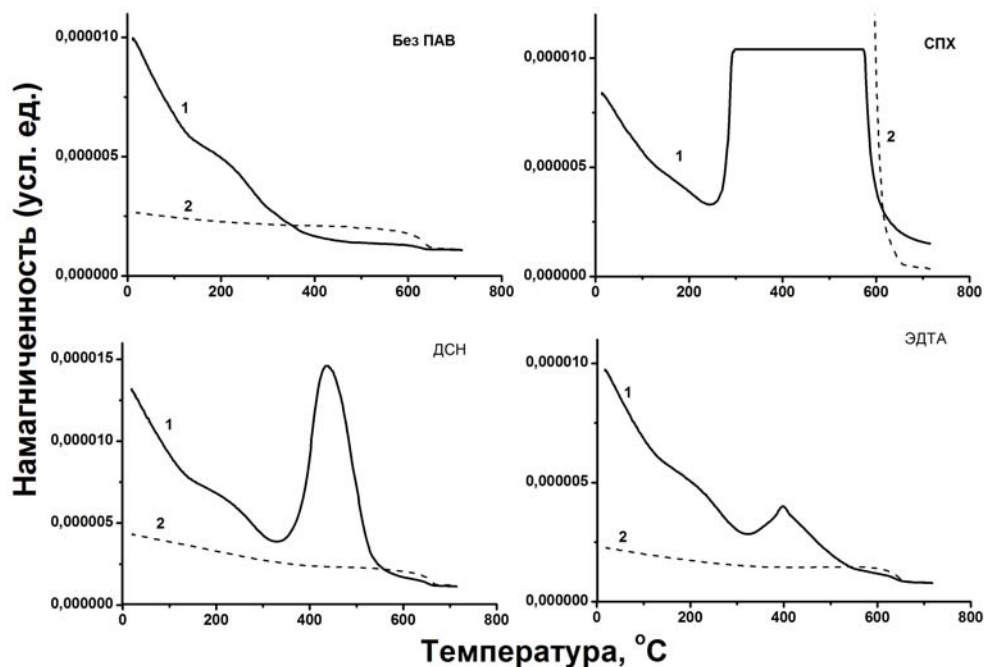


Рис.2. Термомагнитные кривые 1-го и 2-го нагревов наночастиц синтезированных с применением различных ПАВ (указаны сверху), измерения проводились на магнитных весах Кюри в поле 0.45Т

Способность фаз, составляющих покрытия наночастиц гетита, разрушаться при нагреве на воздухе до γ/α - Fe_2O_3 не препятствует дальнейшему получению наночастиц Fe при восстановлении соответствующих прекурсоров.

1. Смирнов Е.В., Гендлер Т.С., Макаров Е.Ф., Новакова А.А., Изв. РАН, сер. физическая, **71**, N9, 1316-1319 (2007)

МАГНИТНЫЙ КРУГОВОЙ ДИХРОИЗМ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ FePt FePd В ГЕКСАНЕ

I. Edelman¹, M-L. Saboungi², V. Zabluda¹, R. Fleurier³, A. Sukhachev¹

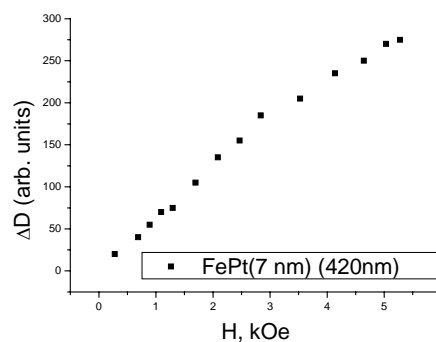
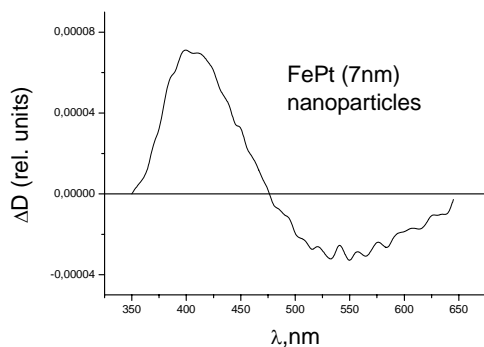
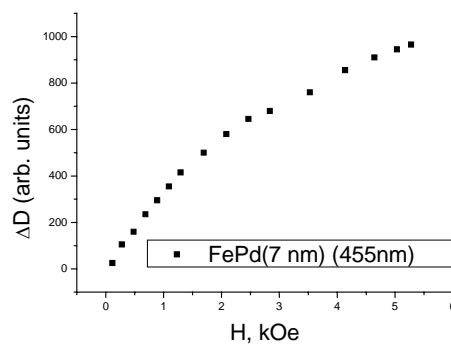
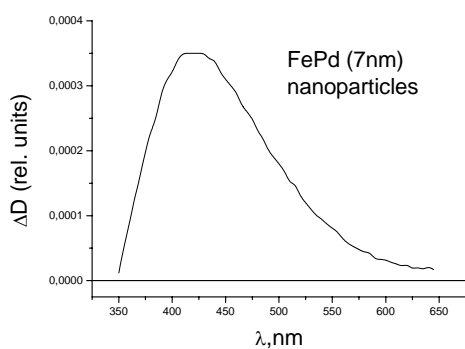
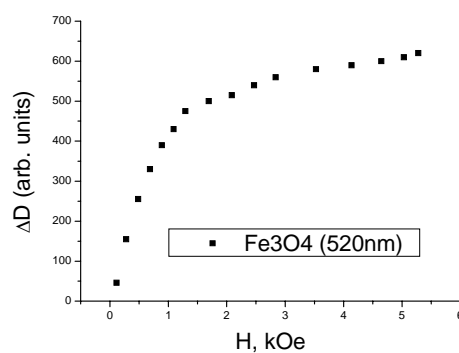
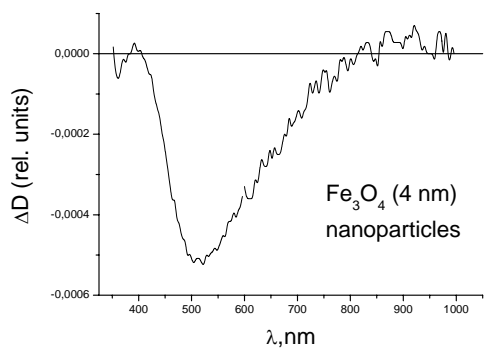
¹*Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского Отделения
Российской Академии Наук, Академгородок, 660036 Красноярск, Россия*

²*Centre de Recherche sur la Matire Divisie, 1B rue de la Ferrollerie,
45071 Orleans Cedex 2 - France*

³*Laboratoire D'etude des Microstructures ONERA 29, Avenue de la Division Leclerc
92322 Chatillon, France*

Магнитные жидкости представляют собой коллоидальные суспензии од-
нодоменных магнитоупорядоченных частиц, изотропно распределенных в
жидкой среде. Во внешнем магнитном поле магнитные моменты частиц
ориентируются по направлению поля, что приводит к изменению магнит-
ных оптических и реологических свойств среды в целом. Высокая чувстви-
тельность свойств раствора к магнитному полю позволяет дистанционно
управлять поведением магнитных жидкостей и использовать их в приклад-
ных задачах. При этом большое значение имеет величина магнитного мо-
мента частицы. Известно, что сплавы переходных металлов с золотом и
палладием характеризуются высокими значениями магнитного момента.
Это обусловило большое внимание исследователей к наночастицам FePd
(например, [1]) и FePt (например, [2]) в различных средах. Магнитооптиче-
ские эффекты в магнитных жидкостях интересны и сами по себе и как
удобный метод исследования магнитных жидкостей. Одним из таких эф-
фектов является магнитный круговой дихроизм (МКД), часто более инфор-
мативный по сравнению с эффектом Фарадея, вследствие того, что его
спектр соответствует спектру поглощения. В предлагаемой работе впервые
исследован МКД в наночастицах FePd и FePt, диспергированных в цикло-
гексане, в сравнении с наночастицами магнетита. Размеры наночастиц со-
ставляли 4 и 7 нм. В качестве поверхностно-активного вещества использо-
вались олеиновая кислота и олеиламин в концентрациях, меньших 0.1
моль/мл.

На рисунках представлены спектральные и полевые зависимости МКД
трех образцов. Заметим, что вследствие возможного выпадения части
частиц в осадок, нельзя сравнивать абсолютные значения МКД различных об-
разцов. Во всех случаях полевые зависимости характерны для ансамбля су-
перпарамагнитных частиц, но скорость возрастания МКД – эффекта, линей-
ного по намагниченности, различна. Она минимальна для образца, содер-
жащего наночастицы FePt, что, в принципе, свидетельствует о большей ве-
личине магнитного момента каждой частицы в этом образце. Спектры МКД
образцов с частицами на основе Fe принципиально отличаются от спектра
частиц магнетита, а также друг от друга.



Проведен расчет спектров в рамках приближения эффективной среды.

- [1] N.S. Gajbhiye, S. Sharma, R.S. Ningthoujam, J. Appl. Phys. 104 (2008)123906.
 [2] C. Srivastava, D.E. Nikles, G.B. Thompson, J. Appl. Phys. 104 (2008) 064315.

МАГНИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

С.В. Столяр^{1,2}, Р.С. Исхаков^{1,2}, В.П. Ладыгина⁴, М. Балашою³,
Л.А. Ищенко¹, К.В. Пуртов⁵, О.А. Баюков^{1,2}, Е.В. Инжеваткин^{2,4}

¹Институт физики СО РАН, г. Красноярск

²Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

³Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна

⁴Международный научный центр исследований экстремальных состояний организма при Президиуме КНЦ СО РАН, г. Красноярск

⁵Институт биофизики СО РАН, г. Красноярск

Магнитные наночастицы по сравнению с другими наноносителями отличаются возможностью бесконтактного управления с помощью внешнего магнитного поля. Магнитные наночастицы были получены в результате культивирования бактерий *Klebsiella Oxytoca*, выделенных из сапропеля озера Боровое Красноярского края. Ранее выполненные исследования свидетельствовали о том, что в процессе жизнедеятельности бактерии синтезируют наночастицы минерала ферригидрита $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Ферригидрит относится к антиферромагнетикам. Магнитные наночастицы были изучены методом мессбауэровской спектроскопии, методом ферромагнитного резонанса. Были изучены полевые и температурные зависимости намагниченности насыщения. Результаты малоуглового рентгеновского рассеяния высушенной биомассы показывают распределение размеров минеральных образований в диапазоне 4-10 нм с максимумом при 4 нм. Проведены исследования влияния цисплатин-содержащего препарата на основе изучаемых наночастиц на рост асцитной карциномы Эрлиха у мышей. Мышам прививалась асцитная карцинома Эрлиха, для этого им внутрибрюшинно вводились опухолевые клетки в количестве около 3 млн. на одно животное, после этого на 6, 8, 10, 12 день, считая день прививки первым днем роста опухоли, животным опытной группы внутрибрюшинно вводился препарат железа, содержащий цисплатин, из расчета 30 мкг цисплатина на одно животное. Контрольную группу составляли интактные животные. На 14 день мыши забивались, у них определяли объем асцита, концентрацию опухолевых клеток в асците, рассчитывали общее количество опухолевых клеток в организме. Как следует из полученных данных, введение препарата приводит к снижению объема опухоли, концентрации опухолевых клеток в асците и уменьшению общего количества опухолевых клеток в брюшной полости животных.

Работа выполнена при финансовой поддержке Целевой программы "Развитие научного потенциала высшей школы" (2009-2010)- РНП 2.1.1/3498, РФФИ 08-08-00427.

МАГНИТНОЕ СОСТОЯНИЕ КОЛЛЕКТИВА ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ МАЛЫХ ЧАСТИЦ ВЫСОКОАНИЗОТРОПНОГО ФЕРРИМАГНЕТИКА

Ольховик Л.П., Сизова З.И., Шуринова Е.В.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Харьков, Украина

Проведено экспериментальное исследование результирующего межчастичного магнитного взаимодействия в системах однодоменных частиц высокоанизотропного феррита бария в интервале температуры 300-700 К и магнитного поля до 20 кЭ.

Исследовались системы нанокристаллов (10-100 нм) и микрокристаллов (0,1-1 мкм). Модельность систем, классифицируемых по объему частиц (V) в сравнении с критическим суперпарамагнитным объемом (V_{SO}) как системы малых ($V_{SO} < V \leq 1000V_{SO}$) и больших ($V > 1000V_{SO}$) стонер-вольфартовских (SW) частиц, подтверждена результатами электронно-микроскопических исследований, микродифракцией, рентгеновским фазовым анализом, а также магнитостатическими методами измерений кривых намагничивания, петель гистерезиса и температуры Кюри.

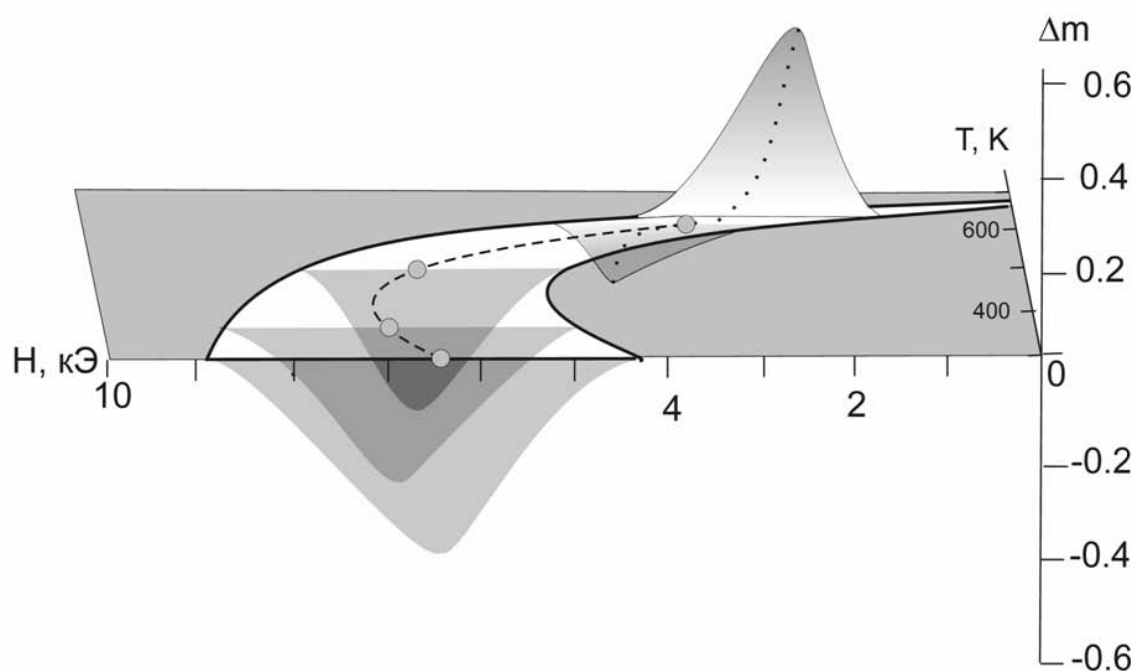
Параметры результирующего взаимодействия – среднее поле взаимодействия (H_{int}) и мера взаимодействия (Δm) определяли путем исследования уплотненных порошковых образцов (фактор упаковки $\sim 0,4$) в режиме намагничивания, размагничивания и перемагничивания с использованием соотношения Вольфарта, устанавливающего связь между остаточными намагниченностями $m_r(H)$ и $m_d(H)$, и последующим построением графиков Хенкеля $m_d=f(m_r)$ и Келли $\Delta m(H)=m_d(H)-[1-2m_r(H)]$.

Результаты исследований, проведенных на уникальной системе нано-кристаллов $BaFe_{12}O_{19}$, с объемами близкими к критическому, и с большим долевым вкладом структурно-дефектной приповерхностной области, позволили не только выявить динамику изменения с ростом температуры и магнитного поля параметров межчастичного взаимодействия, но и проанализировать их в контексте размерного и поверхностного эффектов. Это дало возможность выявить степень влияния на формирование коллективных эффектов изменения с температурой и полем магнитного состояния отдельно взятой частицы и системы в целом.

Размерный эффект проявился при $T=420K$ в виде четко выраженного минимума на температурной зависимости поля взаимодействия как результат перехода $\sim 10\%$ частиц из магнитоустойчивого в суперпарамагнитное состояние.

Подтверждена весомая роль в формировании коллективных эффектов магнитных моментов, локализованных на открытой поверхности частиц и в прилежащих к ней слоях. В частности, для системы нанокристаллов обнаружен отклик параметра Δm на изменение вида «поверхностной» анизотропии от плоскостной к осевой ($T=650\text{K}$). При подходе к температуре Кюри открытой поверхности кристалла ($T_{CS}^O=680\text{K}$), которая на 30K ниже температуры Кюри нанокристаллического порошкового образца, наблюдается уменьшение до нуля интервала полей ΔH значимого по величине параметра Δm . Следствием целенаправленного изменения физико-химического состояния поверхности магнитоустойчивых микрокристаллов явилось изменение не только величины, но и знака параметра Δm .

В результате была получена обобщенная ($\Delta m - H - T$) диаграмма магнитного состояния, отражающая установленные корреляционные связи между размерным, поверхностным и коллективным эффектами малых частиц.



ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЯДЕРНЫХ МЕТОДОВ В ДИАГНОСТИКЕ ДИСПЕРСНЫХ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Балашою М.А.^{a, b}, Куклин А.И.^a, Арзуманян Г.М.^a

^a Объединенный Институт Ядерных Исследований, Дубна, Россия

^b Национальный Институт Физики и Ядерной Инженерии, Бухарест, Румыния

Интенсивный исследовательский интерес к наночастицам мотивирован их уникальными физическими свойствами. Научный интерес вызывается, прежде всего, размерами наночастиц, промежуточными между молекулярными и макроскопическими объектами, что предполагает возможность возникновения новых физико-химических свойств. Большой прикладной интерес к магнитным наночастицам связан с широкими перспективами использования их в качестве носителей записи высокой плотности, постоянных магнитов, магнитных датчиков, биомедицинских приложений, магнитных охлаждающих сред, магнитных жидкостей и катализаторов.

В настоящее время задача разработки, изготовления и описания характеристик материалов приобрела важнейшее значение во всех сферах деятельности связанных с развитием новых технологий. Сегодня не существует одной индивидуальной экспериментальной методики, которая могла бы обеспечить нас всей необходимой информацией о материалах. Разнообразные методики, в основе которых лежат различные физические явления, дают нам каждая лишь часть информации, а так как изучаемые материалы становятся все более и более сложными появляется насущная потребность использовать совокупность взаимодополняющих методик для их изучения.

В течение ряда последних лет в Лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка ОИЯИ ведутся работы по исследованию структуры наночастиц химически синтезированных и диспергированных в жидкой или полимерной матрице (феррожидкости, магнитные эластомеры). Для этого используются различные методы: малоугловое рассеяние нейтронов [1-10] и рентгеновского излучения [11], нейтронная деполяризация [12], Мессбауэровская спектроскопия [13], мюонная спектроскопия [14-17].

Малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН) и рентгеновского излучения (МУРР) как эффективный метод изучения фундаментальных проблем и решения важнейших технологических задач, широко применяется при исследованиях наноструктур. Особенностью этих методик является возможность анализа структуры разупорядоченных систем и получения прямой структурной информации о системах с хаотическим или частично упорядоченным расположением наноразмерных неоднородностей плотности в объеме материала.

МУРН и МУРР позволяют определять структурные особенности феррожидкостей в диапазоне размеров от 1 до 100 нм. В частности, получать информацию о функции распределения по размерам магнитных частиц, о структуре стабилизирующей оболочки ПАВ адсорбированной на поверхно-

сти частиц, о взаимодействии между частицами, динамики частиц и агрегационных эффектов. МУРН, благодаря двойному взаимодействию нейтрона с веществом - ядерному и магнитному - в исследуемых системах предоставляет возможность отдельного изучения ядерной и магнитной структуры. Например, в [2] методом вариации контраста в эксперименте малоуглового рассеяния неполяризованных нейтронов, на основе данных по интенсивности рассеяния найдены вклады в нее ядерного и магнитного рассеяния. Ядерное рассеяние раскрывает структуру и долю ПАВ на поверхности частиц. Магнитное рассеяние совместимо с моделями, в которых предполагается, что частица магнетита имеет приповерхностную немагнитную оболочку.

В эксперименте по нейтронной деполяризации (НД) на нейтронном рефлектометре проводится анализ вектора поляризации после прохождения пучка поляризованных нейтронов через магнитную среду. НД - эксперименты дают информацию о среднем размере магнитных неоднородностей вдоль траектории прохождения пучка нейтронов (длина магнитной корреляции) и средней магнетизации. Охватываемый диапазон длин магнитной корреляции составляет от 10 нм до нескольких мм, делая этот метод в какой-то степени методом, дополняющим малоугловое рассеяние (МУРН). Например, в эксперименте НД для образца феррожидкости (Fe_3O_4 /олеиновая кислота/трансформаторное масло) с 17.5% объемной концентрации частиц, при малых величинах интенсивности магнитного поля (~ 3 Эрстед), была определена величина радиуса магнитной корреляции, примерно 300 А. Это свидетельствует о формировании при данной интенсивности магнитного поля агрегатов содержащих десятки частиц [12]. С ростом интенсивности внешнего магнитного поля был выявлен динамический эффект агрегации частиц в зависимости от концентрации частиц.

Совместно с Лабораторией ядерных проблем им. В.П. Джелепова ОИЯИ и Петербургским институтом ядерной физики им. Б.П. Константинова для изучения магнитных свойств феррожидкости впервые использовались поляризованные положительные мюоны (μSR). μSR - метод и нейтронное рассеяние имеют взаимодополняющие свойства: разные временные окна динамических явлений; один – это инструмент ближнего точечного действия в реальном пространстве, другой – зонд корреляций дальнего радиуса действия в обратном пространстве; один – инструмент для регистрации статичного магнитного порядка, другой – зонд его спиновой структуры.

Методом μSR была исследована феррожидкость Fe_3O_4 /двойной слой додецилбенzenовой кислоты/ D_2O . Экспериментально определена величина среднего магнитного поля, создаваемого магнитными моментами наночастиц, случайно распределенными в среде. Показано, что зависимость среднего поля от величины внешнего магнитного поля не противоречит закону Ланжевена. Были получены средний размер и магнитный момент наночастиц [17]. Полученный размер, в пределах ошибки, совпадает с данными МУРН и МУРР.

Таким образом, получены размеры магнитных частиц. Показано, что частица магнетита имеет немагнитную приповерхностную оболочку. Определена длина магнитной корреляции, она соответствует ~ 300 А при величинах интенсивности магнитного поля в несколько Эрстед. Также был выявлен динамический эффект агрегации частиц с ростом интенсивности внешнего магнитного поля и в зависимости от концентрации частиц.

1. A.I.Kuklin, A.Kh.Islamov, V.I.Gordeliy, Neutron News, Vol.16, Issue 3 (2005)16-18
2. B.Grabcev, M.Balasoiu, D.Bica, A.I.Kuklin, Magnetohydrodynamics, V.10, No.2 (1994) 156-162
3. M.Balasoiu, B.Grabcev, D.Bica, Romanian Reports in Physics, Vol.47, Nos.3-5, (1995) 319-325
4. B.Grabcev, M.Balasoiu, A.Tarziu, A.I.Kuklin and D.Bica, J. Mag. Mater Vol.201 (1999)140-143
5. M.V.Avdeev, M.Balasoiu, D.Bica, L.Rosta, G.Torok, L.Vekas, Materials Science Forum Vols.373-376 (2001) 457-460
6. M.Balasoiu, M.V.Avdeev, V.L.Aksenov, JINR News, No.3 (2003) 40-42
7. M. Balasoiu, M.V.Avdeev, A.I.Kuklin, V.L.Aksenov, D.Bica, L.Vekas, D.Hasegan, Gy. Torok, L.Rosta, V.M.Garamus, J.Kohlenbrecher, Magnetohydrodynamics, Vol.40, No.4, (2004)359-368
8. M.Balasoiu, L.Vekas, M.V.Avdeev, V.L.Aksenov, A.A.Khokhryakov, D.Bica, D.Hasegan, Gy.Torok, L.Rosta, Romanian Reports in Physics Vol.57, No.2 (2005) 261-265
9. M.Balasoiu, M.V.Avdeev, V.L.Aksenov, D.Hasegan, V.Garamus, A.Schreyer, D.Bica, L.Vekas, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol 300, Issue 1 (2006)e225-e228.
10. M. Balasoiu, M. V. Avdeev and V. L. Aksenov, Journal Crystallography Reports Vol.52, No.3 (2007)505-511
11. M.Balasoiu, M.L.Craus, A.I.Kuklin, J.Plestil, V.Haramus, A.H.Islamov, R.Erhan, E.M.Anitas, M.Lozoneanu, V.Tripadus, C.Petrescu, D.Savu, S.Savu, I.Bica, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, Vol.10 Issue 11 (2008) 2932-2935
12. M.Balasoiu, E.B.Dokukin, S.V.Kozhevnikov, Yu.V.Nikitenko, KFKI-1999-02 Report, "Proceedings of the International School and Symposium on Small Angle Neutron Scattering, Matrahaza, Hungary, (1998)90-94.
13. V.Spanu, G.Filloti, D.Bica, M.Balasoiu, O.Crisan, Romanian Report in Physics, Vol.47, Nos.3-5(1995)
14. M.Balasoiu, V.L.Aksenov, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, (2008) Vol.10, Issue 12 (2008)3322-3327
15. M. Balasoiu, V.L.Aksenov, D.Bica, D.N.Duginov, K.I.Gritsaj, T.N.Mamedov, V.Tripadus, L.Vekas, L.A.Zhukov, Magnetohydrodynamics, 2008, Vol.44, Issue 1, 61-67
16. M. Balasoiu, V. L. Aksenov, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, Vol.10, Issue 12, 2008, pp.3322-3327
17. М.Балашою, С.Г.Барсов, Д.Бика, Л.Векаш, С.И.Воробьев, К.И.Грицай, В.Н.Дугинов, В.А.Жуков, Е.Н.Коморов, В.П.Коптев, С.А.Котов, Т.Н.Мамедов, К.Петреску, Г.В.Щербаков, Письма в ЖЭТФ, Том 88, Вып.3 (2008)243-247

КРИВЫЕ НАМАГНИЧИВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ Ni_xCo_{1-x} В УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ

С.В. Комогорцев^{a,b,1}, С.И. Смирнов^c, К.А. Шайхутдинов^a, Н.А. Момот^d, Р.С. Исхаков^{a,b}, А.В. Окотруб^e, А.Г. Кудашов^e

^aИнститут физики СО РАН, Красноярск, Россия

^bСибирский государственный технологический университет Красноярск, Россия

^cКрасноярский государственный педагогический университет, Красноярск, Россия

^dСибирский федеральный университет, Красноярск

^eИнститут неорганической химии СО РАН, Новосибирск

¹e-mail: komogor@iph.krasn.ru

В работе представлены результаты исследования кривых намагничивания наночастиц сплава $Co_{1-x}Ni_x$, размещенных внутри углеродных нанотрубок. Наночастицы Ni_xCo_{1-x} ($x = 0, 0.2, 0.5, 0.8, 1$) синтезированы термолизом бималеатов Co и Ni, после чего использованы в качестве катализаторов в синтезе углеродных нанотрубок. Исследования этих образцов методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии показывают, что образцы представляют собой порошки заполненных ферромагнитным металлом многостенных углеродных нанотрубок с внутренним диаметром 10-50 нм. Внутренние полости нанотрубок частично заполнены металлом, который находится здесь в форме равноосных частиц с размером равным внутреннему диаметру нанотрубок.

Исследования методом рентгеновской дифракции показали, что магнитные наночастицы Ni_xCo_{1-x} находятся в состоянии твердого раствора Co-Ni. Весовая доля магнитных наночастиц Co-Ni в исследуемых порошках составляла $\sim 8\div 15\%$. Магнитные измерения проводились с помощью вибрационного магнитометра в полях до 10 кЭ и температурах от 78К до 300К. Ранее выполненные исследования методами рентгеноструктурного анализа, ядерного магнитного резонанса (ЯМР), а также магнитного анализа с использованием низкотемпературных термомагнитных кривых выявили ряд особенностей в свойствах данных частиц. Оказалось, что изменение величины константы обмена $A(x)$ с изменением состава сплава носит немонотонный характер. Этот факт удивителен с точки зрения термодинамического анализа и первичного анализа рентгеноструктурных данных, из которых следует, что наночастицы всех составов обладают ГЦК структурой. Анализ дефектности структуры по уширению линий рентгеновских спектров и по спектрам ЯМР позволяет связать наблюдаемые аномалии магнитных свойств с высокодефектным состоянием ферромагнитных наночастиц Co, которые реализуются как плотноупакованные ГЦК структуры с ГПУ дефектами упаковки [2].

Исследования кривых намагничивания показали монотонное уменьшение коэрцитивной силы с ростом x для наночастиц Co-Ni. Размеры исследуемых магнитных наночастиц Co-Ni достаточно велики, поэтому ника-

ких особенностей характерных для суперпарамагнитных частиц на температурных и полевых зависимостях намагниченности не проявляется. В то же время размеры частиц соответствуют размерам, где магнитные частицы находятся в однодоменном состоянии. Поэтому, форму кривых намагничивания анализировали на основе модели Стонера-Вольфарта (СВ) для однодоменных случайно ориентированных наночастиц. Форма реальных кривых намагничивания подвержена действию размагничивающего поля, и взаимодействиям между частицами, что не учитывается в рамках модели СВ. Поэтому форма кривой корректировалась на размагничивающее поле. В результате определены такие параметры исследуемых порошков, как остаточная намагниченность M_r/M_s и эффективный размагничивающий фактор N . Отсутствие обменного взаимодействия между частицами проявляется на кривых приближения намагниченности к насыщению. Приближение намагниченности к насыщению всех порошков следует зависимости $M \sim H^{-2}$. Эта степенная зависимость соответствует закону Акулова: $M(H) = M_s \cdot (1 - (a \cdot H_a/H)^2)$, где H_a - поле локальной магнитной анизотропии наночастицы, M_s - намагниченность насыщения наночастицы, a - симметричный коэффициент. Закон Акулова описывает приближение намагниченности к насыщению в системах обменно-несвязанных наночастиц. Также с помощью закона Акулова была оценена величина $a \cdot H_a$. Величины остаточной намагниченности наночастиц M_r/M_s лежат в диапазоне от 0.5 до 0.8. Однако согласно модели СВ случайно ориентированным частицам с одноосной анизотропией должна соответствовать $M_r/M_s = 0.5$, а частицам с кубической анизотропией $M_r/M_s = 0.83$. Таким образом, полученные величины M_r/M_s указывают на композитный характер магнитной анизотропии исследуемых частиц. Для интерпретации этих данных мы воспользовались результатом численной работы [3] в которой рассчитаны параметры кривых намагничивания в модели СВ с различным вкладом энергии одноосной и кубической анизотропии в полную энергию наночастицы, в частности дана зависимость величины M_r/M_s от этого соотношения. Также в рамках модифицированной модели СВ были численно рассчитаны величины симметричного коэффициента a в законе Акулова. Совместное использование этих численных расчетов и экспериментальных параметров кривых намагничивания позволило количественно разделить вклады одноосной и кубической составляющей в полную энергию магнитной анизотропии исследуемых наночастиц Co-Ni.

Работа частично поддержана грантом целевой программы "Развитие научного потенциала высшей школы" РНП.2.1.1/2584.

1. С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Неорг. Материалы, 38, №11, 1287 (2002).
2. S.V. Komogortsev, R.S. Iskhakov, Phys. of Met. and Metall. **102** S67 (2006).
3. S.I. Smirnov, S.V. Komogortsev, J. Magn. Magn. Mater., **320** 1123 (2008).

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВ $Al_2O_3/Co_{100-x}P_x$

Чеканова Л. А.¹, Денисова Е. А.¹, Гончарова О. А.², Мальцев В.К.¹,
Глухов А. П.³, Модин Е. Б.³, Войтенко О. В.³

¹Институт физики СО РАН

²Сибирский государственный технологический университет

³Дальневосточный государственный университет

На ультрадисперсный порошок Al_2O_3 , синтезированный взрывным методом, нанесена оболочка сплава $Co_{100-x}P_x$. Получены магнитные наноструктурированные композиты: порошки с ядром Al_2O_3 и оболочкой из металлического сплава $Co_{100-x}P_x$ (рис.1), нанокompозитный материал $(Co_{93}P_7)_{100-y}(Al_2O_3)_y$, представляющий собой конгломераты частиц Al_2O_3 покрытые пленкой кристаллического сплава $Co_{93}P_7$.

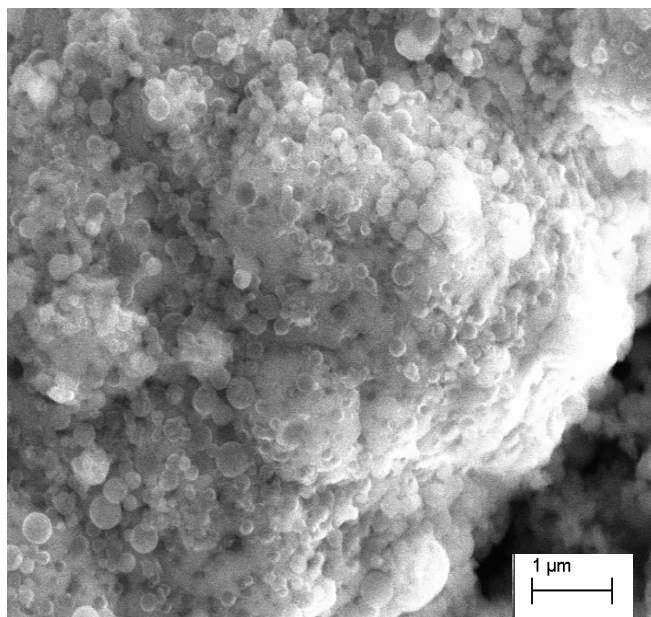


Рис. 1. РЭМ - изображение композитных порошков $Al_2O_3/Co_{88}P_{12}$

Свойства полученных композитов изучались методами рентгеновской дифракции, электронной микроскопии, ядерного магнитного резонанса.

Измерения полевых и низкотемпературных зависимостей намагниченности выполнялись на вибрационном магнетометре во внешних полях до 12 кЭ и диапазоне температур 90К-300К. Резонансные характеристики измерялись на стандартном спектрометре ЭПА-2М (частота 9,2 GHz). Исследованы интегральные (ширина линии ФМР, коэрцитивная сила) и основные (намагниченность насыщения, обменное взаимодействие, величина поля локальной анизотропии) магнитные свойства

композитных порошков $Al_2O_3/Co_{100-x}P_x$.

Исследование спектров ЯМР показало, что сплав $Co_{100-x}P_x$ в нанокompозите $Al_2O_3/Co_{100-x}P_x$ гетерофазен для всех исследуемых концентраций фосфора (форма спектра ЯМР указывает на смесь ГЦК и ГПУ окружений Co).

Величины вышеперечисленных магнитных характеристик для нанокompозитов $Al_2O_3/Co_{100-x}P_x$ занимают промежуточное положение между аналогичными концентрационными зависимостями для пленок и порошков

сплава Co-P. Приближение намагниченности к насыщению в исследуемом материале $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}_{100-x}\text{P}_x$, характеризуется акуловской зависимостью $M \sim (D^{1/2}H_a/H)^2$ в полях больше $3 \div 6$ кЭ, что позволило нам вычислить для этих сплавов величины среднеквадратичной флуктуации поля локальной магнитной анизотропии H_a и корреляционного радиуса локальной магнитной анизотропии. Приближение намагниченности к насыщению в диапазоне от 1 до $3 \div 6$ кЭ осуществляется как $M \sim H^\alpha$, где $\alpha \approx 0,5 \div 0,75$. Эта зависимость указывает на то, что сплав Co(P) находится в нанокристаллическом состоянии. Из кривых приближения намагниченности к насыщению также были рассчитаны значения величин дисперсии магнитной анизотропии стохастического магнитного домена $a \langle H_a \rangle$ и его размера R_L .

Значения коэрцитивной силы для композитных порошков $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}_{100-x}\text{P}_x$ (~ 400 Э) превосходят аналогичные значения для порошков Co-P (~ 200 Э). Исследование спектров ФМР и концентрационных зависимостей величины поля локальной анизотропии нанокомпозитов $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}_{100-x}\text{P}_x$ показало, что в случае металлических оболочек Co-P на частицах Al_2O_3 основной вклад в ширину линии ФМР дает поле локальной анизотропии.

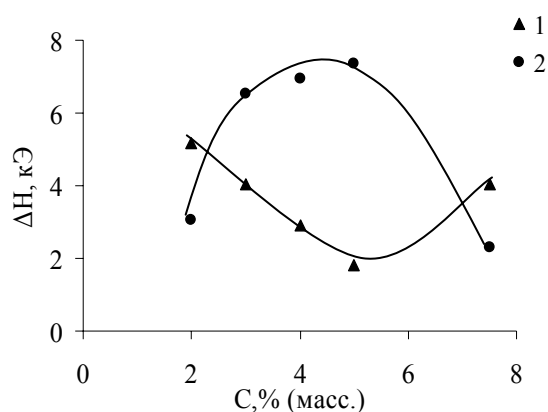


Рис. 2. Зависимости ширины линии ФМР нанокомпозитного материала $(\text{Co}_{93}\text{P}_7)_{100-y}(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$ от концентрации Al_2O_3 : 1 – в малых полях, 2 – в больших полях

Результаты измерения ширины линии ФМР нанокомпозитного материала $(\text{Co}_{93}\text{P}_7)_{100-y}(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$ с различной концентрацией Al_2O_3 представлены на рис. 2. В спектре ФМР нанокомпозитных порошков $(\text{Co}_{93}\text{P}_7)_{100-y}(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$ наблюдаются две резонансные линии в малых ($1 < H_p < 2,5$ кЭ) и больших полях ($8 < H_p < 10$ кЭ). Интенсивность сигнала в области больших полей возрастает при увеличении доли Al_2O_3 в композите, что свидетельствует о формировании агломератов в виде цепочек частиц.

Работа выполнена при частичной поддержке целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» РНП.2.1.1/2584.

ОПТИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ В ПОЛИМЕРАХ С СУПЕРПАРАМАГНИТНЫМИ ПРИМЕСЯМИ

Р.М. Айнбиндер

Institute of Chemical Technology, Prague, Czech Republic

Применение наноматериалов открывает широкие перспективы благодаря появлению у вещества в наноразмерном состоянии уникальных свойств. В настоящее время на основе наночастиц разрабатываются высокоспецифичные диагностические системы и эффективные методы терапии.

Целью данной работы является создание, экспериментальное и теоретическое исследование миниатюрных пористых структур на основе полимеров (в частности, полиметилметакрилата) с магнитными наночастицами оксидов железа, способных изменять их локальные свойства (тепловыделение на магнитных примесях, пористость, диаметр пор) под воздействием внешних импульсов (магнитное поле, рН, температура, химический состав раствора). Наночастицы оксидов железа использовались для создания локальных центров нагрева в диэлектрической полимерной матрице, что открывает возможности для биомедицинского применения магнитных наночастиц: биосенсоры, управляемая локальная гипертермия опухолей, целевая доставка препаратов и др.

Теоретически было проведено исследование поведения наночастиц в полимерной матрице под воздействием электромагнитного излучения (на основе теории Ми). Обсуждается влияние формы наночастиц – как сферической, так и не сферической (например, эллипсоидальной) на спектры оптической экстинкции наночастиц. Обсуждаются физические процессы, ответственные за особенности экспериментальных оптических спектров полимерных материалов с наночастицами.

Также были исследованы эффекты перемагничивания однодоменных (т.н. суперпарамагнитных) частиц внешним переменным магнитным полем (в рамках теории Стонера – Вольфарта). Для наночастиц оксида железа с размером меньше критического (который составляет порядка 10 нм), обладающих типом симметрии легкая ось, рассчитана величина критического поля, при котором происходит переключение спиновой системы из метастабильного состояния в стабильное. Рассчитана величина тепловой энергии, выделяемой наночастицами при поглощении энергии магнитного поля (при превышении амплитудой поля критического значения) благодаря ларморовской прецессии спина из метастабильного состояния в стабильное за время порядка времени спин – решеточной релаксации. Данная величина энергии хорошо согласуется с экспериментальными данными.