

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КРАСНОЯРСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК» (ФИЦ КНЦ СО РАН)
ОБОСОБЛЕННОЕ ПОДРАЗДЕЛЕНИЕ «ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ИМ. Л.В. КИРЕНСКОГО
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК» (ИФ СО РАН)
И ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ» (СФУ)

На правах рукописи



Красиков Александр Александрович

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ
НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА
(ϵ -Fe₂O₃и НАНО-ФЕРРИГИДРИТ)

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физ. – мат. наук, доцент
Балаев Д.А.

КРАСНОЯРСК - 2016

Содержание

Введение.....	5
1 Обзор.....	12
1.1 Подходы к описанию магнитных свойств однодоменных магнитных частиц	12
1.1.1 Магнитная анизотропия	13
1.1.2 Полевые зависимости намагничивания	14
1.1.3 Суперпарамагнитная релаксация	15
1.1.4 Температура блокировки.....	16
1.1.5 Гистерезис намагничивания однодоменных частиц (при $T < T_B$)	17
1.1.6 Обменное смещение петель гистерезиса	18
1.1.7 Разупорядоченный поверхностный слой ферромагнитных частиц... 19	
1.1.8 Перспективы применений	20
1.2 Появление нескомпенсированного магнитного момента в антиферромагнитных наночастицах	21
1.2.1 Наночастицы ферригидрита.....	22
1.2.2 Ферритин.....	26
1.3 Свойства наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	30
1.4 Постановка задачи.	34
2 Экспериментальное оборудование.....	36
2.1 Вибрационный магнитометр со сверхпроводящим магнитом	36
2.1.1 Сверхпроводящий магнит	36
2.1.2 Вибрационный магнитометр.....	36
2.2 Установка генерации сильных импульсных магнитных полей	39
2.2.1 Импульсный метод получения магнитного поля.....	39
2.2.2 Импульсные магниты: краткий исторический обзор	40
2.2.3 Схема установки.....	46
2.2.4 Эксплуатируемые импульсные магниты.	49
2.3 Импульсный магнитометр	51

3	Динамика перемагничивания наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в импульсном поле	54
3.1	Детали эксперимента.....	54
3.1.1	Приготовление и характеристика образцов	54
3.1.2	Детали магнитных измерений в стационарных и импульсных магнитных полях.	56
3.2	Результаты измерений магнитных свойств наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	57
3.3	Теоретическая модель динамического перемагничивания однодоменных частиц	62
3.4	Сопоставление с экспериментом и обсуждение. Влияние поверхностной анизотропии.	64
3.5	Выводы к главе	67
4	Механизм формирования нескомпенсированного магнитного момента, магнитные свойства антиферромагнитных наночастиц ферригидрита бактериального происхождения и их трансформация в ходе низкотемпературной термообработки	68
4.1	Эксперимент. Характеризация образцов.....	70
4.1.1	Получение образцов.....	70
4.1.2	Мёссбауэровские исследования.	71
4.1.3	Просвечивающая электронная микроскопия	73
4.1.4	Протоколы статических магнитных измерений	74
4.2	Магнитные свойства и механизм формирования нескомпенсированного магнитного момента антиферромагнитных наночастиц ферригидрита бактериального происхождения.	75
4.2.1	Температура блокировки.....	75
4.2.2	Анализ кривых намагничивания	78
4.2.3	Причины возникновения нескомпенсированного магнитного момента наночастиц ферригидрита.....	83
4.2.4	Особенности гистерезисного поведения наночастиц ферригидрита	85
4.2.5	Обсуждение полученных результатов	91

4.3 Трансформация магнитных свойств наночастиц ферригидрита бактериального происхождения в ходе низкотемпературной термообработки.	93
4.3.1 Температурные зависимости магнитного момента	93
4.3.2 Анализ кривых намагничивания выше температуры блокировки	96
4.3.3 Увеличение магнитного момента частиц в результате отжига и температурные зависимости $\langle \mu_p \rangle$ и χ_{AF}	99
4.3.4 Влияние поверхностной магнитной анизотропии	101
4.3.5 Гистерезис $M(H)$	105
4.4 Выводы к главе	109
5 ВЫВОДЫ К РАБОТЕ	111
БЛАГОДАРНОСТИ	112
Список литературы	113

Введение

Актуальность. Возрастающий интерес, проявляемый в настоящее время к магнитным наночастицам, вызван как поиском новых материалов для практических применений, так и фундаментальными вопросами, касающимися изменений свойств материалов при их уменьшении до наноразмерной области. Действительно, при уменьшении размеров возрастает роль поверхностных эффектов, и при сопоставимом количестве «поверхностных» атомов и атомов, заключённых в «объёме», свойства наночастицы могут сильно отличаться от объёмного «аналога». Применительно к материалам, проявляющим магнитное упорядочение в «объёмном» виде, магнитная структура может кардинально измениться – при структурной однородности частицы в ней может существовать не одна магнитная фаза. Ярким примером этому являются наночастицы материалов, проявляющих в «объёмном» виде антиферромагнитное упорядочение: в них благодаря дефектам появляется нескомпенсированный магнитный момент, который «сосуществует» вместе с антиферромагнитным упорядочением «в объёме» частицы. Кроме того, наличие оборванных химических связей на поверхности и конечный размер частиц зачастую приводят к изменению температуры магнитного упорядочения или магнитного перехода. Отметим ещё один немаловажный факт: некоторые материалы могут быть получены и существуют только в наноразмерном виде. К ним относятся, например, ферригидрит, оксиды трёхвалентного железа ϵ - и β - полиморфных модификаций. И здесь принципиально важным является как установление фундаментальных основ формирования магнитных свойств, так и материаловедческий аспект исследования таких материалов. Действительно, область практического применения магнитных наночастиц постоянно

расширяется. Это и магнитная память высокой плотности, и каталитические процессы, и медицинские направления (адресная доставка лекарственных средств, гипертермия, визуализация) и т.п.

Вышесказанное определило основной круг материалов и физических исследований, проводимых в данной диссертационной работе. К материалам относятся оксид железа $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и нано-ферригидрит, получаемый в результате бактериальной деятельности. Среди полиморфных модификаций трёхвалентного оксида железа, $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ является одним из малоизученных материалов (фактически, исследования начались с начала XXI века). Привлекательным для практических применений $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фактом являются наличие большой коэрцитивной силы – 20 kOe при комнатной температуре и поглощение радиоволн в терагерцовом диапазоне. И здесь важным является вопрос о характере динамического перемагничивания наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, который исследовался в данной диссертационной работе. Что касается нано-ферригидрита (номинальная химическая формула $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), то известно, что в нём реализуется антиферромагнитный тип упорядочения, а механизм формирования некомпенсированного магнитного момента, а также возможность целенаправленной модификации размеров и магнитных свойств наночастиц этого материала были не выявлены к моменту начала работы над диссертацией.

В связи с этим, цель данной диссертационной работы заключалась в **экспериментальном исследовании магнитных свойств наноматериалов на основе оксида железа, в частности, ферригидрита бактериального происхождения и $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.**

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи.

1. Отработать методику измерения процессов намагничивания в сильных импульсных магнитных полях, позволяющую, в том числе, наблюдать процессы перемагничивания.

2. Провести исследования процессов динамического перемагничивания наночастиц оксида железа $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при различной длительности импульса, т.е., скорости изменения магнитного поля

3. Исследовать статические магнитные свойства наночастиц ферригидрита бактериального происхождения с целью установления механизма формирования нескомпенсированного магнитного момента в этих антиферромагнитно упорядоченных частицах.

4. Исследовать модификацию магнитных свойств наночастиц ферригидрита после воздействия термообработки и выявить роль поверхностных эффектов в формировании магнитных свойств этих объектов.

Научная новизна

1. С помощью отработанной методики измерения кривых намагничивания в сильных (до 250 kOe) импульсных магнитных полях впервые измерен динамический магнитный гистерезис на наночастицах $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Показан существенный рост коэрцитивной силы от скорости изменения магнитного поля.

2. В широком диапазоне температур и магнитных полей изучены процессы квазистатического намагничивания наночастиц ферригидрита бактериального происхождения. Выполненный анализ полученных данных показал, что нескомпенсированный магнитный момент антиферромагнитных наночастиц ферригидрита связан как с «поверхностным» так и с «объемным» вкладами.

3. Показано, что изменение магнитных свойств наночастиц ферригидрита бактериального происхождения при низкотемпературной термообработке вызвано увеличением размеров частиц – их частичной агломерацией, инициированной термообработкой. Контролируемое изменение размеров частиц ферригидрита позволило выявить роль поверхностных эффектов в формировании магнитных свойств.

Практическая ценность. Внедрена и отработана методика измерения кривых намагничивания в сильных импульсных магнитных полях на Установке по исследованию физических свойств твёрдых тел в сильных импульсных магнитных полях, работающей в Институте физики им. Л.В. Киренского, ФИЦ КНЦ СО РАН.

Продemonстрировано существенное влияние скорости перемангничивания на эффективную коэрцитивную силу наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, что может иметь значение в применениях этого материала в устройствах хранения информации.

Найден простой способ контролируемого увеличения размеров (и величины магнитного момента) наночастиц ферригидрита, не приводящий к образованию других фаз оксида железа, и заключающийся в низкотемпературной термообработке порошка наночастиц.

Достоверность результатов подтверждается использованием апробированных методик исследования, применением высокочувствительной регистрационной аппаратуры (приборов), а также использованием общепринятых подходов к объяснению полученных результатов.

Публикации по теме диссертационной работы:

1. Д.А. Балаев, А.А. Дубровский, **А.А. Красиков**, С.В. Столяр, Р.С. Исхаков, В.П. Ладыгина, Е.Д. Хилажева. Механизм формирования нескомпенсированного магнитного момента в наночастицах ферригидрита бактериального происхождения // Письма в ЖЭТФ, 2013, том 98, вып. 3, с. 160 – 164
2. Д.А. Балаев, **А.А. Красиков**, А.А. Дубровский, С.В. Семенов, О.А. Баюков, С.В. Столяр, Р.С. Исхаков, В.П. Ладыгина, Л.А. Ищенко. Магнитные свойства и механизм формирования нескомпенсированного магнитного момента антиферромагнитных наночастиц ферригидрита бактериального происхождения // ЖЭТФ, 2014, том 146, вып. 3 (9), стр. 546 – 556
3. D.A. Balaev, I.S. Poperechny, **A.A. Krasikov**, K.A. Shaikhutdinov, A.A. Dubrovskiy, S.I. Popkov, A.D. Balaev, S.S. Yakushkin, G.A. Bukhtiyarova, O.N. Martyanov, and Yu. L. Raikher. Dynamic magnetization of $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in pulse field: Evidence of surface effect // Journal of Applied Physics 117, 063908 (2015);
4. Д.А. Балаев, **А.А. Красиков**, А.А. Дубровский, О.А. Баюков, С.В. Столяр, Р.С. Исхаков, В.П. Ладыгина, Р.Н. Ярославцев. Влияние низкотемпературной

термообработки на магнитные свойства наночастиц ферригидрита биогенного происхождения // Письма в ЖТФ, 2015, том 41, вып. 14

5. D.A. Balaev, **A.A. Krasikov**, A.A. Dubrovskiy, S.I. Popkov, S.V. Stolyar, O.A. Bayukov, R.S. Iskhakov, V.P. Ladygina, R.N. Yaroslavtsev. Magnetic properties of heat treated bacterial ferrihydrite nanoparticles // Journal of Magnetism and Magnetic Materials 410 (2016) 171 – 180

Апробация

1. D.A. Balaev, A.A. Dubrovsky, **A.A. Krasikov**, S.I. Popkov, S.V. Stolyar, R.S. Iskhakov, V.P. Ladygina, E.D. Khilazheva Magnetic properties of biogenic ferrihydrite nanoparticles // V Euro-Asian Symposium “Trends in MAGnetism” EASTMAG – 2013 September 15 – 21, 2013, Vladivostok, Russia

2. **A.A. Krasikov**, D.A. Balaev, K.A. Shaykhutdinov, A.A. Dubrovskiy, S.I. Popkov, A.D. Balaev, S.S. Yakushkin, G.A. Bukhtiyarova, O.N. Martyanov, I.S. Poperechny and Yu.L. Raikher. Remagnetization of ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles in a pulse field // VI Euro-Asian Symposium "Trends in MAGnetism" (EASTMAG-2016) August 15 – 19, 2016 Krasnoyarsk, Russia

Личный вклад автора. Автором проведена модернизация установки по исследованию физических свойств твёрдых тел в сильных импульсных магнитных полях, изготовлен импульсный магнитометр и отработана методика измерения намагниченности в сильных импульсных магнитных полях.

Автор принимал непосредственное участие в выполнении измерений на установке "Вибрационный магнитометр со сверхпроводящим соленоидом". Автором были выполнены измерения петель динамического магнитного гистерезиса образца ϵ -Fe₂O₃ в импульсных магнитных полях, проводилась обработка экспериментальных данных, а в случае с образцами ферригидрита для модельного описания изотерм намагничивания была написана автоматическая программа.

Положения, выносимые на защиту

1. Процессы перемагничивания наночастиц оксида железа $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ средним размером 9 nm исследованы с помощью отработанной методики измерения намагничивания в импульсных магнитных полях до 200 kOe при температурах 300 K и 77.4 K. Экспериментально продемонстрировано, что эффективная коэрцитивная сила значительно возрастает с увеличением длительности импульса, и характер этого возрастания количественно согласуется с теоретическим описанием, учитывающим процессы суперпарамагнитной релаксации однодоменных частиц, проведённым совместно с группой проф. Райхера (Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь). Показан существенный вклад «поверхностной» магнитной анизотропии наночастиц $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в эти процессы.

2. На основании результатов и анализа квазистатических магнитных измерений образцов наночастиц ферригидрита бактериального происхождения установлено, что механизм появления нескомпенсированного магнитного момента в этих антиферромагнитных частицах соответствует декомпенсации спинов в различных подрешётках благодаря наличию дефектов, как на поверхности, так и в объёме частиц.

3. По совокупности результатов исследований наночастиц бактериального ферригидрита, подвергнутых низкотемпературной термообработке, установлено, что эта процедура даёт возможность целенаправленно изменять их средний размер в сторону увеличения. Получены оценочные значения константы поверхностной магнитной анизотропии ферригидрита и показано влияние поверхностных эффектов на магнитные свойства наночастиц ферригидрита.

Структура

В первой главе описаны современные подходы к описанию магнитных свойств однодоменных магнитных частиц, в том числе в так называемых заблокированном и разблокированном (суперпарамагнитном) состояниях. Проведен краткий обзор работ, посвященных исследованию магнитных свойств наночастиц ферригидрита и оксида железа $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Во второй главе описаны методики измерения и экспериментальные установки, использовавшиеся в работе: вибрационный магнитометр со сверхпроводящим магнитом, установка, генерирующая сильные импульсные магнитные поля и созданный на её основе (при непосредственном участии автора) импульсный магнитометр. Значительное внимание уделено импульсным магнитам, краткий исторический обзор развития которых, начиная с пионерских работ П.Л. Капицы и до современного состояния области, приведен в п.п. 2.2.2.

В третьей главе приведены результаты исследований динамики перемагничивания нанодисперсного оксида железа $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ со средним размером ~ 9 nm. Измерены температурные зависимости магнитного момента $M(T)$, петли гистерезиса $M(H)$ в квазистационарном поле и в импульсных полях с амплитудой до ~ 200 kOe и длительностью импульса $4\div 16$ msec. Обнаружено значительное возрастание эффективной коэрцитивной силы с ростом скорости изменения магнитного поля. Показано, что этот эффект имеет суперпарамагнитную природу.

В четвертой главе приведены результаты исследования магнитных свойств наночастиц ферригидрита, получаемого в результате жизнедеятельности бактерий (так называемого, «бактериального ферригидрита»), а также их модификация посредством низкотемпературной термообработки. Представлены данные, полученные методами мёссбауэровской спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. Температурные $M(T)$, и полевые $M(H)$ зависимости магнитного момента исследовавшихся образцов интерпретированы в рамках подходов к описанию магнитных свойств однодоменных магнитных частиц, изложенных в первой главе.

1 Обзор

1.1 Подходы к описанию магнитных свойств однодоменных магнитных частиц

Магнитные частицы малых размеров являются объектом пристального внимания фундаментальной науки на протяжении многих десятилетий, что связано с их уникальными свойствами, в частности большими значениями коэрцитивной силы. В 40-е годы XX века были получены сплавы Alnico (отечественные аналоги – сплавы ЮНДК), имеющие рекордные по тем временам значения коэрцитивной силы от 0.5 до 1.5 кОе. Подобные сплавы представляют собой магнитотвердые частицы в матрице; поведение их кривых намагничивания было успешно описано моделью Стонера–Вольфарта [1] (см. п.п. 1.1.5), рассматривающей процессы перемагничивания однодоменных ферромагнитных частиц как когерентное вращение спинов.

Уже к середине прошлого века было убедительно показано, что коэрцитивная сила увеличивается по мере уменьшения размеров частиц [2], см. рис. 1. Ясно, что при уменьшении размеров частиц уменьшается количество магнитных доменов в них. И при некотором значении размера частицы, определяющимся магнитной анизотропией, постоянной обмена, намагниченностью материала и формой частиц эта частица становится однодоменной. И при таком критическом размере «однодоменности» частицы демонстрируют, как правило, максимальные значения коэрцитивной силы. При дальнейшем уменьшении размеров однодоменных частиц коэрцитивная сила убывает, что связано с процессами разблокирования частиц под действием тепловой энергии (более подробно это будет рассмотрено в п.п. 1.1.3 и 1.1.4).

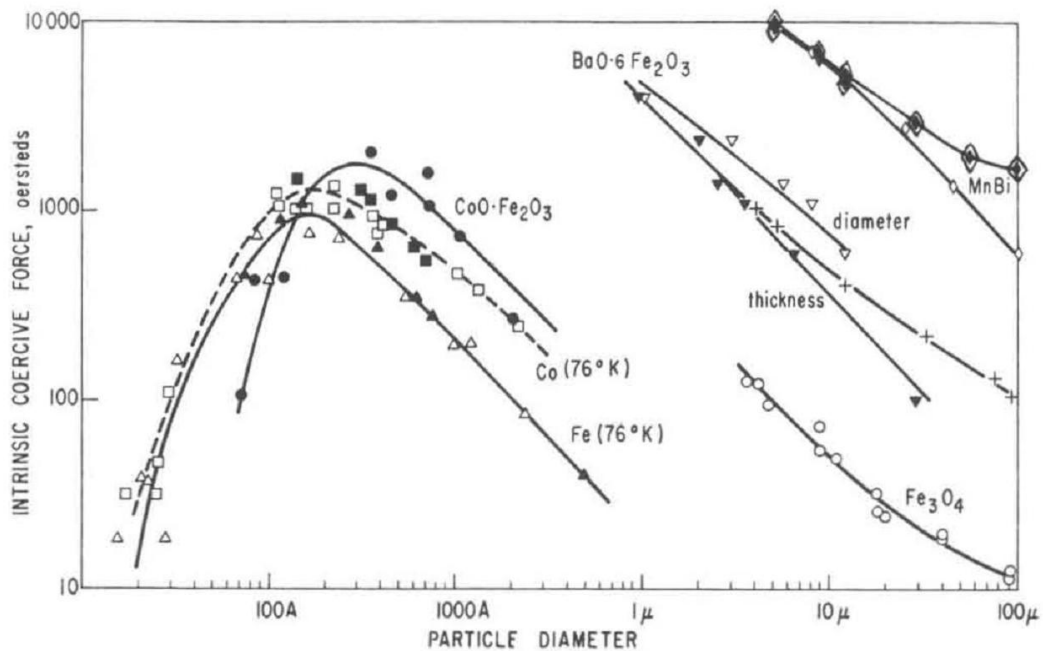


Рис. 1. Зависимость коэрцитивной силы от диаметра частиц, из работы [2]

1.1.1 Магнитная анизотропия

Как известно, коэрцитивная сила определяется энергией магнитной анизотропии, которая может быть записана в виде:

$$E = KV \cdot \sin^2 \theta \quad (1)$$

где K – энергия анизотропии, приходящаяся на единицу объема, V – объем частицы, θ – угол между направлением магнитного момента частицы и осью легкого намагничивания.

Коэффициент K может иметь различную природу:

- Кристаллическая (магнитокристаллическая) анизотропия (спин–орбитальная связь – появление предпочтительного кристаллографического направления выстраивания спинов)
- Анизотропия формы (размагничивающий фактор)
- Анизотропия напряжений (индуцирована механическими напряжениями в процессе обработки материала: закалка, отжиг во внешнем поле, пластические деформации, и т.п.)
- Обменная анизотропия [3] обусловлена обменной связью между магнитотвердым и магнитомягким материалами, в частности между ферромагнетиком (FM) и антиферромагнетиком (AF) (FM/AF структуры)

- Поверхностная магнитная анизотропия

При учете поверхностной анизотропии K определяется как:

$$K_{eff} = K_V + 6K_S/d \quad (2)$$

где K_V – константа объемной анизотропии, K_S – коэффициент поверхностной анизотропии, соответствующий энергии анизотропии, приходящейся на единицу поверхности частицы, d – диаметр частицы [4].

1.1.2 Полевые зависимости намагничивания

Рассматривая поведение однодоменных магнитных частиц в зависимости от температуры, выделяют три характерных области: выше температуры Кюри – классическое парамагнитное поведение, ниже нее и выше температуры блокировки – суперпарамагнитное (SP) состояние, и ниже последней – так называемое, заблокированное состояние.

В суперпарамагнитном состоянии спины в ферромагнитной частице выстроены в одном направлении, но в отсутствии магнитного поля направление магнитного момента частицы изменяется случайным образом под воздействием тепловой энергии, которая превосходит энергию магнитной анизотропии. Процесс намагничивания частиц в суперпарамагнитном состоянии описывается функцией Ланжевена:

$$L(x) = \coth(x) - 1/x \quad (3)$$

где $x = \mu B/k_B T$; μ – магнитный момент частицы, B – индукция магнитного поля, k_B – постоянная Больцмана, T – температура. В действительности такое описание окажется верным только для образцов, в которых все частицы одинаковы, что недостижимо на практике.

Учет функции распределения частиц при описании полевых зависимостей намагничивания реализуется выражением:

$$M(H) = N_P \int L(x) \mu_P f(\mu_P) d\mu_P \quad (4)$$

где N_P – общее количество частиц, μ_P – магнитный момент частицы, $f(\mu_P)$ – функция распределения частиц по магнитным моментам.

Отыскание функции распределения частиц по их размерам является сложной задачей, к решению которой возможны различные подходы; один из них – непосредственные измерения по снимкам образцов, полученных при помощи электронной микроскопии (ЭМ). Поскольку существуют различные методы приготовления образцов для ЭМ, то не исключено, что результат будет к ним чувствителен, и гистограмма будет отличаться от истинной. Средний размер частиц и, в некоторых случаях, распределение по размерам могут быть определены при помощи рентгеноструктурного анализа, из анализа дифрактограмм, но этот метод не всегда применим т.к. частицы малых размеров часто оказываются рентгеноаморфными. Кроме того, функция распределения может быть оценена и в процессе теоретического описания полевых зависимостей намагничивания выражением (4), в ходе которого она аппроксимируется, как правило, логнормальным распределением:

$$f(\mu_p) = e^{-[\ln(\mu_p/n)]^2/2s^2} / \mu_p s \sqrt{2\pi}, \quad (5)$$

параметры которого (n и s) используются как подгоночные. Однако в этом случае необходимо перейти от функции распределения по магнитным моментам к функции распределения по размерам, т.е. знать соотношение между магнитным моментом частицы и её объёмом.

1.1.3 Суперпарамагнитная релаксация

Поскольку магнитный момент частицы может изменить направление, преодолев потенциальный барьер энергии анизотропии под воздействием тепловой энергии, возможна релаксация намагниченности подобных систем. Этот процесс подчиняется закону Аррениуса, на основании которого Неель и Браун получили выражение для характерного времени релаксации намагниченности [5,6]:

$$\tau \cong \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right) \quad (6)$$

где $\tau_0 \sim 10^{-9} \div 10^{-13}$ с – характерное время релаксации частицы.

1.1.4 Температура блокировки

Выражение (6) позволяет оценить температуру перехода в заблокированное состояние, так называемую температуру блокировки, ниже которой тепловая энергия существенно меньше энергии магнитной анизотропии. Следовательно, для температуры блокировки можно получить следующее выражение:

$$T_B \cong \frac{KV}{\ln(\tau/\tau_0)k_B} \quad (7)$$

Важно отметить что температура блокировки чувствительна к условиям эксперимента: в частности, уменьшение характерного времени изменения магнитного поля (в выражении (7) под ним понимают τ) приводит к увеличению эффективной температуры блокировки.

Аналогично можно оценить и критический объем частицы, которая блокируется при данной температуре T :

$$V_B \cong T \ln(\tau/\tau_0)k_B/K \quad (8)$$

При этом частицы (имеются в виду однодоменные частицы) объёма большего, чем V_B , при данной температуре будут заблокированы.

В заблокированном состоянии магнитные моменты частиц находятся в минимумах энергии (в «потенциальных ямах») собственной энергии анизотропии. Полевые зависимости намагничивания приобретают характерный вид петель гистерезиса. Температурные зависимости намагничивания различаются для режимов охлаждения без поля (ZFC) и охлаждения в поле (FC), пример представлен на рис. 2.

Температура, при которой значения магнитного момента образца для условий ZFC и FC совпадают (температура необратимости), соответствует максимальной температуре блокировки, т.е. частицам наибольшего объема.

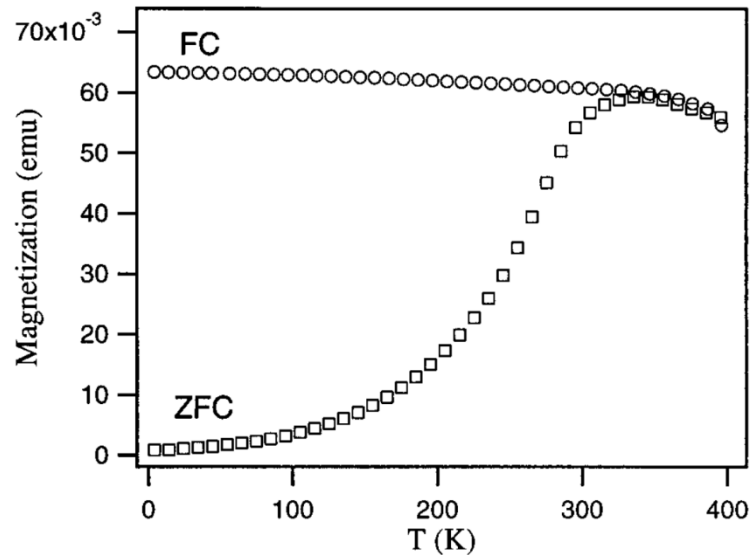


Рис. 2. Температурные зависимости магнитного момента частиц CoFe_2O_4 [7]

При большей температуре все частицы разблокированы, т.е., реализуется суперпарамагнитное состояние. По мере уменьшения температуры ниже температуры необратимости, происходит постепенная блокировка частиц меньших размеров.

Функцию распределения по температурам блокировки возможно оценить, исходя из температурных зависимостей магнитного момента. Обычно используется выражение [8]:

$$f(T_B) \sim \frac{d}{dT} (M_{ZFC} - M_{FC}) \quad (9)$$

Максимум распределения $f(T_B)$ соответствует средней температуре блокировки:

$$\langle T_B \rangle \approx \max(f(T_B)) \quad (10)$$

1.1.5 Гистерезис намагничивания однодоменных частиц (при $T < T_B$)

При температурах ниже температуры блокировки, в заблокированном состоянии, тепловая энергия недостаточно велика, чтобы размагнитить однодоменные частицы после снятия магнитного поля, следовательно полевые зависимости магнитного момента демонстрируют гистерезисное поведение. Впервые такое поведение было описано теоретически в работе Стонера–

Вольфарта [1], в которой процесс перемагничивания однодоменной частицы рассматривался как когерентное вращение магнитных моментов, см. рис. 3.

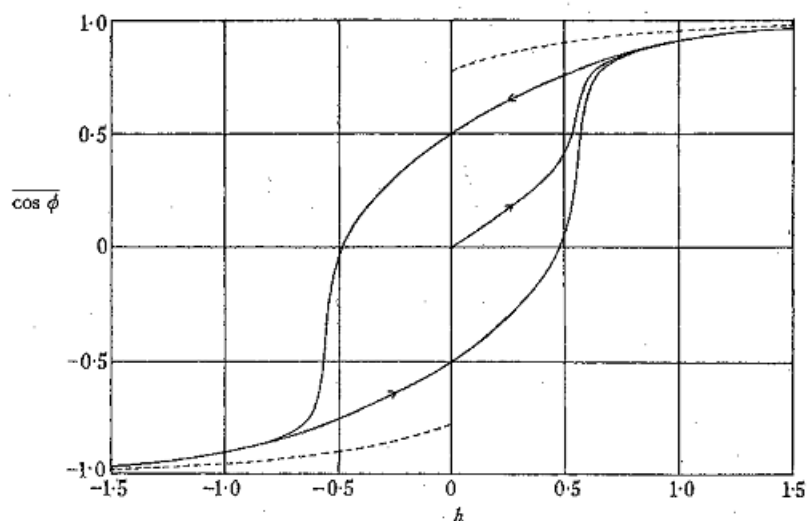


Рис. 3. Результат теоретического моделирования петель гистерезиса системы случайным образом ориентированных однодоменных частиц, из работы [1]

Ось Y – проекция магнитного момента на направление магнитного поля.

Важно заметить, что гистерезисное поведение подобных систем, в связи с упомянутым выше эффектом суперпарамагнитной релаксации (п.п.1.1.2), оказывается чувствительным к таким параметрам измерений, как, в частности, скорость изменения магнитного поля. Типичным следствием релаксационных эффектов является уширение петель гистерезиса (увеличение коэрцитивной силы H_C) при увеличении скорости изменения магнитного поля. Это приводит, в частности, к возможности наблюдения петель гистерезиса в быстро изменяющемся магнитном поле при температурах превышающих температуру блокировки – в условиях, при которых, в квазистационарных магнитных полях наблюдается чистое суперпарамагнитное поведение без гистерезиса.

1.1.6 Обменное смещение петель гистерезиса

Упомянутый в п.1.1.1 тип анизотропии – обменная анизотропия приводит к смещению петли гистерезиса, которое наблюдается в экспериментах. Этот эффект объясняется обменным взаимодействием между двумя материалами, в общем случае, разной магнитной твердости на границе раздела двухфазных систем [9].

Эффект наблюдается, в частности, на системах ферромагнетик/антиферромагнетик (FM/AF), причем для наблюдения необходимо охлаждение во внешнем магнитном поле (FC) от температуры, большей температуры Нееля (T_N) AF составляющей системы, или, в общем случае, температуры упорядочения магнитомягкой составляющей. Измеренная после охлаждения в поле петля гистерезиса оказывается смещенной относительно начала координат [10].

Описываемое поведение (смещение петли гистерезиса) иногда наблюдается и на структурно однофазных антиферромагнитных наночастицах: NiO [11–14] и CuO [15,16]. При этом охлаждение в поле можно проводить от температуры, не превышающей температуру Нееля T_N , а от температуры, выше температуры суперпарамагнитной блокировки (при $T_B < T_N$). Механизмы, приводящие к наблюдаемому эффекту ещё до конца не ясны, хотя в AF наночастицах возможно существование ферромагнитной подсистемы (нескомпенсированный магнитный момент, см. п.1.2), и в этом случае смещение петли гистерезиса может быть вызвано и обменной связью между AF и FM подсистемами.

1.1.7 Разупорядоченный поверхностный слой ферромагнитных частиц

При исследованиях ферро- или ферримагнитных наночастиц зачастую экспериментально наблюдаемая намагниченность насыщения меньше, чем объемных образцов [17]. Это объясняется нарушением магнитного порядка в поверхностном слое частиц. В нём магнитные моменты магнитоактивных атомов зачастую проявляют спин-стекольное поведение [18]. Как правило, толщина этого «магнитомертвого» слоя составляет доли нанометра (одной-двух постоянных решетки), и при размере частиц несколько нанометров это может приводить к уменьшению намагниченности насыщения, в несколько раз меньшей, чем для объёмного аналога.

1.1.8 Перспективы применений

Перспективы применения малоразмерных частиц, в частности, магнитных, сложно переоценить. Подобные объекты в силу большой площади поверхности представляют интерес в качестве катализаторов и сорбентов.

Большие надежды возлагаются на то, что исследования магнитных частиц приведут в будущем к существенным улучшениям в области магнитных носителей информации [19], а именно, к увеличению емкости и соответствующему увеличению скорости считывания и записи.

Многообещающими являются перспективы применения магнитных частиц в медицине [20], в частности, как контрастных средств для магнитно-резонансной томографии. На их основе могут быть получены препараты для локальной терапевтической гипертермии, генетической терапии, а также для целенаправленного транспорта лекарственных средств в область локализации опухолей.

Способность некоторых частиц, в частности, магнетита [21], сорбировать фосфор может приобрести решающее значение в решении проблемы т.н. "фосфорной ямы", суть которой заключается в осаждении соединений фосфора вымываемого из плодородных почв на больших глубинах. В настоящее время вымывание фосфора из почв компенсируется внесением фосфатов получаемых промышленным путем из фосфоритных руд, запасы которых ограничены. Поскольку фосфор является как минимум одним из главных лимитирующих факторов емкости среды [22], то проблема "фосфорной ямы" может выйти на передний план в глобальном масштабе уже к концу XXI века.

1.2 Появление нескомпенсированного магнитного момента в антиферромагнитных наночастицах

Среди различных типов магнитных наночастиц следует отдельно выделить АФ наночастицы. Магнитный момент объемных антиферромагнетиков скомпенсирован и равен нулю (в нулевом внешнем поле). Однако это не выполняется в случае антиферромагнитных частиц малого размера, у которых экспериментально обнаруживается ненулевой магнитный момент, называемый нескомпенсированным магнитным моментом.

Основываясь на статистических соображениях, Неель [23] предположил, что величина нескомпенсированного магнитного момента антиферромагнитной частицы, имеющей N магнитных ионов со спинами J , будет определяться следующим соотношением:

$$\mu_{unc} \approx JN^b. \quad (11)$$

Было отмечено три возможных случая, дающие различную величину показателя степени b в выражении (11): случайные нарушения магнитного упорядочения на поверхности частицы ($b = 1/3$), во всем объеме частицы ($b = 1/2$) и разное количество плоскостей с противоположно ориентированными спинами ($b = 2/3$).

Интересно, что в случае антиферромагнитных частиц нарушения магнитного порядка приводят к увеличению магнитного момента, тогда как в случае ферро- ферримагнитных, наоборот, – к уменьшению (см. п.п.1.1.7). Таким образом, в определенной области размеров магнитный момент антиферромагнитных частиц может быть больше, чем ферро- ферримагнитных, что, очевидно, может быть важным в контексте приложений.

Подходы к описанию магнитных свойств однодоменных ферро- ферримагнитных частиц, перечисленные выше (поведение магнитного момента от температуры, температуры блокировки, гистерезис намагничивания, кривые намагничивания), применимы и для антиферромагнитных частиц малых размеров.

1.2.1 Наночастицы ферригидрита

Ферригидрит с номинальной химической формулой $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ широко распространен в природе, обнаруживается в осадочных породах. Он существует только в виде малоразмерных частиц.

Структура ферригидрита – гексагональная, кристаллографическая группа $R\bar{6}_3mc$, параметры ячейки: $a = 5.95 \text{ \AA}$ и $c = 9.06 \text{ \AA}$ [24] (рис. 4).

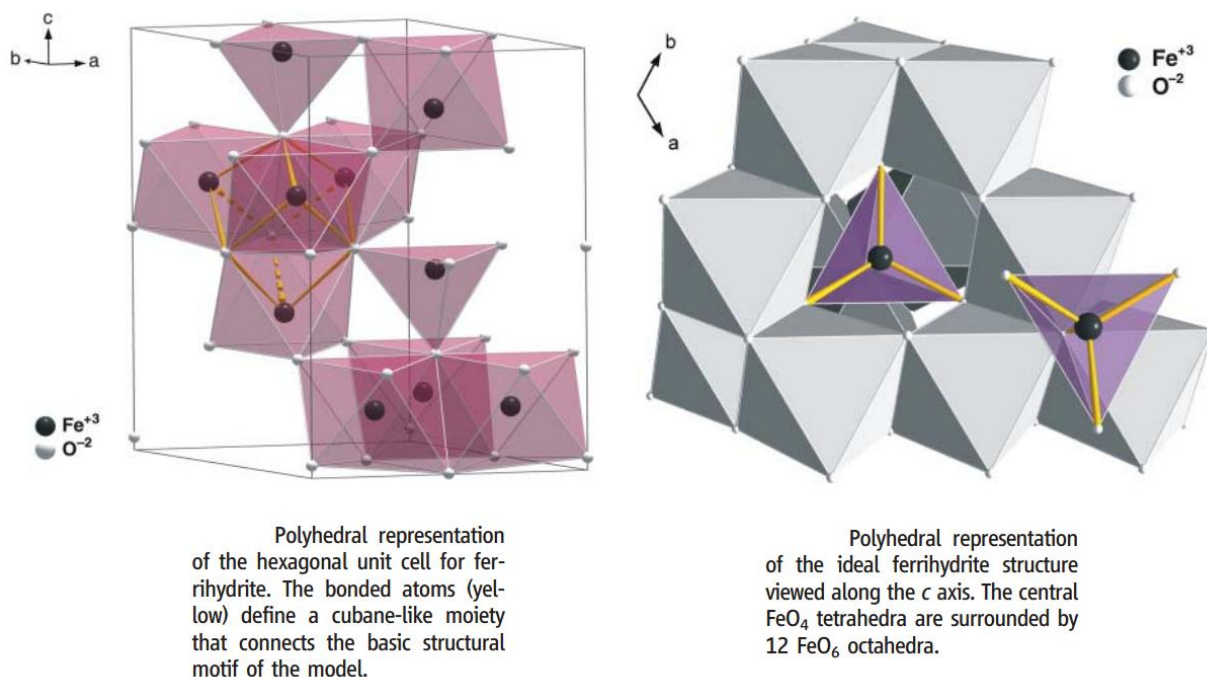


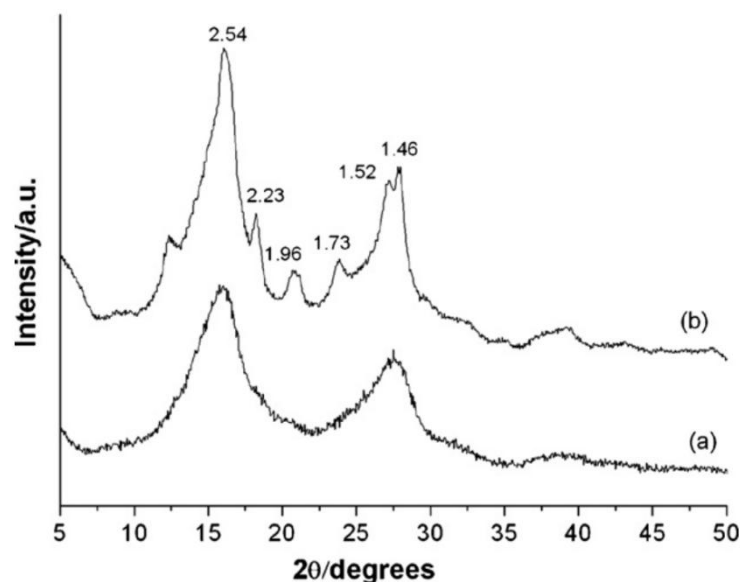
Рис. 4. Структура ферригидрита, из работы [24]

Магнитные частицы на основе ферригидрита являются объектом пристального внимания на протяжении последних лет. Частицы ферригидрита могут быть получены различными методами, в частности химически (синтетический ферригидрит), или как побочный продукт жизнедеятельности бактерий *klebsiella oxytoca* [25].

Работа [26] посвящена исследованию магнитных свойств синтетических образцов ферригидрита со средними размерами частиц 3 nm, 4.1 nm и 5.4 nm, определенными при помощи просвечивающей электронной микроскопии. Из магнитных измерений были определены температуры блокировки как максимум температурных зависимостей магнитного момента измеренных в режиме ZFC: 45,

55 и 80 К для указанных выше размеров соответственно. Коэрцитивная сила при температуре 2 К составила 2.5 kOe, 3 kOe и 2.5 kOe соответственно. Оценены температуры Нееля: около 500 К для всех образцов.

По количеству максимумов на дифрактограмме различают два типа ферригидрита: двух- и шести-линейчатый ("2-lines" и "6-lines").



XRD diffraction patterns (Mo K α radiation) for (a) 2-Fh, (b) 6-Fh.

Рис. 5. Дифрактограммы двух- и шести-линейчатых образцов ферригидрита из работы [27].

Авторы работы [27] исследовали образцы обоих типов. Частицы различались по размерам: средний размер частиц двухлинейчатого образца оказался около 2 nm, распределение по размерам достаточно узкое. Для шестилинейчатого образца распределение получилось более широкое, в диапазоне от 2 до 4 nm. Магнитные измерения показали незначительные различия температуры максимума ZFC кривых – 49 и 46 К для 2 и 6-линейчатого образцов соответственно, в то время как температуры необратимости между FC и ZFC кривыми оказались существенно различны: 54 и 110 К соответственно. По петлям гистерезиса, измеренным при температуре 5 К в поле до 50 kOe, были определены значения коэрцитивной силы: 3.5 и 3 kOe соответственно.

В работе [28] синтетические частицы ферригидрита размером около 2 nm подвергали отжигу в присутствии цитрата при температуре 175°C. Авторы заключили, что по мере отжига частицы укрупняются и переходят в другую,

ферримагнитную, фазу со средним размером частиц 10 – 12 nm. При дальнейшем отжиге начинает происходить образование гематита, и после 14 часов отжига образец полностью перешел в гематит с размерами частиц 60 – 80 nm.

Работа [29] посвящена изучению частиц ферригидрита со средним размером 5 nm при помощи методов электронного парамагнитного резонанса, а также магнитных измерений. Температура блокировки образца составила 65 K, ниже нее наблюдается гистерезис полевых зависимостей магнитного момента. Кроме того, авторы сообщают о переходе поверхностных спинов в спин-стекольное состояние при 30 K, ниже которого наблюдается смещение петель гистерезиса.

В работе [30] исследовались образцы синтетических частиц ферригидрита полученных методом соосаждения: чистый ферригидрит и частицы, допированные 5% Ni, Mo и Ir. Методами просвечивающей электронной микроскопии были определены размеры частиц: около 5 nm для чистого образца, и около 5.5 nm – для допированного молибденом. Кроме того, на приведенных микрофотографиях отчетливо различимы атомные плоскости отдельных частиц. Температуры блокировки образцов составили 70 K, 49 K, 43 K и 34 K для чистого и допированных Ni, Mo и Ir образцов соответственно. Ниже температур блокировки наблюдался гистерезис полевых зависимостей магнитного момента. Петли гистерезиса имели скачок в области малых полей, который авторы связывают с диполь–дипольным взаимодействием частиц. Полевые зависимости магнитного момента выше температуры блокировки были описаны с учетом двух вкладов: суперпарамагнитного (функция Ланжевена, выражение (3)) и антиферромагнитного $M = \chi H$. Оценены температуры Нееля: 478, 462, 423 и 420 K; а значения χ_{AF} оказались в диапазоне : 7.4–10.8, 8.9–13.3, 7.1–11.5 и 6.1–10.5 (10^{-5} emu/g Oe); средний магнитный момент частиц, получаемый из подгонки зависимостей $M(H)$, составил: 369, 375, 237 и 239 μ_B соответственно.

Авторы [31], сопоставляя температурные зависимости некомпенсированного магнитного момента образцов ферригидрита и ферритина с классическим законом Кюри, отметили существенные отклонения.

Исследованию синтетических частиц ферригидрита, допированных Al и Cu (Fe:Al:Cu = 100:25:5), посвящена работа [32]. Объект исследования, названный авторами "нанохлопья", представляет собой агломераты частиц размерами 5–20 nm. В силу малых размеров частиц и искажений структуры, вызванных допированием Al и Cu, оказалось невозможным определить размер частиц методами рентгеновской дифрактометрии. Методами просвечивающей электронной микроскопии также не удалось получить чёткого изображения атомных плоскостей. По данным магнитных измерений были определены температура Нееля $T_N \sim 365$ K, температура блокировки $T_B \sim 20$ K и температура перехода поверхностных спинов в спин-стекольное состояние $T_S \sim 6$ K. При температурах ниже T_S наблюдается смещение петель гистерезиса после охлаждения в поле.

Авторами работы [33] при помощи просвечивающей электронной микроскопии были различены атомные плоскости в отдельной частице ферригидрита, а также оценено распределение частиц по размерам, средний размер составил 4.7 ± 0.2 nm. Температура блокировки ~ 30 K. Анализ магнитных измерений позволил определить эффективную константу анизотропии $K_{\text{eff}} = 4 \times 10^5$ erg/cm³ и средний магнитный момент частиц $\langle \mu \rangle = 60 \mu_B$ при температуре 45 K, что при сопоставлении с объемом частиц соответствует случайным нарушениям порядка, преимущественно на поверхности частицы.

Рассмотрим отдельно результаты исследований наночастиц ферригидрита, образующегося в результате жизнедеятельности бактерий. В работе [34] кратко описана технология получения наночастиц ферригидрита в белковой оболочке при помощи бактерий *klebsiella oxytoca*. Исследованы два образца частиц, полученные посредством культивирования бактерий в течение 15 и 90 дней. Приведена микрофотография бактерии 15 дневной культуры, полученная при помощи электронной микроскопии, и картина дифракции электронов на частицах ферригидрита. Структура частиц 15-ти дневной культуры - кубическая с параметром ячейки 8.39 Å. Дифракционные пики на рентгенограмме частиц 90 дневной культуры соответствуют межплоскостным расстояниям 2.525 Å и 2.21 Å.

По результатам магнитных измерений асимптотическая температура Кюри ~ 600 К. Методами мёссбауэровской спектроскопии показано, что частицы находятся в суперпарамагнитном состоянии при комнатной температуре.

В работе [35]. приведены изображения частиц бактериального ферригидрита, полученные при помощи оптической и сканирующей электронной микроскопии. Методами малоуглового рентгеновского рассеяния обнаружены структурные единицы цилиндрической формы радиусом $17.9 \pm 0.02 \text{ \AA}$ и длиной $63.6 \pm 0.2 \text{ \AA}$.

Работа [36] посвящена исследованию магнитных свойств образцов бактериального ферригидрита. Полученные экспериментальные кривые намагничивания были описаны теоретически с учетом суперпарамагнитного и антиферромагнитного вкладов. Оценены средние размеры частиц $d \approx 1.5$ и 1.8 nm , а также их магнитные моменты, которые оказались достаточно малыми: $\sim 5 \text{ \mu B}$.

1.2.2 Ферритин

Ферритин представляет собой частицы ферригидрита, находящиеся внутри белковой оболочки с внутренним и внешним диаметрами $\sim 6 \text{ nm}$ и 12 nm соответственно. Ферритин широко распространен в живой природе, естественен для множества живых организмов, в частности, обнаруживается в крови. В живых организмах он выполняет функцию хранения железа, от токсичных воздействий которого организм защищен белковой оболочкой ферритина. В настоящее время коммерчески доступны лекарственные средства на основе ферритина. В промышленных масштабах ферритин получают из селезёнки лошади.

Магнитные свойства ферритина активно исследовались. Частицы ферритина демонстрируют суперпарамагнитное поведение с характерной температурой блокировки (рис. 6) [37], ниже которой наблюдается магнитолевой гистерезис магнитного момента. Выше температуры блокировки изотермы кривых намагничивания были описаны с учётом суперпарамагнитного и антиферромагнитного вкладов (рис. 7). Кроме того, наблюдается сдвиг петли

гистерезиса при охлаждении образца во внешнем поле от температуры, превышающей температуру блокировки [37].

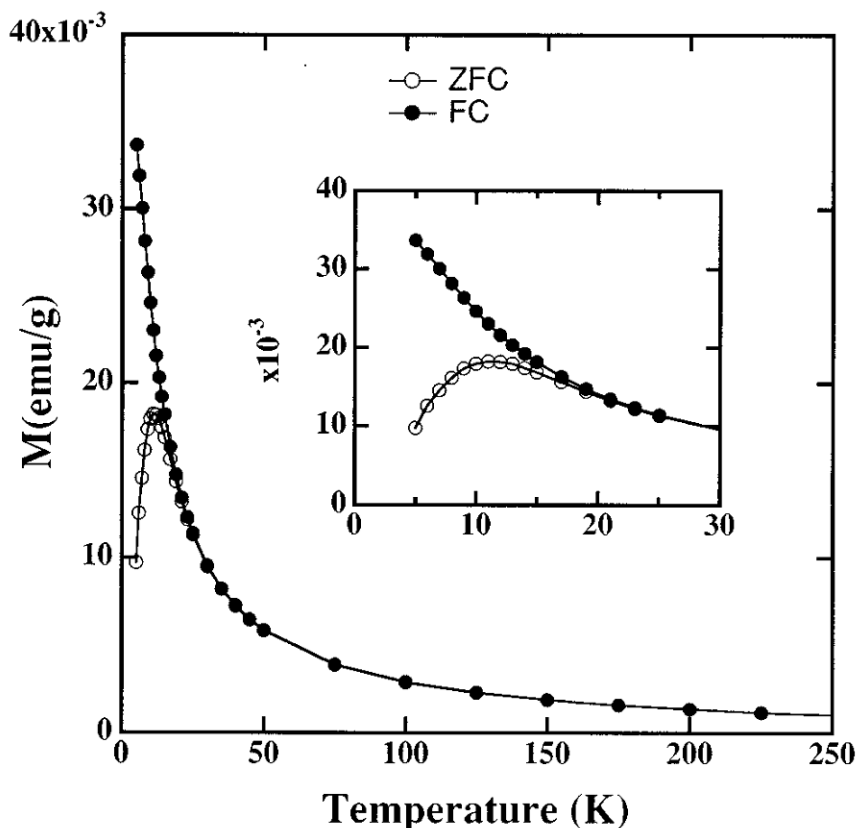


Рис. 6. Температурные зависимости магнитного момента ферритина [37]

В работе [38] исследовались ткани человеческого мозга и печени. Методами мёссбауэровской спектроскопии было показано, что основная часть железа содержится в ферритиноподобной форме. Температурные зависимости магнитного момента образцов демонстрировали характерное суперпарамагнитное поведение со средними температурами блокировки 6.7 K и 8.5 K для образцов печени и мозга соответственно. По снимкам просвечивающей электронной микроскопии определены средние диаметры частиц: 7.5 и 3.3 nm соответственно. Основываясь на полученных данных, авторы оценили константу магнитной анизотропии: $K \sim 6 \times 10^3 \text{ J/m}^3$ для образца печени и $4 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ для образца мозга.

Авторы работы [39], исследуя магнитные свойства смеси частиц ферритин – магнетит, отметили их сходство с магнитными свойствами тканей человеческого мозга.

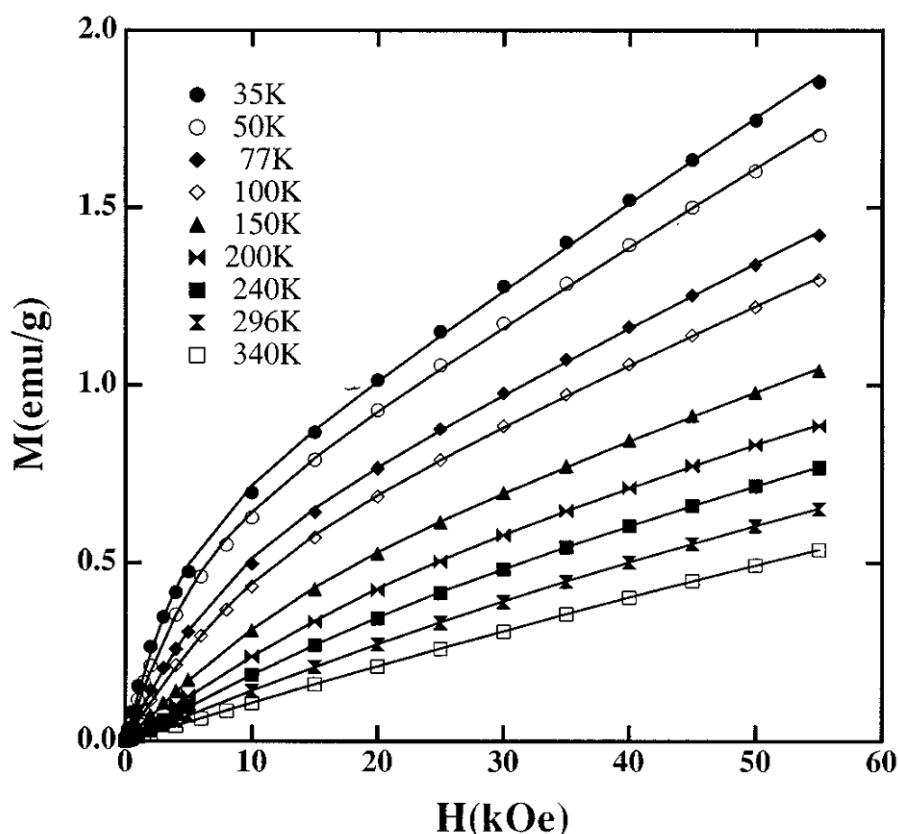


Рис. 7. Полевые зависимости магнитного момента ферритина в суперпарамагнитном состоянии. [37]

Работа [40] посвящена наблюдению магнитооптического эффекта в водных растворах ферритина и магнетита. Авторы работы [41], выполнив подгонки полевых зависимостей магнитного момента с учетом ланжевеновского и антиферромагнитного вкладов, отметили слабое соответствие теории и эксперимента. Лучшего согласия авторам удалось добиться, используя модель "случайных магнитных ориентаций", в которой функция Ланжевена заменена другой, быстрее выходящей на насыщение функцией. Также была оценена константа анизотропии $3\text{--}6 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$ ($3\text{--}6 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$) – величина типична для оксидов и гидроксидов железа.

В работе [42] приведены температурные зависимости магнитного момента образцов ферритина, измеренные при помощи СКВИД магнитометра. Измерения производились при различных значениях магнитного поля в диапазоне от 50 до 6000 Oe. Авторы отметили, что зависимость температуры максимума ZFC кривых немонотонно зависит от напряженности магнитного поля.

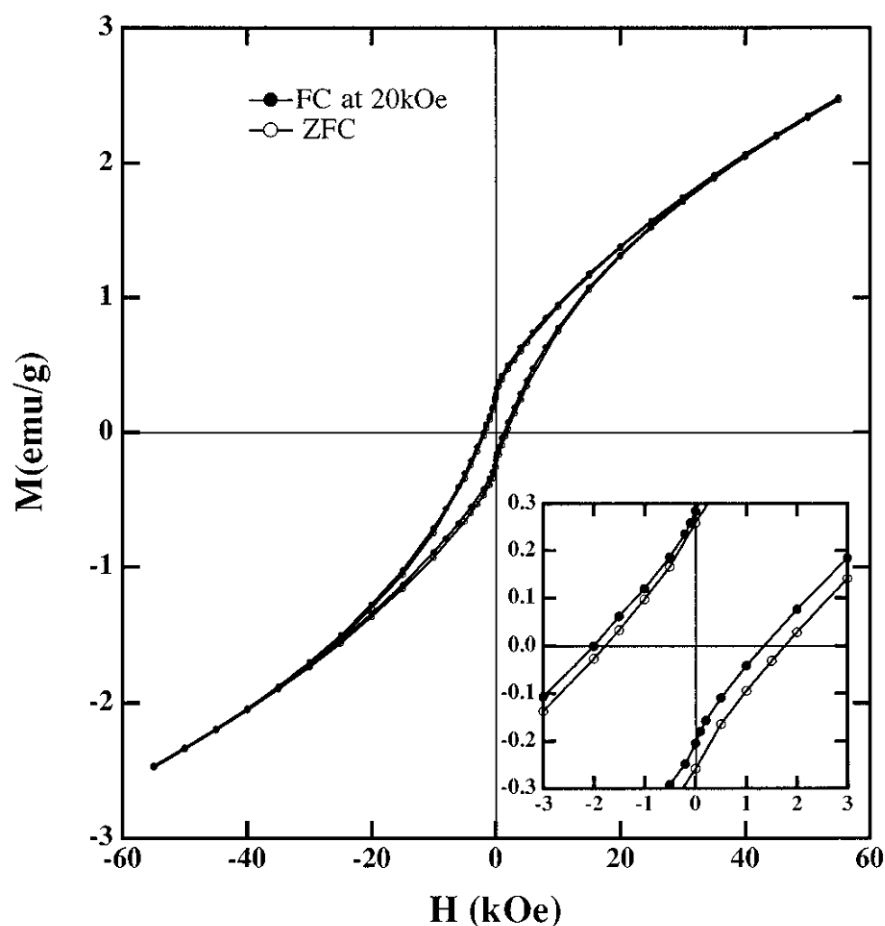


Рис. 8. Петля гистерезиса ферритина, измеренная при температуре 5 К ниже температуры блокировки. На вставке обменное смещение петли. [37]

Измерения намагниченности ферритина в сильных импульсных магнитных полях проводились в работах [43] (до 500 kOe при температуре 4.2 K) и [44] (до 550 kOe при температуре 1.52 K).

В работе [45] исследовался образец частиц ферритина размером 6–7 nm, нанесенных тонким слоем на кремниевую подложку. Магнитные измерения выполнялись при помощи СКВИД магнитометра. Измерены температурные зависимости магнитного момента в полях 0.5 и 2 kOe в режимах FC. При температуре 210 K наблюдается резкое уменьшение магнитного момента. В температуре 150 K наблюдается гистерезис, в 250 K – отсутствует.

Отметим, что в большинстве работ по ферриту из анализа магнитных свойств было получено, что некомпенсированный магнитный момент вызван дефектами как на поверхности, так и в объеме частицы [30,37,46–51], что соответствует гипотезе Нееля – $b \approx 1/2$ в выражении (11) п.1.2.

1.3 Свойства наночастиц ϵ -Fe₂O₃

Фаза ϵ оксида трехвалентного железа известна с 30х годов, но надежно идентифицирована была лишь в 1998 г. [52], когда впервые была получена в достаточно чистом виде, что позволило решить её структуру. В последние годы образцы ϵ -Fe₂O₃ интенсивно исследуются, перспективы их применения выглядят весьма многообещающими, что связано с их уникальными магнитными свойствами, в частности большой коэрцитивной силой, порядка 20 kOe, при комнатной температуре [53].

Частицы ϵ -Fe₂O₃ существуют только в некотором узком диапазоне размеров: от единиц до десятков нанометров. При меньших размерах энергетически более выгодной оказывается γ фаза, а при больших – β и α полиморфные модификации [54,55]. Таким образом, ϵ фаза трёхвалентного оксида железа не может быть получена в виде "объемного" монокристалла, и кроме того, сложной задачей является получение образца без примесей других фаз.

Наиболее распространенный метод получения частиц ϵ -Fe₂O₃ – термическое разложение железосодержащих соединений, помещенных в матрицу силикагеля. Полученные таким методом частицы имеют преимущественно сферическую форму и размеры порядка десятков нанометров [52,56].

Вытянутые частицы ϵ -Fe₂O₃ ("наностержни") получают, в частности, комбинируя золь-гель и реверсно-мицеллярный метод с добавками щелочноземельных ионов [53,55]. Методом лазерного осаждения были получены пленки ϵ -Fe₂O₃ толщиной ~ 100 nm [57].

Могут быть получены волокна ϵ -Fe₂O₃, работа [58] посвящена приготовлению волокон диаметром ~ 50 nm и длиной до 1.5 μ m. В работе [59] наностержни ϵ -Fe₂O₃ размерами $(60 \pm 20) \times (20 \pm 5)$ nm были ориентированы магнитным полем с последующей фиксацией в матрице SiO₂. Коэрцитивная сила при комнатной температуре составляла 16.7 kOe при приложении поля поперек стержней и 23.4 kOe вдоль стержней.

Методом пропитки матрицы силикагеля растворами солей сульфата Fe^{2+} по влагоемкости с последующей сушкой и термообработкой удается получать частицы $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ без примесей других фаз [60,61]. Этот достаточно простой метод, развитый в Институте Катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, позволяет получать частицы размером в единицы нанометров.

Структура $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – орторомбическая, кристаллографическая группа $Pna2_1$, параметры ячейки: $a = 5.072 \text{ \AA}$, $b = 8.736 \text{ \AA}$, $c = 9.418 \text{ \AA}$, углы: $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Известно, что температура перехода $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в магнитоупорядоченное состояние находится в диапазоне 480-520 K.

Интересная особенность частиц $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – немонотонная зависимость коэрцитивной силы от температуры: начиная с низких температур при увеличении температуры она уменьшается, достигает минимума, после чего увеличивается и при комнатной температуре приобретает большие значения, достигающие 25 kOe для крупных частиц (см. рис. 9).

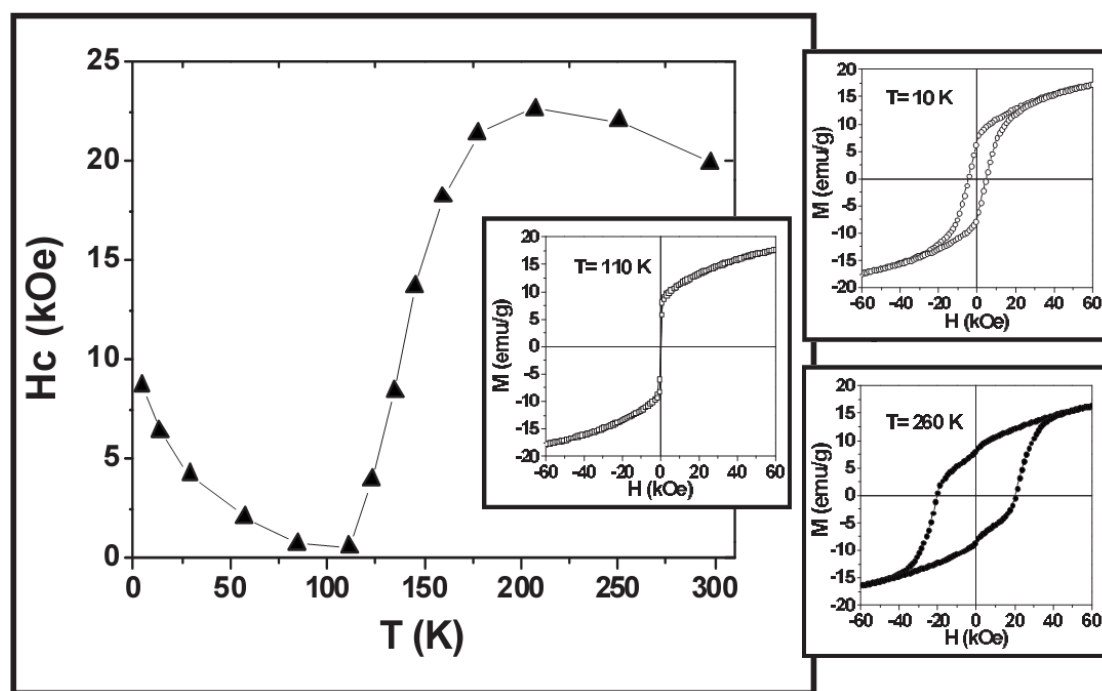


Рис. 9. Температурная зависимость коэрцитивной силы $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и полевые зависимости магнитного момента при разных температурах [62].

Кроме того, многие авторы наблюдали аномалии на температурных зависимостях магнитного момента в том же диапазоне температур, в котором наблюдается минимум коэрцитивной силы, см. рис. 10.

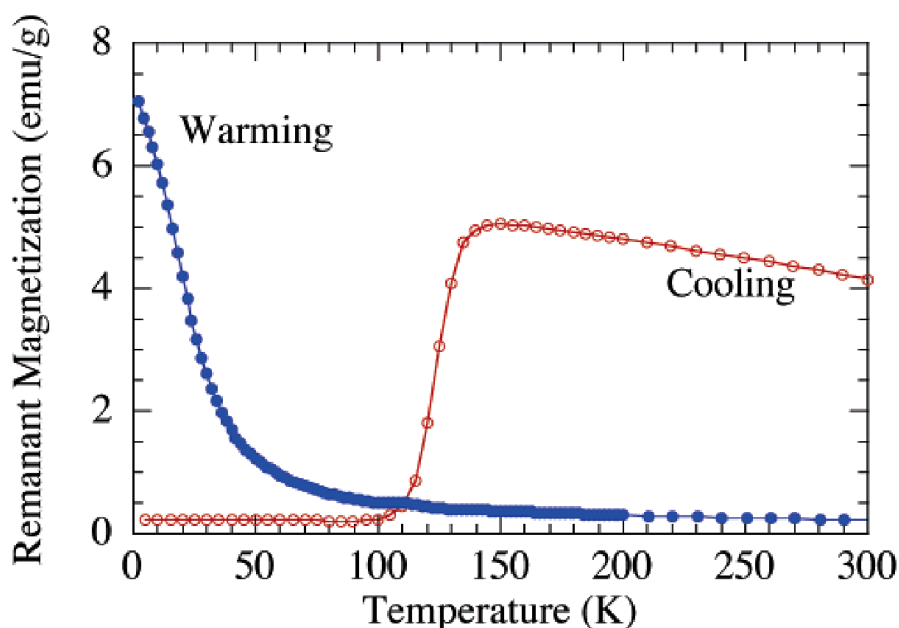


Рис. 10. Температурные зависимости остаточного магнитного момента $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, измеренные при охлаждении после намагничивания в поле 50 kOe и при отогреве после охлаждения в поле 50 kOe. [63]

Такое anomalous поведение связано с магнитным переходом, происходящим в окрестности 80-130 K. Природа этого перехода ещё не выяснена. В работе [62] сообщается, что магнитная структура ниже перехода несоразмерна. Авторы работы [63] считают, что магнитный переход $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ подобен переходу Морина, т.е., изменяется угол скоса антиферромагнитных подрешёток. Кроме того, существуют и различные точки зрения на тип магнитного упорядочения при комнатной температуре: либо это скошенный антиферромагнетик, либо ферримагнетик [64].

Авторы [65] исследовали наночастицы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, синтезированные термообработкой железо–иттриевого граната в матрице силикагеля. Сообщают о температуре Нееля 480 K, коэрцитивной силе ~ 20 kOe при температуре 300 K. По мнению авторов [65], выше температуры перехода магнитная структура $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – скошенная антиферромагнитная, ниже температуры перехода – угол скоса уменьшается.

Соединение $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ относится к пьезоэлектрическому классу симметрии $mm2$. Наблюдение поляризации образцов $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, как и прочих малоразмерных частиц, осложнено их случайной ориентацией в пространстве. Кроме того масса

частиц, заключенных в матрицу силикагеля, как правило, мала по сравнению с массой силикагеля.

В работе [66] приведены результаты измерений зависимости диэлектрической проницаемости конденсатора, заполненного частицами $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ размера ~ 20 nm от температуры. Для проведения измерений частицы были освобождены от матрицы силикагеля. В районе перехода, $T \sim 110$ K., наблюдается изменение емкости примерно на 30%, в низкотемпературной фазе емкость меньше, причем наблюдается температурный гистерезис. Кроме того, авторы обнаружили магнитодиэлектрический эффект: изменение емкости при приложении поля напряженностью 60 kOe составило ~ 0.3 %.

1.4 Постановка задачи.

Исходя из проведённого литературного обзора и анализа полученных различными авторами результатов, можно заключить следующее. Материалы, содержащие наноразмерные частицы, широко исследуются в настоящее время, причём внимание уделяется не только веществам с ферро- или ферромагнитным упорядочением, а также и частицам с антиферромагнитным упорядочением. Можно выделить и недостаточно исследованные с точки зрения эксперимента проблемы в указанной области.

Так, например, к моменту начала работы над диссертацией, были известны публикации по исследованию магнитных свойств биологического ферритина (horse spleen ferritin), синтетического (химического) ферригидрита, а также опубликованы первые исследования магнитных свойств ферригидрита бактериального происхождения. Подробных исследований магнитных свойств наночастиц ферригидрита, получаемых в результате жизнедеятельности бактерий, установления механизма формирования нескомпенсированного магнитного момента в них, а также возможности целенаправленной модификации магнитных свойств этого наноматериала проведено не было.

Что касается полиморфной модификации оксида железа $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, демонстрирующего большую коэрцитивную силу (~ 20 kOe при комнатной температуре), то возможные практические приложения такого высококоэрцитивного материала подразумевают знание и понимание процессов быстрого, т.е., динамического перемагничивания. Во всех экспериментальных работах по оксиду железа $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ петли гистерезиса намагничивания получены в квазистатических магнитных полях. Поэтому исследование динамических кривых намагничивания наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ представляет отдельную задачу. Следует отметить, что ввиду больших полей анизотропии оксида железа $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (десятки килоэрстед) применение стандартных методик невозможно, и для получения информации по динамическому перемагничиванию этой системы необходимы сильные импульсные магнитные поля. И для решения этой задачи необходимо

было отработать методику измерения петель динамического магнитного гистерезиса на имеющемся оборудовании – установке, генерирующей импульсные магнитные поля до 400 kOe, работающей в Институте физики им. Л.В. Киренского СО РАН (лаборатория Сильных магнитных полей).

Вышесказанное определило цель данной диссертационной работы, заключающуюся в **экспериментальном исследовании магнитных свойств наноматериалов на основе оксида железа, в частности ферригидрита бактериального происхождения и ϵ -Fe₂O₃**. Для достижения цели работы были поставлены следующие задачи.

1. Отработать методику измерения процессов намагничивания в сильных импульсных магнитных полях, позволяющую, в том числе наблюдать процессы перемангничивания.

2. Провести исследования процессов динамического перемангничивания наночастиц оксида железа ϵ -Fe₂O₃ при различной длительности импульса, т.е., скорости изменения магнитного поля.

3. Исследовать статические магнитные свойства наночастиц ферригидрита бактериального происхождения с целью установления механизма формирования нескомпенсированного магнитного момента в этих антиферромагнитно упорядоченных частицах.

4. Исследовать модификацию магнитных свойств наночастиц ферригидрита после воздействия термообработки и выявить роль поверхностных эффектов в формировании магнитных свойств этих объектов.

2 Экспериментальное оборудование

2.1 Вибрационный магнитометр со сверхпроводящим магнитом

2.1.1 Сверхпроводящий магнит

Сверхпроводящий магнит представляет собой катушку, изготовленную намоткой проволоки НТСП (низкотемпературный сверхпроводник, сплав NbTi, диаметр проволоки 0.35mm) на каркас. Внутренний диаметр магнита 15 mm, внешний 102 mm, высота катушки магнита 110 mm. Общее число витков в катушке 31100 шт. Максимальная полученная напряженность магнитного поля 85 kOe. Минимальное время, необходимое на увеличение напряженности поля от 0 до 30 kOe - 2 минуты, до 60 kOe - 6 минут. Однородность поля в объеме образца $\sim 10^{-4}$.

Охлаждение магнита производится жидким гелием, заливаемым в криостат, в котором подвешен магнит. Криостат - стеклянный, посеребренный, со смотровыми окнами, позволяющими визуально контролировать уровень гелия. Для охлаждения снаружи жидким азотом криостат помещается во второй, внешний криостат. Конструктивно криостаты аналогичны.

Максимальная продолжительность непрерывной работы магнита зависит от количества гелия и конкретных режимов работы и составляет, в среднем, 3 часа, по истечении которых требуется подливка гелия. Конструкция установки не позволяет осуществлять подливку гелия, не прерывая эксперимент.

2.1.2 Вибрационный магнитометр

Вибрационный метод получил широкое распространение в современной практике магнитных измерений. Суть метода сводится к измерению сигнала, индуцируемого в неподвижных измерительных катушках колебательным движением намагниченного образца. Использование данного метода в сочетании со сверхпроводящими магнитами приводит к сложностям, связанным с т.н.

магнитными отображениями, а именно: колебания образца индуцируют в сверхпроводящей катушке магнита токи, которые стремятся снизить изменения магнитного поля, связанные с колебаниями образца, таким образом, эффективно экранируют образец от измерительных катушек. Следовательно, магнитные отображения могут приводить к существенным погрешностям измерений. Один из возможных методов борьбы с этим эффектом заключается в максимально возможном увеличении коэффициента потокоцепления между образцом и измерительными катушками по сравнению с коэффициентом потокоцепления между измерительными катушками и сверхпроводящей катушкой магнита. Другими словами, образец должен занимать максимальный объем внутри измерительных катушек, которые, вместе с образцом, должны занимать как можно меньшую часть рабочего объема сверхпроводящего магнита. Поскольку данный метод не может быть реализован при использовании выше описанного сверхпроводящего магнита, в виду малого рабочего объема последнего, используется компенсационный метод измерений.

При использовании компенсационного метода образец располагают в дополнительной катушке, совершающей колебания вместе с образцом; компенсирующий ток через дополнительную катушку подбирается таким, чтобы его магнитный момент в сумме с магнитным моментом образца был равен нулю. Поскольку суммарный колеблющийся магнитный момент равен нулю, то магнитные отображения не создаются. Сигнал с измерительных катушек выделяется селективным усилителем, настроенным на частоту колебаний образца, и подается на специальный прибор, автокомпенсатор, который автоматически подбирает компенсирующий ток таким, чтобы сигнал с измерительных катушек был равен нулю. Напряжение, подаваемое автокомпенсатором на компенсационную катушку, прямо пропорционально магнитному моменту образца, оно измеряется цифровым вольтметром и подается на ЭВМ, где отображается и записывается в память программой автоматической обработки экспериментальных данных. Чувствительность по магнитному моменту не хуже $20 \mu\text{G}\cdot\text{cm}^3$.

К недостаткам компенсационного метода можно отнести существенное усложнение установки, а также ограничение по максимальной величине магнитного момента образца, определяемое максимальным током, который способна выдержать компенсационная катушка.

Измерительные катушки представляют собой систему из двух аксиально-разнесенных катушек, подобную катушкам Гельмгольца, но с отличными пропорциями; такая конфигурация позволяет максимально снизить зависимость коэффициента потокоцепления между образцом и измерительными катушками от вертикальных перемещения образца в сравнительно широком диапазоне перемещений. Перемещения образца связаны с тепловыми деформациями частей установки по мере испарения гелия, неточностями крепления образца и т.д. Система измерительных катушек закреплена в канале сверхпроводящего магнита и всегда находятся при температуре жидкого гелия, её внутренний диаметр ~ 12 mm.

Образец помещается в специальную капсулу либо закрепляется на подложке, которая фиксируется в штоке - кварцевой трубке (внешний диаметр 6.5 mm, внутренний 5.5 mm, соответственно, максимальный диаметр образца ~ 5 mm), которая проходит через обе измерительные катушки для предотвращения перекоса системы. Кварцевая трубка приводится в колебательное движение при помощи электродинамического генератора механических колебаний. Компенсационная катушка намотана непосредственно на кварцевую трубку в области размещения образца, её внешний диаметр ~ 8.3 mm. Для измерения температуры используется термopара Cu-Au, подведенная к образцу внутри кварцевой трубки.

Для изменения и стабилизации температуры кварцевый шток помещается в криостат (т.н. вставку-дьюар), представляющий собой две коаксиальные трубки из нержавеющей стали, пространство между стенками которых может быть заполнено теплообменным газом для охлаждения, либо вакуумировано для развертки или стабилизации температуры при помощи встроенной в криостат печи (вольфрамовой проволоки бифилярно намотанной на внутреннюю трубку

криостата). Внутренний диаметр криостата ~ 8.5 mm, внешний ~ 11.2 mm. Температурный диапазон измерений от 4.2 K (1.5 K при откачке паров гелия) до 350 K. В большей части диапазона температура может быть стабилизирована с точностью до 0.1 K.

Установка позволяет измерять магнитный момент образца в зависимости от напряженности магнитного поля, и температуры в режимах охлаждения без поля (zero-field cooled – ZFC) и охлаждения в поле (field-cooled – FC).

Более подробное описание установки дано в [67].

2.2 Установка генерации сильных импульсных магнитных полей

2.2.1 Импульсный метод получения магнитного поля

Еще в первой половине XX века сложности получения сильных стационарных магнитных полей привели к разработке импульсного метода, который используется и активно развивается до сих пор. Наибольшее распространение получил метод получения импульсов магнитного поля в катушке индуктивности посредством замыкания на неё предварительно заряженной батареи конденсаторов. Опыт эксплуатации импульсных установок показывает, что главным фактором, лимитирующим основную характеристику импульсных установок - максимально достижимую напряженность магнитного поля, является импульсный магнит, а именно его способность воспринимать и выдерживать большие механические напряжения, вызванные пондеромоторными силами, величина которых прямо пропорциональна квадрату напряженности магнитного поля. Многолетний процесс совершенствования импульсных установок на протяжении XX века привел к тому, что современные импульсные магниты представляют собой не простые катушки, навитые проводящей шиной, а сложный агрегат, состоящий из множества компонентов, имеющих разные функции. Проектирование других частей установки, таких как конденсаторная батарея со вспомогательным оборудованием, является сравнительно тривиальной инженерной задачей, в значительной степени благодаря тому, что все необходимые компоненты производятся серийно и доступны коммерчески. В то

время как проектирование импульсных магнитов является несравненно более сложной задачей. Массовое серийное производство импульсных магнитов невозможно в силу того, что каждый такой магнит проектируется специально под конкретную установку. Таким образом, наиболее важной частью любой установки, создающей сильные неразрушающие импульсные магнитные поля, является импульсный магнит.

2.2.2 Импульсные магниты: краткий исторический обзор

Методы проектирования импульсных магнитов развивались и претерпевали изменения почти весь XX век, начиная с пионерских работ П.Л. Капицы 20-х годов, в которых было установлено, что обычная медная катушка разрушается со взрывом, когда напряженность поля превышает 200 kOe [68]. И уже тогда для достижения больших результатов начался поиск лучших конструкций импульсных магнитов и материалов. В результате наилучшим достижением стало поле напряженностью 500 kOe, полученное в магните, катушка которого была изготовлена из высококачественной стали. Такое увеличение напряженности магнитного поля в 2.5 раза, грубо должно соответствовать увеличению механических напряжений в теле магнита в 6.25 раз, что как раз примерно соответствует соотношению между пределами текучести современных высокопрочных сталей и сплавов меди. Величина 500 kOe получила название "предел Капицы" и долгое время оставалась максимальной напряженностью поля, достижимой без разрушения импульсного магнита.

Пути дальнейшего увеличения напряженности магнитного поля виделись тогда, в частности, в применении более прочных проводников. Но время показало, что так и не было создано материалов, значительно прочнее, чем высокопрочные стали. Удалось добиться лишь существенного улучшения проводимости при сравнимых с качественными сталями прочностях в таких материалах как микрокомпозиты CuAg [69] и CuNb [70] (последние в настоящее время нашли наиболее широкое применение), либо т.н. макрокомпозитах CuSS [71] (медь в оболочке из нержавеющей стали).

Другой путь видели в применении так называемых разгруженных катушек, ток в которых был бы распределен особым образом с целью свести к минимуму механические напряжения. Наиболее простой пример: вектора тока ортогональны в диаметрально противоположных точках, соответственно точки не будут отталкиваться друг от друга вдоль радиуса. На практике такой подход распространения не получил.

Ещё со времен Капицы большое внимание уделялось теоретическим исследованиям механических напряжений, возникающих в катушках [68]. При выполнении расчетов авторы, очевидно, надеялись, что им на практике, благодаря укреплению катушки внешним биндажом, удастся добиться условий гидростатического сжатия в теле катушки, после чего основное внимание уделялось сдвиговым напряжениям, которые, по мнению авторов, представляли наибольшую опасность. В действительности, многолетний опыт последователей Капицы показал, что даже при достижении гидростатического сжатия, что, вообще говоря, подразумевает превышение предела текучести материала катушки (чего стараются не допускать), раньше, чем сдвиговые напряжения разрушат катушку по краям, гидростатическое сжатие приведет к разрушению межвитковой изоляции в центральной части катушки с последующим коротким замыканием витков, от которого весь магнит выйдет из строя.

В следующие десятилетия после Капицы теория получила некоторое развитие, расчеты стали несравненно более громоздкими, типичный пример можно видеть в работе [72]. Поскольку напряженность магнитного поля, а соответственно и механические напряжения, максимальны в точках наиболее близких к центру катушки, начиная с работ этого периода отказываются от изучения распределения напряжений по сечению катушки. И основное внимание уделяется расчету напряжений в средней плоскости катушки, который, в силу осевой симметрии, сводится к одномерной задаче: отысканию распределения напряжений по радиусу, проходящему через центр катушки и удовлетворяющего уравнению:

$$\sigma_r - \sigma_t + r \frac{d\sigma_r}{dr} = F_r \quad (12)$$

Интересно отметить, что данное уравнение одним из первых было выведено академиком А.В. Гадолиным в середине XIX века для описания механических напряжений в стволах артиллерийских орудий, благодаря чему произошел революционный скачок в развитии ствольной артиллерии, изменив её почти до современного вида.

Применительно к импульсным магнитам уравнение (12) решается с граничными условиями $\sigma_r = 0$ на внешней и внутренней поверхности магнита и потенциалом F_r , определяемым электродинамическими силами. У таких расчетов остается, по крайней мере, один существенный недостаток: слишком грубым приближением оказывается считать материал катушки однородным.

Стоит также упомянуть о магнитах биттеровского типа, поскольку они получили некоторое распространение в качестве импульсных, хотя изначально и были разработаны как мощные водоохлаждаемые магниты для получения стационарных магнитных полей [73]. Магниты данного типа собираются из круглых дисков с радиальной прорезью наложением их друг на друга вдоль оси магнита. Диски проводника чередуются с диэлектрическими дисками, поворачиваясь от слоя к слою на некоторый угол, таким образом, получается токопроводящая спираль.

В настоящее время подобные магниты практически вышли из употребления в качестве импульсных, что связано с худшей однородностью поля. В магнитах Биттера, работающих в стационарном режиме, реализуется гиперболическое распределение тока, в то время как в импульсном режиме такое распределение тока будет искажаться: в силу большего нагрева вблизи оси ток будет перераспределяться в сторону большего радиуса, что приводит к увеличению индуктивности магнита во время импульса. Из-за этого импульсы магнитного поля приобретают существенно искаженную, по сравнению с синусоидальной, форму, и тем самым ухудшается однородность по времени. Этим недостатки не ограничиваются, поскольку в местах соединения проводящих дисков проводник

имеет удвоенное сечение и, соответственно, меньше нагревается, в результате чего ток в местах соединений медленней перераспределяется в сторону большего радиуса, что в конечном итоге эффективно смещает токовый "виток" каждой проводящей пластины по направлению от стыка. Таким образом, за время импульса однородность поля по радиусу существенно меняется. Последнее наиболее губительно сказывается на точности многих измерений. С одной стороны, с этим можно бороться посредством увеличения числа проводящих пластин на одну изоляционную пластину, что практикуется при изготовлении современных водоохлаждаемых магнитов Биттера. Другое, радикальное решение, заключается в изготовлении цельной спирали из толстостенной трубы.

Наиболее слабым местом биттеровских импульсных магнитов является внутренний край изоляционных дисков, который, во-первых, испытывает сжатие под воздействием электродинамических сил, сжимающих магнит вдоль оси. Во-вторых, и это главное – сжатие сильно увеличивается при достижении предела текучести механическими напряжениями в материале проводящих дисков, внутренние края которых в результате пластически деформируются, утолщаясь и сдавливая изоляционные диски, от чего последние, в конечном итоге, разрушаются. Подобные конструкции были популярны в середине XX века, т.к. при использовании тех же материалов позволяли получать магнитные поля несколько большей напряженности, чем обычные катушки, позволяя тем самым немного превысить предел Капицы, хотя и при весьма ограниченном ресурсе магнита.

Впервые уверенно преодолеть предел Капицы удалось в 70-е годы японскому коллективу из университета Осаки благодаря теоретическим расчетам Мунэюки Дате [74]. Разработанные ими импульсные магниты состояли из нескольких механически не взаимодействующих, вложенных друг в друга слоев, представлявших собой спирали, выточенные из толстостенных труб из высококачественной стали. Идея авторов заключалась в том, что каждый слой в отсутствии других способен достичь предела Капицы. Таким образом, внешний слой создает поле напряженностью 500 kOe, которое является фоновым для

вложенного в него слоя, из-за чего вклад вложенного слоя уже меньше, хотя он, как и внешний, работает при максимальных напряжениях. Несмотря на весьма грубые расчеты [75], в двухслойном магните с внутренним диаметром 20 mm удалось получить поле напряженностью 700 kOe, в четырехслойном 1070 kOe, но, к сожалению, не пригодное для большинства физических измерений в виду слишком малого внутреннего диаметра магнита в 2 mm.

Важно отметить, что главным качественным отличием магнитов М. Дате от всего, созданного ранее, является более однородное распределение механических напряжений в теле магнита. Очевидно, что однородность является неперенным условием эффективности любой механической системы, и по сути, это весьма общий рациональный инженерный подход. Очевидно, что если в какой-то части системы напряжения существенно ниже, чем в других, то она никогда не сможет работать под максимальной нагрузкой, т.к. раньше разрушатся остальные части.

Именно поэтому большинство современных импульсных магнитов способных многократно, без разрушения, получать поля напряженностью > 500 kOe являются результатом скрупулезных расчетов механических напряжений. Подобные расчеты столь сложны, что выполняются только численно, поэтому не удивительно, что существенного успеха в этой области удалось добиться только спустя значительное время после массового распространения ЭВМ. Весьма ограниченное распространение для расчета импульсных магнитов получило использование методов конечных элементов (МКЭ или FEM - finite element method), реализованных в таких программах как ANSYS, что закономерно, т.к. МКЭ получили широкое распространение в современной инженерной практике благодаря большой универсальности; на этом, пожалуй, их преимущества заканчиваются. Большее распространение получили узкоспециализированные программы, такие как Pulsed magnet design software (PMDS). Сравнение PMDS и ANSYS на частном примере показывает хорошее соответствие результатов, а также то, что на расчеты в PMDS уходит несколько минут, в то время как в ANSYS – несколько часов [76].

Основным достижением современных расчетов является учет неоднородной структуры импульсных магнитов, состоящих из многочисленных слоев проводника, диэлектрика и бандаж. Первые описывают катушку, вторые обеспечивают необходимую электрическую прочность, в то время как слои бандаж берут на себя основную часть механических напряжений, разгружая тем самым материал катушки. Данных трех типов слоев достаточно для исчерпывающего механического расчета магнита, не считая имеющих вспомогательное значение конструктивных слоев. При проектировании современных импульсных магнитов главной целью является подобрать все параметры так, чтобы достичь максимально однородной картины напряжений в теле магнита. Однородность распределения тепловых нагрузок по объему катушки магнита обеспечивается постоянной плотностью тока, свойственной всем катушкам, изготовленным из шины постоянного сечения. Некоторые неоднородности нагрева связаны только с вихревыми токами и магнитосопротивлением, приводящими к несколько большему нагреву внутренних слоев.

Для достижения однородной картины механических напряжений единственным инструментом является варьирование толщин внутренних бандажей, которыми укрепляется примерно половина внутренних, самых нагруженных слоев проводника. Бандажи изготавливаются из высокопрочных волокон; наиболее широкое применение, благодаря своим диэлектрическим свойствам, получило волокно Zylon, выпускаемое японской фирмой Toyobo и не имеющее аналогов. Одна из немногочисленных альтернатив - углеродное волокно. Оно широко доступно, благодаря большому числу производителей во множестве стран, включая РФ. В силу ненулевой проводимости его использование во внутренних бандажах затруднено и требуется отгораживать такой бандаж с обеих сторон дополнительными слоями диэлектрика, поэтому на сегодняшний день углеродное волокно, если и применяется, то в основном только для внешних бандажей. Другая, подходящая по характеристикам, альтернатива, примеры использования которой при изготовлении импульсных магнитов

неизвестны – борное волокно, также обладающее ненулевой проводимостью, использующееся только в космической промышленности, можно считать недоступным.

Предел прочности волокон Zylon более чем в четыре раза превышает предел текучести высокопрочных сталей, т.е., грубо говоря, данные волокна способны выдержать механические напряжения, соответствующие полю напряженностью 1 МЭ, что как раз соответствует современным рекордам генерации сильных неразрушающих импульсных магнитных полей, достигнутым благодаря их применению..

2.2.3 Схема установки

Схема установки представлена на рис. 11. Батарея конденсаторов 1 состоит из четырех блоков, которые могут быть подключены параллельно, комбинированно или последовательно. Блок заряда обеспечивает заряд конденсаторов до необходимого напряжения. Катушка импульсного магнита 2, для охлаждения помещенного в заполненную жидким азотом емкость с теплоизоляционными стенками 3. Батарея конденсаторов подключена к катушке через тиристор 4. После заряда батареи конденсаторов инициализация импульса магнитного поля осуществляется открытием тиристора посредством подачи на его управляющие выводы единичного импульса с генератора импульсов Г5-63. Кроме того, генератор посылает триггерный сигнал, по которому цифровой запоминающий осциллограф (Yokogawa DL850V либо Agilent DSO 3202A) начинает запись сигналов, приходящих к нему во время импульса от измерительной вставки 6. На штоке измерительной вставки 6 располагается измерительный датчик с образцом 7, а также датчик температуры, сигнал от которого измеряется мультиметром Keithley 2000, и подается на ЭВМ, где обрабатывается программой автоматической стабилизации температуры. Программа управляет источником Agilent E3648A, питающим печку, встроенную в криостат 5, вакуумная рубашка которого может быть заполнена теплообменным газом для охлаждения до температуры жидкого азота, либо вакуумирована для

стабилизации температуры. Кроме того, установка оснащена диодами 8, которые могут быть включены встречно параллельно тиристорам для формирования обратной полуволны.

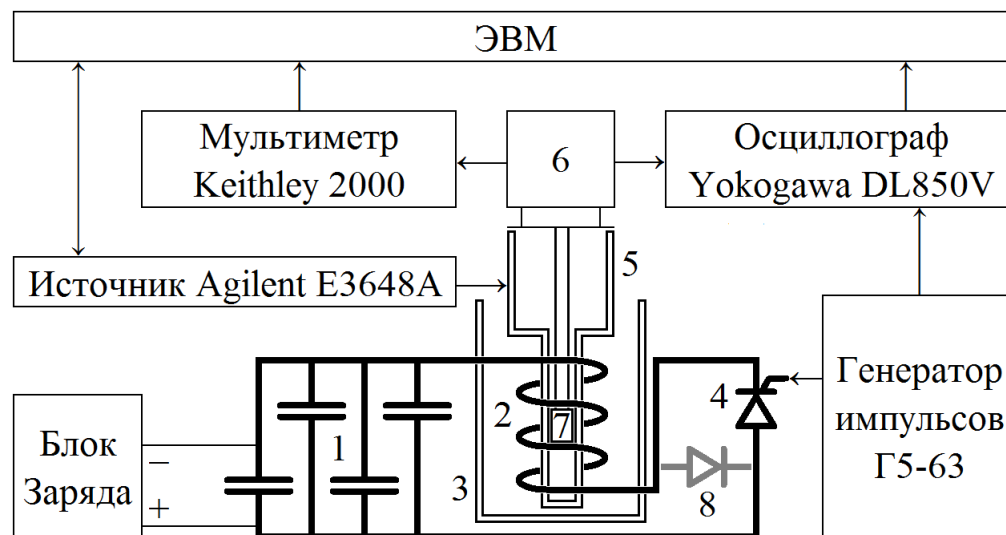


Рис. 11. Схема установки

Стоит заметить также, что на подобных установках для получения длинного заднего фронта импульса практикуется установка диодов параллельно импульсной катушке. При таком подключении выводы катушки замыкаются через диоды после достижения максимума напряженности поля, после чего поле затухает по экспоненте, энергия при этом не возвращается в конденсаторную батарею, а целиком расходуется на нагрев катушки импульсного магнита. Прочие вариации конструкций подобных установок, призванные, как правило, получить отличную от синусоидальной форму импульса, значительно менее распространены.

2.2.3.1 Конденсаторная батарея

Конденсаторная батарея состоит из конденсаторов К75-88 с заявленными производителем характеристиками: емкость 1200 мкФ, максимальное напряжение 4 кВ, максимальный ток разрядки 28 кА. Батарея разделена на 4 блока по 16 параллельно соединенных конденсаторов в каждом. Блоки могут быть соединены параллельно, комбинированно

(последовательно-параллельно) и последовательно, емкости батареи составляют соответственно 76.8, 19.2 и 4.8 мФ для каждого из вариантов подключения.

2.2.3.2 Блок заряда

Блок заряда обеспечивает заряд конденсаторной батареи до необходимого напряжения, вплоть до максимального рабочего напряжения конденсаторов 4 kV, а также разряд в случае необходимости. Максимальное напряжение заряда не зависит от того как соединены блоки конденсаторов; таким образом, максимальная энергия конденсаторной батареи 614 kJ реализуется только в случае параллельного подключения.

2.2.3.3 Тиристор

В установке используется стандартный тиристор T293-2500 с заявленными производителем характеристиками: Повторяющееся импульсное напряжение в закрытом состоянии (повторяющееся импульсное обратное напряжение) от 4.4 до 5.2 kV; ударный ток в открытом состоянии при продолжительности импульса 10 ms: 60 kA. По паспортным кривым рассеиваемой тиристором мощности в зависимости от тока сопротивление тиристора было определено как 10 мОм. Открывающий импульс (импульс тока управления) должен иметь определенную непростую форму, и этим тиристор защищен от случайных срабатываний.

Касательно тириستоров и диодов, используемых в подобных установках, предназначенных для физических измерений, важно отметить, что при необходимости подключения нескольких элементов параллельно либо последовательно всегда стараются выбирать последовательное подключение, т.к. несинхронности переключений при параллельном подключении могут создать существенные шумы в измеряемом сигнале.

2.2.4 Эксплуатируемые импульсные магниты.

На момент написания работы эксплуатируются два магнита: первый биттеровского типа, изготовлен сотрудниками лаборатории Сильных магнитных полей (СМП) ИФ им. Киренского СО РАН в 1980 годы. Материал проводящих пластин - медь, изоляторов - стеклотекстолит. Внутренний диаметр 13 mm. Максимально полученная напряженность магнитного поля 450 kOe. Продолжительность импульса 12 ms. В силу вышеописанных недостатков магнитов биттеровского типа отличается худшей однородностью магнитного поля.

Второй магнит изготовлен сотрудниками лаборатории в 2011 году, и представляет собой обычную катушку, намотанную медной шиной прямоугольного сечения 1.4 x 4 mm и помещенной для обеспечения межвитковой изоляции в стекло-чулок АСЭЧ. Катушка пропитывалась эпоксидным клеем ЭД-16 с 15% (от объема ЭД-16) пластификатора ДБФ и 25% порошка оксида алюминия. Обмотка укреплена снаружи трубой из нержавеющей стали с толщиной стенки 3 mm. На рис. 12 представлена расчетная зависимость механических напряжений от радиуса для данного магнита при напряженности поля 220 kOe, максимальные напряжения достигают 450 МПа, что соответствует пределу текучести самой прочной меди, следовательно, при получении полей большей напряженности предел текучести в материале катушки однозначно будет превышен.

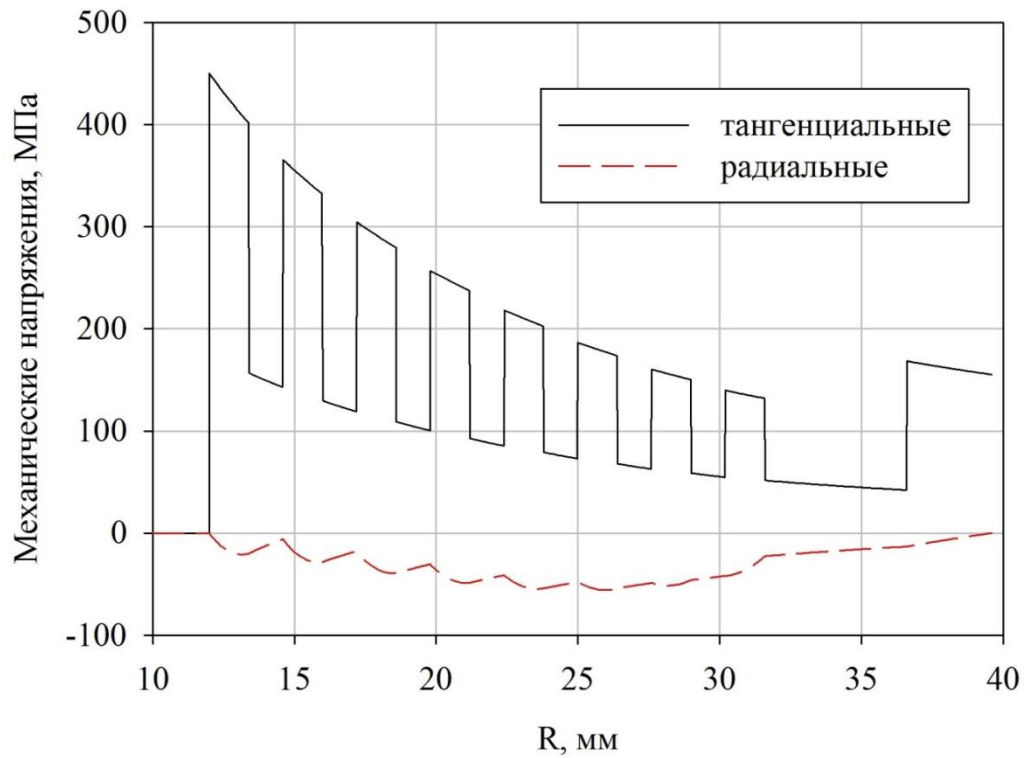


Рис. 12. расчетная зависимость механических напряжений от радиуса импульсного магнита при напряженности поля 220kOe.

Внутренний диаметр магнита 20 mm. Максимально полученная напряженность магнитного поля 300 kOe. Продолжительность импульса 16 ms.

2.3 Импульсный магнитометр

Наибольшее распространение в современной практике для измерений намагниченности в импульсных магнитных полях получили индукционные магнитометры; к данному типу относится и импульсный магнитометр лаборатории СМП. Задача разработки индукционного импульсного магнитометра сводится к проектированию так называемой скомпенсированной системы катушек, в которой ЭДС, индуцируемая импульсом магнитного поля, была бы равна нулю при отсутствии образца и прямо пропорциональна магнитной восприимчивости χ при наличии образца.

На рис. 13 представлена схема измерительного датчика магнитометра. Датчик состоит из двух основных катушек: измерительной 1 и компенсационной 2. Катушки соединены последовательно так, чтобы снимаемый с датчика сигнал представлял собой разность их ЭДС. Катушки расположены коаксиально, что позволяет достичь лучшей компенсации, чем при аксиальном расположении [77]. Легко показать, что для того, чтобы коаксиальная система катушек была скомпенсирована, для радиусов и числа витков катушек должно выполняться условие: $N_1^2 r_1^2 = N_2^2 r_2^2$ или $r_1/r_2 = N_2/N_1$ что эквивалентно.

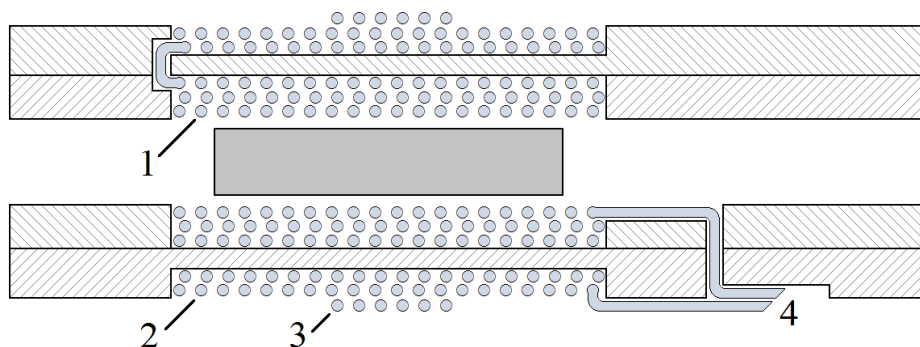


Рис. 13. Схема измерительного датчика импульсного магнитометра

Поскольку добиться идеальной компенсации основных катушек невозможно ввиду, в частности, неточностей изготовления, индукционный датчик оснащен вспомогательной, подстроечной катушкой 3, выводы которой подключены к входу 2 схемы компенсации, представленной на рис. 14. К входу 1 подключены выводы 4 основных катушек.

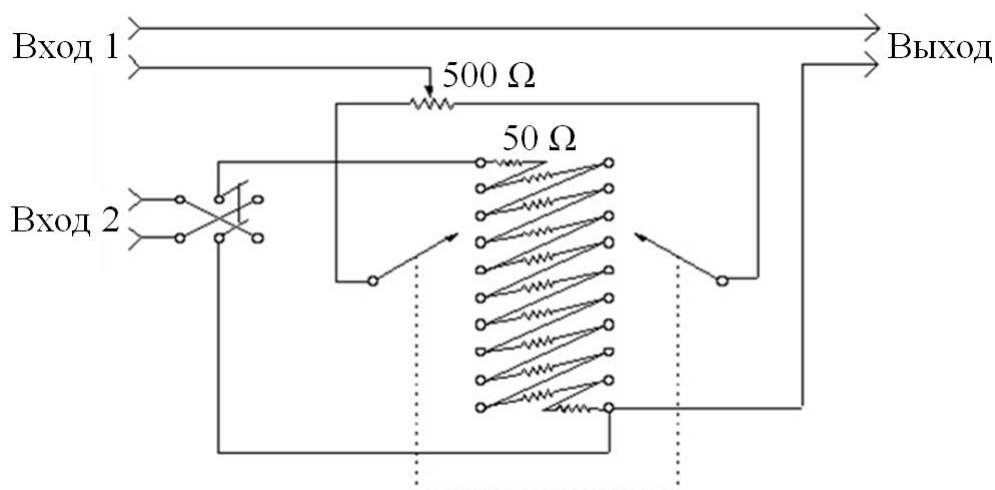


Рис. 14. Схема компенсации измерительного датчика.

При наличии образца в измерительном датчике сигнал, получаемый на выходе со схемы компенсации, прямо пропорционален χ . Для получения сигнала, прямо пропорционального намагниченности образца, непосредственно во время измерения сигнал подается на усилитель-интегратор, схема которого представлена на рис. 15.

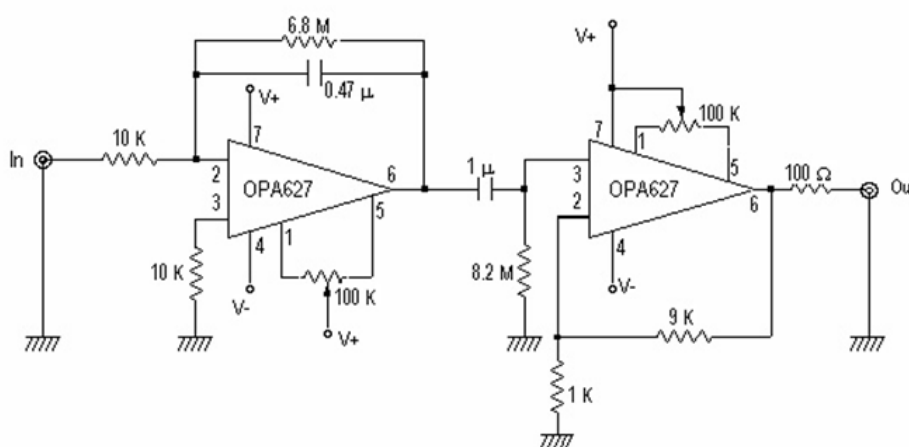


Рис. 15. Усилитель-интегратор.

Полученный сигнал подается на вход цифрового запоминающего осциллографа.

Важно отметить, что подобные измерительные датчики могут быть идеально скомпенсированы только в абсолютно однородном поле, что недостижимо, и на практике всегда есть некоторый нескомпенсированный сигнал. Индукционные импульсные магнитометры очень чувствительны к однородности поля. Опыт эксплуатации импульсного магнитометра в лаборатории СМП ИФ СО РАН показал, что нескомпенсированный сигнал существенно ниже при

использовании катушки, намотанной шиной, нежели чем магнита биттеровского типа.

Нескомпенсированный сигнал возможно не учитывать в тех случаях, когда он много меньше сигнала образца; в остальных же случаях он измеряется отдельно и вычитается из сигнала, полученного с образцом, при обработке экспериментальных данных.

Параметры измерительного датчика: Диаметры: внутренний 3mm (> диаметра образца), внешний 6 mm; высота катушек 10 mm. Катушки намотаны проволокой толщиной 0.05 mm, число витков в измерительной катушке - 650, в компенсационной - 460. Измерительная катушка, для обеспечения наилучшего коэффициента заполнения изготовлена методом бескаркасной намотки.

Импульсный магнитометр изготовлен и освоен в эксплуатации автором работы лично. Принципиально он аналогичен установке, созданной и эксплуатируемой в Институте физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН коллективом под руководством акад. РАН Н.В. Мушникова.

3 Динамика перемагничивания наночастиц ϵ -Fe₂O₃ в импульсном поле

В данной главе приведены результаты исследования динамики перемагничивания нанодисперсного оксида железа ϵ -Fe₂O₃ со средним размером ~ 9 nm (максимальный размер до 25 nm). Измерены петли гистерезиса $M(H)$ в квазистационарном поле и в импульсных полях с амплитудой до ~ 200 kOe и длительностью импульса $4 \div 16$ msec. Обнаружено значительное возрастание эффективной коэрцитивной силы с ростом скорости изменения магнитного поля. Показано что этот эффект имеет суперпарамагнитную природу. Результаты, вошедшие в данную главу диссертации, опубликованы в работе [78].

3.1 Детали эксперимента

3.1.1 Приготовление и характеристика образцов

Описываемая ниже методика синтеза образцов ϵ -Fe₂O₃ была разработана в Институте Катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Этот метод, позволяющий получать частицы ϵ -Fe₂O₃ в матрице пористого силикагеля, основан на пропитке силикагеля по влагоёмкости растворами солей сульфата Fe(II) [60,61] с последующей сушкой при 110°C и прокалкой при температуре 900°C в течение 4-х часов. Согласно рентгеноструктурным данным [60], метод позволяет получать частицы ϵ -Fe₂O₃ без примесей других полиморфных фаз оксида железа. Образцы были получены Г.А. Бухтияровой и М.А. Шуваевой.

В настоящей работе исследованы образцы ϵ -Fe₂O₃/SiO₂ с содержанием ионов железа ≈ 7.4 wt.%. Магнитные свойства образцов с меньшим содержанием Fe и, соответственно, с меньшими размерами, исследовались в работах [61,79].

Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (HRTEM) образцов ϵ -Fe₂O₃ выполнена при помощи микроскопа JEOL JEM-2010 при ускоряющем напряжении 200 kV и разрешением до 1.4 Å. Распределение частиц

по размерам было оценено с помощью статистического подсчета частиц по нескольким микрофотографиям, выполненных на разных частях образца. Полученная гистограмма приведена на рис. 16. Распределение хорошо описывается логнормальной функцией с параметрами: $d_0=7.3$ nm и $s=0.7$. Рассчитанный средний размер составляет ≈ 8.6 nm, ширина интервала 95% составляет ± 6.15 nm.

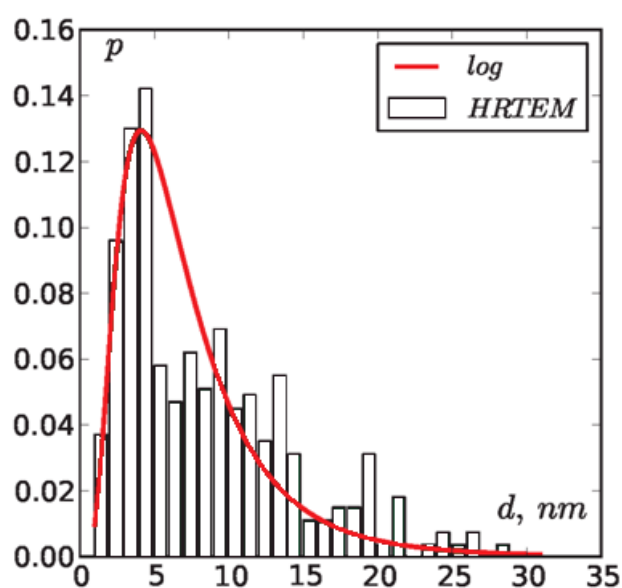


Рис. 16. Гистограмма распределения частиц по размерам, полученная по данным HRTEM и её аппроксимация нормальным логарифмическим распределением с параметрами $d_0=7.3$ nm и $s=0.7$.

3.1.2 Детали магнитных измерений в стационарных и импульсных магнитных полях.

3.1.2.1 *Квазистатические магнитные свойства.*

Квазистатические петли гистерезиса $M(H)$ получены при помощи вибрационного магнетометра PPMS-6000 (Quantum Design) в интервале ± 90 kOe при температурах 77.4 и 300 K.

Температурная зависимость намагниченности $M(T)$ измерена в режимах zero-field cooled (ZFC) and field-cooled (FC). В области 4.2÷300 K использовался вибрационный магнетометр [80]. Данные для интервала 300÷600 K получены с помощью высокотемпературной приставки вибрационного магнетометра PPMS-6000. При измерениях $M(T)$ в области высоких температур образец (порошок), приклеенный на сапфировую подложку, находился в условиях высокого вакуума (10^{-10} Torr).

3.1.2.2 *Намагничивание в импульсных полях.*

Общие петли динамического магнитного гистерезиса $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ не могут быть измерены стандартными методами, поскольку демонстрируют четкие признаки насыщения $M(H)$ только в магнитных полях около 50 – 60 kOe [55,63,81–83]. Измерения намагничивания производились на импульсной установке лаборатории Сильных магнитных полей Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН, описанной во 2 главе.

Намагниченность образца определялась в процессе обработки экспериментальных данных как разность сигналов от индукционного датчика с образцом и без образца, полученных при одинаковых импульсах магнитного поля. Для устранения шумов записанные сигналы обрабатывались на ЭВМ методом бегущего среднего.

3.2 Результаты измерений магнитных свойств наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$

На рис. 17 приведены зависимости $M(T)$ магнитного момента образца от температуры, измеренные в различных полях в условиях ZFC вплоть до 600 К.

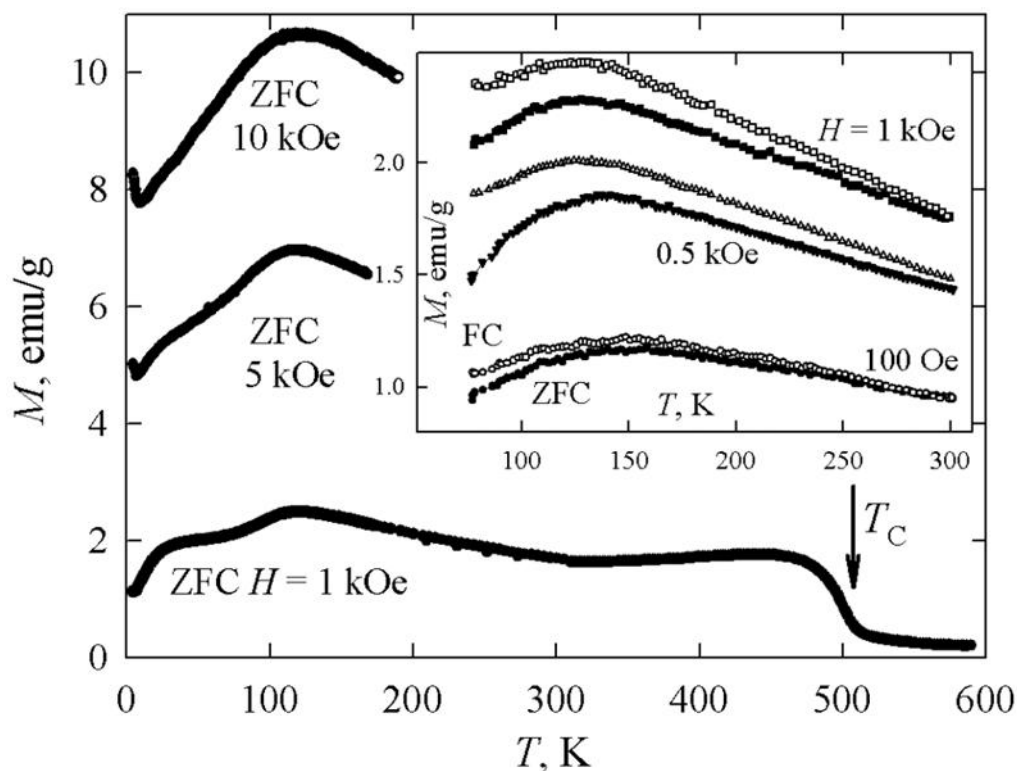


Рис. 17. Зависимости $M(T)$ для образца $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в различных внешних полях; стрелка отмечает температуру перехода в магнитоупорядоченное состояние. На вставке показаны данные для режимов ZFC (закрытые символы) и FC (открытые символы).

Видно, что переход в магнитоупорядоченное состояние происходит при ~ 500 К в согласии с известными данными [54,63,64,81,82,84–88]. В области температур $100\div 150$ К зависимости $M(T)$ демонстрируют максимум как в ZFC, так и в FC режимах. Положение этого максимума практически не зависит от напряженности поля в диапазоне полей 1–10 kOe, (имеет место слабый сдвиг в интервале полей 100 Oe – 1 kOe, см. вставку рис. 17). Это свидетельствует о том что наблюдаемый максимум зависимостей $M(T)$ не вызван суперпарамагнитной блокировкой частиц, а связан с магнитным переходом в $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [83], обсуждавшимся в п.п. 1.3.

На рис. 18 представлены петли гистерезиса намагничивания, измеренные при температурах 77.4 и 300 К в квазистатических магнитных полях напряженностью до 90 кОе.

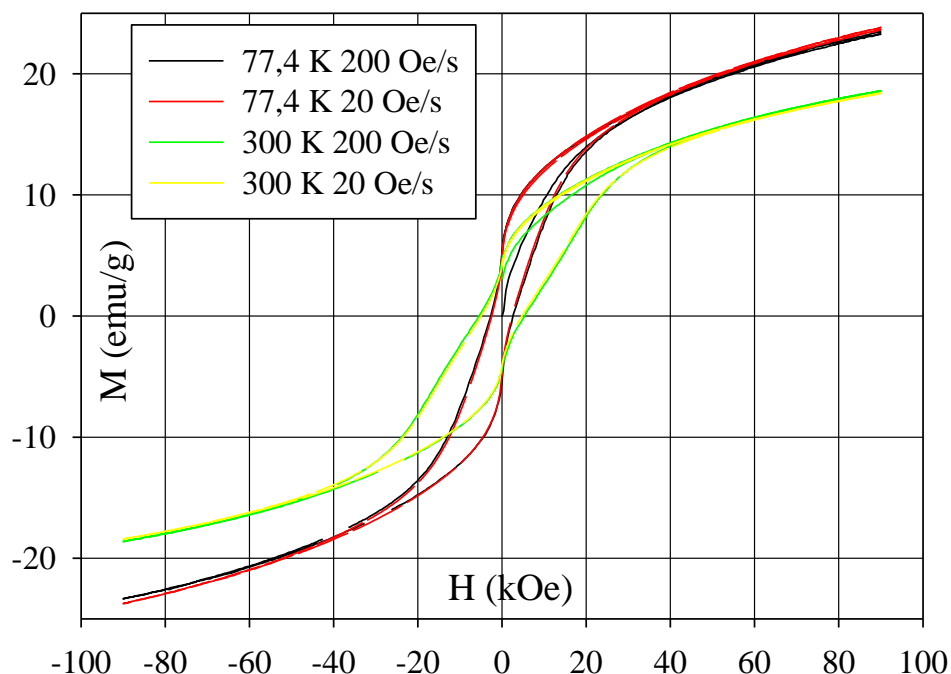


Рис. 18. Петли гистерезиса образца Fe_2O_3 измеренные при температурах 77.4 и 300 К с разными скоростями изменения квазистатического поля.

Приведенные петли гистерезиса измерялись при двух различных скоростях изменения магнитного поля 20 и 200 Ое/с. На рис. 19 крупным планом представлены фрагменты вышеприведенных петель в диапазоне поля ± 7 кОе. Видно, что коэрцитивная сила несколько увеличивается при десятикратном увеличении скорости изменения магнитного поля.

Измерения ДМГ в импульсных магнитных полях проводились при температурах 77.4 К и 300 К. Длительность импульса задавалась выбором ёмкости конденсаторной батареи и составляла $\tau=8, 16$ и 32 ms. Амплитуда магнитного поля H_0 , определяемая начальным зарядом конденсаторов, изменялась от 80 кОе до 200 кОе. Поле возрастало от нуля до H_0 , затем изменялось до отрицательного значения, несколько меньшего по модулю, чем H_0 (как показано на рис. 20), после чего уменьшалось до начального значения $H = 0$.

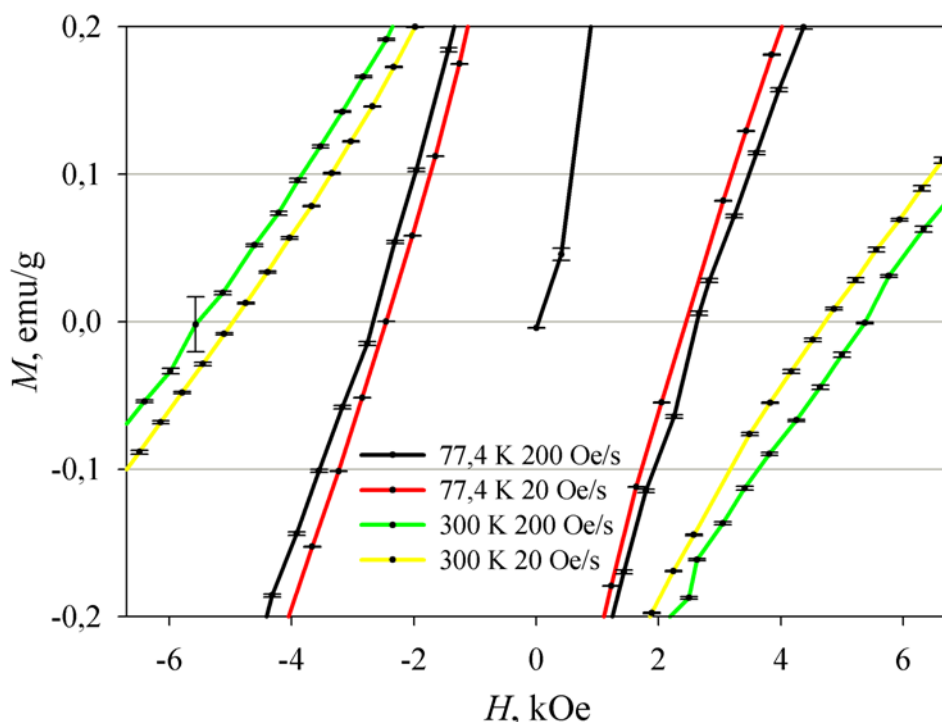


Рис. 19. Фрагменты петель приведенных на рис. 18 в диапазоне поля ± 7 kOe

Типичные петли ДМГ представлены на рис. 21, на котором указаны значения длительности импульса, амплитуды поля H_0 и максимальной скорости его изменения $(dH/dt)_{max}$. Там же приведены данные, полученные на вибрационном магнетометре в квазистатическом (DC) режиме, где скорость изменения поля составляла 20 Oe/s.

Эффективную коэрцитивную силу H_C при динамическом намагничивании определяли как значение поля в точке пересечения кривой $M(H)$ оси абсцисс в отрицательной области, см. рис. 21.

Как видно из рис. 21, значения H_C при импульсном перемангничивании значительно превосходят коэрцитивную силу, измеренную в квазистатическом режиме; это имеет место и при комнатной температуре и при температуре кипения жидкого азота.

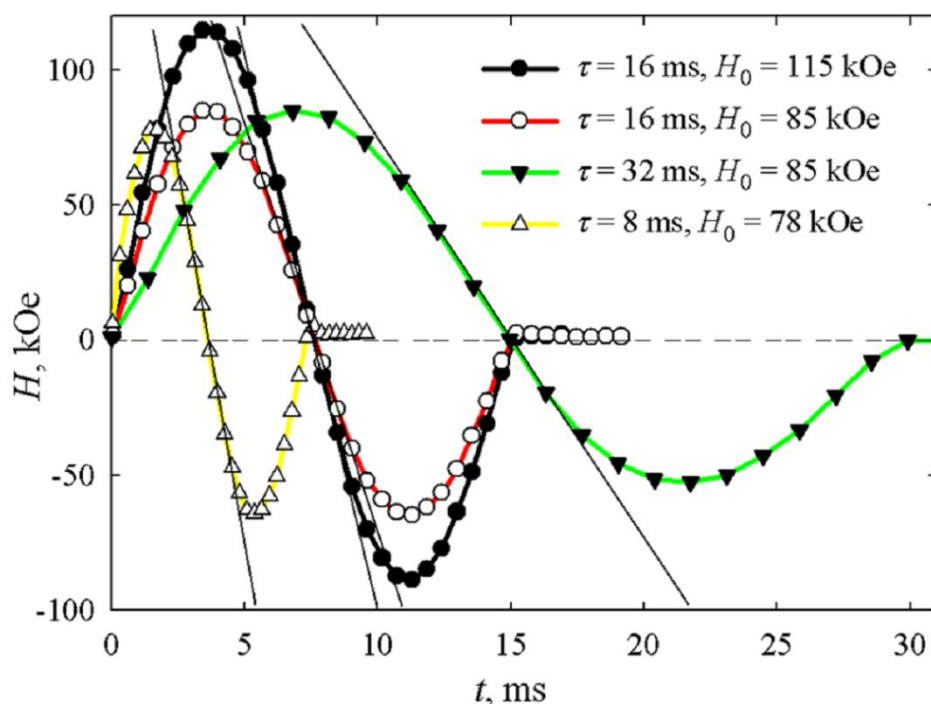


Рис. 20. Пример определения скорости изменения поля $(dH/dt)_{max}$ в момент перемагничивания образца. Показаны типичные зависимости напряженности магнитного поля от времени $H(t)$, записанные во время эксперимента при различных значениях τ .

Для описания зависимости H_C от указанных выше характеристик внешнего воздействия удобно использовать параметр $(dH/dt)_{max}$ — максимальное значение скорости изменения приложенного поля. Для случая гармонически изменяющегося поля, которым мы моделируем наш импульсный процесс, имеем: $(dH/dt)_{max} = \omega H_0 = 2\pi H_0 / T$ — отношение амплитуды поля к продолжительности импульса. В эксперименте мы принимали за $(dH/dt)_{max}$ наклон касательной к функции $M(t)$ в точке пересечения ею оси абсцисс, как это показано на рис. 20.

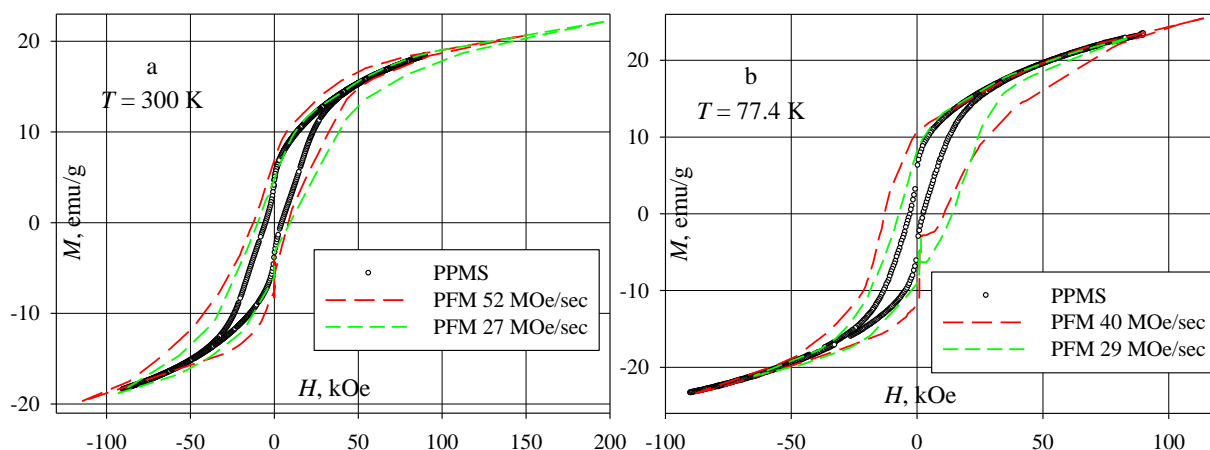


Рис. 21. Типичные зависимости $M(H)$, полученные в импульсных и квазистатических полях для температур 77.4 К (a,b) и 300 К (c); скорость изменения поля в момент перемагничивания указана на рисунках.

Зависимости эффективной коэрцитивной силы H_C от $(dH/dt)_{\max}$ для $T=77.4$ К и $T=300$ К приведены на рис. 22; точки, визуально лежащие на оси ординат, показывают результаты измерения в квазистатическом режиме (VSM). Данные, представленные на рис. 22, получены при амплитудах поля $H_0 \geq 70$ kOe, и, таким образом, характеризуют предельные петли ДМГ.

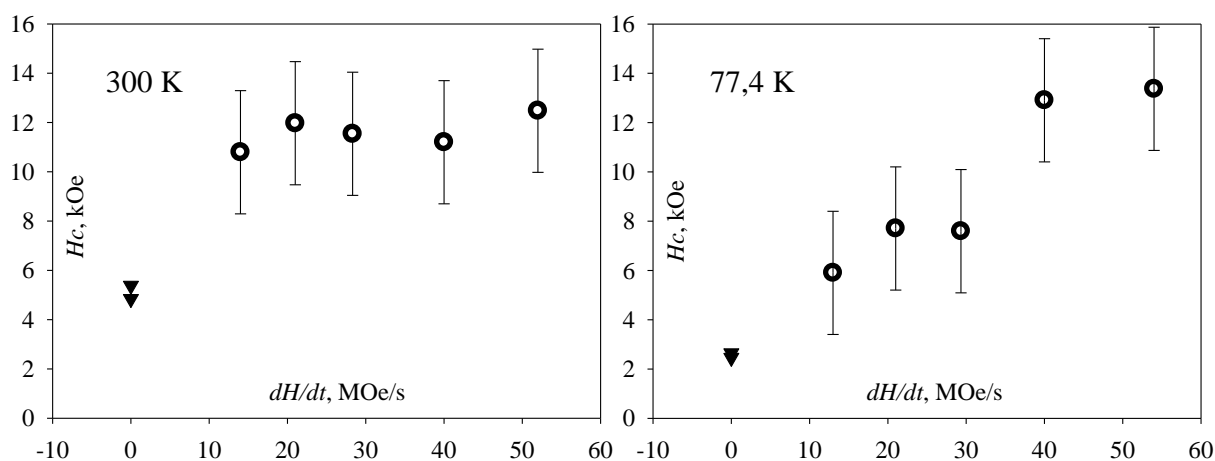


Рис. 22. Экспериментальные зависимости динамической коэрцитивной силы от скорости изменения поля при температуре $T=300$ К (слева) и $T=77.4$ К (справа).

3.3 Теоретическая модель динамического перемагничивания однодоменных частиц

Приведённое ниже теоретическое описание полученных экспериментальных результатов было выполнено при тесном сотрудничестве с группой проф. Ю.Л. Райхера (Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь).

Методика изготовления образцов предполагает, что наночастицы ϵ -оксида распределены в объёме образцов достаточно равномерно. Поскольку массовая доля железа относительно мала (7.4 wt.%), при расчёте кривых намагничивания допустимо рассматривать только взаимодействие частиц с приложенным полем. Последовательная кинетическая теория перемагничивания невзаимодействующих однодоменных частиц построена в [89]. Для описания полученных экспериментальных результатов используется её упрощённый вариант — так называемое полуадиабатическое приближение [90], которое для частиц рассматриваемого размера применимо в области частот до 1 MHz. Действительно, наименьшая продолжительность импульса в выполненных экспериментах составляет 4 ms, а значит, циклическая частота f приложенного поля не превышает 125 Hz; тем самым условие полуадиабатичности заведомо удовлетворено.

Для интерпретации результатов измерений представим дисперсию ϵ -оксида как систему независимых сферических частиц с одноосной магнитной анизотропией, содержащей два основных вклада: объёмный и поверхностный. Энергию частицы, связанную с наличием объёмной (bulk) анизотропии, можно представить в следующей форме:

$$E_V = -K_V V (\vec{e} \cdot \vec{n})^2 \quad (13)$$

где K_V — константа объёмной анизотропии, V — объём частицы, а \vec{e} и \vec{n} — единичные векторы магнитного момента $\vec{\mu} = \mu \vec{e}$ и оси лёгкого намагничивания. Необходимость учёта поверхностной энергии обусловлена следующим. Как видно из HRTEM-гистограммы (рис. 16), диаметр d большинства частиц в рассматриваемой системе не превышает 5 nm. Зёрнам такого размера из-за

большой доли спинов, находящихся в неполном окружении, присуща значительная поверхностная анизотропия [91,92]. Простой способ её приближённого описания был предложен Аарони [63,93]. В используемых обозначениях соответствующий вклад в энергию имеет вид:

$$E_S = -K_S S (\vec{e} \cdot \vec{n})^2 \quad (14)$$

где S — площадь поверхности частицы, а K_S — константа поверхностной анизотропии. Как видно, в модели Аарони направления лёгких осей в объёме и на поверхности совпадают, что позволяет придать энергии анизотропии форму [4]:

$$E_A = E_V + E_S = -K_{eff} V (\vec{e} \cdot \vec{n})^2 \quad (15)$$

где эффективная константа анизотропии дается выражением (2):

$$K_{eff} = K_V + 6K_S/d$$

С учетом этого, ориентационно-зависимая часть энергии частицы во внешнем магнитном поле \mathbf{H} принимает вид

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} - K_{eff} (\vec{e} \cdot \vec{n})^2 \quad (16)$$

где $\vec{\mu}$ магнитный момент частицы. Процедура изготовления дисперсии ϵ -оксида подразумевает хаотичную ориентацию кристаллографических осей частиц, поэтому будем предполагать, что в модельном статистическом ансамбле направления осей лёгкого намагничивания частиц распределены случайно.

В переменном внешнем поле энергия частицы и, соответственно, направление её магнитного момента являются функциями времени. Согласно теории [90], временная зависимость среднего проекции магнитного момента на направление линейно-поляризованного поля даётся выражением

$$\mu(t) = \mu_0 [\vec{H}(t)] + \mu_1(t) \exp[-S(t)], dS(t)/dt = \lambda(t)/2\tau_D \quad (17)$$

где $\mu_0 [\vec{H}(t)]$ — "адиабатическая" компонента, т.е. равновесное значение, которое имел бы магнитный момент $\vec{\mu}$ в поле с напряжённостью $H(t)$. Во втором из

уравнений (17) параметр τ_D — характерное время диффузии, а $\lambda(t)$ является наименьшим собственным значением уравнения Брауна [94] при заданном мгновенном значении поля.

3.4 Сопоставление с экспериментом и обсуждение. Влияние поверхностной анизотропии.

Чтобы сопоставить модель с экспериментом, описанным в п.п. 3.2, будем считать, что приложенное поле изменяется по гармоническому закону $H(t) = H_0 \cos(\omega t)$ с частотой $\omega = 2\pi/\tau$ соответствующей продолжительности импульса τ . Соответствующая зависимость $\mu(t)$ при заданном направлении оси анизотропии частицы находится путем численного интегрирования уравнений (17). Указанное решение позволяет получить кривую намагничивания $\mu(H)$ исключением времени из пары соотношений $\mu(t)$ и $H(t)$. Для сравнения с результатами измерений каждая такая кривая усредняется по двум параметрам: размеру частиц (используя логнормальное распределение рис. 16) и углу наклона оси анизотропии к направлению поля (предполагая случайную ориентацию осей). Итогом этого расчёта является кривая намагничивания (петля) $\mu(H)$ для полидисперсного ансамбля случайно ориентированных частиц ϵ -оксида. Динамическая коэрцитивная сила H_c определяется по этой зависимости из условия $\mu(H_0) = 0$. Поскольку H_c имеет релаксационную природу, оно является функцией τ . Максимальная скорость изменения намагничивающего поля $(dH/dt)_{max}$ — величина, регистрируемая в эксперименте — при гармонических колебаниях равна $\omega H_0 = 2\pi H_0/\tau$.

Сопоставление теоретических зависимостей $H_c(\omega H_0)$, полученных в полуадиабатическом приближении, с результатами измерений представлено на рис. 23. При подгонке принимается во внимание резкое различие в значениях объемной константы анизотропии в ϵ -Fe₂O₃ при комнатной и низких температурах, известное из литературных данных [83]. Для комнатной температуры значение K_V взято равным $4.5 \cdot 10^6$ erg/cm³, что близко к величине $K_V \sim$

$5 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$, установленной в ряде работ [62,64,83,95], в которых изучались частицы размером 25–100 nm. По тем же данным K_V падает примерно на четыре порядка при температуре около 85 К – близкой к температуре измерений в 77.4 К. Предполагая, что для исследованного образца снижение обменной анизотропии имеет ту же величину, примем $K_V = 5 \cdot 10^2 \text{ erg/cm}^3$.

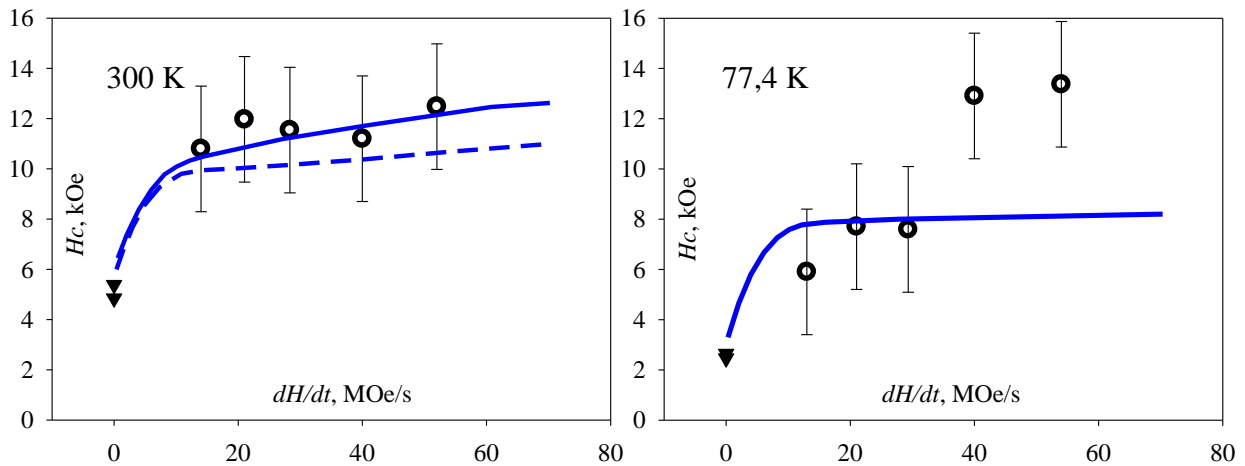


Рис. 23. Зависимость динамической коэрцитивной силы от скорости изменения поля: точки – эксперимент, линии – результаты расчёта, подгоночные параметры, при температуре

$T=300 \text{ К}$ (слева): $K_V = 4.5 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$, $K_S = 0.1 \text{ erg/cm}^2$

и $T=77.4 \text{ К}$ (справа): $K_V = 5 \cdot 10^2 \text{ erg/cm}^3$, $K_S = 0.27 \text{ erg/cm}^2$;

Количественный вклад поверхностной анизотропии в магнитодинамику нано- $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, насколько нам известно, вводится впервые. Как уже упоминалось, необходимость учета поверхностного вклада следует из малости среднего размера частиц (9 nm). Для более крупных частиц, таких, какие изучались в работах [83] и [95], эффект вклада поверхностной анизотропии значительно меньше, и, таким образом, трудно измерим. Поскольку исследованные наночастицы имеют однородный химический состав (без структуры ядро-оболочка), то поверхностная анизотропия в основном связана с неполным окружением и, таким образом, с неравномерным расположением спинов на внешней границе частиц. Поскольку K_S имеет обменное происхождение, и можно ожидать, что ниже точки Кюри этот параметр должен преимущественно постепенно расти с понижением

температуры. Именно поэтому для поверхностной плотности энергии при комнатной температуре положим $K_S = 0.1 \text{ erg/cm}^2$ в соответствии с типичными значениями, свойственными оксидам железа [92,96,97]. Возможно, это предположение является грубым, учитывая сложную магнитную структуру нано $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. На рис. 23 (а) представлены данные при $T = 300 \text{ K}$, сплошная линия дает результат подгонки с $K_S = 0.1$, представлен сплошной линией, в то время как штрихованная линия соответствует подгонке с $K_S = 0$. Как видно, кривая, полученная с учетом K_S , дает существенно лучшее согласие.

Интерпретация низкотемпературных измерений, рис. 23 (б), не показывает хорошего согласия для всего диапазона скорости изменения поля. Обращаем внимание, что отношение квазистатических значений $H_C(300 \text{ K}) / H_C(77 \text{ K})$ в нашем эксперименте (размер частиц 9 nm) оказывается лишь около 2.5, а не 30 как в работе [83], где размер частиц составляет $25\text{-}100 \text{ nm}$. Очевидно, что вклад объемной анизотропии, сам по себе, имеющий в этом интервале температур величину $K_V \sim 10^3 \text{ erg/cm}^3$, не способен полностью учесть приведенные данные. Ситуация меняется, как только величина K_S умеренно возрастающая по мере охлаждения, учитывается в уравнении (2). Как видно из рис. 23 (б), добавки K_S , имеющего вполне разумную величину 0.27 erg/cm^2 , достаточно, чтобы получить довольно хорошее соответствие экспериментальным данным при низких температурах при значениях dH/dt до 40 MOe/s .

Анализ измерений H_C при температурах 300 K и 77.4 K на единой основе выявляет существенную роль поверхностной анизотропии в формировании коэрцитивной силы нанодисперсных $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с размером частиц $\sim 10 \text{ nm}$. Поскольку вклад поверхности пропорционален $1/d$, он тем более значим, чем меньше размер частицы, что является простой, весьма наглядной трактовкой. Пусть для простоты будет $K_V = 0$. Принимая диаметр частиц равным 5 nm и при $K_S \sim 0.1 \text{ erg/cm}^2$ из выражения (2) для эффективной константы анизотропии получим $K_{eff} = 6 K_S/d \approx 10^6 \text{ erg/cm}^3$. Принимая $M_S \approx 20 \text{ emu/g}$ для удельной намагниченности насыщения [64] и $\rho \approx 5 \text{ g/cm}^3$ для плотности, получаем коэрцитивную силу столь

же большой, как $H_C = 2K_{eff}/(\rho M_S) \sim 20$ kOe. Это означает, что даже при полном отсутствии объемной анизотропии, поверхностный вклад сам по себе способен обеспечить высокую коэрцитивную силу.

Таким образом, проведённая теоретическая интерпретация зависимостей $H_C(dH/dt)$ выявила существенную роль поверхностной анизотропии в наблюдаемых магнитных свойствах наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Тем не менее, наблюдается отклонение между теоретическими и экспериментальными данными при 77.4 К при $\omega_0 H_0 > 40$ MOe/s, см. рис. 23 (б). Это расхождение указывает на недостаток фундаментальных знаний о магнитной структуре нано $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и делает их изучение актуальной проблемой.

3.5 Выводы к главе

Впервые экспериментально исследованы петли динамического магнитного гистерезиса наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ со средним размером 9 nm. Ввиду больших полей анизотропии этого материала (~ 50 kOe) для получения информации о процессах динамического перемагничивания была использована методика измерения намагниченности в импульсных магнитных полях напряжённостью до 200 kOe и различной протяжённостью импульса.

Получены магнитные петли гистерезиса при $T = 300$ К и 77.4 К, и определена эффективная коэрцитивная сила при различных скоростях изменения магнитного поля $dH/dt = \omega_0 H_0$ в диапазоне от 20 Oe/s (квазистатический режим) до 60 MOe/s.

Экспериментальные данные (зависимости $H_C(dH/dt)$) интерпретированы в рамках полуадиабатического приближения, учитывающего режим долгоживущей суперпарамагнитной релаксации, разработанной проф. Райхером с соавторами [89,90]. При анализе экспериментальных результатов однозначно выявлена существенная роль поверхностной анизотропии в наблюдаемых магнитных свойствах наночастиц $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, оценены значения константы поверхностной анизотропии ($K_S \approx 0.1$ erg/cm² при $T = 300$ К и 0.27 erg/cm² при $T = 77.4$ К).

4 Механизм формирования нескомпенсированного магнитного момента, магнитные свойства антиферромагнитных наночастиц ферригидрита бактериального происхождения и их трансформация в ходе низкотемпературной термообработки

В данной главе приведены результаты исследования магнитных свойств наночастиц ферригидрита, получаемого в результате жизнедеятельности бактерий (так называемого, «бактериального ферригидрита»). Следует отметить, что в образцах, получаемых описываемой ниже методикой, изначально не наблюдалась характерная температура блокировки. Результаты этих исследований приведены в работах [98–102], краткий обзор которых приведён в обзорной главе – п.п. 1.2.1.

Как оказалось, после дополнительной очистки получаемых образцов, ультразвуковой обработки, центрифугирования и промывания, образцы (различных партий приготовления) воспроизводимо демонстрируют наличие характерной температуры блокировки в окрестности 22-25 К. Причём, по результатам мёссбауэровской спектроскопии (которая здесь используется во многом для характеристики образцов), получаемый материал остаётся ферригидритом.

Эти образцы и были предметом исследования, описанного в данной главе. Изначально целью было установление механизма, ответственного за появление нескомпенсированного магнитного момента в этих, прошедших дополнительную очистку, наночастицах бактериального ферригидрита. Это потребовало детальных измерений и анализа магнитных свойств (температурных зависимостей магнитного момента в различных магнитных полях и изотерм кривых

намагничивания). Кроме того, оказалось, что «сушка» образца ферригидрита, т.е., термическая обработка в сушильном шкафу в воздушной атмосфере при температуре 120-180°C в течении 3-х часов приводит к двукратному увеличению температуры блокировки. В то же время, «отожжённый» образец также остался ферригидритом, а исследование и анализ его магнитных свойств привели к выводу об увеличении размеров частиц. Эти данные, а также выводы о механизме формирования магнитного момента в антиферромагнитном нано-ферригидрите («неотожжённом» и «отожжённом» в течении 3-х часов) приведены в п.п.4.2 данной главы.

Факт увеличения температуры блокировки образцов нано-ферригидрита после низкотемпературного отжига побудил нас к дополнительным исследованиям влияния продолжительной термообработки на магнитные свойства этих объектов. Для этого был взят бактериальный ферригидрит из другой партии (температура блокировки образцов «первой» и «второй» партий различалась не более чем на 2 градуса), который был подвергнут отжигу в течение различного времени вплоть до 10 суток. Результаты и анализ магнитных свойств исходного и отожжённых образцов ферригидрита «второй» партии приведены в п.п.4.3 данной главы.

Характеризация образцов (в основном, исследования проводились на образцах «второй партии») включала в себя мёссбауэровские исследования (п.4.1.2) и исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (п.4.1.3).

Результаты, представленные в данной главе, опубликованы в работах [98–102].

4.1 Эксперимент. Характеризация образцов.

4.1.1 Получение образцов.

Используемый штамм *Klebsiella oxytoca* был выделен из сапропеля озера Боровое в Красноярском крае. Микроорганизмы рассеивались на агаризованную среду и выращивались в анаэробных условиях. После многократной ультразвуковой обработки бактериальных осадков, центрифугирования, промывания изготовлялся устойчивый золь наночастиц в водном растворе, который в дальнейшем высушивался. Образцы были получены В.П. Ладыгиной. Таким образом, объектом исследования являлся порошок магнитных наночастиц.

Этот исходный порошок обозначен далее как образец “as prepared”. Часть порошка подверглась выдержке в сушильном шкафу в воздушной атмосфере при температуре 140°C в течение 3-х часов. При этом обнаружено, что порошок потерял $\approx 18\%$ своей массы; далее по тексту в п.п.4.2 данный образец обозначен как “annealed”. Данные по этой серии образцов приведены в п.п.4.2.

Вторая партия образцов бактериального ферригидрита была получена аналогично первой партии. Результаты исследования магнитных свойств этой партии образцов приведены п.п. 4.3. Исходный образец обозначен далее как 0 h. Часть полученного порошка подверглась выдержке в сушильном шкафу в воздушной атмосфере при температуре 160°C в течение различного времени до 240 h. Исходный и отожжённые порошки являлись предметом дальнейших исследований. Далее в п.п.4.3. образцы обозначены в соответствии со временем отжига (0 h, 3 h, 8 h, 24 h, 240 h).

В результате отжига порошок теряет массу, что авторы связывают с потерей межкристаллитной воды (или ОН групп). Для исследованных образцов 3h, 8h, 24h, 240h потеря массы составила $\approx 18\%$, 20%, 22%, 26% соответственно. При выдержке отожжённого порошка при комнатной температуре в воздушной атмосфере и насыщенных парах воды масса образцов увеличивается, но остаётся меньше своего первоначального значения.

4.1.2 Мёссбауэровские исследования.

Рентгенограммы порошков, получаемых описанным выше способом, характерны для аморфного состояния [103]. Поэтому для характеристики образцов, идентификации кристаллохимической структуры и получения информации о возможных изменениях в локальном окружении железа, а также появления других фаз оксида железа в ходе проведённого отжига, была использована мёссбауэровская спектроскопия.

Мёссбауэровские измерения проведены на спектрометре MC-1104Em с источником $^{57}\text{Co}(\text{Cr})$ на порошковых образцах толщиной 5-10 mg/cm^2 по естественному содержанию железа. Изомерные химические сдвиги измерены относительно $\alpha\text{-Fe}$.

На рис. 24а представлены мёссбауэровские спектры исследованных образцов (приведены результаты для «второй партии», для образцов «as prepared» и «annealed» «первой» партии результаты схожие), измеренные при комнатной температуре.

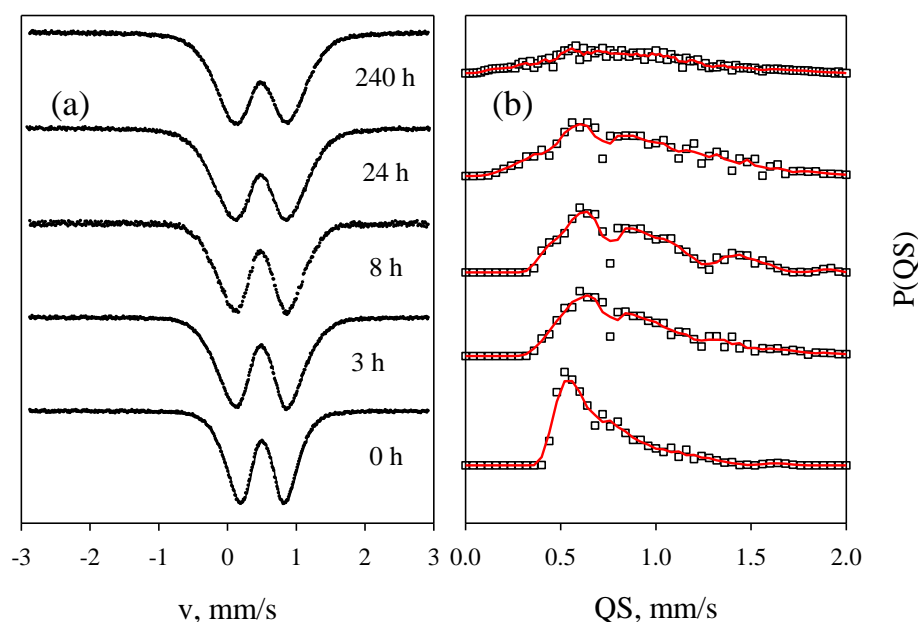


Рис. 24. Мёссбауэровские спектры (а) при комнатной температуре и распределение квадрупольных расщеплений $P(QS)$ (б).

Спектры представляют собой квадрупольные дублеты с различной степенью уширения линий. Анализ распределения квадрупольных расщеплений

$P(QS)$ в экспериментальных спектрах, рис. 24b, приводит к выводу о наличии ряда неэквивалентных позиций железа с различной степенью искажения локального окружения. Модельные спектры формировались с учётом особенностей, наблюдаемых на распределении $P(QS)$, и подгонялись к экспериментальным спектрам при варьировании всего набора сверхтонких параметров. Результат расшифровки мёссбауэровских спектров сведён в Таблице 1.

Таблица 1. Мёссбауэровские параметры бактериального ферригидрита. IS – изомерный сдвиг, QS – квадрупольное расщепление, W – ширина линии, A – заселённость позиций железа. Позиции, обозначенные как Fe1 и Fe2 соответствует кубической и гексагональной упаковке лигандов, Fe3 соответствует межслоевым атомам железа.

sample	IS (± 0.005 mm/sec)	QS (± 0.01 mm/sec)	W (± 0.01 mm/sec)	A (± 0.03)	Position
0h	0.334	0.45	0.24	0.24	Fe1-кубич.
	0.334	0.69	0.28	0.41	Fe2-гексаг.
	0.320	1.00	0.40	0.35	Fe3-межблоч.
3h	0.323	0.55	0.28	0.28	Fe1-кубич.
	0.318	0.86	0.34	0.43	Fe2-гексаг.
	0.314	1.29	0.47	0.29	Fe3-межблоч.
8h	0.314	0.50	0.26	0.21	Fe1
	0.316	0.81	0.34	0.46	Fe2
	0.302	1.23	0.43	0.33	Fe3
24h	0.323	0.33	0.28	0.11	
	0.335	0.63	0.33	0.37	Fe1
	0.332	0.95	0.31	0.28	Fe2
	0.325	1.29	0.30	0.16	Fe3
	0.324	1.67	0.33	0.08	
240h	0.300	0.25	0.27	0.09	
	0.328	0.55	0.32	0.32	Fe1
	0.328	0.84	0.29	0.28	Fe2
	0.328	1.12	0.27	0.16	Fe3
	0.324	1.40	0.27	0.09	
	0.319	1.74	0.31	0.06	

Величины химических сдвигов и квадрупольных расщеплений всех обнаруженных позиций железа характерны для трёхвалентного железа, Fe^{3+} , занимающего октаэдрические позиции, и согласуются с литературными данными для Fe^{3+} в известных гидрооксидах железа [104].

Для образцов 0h, 3h и 8h наблюдается хорошее согласие с предыдущими данными [103], атомы железа в бактериальном ферригидрите могут занимать три позиции, различающиеся величинами квадрупольных расщеплений. Позиции железа Fe1 и Fe2 обозначены подобно предыдущим работам [34,105] по исследованию бактериального ферригидрита и соответствуют кубической и гексагональной упаковке лигандов. Эти позиции являются некоторыми кристаллохимическими аналогами шпинельной и гематитной фаз по локальному окружению катиона железа. Их заселённость слабо меняется от времени отжига. Позиция Fe3 соответствует межслоевым атомам железа, и заселённость этой позиции становится значительно меньшей для образцов 24h и 240h.

Длительный отжиг (24-240 h) приводит к двум заметным эффектам: появляются новые позиции железа, как с более высокой, так и с более низкой локальной симметрией относительно исходного образца и уменьшается заселённость межслойных позиций. Это свидетельствует как о перестройке, так и об упорядочении структуры кристаллографических образований.

4.1.3 Просвечивающая электронная микроскопия

Просвечивающая электронная микроскопия выполнена при помощи микроскопа Hitachi HT7700 (оборудование Центра коллективного пользования КНЦ СО РАН). Образец был приготовлен посредством размешивания порошка частиц ферригидрита в спирте при помощи ультразвуковой ванны с последующим нанесением полученной жидкости на сетку микроскопа.

На рис. 25 представлены типичные микрофотографии образцов 0h и 24h. На микрофотографиях можно увидеть укрупнение частиц после термообработки. Средний размер частиц, оцененный по нескольким микрофотографиям, составил ~ 2.7 nm и ~ 4 nm для образцов 0h и 24h соответственно. Приведенные значения в хорошем согласии с полученными ниже в п.п. 4.3 в результате анализа данных магнитометрии (Таблица 2).

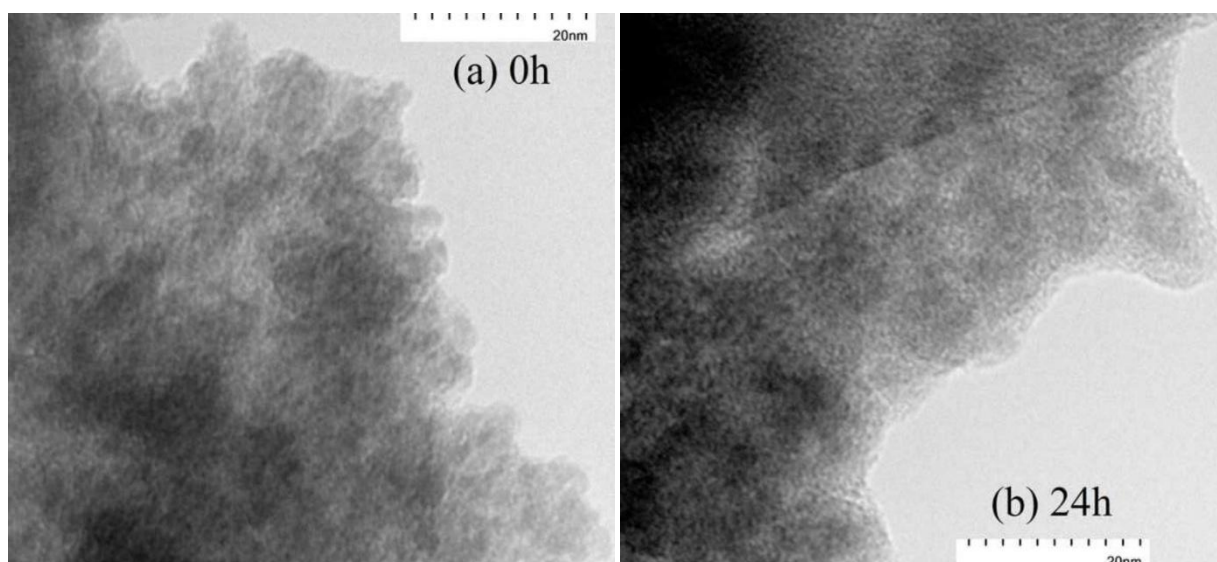


Рис. 25. Микрофотографии образцов 0h и 24h полученные при помощи просвечивающей электронной микроскопии.

4.1.4 Протоколы статических магнитных измерений

Магнитные измерения (температурные и полевые зависимости магнитного момента $M(T)$ и $M(H)$) проводились на вибрационном магнетометре [67], описанном в п.п.2.1. Исследуемый порошок фиксировался в измерительной капсуле в парафине. Данные корректировались на диамагнитный сигнал от капсулы с парафином и приведены ниже в единицах μ_B на единицу массы исследуемого порошка. Для измерений зависимостей $M(T)$ использовались режимы охлаждения без поля (ZFC- zero field cooling) и в поле (FC field cooling). Петли гистерезиса $M(H)$ при $T = 4.2$ K измерены в условиях ZFC. Для измерения гистерезисных зависимостей при $T = 4.2$ K в режиме FC образец охлаждался от температуры 120 K, значительно превышающей температуру блокировки.

4.2 Магнитные свойства и механизм формирования некомпенсированного магнитного момента антиферромагнитных наночастиц ферригидрита бактериального происхождения.

В п.п. 4.2 приведены результаты исследования магнитных свойств и их анализ для образцов нано-ферригидрита «первой» партии – исходного («as prepared») и отожжённого в течении 3-х часов («annealed»).

4.2.1 Температура блокировки

На рис. 26а приведены температурные зависимости магнитного момента исследованных образцов в поле $H = 1 \text{ kOe}$, измеренные при условиях ZFC и FC. Зависимости $M(T)$, полученные при условиях ZFC, демонстрируют отчётливые максимумы при температурах $\approx 23 \text{ K}$ (образец “as prepared”) и 49.5 K (образец “annealed”), и при этих температурах наблюдается расхождение зависимостей $M(T)$ для различной термомагнитной предыстории. Описанное поведение характерно для систем SP частиц с температурой блокировки T_B , соответствующей максимуму зависимости $M(T)$ в условиях ZFC. Другой характерной чертой SP системы является значительное смещение температуры блокировки в область низких температур при увеличении внешнего поля.

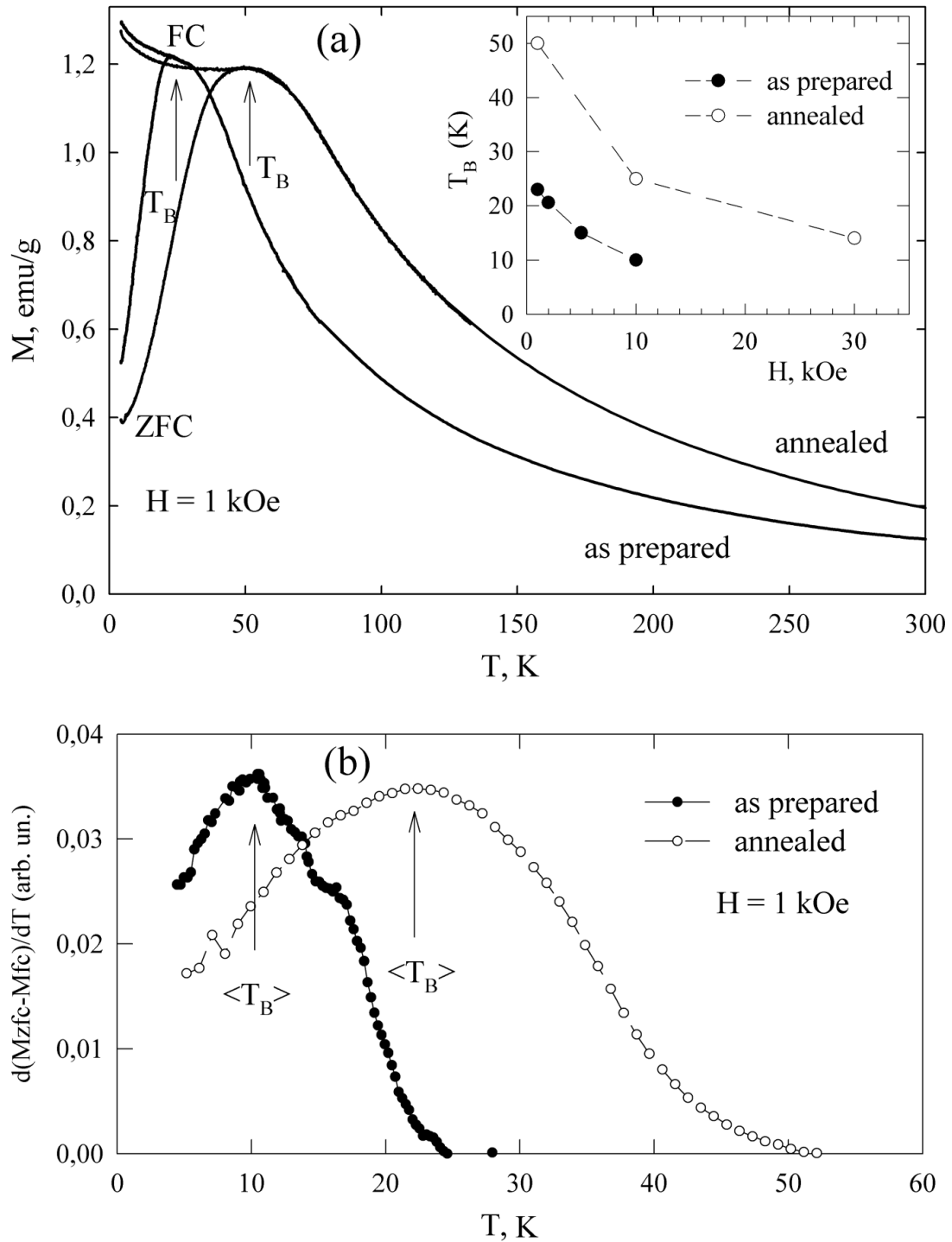


Рис. 26. Температурные зависимости магнитного момента в условиях ZFC и FC ($H = 1$ kOe) для исследованных образцов (а). На вставке (а) – зависимости температуры блокировки T_B от величины внешнего поля. На (б) – производная зависимости $(M(T)_{ZFC} - M(T)_{FC})$ от температуры, максимум которой определяет среднее значение температуры блокировки $\langle T_B \rangle$.

Вставка рис. 26а иллюстрирует данное поведение, на ней приведены значения T_B (ось Y) при различных внешних полях (ось X).

Температура блокировки, определяемая как максимум зависимости $M(T)_{ZFC}$, соответствует температуре «замораживания» больших частиц в приложенном поле. С другой стороны, поведение разности магнитного момента для условий FC и ZFC: $(M(T)_{ZFC} - M(T)_{FC})$ - позволяет определить значение «средней» температуры блокировки $\langle T_B \rangle$ (см., например [106]). На рис. 26b приведены температурные зависимости производной $d(M(T)_{ZFC} - M(T)_{FC})/dT$ от температуры для исследованных образцов. Значения $\langle T_B \rangle$ при $H = 1$ кОе, определяемые как максимум зависимости $d(M(T)_{ZFC} - M(T)_{FC})/dT$, составляют ≈ 10.5 К и 22.4 К для образцов “as prepared” и “annealed” соответственно.

Можно констатировать увеличение температуры блокировки для частиц ферригидрита при использованном режиме отжига. Согласно общепризнанным представлениям, значение T_B однозначно связано с объёмом частицы V , выражение (7) первой главы, которое может быть в случае статических магнитных измерений переписано в виде:

$$T_B \cong \frac{KV}{\ln(\tau/\tau_0)k_B} \approx \frac{KV}{25k_B}$$

В этом выражении K – константа магнитной анизотропии (имеется в виду эффективная магнитная анизотропия, связанная как с анизотропией формы частицы, так и с кристаллографической анизотропией), k – константа Больцмана, а множитель, равный $\approx 1/25$, возникает из-за отношения характерных времён измерения ($\tau \sim 10^2$ sec) и релаксации частицы ($\tau_0 \sim 10^{-9} \div 10^{-10}$ sec).

Из результатов мёссбауэровских исследований (см. п.п.4.1.2.), согласно которым новых фаз оксида железа не появляется, можно заключить, что в результате отжига изменились либо константа эффективной магнитной анизотропии частиц K , либо размеры частиц (либо обе величины).

4.2.2 Анализ кривых намагничивания

Для выяснения причины увеличения температуры блокировки в результате проведённого отжига, рассмотрим кривые намагничивания исследованных образцов в диапазоне температур выше T_B .

Экспериментальные результаты приведены на рис. 27(символы). Из общего вида кривых можно заключить, что зависимости $M(H)$ являются суперпозицией SP вклада, описываемого в простейшем случае функцией Ланжевена, и линейной зависимости $M(H) = \chi_{AF} \times H$. Линейная зависимость проявляется в области больших полей, когда функция Ланжевена близка к насыщению. Такое поведение наблюдалось для малых AF частиц [11,12,15,16,106], в том числе «аналогов» наших образцов – наночастиц ферритина [30,37,39,46,48–51]. Член $\chi_{AF} \times H$ описывает скос подрешёток AF «ядра» частиц (χ_{AF} – магнитная восприимчивость «ядра» AF частиц). Сопоставление экспериментальных зависимостей $M(H)$ исследованных образцов при близких температурах (например, 100 К и 110 К) показывает, что начальный рост магнитного момента значительно больше для образца “annealed”, также зависимости $M(H)$ для двух образцов не «скейлингуется» путём умножения магнитного момента на коэффициент, либо вычета функции $M(H)$, линейной по полю. Это указывает на то, что в образце “annealed” магнитный момент частицы больше, чем в исходном образце “as prepared”.

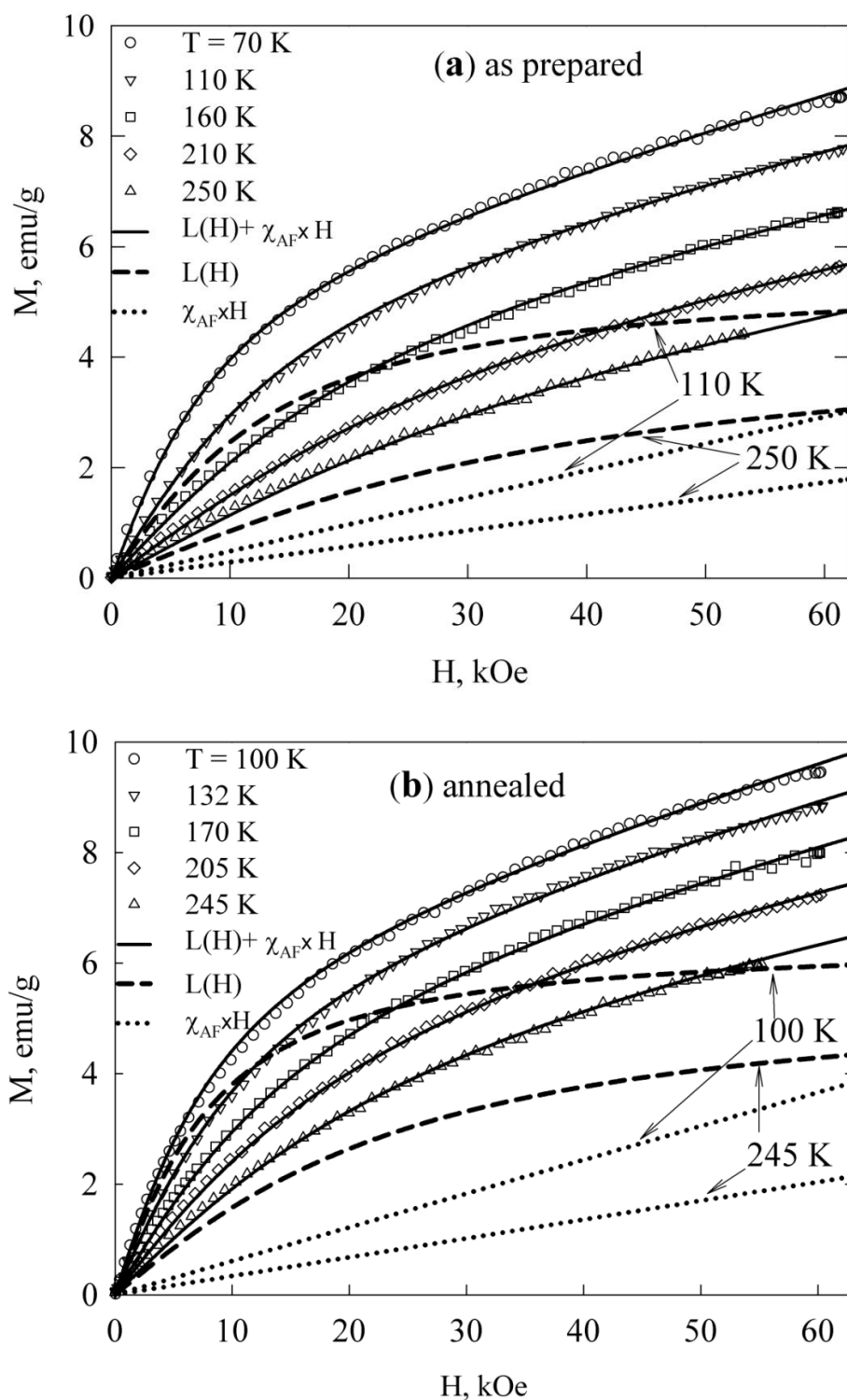


Рис. 27. Изотермы кривых намагничивания при различных температурах для образцов “as prepared” (a) и “annealed” (b). Символы – эксперимент, сплошные кривые – результаты наилучшей подгонки по выражению (18).

Пунктирные кривые $L(H)$ – «ланжевеновский вклад» (первый член выражения (18)), точечные кривые $\chi_{AF} \times H$ – вклад АF составляющей

(второй член выражения (18)) при указанных температурах.

Для количественного анализа зависимостей $M(H)$ воспользуемся подходом, общепринятым для систем невзаимодействующих АФ наночастиц, в котором магнитный момент образца определяется СП поведением отдельных частиц с учётом их распределения по размерам или распределения по магнитным моментам, а также составляющей $\chi_{AF} \times H$. В этом случае зависимости $M(H)$ описываются следующим выражением:

$$M(H) = N_p \int_{\mu_{min}}^{\mu_{max}} L(\mu_p, H) f(\mu_p) \mu_p d\mu_p + \chi_{AF} \times H \quad (18)$$

В этом выражении $L(\mu_p, H) = coth(\mu_p \times H / kT) - 1/(\mu_p \times H / kT)$ – функция Ланжевена, $f(\mu_p)$ – функция распределения магнитных моментов частиц μ_p , N_p – количество частиц в единице массы порошка. Было использовано логнормальное распределение $f(\mu_p) = e^{-[ln(\mu_p/n)]^2 / 2s^2} / \mu_p s \sqrt{2\pi}$, где среднее значение магнитного момента частицы $\langle \mu_p \rangle = n \cdot exp(s^2)$, s^2 – дисперсия величины $ln(\mu_p)$. В ходе обработки данных при каждой температуре сначала оценивалось значение μ_p без учёта функции распределения, что давало согласие общего вида зависимостей $M(H)$, а затем по выражению (18) добивались наилучшего согласия экспериментальных и подгоночных кривых. При различных температурах варьировались значения $\langle \mu_p \rangle$ и χ_{AF} , в то время как дисперсия s^2 , характеризующая форму распределения, и количество частиц N_p оставались постоянными¹. Отметим, что без учёта функции распределения в области полей до 10 kOe согласие экспериментальных и подгоночных кривых значительно ухудшается, хотя значения подгоночных параметров различаются не более чем на 10%.

Сплошные кривые на рис. 27 иллюстрируют результаты наилучшей подгонки. Также на рис. 27а,b показаны СП (штриховые линии) и АФ (точечные линии) вклады для исследованных образцов при выборочных температурах.

¹ величины s^2 составили 0.2 и 0.25, а значения $N_p \approx 2.62 \times 10^{18}$ и 2.2×10^{18} для образцов “as prepared” и “annealed” соответственно.

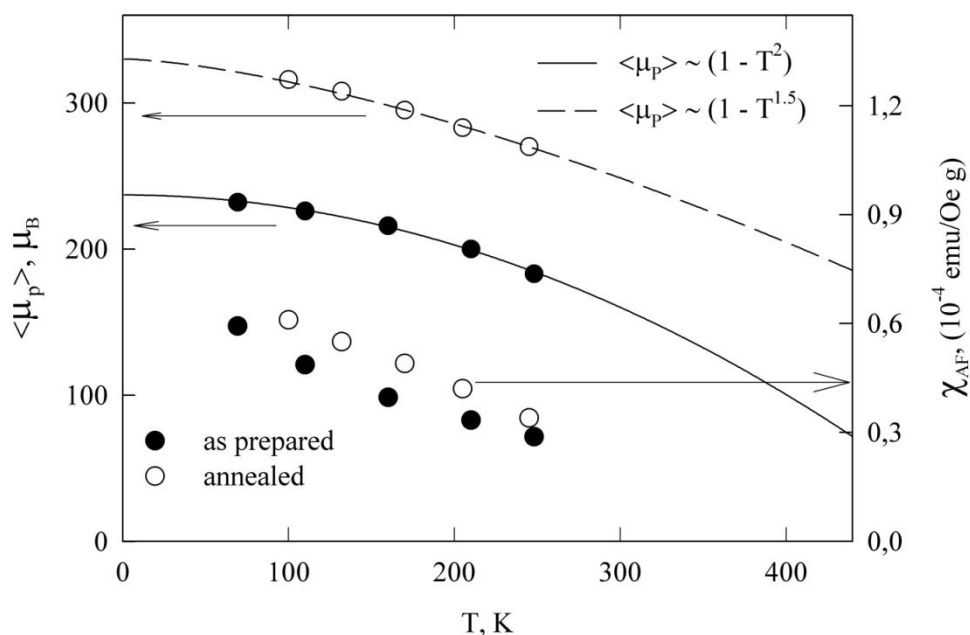


Рис. 28. Средний магнитный момент частицы $\langle \mu_p \rangle$ и χ_{AF} для образцов “as prepared” и “annealed”, полученные в ходе обработки экспериментальных зависимостей $M(H)$ (рис. 27), при различных температурах. Сплошные линии – зависимость (19) при $a = 3/2$ и $a = 2$.

Температурные зависимости варьируемых в ходе подгонки параметров – $\langle \mu_p \rangle(T)$ и $\chi_{AF}(T)$ приведены на рис. 28. Если величины χ_{AF} примерно одинаковы для обоих образцов, то средний магнитный момент частицы для образца “annealed” значительно больше. Это свидетельствует о большем среднем размере частиц в образце “annealed” и согласуется с увеличением температуры блокировки (рис. 26).

Коснёмся вопроса о температурной зависимости среднего магнитного момента частицы. Логично, что эта зависимость для ферро- или ферримагнитного упорядочения должна в области достаточно низких температур следовать известному закону Блоха:

$$\langle \mu_p \rangle(T) \sim \langle \mu_p(T = 0) \rangle \times (1 - T^a) \quad (19)$$

при $a = 3/2$, вытекающему из существования “тепловых” спиновых волн. Действительно, такая зависимость наблюдается для SP наночастиц [80,107,108], однако есть целый ряд экспериментов на ферримагнитных наночастицах малых

размеров, в которых наблюдали отклонение от «закона $3/2$ », и в этих случаях, как правило, показатель степени больше $3/2$ [109,110]. В случае АФ упорядочения рассматривается нескомпенсированный магнитный момент частиц. Ряд авторов получили для наночастиц ферритина значение $a = 2$ в зависимости (19) и интерпретировали этот результат в рамках теории спиновых волн в антиферромагнетиках [48,49]. Для исследованных в данной работе наночастиц ферригидрита нами обнаружено, что зависимость $\langle \mu_p \rangle(T)$ следует зависимости (19) при $a = 1.9 \pm 0.1$ для образца “as prepared” (что находится в согласии с известными данными по ферритину [48,49]) и $a = 1.55 \pm 0.05$ для образца “annealed” рис. 28, на котором приведены результаты описания данных $\langle \mu_p \rangle(T)$ по зависимости (19), иллюстрирует вышесказанное. Можно констатировать, что при увеличении размеров частиц ферригидрита температурная зависимость нескомпенсированного магнитного момента модифицируется и становится близкой к «закону $3/2$ ».

Полученная из результатов обработки экспериментальных зависимостей $M(H)$ зависимость $\langle \mu_p \rangle(T)$ позволяет надёжно экстраполировать расчетные данные к $T = 0$ и оценить величины $\langle \mu_p \rangle(T=0)$, которые в нашем случае оказались равными $235 \pm 5 \mu_B$ и $330 \pm 10 \mu_B$ для образцов “as prepared” и “annealed” соответственно. Если взять значение магнитного момента иона Fe^{3+} $J \approx 5 \mu_B$, то получим, что количество ионов железа, спины которых нескомпенсированы (N_{unc}), составляет ≈ 47 и ≈ 65 для образцов “as prepared” и “annealed” соответственно. Разумеется, эти оценочные величины N_{unc} предполагают идеальную «ферромагнитную» ориентацию нескомпенсированных спинов.

4.2.3 Причины возникновения нескомпенсированного магнитного момента наночастиц ферригидрита

Сопоставим рассчитанное значение N_{unc} с возможными вариантами формирования нескомпенсированного магнитного момента в малых АФ частицах. В работе [35] приведены результаты исследования и анализа морфологии и структуры наночастиц, продуцируемых бактериями *Klebsiella oxitoca*, причём изучались наночастицы, соответствующие образцу “as prepared”. Из результатов цитируемой работы можно заключить, что частицы ферригидрита в образце “as prepared” представляют собой вытянутые цилиндры с характерными размерами ~ 3 nm и $6\div 7$ nm. Взяв за основу эти данные и среднее расстояние между ионами железа в ферригидрите 3 \AA [30], получим оценку среднего количества ионов Fe^{3+} в наночастице $N_{Fe} \sim 2000\div 2500$. Даже при таком разбросе значения N_{Fe} получаем $N_{Fe}^{1/2} \approx 45\div 50$, что совпадает с оценкой $N_{unc} \approx 47$ из магнитных данных для образца “as prepared”. Это свидетельствует о том, что причиной появления нескомпенсированного магнитного момента являются случайные нарушения спинового порядка во всём объёме частицы (включая поверхность), см. выражение (11): $\mu_{unc} \approx JN^b$. Полученное значение $N_{unc} \approx 47$ в несколько раз превосходит ожидаемую величину для случая $N_{unc} \approx N_{Fe}^{1/3} \approx 12\div 14$, реализуемого в модели формирования магнитного момента частиц случайными нарушениями спинового порядка только на поверхности частицы.

Отметим, что соотношение $N_{unc} \approx N_{Fe}^{1/2}$ выполняется для наночастиц ферригидрита и ферритина [30,37,46–51]. Достаточно точное выполнение этого соотношения является интересным фактом, поскольку общее количество дефектов (приводящих к нарушению спинового порядка) в этом случае должно быть порядка N_{Fe}^* . Однако это противоречит общепризнанному подходу к этим материалам, как к АФ частицам, основанному на совокупности мёссбауэровских,

* При количестве дефектов порядка N_{Fe} разница количества дефектов в двух подрешётках, из статистических соображений, может составлять $\sim N_{Fe}^{1/2}$.

нейтронных и магнитных исследований [30,37,43,46–51,111,112]. Возможно, в ферригидрите, имеющем дефектную структуру, имеет место неравномерное распределение дефектов по подрешёткам [50] и выполнение соотношения $N_{unc} \approx N_{Fe}^{1/2}$ свидетельствует, в основном, о том, что дефекты находятся не только на поверхности, но и в объёме частицы.

Если $N_{unc} \approx N_{Fe}^{1/2}$, а объём частицы $V \sim N_{Fe}$, то для частиц с разными объёмами $V_1 \sim N_{1Fe}$ и $V_2 \sim N_{2Fe}$ получим для отношения $N_{un1}/N_{un2} = (V_1/V_2)^{1/2} = (N_{1Fe}/N_{2Fe})^{1/2}$. Из этого следует

$$V_1/V_2 = N_{1Fe}/N_{2Fe} = (N_{un1}/N_{un2})^2 = (\mu_{un1}/\mu_{un2})^2 \quad (20)$$

При сравнении величин $\langle \mu_p \rangle (T=0)$ и N_{un} для исследованных образцов получаем, что в образце “annealed” средний объём частиц вырос в $(66/47)^2 \approx 2$ раза. Именно такой вывод о возрастании объёма частиц можно сделать из наблюдаемого отношения температур блокировки (см. выражение (7)) в предположении, что константа магнитной анизотропии неизменна. Из данных рис. 26 отношение значений T_B при $H = 1$ kOe для этих образцов составляет величину $(49.5K/23K) \approx 2.13$, и такое же значение получается для отношения средних величин $\langle T_B \rangle$ (см. рис. 26b) – $(22.4K/10.5K) \approx 2.13$. Таким образом, из различных данных получено, что в результате использованного режима отжига объём частиц увеличивается примерно в 2 раза.

Вывод о росте объема наночастиц в результате проведенного отжига естественным образом согласуется с наблюдаемой потерей массы ($\approx 18\%$). Поскольку температура отжига невелика (140°C), а модификация мессбауэровских спектров (см. п.п.4.1.2), незначительна, то уменьшение массы образца, полученного сушкой водного золя, скорее всего, связано с частичной потерей воды и органической оболочки частиц. При сублимации органической оболочки близко расположенных наночастиц происходит агломерация частиц, что приводит к росту их средних размеров.

Таким образом, при температурах, немногим превышающих температуру кипения воды морфология частиц ферригидрита может претерпевать значительные изменения. Разумеется, эти изменения будут зависеть и от внешней среды, в которой находится образец. Поэтому определение точки Нееля из прямых измерений намагниченности при высоких температурах проблематично. В работах [30,49] было предложено оценивать значение температуры Нееля экстраполяцией зависимости $\chi_{AF}(T)$ к нулевому значению $\chi_{AF}(T)$. В нашем случае из рис. 28 видно, что антиферромагнитная восприимчивость приближённо изменяется по закону $\chi_{AF}(T) \sim \chi_{AF}(T=0) \times (1 - T)$, аналогично зависимости, наблюдаемой для наночастиц ферритина в работах [30,49]. Линейная экстраполяция наших данных $\chi_{AF}(T)$ на рис. 28 даёт значение $\sim 430 \pm 20$ К, что находится в согласии с полученными в работах [30,49] величинами температуры Нееля для ферритина.

4.2.4 Особенности гистерезисного поведения наночастиц ферригидрита

В диапазоне ниже T_B зависимости $M(H)$ – гистерезисные функции, что характерно для SP систем (см. рис. 29, на которых приведены эти данные для температуры 4.2 К). Для исследованных образцов бактериального ферригидрита можно выделить следующие особенности. Вплоть до диапазона полей ~ 60 kOe гистерезисные зависимости $M(H)$ являются частными петлями гистерезиса (см. вставку рис. 29а). Как следствие, величина коэрцитивной силы H_C зависит от максимально приложенного поля H_{max} . Для образца “as prepared” значения H_C составляют ≈ 1.5 kOe и 1.9 kOe при $H_{max} = 30$ kOe и 60 kOe соответственно (рис. 29b). Для отожжённого образца “annealed” значения коэрцитивной силы при $H_{max} = 30$ kOe и 60 kOe несколько больше: ≈ 2.35 kOe и 3.6 kOe (рис. 29c).

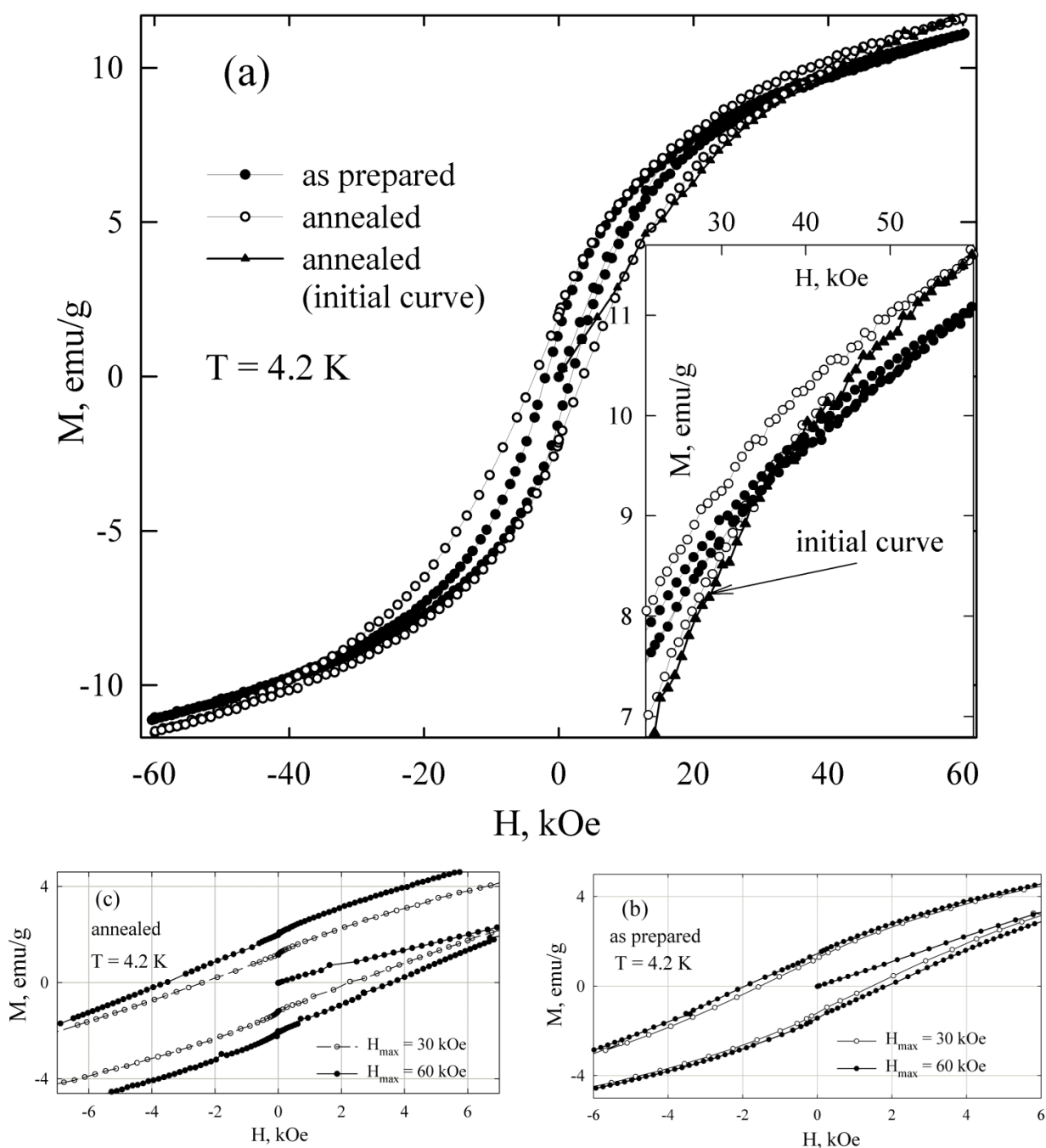


Рис. 29. Гистерезисные зависимости $M(H)$ при $T = 4.2$ K для исследованных образцов. (a) – диапазон поля ± 60 kOe, максимально приложенное поле $H_{\max} = 60$ kOe; на вставке – участки гистерезисных зависимостей в полях, больших 20 kOe, иллюстрирующие необратимость зависимостей $M(H)$ и положение начальной кривой намагничивания (initial curve) относительно гистерезисной петли для образца "annealed". (b), (c) – низкополевые участки петель гистерезиса при различных величинах H_{\max} (30 kOe, 60 kOe) для образцов "as prepared" и "annealed" соответственно.

Кроме того, регистрируется достаточно редко (см. [113,114]) наблюдающаяся для SP систем особенность: для образца “annealed” начальная кривая намагничивания находится за пределами гистерезисной кривой в диапазоне полей $\sim 15\div 40$ kOe (так называемый аномальный гистерезис). Это иллюстрируется на вставке рис. 29а (обозначено как “initial curve”). Отличие начальной кривой намагничивания от гистерезисной петли превышает погрешность измерений, и после снятия магнитной предыстории (отогреве выше температуры блокировки) эффект повторяется. Поскольку мы имеем дело с SP системой ниже температуры блокировки, положение магнитного момента частицы определяется конкуренцией зеемановской энергии $\mu_p \times H$ и энергии магнитной анизотропии K_V . Указанная особенность может быть следствием существования множества близких по значению локальных минимумов энергии магнитного момента в поле анизотропии [113]. Минимумы потенциальной энергии, в которых может находиться вектор μ_p , могут быть различны для процессов намагничивания из полностью размагниченного состояния и участку гистерезисной петли после цикла $H = 0 \rightarrow H_{max} \rightarrow -H_{max} \rightarrow H = 0$. В этом случае, по мнению авторов, можно ожидать аномальное поведение начальной кривой намагничивания (рис. 29а). На рис. 30а показаны гистерезисные зависимости $M(H)$ образца “annealed”, полученные как в условиях ZFC при $H_{max} = 30$ kOe, так и при охлаждении образца во внешнем магнитном поле $H_{FC} = 30$ kOe от температуры, заведомо превышающей температуру блокировки. Как видно, наблюдается значительное смещение петли гистерезиса как относительно оси абсцисс, так и оси ординат. Детальный ход зависимостей $M(H)_{FC}$ для образцов “annealed” и “as prepared” в области пересечения с осью абсцисс показан на рис. 30b и 5c. Обозначим поле, при котором зависимость $M(H)_{FC}$ пересекает ось абсцисс как H_{CFC-} и H_{CFC+} для отрицательных и положительных значений H соответственно. Видно, что наблюдается сильное отличие значений H_{CFC} и H_C в отрицательной области полей.

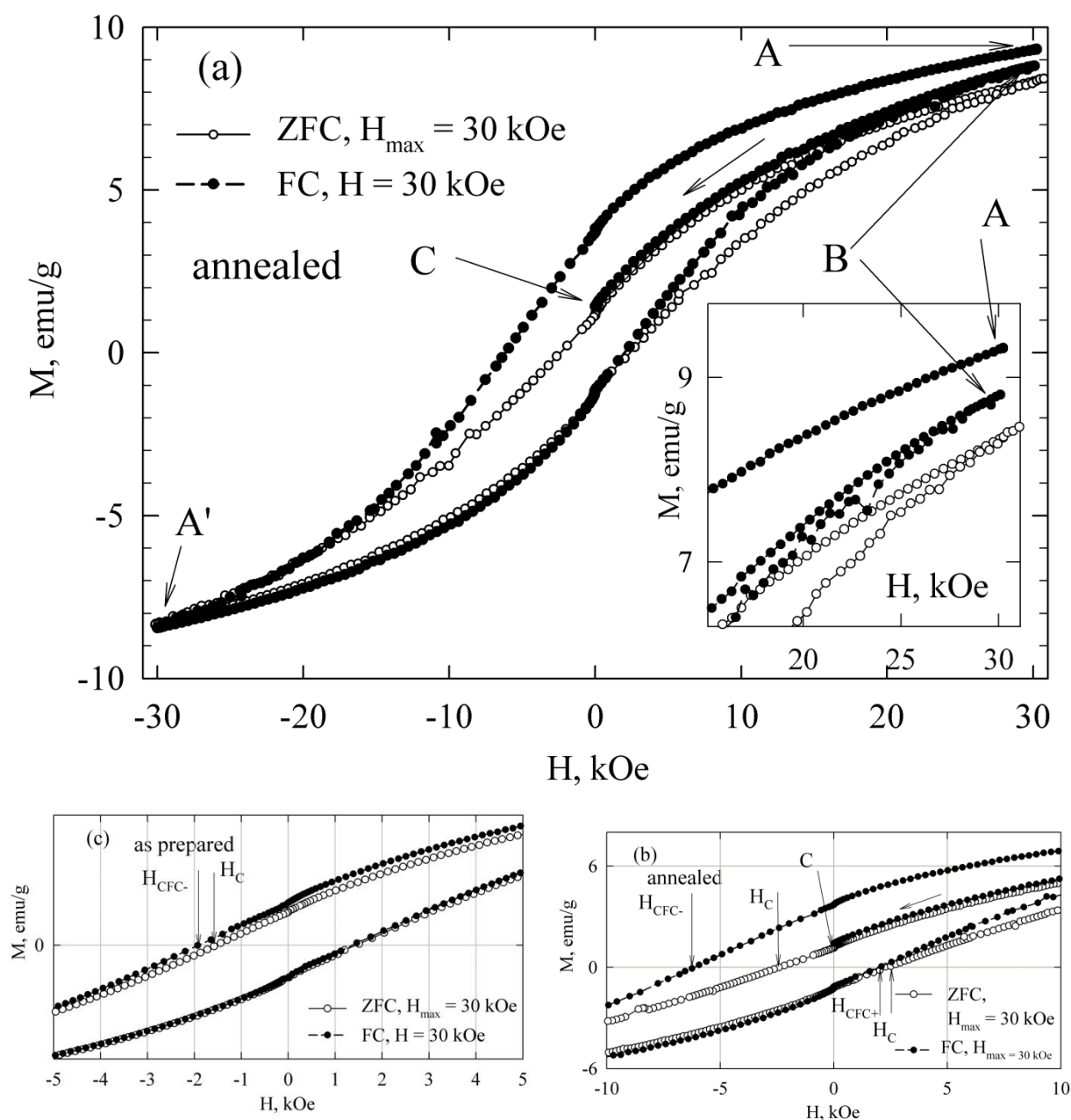


Рис. 30. (a) – гистерезисные зависимости $M(H)$ при $T = 4.2$ К для образца “annealed” при $H_{max} = 30$ kOe в режимах ZFC и FC(30 kOe). Зависимость $M(H)$ в условиях FC следует пути $A \rightarrow A' \rightarrow B \rightarrow C$, см. текст. На вставке (a) подробно показаны участки этих зависимостей в полях, больших 15 kOe. (b) – низкополевые участки петель гистерезиса в режимах ZFC и FC(30 kOe) образца “annealed” (показаны значения коэрцитивной силы H_C , H_{CFC-} , и H_{CFC+} в этих режимах). (c) – низкополевые участки петель гистерезиса в режимах ZFC и FC(30 kOe) образца “as prepared”.

Для образцов “as prepared” и “annealed” при $H_{FC} = 30$ kOe значения H_{CFC-} оказались равными ≈ -1.93 kOe и ≈ -6.2 kOe, а величина «обменного смещения» (смещение петли гистерезиса в случае FC относительно начала координат) для этих образцов, определяемая как $H_S = (H_{CFC-} + H_{CFC+})/2$, составила 270 Oe и 2.38 kOe. Однако после цикла измерения петли $M(H)_{FC}$ от $+30$ kOe $\rightarrow -30$ kOe $\rightarrow +30$ kOe, величина $M(H = +30 \text{ kOe})$ уже не совпадает со значением $M(H = 30 \text{ kOe})_{FC}$, полученным при охлаждении в поле. Это проиллюстрировано на вставке к рис. 30а: точки А и В соответствуют значениям магнитного момента при $H = 30$ kOe сразу после охлаждения в этом поле и после записи петли в условиях FC. Более того, если в точке В уменьшать внешнее поле, зависимость $M(H)$ не следует ранее полученной кривой $M(H)_{FC}$, а близка части петли гистерезиса при уменьшении поля (в области $H > 0$) в условиях ZFC. Точка С на рис. 30а,в соответствует значению $M(H = 0)$ после записи петли $M(H)_{FC}$ и уменьшению внешнего поля до нуля. Для образца “as prepared” наблюдается подобное поведение (не показано). Можно заключить, что смещение петли гистерезиса $M(H)$ в условиях охлаждения в поле имеет место (и значительно больше для образца “annealed”), однако после цикла измерения зависимости $M(H)_{FC}$ этот эффект становится менее выраженным.

Смещение петли магнитного гистерезиса систем магнитных наночастиц при условиях охлаждения во внешнем поле – достаточно часто наблюдающееся явление [3,11–16,51,106,114–116], которое наблюдается и для наночастиц ферритина [37,117] и ферригидрита [30]. Есть, по крайней мере, два возможных механизма такого поведения. Первый связан с обменным взаимодействием между поверхностными спинами и «ядром» частицы и аналогичен широко известному обменному смещению для структур ферромагнетик/антиферромагнетик (F/AF) [3]. Такой механизм может реализоваться и при спин-стекольном состоянии поверхностных спинов и ферри- или ферромагнитом упорядочении в «ядре» [3,114,116]. Для AF наночастиц, таких, как NiO [11–14], CuO [15,16], и т. п., наблюдаемое обменное смещение связывают со взаимодействием

нескомпенсированных спинов на поверхности с АФ «ядром». Для механизма обменного смещения в F/AF структуре величина H_{EB} обратно пропорциональна намагниченности F-слоя и толщине ферромагнитной прослойки (в случае спин-стекольного состояния поверхностных спинов это – толщина поверхностного слоя) [3]. В нашем случае с большой достоверностью выполняется соотношение $N_{unc} \approx N_{Fe}^{1/2}$, что свидетельствует в пользу того, что магнитный момент частицы формируется не только поверхностными спинами, а также спинами в «ядре частицы». Механизм взаимодействия такого «ферромагнетика» с АФ «матрицей» неясен, и объяснить значительное увеличение значения H_{EB} (от 270 Ое до 2.38 kОе) для образца “annealed” (при возрастании среднего магнитного момента частиц в ≈ 1.4 раза и объёма в ≈ 2 раза) в рамках такого подхода проблематично.

Другой причиной наблюдаемого смещения петли гистерезиса может быть влияние эффективной магнитной анизотропии частиц [117]. Действительно, вплоть до величин внешнего поля ~ 60 kОе, зависимость $M(H)$ остаётся необратимой и значения H_C зависят от величины максимально приложенного поля H_{max} . Вполне возможно, что условия FC являются некоторым аналогом большим значениям H_{max} в условиях ZFC, и наблюдаемая модификация петли гистерезиса (в том числе и сдвиг коэрцитивной силы – величина H_{CFC-}) в условиях FC отражает достаточно высокие энергетические барьеры, индуцированные магнитной анизотропией, которые преодолевает магнитный момент частицы. Циклирование по петле гистерезиса после охлаждения в поле частично «стирает» магнитную предысторию (см. часть зависимости $M(H)$ на участке BC –рис. 30а). Отмеченный выше факт выхода начальной кривой намагничивания за рамки гистерезисной петли (рис. 29а) также свидетельствует о сложной структуре энергетических барьеров, разделяющих минимумы потенциальной энергии для вектора μ_r .

Таким образом, помимо общеизвестного механизма обменного взаимодействия между магнитоупорядоченными фазами на поверхности и в «ядре» частицы, наблюдаемое смещение петли гистерезиса намагничивания в

условиях FC может быть также связано и с влиянием магнитной анизотропии частиц.

4.2.5 Обсуждение полученных результатов

Проведённая термообработка ферригидрита при 140°C в течение 3-х часов привела к существенному увеличению температуры блокировки (от 23 К до 49.5 К), в то время как, согласно данным мёссбауэровских исследований, кардинальных изменений в окружении ионов железа в ходе отжига не происходит. Анализ кривых намагничивания с использованием логнормального распределения магнитных моментов частиц показал, что при выбранном регламенте отжига средний магнитный момент частицы вырос примерно в 1.4 раза. В совокупности с проведёнными ранее исследованиями структуры и морфологии этих наночастиц сделан вывод о реализации в них (как исходных, так и подвергнутых термообработке) неелевского механизма формирования нескомпенсированного магнитного момента частицы, обладающей антиферромагнитным упорядочением. А именно, декомпенсация спинов (нарушения спинового порядка) имеет место, как на поверхности, так и во всём объёме частицы, а количество нескомпенсированных спинов $N_{un} \sim N_{Fe}^{1/2}$, (N_{Fe} – количество магнитоактивных атомов в частице). Исходя из этого, можно заключить, что при проведённом отжиге происходит увеличение размеров частиц (примерно в два раза). Для малых частиц (образец “as prepared”) установлено, что температурная зависимость нескомпенсированного магнитного момента приближённо следует зависимости $\sim (1 - T^2)$, в то время как для более крупных частиц (образец “annealed”) эта зависимость модифицируется и становится близкой закону Блоха $\sim (1 - T^{3/2})$.

Значения антиферромагнитной восприимчивости χ_{AF} , полученные в результате анализа кривых намагничивания, уменьшаются с ростом температуры аналогично зависимости χ_{AF} в исследованном ранее ферритине. Экстраполяция

$\chi_{AF}(T)$ в область высоких температур даёт оценку температуры Нееля около 430 К для исследованных образцов.

Наблюдается смещение петли гистерезиса намагничивания при условиях охлаждения во внешнем поле, причём эффект значительно возрастает для отожжённого образца. Обнаружены следующие особенности гистерезисных зависимостей $M(H)$, такие как необратимое поведение до полей $H = 60$ kOe при $T = 4.2$ К, выход начальной кривой намагничивания за рамки петли гистерезиса, а также непостоянство зависимости $M(H)$ после охлаждения в поле и повторном цикле изменения внешнего поля. Такие особенности указывают на заметное влияние магнитной анизотропии (процессов перескока магнитного момента частицы через энергетические барьеры после охлаждения во внешнем поле) на эффект смещения петли гистерезиса.

4.3 Трансформация магнитных свойств наночастиц ферригидрита бактериального происхождения в ходе низкотемпературной термообработки

В п.п. 4.3 приведены результаты исследования магнитных свойств и их анализ для образцов нано-ферригидрита «второй» партии – исходного (0h) и отожжённых в течение различного времени до 240 часов (3h – 240h).

4.3.1 Температурные зависимости магнитного момента

На рис. 31a приведены зависимости $M(T)$ исследованных образцов, измеренные в магнитном поле $H = 1$ kOe в условиях ZFC и FC.

Подобно данным п.п.4.2, эти зависимости показывают поведение, типичное для ансамбля суперпарамагнитных частиц: в области низких температур наблюдается расхождение зависимостей $M(T)_{ZFC}$ и $M(T)_{FC}$, а зависимости $M(T)_{ZFC}$ при характерной температуре T_{max} демонстрируют максимумы. Величина T_{max} существенно возрастает с увеличением времени проведённого отжига. Известно, что форма зависимости $M(T)$, в том числе и величина T_{max} , зависит от распределения частиц по размерам, и, соответственно, распределения магнитных моментов этих частиц по величине [8,118,119]. Далее мы будем оперировать со средним значением $\langle T_B \rangle$, которое можно получить как максимум зависимости $d(M(T)_{ZFC} - M(T)_{FC})/dT$ от температуры [8,119]. На рис. 31b приведены зависимости $d(M(T)_{ZFC} - M(T)_{FC})/dT$ от T для исследованных образцов. Видно, что значения $\langle T_B \rangle$ возрастают с увеличением времени проведённого отжига (подобно значениям T_{max} – рис. 31b).

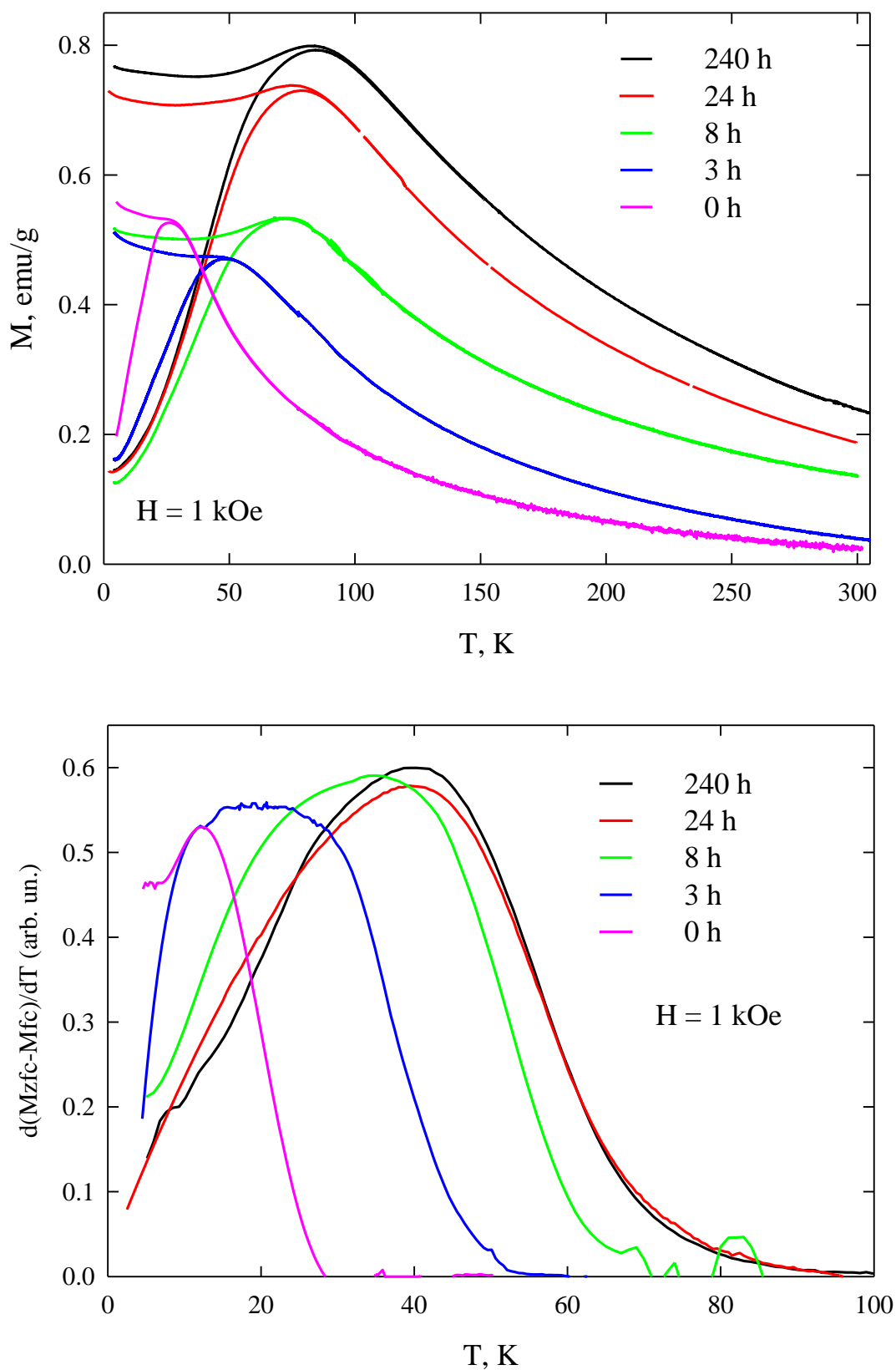


Рис. 31. Температурные зависимости магнитного момента $M(T)$ исследованных образцов в условиях ZFC и FC в поле $H = 1$ kOe (a) и производной $d(M(T)_{ZFC} - M(T)_{FC})/dT$ (b).

Значения T_{max} для исследованных образцов существенно зависят от величины внешнего поля. Это видно из данных $M(T)_{ZFC}$ и $M(T)_{FC}$, приведённых на рис. 31а–е, которые были получены при значениях внешнего поля $H = 1.0$ kOe, 5.0 kOe, 10 kOe, и 30 kOe. (На рис. 32а–с показано такое поведение для образцов 0h, 8h и 240h соответственно).

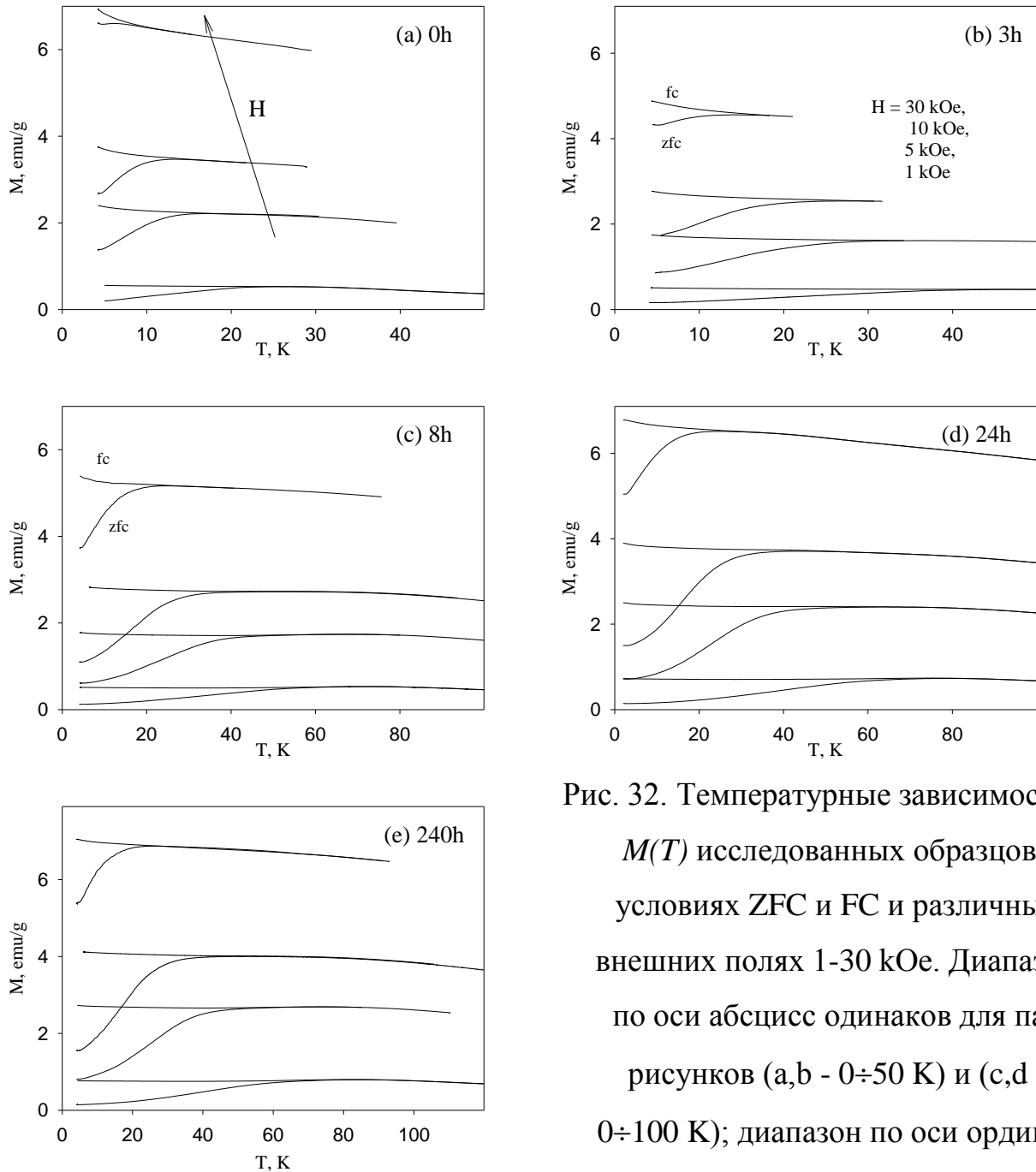


Рис. 32. Температурные зависимости $M(T)$ исследованных образцов в условиях ZFC и FC и различных внешних полях 1-30 kOe. Диапазон по оси абсцисс одинаков для пар рисунков (a,b - 0÷50 K) и (c,d - 0÷100 K); диапазон по оси ординат одинаков для рисунков (a,b,c,d).

Значительное смещение T_{max} , температуры необратимого поведения зависимости $M(T)$ (при которой $M(T)_{ZFC}$ и $M(T)_{FC}$ совпадают) в область низких температур, а также видоизменение зависимостей $M(T)$ с увеличением внешнего поля также свидетельствуют о том, что исследуемые системы наночастиц ферригидрита являются суперпарамагнитными.

Таким образом, было получено экспериментальное подтверждение о росте температуры блокировки (п.п.4.2.1) в результате отжига, проводимого в данном случае уже на другой партии образцов, и в течение более длительного времени. И рост значений T_{max} и $\langle T_B \rangle$ отражает увеличение объёма частиц в результате процедуры отжига. Для проверки этого утверждения были проведены измерения и стандартный анализ кривых намагничивания $M(H)$ в области температур выше T_{max} .

4.3.2 Анализ кривых намагничивания выше температуры блокировки

Обычно считается, что межчастичное взаимодействие в процессах намагничивания малых частиц с АФ упорядочением не играет доминирующей роли [51]. Действительно, оценка характерной температуры, при которой выражение (7) $T_B \cong KV / \ln(\tau/\tau_0)k_B$ становится неприменимым (вместо него пользуются Vogel–Fulcher law [51]), для частиц с магнитными моментами $\sim 300 \mu_B$ (μ_B - магнетон Бора), находящихся на расстоянии ~ 8 nm между их центрами, даёт значение ~ 0.2 K. Однако для синтетических частиц ферригидрита было обнаружено влияние покрытия различными веществами (coating agents) на значение T_{max} [120]. В то же время для ферритина именно наличие белковой оболочки приводит к пространственному разделению магнитоактивных фаз частиц и сводит к минимуму магнитные межчастичные взаимодействия. Для частиц бактериального ферригидрита также констатируется наличие органической оболочки, которая присутствует на поверхности частиц [34,35,103,105] вследствие того, что эти частицы формируются на внешней поверхности бактерий. Поэтому в дальнейшем анализе возможные межчастичные

взаимодействия не учитываются. Монотонность изменения T_{max} в результате отжига дополнительно подтверждает справедливость такого подхода.

Экспериментальные зависимости $M(H)$ исследованных образцов в диапазоне $T > T_{max}$ приведены на рис. 33 (символы).

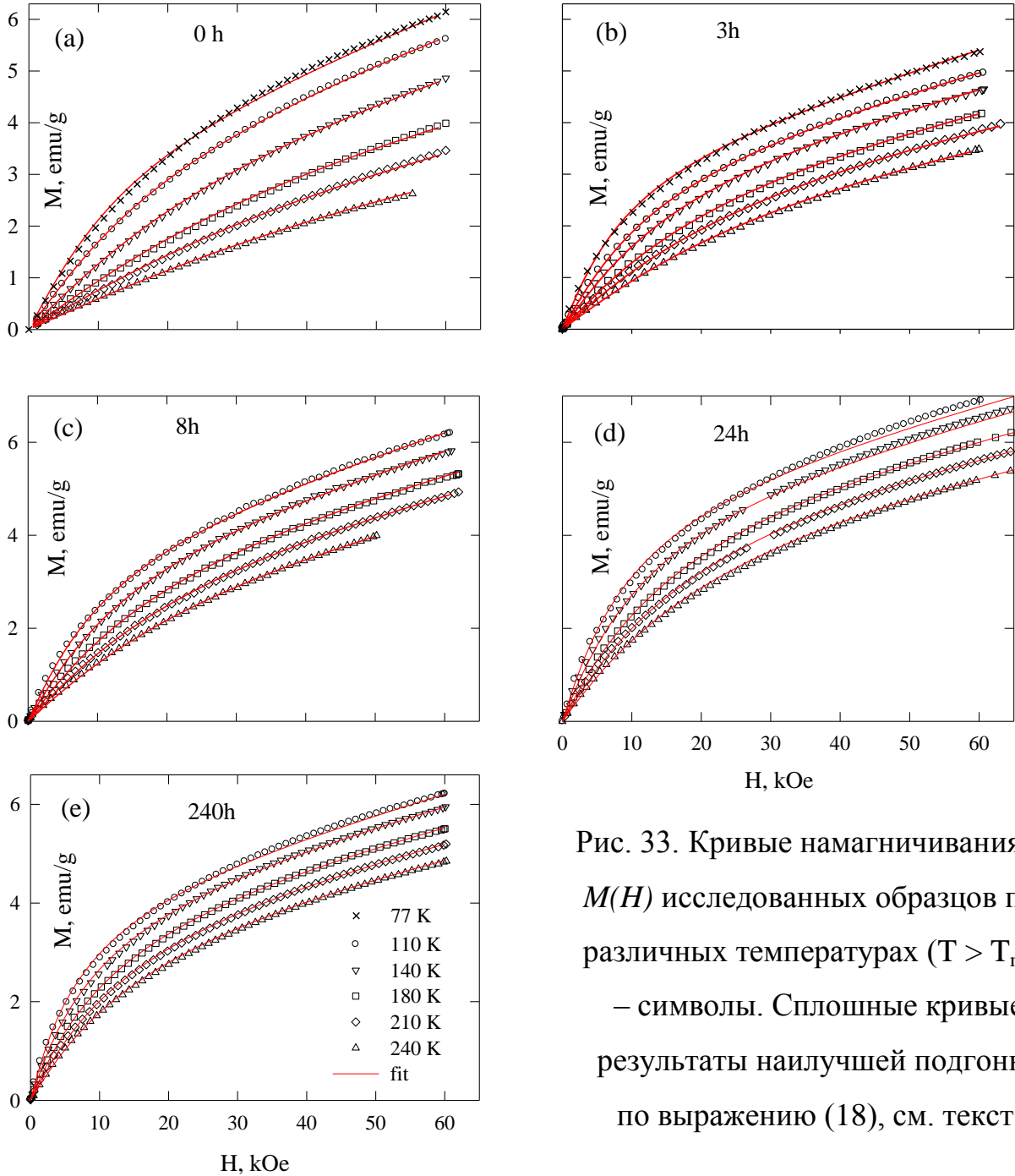


Рис. 33. Кривые намагничивания $M(H)$ исследованных образцов при различных температурах ($T > T_{max}$) – символы. Сплошные кривые результаты наилучшей подгонки по выражению (18), см. текст.

Как и при анализе образцов первой партии, см. п.п.4.2.2, зависимости $M(H)$ системы невзаимодействующих малых AF частиц будем описывать выражением (18):

$$M(H) = N_p \int_{\mu_{min}}^{\mu_{max}} L(\mu_p, H) f(\mu_p) \mu_p d\mu_p + \chi_{AF} \times H$$

Обозначения в этом выражении даны выше - п.п.4.2.2. Подгонка экспериментальных данных по зависимости (18) включает в себя четыре параметра. Однако, для каждого образца значения N_p и s^2 (количество частиц и дисперсия функции распределения) при различных температурах были постоянными, а варьировалось только два параметра – средний магнитный момент частицы $\langle \mu_p \rangle$ (параметр n) и значение AF восприимчивости χ_{AF} . Для описания экспериментальных данных по выражению (18) была реализована автоматическая пошаговая подгонка зависимостей $M(H)$ при условии наименьшей суммарной разницы между экспериментом и подгоночными кривыми. Результаты наилучшей подгонки приведены на рис. 33 (сплошные линии). Достаточно хорошее согласие выполняется для широкого диапазона температур, исключая область на $\sim 20 \div 30$ К выше T_{max} , что, скорее всего, связано с влиянием анизотропии и было рассмотрено в работах [41,51,121]. Параметры логнормального распределения s^2 , значения N_p , приведены в таблице 2.

Таблица 2. Параметры исследованных образцов, определенные по экспериментальным зависимостям $M(T)$ (T_{max} – рис. 31a, $\langle T_B \rangle$ – рис. 31b), и подгонкам зависимостей $M(H)$ выражением (18) (s^2 – дисперсия лог-нормального распределения, N_p – количество частиц в грамме порошка, Значения $\langle \mu_p \rangle (T=0)$, $\chi_{AF}(T=0)$ и T_{Nex} получены путем экстраполяции данных, представленных на рис. 34. Средний размер частиц $\langle D \rangle$ получен по выражению (25) с учетом $\langle \mu_p \rangle (T=0)$ и s^2).

	T_{max} , К	$\langle T_B \rangle$, К	s^2	$N_p (\times 10^{18})$	$\chi_{AF}(T=0)$, (10^{-4} emu/Oeg)	T_{Nex} , К	$\langle \mu_p \rangle (T=0)$, μВ	$\langle D \rangle$, nm
0 h	26	12	0.2	2.5	0.64	360	162	3.1
3 h	48	20	0.3	1.6	0.47	420	230	3.8
8 h	72	35	0.36	1.8	0.56	500	251	4.1
24 h	78	39	0.49	2.2	0.57	540	302	4.5
240 h	85	40	0.64	2.1	0.6	540	315	4.6

4.3.3 Увеличение магнитного момента частиц в результате отжига и температурные зависимости $\langle\mu_p\rangle$ и χ_{AF} .

Температурные зависимости варьируемых в ходе подгонки параметров – $\langle\mu_p\rangle(T)$ и $\chi_{AF}(T)$ приведены на рис. 34. Видно, что средний магнитный момент частицы монотонно возрастает со временем отжига (рис. 34a).

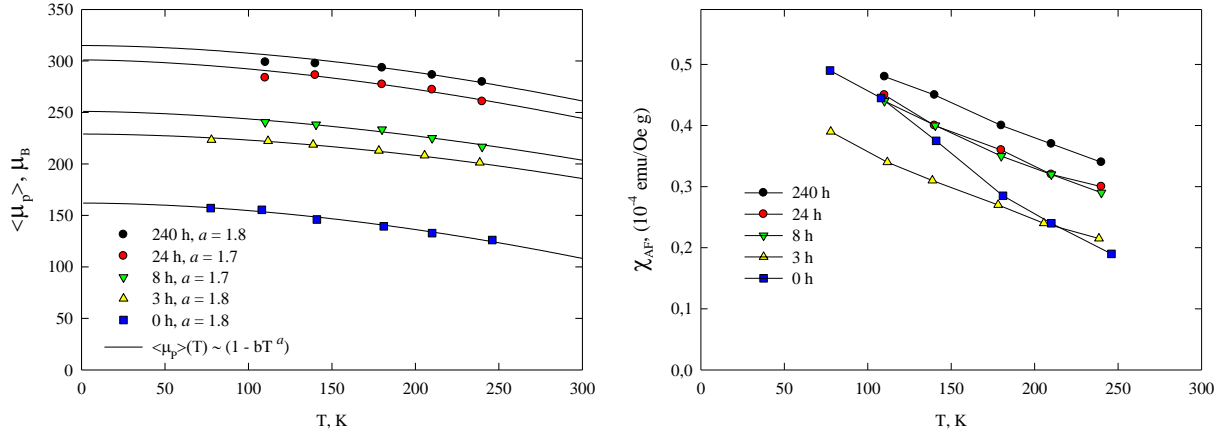


Рис. 34. Зависимости среднего момента частицы $\langle\mu_p\rangle(T)$ – (а), и AF восприимчивости $\chi_{AF}(T)$ – (б), полученные из условий наилучшей подгонки зависимостей $M(T)$ (рис. 32). Сплошные кривые на (а) – обработка полученных данных зависимостью (22), значения показателя степени a приведены в поле рисунка. На (б) точки соединены линиями для наглядности (хотя, близкая к линейной зависимость $\chi_{AF}(T)$ обсуждается в тексте).

Выраженной зависимости χ_{AF} от времени отжига не наблюдается (рис. 34b), хотя можно указать примерно линейный ход зависимости χ_{AF} от температуры:

$$\chi_{AF}(T) \approx \chi_{AF}(T = 0) \times (1 - T/T_{Nex}) \quad (21)$$

В данном выражении T_{Nex} – температура, при которой экстраполяция данных в область высоких температур даёт значение $\chi_{AF} = 0$. Зависимость вида (21) наблюдалась для наночастиц ферригидрита [30,46,47] и ферритина [43,47,49], причём T_{Nex} однозначно связывалась с точкой Нееля антиферромагнетика. Значения T_{Nex} из данных рис. 34b, полученных экстраполяцией данных к $\chi_{AF} = 0$ приведены в таблице 2.

Если для исходного образца это значение близко температуре Нееля ферригидрита [30,43,46,47,49], то можно констатировать увеличение T_{Nex} с ростом отжига. Как следует из данных мёссбауэровской спектроскопии (п.п.4.1.2), помимо появления новых позиций железа при длительном отжиге, происходит упорядочение структуры локальных образований, что может быть причиной увеличения температуры появления магнитного порядка.

Теперь коснёмся вопроса о поведении зависимости $\langle\mu_P\rangle(T)$ (рис. 34а) для исследованных образцов. Как и для образцов ферригидрита «первой» партии, экспериментальные данные $\langle\mu_P\rangle(T)$ (за исключением температур, близких T_{max}) неплохо подчиняются зависимости

$$\langle\mu_P\rangle(T) \sim \langle\mu_P\rangle(T = 0) \times (1 - CT^a) \quad (22)$$

Для образцов «второй» партии полученные значения a находятся в пределах $1.7 \div 1.8$ (указано на рис. 34а). Следует отметить, что с ростом времени отжига, зависимости $\langle\mu_P\rangle(T)$ указывают на изменение коэффициента C , а именно: коэффициент C в выражении (22) уменьшается. Как следствие, значение показателя степени a определяется с меньшей точностью для образцов с большим временем отжига. Экстраполяция зависимости (22) в область высоких температур, где $\langle\mu_P\rangle = 0$, даёт значения ~ 550 К, ~ 750 К для образцов 0h и 3h и ~ 800 К для остальных образцов. Это согласуется с ростом величин T_{Nex} (рис. 34а), в результате длительного отжига. Отметим, что в случае экстраполяции зависимостей $\langle\mu_P\rangle(T)$, как правило, получаются завышенные значения температуры возникновения магнитного порядка. По-видимому, это объясняется тем, что температурные области применимости выражений (21) и (22) разные: выражение (22) описывает экспериментальные результаты только в области низких температур, поскольку даже в случае ферри- и ферромагнитного упорядочения закон Блоха (выражение (22) при $a = 3/2$) выполняется только в области низких температур.

Однозначным выводом, вытекающим из результатов подгонки зависимостей $M(H)$, является увеличение среднего магнитного момента частицы при отжиге. Ввиду соотношений (11) и (7), а также учитывая рост температуры блокировки (рис. 31, Таблица 2), можно заключить, что при отжиге происходит увеличение размеров частиц (что соответствует результатам просвечивающей электронной микроскопии рис. 25). Это сопровождается потерей массы в результате проведенного отжига ($\approx 18\text{--}26\%$, см. п.п.4.2.1). Поскольку температура отжига невелика (160°C), то уменьшение массы образца, полученного сушкой водного золя, скорее всего, связано с частичной потерей воды и органической оболочки частиц. При сублимации органической оболочки близко расположенных наночастиц происходит их агломерация, что приводит к росту их средних размеров. Как следствие, увеличивается и доля крупных частиц, что отражается в росте параметра s^2 логнормального распределения, см. Таблицу 2.

4.3.4 Влияние поверхностной магнитной анизотропии

Для оценки размеров частиц воспользуемся соотношением (11), причём используем значения магнитного момента частицы $\mu_p(T=0)$ (таблица 2), которые достаточно точно определяются экстраполяцией данных $\mu_p(T)$ в области низких температур, см. рис. 34а. В большинстве работ по исследованию магнитных свойств наночастиц ферритина и ферригидрита [30,37,41,46,48–51] было обнаружено, что показатель степени в выражении (11) близок $1/2$. Наши предыдущие исследования бактериального ферригидрита, взятого из другой партии, в совокупности с результатами исследования микроструктуры [35] также показали выполнение соотношения (11) при $n \approx 1/2$ для исходного образца и подобного отжига в течении 3-х часов [98,99]. Из вышесказанного следует, что $\mu_p \sim N_{Fe}^{1/2}$, а количество атомов железа в частице $N_{Fe} \sim (\mu_p)^2$. Считая, что Fe^{3+} обладает только спиновым моментом ($\mu_{Fe^{3+}} \approx 5\mu_B$), получим $N_{Fe} \approx (\mu_p/5)^2$, где магнитный момент частицы определяется в магнетонах Бора. Следовательно, линейный размер частицы D , очевидно, будет равен

$$D \approx d_{Fe-Fe} \times N_{Fe}^{1/3} \approx d_{Fe-Fe} \times (\mu_P/5) \quad (23)$$

где d_{Fe-Fe} – среднее расстояние между атомами Fe. Из этих соображений получаем выражение для объёма частицы:

$$V \approx D^3 \approx (d_{Fe-Fe})^3 \times (\mu_P/5)^2 \quad (24)$$

Использованные параметры логнормального распределения $f(\mu_P)$ (таблица 2) свидетельствуют о том, что имеется достаточно широкое распределение по магнитным моментам частиц и, ввиду квадратичной зависимости (24), широкое распределение по их объёмам. Поэтому целесообразно оперировать со средними значениями величин $\langle D \rangle$ и $\langle V \rangle$. Тогда, вместо выражений (23) и (24) получаем:

$$\langle D \rangle = d_{Fe-Fe} \int_0^\infty f(\mu_P) (\mu_P/5)^{2/3} d\mu_P \quad (25)$$

$$\langle V \rangle = (d_{Fe-Fe})^3 \int_0^\infty f(\mu_P) (\mu_P/5)^2 d\mu_P \quad (26)$$

Для получения величин $\langle D \rangle$ и $\langle V \rangle$ используются параметры логнормального распределения $f(\mu_P) - s^2$ и $\langle \mu_P \rangle$, определяемые в ходе подгонки зависимостей $M(H)$ (рис. 32). Значение d_{Fe-Fe} было взято равным 0.31 nm [30]. Полученные по выражению (25) величины $\langle D \rangle$ приведены в Таблице 2. Видимый рост значений $\langle D \rangle$ отражает укрупнение частиц со временем отжига, что коррелирует с увеличением их температуры блокировки (см. рис. 31, рис. 32 и таблицу 2) согласно выражению (7).

В дальнейшем анализе будем принимать, что величины $\langle T_B \rangle$ (рис. 31b) соответствуют среднему объёму частиц, и для выяснения из экспериментальных данных функциональной зависимости $\langle T_B \rangle$ от V , будем оперировать со значениями $\langle V \rangle$, определяемыми выражением (26) (отметим, что при наличии

достаточно широкого распределения $\langle V \rangle \neq \langle D \rangle^3$). Зависимость $\langle T_B \rangle$ от $\langle V \rangle$ представлена на рис. 35. Она характеризуется отрицательным знаком кривизны. Видно, что экспериментальные точки не лучшим образом описываются линейной зависимостью, предсказываемой выражением (7).

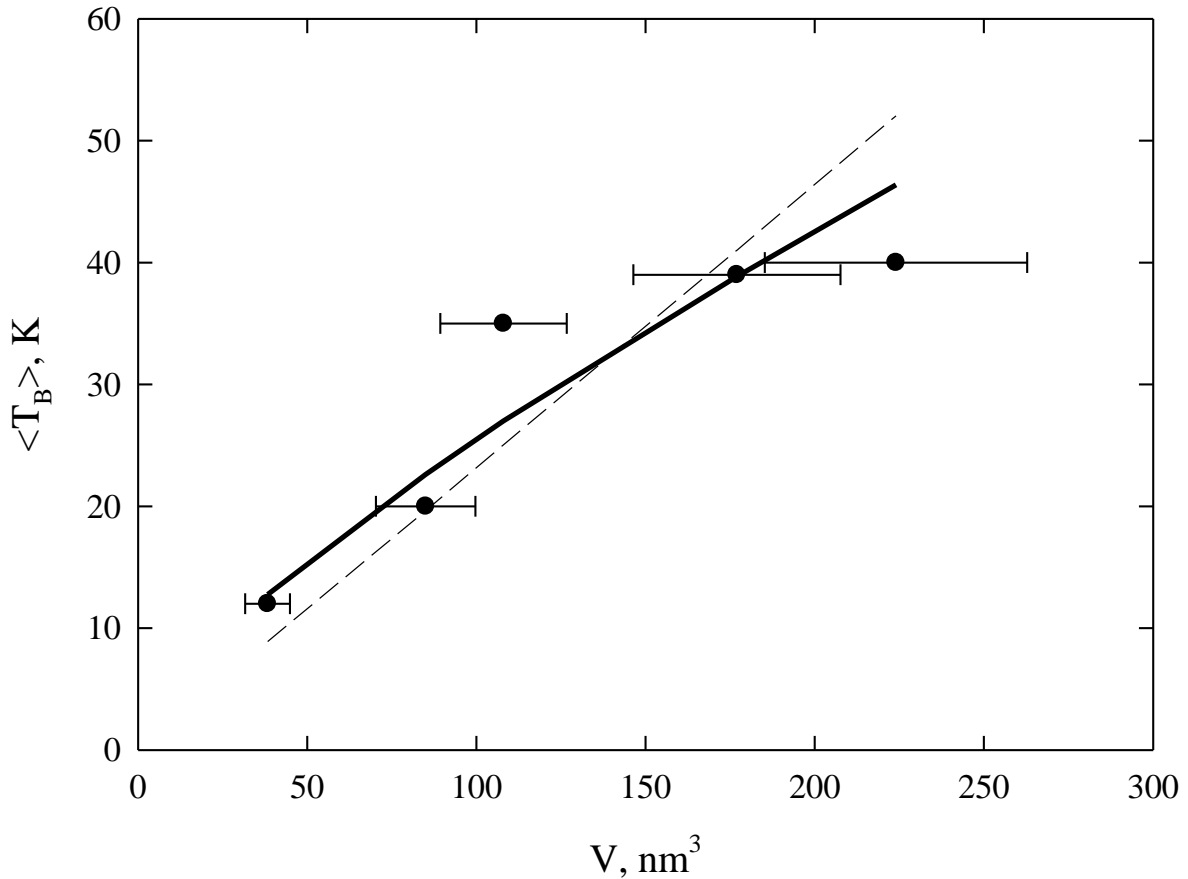


Рис. 35. Зависимость средней температуры блокировки $\langle T_B \rangle$ (рис. 31b) исследованных образцов от среднего объёма частиц $\langle V \rangle$ (эти величины получены по выражению (26) используя параметры функции распределения $f(\mu_p)$ для наилучшей подгонки зависимостей $M(H)$ – Рис. 32, Таблица 2) – символы. Прямая пунктирная линия – аппроксимация экспериментальных данных выражением (7) при $K \approx 8 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$, сплошная кривая – аппроксимация выражениями (2) и (27) при $K_V \approx 1.7 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ и $K_S \approx 0.055 \text{ erg/cm}^2$.

Однако вид зависимости $\langle T_B \rangle$ от $\langle V \rangle$ согласуется с представлениями о наличии дополнительного вклада в магнитную анизотропию, а именно, поверхностной анизотропии, присущей малым частицам.

В простейшей форме вклад поверхностной анизотропии в эффективную анизотропию K_{eff} частицы с линейным размером D может быть учтён в следующем виде [4], (2):

$$K_{eff} = K_V + 6K_S/d$$

где K_V и K_S – константы объёмной (bulk) и поверхностной (surface) анизотропии. В этом случае зависимость (7) переписывается в виде:

$$T_B \approx \frac{K_{eff}V}{25k_B} \quad (27)$$

Рис. 35 иллюстрирует результаты обработки экспериментальных точек зависимостью (2) при условиях только объёмной анизотропии (линейная зависимость, выражение (2)) и с учётом поверхностной анизотропии, согласно выражениям (2), (27). Видно, что второй способ лучше описывает экспериментальные точки. Неплохое согласие с экспериментальными данными имеет место при значениях $K_V \approx 1.7 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ ($\pm 0.5 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$) и $K_S \approx 0.055 \text{ erg/cm}^2$ ($\pm 0.005 \text{ erg/cm}^2$). Полученное значение константы объёмной магнитной анизотропии согласуется с данными работы [120] ($K \approx 1 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$), в которой эта величина для наночастиц синтетического ферригидрита определена на основании частотных зависимостей температуры блокировки. В работах [41,122,123] величины эффективной магнитной анизотропии частиц ферритина и ферригидрита, определённые различными методами, лежат в интервале $2.5 \div 6 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$. Значение $K \approx 8 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ ($\pm 5\%$), полученное без учёта поверхностной анизотропии (линейная зависимость на рис. 35), близко по величине значению K_{eff} для самых малых частиц (образец 0h), и является явно завышенным для использования в качестве объёмной константы анизотропии ферригидрита.

4.3.5 Гистерезис $M(H)$

На рис. 36 приведены гистерезисные зависимости $M(H)$ исследованных образцов. Коэрцитивная сила H_C возрастает с отжигом, что иллюстрирует

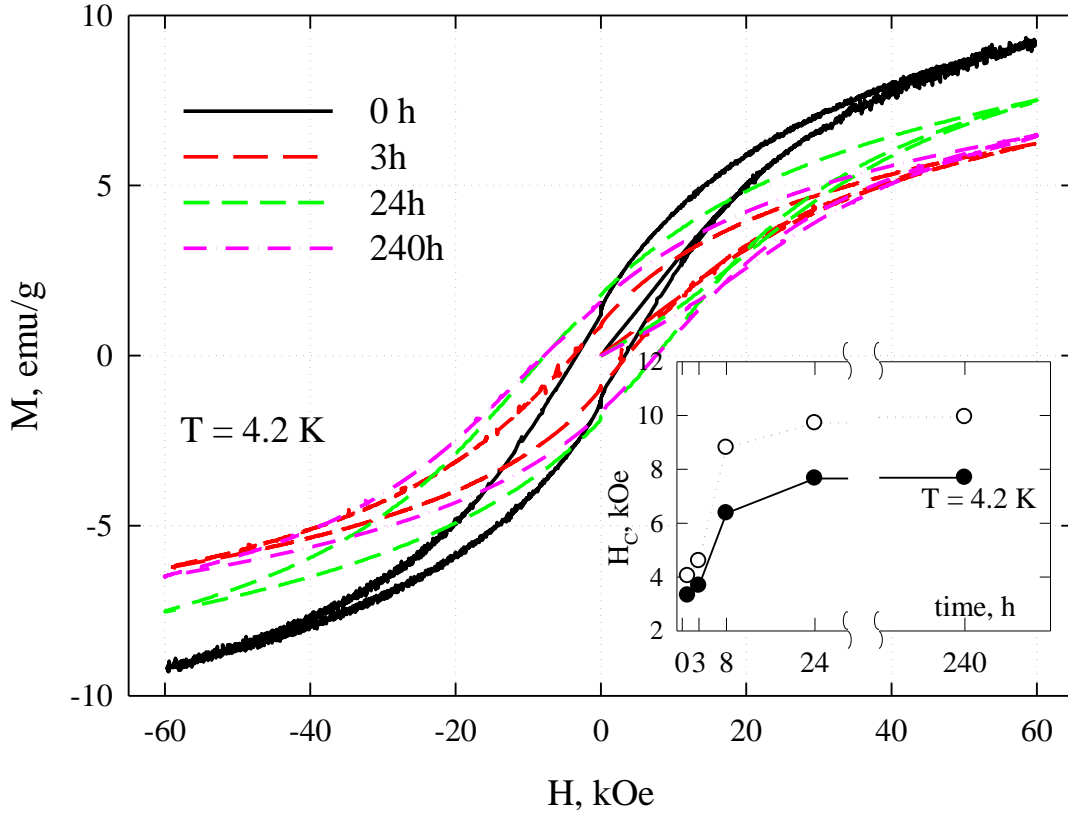


Рис. 36. Гистерезисные зависимости $M(H)$ исследованных образцов при $T = 4.2$ K (максимально приложенное поле $H_{max} = 60$ kOe). На вставке: зависимость коэрцитивной силы H_C (при $H_{max} = 60$ kOe) от времени отжига (0–240h) – закрытые символы, и та же зависимость, полученная при вычете из антиферромагнитной составляющей $\chi_{AF} \times H$ – открытые символы.

вставка рис. 36 (закрытые символы). Для оценки коэрцитивной силы воспользуемся известным соотношением, следующим из модели Стонера-Вольфарта (Stoner-Wohlfarth model) [1] для невзаимодействующих однодоменных частиц:

$$H_C \approx \frac{K}{M_S} \left[1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^{1/2} \right] \quad (28)$$

где M_S – намагниченность насыщения частицы. Ясно, что для распределения частиц по размерам следует проводить расчёт результирующей петли гистерезиса, поскольку и M_S , и T_B зависят от объёма частицы. Получим оценки H_C для частиц со средним объёмом. Магнитный момент частицы, согласно выражению (24), определяется как: $\mu_p \approx \{ \langle V \rangle / (d_{Fe-Fe}) \}^{3/2} \times 5\mu_B$, а поскольку $M_S = \mu_p / V$, то для оценки M_S получаем: $M_S \approx d_{Fe-Fe}^{-3/2} V^{1/2} \times 5\mu_B$. Подстановка в выражение (28) определённых описанным образом значений M_S и соответствующих им температур блокировки $\langle T_B \rangle$, а также использование эффективной константы магнитной анизотропии K_{eff} (выражение (2)) при указанных выше значениях K_V и K_S даёт следующие оценки $H_C(4.2 \text{ K})$: ~ 10 kOe, 16 kOe, 21 kOe, 24 kOe, 26 kOe для образцов 0h, 3h, 8h, 24h, 240h соответственно. Эти величины превышают экспериментальные значения $H_C(4.2 \text{ K})$ – вставка рис. 36.

Можно указать несколько причин такого расхождения. Во-первых, есть распределение частиц по размеру, объёму и, следовательно, по значениям M_S , T_B , что скажется на результирующей величине H_C [81]. Во-вторых, экспериментальные зависимости $M(H)$ содержат линейный по полю AF вклад (член $\chi_{AF} \times H$ выражения (18), который остаётся и при температурах ниже температуры блокировки). Учёт этого вклада несколько корректирует данные $H_C(4.2 \text{ K})$ для исследованных образцов (были использованы значения $\chi_{AF}(4.2 \text{ K})$, полученные линейной экстраполяцией данных рис. 34b в область низких температур) – см. вставку рис. 36 (открытые символы). И наконец, для всех исследованных образцов внешнее поле $H_{max} = 60\text{-}90 \text{ kOe}$ не является достаточным для закрытия петли гистерезиса. Это проиллюстрировано на примере образца 24h – см. рис. 37. На этом рисунке приведены гистерезисные зависимости $M(H)$ при $T = 4.2 \text{ K}$, полученные при различных значениях максимально приложенного поля H_{max} . Видно, что при использованных внешних полях вплоть до 90 kOe, петли остаются открытыми, т.е., являются частными.

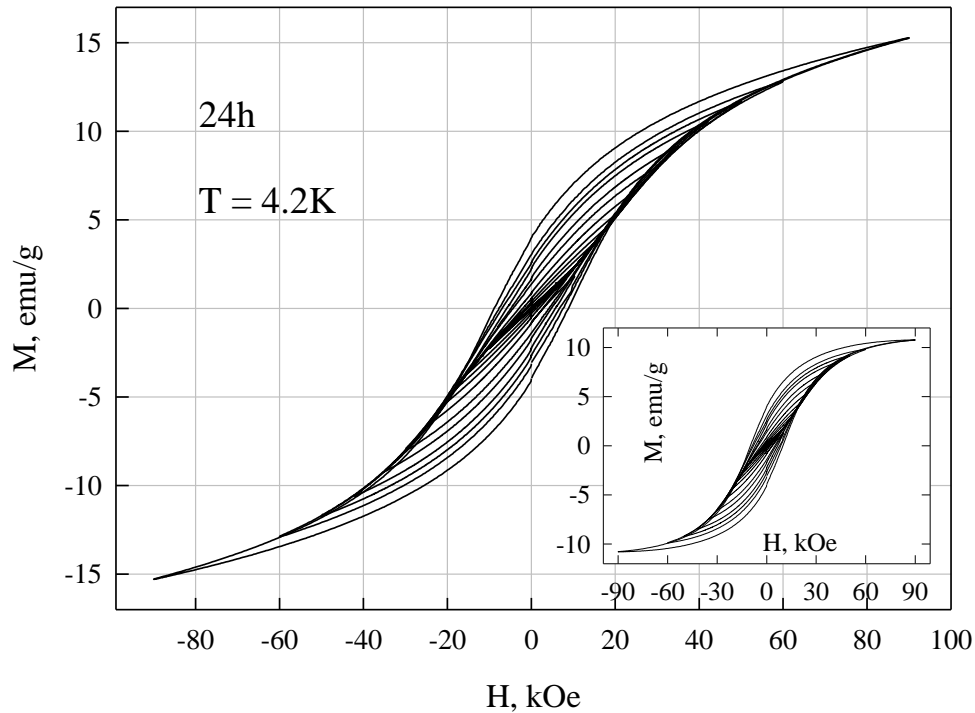


Рис. 37. Гистерезисные зависимости $M(H)$ образца 24h при $T = 4.2$ К и различных значениях максимально приложенного поля H_{max} (до 90 kOe).

На вставке: общий вид зависимостей $M(H)$ при вычете антиферромагнитной составляющей $\chi_{AF} \times H$.

Вставка рис. 37 показывает модификацию этих петель гистерезиса при вычете антиферромагнитной составляющей. Зависимость коэрцитивной силы H_C от H_{max} для образца 24h приведена на рис. 38 (закрытые символы), где также приведены данные, полученные после вычета AF вклада (открытые символы). Видно, что функциональная зависимость $H_C(H_{max})$ имеет характерную S-образную форму, но при $H_{max} = 90$ kOe далека от насыщения. Достаточно трудно экстраполировать данные рис. 38 в область высоких полей для определения коэрцитивной силы замкнутой петли гистерезиса, но можно ожидать, что эта величина будет в $\sim 1.5 - 2$ раза превышать значение H_C при $H_{max} = 60$ kOe.

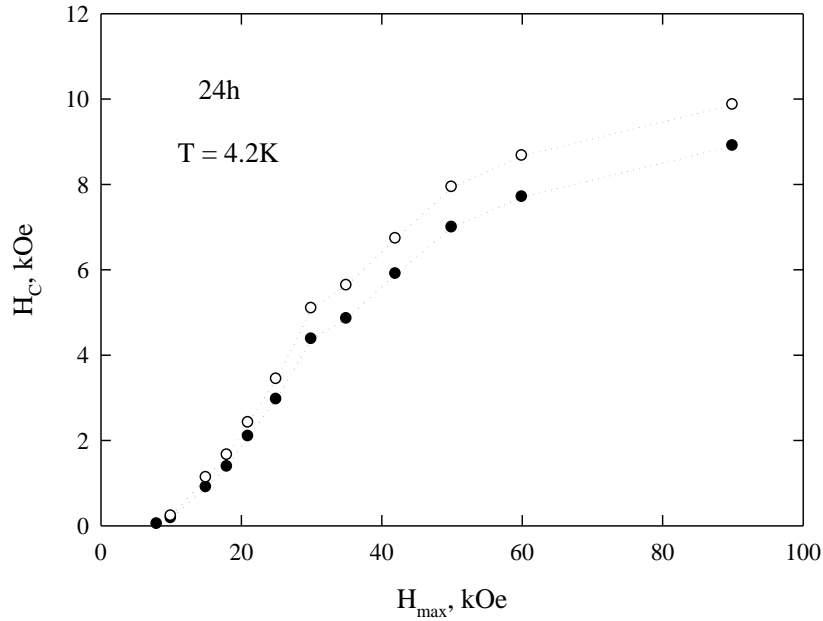


Рис. 38. Зависимость коэрцитивной силы H_C (определяемой по условию $M = 0$) от максимально приложенного поля H_{max} , полученная из данных рис. 37 – закрытые символы. Открытые символы соответствуют зависимости $H_C(H_{max})$, полученной из данных на вставке рис. 37 при учёте антиферромагнитной составляющей $\chi_{AF} \times H$.

Следовательно, проведённые выше (по выражению (28)) оценки коэрцитивной силы для исследованных образцов, а также явная тенденция к увеличению значений $H_C(4.2K)$ с ростом их размера вполне соответствуют наблюдаемому поведению гистерезисных зависимостей $M(H)$. А поскольку значение H_C пропорционально константе магнитной анизотропии (выражение (28)), то можно заключить, что причиной наблюдаемых достаточно больших значений H_C , даже при $H_{max} = 60$ kOe, является влияние поверхностной анизотропии (выражение (2)).

4.4 Выводы к главе

Была изучена модификация магнитных свойств системы наночастиц бактериального ферригидрита, подвергнутого термообработке, проведённой при температуре, незначительно превышающей температуру кипения воды. Кристаллохимическая исходная структура ферригидрита достаточно разупорядочена, что обусловлено размерами частиц порядка нескольких нанометров. Проведённая термообработка (при $T = 160^\circ\text{C}$ до 240 h) вносит дополнительные дефекты в структуру ферригидрита, однако другие фазы гидрооксида или оксида железа (по данным мёссбауэровской спектроскопии) в ходе её не формируются.

AF упорядочение атомов железа в ферригидрите, как и его дефектность, приводят к появлению нескомпенсированного магнитного момента в наноразмерных частицах и следовательно, к SP поведению системы с характерными температурами блокировки. По совокупности данных, приведённых в данной главе, можно сделать вывод, что нескомпенсированный магнитный момент μ_{un} возникает благодаря дефектам, как на поверхности частиц, так и в их объёме, что соответствует гипотезе Нееля, согласно которой величина μ_{un} пропорциональна числу дефектов в степени $1/2$.

Стандартный анализ кривых намагничивания исследованных образцов (с использованием функции распределения по величине магнитного момента частиц и с учётом AF вклада) показал, что средний магнитный момент частиц, а также температура блокировки T_B монотонно возрастают со временем отжига. Это позволило сделать вывод об укрупнении наночастиц исходного порошка в результате проведённой термообработки.

На основе упомянутой гипотезы Нееля, с учётом данных, полученных по функции распределения магнитных моментов частиц и температур блокировки, установлено, что на процессы блокировки частиц ферригидрита нанометровых размеров влияет не только объёмная, но и поверхностная анизотропия;

определены соответствующие константы объёмной и поверхностной магнитной анизотропии. Вклад поверхностной анизотропии, видимо, играет ключевую роль и в поведении гистерезиса намагниченности в области температур ниже температуры блокировки: исследованные образцы при температуре 4.2 К обладают коэрцитивной силой $H_C \sim 4 \div 8$ kOe, хотя, вплоть до максимально приложенного внешнего поля 90 kOe петли гистерезиса являются частными.

Полученный в ходе анализа магнитных свойств результат – увеличение размера частиц путём низкотемпературной термообработки, может иметь и практическое значение. Найден достаточно простой способ управления размером частиц в сторону его увеличения. Согласно нашим данным, выдержка порошка отожжённых наночастиц в воздушной атмосфере при комнатной температуре и 100% влажности в течение длительного времени (десятки часов), либо пропитка водой и высушивание при комнатной температуре при обычных условиях уже не изменяют магнитные свойства (температуру блокировки и вид кривых намагничивания). Следовательно, низкотемпературная термообработка приводит к увеличению магнитного момента частиц так, что при комнатной температуре частицы находятся в суперпарамагнитном состоянии, но их размеры и магнитные свойства остаются стабильными при нахождении в водной среде. Последнее может оказаться решающим для случая применения исследуемого материала, например, в качестве носителя лекарственных средств в организме.

5 ВЫВОДЫ К РАБОТЕ

Сформулируем основные выводы, полученные в данной диссертационной работе.

1. Модернизирована установка, генерирующая импульсные магнитные поля напряжённостью до 400 kOe и отработана методика измерения изотерм намагничивания, позволяющая получать гистерезисные кривые намагничивания а также наблюдать процессы перемангничивания.

2. С помощью отработанной методики исследованы процессы динамического перемангничивания наночастиц оксида железа ϵ -Fe₂O₃ при температурах 300 К и 77.4 К и различной длительности импульса. Полученные зависимости эффективной коэрцитивной силы от скорости изменения магнитного поля интерпретированы в рамках модели, развитой проф. Райхером, учитывающей суперпарамагнитную релаксацию, что позволило выявить существенную роль поверхностной магнитной анизотропии в наблюдаемых магнитных свойствах наночастиц ϵ -Fe₂O₃ и получить оценочные значения константы поверхностной анизотропии.

3. При исследованиях магнитных свойств наночастиц ферригидрита бактериального происхождения установлено, что некомпенсированный магнитный момент в наночастицах антиферромагнитно упорядоченного ферригидрита возникает благодаря дефектам, как на поверхности, так и в объёме частиц.

4. Обнаружено, что низкотемпературная термообработка бактериального ферригидрита приводит к увеличению размеров частиц, что даёт возможность целенаправленно изменять их средний размер. На основании обнаруженной модификации магнитных свойств в результате проводимого отжига показана роль поверхностной магнитной анизотропии и получены её оценочные значения.

БЛАГОДАРНОСТИ

В заключении автор считает своим приятным долгом поблагодарить своего научного руководителя д.ф.-м.н. Балаева Дмитрия Александровича за интересную предложенную тему исследования и постоянный интерес к работе, к.ф.-м.н. Дубровского А.А., за непосредственную помощь в экспериментальной работе, к.ф.-м.н. Балаева А.Д., к.ф.-м.н. Шайхутдинова К.А., к.ф.-м.н. Попкова С.И. за неоценимый вклад в материальное обеспечение большинства экспериментов. Автор благодарен сотрудникам Института Катализа им. Г.К. Борескова СО РАН г. Новосибирск к.х.н. Бухтияровой Г.А., д.х.н. Мартьянову О.Н., за предоставленные образцы $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, сотрудникам красноярского научного центра, в частности к.ф.-м.н. Ладыгиной В.П., за предоставленные образцы наночастиц ферригидрита, сотрудникам Института механики сплошных сред УрО РАН, г. Пермь д.ф.-м.н. Райхеру Ю.Л. и к.ф.-м.н. Поперечному И.С. за плодотворное сотрудничество, а также чл.-корр. РАН Мушникову Н.В. (Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН г. Екатеринбург) за ценные методические указания по магнитометрии в сильных импульсных магнитных полях. Автор выражает благодарность д.ф.-м.н. Баюкову О.А. за проведение и анализ мёссбауэровских исследований, а также д.ф.-м.н. Исхакову Р.С. и д.ф.-м.н. Столяру С.В. за плодотворное обсуждение полученных результатов.

Список литературы

1. Stoner E.C. and Wohlfarth E.P. A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys // Phil. Trans. Roy. Soc. – 1948 – Vol. 240. No. 826. – P. 599 – 642.
2. Luborsky F.E. High Coercive Materials. Development of Elongated Particle Magnets // J. Appl. Phys. – 1961 – Vol. 32. No. 3
3. Nogués J., Sort J., Langlais V., Skumryev V. et al. Exchange bias in nanostructures // Physics Reports – 2005 – Vol. 422 – P. 65 – 117
4. Bødker F., Mørup S. and Linderøth S. Surface effect in metallic iron nanoparticles // Phys. Rev. Lett. 72, 282–285 (1994).
5. Neel L. Theorie du trainage magnetique des ferromagnetiques en grains fins avec applications aux terres cuites // Ann. Geophys. – 1949 – Vol. 5. – P. 99 – 136
6. Brown W.F., Thermal fluctuations of a single-domain particle // J. Appl. Phys. – 1963 – Vol. 34 – P. 1319–1320
7. Rondinone A.J., Samia A.C.S. and Zhang Z.J. Superparamagnetic Relaxation and Magnetic Anisotropy Energy Distribution in CoFe₂O₄ Spinel Ferrite Nanocrystallites // J. Phys. Chem. B – 1999, – Vol. 103. – P. 6876 – 6880
8. Denardin J.C., Brandl A.L., Knobel M., et al. Thermoremanence and zero-field-cooled/field-cooled magnetization study of Co_x(SiO₂)_{1-x} granular films // Physical Review B – 2002 – Vol. 65. – 064422
9. Giri S., Patra M. and Majumdar S. Exchange bias effect in alloys and compounds // J. Phys.: Condens. Matter 2011 – Vol. 23. 1 – 23
10. Meiklejohn W.H. and Bean C.P. New Magnetic Anisotropy // Physical review – 1956 – Vol. 102 – No. 5 – P. 1413 – 1414

11. Makhlof S.A., Parker F.T., Spada F.E., and Berkowitz A.E. Magnetic anomalies in NiO nanoparticles // J. Appl. Phys. 81 (8), 5561 (1997).
12. Makhlof S.A., Al-Attar H., Kodama R.H. Particle size and temperature dependence of exchange bias in NiO nanoparticles // Solid State Commun. 145, 1 (2008). NiO ex bias
13. Thota S., Kumar J. Sol–gel synthesis and anomalous magnetic behaviour of NiO nanoparticles // Journ. of Physics and Chemistry of Solids 68 1951 (2007).
14. Cooper J.F.K., Ionescu A., Langford R.M., Ziebeck K.R.A., Barnes C.H.W., Gruar R., Tighe C., Darr J.A., Thanh N.T.K., and Ouladdiaf B. Core/shell magnetism in NiO nanoparticles // J. Appl. Phys. 114, 083906 (2013).
15. Punnoose A., Seehra M.S.. Hysteresis anomalies and exchange bias in 6.6 nm CuO nanoparticles // J. Appl. Phys. 91(10), 7766 (2002).
16. Bianchi A.E., Stewart S.J., Zysler R.D., and Punte G. Magnetic hardness features and loop shift in nanostructured CuO // J. Appl. Phys. 112, 083904 (2012).
17. Kodama R.H., Berkowitz A.E., McNiff E.J. and Foner S. Surface spin disorder in ferrite nanoparticles // J. Appl. Phys. – 1997 – Vol. 81. No. 8. – P. 5552 – 5557
18. Martinez B., Obradors X., Balcells Ll., Rouanet A., and Monty C. Low Temperature Surface Spin-Glass Transition in γ -Fe₂O₃ Nanoparticles // Physical Review Letters – 1998 – Vol. 80. No. 1. – P. 181 – 183
19. Qin G.W., Ren Y.P., Xiao N., Yang B., Zuo L. and Oikawa K. Development of high density magnetic recording media for hard disk drives: materials science issues and challenges // International Materials Reviews 2009 Vol.54 No.3 P.157 – 179
20. Pankhurst Q.A., Thanh N.T.K., Jones S.K. and Dobson J. Progress in applications of magnetic nanoparticles in biomedicine // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2009 – Vol. 42 – 224001
21. Daou T.J., Begin-Colin S., Greneche J.M. et al. Phosphate Adsorption Properties of Magnetite-Based Nanoparticles // Chem. Mater – 2007 – Vol. 19 – P. 4494 – 4505
22. Sverdrup H.U., Koca D. and Ragnarsdóttir K.V. Peak Metals, Minerals, Energy, Wealth, Food and Population; Urgent Policy Considerations for A Sustainable

- Society // Journal of Environmental Science and Engineering B – 2012 – Vol. 5 – P. 499 – 533
23. Neel L. // Comptes Rendus Acad. Si. Paris – 1961 – Vol. 252. – 4075
 24. Michel F.M., Ehm L., Antao S.M., et al. The Structure of Ferrihydrite, a Nanocrystalline Material // SCIENCE – 2007. – Vol. 316 – P. 1726 – 1729
 25. Anghel L., Balasoio M., Ishchenko I.A. et al. Characterization of bio-synthesized nanoparticles produced by *Klebsiella oxytoca* // J. Phys.: Conf. Ser. – 2012 – 351 – 012005
 26. Guyodo Y., Banerjee S.K., Penn R.L., Burleson D., et al. Magnetic properties of synthetic six-line ferrihydrite nanoparticles // Physics of the Earth and Planetary Interiors – 2006 – 154 – P. 222–233
 27. Carta D., Casula M.F., Corrias A., et al. Structural and magnetic characterization of synthetic ferrihydrite nanoparticles // Materials Chemistry and Physics – 2009. – Vol. 113 – P. 349 – 355
 28. Michel F.M., Barron V., Torrent J., Morales M.P. et al. Ordered ferrimagnetic form of ferrihydrite reveals links among structure, composition, and magnetism // PNAS – 2010 – Vol. 107 – No. 7 – P. 2787–2792
 29. Punnoose A., Seehra M.S., van Tol J., Brunel L.C. High-frequency electron magnetic resonance and magnetic studies of ferrihydrite nanoparticles and evidence of a phase transition // JMMM 288 – 2005 – P. 168–172
 30. Punnoose A., Phanthavady T., Seehra M.S. et al. Magnetic properties of ferrihydrite nanoparticles doped with Ni, Mo, and Ir // Physical Review B 69 – 2004 – 054425
 31. Seehra M.S. and Punnoose A. Deviations from the Curie-law variation of magnetic susceptibility in antiferromagnetic nanoparticles // Physical Review B, Vol. 64 – 132410
 32. Seehra M.S., Singh V., Song X., Bali S., Eyring E.M. Synthesis, structure and magnetic properties of non-crystalline ferrihydrite nanoflakes // Journal of Physics and Chemistry of Solids 71 – 2010 – P. 1362–1366

33. Silva N.J.O., Amaral V.S., Carlos L.D. et al. Structural and magnetic studies in ferrihydrite nanoparticles formed within organic-inorganic hybrid matrices // *J. Appl. Phys.* – 2006 – 100 – 054301
34. Stolyar S.V., Bayukov O.A., Gurevich Yu.L., Denisova E.A., Iskhakov R.S., et al. Iron-Containing Nanoparticles from Microbial Metabolism // *Inorganic Materials* – 2006 – Vol. 42, – No. 7, – P. 763–768.
35. Balasoiu M., Stolyar S.V., Iskhakov R.S., Ishchenko L.A., Raikher YU.L. et al. Hierarchical Structure Investigations of biogenic ferrihydrite samples // *Rom. Journ. Phys.* – Vol. 55, – Nos. 7–8, – P. 782–789
36. Райхер Ю.Л., Степанов В.И., Столяр С.В., Ладыгина В.П., Балаев Д.А., Ищенко Л.А., Балашою М. Магнитные свойства биоминеральных наночастиц, продуцируемых бактериями *Klebsiella oxytoca* // *ФТТ* – 2010 – том 52 – вып. 2
37. Makhlof S.A., Parker F.T. and Berkowitz A.E. Magnetic hysteresis anomalies in ferritin // *Physical Review B* – 1997 – Vol. 55. No. 22. – P. 717 – 720
38. Dubiel S.M., Zablotna-Rypien B., Mackey J.B., Williams J.M., Magnetic properties of human liver and brain ferritin // *Eur Biophys J* – 1999 – 28 – P. 263 – 267
39. Brem F., Tiefenauer L., Fink A., Dobson J. and Hirt A.M. A mixture of ferritin and magnetite nanoparticles mimics the magnetic properties of human brain tissue // *Physical Review B* – 2006 – Vol. 73 – 224427
40. Koralewski M., Pochylski M., Mitroova Z., Timko M., Kopcansky P., Melnikova L., Magnetic birefringence of natural and synthetic ferritin // *JMMM* – 2011 – 323 – P. 2413–2417
41. Gilles C., Bonville P., Wong K.K.W. and Mann S. Non-Langevin behaviour of the uncompensated magnetization in nanoparticles of artificial ferritin // *Eur. Phys. J. B* – 2000 – 17 – P. 417–427
42. Sappey R., Vincent E., Hadacek N. et al. Nonmonotonic field dependence of the zero-field cooled magnetization peak in some systems of magnetic nanoparticles // *Physical Review B* – Vol. 56 – No 22 14551 – 14559

43. Silva N. J. O., Millán A., and. Palacio F et al. Temperature dependence of antiferromagnetic susceptibility in ferritin // *Physical Review B* – 79 – 2009 – 104405
44. Guertin R.P., Harrison N., Zhou Z.X., McCall S., Drymiotis F. Very high field magnetization and AC susceptibility of native horse spleen ferritin // *JMMM* 308 – 2007 – P. 97 – 100
45. Yuan Z., Atanassov P., Alsmadi A.M. et al. Magnetic properties of self-assembled ferritin-core arrays // *J. Appl. Phys.* – 2006 – 99 08Q509
46. Seehra M.S., Babu V.S., Manivannan A., Lynn J.W. Neutron scattering and magnetic studies of ferrihydrite nanoparticles // *Phys. Rev. B* 61, 3513 (2000).
47. Seehra M.S., Punnoose A. Deviations from the Curie-law variation of magnetic susceptibility in antiferromagnetic nanoparticles // *Phys. Rev. B* 64, 1132410 (2001).
48. Gilles C., Bonville P., Rakoto H., Broto J.M., Wong K.K.W., Mann S. Magnetic hysteresis and superantiferromagnetism in ferritin nanoparticles // *JMMM* 241, 430 (2002). HiAF decrease
49. Silva N.J.O., Amaral V.S., and Carlos L.D. Relevance of magnetic moment distribution and scaling law methods to study the magnetic behavior of antiferromagnetic nanoparticles: Application to ferritin // *Phys. Rev. B* 71, 184408 (2005).
50. Harris J.G.E., Grimaldi J.E., Awschalom D.D., Chilero A., and Loss D. Excess spin and the dynamics of antiferromagnetic ferritin // *Phys. Rev. B* 60, 3513 (1999).
51. Mørup S., Madsen D.E., Fradsen C., Bahl C.R.H., and Hansen M.F. Experimental and theoretical studies of nanoparticles of antiferromagnetic materials // *J. Phys.: Condens. Matter* 19, 213202 (2007).
52. Tronc E., Chaneac C., and Jolivet J.P., Structural and magnetic characterization of ϵ -Fe₂O₃ // *J. Sol. Stat. Chem.* – 1998 – Vol. 139. – P. 93 – 104
53. Jin J., Ohkoshi S., Hashimoto K. Giant coercive field of nanometer-sized iron oxide // *Adv. Mater.* 16, 48 (2004).

54. Sakurai S., Namai A., Hashimoto K., Ohkoshi S. First Observation of Phase Transformation of All Four Fe₂O₃ Phases // JACS – 2009 – Vol. 131. – P. 18299 – 18303
55. Ohkoshi S., Sakurai S., Jin J. and Hashimoto K. The addition effects of alkaline earth ions in the chemical synthesis of ϵ -Fe₂O₃ nanocrystals that exhibit a huge coercive field // J. Appl. Phys. 97, 10K312 (2005).
56. Zboril R., Mashlan M., Petridis D. Iron(III) Oxides from Thermal Processes—Synthesis, Structural and Magnetic Properties, Mossbauer Spectroscopy Characterization, and Applications // Chem. Mater. 2002, 14, 969 –982
57. Gich M., Gazquez J., Roig A. et al. Epitaxial stabilization of ϵ -Fe₂O₃ (001) thin films on SrTiO₃ (111) // Applied Physics Letters 96, 112508 (2010)
58. Sakurai S., Tomita K., Hashimoto K., Yashiro H., Ohkoshi S. Preparation of the Nanowire Form of ϵ -Fe₂O₃ Single Crystal and a Study of the Formation Process // J. Phys. Chem. C – 2008 – 112 – P. 20212–20216
59. Sakurai S., Shimoyama J., Hashimoto K., Ohkoshi S. Large coercive field in magnetic-field oriented ϵ -Fe₂O₃ nanorods // Chemical Physics Letters – 2008 – Vol. 458 – P. 333–336
60. Бухтиярова Г.А., Мартъянов О.Н., Якушкин С.С., Шуваева М.А., Баяков О.А. Состояние железа в наночастицах, полученных методом пропитки силикагеля и оксида алюминия раствором FeSO₄ // Физика твердого тела, 2010, том 52, вып.4
61. Bukhtiyarova G.A., Shuvaeva M.A., Bayukov O.A., Yakushkin S.S., Martyanov O.N., Facile synthesis of nanosized ϵ -Fe₂O₃ particles on the silica support // J Nanopart Res – 2011 – 13:5527–5534
62. Tseng Y., Souza-Neto N. M., Haskel D., et al. Nonzero orbital moment in high coercivity ϵ -Fe₂O₃ and low-temperature collapse of the magnetocrystalline anisotropy // Physical Review B – 2009 – Vol. 79. – 094404
63. Kurmoo M., Rehspringer J., Hutlova A., et al. Formation of Nanoparticles of ϵ -Fe₂O₃ from Yttrium Iron Garnet in a Silica Matrix: An Unusually Hard Magnet with a Morin-Like Transition below 150 K // Chem. Mater. – 2005 – Vol. 17. No. 5. – P. 1106 – 1114

64. J. Tucek, R. Zboril, A. Namai and S. Ohkoshi. ϵ -Fe₂O₃: An advanced nanomaterial exhibiting giant coercive field, millimeter-wave ferromagnetic resonance and magnetoelectric coupling // Chem. Mater. 22,6483–6505 (2010).
65. Rehspringer J.L., Vilminot S., Niznansky D., Zaveta K., Estournes C., Kurmoo M., A temperature and magnetic field dependence Mossbauer study of ϵ -Fe₂O₃ // Hyperfine Interact. – 2005 – Vol. 166. – P. 475 – 481
66. Gich M., Frontera C., Roig A., et al. Magnetoelectric coupling in ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles // IOP Nanotechnology – 2006 – 17 – P. 687–691
67. Балаев А.Д., Бояршинов Ю.В., Карпенко М.М., Хрусталеv Б.П., Автоматизированный магнетометр со сверхпроводящим соленоидом // ПТЭ – 1985. – Т. 3 – С. 167-168 (полный текст: ВИНТИ, N69-85, деп., 32с).
68. Капица П.Л. Научные труды. Сильные магнитные поля / Капица П.Л. – Москва: Наука, 1988.
69. Freudenberger J., Lyubimova J., Gaganov A. et al. Non-destructive pulsed field CuAg-solenoids // Materials Science and Engineering A. – 2010. – Vol. 527. – P. 2004–2013.
70. Ke Han, Toplosky V.J., Walsh R. et al. Properties of High Strength Cu–Nb Conductor for Pulsed Magnet Applications // IEEE Transactions on applied superconductivity. – 2002. – Vol. 12. No. 1. – P. 1176–1180.
71. Lecouturier F., Billette J., Béard J., Debray F., Ferreira N. et al. Copper/Stainless Steel Polyhelix Magnets // IEEE Transactions on applied superconductivity. – 2012. – Vol. 22. No. 3.
72. Gersdorf R., Muller F. A., and Roeland L. W. Design of High Field Magnet Coils for Long Pulses // Review of Scientific Instruments. – 1965. – Vol. 36. – P. 1100–1109
73. Bitter F. The Design of Powerful Electromagnets Part IV. The New Magnet Laboratory at M. I. T. // Review of Scientific Instruments. – 1939. – Vol. 10. – P. 373–381
74. Дате М. Последние успехи в мегнетизме сильных полей // УФН. – 1994. – Т. 164. № 12. – С. 1288–1298

75. Date M. A new method of high magnetic field generation and its applications // IEEE Transactions on Magnetics. – 1976. – Vol. MAG-12. – P. 1024–1029
76. Peng T., Gu C.L., Rosseel K., Vanacken J. and Herlach F. Advanced numerical simulation of pulsed magnets with a finite element method // Measurements Science And Technology. – 2005. – Vol. 16. – P. 562–568
77. Grossinger R. Pulsed fields: generation, magnetometry and application // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1982. – Vol. 15 – P. 1545–1604
78. Balaev D.A., Poperechny I.S., Krasikov A.A., Shaikhutdinov K.A., Dubrovskiy A.A. et al. Dynamic magnetization of ϵ -Fe₂O₃ in pulse field: Evidence of surface effect // J. Appl. Phys. 117, 063908 (2015)
79. Yakushkin S.S., Dubrovskiy A.A., Balaev D.A., Shaykhutdinov K.A., Bukhtiyarova G.A. and Martyanov O.N. Magnetic properties of few nanometers ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles supported on the silica // J. Appl. Phys. 111, 044312 (2012).
80. Balaev D.A., Dubrovskiy A.A., Shaykhutdinov K.A., Bayukov O.A., Yakushkin S.S., Bukhtiyarova G.A. and Martyanov O.N. Surface effects and magnetic ordering in few-nanometer-sized ϵ -Fe₂O₃ particles // J. Appl. Phys. 114, 163911 (2013).
81. Popovici M., Gich M., Niznansky D. et al. Optimized synthesis of the elusive ϵ -Fe₂O₃ phase via sol-gel chemistry // Chem. Mater. 16, 5542–5548 (2004).
82. Sakurai S., Jin J., Hashimoto K. and Ohkoshi S. Reorientation phenomenon in a magnetic phase of ϵ -Fe₂O₃ nanocrystal // J. Phys. Soc. Japan 74, 1946–1949 (2005).
83. Gich M., Roig A., Frontera C. et al. Large coercivity and low temperature magnetic reorientation in ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles // J. Appl. Phys. 98, 044307 (2005).
84. Tronc E., Chaneac C., Jolivet J.P. and Greneche J.M. Spin collinearity and thermal disorder in ϵ -Fe₂O₃ // J. Appl. Phys. 98, 053901 (2005).
85. Sakurai S., Kuroki S., Tokoro H., Hashimoto K., and Ohkoshi S. Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Properties of ϵ -In_xFe_{2-x}O₃ Nanorod-Shaped Magnets // Adv. Funct. Mater – 2007 – 17 – P. 2278–2282
86. Namai A., Sakurai S., Nakajima M., Suemoto T. et al. Synthesis of an electromagnetic wave absorber for high-speed wireless communication // J. Am. Chem. Soc. 131, 1170–1173 (2009).

87. Machala L., Tucek J. and Zboril R. Polymorphous transformations of nanometric iron(III) oxide: A review // *Chem. Mater.* 23, 3255–3272 (2011).
88. Yamada K., Tokoro H., Yoshikiyo M., Yoninaga T., Namai A. and Ohkoshi S. The phase transition of $\varepsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ nanomagnets with a large thermal hysteresis loop // *J. Appl. Phys.* 111, 07B506 (2012).
89. Poperechny I.S., Raikher Yu.L. and Stepanov V.I. Dynamic magnetic hysteresis in single-domain particles with uniaxial anisotropy // *Phys. Rev. B* 82, 174423 (2010).
90. Poperechny I.S. and Raikher Yu.L. Dynamic hysteresis of a uniaxial superparamagnet: Semi-adiabatic approximation // *Physica B* 435, 58–61 (2014).
91. Chen C., Kitakami O. and Shimada Y. Particle size effects and surface anisotropy in Fe-based granular films // *J. Appl. Phys.* 84, 2184–2188 (1998).
92. Shilov V.P., Bacri J.C., Gazeau F. et al. Ferromagnetic resonance in ferrite nanoparticles with uniaxial surface anisotropy // *J. Appl. Phys.* 85, 6642–6647 (1999).
93. Aharoni A. Nucleation in a ferromagnetic sphere with surface anisotropy // *J. Appl. Phys.* 64, 6434 (1988).
94. Brown W.F. Thermal fluctuations of a single-domain particle // *Phys. Rev.* 130, 1677–1686 (1963).
95. Namai A., Yoshikiyo M., Yamada K. et al. Hard magnetic ferrite with a gigantic coercivity and high frequency millimetre wave rotation // *Nat. Commun.* 3, 1035 (2012).
96. Jamet M., Wernsdorfer W., Thirion C. et al. Magnetic anisotropy in single clusters // *Phys. Rev. B* 69, 024401 (2004).
97. Perez N., Guardia P., Roca A.G. et al. Surface anisotropy broadening of the energy barrier distribution in magnetic nanoparticles // *Nanotechnology* 19, 475704 (2008).
98. Балаев Д.А., Дубровский А.А., Красиков А.А. et al. Механизм формирования нескомпенсированного магнитного момента в наночастицах ферригидрита бактериального происхождения // *Письма в ЖЭТФ* 98 (3), 135 (2013).
99. Балаев Д.А., Красиков А.А., Дубровский А.А., Семенов С.В., Баюков О.А., Столяр С.В., Исхаков Р.С., Ладыгина В.П., Ищенко Л.А. Магнитные свойства и

- механизм формирования нескомпенсированного магнитного момента антиферромагнитных наночастиц ферригидрита бактериального происхождения // ЖЭТФ 119, (3), 479 (2014).
100. Балаев Д.А., Красиков А.А., Дубровский А.А., Баюков О.А., Столяр С.В., Исхаков Р.С., Ладыгина В.П., Ярославцев Р.Н. Влияние низкотемпературной термообработки на магнитные свойства наночастиц ферригидрита биогенного происхождения // Письма в ЖТФ, 2015, том 41, вып. 14
 101. Балаев Д.А., Красиков А.А., Дубровский А.А., Семенов С.В., Попков С.И., Столяр С.В., Исхаков Р.С., Ладыгина В.П., Ярославцев Р.Н. Особенности магнитных свойств наночастиц ферригидрита бактериального происхождения: смещение петли гистерезиса // Физика твердого тела, 2016, том 58, вып. 2
 102. Balaev D.A., Krasikov A.A., Dubrovskiy A.A., Popkov S.I., Stolyar S.V., Bayukov O.A., Iskhakov R.S., Ladygina V.P., Yaroslavtsev R.N.. Magnetic properties of heat treated bacterial ferrihydrite nanoparticles // Journal of Magnetism and Magnetic Materials 410 (2016) 171 – 180
 103. Столяр С.В., Баюков О.А., Ладыгина В.П., Исхаков Р.С., Ищенко Л.А., Яковчук В.Ю., Добрецов К.Г., Поздняков А.И., Пиксина О.Е., Мессбауэровское исследование температурных превращений в бактериальном ферригидрите // ФТТ 53 (вып.1), 97 (2011).
 104. Mössbauer Mineral Handbook, edited by J.G. Stevens, Mössbauer Effect Data Center, 2002.
 105. Stolyar S.V., Bayukov O.A., Gurevich Yu.L., Ladygina V.P., Iskhakov R.S., Pustoshilov P.P. Mössbauer study of bacterial ferrihydrite // Inorganic Materials, 43(6), 638 (2007).
 106. Zysler R.D., Vasquez Mansilla M., and Fiorani D. Surface effects in α -Fe₂O₃ nanoparticles // Eur. Phys. J. B 41, 171 (2004).
 107. Hocheplied J.F. and Pileni M.P. Magnetic properties of mixed cobalt–zinc ferrite nanoparticles J. Appl. Phys. 87 (5) 2472 (2000).
 108. Goya G.F., Berquo T.S., Fonseca F.C., Morales M.P. Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles // J. Appl. Phys. 94 (5), 3520 (2003).

109. Chen J.P., Sorensen C.M., Klabunde K.J., Hadjipanayis G.C., Devlin E., Kostikas A. Size-dependent magnetic properties of MnFe_2O_4 fine particles synthesized by coprecipitation // *Phys. Rev. B* 54 (13), 9288 (1996).
110. Martínez-Boubeta C., Simeonidis K., Angelakeris M., Pazos-Pérez N. and Giersig M., Delimitis A. and Nalbandian L. Alexandrakis V. and Niarchos D. Critical radius for exchange bias in naturally oxidized Fe nanoparticles // *Phys. Rev. B* 74, 054430 (2006).
111. Райхер Ю.Л., Степанов В.И. Магнитная релаксация в суспензии наночастиц антиферромагнетика // *ЖЭТФ* 134 (3), 514 (2008).
112. Райхер Ю.Л., Степанов В.И., Столяр С.В., Ладыгина В.П., Балаев Д.А., Ищенко Л.А., Балашою М. Магнитные свойства биоминеральных наночастиц, продуцируемых бактериями *Klebsiella oxytoca* // *ФТТ* 52, 277 (2010).
113. Дровосеков А.Б., Крейнс Н.М., Холин Д.И., Королев А.В., Миляев М.А., Ромашев Л.Н., Устинов В.В. Спин-стекольное состояние многослойных структур Fe/Cr со сверхтонкими слоями железа // *Письма ЖЭТФ* 88 (вып. 2), 126 (2008).
114. Lima E., Vargas J.M., Rechenberg H.R., and Zysler R.D. Interparticle Interactions Effects on the Magnetic Order in Surface of Fe_3O_4 Nanoparticles / *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8, 5913 (2008).
115. Zysler R.D., Winkler E., Vasquez M., Mansilla M.V., Fiorani D. Surface effect in the magnetic order of antiferromagnetic nanoparticles // *Physica B* 384, 277 (2006).
116. Fiorani D., Del Bianco L., Testa A.M., and Trohidou K.N. Exchange bias in disordered granular systems // *J. Phys.: Condens. Matter* 19, 225007 (2007).
117. Silva N.J.O., Amaral V.S., Urtizberea A. et al. Shifted loops and coercivity from field-imprinted high-energy barriers in ferritin and ferrihydrite nanoparticles // *Phys. Rev. B* 84, 104427 (2011).
118. El-Hilo M. Nano-particle magnetism with a dispersion of particle sizes // *Journ. Appl. Phys.* 112, 103915 (2012).

119. Tobia D., Winkler E., Zysler R.D., Granada M., Troiani H.E., and Fiorani D. Exchange bias of Co nanoparticles embedded in Cr_2O_3 and Al_2O_3 matrices // *Journ. Appl. Phys.* 106, 103920 (2009).
120. Berquó T.S., Erbs J.J., Lindquist A., Penn R.L., and Banerjee S.K. Effects of magnetic interactions in antiferromagnetic ferrihydrite particles // *J. Phys.: Condens. Matter* 21, 176005 (2009).
121. Madsen D.E., Mørup S., Hansen M.F. On the interpretation of magnetization data for antiferromagnetic nanoparticles // *J. Magn. Magn. Mater.* 305, 95–99 (2006).
122. Duarte E.L., Itri R., Lima E. et al. Large magnetic anisotropy in Ferrihydrite nanoparticles synthesized from reverse micelles // *Nanotechnology* 17, 5549 (2006).
123. Luis F., del Barco E., Hernández J.M. et al. Resonant spin tunneling in small antiferromagnetic particles // *Phys. Rev. B* 59, 11837 (1999).