На правах рукописи

Anekpor

Красиков Александр Александрович

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА (ε-Fe₂O₃ И НАНО-ФЕРРИГИДРИТ)

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидатафизико-математических наук

КРАСНОЯРСК - 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН) Обособленном подразделении «Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук» (ИФ СО РАН) и Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Сибирский федеральный университет» (СФУ)

Научный руководитель:

Балаев Дмитрий Александрович, доктор физико-математических наук, доцент.

Официальные оппоненты:

Ичкитидзе Леван Павлович, к.ф.–м.н., доцент, Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», г. Москва, старший научный сотрудник.

Гаврилюк Алексей Александрович, д.ф.–м.н., доцент, ФГБОУ ВО Иркутский государственный университет (ИГУ), г. Иркутск, профессор.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук»

Защита состоится «____»____2017 г. в _____часов на заседании диссертационного совета Д 003.075.01 Федерального государственного бюджетного научного учреждения ФИЦ КНЦ СО РАН, ИФ СО РАН, по адресу: 660036 г. Красноярск Академгородок, 50, строение № 38.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФ СО РАН и на сайте <u>http://ksc.krasn.ru</u>

Автореферат разослан "_____2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета доктор физ.-мат.наук

Ap-Втюрин А.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 проявляющих «объёмном» виде антиферромагнитное материалов, В 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 формирования магнитных свойств. основ 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 є-Fe₂O₃и нано-ферригидрит, получаемый в результате бактериальной деятельности. Среди полиморфных модификаций трёхвалентного ε-Fe₂O₃ является материалов оксида железа, ОДНИМ ИЗ малоизученных (фактически, исследования начались с начала XXI века). Привлекательным для практических применений ε -Fe₂O₃ фактом являются наличие большой коэрцитивной силы – 20 kOe при комнатной температуре и поглощение радиоволн в терагерцовом диапазоне. И здесь важным является вопрос о динамического перемагничивания наночастиц ε-Fe₂O₃, который характере исследовался в данной диссертационной работе. Что касается нано-ферригидрита (номинальная химическая формула Fe₂O₃·nH₂O), то известно, что в нём реализуется антиферромагнитный тип упорядочения, а механизм формирования нескомпенсированного магнитного момента, a 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 ε-Fe₂O₃.

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 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.

Научная новизна

1. С помощью отработанной методики измерения кривых намагничивания в сильных (до 40Т) импульсных магнитных полях впервые измерен динамический магнитный гистерезис на наночастицах є-Fe₂O₃. 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 свойства наночастиц ферригидрита бактериального происхождения низкотемпературной термообработке при 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.

Продемонстрировано существенное влияние скорости перемагничивания на эффективную коэрцитивную силу наночастиц ε-Fe₂O₃, 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 обеспечивается использованием апробированных методик измерений, применением высокочувствительной регистрационной аппаратуры (приборов), а также использованием общепринятых подходов к объяснению полученных результатов.

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 є-Fe₂O₃ импульсных магнитных полях, проводилась обработка В 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 є-Fe₂O₃ средним размером 9 nm исследованы с помощью отработанной методики измерения намагничивания в импульсных магнитных полях до 20 T при температурах 300 K

и 77.4 К. 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 є-Fe₂O₃ 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 и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Объем работы составляет 124 страниц, включая 38 рисунков, 2 таблицы и список литературы из 123 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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 ε-Fe₂O₃.

Во второй главе описаны экспериментальные установки, при помощи которых были выполнены представленные в работе измерения: вибрационный

магнитометр со сверхпроводящим магнитом [1], импульсная установка лаборатории СМП ИФ СО РАН с импульсным магнитометром.

Значительное внимание уделено истории развития импульсных магнитов, поскольку основным фактором, лимитирующим характеристики установок генерирующих сильные импульсные магнитные поля, является способность импульсных магнитов выдерживать обусловленные электродинамическими силами механические напряжения, достигающие единиц GPa (сотен katm). Эволюция импульсных магнитов качественно рассмотрена начиная со времен пионерских работ П.Л. Капицы, которые привели к обнаруженному эмпирически "пределу Капицы" ≈ 50 Т – максимальной индукции поля которую были способны выдержать самые прочные материалы известные в те времена, вплоть до современного состояния дел в области инженерии импульсных магнитов – наработкам, позволившим, благодаря современным материалам, оптимизации конструкции и при помощи подробных расчетов механических напряжений, достичь величин ~ 100 Т, получаемых без разрушения импульсного магнита.

Схема импульсной установки представлена на рис. 1. Батарея конденсаторов 1 состоит из четырех блоков, которые могут быть

подключены параллельно, комбинированно или последовательно, что позволяет

менять продолжительность импульса магнитногополя, индуцируемого импульсным магнитом 2. Магнит охлаждается жидким азотом, заливаемым в теплоизолированную емкость 3.

Импульс магнитного поля инициируется открытием тиристора





4 управляющим сигналом с Генератора импульсов Г5-63. Стабилизация температуры образца обеспечивается криостатом 5, оснащенным встроенной печкой, питаемой источником Agilent E3648A, управляемым автоматической программой с ЭВМ. Температура измеряется при помощи мультиметра

Kithley 2000 и термопары Au-Cu, встроенной в измерительную вставку 6 максимально близко к образцу 7. Сигнал, поступающий с измерительной вставки во время эксперимента, записывается цифровым запоминающим осциллографом Yokogawa DL850V. Диоды 8 служат для формирования обратной полуволны, что позволяет производить измерения петель гистерезиса.

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.

Схема индукционного датчика импульсного магнитометра представлена на рис. 2а. Цифрой 1 обозначена измерительная катушка, 2 – компенсационная, катушки соединены последовательно, их параметры подобраны таким образом, чтобы индуцируемый в них сигнал без образца был равен нулю. Сигнал вспомогательной компенсационной катушки 3 подается на вход 2 компенсационной схемы (рис. 2b), на вход 1 подается сигнал с выводов основных катушек 4. Компенсационная схема используется для настройки импульсного магнитометра перед измерениями.



Рис. 2. Схема индукционного датчика импульсного магнитометра (а) и компенсационная схема (b).

Сигнал, получаемый на выходе компенсационной схемы, усиливается, интегрируется и подается на цифровой запоминающий осциллограф.

Третья глава посвящена исследованию динамического магнитного гистерезиса наночастицє-Fe₂O₃. Образец є-Fe₂O₃ синтезирован в Институте Катализа им. Борескова СО РАН методом пропитки матрицы пористого силикагеля по влагоёмкости растворами солей сульфата Fe(II) с последующей

сушкой при 110°С и прокалкой при температуре 900°C в 4-x часов. Гистограмма течение распределения размерам частиц по ДЛЯ исследованного образца, полученная по микрофотографиям просвечивающей электронной микроскопии приведена на рис 3. Распределение хорошо описывается логнормальной функцией с параметрами: $d_0=7.3$ nm и s=0.7. Рассчитанный средний размер составляет ≈ 8.6 nm.



Рис. 3. Гистограмма распределения частиц є-Fe₂O₃ по размерам.

Петли гистерезиса измерялись в Fe₂O₃ по размерам. квазистатических магнитных полях на установке PPMS-9 при температурах 77.4 и 300 K, с двумя разными скоростями: 200 и 20 Oe/s при каждой температуре. Из фрагментов полученных петель, представленных на рис. 4, видно, что скорость изменения магнитного поля влияет на значение коэрцитивной силы.

Поскольку максимальная скорость изменения магнитного поля при использовании сверхпроводящего магнита ограничена, а также для измерения общей петли гистерезиса є-Fe₂O₃ необходимо поле напряженностью не менее 50 kOe, то коэрцитивная сила при больших скоростях изменения магнитного поля может быть измерена только в импульсных магнитных полях. Измерения петель динамического магнитного гистерезиса ε-Fe₂O₃. при помощи вышеописанного импульсного магнитометра производились при трех различных продолжительностях (4, 8 и 16 ms) и различных амплитудах (до 200 kOe) импульса. Типичные зависимости напряженности импульсного магнитного поля от времени показаны на рис.5. Скорость изменения магнитного поля определялась как тангенс угла наклона касательной (наглядно показано на рис. 5) в точке изменения знака поля.







 Рис.
 5.
 Временная
 зависимость

 напряженности
 импульсного

 магнитного поля.

Типичные петли динамического магнитного гистерезиса ε -Fe₂O₃, полученные по результатам измерений в импульсных магнитных полях, представлены на рис.6. в сравнении с петлями гистерезиса, измеренными в квазистатических магнитных полях (при скорости изменения магнитного поля 200 и 20 Oe/s). Существенное увеличение коэрцитивной силы при увеличении скорости изменения магнитного поля видно из рис.6.





По множеству петель, аналогичных представленным на рис.6, были отстроены зависимости коэрцитивной силы от скорости изменения поля, представленные точками на рис.7. Линиями показаны теоретические зависимости, полученные коллективом теоретиков под руководством проф. Ю.Л. Райхера (ИМСС УрО РАН, г. Пермь) при помощи разработанной ими теории перемагничивания невзаимодействующих однодоменных частиц в полуадиабатическом приближении[2].



Рис. 7. зависимости коэрцитивной силы ε-Fe₂O₃ от скорости изменения поля.

Пунктирной линией (для данных при 300 К) показан лучший результат моделирования, полученный без учета поверхностной анизотропии, сплошные линии получены с учетом поверхностной анизотропии в приближении Аарони ($K_{eff}=K_V+6K_{s}/d$) (1) [3]. Константы объёмной K_V и поверхностной K_S магнитной анизотропии, соответствующие модельным кривым, составили: $K_V = 4.5 \cdot 10^6$ erg/cm³, $K_S = 0.1$ erg/cm² при T = 300 K и $K_V = 5 \cdot 10^2$ erg/cm³, $K_S = 0.27$ erg/cm² при T = 77.4 K. Величины K_V (при указанных температурах) согласуются с данными, полученными другими авторами [4].

Четвертая глава посвящена исследованию магнитных свойств наночастиц ферригидрита бактериального происхождения. Частицы являются побочным продуктом жизнедеятельности бактерий *Klebsiellaoxitoca*, технология их получения разработана в КНЦ СО РАН.

В работе исследовались как исходные образцы, так и подвергнутые низкотемпературной термообработке (отожженные). Было исследовано две партии образцов. На рис.8. представлены температурные зависимости магнитного момента измеренные в режимах FC (после охлаждения в поле) и ZFC (без поля) образцов первой партии: исходного (as prepared) и отожженного (annealed) в течении 3х часов при температуре 160°C. Зависимости M(T)_{ZFC}

демонстрируют четкий максимум, соответствующий температуре блокировки, уменьшающейся при увеличении магнитного поля (вставка рис.8), т.е., образцы демонстрируют суперпарамагнитное поведение.

При исследовании магнитных свойств первой партии образцов обнаружен эффект увеличения температуры блокировки под воздействием термообработки.

Представленные на рис. 9. точками кривые намагничивания образцов, измеренные при различных температурах выше температуры блокировки, описывались выражением (1),



Рис. 8. Температурные зависимости магнитного момента образцов ферригидрита первой партии

учитывающим антиферромагнитный вклад и суперпарамагнитный вклад с учетом функции распределения по магнитным моментам частиц.





$$M(H) = N_P \int_{\mu_{min}}^{\mu_{max}} L(\mu_P, H) f(\mu_P) \mu_P d\mu_P + \chi_{AF} \times H$$
(1)

В выражении (1) N_P – количество частиц в единице массы образца, $L(\mu_P, H) = coth(\mu_P \times H/kT) - 1/(\mu_P \times H/kT)$ – функция Ланжевена, $f(\mu_P)$ – функция распределения по магнитным моментам μ_P , аппроксимированная логнормальным распределением: $f(\mu_P) = e^{-[ln(\mu_P/n)]^2/2s^2}/\mu_P s\sqrt{2\pi}$. В качестве зависимых от температуры параметров подгоночных использовались только антиферромагнитная восприимчивость χ_{AF} и параметр функции распределения n, $\langle \mu_P \rangle = n \cdot exp(s^2),$ s^2 определяющий где дисперсия логнормального распределения.

Модельные кривые представлены на рис. 9. сплошными линиями. Температурные зависимости χ_{AF} , а также среднего магнитного момента (<µ_P>) частиц, полученного по функции $\langle \mu_P \rangle = n \cdot exp(s^2),$ распределения как представлены на рис.10. Данные <µ_P>(T) соответствуют хорошо зависимости $\langle \mu_P \rangle \sim (1 - T^{\alpha})$ (значения α указаны на рис.10), экстраполяция которой в область низких температур дает значения $<\mu_{P}>(T=0),$ равные $235 \pm 5\mu_{\rm B}$ И



Рис. 10. Температурные зависимости подгоночных параметров.

 $330 \pm 10 \mu_B$ для исходного и отожженного образцов соответственно. Для исходного образца величина $<\mu_P>(T=0)$ при значении магнитного момента атома ${\rm Fe}^{3+}$ $J \approx 5\mu_{
m B}$ соответствует количеству нескомпенсированных атомов железа $N_{
m unc}$ около 45-50. С другой стороны, по данным малоуглового рентгеновского рассеяния [5] для этого образца среднее количество атомов в частице N_{Fe} составляет ~ 2000–4000 (при среднем расстоянии между ионами $\text{Fe}^{3+} d_{\text{Fe-Fe}} \approx 3 \text{ Å B}$ структуре ферригидрита). Следовательно, полученные величины $<\mu_P>(T=0) = 235 \pm 5\mu_B$ и $N_{Fe} \sim 45-50$ хорошо согласуются с гипотезой Нееля о происхождении нескомпенсированного магнитного момента антиферромагнитных частиц [6] за счет случайных нарушений магнитного порядка во всем объеме частицы ($N_{\rm unc} \sim N_{\rm Fe}^{1/2}$). Отжиг исходного образца привел к увеличению значения $\langle \mu_P \rangle$ (T =0), что логично объясняется увеличением размера частиц ввиду их частичной агломерации и согласуется с ростом температуры блокировки (рис.8). Этот факт стимулировал провести подробное исследование

влияния термообработки на температуры блокировки, <µ_P> и размер частиц при длительном отжиге, что было реализовано для образцов **второй партии**.

Вторая партия включала 5 образцов обозначенных в соответствии со временем отжига: 0h (исходный), 3h, 8h, 24h и 240h (отожженные). По результатам расшифровки мёссбауэровских спектров на исходном и отожжённых образцах, можно заключить, что при использованном режиме отжига в бактериальном ферригидрите не происходит образования других фаз оксида железа.

На рис.11 представлены микрофотографии образцов 0h и 24h, полученные при помощи просвечивающей электронной микроскопии (TEM) на установке 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. По нескольким снимкам определены средние размеры частиц образцов 0h и 24h (см. таблицу 1).



Рис. 11. Микрофотографии ТЕМ образцов 0h и 24h

Температурные зависимости магнитного момента образцов второй партии, измеренные в режимах FC и ZFC, представлены на рис. 12а. Температура блокировки образцов увеличивается по мере отжига, что согласуется с результатами, полученными для первой партии образцов, и указывает на увеличение размеров частиц под воздействием термообработки.

На рис.12b представлены распределения частиц по температурам блокировки, оцененные при помощи выражения $f(T_B) \sim \frac{d}{dT} (M_{ZFC} - M_{FC})$ [7].



Рис. 12. Температурные зависимости магнитного момента образцов первой партии (а) и оцененные по ним распределения частиц по температурам

блокировки (b).

Изотермы намагничивания при температурах выше температуры блокировки, как и в случае с образцами первой партии, были измерены на всех образцах (для образцов 0h и 240h представлены на рис. 13) и успешно описаны в рамках того же подхода, см. выражение (1).



Рис 13. Изотермы намагничивания выше температуры блокировки. Полученные при анализе данных параметры образцов приведены в таблице 1. Средний размер частиц $\langle D \rangle$ получен на основании гипотезы Нееля ($N_{\rm unc} \sim N_{\rm Fe}^{1/2}$) и из очевидного соотношения $D \sim d_{\rm Fe-Fe} \cdot N_{\rm Fe}^{1/3}$ по выражению

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

Для определения $\langle D \rangle$ брались значения $\langle \mu_P \rangle (T=0)$ и s^2 , полученные из результатов обработки зависимостей M(H).

Температурные зависимости <µ_P>, приведенные на рис. 14, свидетельствуют о монотонном увеличении магнитного момента частиц по мере отжига.

Таблица 1. Параметры исследованных образцов, определенные по экспериментальным зависимостям M(T) (T_{max} - рис. 12a, $\langle T_B \rangle$ –рис. 12b) и подгонкам зависимостей M(H) выражением (1) (s^2 – дисперсия лог-нормального распределения, N_P – количество частиц в грамме порошка. Значения $\langle \mu_P \rangle (T=0)$ получены путем экстраполяции данных, представленных на рис.14. Средний размер частиц $\langle D \rangle$ –оценен при помощи выражения (2), значения в скобках – по данным ТЕМ (рис.11).

	T_{max} , K	$< T_B >, K$	s^2	$N_P(\times 10^{18})$	$<\mu_{P}>(T=0), \mu_{B}$	< <i>D</i> >, nm
0 h	26	12	0.2	2.5	162	3.1 (2.7)
3 h	48	20	0.3	1.6	230	3.8
8 h	72	35	0.36	1.8	251	4.1
24 h	78	39	0.49	2.2	302	4.5 (4)
240 h	85	40	0.64	2.1	315	4.6

На рис.15 представлены средние температуры блокировки $< T_B >$ в зависимости от среднего объема частиц, оцененного выражения: при помощи $\langle V \rangle = (d_{Fe-Fe})^3 \int_0^\infty f(\mu_P) (\mu_P/5)^2 d\mu_P$, аналогичного выражению (2). Видно, что полученная зависимость T_B(<V>) не является линейной функцией (прямая пунктирная линия), которая соответствует классическому выражению Нееля – Брауна, полученному при рассмотрении процессов суперпарамагнитной релаксации:

$$T_B \cong KV/ln(\tau/\tau_0)k_B \tag{3}$$

где $\tau_0 \sim 10^{-9} \div 10^{-13}$ s – характерное время релаксации частицы, τ – время изменения условий при измерении, V – объем частицы, K – константа анизотропии.

Качественно лучшее согласие удается получить при учете в выражении (3) поверхностной константы анизотропии (сплошная жирная линия на рис.15) в приближении Аарони (1): $K_{eff} = K_V + 6K_S/d$.



Рис. 14. Зависимости $<\mu_P>(T)$



Константы анизотропии, соответствующие приведенной модельной кривой, имеют значения: $K_V \approx 1.7 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ и $K_S \approx 0.055 \text{ erg/cm}^2$. Средняя эффективная константа анизотропии, соответствующая прямой пунктирной линии (без учета поверхностной анизотропии): $K_{eff} \approx 8 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$.

В заключении сформулированы основные выводы работы:

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 перемагничивания.

2. С помощью отработанной методики исследованы процессы динамического перемагничивания наночастиц оксида железа ε -Fe₂O₃ при температурах 300 K и 77.4 K 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. свойств При исследованиях магнитных наночастиц ферригидрита бактериального установлено, нескомпенсированный происхождения что магнитный наночастицах антиферромагнитно момент В 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.

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 – Т. 98, – 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 – Т. 146, – С. 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 ε -Fe₂O₃ in pulse field: Evidence of surface effect // Journal of Applied Physics – 2015 – V. 117, – P. 063908.

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 – Т. 41, – С. 88 – 96. 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 -2016 - V.410, -P.171 - 180.

Литература:

1. Балаев А.Д., Бояршинов Ю.В., Карпенко М.М., Хрусталев Б.П., Автоматизированный магнетометр со сверхпроводящим соленоидом // ПТЭ – 1985 – Т. 3, – С. 167–168.

2. Poperechny I.S. and Raikher Yu.L. Dynamic hysteresis of a uniaxial superparamagnet: Semi-adiabatic approximation // Physica B – 2014 – V. 435, – P. 58–61.

3. Bødker F., Mørup S. and Linderoth S. Surface effect in metallic iron nanoparticles // Phys. Rev. Lett. – 1994 – V. 72, – P. 282–285.

4. Gich M., Roig A., Frontera C., Molins E., Sort J., Popovici M., Chouteau G., Martín y Marero D.M. and Nogues J. Large coercivity and low temperature magnetic reorientation in ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles // J. Appl. Phys. – 2005 – V. 98, – P. 044307.

5. 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. – 2010 – V. 55, – P. 782–789.

6. 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 – 2007 – V. 19, – P. 213202.

7. Denardin J.C., Brandl A.L., Knobel M., et al. Thermoremanence and zero-field-cooled/field-cooled magnetization study of $Co_x(SiO_2)_{1-x}$ granular films // Physical Review B – 2002 – V.65, – P. 064422.