

# МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ НЕСКОМПЕНСИРОВАННОГО МАГНИТНОГО МОМЕНТА АНТИФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ФЕРРИГИДРИТА БАКТЕРИАЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Д. А. Балаев<sup>a,b,\*</sup>, А. А. Красиков<sup>b</sup>, А. А. Дубровский<sup>a</sup>, С. В. Семёнов<sup>a,b</sup>, О. А. Баюков<sup>a</sup>,  
С. В. Столяр<sup>a,b</sup>, Р. С. Исхаков<sup>a</sup>, В. П. Ладыгина<sup>c</sup>, Л. А. Ищенко<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Институт физики им. Л. В. Куриенского Сибирского отделения Российской академии наук  
660036, Красноярск, Россия

<sup>b</sup> Сибирский Федеральный университет  
660041, Красноярск, Россия

<sup>c</sup> Международный научный центр исследований экстремальных состояний организма Красноярского научного центра  
Сибирского отделения Российской академии наук  
660036, Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 12 февраля 2014 г.

Изучены магнитные свойства суперпарамагнитных наночастиц ферригидрита, образующихся в результате жизнедеятельности бактерий *Klebsiella oxytoca*. Исследован как исходный порошок со средним количеством атомов железа  $N_{Fe} \sim 2000\text{--}2500$  в частице, так и продукт, полученный в результате отжига порошка в воздушной атмосфере при температуре  $140^\circ\text{C}$  в течение трех часов. Обнаружена существенная модификация магнитных свойств наночастиц ферригидрита в результате проведенного отжига: суперпарамагнитная температура блокировки увеличилась от 23 К до 49.5 К, а также (по результатам обработки кривых намагничивания) возрос средний магнитный момент частицы. Частицы обладают антиферромагнитным упорядочением, а магнитный момент, приводящий к суперпарамагнетизму системы, возникает благодаря случайной декомпенсации спинов в объеме частицы. При этом механизме количество нескомпенсированных спинов пропорционально количеству магнитоактивных атомов в степени  $1/2$  и это соотношение с хорошей точностью выполняется для исследованных образцов. Обсуждаются возможные причины наблюдаемого смещения петли магнитного гистерезиса при низких температурах для условий охлаждения во внешнем поле.

DOI: 10.7868/S0044451014090144

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы с антиферромагнитным (AF) упорядочением демонстрируют магнитные свойства, существенно отличающиеся от свойств аналогичных объемных материалов [1–4]. В первую очередь, это существование нескомпенсированного магнитного момента  $\mu_{unc}$ . Неель предсказал три возможные причины возникновения  $\mu_{unc}$  в AF-частице [5]. Это

могут быть случайные нарушения AF-порядка, т. е. частичная декомпенсация спинов магнитоактивных атомов на поверхности частицы (случай 1), либо во всем объеме частицы (случай 2), и наконец, нечетное количество плоскостей с параллельными спинами (случай 3). Величина нескомпенсированного магнитного момента AF-частицы будет зависеть от количества атомов  $N$ , обладающих магнитным моментом  $J$ , следующим образом:

$$\mu_{unc} \approx JN^b, \quad (1)$$

где  $N$  — количество атомов, а показатель степени  $b$  равен  $1/3$ ,  $1/2$  и  $2/3$  соответственно для указанных случаев 1, 2, 3. Значение  $\mu_{unc}$  начинает играть

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

определяющую роль в магнитных свойствах частиц при  $N \lesssim 10^4\text{--}10^5$ . Нескомпенсированные спины выстраиваются преимущественно ферромагнитно внутри частицы, что приводит к суперпарамагнитному (SP) поведению системы АФ-частиц. Остальная часть магнитоактивных атомов, упорядоченная антиферромагнитно, проявляется на магнитных свойствах в виде линейного от внешнего поля отклика  $\chi_{AF}H$ , при этом значения антиферромагнитной восприимчивости  $\chi_{AF}$  оказываются значительно большими, чем у объемного материала. Также кардинально изменяется ход температурной зависимости  $\chi_{AF}(T)$ : если для объемного АФ-материала магнитная восприимчивость возрастает с повышением температуры до точки Нееля, то для АФ-наночастиц она — убывающая с ростом температуры функция [1, 6–12]. На сравнительно малых (примерно до 10–20 нм) частицах наблюдается характерная для SP-систем температура блокировки, ниже которой кривая намагничивания  $M(H)$  необратима, здесь же нередко наблюдается смещение петли гистерезиса  $M(H)$ , при условиях охлаждения во внешнем поле от температуры выше температуры блокировки [7, 13–21].

Помимо классических оксидных АФ-материалов (NiO [13–16], CuO [17, 18],  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [19, 20] и т. п.), сейчас активно исследуются наночастицы ферритина [7, 9–12, 22–25]. Ферритин представляет собой АФ-упорядоченную частицу ферригидрата, заключенную внутри белковой оболочки с наружным и внутренним диаметрами соответственно 12 нм и 5–8 нм. Такой биоминерал есть практически во всех живых организмах, и он выполняет функцию хранения запаса железа. Исследования магнитных свойств наночастиц ферритина [7, 9–12, 22–25] были проведены на ферритине, выделяемом из селезенки лошади (horse spleen ferritin), который представляет в настоящее время коммерческий продукт.

Аналогом ферритина является ферригидрит, получаемый при бактериальном синтезе. Номинальная формула ферригидрата обычно записывается в виде  $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Энергия, получаемая в ходе реакции окисления  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ , используется бактериями, а в результате их жизнедеятельности «строится» ферригидрит. В частности, наночастицы такого материала могут быть получены в результате культивирования бактерий *Klebsiella oxytoca*, взятых из донных отложений [26, 27]. Ранее была проведена подробная характеристика наночастиц ферригидрата различными методами [26–30]. В работе [29] были изучены магнитные свойства высушенных бактериальных осадков, на которых не регистрирова-

лась характерная для магнитных наночастиц температура блокировки. В результате дополнительной очистки был получен порошок, содержащий наночастицы ферригидрата, которые воспроизводимо демонстрировали наличие температуры блокировки (около 20 К) и нескомпенсированный магнитный момент, величина которого согласуется с выражением (1) при  $b \approx 1/2$  [31]. В данной работе основное внимание уделено изучению модификации магнитных свойств наночастиц ферригидрата, подвергнутой «мягкой» термообработке. Температура отжига выбрана достаточно низкой (140 °С), определяемой условием неизменности кристаллической структуры в ферригидрите (структурные превращения наблюдаются при отжиге при 300 °С и 700 °С, когда ферригидрит частично переходит в гематит [30]).

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ. ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ОБРАЗЦОВ

### 2.1. Получение образцов

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

Этот исходный порошок обозначен далее как образец № 1. Часть порошка подверглась выдержке в сушильном шкафу в воздушной атмосфере при температуре 140 °С в течение трех часов. При этом обнаружено, что порошок потерял около 18 % своей массы; далее он обозначен как образец № 2.

### 2.2. Мессбауэровские исследования

Поскольку рентгенограммы порошков, полученных описанным выше способом, характерны для аморфного состояния (см., например, [30]), для получения информации о возможных изменениях в окружении железа или появления других фаз оксида железа были использованы мессбауэровские спектры. Мессбауэровские исследования были проведены при комнатной температуре на спектрометре МС-1104Ем с источником  $^{57}\text{Co}(\text{Cr})$ . Наблюдается хорошее согласие с предыдущими данными [30], атомы железа в бактериальном ферригидрите могут

занимать три позиции, различающиеся значениями квадрупольных расщеплений. С точки зрения локальной структуры, изменения, произошедшие при использованном режиме отжига наночастиц ферригидрита, незначительны. Полученные значения квадрупольного расщепления и изомерного сдвига попадают в диапазон величин, наблюдающихся для различных природных гидроокисей железа [32].

Таким образом, можно заключить, что при использованном режиме отжига в бактериальном ферригидрите не происходит образования новых фаз оксида железа, либо существенного изменения кристаллохимии структуры частиц. Наблюдаемое уменьшение массы образца естественно связать с потерей межкристаллитной воды (согласно номинальной формуле ферригидрита  $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  вода составляет около 16 % массы) и с частичным «выгоранием» органической составляющей [30], в частности, органического покрытия частиц в межчастичном объеме близко расположенных наночастиц.

### 2.3. Магнитные измерения

Магнитные измерения проводились на вибрационном магнитометре [33]. Исследуемый порошок фиксировался в измерительной капсуле в парафине, а данные корректировались на диамагнитный сигнал от капсулы с парафином. Использовались режимы охлаждения без поля (ZFC, zero field cooling) и в поле (FC, field cooling). При измерении гистерезисных зависимостей в режиме FC образец охлаждался от температуры 120 К, значительно превышающей температуру блокировки.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а приведены температурные зависимости магнитного момента исследованных образцов в поле  $H = 1$  кЭ, измеренные в режимах ZFC и FC. Зависимости  $M(T)$ , полученные в режиме ZFC, демонстрируют отчетливые максимумы при температурах около 23 К (исходный образец №1) и 49.5 К (отожженный образец №2), 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

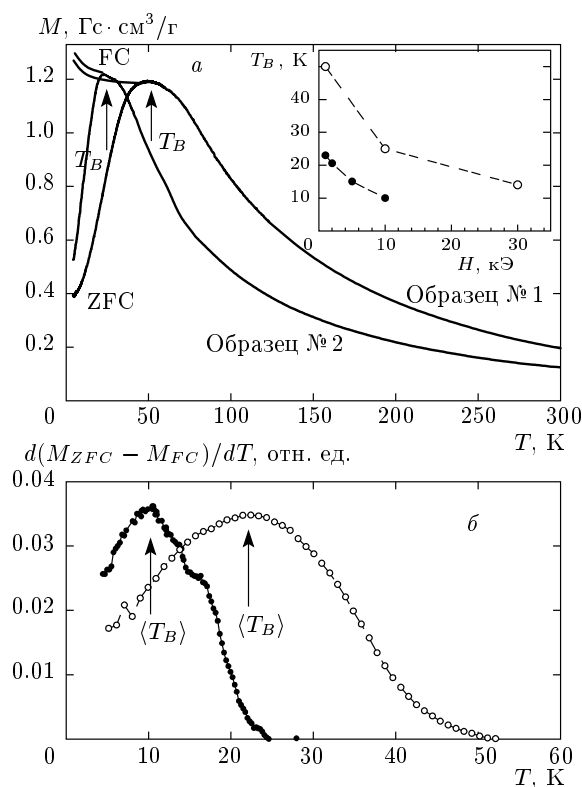


Рис. 1. а) Температурные зависимости магнитного момента в условиях ZFC и FC при  $H = 1$  кЭ для исследованных образцов. На вставке — зависимости температуры блокировки  $T_B$  от величины внешнего поля. б) Производная зависимости  $M_{ZFC} - M_{FC}$  от температуры, максимум которой определяет среднее значение температуры блокировки  $\langle T_B \rangle$ ; • — образец №1, ○ — образец №2

поля. Вставка рис. 1а иллюстрирует данное поведение, на ней приведены значения  $T_B$  (ось  $y$ ) при различных внешних полях (ось  $x$ ).

Температура блокировки, определяемая как максимум зависимости  $M_{ZFC}(T)$ , соответствует температуре «замораживания» наибольших частиц в приложенном поле. С другой стороны, температурное поведение разности магнитного момента для условий FC и ZFC ( $M_{ZFC} - M_{FC}$ ) позволяет определить значение «средней» температуры блокировки  $\langle T_B \rangle$  (см., например, [19]). На рис. 1б приведены температурные зависимости производной  $d(M_{ZFC} - M_{FC})/dT$  от температуры для исследованных образцов. Значения  $\langle T_B \rangle$  при  $H = 1$  кЭ, определяемые как максимум зависимости  $d(M_{ZFC} - M_{FC})/dT$ , составляют примерно 10.5 К и 22.4 К соответственно для исходного образца №1 и отожженного образца №2.

Можно констатировать увеличение температуры блокировки для частиц ферригидрита при использованном режиме отжига. Согласно общепризнанным представлениям, значение  $T_B$  однозначно связано с объемом частицы  $V$ :

$$T_B = KV / \ln(\tau/\tau_0)k \approx KV/25k. \quad (2)$$

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 примерно  $1/25$ , возникает из-за отношения характерных времен измерения ( $\tau \sim 10^2$  с) и релаксации частицы ( $\tau_0 \sim 10^{-9}-10^{-10}$  с).

Из результатов мессбауэровских исследований (см. разд. 2.2.), согласно которым новые фазы оксида железа не появляются, можно заключить, что в результате отжига изменились либо константа эффективной магнитной анизотропии частиц  $K$ , либо размеры частиц (либо обе эти величины). Для выяснения причины увеличения температуры блокировки в результате проведенного отжига рассмотрим кривые намагничивания исследованных образцов в диапазоне температур выше  $T_B$ .

Экспериментальные результаты приведены на рис. 2. Из общего вида кривых можно заключить, что зависимости  $M(H)$  являются суперпозицией SP-вклада, описываемого в простейшем случае функцией Ланжевена, и линейной зависимости  $M(H) = \chi_{AF}H$ . Линейная зависимость проявляется в области больших полей, когда функция Ланжевена близка к насыщению. Такое поведение наблюдалось для малых AF-частиц [13, 14, 17–19], в том числе для «аналогов» наших образцов — наночастиц ферритина [1, 6–8, 10, 11, 23, 24]. Член  $\chi_{AF}H$  описывает скос подрешеток AF-«ядра» частиц ( $\chi_{AF}$  — 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 отожженного образца № 2, также зависимости  $M(H)$  для двух образцов не масштабируются путем умножения магнитного момента на коэффициент, либо вычета функции  $M(H)$ , линейной по полю. Это указывает на то, что в образце № 2 магнитный момент частицы больше, чем в исходном образце № 1.

Для количественного анализа зависимостей  $M(H)$  воспользуемся подходом, общепринятым для систем невзаимодействующих AF-наночастиц, в котором магнитный момент образца определяется

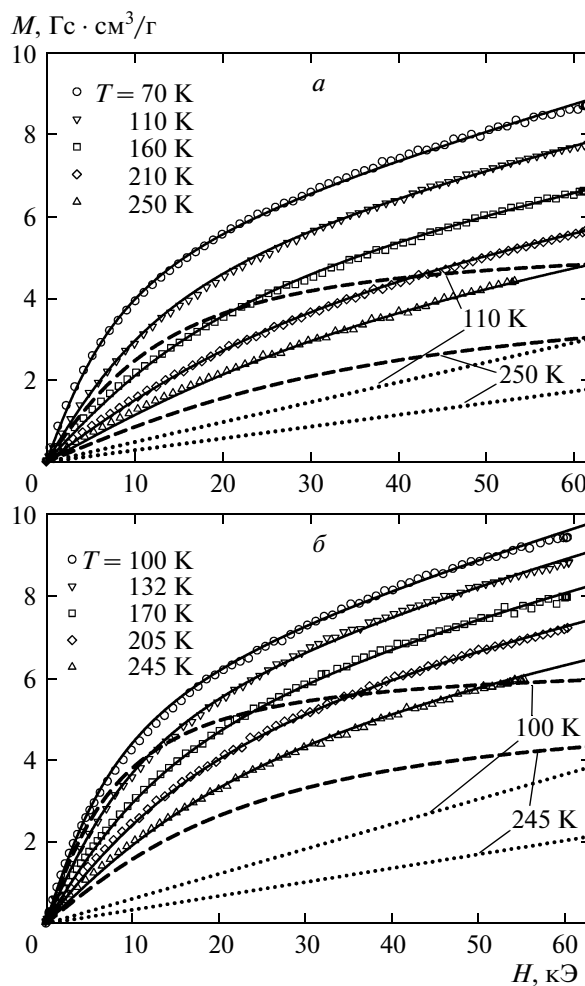


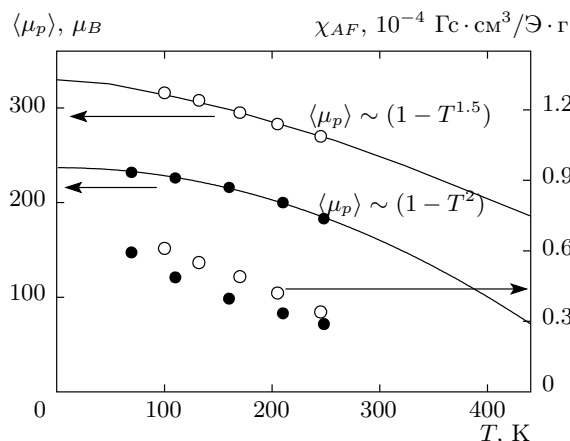
Рис. 2. Изотермы кривых намагничивания при различных температурах для исходного образца № 1 (а) и образца после отжига № 2 (б). Символы — эксперимент, сплошные кривые  $(L(H) + \chi_{AF}H)$  — результаты наилучшей подгонки по выражению (3). Штриховые кривые  $L(H)$  — «ланжевеновский вклад» (первый член выражения (3)), пунктир  $\chi_{AF}H$  — вклад AF-составляющей (второй член выражения (3)) при указанных температурах

SP-поведением отдельных частиц с учетом их распределения по размерам или распределения по магнитным моментам, а также составляющей  $\chi_{AF}H$ . В этом случае зависимости  $M(H)$  описываются следующим выражением:

$$M(H) = N_p \int_{\mu_{min}}^{\mu_{max}} L(\mu_p, H) f(\mu_p) \mu_p d\mu_p + \chi_{AF}H. \quad (3)$$

В этом выражении

$$L(\mu_p, H) = \text{cth}(\mu_p H / kT) - 1 / (\mu_p H / kT)$$



**Рис. 3.** Средний магнитный момент частицы  $\langle \mu_p \rangle$  и  $\chi_{AF}$  для образцов № 1 (●) и № 2 (○), полученные в ходе обработки экспериментальных зависимостей  $M(H)$  (рис. 2), при различных температурах. Сплошные линии — зависимость (4) при  $a = 3/2$  и  $a = 2$

— функция Ланжевена,  $f(\mu_p)$  — функция распределения магнитного момента частиц  $\mu_p$ ,  $N_p$  — количество частиц в единице массы порошка. Было использовано логнормальное распределение  $f(\mu_p) = (\mu_p s (2\pi)^{1/2})^{-1} \exp\{-[\ln(\mu_p/n)]^2 / 2s^2\}$ , где среднее значение магнитного момента частицы  $\langle \mu_p \rangle = n \exp(s^2)$ ,  $s^2$  — дисперсия величины  $\ln(\mu_p)$ . В ходе обработки данных при каждой температуре сначала оценивалось значение  $\mu_p$  без учета функции распределения, что давало согласие общего вида зависимостей  $M(H)$ , а затем по выражению (3) добивались наилучшего согласия экспериментальных и подгоночных кривых. При различных температурах варьировались значения  $\langle \mu_p \rangle$  и  $\chi_{AF}$ , в то время как дисперсия  $s^2$ , характеризующая форму распределения, и количество частиц  $N_p$  оставались постоянными<sup>1)</sup>. Отметим, что без учета функции распределения в области полей до 10 кЭ согласие экспериментальных и подгоночных кривых значительно ухудшается, хотя значения подгоночных параметров различаются не более чем на 10 %.

Сплошные кривые на рис. 2 иллюстрируют результаты наилучшей подгонки. Также на рис. 2а,б показаны вклады SP (штриховые линии) и AF (пунктирные линии) для исследованных образцов при выборочных температурах. Температурные зависимости варьируемых в ходе подгонки парамет-

ров —  $\langle \mu_p \rangle(T)$  и  $\chi_{AF}(T)$  — приведены на рис. 3. Если величины  $\chi_{AF}$  примерно одинаковы для обоих образцов, то средний магнитный момент частицы для образца № 2 значительно больше. Это свидетельствует о большем среднем размере частиц в образце № 2 и согласуется с увеличением температуры блокировки (рис. 1).

Коснемся 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:

$$\langle \mu_p \rangle(T) \sim \langle \mu_p(T = 0) \rangle (1 - T^a) \quad (4)$$

при  $a = 3/2$ , вытекающему из существования «тепловых» спиновых волн. Действительно, такая зависимость наблюдается для SP-наночастиц [34–36], 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 [37, 38]. В случае AF-упорядочения рассматривается нескомпенсированный магнитный момент частиц. Ряд авторов получили для наночастиц ферритина значение  $a = 2$  в зависимости (4) и интерпретировали этот результат в рамках теории спиновых волн в антиферромагнетиках [10, 11]. Для исследованных в данной работе наночастиц ферригидрита мы обнаружили, что зависимость  $\langle \mu_p \rangle(T)$  следует зависимости (4) при  $a = 1.9 \pm 0.1$  для образца № 1 (что находится в согласии с известными данными по ферритину [10, 11]) и  $a = 1.55 \pm 0.05$  для образца № 2. Рисунок 3, на котором приведены результаты описания данных  $\langle \mu_p \rangle(T)$  по зависимости (4), иллюстрирует сказанное выше. 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 надежно 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  $330 \pm 10 \mu_B$  соответственно для образцов № 1 и № 2. Если взять значение магнитного момента иона  $\text{Fe}^{3+}$   $J \approx 5 \mu_B$ , то получим, что количество ионов железа, спины которых нескомпенсированы ( $N_{unc}$ ), составляет около 47 и около 65 соответственно для образцов № 1 и № 2. Разумеется, эти оценочные величины  $N_{unc}$  предпо-

<sup>1)</sup> Величины  $s^2$  составили 0.2 и 0.25, а значения  $N_p \approx 2.62 \cdot 10^{18}$ ,  $2.2 \cdot 10^{18}$  соответственно для образцов № 1 и № 2.

лагают идеальную «ферромагнитную» ориентацию нескомпенсированных спинов.

Сопоставим рассчитанное значение  $N_{unc}$  с возможными вариантами формирования нескомпенсированного магнитного момента в малых АФ-частицах. В работе [28] приведены результаты исследования и анализа морфологии и структуры наночастиц, продуцируемых бактериями *Klebsiella oxytoca*, причем изучались наночастицы, соответствующие образцу № 1. Из результатов цитируемой работы можно заключить, что частицы ферригидрита в образце № 1 представляют собой вытянутые цилиндры с характерными размерами около 3 нм и 6–7 нм. Взяв за основу эти данные и среднее расстояние между ионами железа в ферригидрите 3 Å [6], получим оценку среднего количества ионов  $Fe^{3+}$  в наночастице  $N_{Fe} \sim 2000\text{--}2500$ . Даже при таком разбросе значений  $N_{Fe}$  получаем  $N_{Fe}^{1/2} \approx 45\text{--}50$ , что совпадает с оценкой  $N_{unc} \approx 47$  из магнитных данных для исходного образца № 1. Это свидетельствует о том, что причиной появления нескомпенсированного магнитного момента являются случайные нарушения спинового порядка во всем объеме частицы (включая поверхность), см. выражение (1). Полученное значение  $N_{unc} \approx 47$  в несколько раз превышает ожидаемую величину для случая  $N_{unc} \approx N_{Fe}^{1/3} \approx 12\text{--}14$ , 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 [1, 6–11, 24]. Достаточно точное выполнение этого соотношения является интересным фактом, поскольку общее количество дефектов (приводящих к нарушению спинового порядка) в этом случае должно быть порядка  $N_{Fe}^2$ . Однако это противоречит общепризнанному подходу к этим материалам как к АФ-частицам, основанному на совокупности мессбауэровских, нейтронных и магнитных исследований [1, 4, 6–12, 29]. Возможно, в ферригидрите, имеющем дефектную структуру, имеет место неравномерное распределение дефектов по подрешеткам [24] 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 объеме частицы.

Если  $N_{unc} \approx N_{Fe}^{1/2}$ , а объем частицы  $V \sim N_{Fe}$ , то для частиц с разными объемами  $V_1 \sim N_{1Fe}$  и

$V_2 \sim N_{2Fe}$  получим для отношения  $N_{unc1}/N_{unc2} = (V_1/V_2)^{1/2} = (N_{1Fe}/N_{2Fe})^{1/2}$ . Из этого следует, что

$$V_1/V_2 = N_{1Fe}/N_{2Fe} = (N_{unc1}/N_{unc2})^2 = (\mu_{unc1}/\mu_{unc2})^2. \quad (5)$$

При сравнении величин  $\langle \mu_p \rangle (T = 0)$  и  $N_{unc}$  для исследованных образцов получаем, что в образце № 2 средний объем частиц вырос в  $(66/47)^2 \approx 2$  раза. Именно такой вывод о возрастании объема частиц можно сделать из наблюдаемого отношения температур блокировки (см. выражение (2)) в предположении, что константа магнитной анизотропии неизменна. Из данных рис. 1 отношение значений  $T_B$  при  $H = 1$  кЭ для этих образцов составляет величину  $(49.5 \text{ K}/23 \text{ K}) \approx 2.13$ , и такое же значение получается для отношения средних величин  $\langle T_B \rangle$  (см. рис. 1б) —  $(22.4 \text{ K}/10.5 \text{ K}) \approx 2.13$ . Таким образом, из различных данных получено, что в результате использованного режима отжига объем частиц увеличивается примерно в 2 раза.

Вывод о росте объема наночастиц в результате проведенного отжига естественным образом согласуется с наблюдаемой потерей массы (около 18%). Поскольку температура отжига невелика (140 °С), а модификация мессбауэровских спектров (см. разд. 2.2) незначительна, 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 [6, 11] было предложено оценивать значение температуры Нееля экстраполяцией зависимости  $\chi_{AF}(T)$  к нулевому значению  $\chi_{AF}(T)$ .

В нашем случае на рис. 3 видно, что антиферромагнитная восприимчивость приближенно изменяется по закону  $\chi_{AF}(T) \sim \chi_{AF}(T = 0)(1 - T)$ , аналогично зависимости, наблюдаемой для наночастиц ферритина в работах [6, 11]. Линейная экстраполяция наших данных  $\chi_{AF}(T)$  на рис. 3 дает значение примерно  $430 \pm 20$  К, что находится в согласии с

2) При количестве дефектов порядка  $N_{Fe}$  разница количества дефектов в двух подрешетках из статистических соображений может составлять около  $N_{Fe}^{1/2}$ .

полученными в работах [6, 11] величинами температуры Нееля для ферритина.

В диапазоне ниже  $T_B$  зависимости  $M(H)$  — гистерезисные функции, что характерно для SP-систем (см. рис. 4, на котором приведены эти данные для температуры 4.2 К). Для исследованных образцов бактериального ферригидрита можно выделить следующие особенности. Вплоть до полей около 60 кЭ гистерезисные зависимости  $M(H)$  являются частными петлями гистерезиса (см. вставку рис. 4а). Как следствие, величина коэрцитивной силы  $H_c$  зависит от максимально приложенного поля  $H_{max}$ . Для исходного образца №1 значения  $H_c$  составляют примерно 1.5 кЭ и 1.9 кЭ соответственно при  $H_{max} = 30$  кЭ, 60 кЭ (рис. 4б). Для отожженного образца №2 значения коэрцитивной силы при  $H_{max} = 30$  кЭ, 60 кЭ несколько больше: примерно 2.35 кЭ и 3.6 кЭ (рис. 4в).

Кроме того, регистрируется достаточно редко (см. [39–41]) наблюдающаяся для SP-систем особенность: для образца №2 начальная кривая намагничивания находится за пределами гистерезисной кривой в диапазоне полей около 15–40 кЭ (так называемый аномальный гистерезис). Это иллюстрируется на вставке рис. 4а. 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  $\mu_p \times \mathbf{H}$  и энергии магнитной анизотропии  $KV$ . Указанная особенность может быть следствием существования множества близких по значению локальных минимумов энергии магнитного момента в поле анизотропии [39]. Минимумы потенциальной энергии, в которых может находиться вектор  $\mu_p$ , могут быть различны для процессов намагничивания из полностью размагниченного состояния и участка 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. 4а).

На рис. 5а показаны гистерезисные зависимости  $M(H)$  образца №2, полученные как в условиях ZFC при  $H_{max} = 30$  кЭ, так и при охлаждении образца во внешнем магнитном поле  $H_{FC} = 30$  кЭ от температуры, заведомо превышающей температуру блокировки. Как видно, наблюдается значительное смещение петли гистерезиса относительно как оси абсцисс, так и оси ординат. Детальный ход зависи-

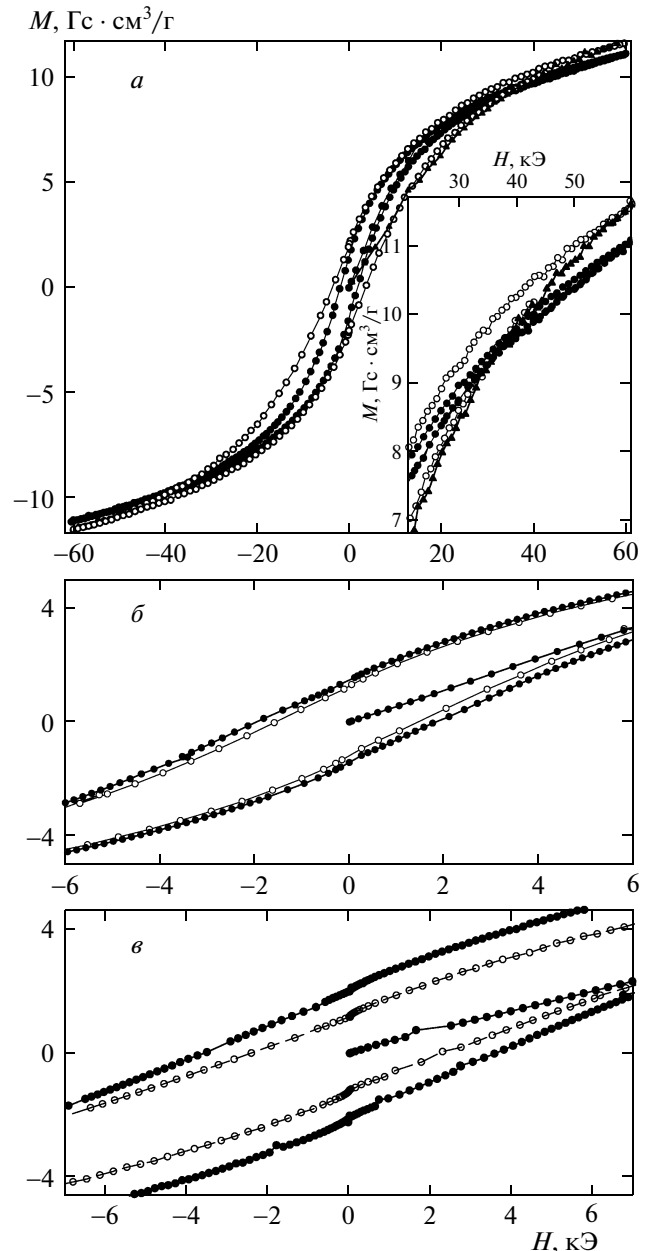
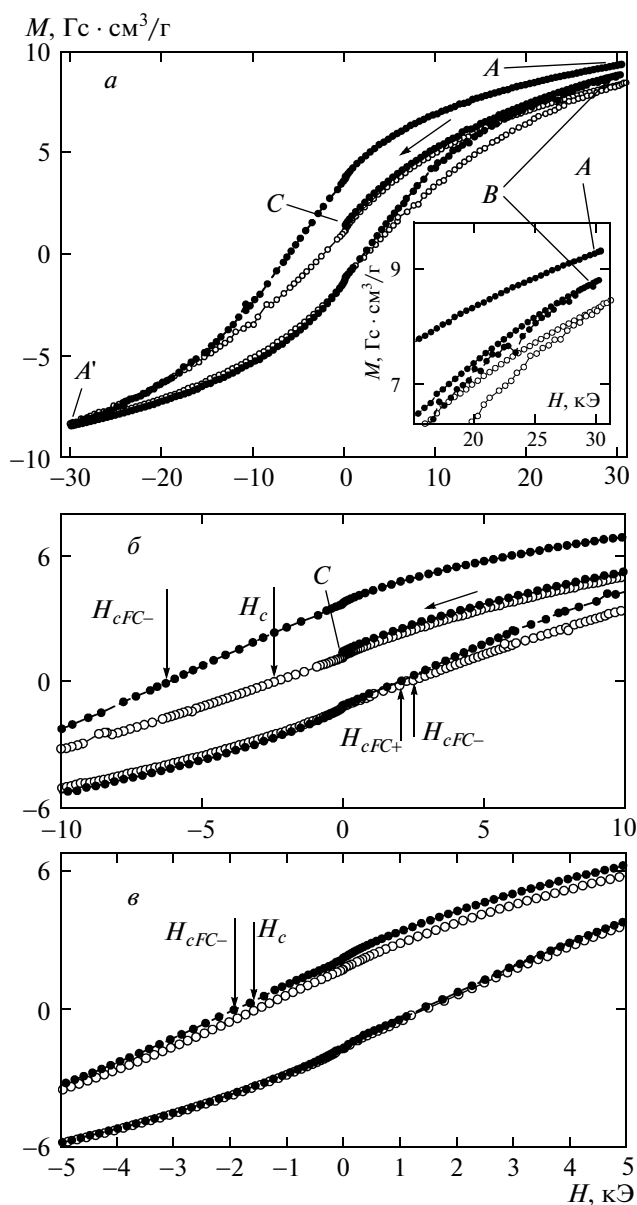


Рис. 4. Гистерезисные зависимости  $M(H)$  при  $T = 4.2$  К для образцов №1 (●) и №2 (○): а — диапазон поля  $\pm 60$  кЭ, максимально приложенное поле  $H_{max} = 60$  кЭ; на вставке — участки гистерезисных зависимостей в полях, больших 20 кЭ, иллюстрирующие необратимость зависимостей  $M(H)$  и положение начальной кривой намагничивания относительно гистерезисной петли для образца №2 (▲); б, в — низкополевые участки петель гистерезиса при  $H_{max} = 30$  кЭ (○) и  $H_{max} = 60$  кЭ (●) для образцов №1 (б) и №2 (в)





**Рис. 5.** а) Гистерезисные зависимости  $M(H)$  при  $T = 4.2$  К для образца № 2 при  $H_{max} = 30$  кЭ в режимах ZFC (○) и FC (●). Зависимость  $M(H)$  в условиях FC следует пути  $A \rightarrow A' \rightarrow B \rightarrow C$ . На вставке показаны участки этих зависимостей в полях, больших 15 кЭ. б) Низкополевые участки петель гистерезиса при  $H_{max} = 30$  кЭ в режимах ZFC (○) и FC (●) образца № 2 (показаны значения коэрцитивной силы  $H_c$ ,  $H_{cFC-}$ , и  $H_{cFC+}$  в этих режимах). в) Низкополевые участки петель гистерезиса при  $H_{max} = 30$  кЭ в режимах ZFC (○) и FC (●) образца № 1

мостей  $M_{FC}(H)$  для образцов № 2 и № 1 в области пересечения с осью абсцисс показан на рис. 5б,в. Обозначим поле, при котором зависимость  $M_{FC}(H)$  пересекает ось абсцисс при  $H_{cFC-}$  и  $H_{cFC+}$  соответственно для отрицательных и положительных значений  $H$ . Видно, что наблюдается сильное различие значений  $H_{cFC}$  и  $H_c$  в отрицательной области полей. Для образцов № 1 и № 2 при  $H_{FC} = 30$  кЭ значения  $H_{cFC-}$  оказались равными примерно  $-1.93$  кЭ и  $-6.2$  кЭ, 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 Э и 2.38 кЭ. Однако после цикла измерения петли  $M_{FC}(H)$  от  $+30$  кЭ  $\rightarrow -30$  кЭ  $\rightarrow +30$  кЭ величина  $M(H = +30$  кЭ) уже не совпадает со значением  $M_{FC}(H = 30$  кЭ), полученным при охлаждении в поле. Это проиллюстрировано на вставке к рис. 5а: точки А и В соответствуют значениям магнитного момента при  $H = 30$  кЭ сразу после охлаждения в этом поле и после записи петли в условиях FC. Более того, если в точке В уменьшать внешнее поле, то зависимость  $M(H)$  не следует ранее полученной кривой  $M_{FC}(H)$ , а близка части петли гистерезиса при уменьшении поля (в области  $H > 0$ ) в условиях ZFC. Точка С на рис. 5а,б соответствует значению  $M(H = 0)$  после записи петли  $M_{FC}(H)$  и уменьшению внешнего поля до нуля. Для образца № 1 наблюдается подобное поведение (не показано). Можно заключить, что смещение петли гистерезиса  $M(H)$  в условиях охлаждения в поле имеет место (и значительно больше для отожженного образца № 2), однако после цикла измерения зависимости  $M_{FC}(H)$  этот эффект становится менее выраженным.

Смещение петли магнитного гистерезиса систем магнитных наночастиц при охлаждении во внешнем поле — достаточно частое явление [1, 13–21, 41, 42], которое наблюдается и для наночастиц ферритина [7, 22], и для ферригидрита [6]. 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) [21]. Такой механизм может реализоваться и при спин-стекольном состоянии поверхностных спинов и ферри- или ферромагнитном упорядочении в ядре [21, 41, 42]. Для AF-наночастиц, таких как NiO [13–16], CuO [17, 18], и т. п., наблюдаемое обменное смещение связывается со взаимодействием нескомпенсированных спинов на поверхности с AF-ядром. Для механизма обменного смеще-



ния в F/AF-структуре величина  $H_S$  обратно пропорциональна намагниченности F-слоя и толщине ферромагнитной прослойки (в случае спин-стекольного состояния поверхностных спинов это — толщина поверхностного слоя) [21]. 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, но и спинами в «ядре частицы». Механизм взаимодействия такого «ферромагнетика» с AF-«матрицей» неясен, и объяснить значительное увеличение значения  $H_S$  (от 270 Э до 2.38 кЭ) для образца № 2 (при возрастании среднего магнитного момента частиц примерно в 1.4 раза и объема примерно в 2 раза) в рамках такого подхода проблематично.

Другой причиной наблюдаемого смещения петли гистерезиса может быть влияние эффективной магнитной анизотропии частиц [22]. Действительно, вплоть до величин внешнего поля 60 кЭ, зависимость  $M(H)$  остается 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.  $M(H)$  на участке BC на рис. 5a). Отмеченный выше факт выхода начальной кривой намагничивания за рамки гистерезисной петли (рис. 4a) также свидетельствует о сложной структуре энергетических барьеров, разделяющих минимумы потенциальной энергии для вектора  $\mu_p$ .

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. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

В данной работе проведено исследование магнитных свойств наночастиц ферригидрата, продуцированного бактериями *Klebsiella oxytoca*. Частицы проявляют суперпарамагнитное поведение с характер-

ной температурой блокировки. Кривые намагничивания можно представить как суперпозицию суперпарамагнитного (ланжевеновского) вклада и антиферромагнитной составляющей.

Проведенная термообработка ферригидрата при  $T = 140^\circ\text{C}$  в течение трех часов привела к существенному увеличению температуры блокировки (от 23 К до 49.5 К), в то время как, согласно данным мессбауэровских 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 проведенными 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 всем объеме частицы, а количество нескомпенсированных спинов  $N_{unc} \sim N_{Fe}^{1/2}$  ( $N_{Fe}$  — количество магнитоактивных атомов в частице). Исходя из этого сделан вывод о том, что при проведенном отжиге происходит увеличение размеров частиц (примерно в два раза). Для малых частиц (образец № 1) установлено, что температурная зависимость нескомпенсированного магнитного момента приближенно следует зависимости  $(1 - T^2)$ , в то время как для более крупных частиц (образец № 2) эта зависимость модифицируется и становится близкой к закону Блоха  $(1 - T^{3/2})$ .

Значения антиферромагнитной восприимчивости  $\chi_{AF}$ , полученные в результате анализа кривых намагничивания, уменьшаются с ростом температуры аналогично зависимости  $\chi_{AF}$  в исследованном ранее ферритине. Экстраполяция  $\chi_{AF}(T)$  в область высоких температур дает оценку температуры Нееля около 430 К для исследованных образцов.

Наблюдается смещение петли гистерезиса намагничивания при условиях FC, причем эффект значительно возрастает для отожженного образца. Обнаружены следующие особенности гистерезисных зависимостей  $M(H)$ , необратимость до полей  $H = 60$  кЭ 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 («стирание» магнитной предыстории, см.

рис. 5а,б). 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.

Обнаруженный в работе факт увеличения магнитного момента частиц в результате отжига бактериального ферригидрита при низких температурах дает возможность целенаправленно изменять размеры частиц и управлять их магнитными свойствами достаточно простым способом. Последнее важно для практических применений, например, для целенаправленного транспорта лекарственных средств в организме, в которых одновременно необходимо, чтобы частицы оставались наноразмерными, обладали достаточно большим магнитным моментом, и в них отсутствовал гистерезис намагниченности при комнатной температуре.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (2014–2016), программы СО РАН.

## ЛИТЕРАТУРА

1. S. Mørup, D. E. Madsen, C. Fradsen, C. R. H. Bahl, and M. F. Hansen, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 213202 (2007).
2. С. П. Губин, Ю. А. Кошкаров, Г. Б. Хомутов, Г. Ю. Юрков, *Усп. хим.* **6**, 539 (2005).
3. R. H. Kodama, *J. Magn. Magn. Mater* **200**, 359 (1999).
4. Ю. Л. Райхер, В. И. Степанов, *ЖЭТФ* **134**, 514 (2008).
5. L. Néel, *C. R. Acad. Sci. Paris* **252**, 4075 (1961).
6. A. Punnoose, T. Phanthavady, M. S. Seehra, N. Shah, and G. P. Huffman, *Phys. Rev. B* **69**, 054425 (2004).
7. S. A. Makhlof, F. T. Parker, and A. E. Berkowitz, *Phys. Rev. B* **55**, R14717 (1997).
8. M. S. Seehra, V. S. Babu, A. Manivannan, and J. W. Lynn, *Phys. Rev. B* **61**, 3513 (2000).
9. M. S. Seehra and A. Punnoose, *Phys. Rev. B* **64**, 1132410 (2001).
10. C. Gilles, P. Bonville, H. Rakoto, J. M. Broto, K. K. W. Wong, and S. Mann, *J. Magn. Magn. Mater* **241**, 430 (2002).
11. N. J. O. Silva, V. S. Amaral, and L. D. Carlos, *Phys. Rev. B* **71**, 184408 (2005).
12. N. J. O. Silva, A. Millan, F. Palacio, E. Kampert, U. Zeitler, and V. S. Amaral, *Phys. Rev. B* **79**, 104405 (2009).
13. S. A. Makhlof, F. T. Parker, F. E. Spada, and A. E. Berkowitz, *J. Appl. Phys.* **81**, 5561 (1997).
14. S. A. Makhlof, H. Al-Attar, and R. H. Kodama, *Sol. St. Comm.* **145**, 1 (2008).
15. S. Thota and J. Kumar, *J. Phys. Chem. Sol.* **68**, 1951 (2007).
16. J. F. K. Cooper, A. Ionescu, R. M. Langford, K. R. A. Ziebeck, C. H. W. Barnes, R. Gruar, C. Tighe, J. A. Darr, N. T. K. Thanh, and B. Ouladdiaf, *J. Appl. Phys.* **114**, 083906 (2013).
17. A. Punnoose and M. S. Seehra, *J. Appl. Phys.* **91**, 7766 (2002).
18. A. E. Bianchi, S. J. Stewart, R. D. Zysler, and G. Punte, *J. Appl. Phys.* **112**, 083904 (2012).
19. R. D. Zysler, M. Vasquez Mansilla, and D. Fiorani, *Eur. Phys. J. B* **41**, 171 (2004).
20. R. D. Zysler, E. Winkler, M. Vasquez Mansilla, and D. Fiorani, *Physica B* **384**, 277 (2006).
21. J. Nogués, J. Sort, V. Langlais, V. Skumryev, S. Suriñach, J. S. Muñoz, and M. D. Baró, *Phys. Rep.* **422**, 65 (2005).
22. N. J. O. Silva, V. S. Amaral, A. Urtizberea, R. Bustamante, A. Millan, F. Palacio, E. Kampert, U. Zeitler, S. de Brion, O. Iglesias, and A. Labarta, *Phys. Rev. B* **84**, 104427 (2011).
23. F. Brem, L. Tiefenauer, A. Fink, J. Dobson, and A. M. Hirt, *Phys. Rev. B* **73**, 224427 (2006).
24. J. G. E. Harris, J. E. Grimaldi, D. D. Awschalom, A. Chilero, and D. Loss, *Phys. Rev. B* **60**, 3513 (1999).
25. R. P. Guertin, N. Harrison, Z. X. Zhou, S. McCall, and F. Drymiotis, *J. Magn. Magn. Mater* **308**, 97 (2007).
26. С. В. Столяр, О. А. Баюков, Ю. Л. Гуревич, В. П. Ладыгина, Р. С. Исхаков, П. П. Пустошилов, *Неорг. матер.* **42**, 763 (2006).
27. С. В. Столяр, О. А. Баюков, Ю. Л. Гуревич, Е. А. Денисова, Р. С. Исхаков, В. П. Ладыгина, А. П. Пузырь, П. П. Пустошилов, М. А. Бихетина, *Неорг. матер.* **41**, 1 (2007).
28. M. Balasoiu, S. V. Stolyar, R. S. Iskhakov, L. A. Ischenko, Y. L. Raikher, A. I. Kuklin, O. L. Orelovich, Yu. S. Kovalev, and T. S. Kurkin, *Rom. J. Phys.* **55**, 782 (2010).

29. Ю. Л. Райхер, В. И. Степанов, С. В. Столяр, В. П. Ладыгина, Д. А. Балаев, Л. А. Ищенко, М. Балашою, ФТТ **52**, 277 (2010).
30. С. В. Столяр, О. А. Баюков, В. П. Ладыгина, Р. С. Исхаков, Л. А. Ищенко, В. Ю. Яковчук, К. Г. Добрецов, А. И. Поздняков, О. Е. Пиксина, ФТТ **53**, 97 (2011).
31. Д. А. Балаев, А. А. Дубровский, А. А. Красилов, С. В. Столяр, Р. С. Исхаков, В. П. Ладыгина, Е. Д. Хилажева, Письма в ЖЭТФ **98**, 160 (2013).
32. *Mössbauer Mineral Handbook*, ed. by J. G. Stevens, Mössbauer Effect Data Center (2002).
33. А. Д. Балаев, Ю. В. Бояршинов, М. М. Карпенко, Б. П. Хрусталева, ПТЭ **3**, 167 (1985).
34. J. F. Hocheperied and M. P. Pileni, J. Appl. Phys. **87**, 2472 (2000).
35. G. F. Goya, T. S. Berquo, F. C. Fonseca, and M. P. Morales, J. Appl. Phys. **94**, 3520 (2003).
36. D. A. Balaev, A. A. Dubrovskiy, K. A. Shaykhutdinov, O. A. Bayukov, S. S. Yakushkin, G. A. Bukhtiyarova, and O. N. Martyanov, J. Appl. Phys. **114**, 163911 (2013).
37. J. P. Chen, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, G. C. Hadjipanayis, E. Devlin, and A. Kostikas, Phys. Rev. B **54**, 9288 (1996).
38. C. Martínez-Boubeta, K. Simeonidis, M. Angelakeris, N. Pazos-Pérez, M. Giersig, A. Delimitis, L. Nalbandian, V. Alexandrakis, and D. Niarchos, Phys. Rev. B **74**, 054430 (2006).
39. А. Б. Дровосеков, Н. М. Крейнес, Д. И. Холин, А. В. Королев, М. А. Миляев, Л. Н. Ромашев, В. В. Устинов, Письма в ЖЭТФ **88**, 126 (2008).
40. P. Zhang, F. Zuo, F. K. Urban, A. Khabari, P. Griffiths, and A. Hosseini-Tehrani, J. Magn. Magn. Mater **225**, 337 (2001).
41. E. Lima, Jr., J. M. Vargas, H. R. Rechenberg, and R. D. Zysler, J. Nanosci. Nanotechn. **8**, 5913 (2008).
42. D. Fiorani, L. Del Bianco, A. M. Testa, and K. N. Trohidou, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 225007 (2007).