

05,12

## Изменение магнитных свойств наноферригидрита в ходе низкотемпературного отжига, обусловленное ростом объема наночастиц

© Д.А. Балаев<sup>1,2</sup>, А.А. Красилов<sup>1,2</sup>, С.В. Столяр<sup>1,2</sup>, Р.С. Исхаков<sup>1</sup>, В.П. Ладыгина<sup>3</sup>, Р.Н. Ярославцев<sup>2</sup>, О.А. Баюков<sup>1</sup>, А.М. Воротинов<sup>1</sup>, М.Н. Волочаев<sup>1</sup>, А.А. Дубровский<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

<sup>3</sup> Международный научный центр исследований экстремальных состояний организма при Президиуме КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

<sup>4</sup> Международная лаборатория сильных магнитных полей и низких температур, Вроцлав, Польша

E-mail: dabalaev@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 11 февраля 2016 г.)

Приводятся результаты влияния низкотемпературного отжига порошка наночастиц бактериального ферригидрита на его магнитные свойства. Обнаружено, что в отожженных образцах по мере увеличения времени отжига (проведенного до 240 h) и температуры (в диапазоне 150–200°С) монотонно увеличиваются значения температуры суперпарамагнитной блокировки, коэрцитивной силы и порогового поля раскрытия петли гистерезиса (при гелиевых температурах), ширины линии спектра магнитного резонанса (при низких температурах), а также магнитной восприимчивости при комнатной температуре. При этом, согласно результатам анализа мёссбауэровских спектров, при отжиге ферригидрита не происходит образования новых фаз оксида железа. Большинство указанных особенностей хорошо согласуется с тем, что низкотемпературный отжиг ферригидрита приводит к увеличению размеров наночастиц, что подтверждается результатами просвечивающей электронной микроскопии.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства образования и науки РФ на 2014–2016 годы.

### 1. Введение

Ферригидрит, достаточно широко распространенный в водных системах, является метастабильным материалом и существует в наноразмерном виде. Химическую формулу ферригидрита обычно записывают в следующем виде:  $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , однако ввиду дефектности структуры как количество ОН-связей, так и содержание „воды“ может меняться. Магнитные моменты атомов железа в структуре ферригидрита упорядочены антиферромагнитно, но такие факторы, как наличие дефектов и большая площадь поверхности частиц, приводят к появлению у наночастиц ферригидрита нескомпенсированного магнитного момента [1,2]. Это открывает возможности практических применений наночастиц ферригидрита, например при адресной доставке лекарственных средств [3,4].

Магнитные свойства ансамбля наночастиц ферригидрита (в том числе и его „биогенного аналога“ — ферритина) проявляют интересные особенности: суперпарамагнитное (SP) поведение, наличие характерной температуры блокировки  $T_B$ , гистерезис кривой намагничивания  $M(H)$  в области  $T < T_B$  и сдвиг петли гистерезиса при охлаждении во внешнем поле от температуры, превышающей  $T_B$ , нетривиальная температурная

эволюция нескомпенсированного магнитного момента и антиферромагнитной восприимчивости [5–19]. Очевидно, что для выяснения механизмов, определяющих магнитные свойства наночастиц ферригидрита, целесообразно сопоставлять результаты для частиц различных размеров. Кроме того, целенаправленная модификация размеров магнитных наночастиц важна для практических приложений, поскольку для эффективной доставки лекарственных средств необходимо оптимальное соотношение между величиной магнитного момента частицы (фактически, магнитной восприимчивостью) и ее линейными размерами.

Предварительные исследования [20] показали, что низкотемпературный отжиг (при 150°С) биогенного ферригидрита (в виде порошка) приводит к существенному увеличению значений температуры блокировки, а анализ кривых намагничивания исходного образца и образца, прошедшего отжиг в течение 3 часов, показал увеличение магнитного момента частиц, что свидетельствует о росте их размеров [19].

Наночастицы такого биогенного ферригидрита получают в результате жизнедеятельности бактерий [21–23]. В настоящей работе приводятся подробные результаты исследования влияния температуры (в диапазоне 150–200°С) и времени низкотемпературного отжи-

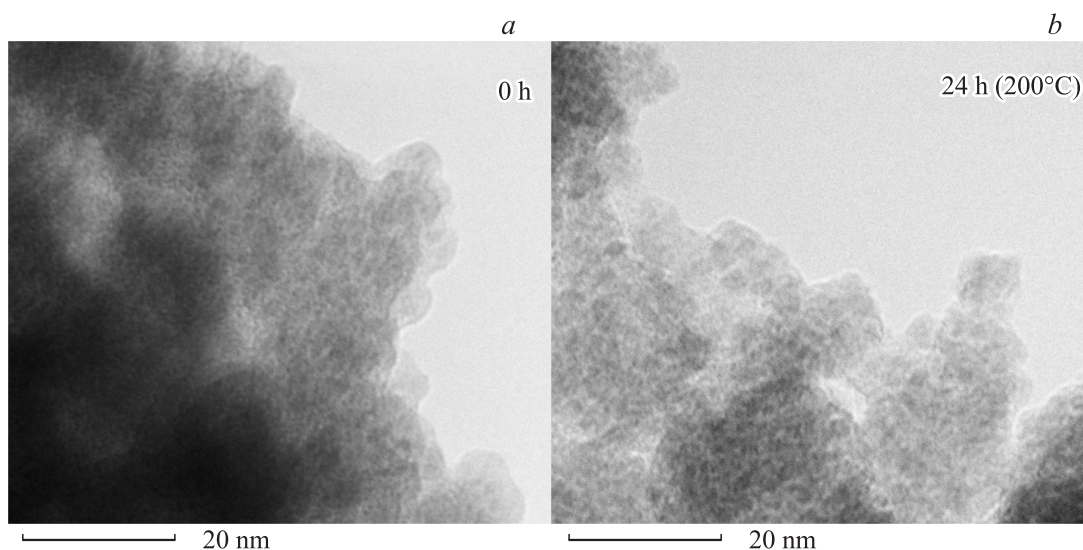


Рис. 1. Микрофотографии, полученные просвечивающей электронной микроскопией образцов 0 h (a) и 24 h (200°C) (b).

га на магнитные свойства наночастиц этого материала. Одной из задач было определение методики, позволяющей проводить контроль увеличения размеров наночастиц ферригидрита при низкотемпературном отжиге.

## 2. Эксперимент

Метод приготовления образцов основан на культивации микроорганизмов (бактерий *Klebsiella oxytoca*) в анаэробных условиях [21–23]. Ферригидрит образуется в качестве „побочного“ продукта жизнедеятельности бактерий. Для выделения ферригидрита бактериальные осадки подвергаются ультразвуковой обработке и центрифугированию. В результате получается устойчивый золь наночастиц в водном растворе, который в дальнейшем высушивается. Для образцов различных партий, получаемых данным методом, разброс SP температуры блокировки (во внешнем поле  $H = 1 \text{ kOe}$ ) составляет не более трех градусов. При приготовлении данной серии образцов в среду культивирования добавлялась соль гадолиния. Проведенный нами рентгенофлуоресцентный анализ показал наличие редкоземельных элементов в пределах ошибки.

Исходный порошок магнитных наночастиц (полученный из нового синтеза), обозначенный далее как 0 h, был подвергнут низкотемпературному отжигу в воздушной атмосфере в течение различного времени (до 10 суток) при температурах 150 и 200°C. Отожженные образцы обозначались по времени и температуре отжига, например 240 h (200°C). Обнаружено, что в результате отжига порошок теряет массу, около 15–20%, что авторы связывают с потерей межкристаллитной „воды“ (ОН-групп) и частичной сублимацией органической оболочки на поверхности частиц.

Электронно-микроскопические исследования проводились на просвечивающем электроном микроскопе Hitachi HT7700 (ускоряющее напряжение 100 kV) Центра коллективного пользования Красноярского научного центра СО РАН. Образцы приготавливались путем взбалтывания порошка наночастиц в спирте в ультразвуковой ванне и последующего нанесения полученной суспензии на поддерживающие сетки с перфорированным углеродным покрытием.

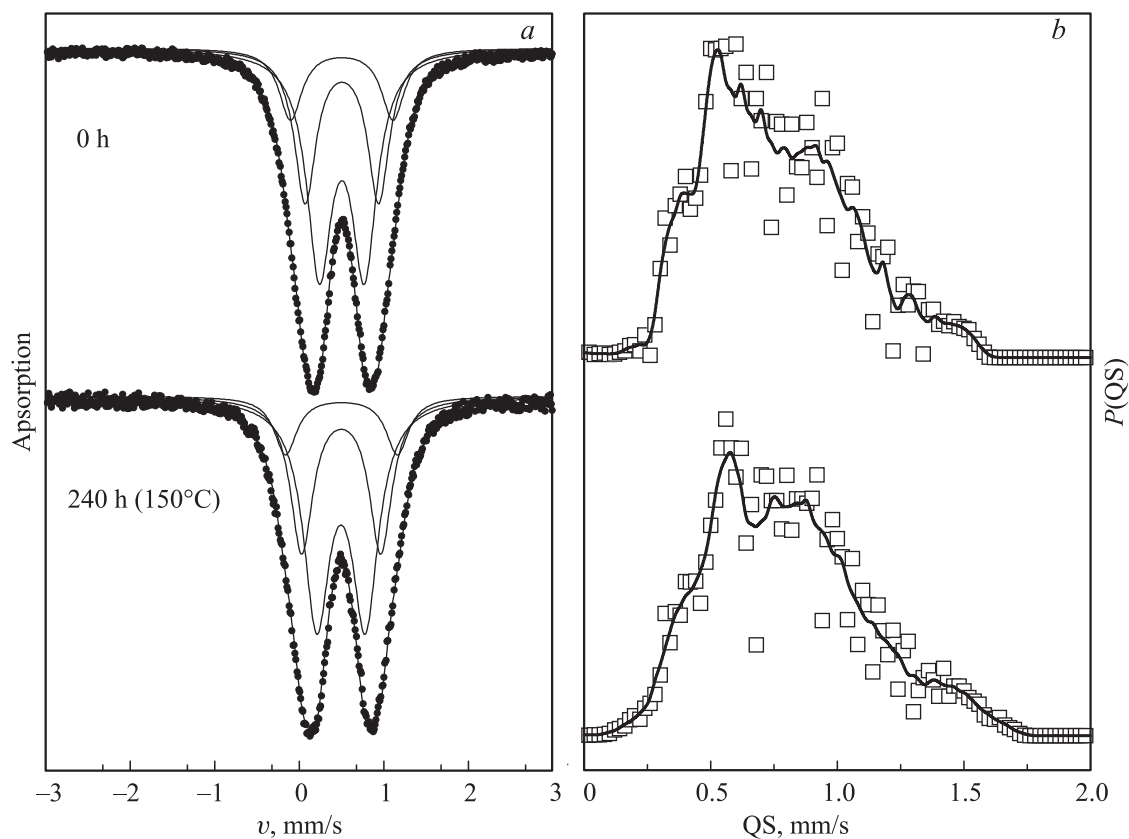
Мессбауэровские спектры были измерены на спектрометре MC-1104Em с источником  $^{57}\text{Co}(\text{Cr})$  при комнатной температуре на порошковых образцах толщиной 5–10  $\text{mg}/\text{cm}^2$  по естественному содержанию железа. Изомерные химические сдвиги указаны относительно  $\alpha\text{-Fe}$ .

Магнитные измерения проводились на вибрационном магнетометре [24]. Исследуемый порошок фиксировался в измерительной капсуле в парафине. Данные по магнитному моменту приведены в единицах  $\text{emu}$  на массу исследуемого порошка. Для измерений температурных зависимостей магнитного момента  $M(T)$  использовались режимы охлаждения без поля (ZFC — zero field cooling) и во внешнем поле (FC — field cooling).

Спектры магнитного резонанса были получены на спектрометре Bruker ELEXSYS 560, работающем в X-диапазоне (характерная частота СВЧ-излучения  $\sim 9.4 \text{ GHz}$ ) в области температур 100–300 K.

## 3. Результаты

3.1. Результаты мессбауэровской спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. На рис. 1 представлены результаты просвечивающей электронной микроскопии исходного образца и образца, прошедшего 24-часовой отжиг при



**Рис. 2.** Мёссбауэровские спектры при комнатной температуре (а) и распределение квадрупольных расщеплений  $P(QS)$  (b) образцов 0 h и 240 h (150°C). В спектрах линиями показаны парциальные дублеты, формирующие суммарный спектр.

200°C. Видно, что размер частиц в отожженном образце несколько больше, чем в исходном. Средний размер частиц (по данным нескольких снимков) составил  $\sim 2.7$  nm для исходного образца, что находится в согласии с полученными ранее данными [25], и  $\sim 4$  nm для образца, прошедшего отжиг. Увеличение размеров частиц для образца, прошедшего низкотемпературный отжиг, согласуется с результатами предыдущих работ [19,20], в которых этот вывод был сделан на основании анализа кривых намагничивания и увеличения температур блокировки.

Рентгенограммы порошков, получаемых описанным выше способом, характерны для аморфного состояния [26]. Поэтому для идентификации кристаллохимической структуры и получения информации о возможных изменениях в локальном окружении железа, а также появлении других фаз оксида железа в ходе проведенного отжига, была использована мёссбауэровская спектроскопия. На рис. 2, а представлены мёссбауэровские спектры исходного образца и образца 240 h (150°C), измеренные при комнатной температуре. Спектры представляют собой квадрупольные дублеты, характерные для разблокированных SP-частиц, с различной степенью уширения линий. Анализ распределения квадрупольных расщеплений  $P(QS)$  в экспериментальных спектрах (рис. 2, б) приводит к выводу о наличии, по крайней мере,

трех неэквивалентных позиций железа с различной степенью искажения локального окружения. Модельные спектры (линии на рис. 2, а) формировались с учетом особенностей, наблюдаемых на распределении  $P(QS)$ , и подгонялись к экспериментальным спектрам при варьировании всего набора сверхтонких параметров. Результат расшифровки мёссбауэровских спектров сведен в табл. 1. Позиции железа, обозначенные Fe1 и Fe2 (в соответствии с результатами предыдущих работ [22,26]), соответствуют кубической и гексагональной упаковке лигандов, в то время как позиция Fe3 соответствует межслоевым атомам железа. Параметры модельных спектров хорошо согласуются с результатами, полученными ранее на ферригидрите [22,26], и при отжиге не наблюдаются особенностей, свидетельствующих о появлении новых фаз гидроксида или оксида железа.

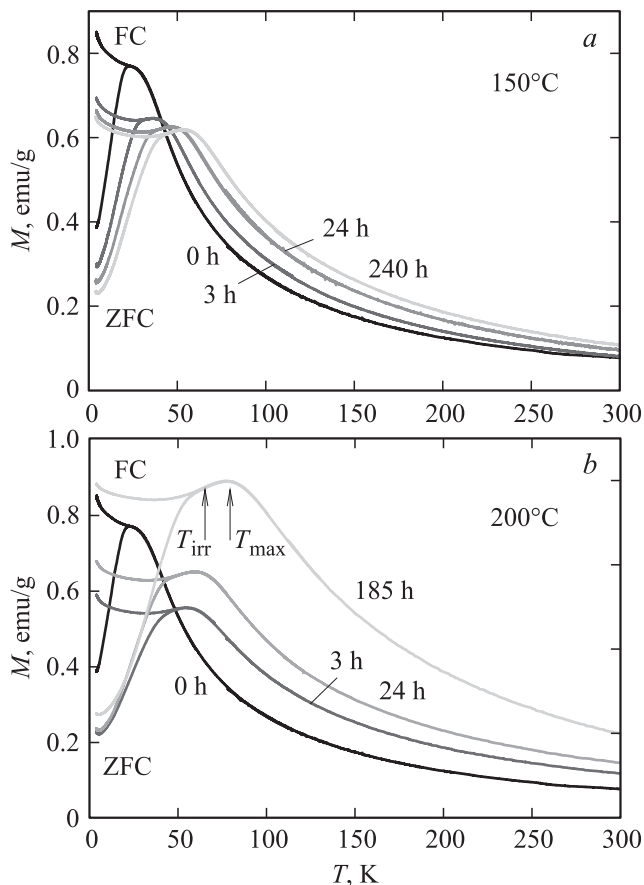
3.2. Температурные зависимости магнитного момента. Увеличение температуры блокировки при отжиге. Рис. 3 иллюстрирует влияние времени отжига при различных температурах (150°C — (а), 200°C — (б)) на температурные зависимости магнитного момента  $M(T)$  ферригидрита. Эти зависимости характеризуются наличием двух характерных температур: температуры необратимого поведения магнитного момента для режимов FC и ZFC —  $T_{irr}$ , и температуры, при которой наблюдается максимум

**Таблица 1.** Мёсбауэровские параметры бактериального ферригидрита. IS — изомерный сдвиг, QS — квадрупольное расщепление, W — ширина линии, A — заселенность позиций железа. Позиции, обозначенные как Fe1 и Fe2, соответствуют кубической и гексагональной упаковке лигандов, Fe3 — межслоевым атомам железа

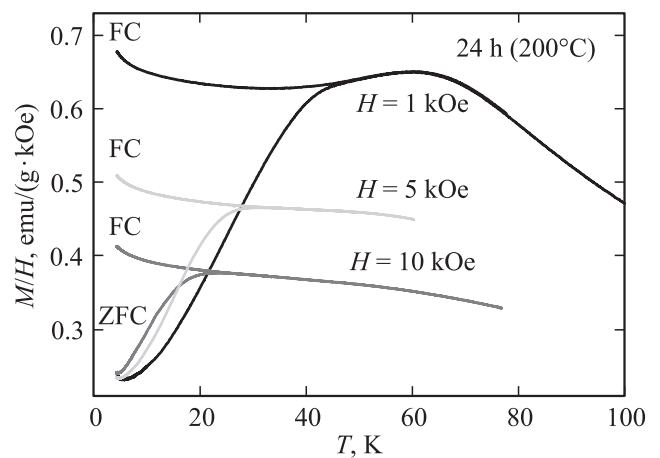
Образец	IS ( $\pm 0.005$ mm/s)	QS ( $\pm 0.01$ mm/s)	W ( $\pm 0.01$ mm/s)	A ( $\pm 0.03$ )	Позиция
0 h	0.348	0.532	0.356	0.521	Fe1
	0.349	0.868	0.310	0.320	Fe2
	0.347	1.212	0.328	0.159	Fe3
240 h (150°C)	0.339	0.575	0.373	0.541	Fe1
	0.342	0.934	0.326	0.334	Fe2
	0.345	1.323	0.324	0.125	Fe3

зависимости  $M(T)$ , —  $T_{\max}$ . Пример определения  $T_{\text{irr}}$  и  $T_{\max}$  показан на рис. 3, *b*. Как видно из рис. 3, при увеличении времени отжига значения этих характерных температур увеличиваются и при большей температуре отжига этот эффект проявляется в большей степени.

Обычно для ансамбля SP-частиц значение  $T_{\text{irr}}$  несколько больше значения  $T_{\max}$ , поскольку  $T_{\text{irr}}$  соответствует температуре блокировки наибольших частиц, а соот-



**Рис. 3.** Температурные зависимости магнитного момента  $M(T)$  в условиях ZFC и FC ( $H = 1$  kOe) для исходного образца и образцов, прошедших отжиг при 150 (*a*) и 200°C (*b*). На *b* показаны примеры определения значений  $T_{\max}$  и  $T_{\text{irr}}$ .

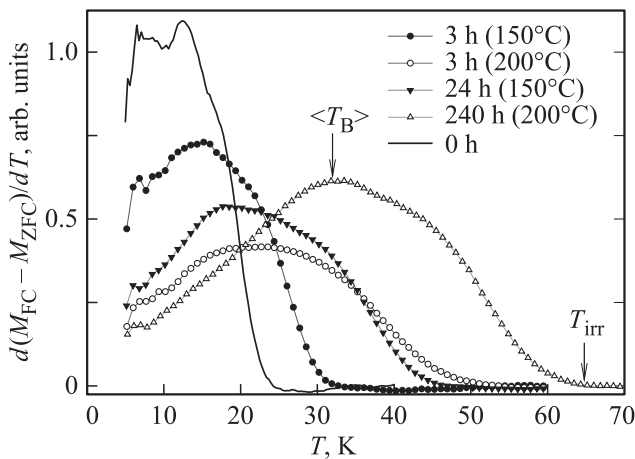


**Рис. 4.** Температурные зависимости  $M(T)/H$  образца 24 h (200°C) в условиях ZFC и FC при различных значениях внешнего поля  $H$ .

ношение  $T_{\max}$  и  $T_{\text{irr}}$  зависит от вида распределения частиц по размерам [27]. Однако, как видно из данных рис. 3, для отожженных образцов в большинстве случаев  $T_{\text{irr}} < T_{\max}$ . Подобное поведение зависимостей  $M(T)$  наблюдалось также и другими авторами на образцах наночастиц синтетического ферригидрита [6,8]. В то же время при увеличении внешнего поля вид зависимостей  $M(T)$  становится типичным для SP-систем. Это проиллюстрировано на рис. 4, на котором приведены зависимости  $M(T)/H$  для образца 24 h (220°C) при различных величинах внешнего поля. Видно, что при увеличении внешнего поля обе характерные температуры ( $T_{\text{irr}}$  и  $T_{\max}$ ) уменьшаются и при  $H = 5$  kOe и 10 kOe уже имеет место стандартное поведение:  $T_{\text{irr}} > T_{\max}$ .

Приближенный вид функции распределения частиц по температурам блокировки может быть установлен из поведения зависимости  $d(M(T)_{\text{ZFC}} - M(T)_{\text{FC}})/dT$  [27,28]. Максимум этой зависимости можно считать средней температурой блокировки  $\langle T_B \rangle^1$  частиц [27,28]. Зависимости  $d(M(T)_{\text{ZFC}} - M(T)_{\text{FC}})/dT$  выборочных образцов,

<sup>1</sup> Для лог-нормального распределения значение  $\langle T_B \rangle$  соответствует частицам среднего размера [28].



**Рис. 5.** Температурные зависимости  $d(M(T)_{ZFC} - M(T)_{FC})/dT$  выборочных образцов, полученные из данных рис. 3. Показаны примеры определения значений  $\langle T_B \rangle$  и  $T_{irr}$ .

полученные из данных рис. 3, приведены на рис. 5. Как видно, проводимый отжиг существенно изменяет функцию распределения: с увеличением времени отжига возрастает значение  $\langle T_B \rangle$ , расширяется диапазон распределения по температурам блокировки (увеличивается значение  $T_{irr}$ ) и наблюдаемое изменение сильнее в случае большей температуры отжига. Суммарная информация по влиянию отжига на значения характерных температур  $\langle T_B \rangle$ ,  $T_{irr}$  и  $T_{max}$  сведена в табл. 2.

Температура блокировки для невзаимодействующих SP частиц однозначно связана с объемом частицы  $V$  на основании соотношения Нееля–Брауна (Néel–Brown)

$$T_B = KV / \ln(\tau / \tau_0)k. \tag{1}$$

В этом выражении  $K$  — константа магнитной анизотропии,  $k$  — константа Больцмана,  $\tau$  — характерное время наблюдения (измерения), а  $\tau_0$  — время SP ре-

**Таблица 2.** Значения характерных температур  $T_{max}$ ,  $T_{irr}$ ,  $\langle T_B \rangle$  (примеры определения показаны на рис. 3, 5), коэрцитивной силы  $H_C$  при  $T = 4.2$  К и  $H_{max} = 60$  кОе, а также величины  $(\langle T_B \rangle / 12.5 \text{ К})^{1/3}$ , характеризующей относительное увеличение среднего размера частиц в исследованных образцах

Образец	$T_{max}$ , К	$T_{irr}$ , К	$\langle T_B \rangle$ , К	$(\langle T_B \rangle / 12.5 \text{ К})^{1/3}$	$H_C$ , кОе
0 h	23.3	22.8	12.5	1	2.2
3 h (150°C)	35.5	32	14.7	1.06	3.2
8 h (150°C)	47	39	16.0	1.07	3.9
24 h (150°C)	47.5	38.5	17.0	1.09	3.8
74 h (150°C)	51	42.5	17.2	1.11	4.05
240 h (150°C)	53.5	44	18.0	1.13	4.2
3 h (200°C)	55	50	22.5	1.21	4.4
8 h (200°C)	59	47	23.6	1.24	4.4
24 h (200°C)	60	48	24.4	1.25	4.45
72 h (200°C)	69	61	29.5	1.33	4.6
185 h (200°C)	77.5	65	32.5	1.38	4.7

лаксации частицы. Время измерения  $\tau$  зависит от методики исследования, например, для статических магнитных измерений  $\tau \sim 10^1 - 10^2$  s, а для мёссбауэровской спектроскопии  $\sim 5 \cdot 10^{-9}$  s [1]. Используя значения  $\tau_0$  для частиц ферригидрита  $\sim 10^{-11}$  s [9,10], получаем из выражения (1), что температура блокировки для мёссбауэровской методики должна быть в  $\sim 5$  раз больше температуры блокировки, наблюдаемой в статических магнитных измерениях. Это хорошо согласуется с тем фактом, что значения  $\langle T_B \rangle$  для исследованных образцов не превышают 35 К (см. табл. 2), в то время как мёссбауэровские спектры при комнатной температуре характерны для разблокированного состояния частиц.

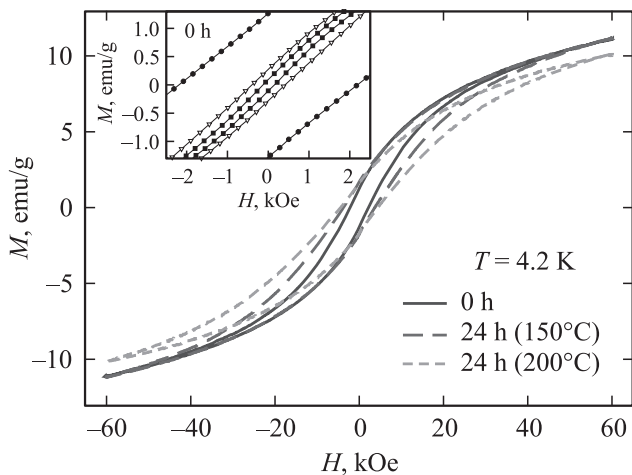
Согласно результатам анализа мёссбауэровских спектров, при отжиге ферригидрита не происходит образования новых фаз оксида железа и существенного изменения кристаллохимии структуры частиц. Следовательно, на основании соотношения (1) можно естественно связать увеличение значений  $\langle T_B \rangle$ ,  $T_{irr}$  и  $T_{max}$  после проведенного отжига с увеличением размеров частиц. Это подтверждается данными просвечивающей электронной микроскопии (рис. 1). Отметим, что изменение значений характерных температур  $\langle T_B \rangle$  и  $T_{irr}$  со временем и температурой отжига дают более точную информацию об увеличении линейных размеров частиц  $d$ , чем микроскопические исследования, поскольку  $T_B \sim V$  и  $d \sim V^{1/3} \sim T_B^{1/3}$ . Относительное увеличение среднего размера частиц в образцах, прошедших отжиг, отражено в табл. 2 (столбец 5).

Логично считать, что увеличение размеров частиц при низкотемпературном отжиге происходит из-за их агломерации. Действительно, если процесс образования частиц проходит при комнатной температуре (см. разд. 2), то при температурах, при которых проходит отжиг, будет происходить частичная потеря межкристаллитной „воды“, и при сублимации органической оболочки близко расположенные частицы агломерируются. На эти процессы существенное влияние оказывают время и температура отжига (отжиг при больших температурах,  $\sim 300^\circ\text{C}$ , приводит уже к изменению фазового состава частиц [26]).

**3.3. Магнитный гистерезис.** На рис. 6 приведены петли магнитного гистерезиса при  $T = 4.2$  К образца 0 h и образцов, прошедших отжиг в течение 24 h. Видно, что при использованных значениях максимально приложенного поля  $H_{max} = 60$  кОе петли гистерезиса при  $T = 4.2$  К являются открытыми. Тем не менее можно констатировать, что значение коэрцитивной силы  $H_C$  при  $H_{max} = 60$  кОе увеличивается для образцов, прошедших отжиг. На вставке приведены участки петель гистерезиса образца 0 h при температурах 4.2, 13 и 18 К (для  $T = 13$  и 18 К гистерезисные зависимости  $M(H)$  при  $H_{max} = 60$  кОе уже являются предельными).

Для магнитных наночастиц коэрцитивная сила  $H_C$  определяется выражением, следующим из модели





**Рис. 6.** Гистерезисные зависимости  $M(H)$  при  $T = 4.2$  К для образцов 0 h, 24 h (150°C) и 24 h (200°C). На вставке показаны участки зависимостей  $M(H)$  в окрестности начала координат образца 0 h при температурах 4.2 К (кружки), 13 К (треугольники) и 18 К (квадраты).

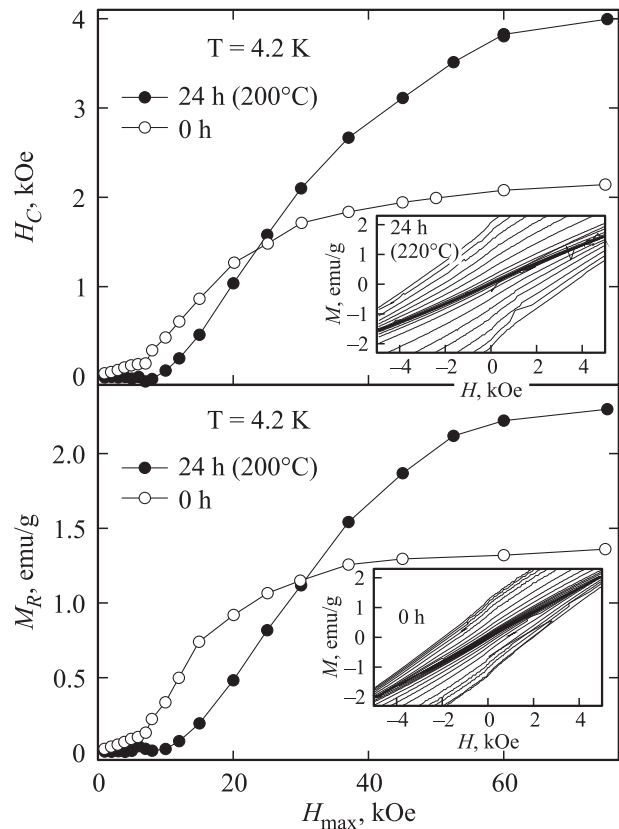
Стонера–Вольфарта [29]:

$$H_C = K/M_S \{1 - (T/T_B)^{0.5}\}, \quad (2)$$

где  $M_S$  — намагниченность насыщения. По нашим данным, значение коэрцитивной силы  $H_C$  при  $H_{\max} = 60$  кОе меняется с температурой гораздо быстрее, чем зависимость  $\{1 - (T/T_B)^{0.5}\}$ , что может быть вызвано влиянием функции распределения по размерам частиц и температурам блокировки [30]. Тем не менее если ограничиться данными при  $T = 4.2$  К, то из выражения (2) можно получить зависимость  $H_C$  от размера частиц, учитывая, что  $M_S = \mu_P/V$ . Магнитный момент АФ частицы  $\mu_P$  зависит от ее объема следующим образом:  $\mu_P \sim V^n$ , где показатель степени  $n$  определяется типом дефектов [31]. По результатам многочисленных исследований ферритина и ферригидрита [1,5,6,8,11–14,18,19] можно считать установленным фактом, что для этих материалов  $\mu_P \sim V^{1/2}$ . Следовательно,  $M_S \sim V^{-1/2}$  и  $H_C = KV^{1/2}\{1 - (T/T_B)^{0.5}\}$ . Полученное выражение объясняет увеличение значений  $H_C$  при  $T = 4.2$  К и  $H_{\max} = 60$  кОе образцов, прошедших отжиг, причем наблюдается хорошая корреляция между величиной  $H_C(H_{\max} = 60$  кОе,  $T = 4.2$  К) и значениями  $T_{\max}$  и  $\langle T_B \rangle$  (см. табл. 2). Таким образом, несмотря на то, что петли гистерезиса  $M(H)$  при  $T = 4.2$  К остаются открытыми при  $H_{\max} = 60$  кОе, значения  $H_C(H_{\max} = 60$  кОе,  $T = 4.2$  К) могут служить характеристикой увеличения размера частиц. Это дополнительно подтверждается достаточно слабой зависимостью  $H_C(H_{\max})$  в диапазоне полей выше 50 кОе (см. рис. 7, а).

Кроме увеличения  $H_C$  авторами было обнаружено еще одно отличие в поведении частных петель магнитного гистерезиса образцов, прошедших отжиг. Рис. 7, а, б

иллюстрирует зависимости коэрцитивной силы  $H_C$  (а) и остаточного магнитного момента  $M_R$  (б) от величины максимально приложенного поля  $H_{\max}$  для образцов 0 h и 24 h (200°C). В этих экспериментах петли гистерезиса измерялись до различных значений  $|H_{\max}|$  с постепенным увеличением  $H_{\max}$ . Вставки к рис. 7 иллюстрируют участки этих частных петель в окрестности начала координат (показаны частные петли до  $|H_{\max}| = 45$  кОе). Обращает на себя внимание поведение в диапазоне слабых полей, где петли либо не раскрыты (образец 24 h (200°C) — вставка рис. 7, а), либо значения  $H_C$  и  $M_R$  меняются слабо (образец 0 h — вставка рис. 7, б). Такая особенность связана с тем, что для преодоления магнитным моментом потенциального барьера, вызванного магнитной анизотропией  $KV$ , необходима энергия,  $\mu_P \cdot H$ , превышающая величину этого барьера. Если зеемановская энергия меньше энергии магнитной анизотропии, то при уменьшении внешнего поля до нуля значения  $M_R$  и  $H_C$  равны нулю. Для образца 0 h, по-видимому, есть частицы, для которых значение  $KV$  мало, и наблюдается, хотя и достаточно слабое, возрастание  $H_C(H_{\max})$  и  $M_R(H_{\max})$  до некоторого порогового поля  $H^* \approx 7$  кОе. При  $H > H^*$  зависимости  $H_C(H_{\max})$  и  $M_R(H_{\max})$  возрастают быстрее. Для образца



**Рис. 7.** Зависимости коэрцитивной силы  $H_C$  (а) и остаточного магнитного момента  $M_R$  (б) образцов 0 h, и 24 h (200°C) от величины  $H_{\max}$ . Вставки рисунков (а) и (б) иллюстрируют частные петли гистерезиса образцов 24 h (200°C) и 0 h в окрестности начала координат при различных значениях  $H_{\max}$ .

24 h (200°C) величина этого порогового поля заметно больше ( $\approx 10$  kOe), что логично объясняется более крупным размером частиц. Действительно, поскольку  $\mu_P \sim V^{1/2}$ , то в первом приближении зеемановская энергия пропорциональна  $V^{1/2}$ , в то время как энергия магнитной анизотропии пропорциональна  $V$ , т.е. с увеличением размера частиц она возрастает сильнее.

3.4. Магнитный резонанс. Спектры магнитного резонанса образцов 0 h и 240 h (150°C), зарегистрированные при различных температурах, приведены на рис. 8, *a, b*. Спектры представляют собой одиночные линии лоренцевой формы с параметрами при комнатной температуре:  $\Delta H \sim 1000$  Oe, и  $g = 2.01$  (образец 0 h),  $g = 2.03$  (образец 240 h (150°C)). Величины резонансных полей для обоих образцов незначительно уменьшаются при понижении температуры. Слабая зависимость величин резонансного поля от температуры характерна для ансамбля невзаимодействующих (либо слабо взаимодействующих) магнитных частиц. Лоренцева форма линии сигнала магнитного резонанса при всех исследуемых температурах свидетельствует о слабом влиянии размагничивающих факторов наночастиц либо об их практически сферической форме.

Температурное поведение ширин линий магнитного резонанса образцов 0 h и 240 h (150°C) показано на рис. 8, *c*. Видно, что ширина линии монотонно возрастает при понижении температуры для обоих образцов и выходит на плато при комнатной температуре. Такое поведение, на наш взгляд, обусловлено ростом локальных полей в образцах при понижении температуры. Данный вывод подтверждается тем фактом, что ширина линии образца 240 h (150°C) увеличивается значительно сильнее, чем в образце 0 h. Действительно, по данным статических магнитных измерений, величина намагниченности образца 240 h (150°C) превышает величину намагниченности образца 0 h более чем в 2 раза при температуре 100 K. При комнатных же температурах это отличие существенно слабее. В свою очередь, увеличение намагниченности образцов напрямую связано с размерами наночастиц в них (см. табл. 2 и рис. 3).

Таким образом, температурное поведение ширин линий подтверждает вывод о том, что в образце 240 h (150°C) размер частиц больше, чем в образце 0 h. Подобное сравнение ширин линий сигнала магнитного резонанса, регистрируемого при низких температурах, может быть использовано как косвенный метод получения информации об относительном размере частиц в различных образцах.

3.5. Магнитная восприимчивость в разблокированном состоянии. Магнитная восприимчивость ансамбля АГ-наночастиц в разблокированном ( $T > T_B$ ) состоянии определяется SP-откликом системы  $\chi_{SP}$  и антиферромагнитной восприимчивостью антиферромагнетика  $\chi_{AF}$  [1]:  $\chi = \chi_{SP} + \chi_{AF}$ . SP-отклик системы определяется разложением функции Ланжевена в ряд (справедливым в малых полях) и может быть записан в виде  $\chi_{SP} \sim N\langle\mu_P\rangle^2/3kT$ , где  $N$  — количество частиц

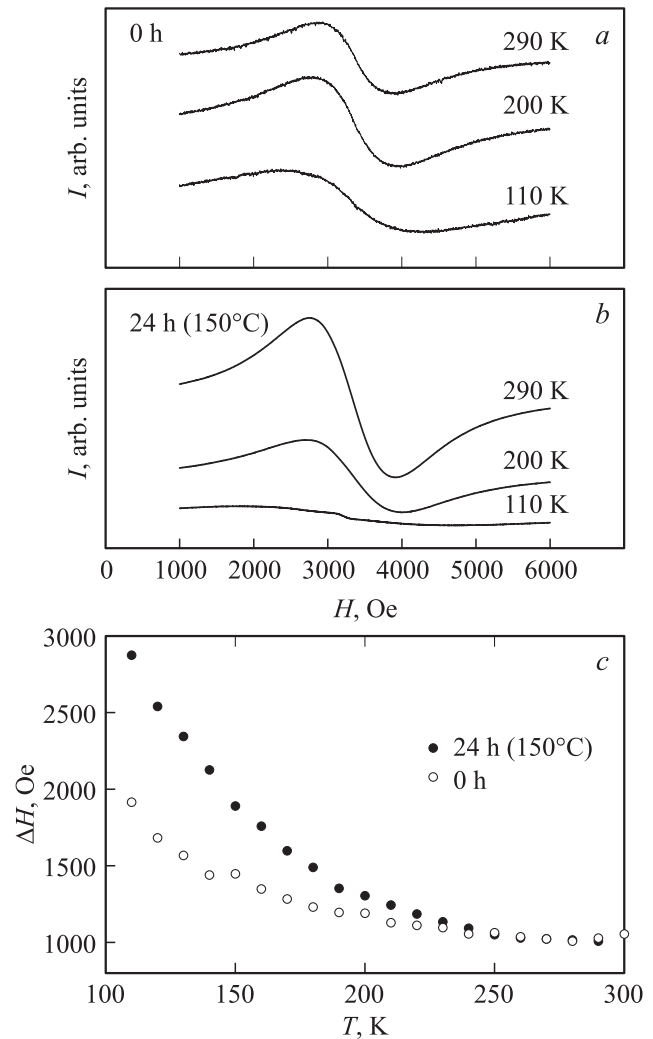


Рис. 8. Спектры магнитного резонанса образцов 0 h (*a*) и 240 h (150°C) (*b*) при указанных температурах. На (*c*) показана температурная зависимость ширины линии поглощения  $\Delta H$  для этих образцов.

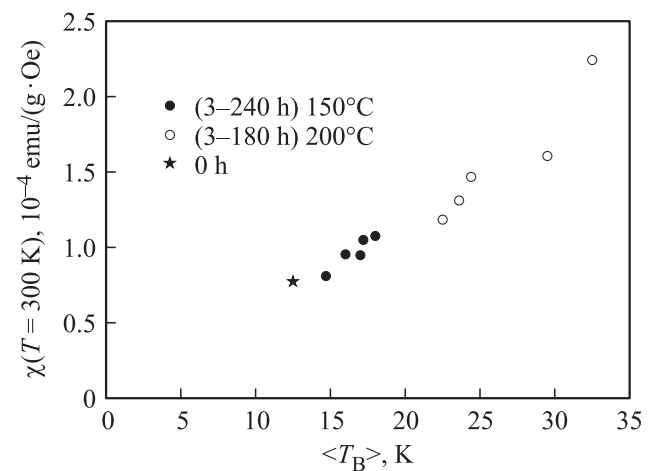


Рис. 9. Зависимость магнитной восприимчивости  $\chi(300\text{ K})$  от средней температуры блокировки  $\langle T_B \rangle$  исследованной серии образцов.

в единице массы (или объема), а  $\langle \mu_P \rangle$  — средний магнитный момент, приходящийся на частицу. Значение  $N$  обратно пропорционально объему частиц ( $N \sim 1/V$ ) и, как говорилось выше,  $\mu_P \sim V^{1/2}$ . В результате получаем, что SP вклад в магнитную восприимчивость не зависит от размера частиц<sup>2</sup> [32] —  $\chi_{SP} = \text{const}$ . На рис. 9 приведена зависимость  $\chi(300 \text{ К}) = M(300 \text{ К})/H$  от значений  $\langle T_B \rangle$  (рис. 5, табл. 2) для исследованной серии образцов. Для большинства образцов с хорошей точностью наблюдается линейная зависимость  $\chi(300 \text{ К})$  от  $\langle T_B \rangle$ , или, фактически, от среднего объема частиц  $V$ . Этот факт может быть нетривиальным, поскольку если  $\chi_{SP} = \text{const}$ , то с ростом размеров частиц значительно увеличивается величина  $\chi_{AF}(300 \text{ К})$ . Учет потери массы образцов (не более 20% при самом длительном отжиге, см. разд. 2) не сказывается кардинально на характере зависимости  $\chi(300 \text{ К})$  от  $\langle T_B \rangle$ . Из анализа кривых намагничивания для ферригидрита и ферритина известно, что  $\chi_{AF}$  уменьшается с ростом температуры [5–7, 13–15], и это пока является необъясненным фактом, так же как и достаточно большие значения  $\chi_{AF}$  ферригидрита и ферритина. Возможно, что температурная эволюция  $\chi_{AF}$  различна для частиц различных размеров. Установленный в данной работе линейный характер зависимости  $\chi(300 \text{ К})$  от температуры блокировки требует дополнительного анализа. Тем не менее величину магнитной восприимчивости порошка наночастиц ферригидрита при комнатной температуре можно использовать для косвенного контроля увеличения их размеров в результате низкотемпературного отжига.

#### 4. Заключительные замечания

Таким образом, в настоящей работе проведено исследование магнитных свойств ансамбля наночастиц биогенного ферригидрита, прошедших низкотемпературный (150 и 200°C) отжиг в течение различного времени (до 10 суток). Анализ полученных результатов показал, что в ходе отжига наночастицы увеличиваются в размерах. Результаты просвечивающей электронной микроскопии подтверждают этот вывод. Увеличение частиц в размерах связано с их агломерацией, причем средним размером наночастиц ферригидрита можно „управлять“ путем увеличения температуры (по крайней мере, до 200°C) и времени отжига. При увеличении объемов частиц монотонно растут величины суперпарамагнитной температуры блокировки, численные значения коэрцитивной силы (при 4.2 К), величины характерного порогового поля раскрытия петли магнитного гистерезиса, ширина линии спектра магнитного резонанса (в низких температурах). Кроме того, обнаружено, что магнитная восприимчивость при комнатной температуре (в разблокированном состоянии) растет примерно линейно с ростом температуры блокировки (пропорциональной

среднему объему частиц). И хотя механизмы, приводящие к такому виду зависимости  $\chi(T = 300 \text{ К})$  от  $T_B$  еще не выявлены, обнаруженная зависимость позволяет осуществлять экспресс контроль увеличения размеров наночастиц ферригидрита при низкотемпературном отжиге достаточно простым методом (измерения магнитной восприимчивости). Возможность целенаправленного и контролируемого увеличения магнитной восприимчивости наночастиц ферригидрита, продемонстрированная в данной работе, открывает путь к выявлению оптимальных размеров этих частиц для медицинских приложений [4].

Авторы признательны С.В. Комогорцеву за обсуждение результатов.

#### Список литературы

- [1] S. Mørup, D.E. Madsen, C. Fradsen, C.R.H. Bahl, M.F. Hansen. *J. Phys.: Condens. Matter.* **19**, 213 202 (2007).
- [2] Ю.Л. Райхер, В.И. Степанов. *ЖЭТФ* **134**, 514 (2008).
- [3] Q.A. Pankhurst, N.T.K. Thanh, S.K. Jones, J. Dobson. *J. Phys. D* **42**, 224 001 (2009).
- [4] K. Dobretsov, S. Stolyar, A. Lopatin. *Acta Otorhinolaryngol. Ital.* **35**, 2, 97 (2015).
- [5] S.A. Makhlof, F.T. Parker, A.E. Berkowitz. *Phys. Rev. B* **55**, R14 717 (1997).
- [6] M.S. Seehra, V.S. Babu, A. Manivannan, J.W. Lynn. *Phys. Rev. B* **61**, 3513 (2000).
- [7] M.S. Seehra, A. Punnoose. *Phys. Rev. B* **64**, 132 410 (2001).
- [8] A. Punnoose, T. Phanthavady, M.S. Seehra, N. Shah, G.P. Huffman. *Phys. Rev. B* **69**, 054 425 (2004).
- [9] E.L. Duarte, R. Itri, E. Lima Jr, M.S. Baptista, T.S. Berquó, G.F. Goya. *Nanotechnology* **17**, 5549 (2006).
- [10] T.S. Berquó, J.J. Erbs, A. Lindquist, R.L. Penn, S.K. Banerjee. *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 176 005 (2009).
- [11] N.J.O. Silva, V.S. Amaral, A. Urtizberea, R. Bustamante, A. Millán, F. Palacio, E. Kampert, U. Zeitler, S. de Brion, O. Iglesias, A. Labarta. *Phys. Rev. B* **84**, 104 427 (2011).
- [12] J.G.E. Harris, J.E. Grimaldi, D.D. Awschalom, A. Cholero, D. Loss. *Phys. Rev. B* **60**, 3453 (1999).
- [13] C. Gilles, P. Bonville, H. Rakoto, J.M. Broto, K.K.W. Wong, S. Mann. *J. Magn. Magn. Mater.* **241**, 430 (2002).
- [14] N.J.O. Silva, V.S. Amaral, L.D. Carlos. *Phys. Rev. B* **71**, 184 408 (2005).
- [15] N.J.O. Silva, A. Millan, F. Palacio, E. Kampert, U. Zeitler, H. Rakoto, V.S. Amaral. *Phys. Rev. B* **79**, 104 405 (2009).
- [16] R.P. Guertin, N. Harrison, Z.X. Zhou, S. McCall, F. Drymiotis. *J. Magn. Magn. Mater.* **308**, 97 (2007).
- [17] Д.А. Балаев, А.А. Красиков, А.А. Дубровский, С.В. Семёнов, С.И. Попков, С.В. Столяр, Р.С. Исаков, В.П. Ладыгина, Р.Н. Ярославцев. *ФТТ* **58**, 2, 280 (2016).
- [18] Д.А. Балаев, А.А. Дубровский, А.А. Красиков, С.В. Столяр, Р.С. Исаков, В.П. Ладыгина, Е.Д. Хиляжева. *Письма ЖЭТФ* **98**, 3, 160 (2013).
- [19] Д.А. Балаев, А.А. Красиков, А.А. Дубровский, С.В. Семёнов, О.А. Баюков, С.В. Столяр, Р.С. Исаков, В.П. Ладыгина, Л.А. Ищенко. *ЖЭТФ* **146**, 546 (2014).

<sup>2</sup> Для наночастиц NiO, в которых  $\mu_P \sim V^{1/3}$ ,  $\chi_{SP} \sim V^{-1/3} \sim 1/d$ , что наблюдалось в работе [32].



- [20] Д.А. Балаев, А.А. Красиков, А.А. Дубровский, О.А. Баюков, С.В. Столяр, Р.С. Исхаков, В.П. Ладыгина, Р.Н. Ярославцев. Письма ЖТФ **41**, 14, 88 (2015).
- [21] С.В. Столяр, О.А. Баюков, Ю.Л. Гуревич, В.П. Ладыгина, Р.С. Исхаков, П.П. Пустошилов. Неорган. материалы **43**, 725 (2007).
- [22] 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. Неорган. материалы **42**, 843 (2006).
- [23] Ю.Л. Райхер, В.И. Степанов, С.В. Столяр, В.П. Ладыгина, Д.А. Балаев, Л.А. Ищенко, М. Балашою. ФТТ **52**, 277 (2010).
- [24] А.Д. Балаев, Ю.В. Бояршинов, М.М. Карпенко, Б.П. Хрусталеv. ПТЭ **3**, 167 (1985).
- [25] M. Balasoiu, S.V. Stolyar, R.S. Iskhakov, L.A. Ischenko, Y.L. Raikher, A.I. Kuklin, O.L. Orelovich, Yu.S. Kovalev, T.S. Kurkin. Rom. J. Phys. **55**, 7–8, 782 (2010).
- [26] 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**, 1, 97 (2011).
- [27] D. Tobia, E. Winkler, R.D. Zysler, M. Granada, H.E. Troiani, D. Fiorani. J. Appl. Phys. **106**, 103 920 (2009).
- [28] J.C. Denardin, A.L. Brandl, M. Knobel, P. Panissod, A.V. Pakhomov, H. Liu, X.X. Zhang. Phys. Rev. B **65**, 064 422 (2002).
- [29] E.C. Stoner, E.P. Wohlfarth. Philos. Trans. Roy. Soc. London. A **240**, 599 (1948).
- [30] С.В. Комогорцев, Р.С. Исхаков, А.Д. Балаев, А.В. Окотруб, А.Г. Кудашов, Н.А. Момот, С.И. Смирнов. ФТТ **51**, 11, 2155 (2009).
- [31] L. Néel. C.R. Acad. Sci. Paris **252**, 4075 (1961).
- [32] J.T. Richardson, D.I. Yiagas, B. Turk, K. Forster, M.V. Twigg. J. Appl. Phys. **70**, 6977 (1991).