

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

УДК 537.611.4; 539.166

На правах рукописи

*И. Мищенко*

Мищенко Илья Никитич

Развитие многоуровневых моделей магнитной динамики  
однодоменных частиц для описания кривых намагничивания и  
мёссбауэровских спектров магнитных наноматериалов

Специальность 05.27.01 – Твёрдотельная электроника, радиоэлектронные  
компоненты, микро- и наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

МОСКВА 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки  
Физико-технологическом институте Российской академии наук (ФТИАН РАН)

Научный руководитель: Чуев Михаил Александрович,  
доктор физико-математических наук,  
заведующий лабораторией  
физики поверхности микроэлектронных структур  
Физико-технологического института  
Российской академии наук

Официальные оппоненты: Любутин Игорь Савельевич,  
доктор физико-математических наук, профессор,  
заведующий отделом  
ядерных методов и магнитных структур  
Института кристаллографии им. А.В. Шубникова  
Российской академии наук

Киселёва Татьяна Юрьевна,  
кандидат физико-математических наук,  
доцент кафедры физики твёрдого тела  
Физического факультета  
Московского государственного университета  
им. М.В. Ломоносова

Ведущая организация: Национальный исследовательский ядерный  
университет «МИФИ»,  
Физико-технологический факультет,  
кафедра прикладной ядерной физики

Защита состоится «20» декабря 2016 г. в 16 часов на заседании  
диссертационного совета Д 002.204.01 в Физико-технологическом институте РАН  
по адресу: 117218, Москва, Нахимовский пр-кт, д. 36, к. 1, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Физико-технологического  
института РАН и на сайте <http://www.ftian.ru>.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2016 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета Д 002.204.01,  
кандидат физико-математических наук



В.В. Вьюрков

# ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

## Актуальность темы исследования

Интерес к магнитным частицам и кластерам с размерами порядка нескольких нанометров, вследствие чего они оказываются однодоменными, обусловлен в первую очередь их широкой распространённостью и применением в различных материалах, устройствах, процессах и технологиях, таких как феррожидкости, магнитные и магнитооптические средства записи информации, приборы цветного изображения, ЯМР-томография, химический катализ, биотехнологическое производство, магнитная доставка лекарственных препаратов и других областях. Это предопределяет необходимость проведения систематических исследований структурных и магнитных свойств таких материалов как с целью оптимизации процессов их синтеза, так и для выяснения специфических особенностей магнетизма в системах частиц нанометрового размера.

Фундаментальное отличие наночастиц от объёмных материалов состоит в существенном влиянии на их поведение тепловых флуктуаций окружения, которые нельзя игнорировать при описании подобных систем. Это влияние может иметь различные проявления. В первую очередь за конечное время измерения вместо хорошо определённых мгновенных характеристик будут вырабатываться эффективные средние значения наблюдаемых величин в зависимости от соотношения между энергетическими масштабами изучаемой системы и задаваемой температурой характерной энергией возбуждений. Кроме того, значения самих средних будут носить вероятностный характер, что обуславливает формирование статистических распределений измеряемых величин. Наконец, случайные флуктуации могут приводить к стохастическим переходам между разными стационарными состояниями системы, что будет непосредственно влиять на результат измерения, если его время близко к характерному времени пребывания системы в текущем состоянии.

Существует несколько методов исследования довольно сложных процессов магнитной релаксации в частицах малых размеров, которые на макроскопическом уровне проявляются, например, как перемагничивание образца с ярко выраженными гистерезисными свойствами в разных частотных диапазонах. Наиболее информативными методами изучения магнитной динамики наночастиц являются стандартные измерения намагниченности (восприимчивости) исследуемого образца и гамма-резонансная (мёссбауэровская) спектроскопия, которые успешно используются для исследования структурных, магнитных и термодинамических свойств нанокристаллических магнитных материалов.

Эти методики во многом различаются и взаимно дополняют друг друга. Магнитометрия даёт абсолютное значение полного магнитного момента образца,

являясь таким образом прямым, но интегральным методом. В мёссбауэровской спектроскопии датчиками взаимодействий служат ядра атомов резонансного изотопа, передающие локальную картину внутриатомных полей с дифференциацией по различным состояниям материнских атомов, однако эти, так называемые сверхтонкие, поля представляют собой лишь косвенное отражение макроскопических полей внутри кристалла. Магнитные измерения практически всегда состоят в приложении к исследуемой системе внешнего поля и детектировании её отклика на это воздействие, что сильно усложняет теоретический анализ результатов из-за наложения на внутренние процессы системы внешнего возмущения. В то же время измерение магнитных характеристик вещества гамма-резонансным методом не требует внешнего источника поля, который заменяется сильными внутренними полями собственных атомов, что оказывается очень благоприятным при исследовании сложной магнитной динамики частиц малого размера. Магнитные кривые записываются в медленно меняющихся полях с частотами от мГц до кГц, задающими характерное время измерения. Чувствительность мёссбауэровской спектроскопии к динамическим процессам ограничена с одной стороны естественной шириной резонансной линии, с другой – ларморовской прецессией ядерных спинов в сверхтонком магнитном поле и для наиболее распространённых изотопов попадает в интервал частот от мГц до ГГц.

Естественно, для извлечения огромного богатства информации о наноманетиках, доставляемой этими и другими комплементарными экспериментальными методами, необходима разработка адекватных теоретических моделей, учитывающих необычные термодинамические и магнитные свойства исследуемых систем.

Существующие на сегодняшний день универсальные феноменологические модели магнетизма малых частиц, позволяющие работать с реальным экспериментом (в отличие от более точных, но экстремально затратных микромагнитных вычислений), основаны на рассмотрении суммарного магнитного момента однодоменной частицы и по своей сути применимы лишь к ферромагнетикам. Даже описание такого особого класса веществ как антиферромагнетики, магнитная структура которых включает две почти эквивалентные магнитные подрешётки, связанные обменным взаимодействием, основывается исключительно на представлении их нескомпенсированного магнитного момента, при котором обменное взаимодействие фактически выпадает из рассмотрения, что неминуемо приводит к смещению оценок извлекаемых физических параметров, а наиболее принципиальная идеальная ситуация равных моментов подрешёток вообще выпадает из поля зрения. Вместе с тем именно антиферромагнетики привлекают всё большее внимание

исследователей в связи с наличием в них высокочастотных обменных мод терагерцового диапазона, что позволяет рассматривать эти материалы как основу будущей сверхвысокочастотной радиотехники и электроники.

### **Цели и задачи работы**

Развитие многоуровневых моделей магнитной динамики кластеров и частиц нанометрового размера с целью описания как универсальных черт, присущих таким объектам и определяемых их однодоменным состоянием, так и выявления специфичных свойств подобных систем, зависящих от типа их магнитного упорядочения.

Проведение компьютерного моделирования равновесных кривых намагничивания ансамбля анизотропных наночастиц для выяснения закономерностей формирования кривых намагничивания реальных нанокompозитов.

Создание комплексов программ для согласованного анализа температурных и полевых серий экспериментальных мёссбауэровских спектров ферро-, антиферро- и ферримагнитных наночастиц.

Применение разработанного диагностического аппарата для решения широкого спектра как фундаментальных, так и прикладных задач, в том числе:

- исследования флуктуаций магнитных моментов доменов в тяжелофермионном соединении CePdSn;
- характеристики коммерческих образцов феррожидкости «ARA-250» (Chemicell GmbH, Germany);
- исследования особенностей магнитной динамики и термодинамики мелкодисперсных порошков трёхвалентного оксида железа Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### **Научная новизна и практическая значимость работы**

В работе в рамках хорошо известной многоуровневой модели магнитной динамики однодоменных частиц предложен и обоснован простой способ определения скорости релаксации частицы между двумя эквивалентными потенциальными ямами, отвечающей характерной скорости выравнивания заселённости в их статистическом ансамбле, посредством расчёта наименьшего по абсолютной величине ненулевого собственного значения трёхдиагональной матрицы случайных переходов.

В рамках недавно предложенного квантового обобщения многоуровневой модели на случай аксиально-анизотропных частиц во внешнем поле произвольной ориентации проведено развёрнутое компьютерное моделирование равновесных кривых намагничивания ансамблей однодоменных частиц и для случая нетекстурированных систем в классическом пределе обнаружено универсальное ланжевеновское поведение начальных участков этих кривых, что обосновывает

широко используемый простой метод оценки средних размеров наночастиц по начальному наклону их кривых намагничивания.

Проведено обобщение указанной многоуровневой модели в поле для самосогласованного учёта релаксационных переходов между стационарными состояниями частицы под действием случайных полей окружения и обосновано предложенное ранее квазиклассическое приближение для их вероятностей.

Проведён сравнительный анализ недавно разработанных моделей магнитной динамики и квантовой статистики идеальных антиферромагнитных частиц с привлечением конкретных экспериментальных данных и доказана их эквивалентность в пределе больших спинов магнитных подрешёток.

Анализ мёссбауэровских данных Кондо-соединения  $\text{CePdSn}$  в релаксационных моделях магнитной динамики привёл к выводу о существенном влиянии флуктуаций на его магнитные свойства, что подтверждает ранее предложенную для этого соединения модель нарушенной магнитной структуры (“spin-flip”) и позволяет трактовать её как разбиение всего объёма образца на антиферромагнитные домены.

На базе реалистичных моделей магнитной динамики однодоменных частиц созданы комплексы программ для диагностики магнитных наноматериалов по температурным и полевым сериям их мёссбауэровских спектров. Это матобеспечение позволяет получать такую важную информацию об исследуемых структурах как распределение частиц по размерам, величины энергий их магнитной анизотропии и критические поля перемагничивания, а также предоставляет возможность определять количественное содержание резонансного изотопа как в самих наночастицах, так и в сопутствующих химических фазах.

Применение специфичных моделей антиферромагнетизма малых частиц к трактовке мёссбауэровских данных ультратонкого порошка трёхвалентного оксида железа дало указание на антиферромагнитный характер упорядочения его кристаллических зёрен как наиболее вероятный, что отвечает  $\alpha$ -фазе – гематиту, в отличие от  $\gamma$ -фазы – маггемита. Тем самым заложены основы новой методики определения фазового состава мелкодисперсных порошков по типу их магнитного упорядочения.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. В рамках многоуровневой модели магнитной динамики однодоменных частиц предложен способ расчёта скорости релаксации в их ансамбле как наименьшего ненулевого собственного значения трёхдиагональной релаксационной матрицы.
2. Обнаружено ланжевеновское поведение равновесных кривых намагничивания ансамбля ферромагнитных частиц в слабых полях при изотропном

пространственном распределении их лёгких осей.

3. Проведён расчёт стохастических переходов между стационарными состояниями ферромагнитной частицы во внешнем поле и обоснованы квазиклассические выражения для вычисления их вероятностей.
4. Доказана эквивалентность макроскопической термодинамики и квантовой статистики идеальных антиферромагнитных частиц в классическом пределе.
5. Обнаружены флуктуации магнитных моментов антиферромагнитных доменов в интерметаллиде CePdSn и измерены их динамические и энергетические характеристики.
6. Разработана методика диагностики магнитных наноматериалов на основе согласованного анализа температурно-полевых зависимостей их мёссбауэровских спектров.
7. В результате сравнительного анализа экспериментальных данных мелкодисперсных порошков трёхвалентного оксида железа сделан вывод о предпочтительном формировании в них  $\alpha$ -фазы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (гематита) в противоположность  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (маггемиту).

### **Личный вклад автора**

Автором лично получены все основные результаты диссертации, выполнены расчёты равновесных кривых намагничивания и стохастической магнитной динамики ансамбля однодоменных частиц, разработан программный комплекс для одновременного анализа температурных и полевых серий мёссбауэровских спектров магнитных наноматериалов и проведена обработка представленных экспериментальных данных. Автор принимал непосредственное участие в постановке задачи и анализе полученных результатов, а также в подготовке публикаций в научных журналах и докладов на тематических конференциях.

### **Достоверность полученных результатов**

Достоверность полученных результатов основывается на применении современных динамично развивающихся моделей магнетизма малых частиц и постоянном критическом сопоставлении теоретических выводов с обширными данными реального эксперимента. Высокое качество полученных результатов подтверждается публикациями материалов работы в рецензируемых отечественных и международных журналах, а также докладами, представленными на национальных и международных конференциях.

### **Апробация работы**

Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на национальных и международных школах и конференциях: Moscow International

Symposium on Magnetism (MISM 2011); Международной научно-технической конференции «INTERMATIC» (2011); 3-й и 5-й Международной молодёжной научной Школе-Семинаре (2011, 2015); 31<sup>st</sup>, 32<sup>nd</sup> and 33<sup>rd</sup> International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME 2011, 2013, 2015); 4<sup>th</sup> International Competition of Scientific Papers in Nanotechnology for Young Researchers (RusNanoTech 2011); 8<sup>th</sup> International Symposium on the Industrial Applications of the Mössbauer Effect (ISIAME 2012); International Conference «Micro- and Nanoelectronics» (ICMNE 2012, 2014, 2016); 12-й, 13-й и 14-й Международной конференции «Мёссбауэровская спектроскопия и её применения» (ICMSA 2012, 2014, 2016); 48-й, 49-й и 50-й Школе ПИЯФ по физике конденсированного состояния (ФКС 2014, 2015, 2016); 10<sup>th</sup> and 11<sup>th</sup> International Conference on the Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers (2014, 2016); 26-й Международной конференции «Радиационная физика твёрдого тела» (2016).

### Публикации

Результаты исследований опубликованы в 40 печатных работах, из них 16 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, список которых приводится в конце автореферата.

### Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, трёх глав, основных выводов и содержит 125 страниц, включая 2 приложения, 28 рисунков, 4 таблицы и список литературы из 104 наименований.

### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** сформулированы цели и задачи работы, обоснованы её актуальность и практическая значимость, приведены защищаемые положения.

**Первая глава** посвящена стандартным подходам к описанию магнетизма однодоменных частиц, их сравнительному анализу и применению к исследованию магнитных флуктуаций в тяжелофермионном интерметаллиде CePdSn.

**Раздел 1.1** содержит обзор работ, касающихся получения, использования и изучения магнитных наночастиц. В **разделе 1.2** излагается предложенная Стонером и Вольфартом модель гетерогенных сплавов [1], призванная объяснить их высокую коэрцитивность и основанная на рассмотрении детерминированного поведения макроскопических магнитных моментов малых включений в суммарном потенциале их собственной анизотропии и приложенного поля. В **разделе 1.3** вводится представление о случайной релаксации магнитного момента на примере наиболее простой двухуровневой (ДУР) модели Нееля [2]. **Раздел 1.4** посвящён общей теории магнитной динамики однодоменных частиц с учётом

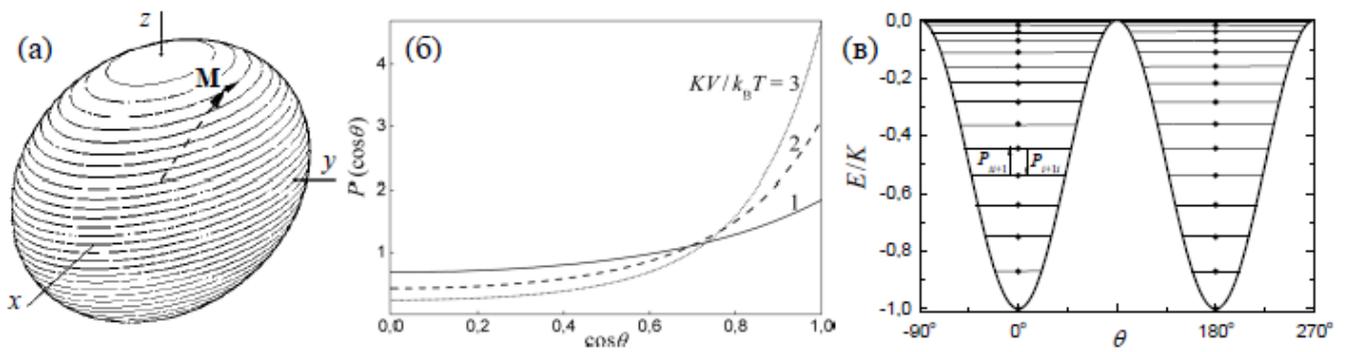


Рис. 1. (а) Орбиты равномерной прецессии вектора намагниченности  $\mathbf{M}$  ферромагнитной частицы в поле её собственной магнитной анизотропии. (б) Распределение относительной величины сверхтонкого поля на атомных ядрах в результате прецессионного движения магнитных моментов частиц для разного соотношения между величиной анизотропии  $KV$  и температурой  $T$ . (в) Квантово-механические уровни энергии ферромагнитной частицы в аксиально-симметричном потенциале её магнитной анизотропии.

тепловых флуктуаций, развитой Брауном на основе классических уравнений движения магнитного момента частицы под влиянием её внутренней магнитной анизотропии, внешнего поля и случайного воздействия окружения [3]. В **разделе 1.5** дано описание эффекта Мёссбауэра и основанного на нём метода гамма-резонансной спектроскопии. Рассмотрены его применения как к фундаментальным вопросам теории относительности, так и к исследованию сверхтонкой структуры атомных спектров, доставляющей богатую информацию о строении ядра и электронной оболочки атома, химическом и кристаллическом окружении резонансного изотопа, магнитном и термодинамическом состоянии твёрдого тела.

В **разделе 1.6** обсуждается универсальная форма мёссбауэровских спектров магнитных наночастиц в представлении Джонса и Шриваставы [4]. Они выделяют одномерный набор стационарных состояний частицы в виде эквипотенциальных орбит равномерной прецессии вектора её намагниченности  $\mathbf{M}$  вокруг лёгкой оси (рис. 1а) и рассматривают средние значения момента для всех состояний, приводящие к характерному распределению величины внутриатомного (сверхтонкого) поля  $H_{\text{hf}}$  (рис. 1б). Конкретная форма распределения задаётся энергетическим профилем частицы с объёмом  $V$  в поле аксиальной магнитной анизотропии с плотностью энергии  $K$  (рис. 1в):

$$E = -K \cos^2 \theta, \quad (1)$$

где  $\theta$  есть угол отклонения магнитного момента частицы от её лёгкой оси, а также равновесными заселённостями состояний, определяемыми характерной энергией тепловых флуктуаций  $k_B T$ , где  $k_B$  – константа Больцмана,  $T$  – температура.

Переход от макроскопического представления к квантовому, когда вместо магнитного момента частицы рассматривается её макроспин  $S$  с  $N = 2S + 1$  возможными значениями проекции  $m = -S, -S + 1, \dots, S - 1, S$  на лёгкую ось,

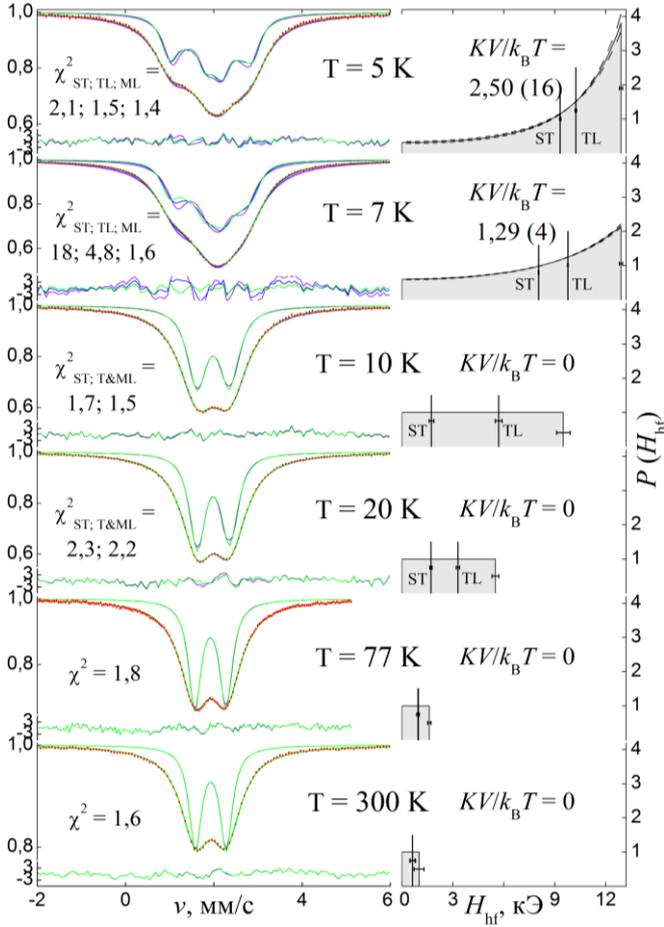


Рис. 2. Левая панель. Мессбауэровские спектры (вертикальные штрихи) ядер  $^{119}\text{Sn}$  в образце  $\text{CePdSn}$  в зависимости от температуры, скорректированные на толщину поглотителя, а также теоретические кривые, рассчитанные в статической (фиолетовые), ДУР (синие) и МУР (зелёные линии) моделях. Тонкими линиями показаны спектры поглощения в образце без свертки с лоренцевой функцией линии источника в уменьшенном вдвое масштабе. Приведены значения функционала ошибок  $\chi^2$  для всех моделей. Правая панель. Соответствующие распределения сверхтонкого поля  $P(H_{\text{hf}})$ , приведённые к единому среднему значению (закрашенные области), в модели МУР. Штриховыми линиями представлены их предельные значения, отвечающие погрешностям в определении параметра  $KV$ . Правая граница распределения есть максимальная величина  $H_{\text{hf}}$  в модели МУР. Значения  $H_{\text{hf}}$ , восстановленные в статической и ДУР моделях, обозначены вертикальными линиями. Их ошибки указаны горизонтальными штрихами.

позволяет выразить вероятности стохастических переходов между соседними состояниями частицы под действием случайных полей окружения при помощи оператора рождения  $\hat{S}_+$  (или уничтожения  $\hat{S}_-$ , рис. 1в):

$$P_{m,m+1} = P_{m+1,m} = D \left| \langle m+1 | \hat{S}_+ | m \rangle \right|^2 = D [S(S+1) - m(m+1)], \quad (2)$$

где константа диффузии  $D$  задаёт интенсивность релаксационного процесса. Учёт принципа детального равновесия полностью определяет термодинамику системы и позволяет проводить расчёт всех её физических наблюдаемых, в том числе мессбауэровских спектров, посредством оперирования с трёхдиагональной матрицей случайных переходов  $\hat{P}$ .

В разделе 1.7 приводятся выражения для формы релаксационных гамма-резонансных спектров магнитных наночастиц с учётом электрического квадрупольного расщепления ядерных уровней на языке супероператоров комбинированного сверхтонкого взаимодействия [5], которые сводятся к линейно-алгебраическим операциям с блочно-трёхдиагональной матрицей системы в расширенном пространстве электронных и ядерных переменных.

В разделе 1.8 дано сравнение картин магнитной динамики в моделях Нееля и Джонса–Шриваставы. Здесь обосновывается возможность введения скорости релаксации в многоуровневом (МУР) случае как наименьшего ненулевого

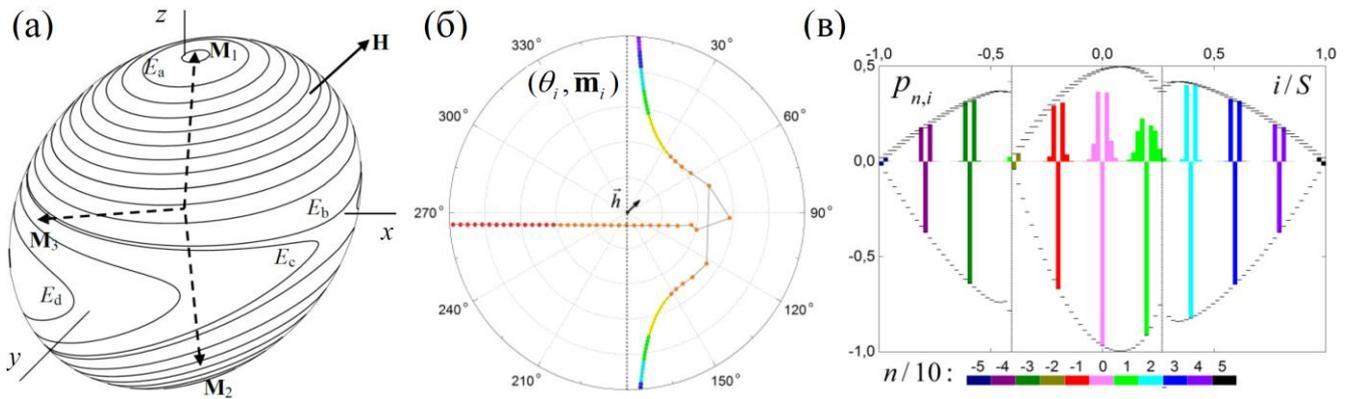


Рис. 3. (а) Уровни постоянной энергии – орбиты прецессии вектора намагниченности  $\mathbf{M}$  ферромагнитной частицы с лёгкой осью  $z$  в магнитном поле с относительной напряжённостью  $h = 0,1$  и направлением  $\Theta = 45^\circ$  вокруг локальных минимумов  $\mathbf{M}_1$  и  $\mathbf{M}_2$  и абсолютного максимума  $\mathbf{M}_3$  энергии. (б) Положения средних моментов частицы в плоскости лёгкой оси и внешнего поля. (в) Вероятности квантово-механических переходов между различными состояниями частицы (верхние колонки) и суммарная вероятность покинуть текущее состояние (нижние колонки) вместе с их квазиклассическими аналогами (горизонтальные штрихи). Вертикальные линии указывают границы квазиклассических ветвей релаксации.

собственного значения трёхдиагональной матрицы случайных перескоков  $\hat{P}$ .

В разделе 1.9 представлено исследование магнитных фазовых переходов в Кондо-соединении  $\text{CePdSn}$  методом мёссбауэровской спектроскопии на ядрах  $^{119}\text{Sn}$  (рис. 2, слева) с привлечением релаксационных моделей магнитной динамики однодоменных кластеров. Предложенная ранее spin-flip модель магнитной структуры этого соединения трактуется с позиции разбиения объема образца на антиферромагнитные домены нанометрового размера. Показывается, что учёт распределения сверхтонких полей, описываемых МУР моделью (рис. 2, справа), приводит к существенной корректировке извлекаемых значений релаксационных параметров по сравнению с ДУР моделью. Для температур антиферромагнитного упорядочения определена величина энергии анизотропии доменов  $KV$ .

**Вторая глава** посвящена развитию теории магнитной динамики анизотропных частиц во внешнем магнитном поле, анализу механизмов формирования равновесных кривых намагничивания и релаксационных мёссбауэровских спектров однодоменных наночастиц, а также характеристики коммерческих образцов медицинской феррожидкости.

В разделе 2.1 дано описание нестандартной магнитной динамики ферромагнитных частиц во внешнем поле на языке криволинейных орбит прецессии их магнитных моментов в суммарном потенциале собственной анизотропии и приложенного поля [6] (рис. 3а):

$$E = -K \cos^2 \theta - HM_0 \cos \phi, \quad (3)$$

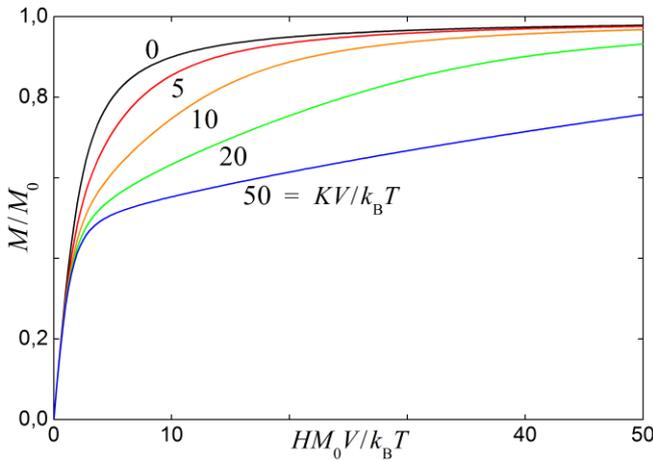


Рис. 4. Равновесные кривые намагничивания ансамбля ферромагнитных частиц при хаотической ориентации их лёгких осей в зависимости от величины собственной магнитной анизотропии в классическом пределе.

на орты системы координат, и обосновывается квазиклассическое приближение для релаксации, согласно которому выделяются три ветви непрерывного броуновского процесса вблизи двух минимумов и одного максимума энергии (рис. 3а) с единственной точкой (орбитой) ветвления (рис. 3б).

В разделе 2.3 описанный термодинамический подход используется для расчёта равновесных кривых намагничивания ансамблей однодоменных частиц в зависимости от величины их собственной магнитной анизотропии (рис. 4), распределения по размерам и при учёте взаимодействия между частицами. Устанавливается универсальный характер поведения начальных участков этих кривых для случая изотропного распределения осей лёгчайшего намагничивания.

В пункте 2.4.1 приводятся аналитические формулы для статических гамма-резонансных спектров поглощения магнитных наночастиц во внешнем поле при произвольном направлении распространения  $\gamma$ -луча [7]. В пункте 2.4.2 описывается численный алгоритм расчёта релаксационных мёссбауэровских спектров наночастиц в поле в квазиклассическом приближении с привлечением супероператоров магнитного сверхтонкого взаимодействия для работы в недиагональном представлении ядерного подпространства и в условиях ветвления электронного релаксационного процесса, сводящийся к разрешению линейной системы матричных уравнений с почти трёхдиагональной матрицей блоков.

В разделе 2.5 подробно исследуются процессы магнитной релаксации в образцах фармацевтической феррожидкости по данным сравнительного анализа температурных и полевых серий их гамма-резонансных спектров (рис. 5) в МУР моделях магнитной динамики ферро- и ферримагнитных частиц. Найдены характерная величина энергии анизотропии  $KV_0$  и разброс размеров частиц  $\gamma_d$ ,

где  $\theta$  и  $\phi$  обозначают углы, образуемые вектором намагниченности величины  $M_0$  с лёгкой осью  $z$  и внешним полем напряжённости  $H$ , соответственно.

В разделе 2.2 излагается квантовая статистика магнитных наночастиц [7] в представлении средних значений моментов стационарных состояний (рис. 3б), рассчитываются квантово-механические вероятности случайных переходов между ними (рис. 3в)

$$p_{n,i} = D \sum_{\eta=x,y,z} \left| \langle i | \hat{S}_\eta | n \rangle \right|^2, \quad i \neq n, \quad (4)$$

где  $\hat{S}_{x,y,z}$  – операторы проекции спина

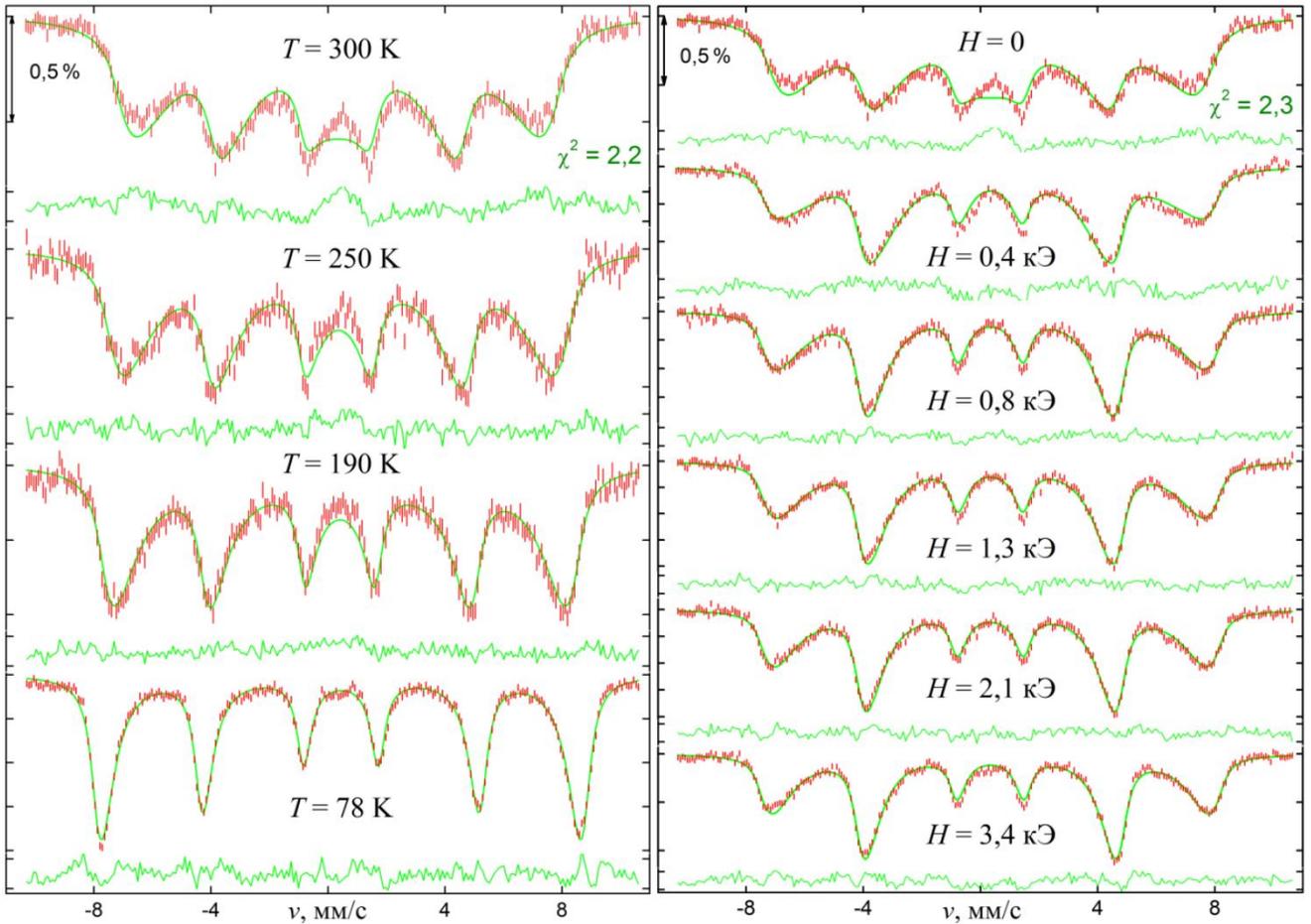


Рис. 5. Мёссбауэровские спектры (вертикальные штрихи) ядер  $^{57}\text{Fe}$  в образце наночастиц «ARA-250» при разных температурах (слева) и в поперечном магнитном поле разной напряжённости (справа), а также теоретические кривые (сплошные линии), рассчитанные в квантовой модели магнитной релаксации однодоменных частиц в квазиклассическом приближении.

установлены температурные зависимости скорости магнитной релаксации  $D(T)$  в подходах различной полноты и определены значения эффективных внутренних полей  $h_{\text{in}}(H)$  в ансамбле наночастиц во внешнем поле разной напряжённости.

В **третьей главе** описываются магнитная и термодинамика идеальных антиферромагнитных (АФМ) частиц, их специфичные проявления в гамма-резонансном эксперименте, а также демонстрируются возможности мёссбауэровской спектроскопии при установлении фазового состава мелкодисперсных порошков  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  по типу их магнитного упорядочения.

**Раздел 3.1** посвящён магнитной динамике скомпенсированных АФМ наночастиц в приближении двух подрешёток с намагниченностями  $\mathbf{M}_1$  и  $\mathbf{M}_2$  [8], связанными обменным взаимодействием с силовой константой  $A = JM_0^2 > 0$  и находящимися в поле аксиальной магнитной анизотропии с плотностью энергии  $K$ :

$$E = J\mathbf{M}_1\mathbf{M}_2 - K/2 \cdot (\cos^2 \theta_1 + \cos^2 \theta_2), \quad (5)$$

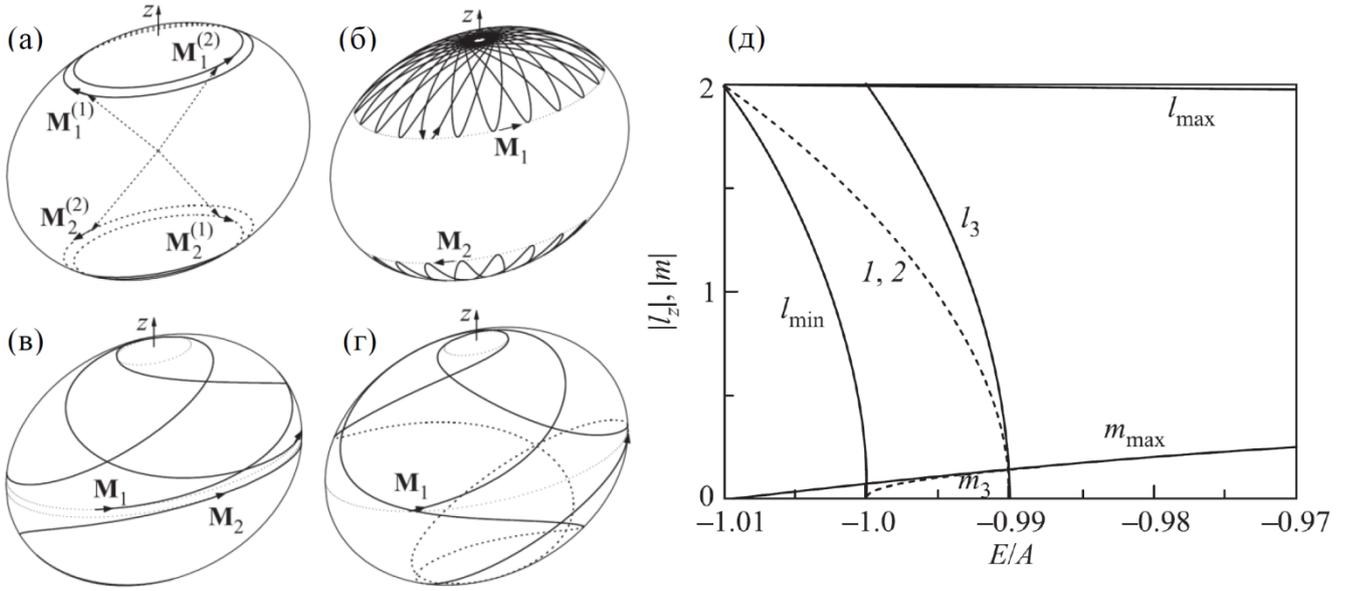


Рис. 6. Траектории движения векторов намагниченностей подрешёток  $\mathbf{M}_1$  и  $\mathbf{M}_2$  идеальной АФМ наночастицы в поле аксиальной магнитной анизотропии с  $k=0,01$ : (а) две основные моды равномерной прецессии, (б) симметричные нутации низкой энергии, (в) локализованные и (г) делокализованные нутации среднего диапазона энергий; (д) диаграмма возможных проекций суммарного момента  $m$  и вектора антиферромагнетизма  $l_z$  на ось анизотропии, штриховые линии 1, 2 соответствуют основным модам равномерной прецессии.

где  $\theta_1$  и  $\theta_2$  – углы между векторами  $\mathbf{M}_1$  и  $\mathbf{M}_2$  и лёгкой осью. В пункте 3.1.1 рассматриваются аксиально симметричные решения уравнений движения, среди которых, помимо хорошо известных мод АФМ резонанса (рис. 6а), существуют как высокочастотные «обменные», так и низкочастотные «ферромагнитные» моды. В пункте 3.1.2 разбирается общий случай нутаций намагниченностей подрешёток (рис. 6б–г), которые задаются временной эволюцией вектора антиферромагнетизма

$$dl_z = \pm \frac{\omega_0}{2} \sqrt{(l_z^2 - l_1(E, m))(l_2(E, m) - l_z^2)} dt, \quad (6)$$

где  $\omega_0$  – частота АФМ резонанса, а функции  $l_1$  и  $l_2$  зависят от двух интегралов движения: энергии  $E$  и проекции  $m$  полного момента на лёгкую ось. Выражение (6) совместно с явным видом функций  $l_{1,2}$  выделяют на фазовой диаграмме  $(E, m)$  допустимые области движений (рис. 6д), отвечающие низкоэнергетичным локализованным (рис. 6б, в) и высокоэнергетичным делокализованным (рис. 6г) нутациям. Средние значения момента вдоль траекторий выражаются интегралом

$$I(\varepsilon) = \int_{\varepsilon}^1 \frac{dx}{\sqrt{(x^2 - \varepsilon^2)(1 - x^2)}}, \quad (7)$$

где  $\varepsilon$  есть функция  $l_1$  и  $l_2$ . Тем самым полностью определяется термодинамика системы, что позволяет проводить расчёты её статических характеристик, в том числе гамма-резонансных спектров.

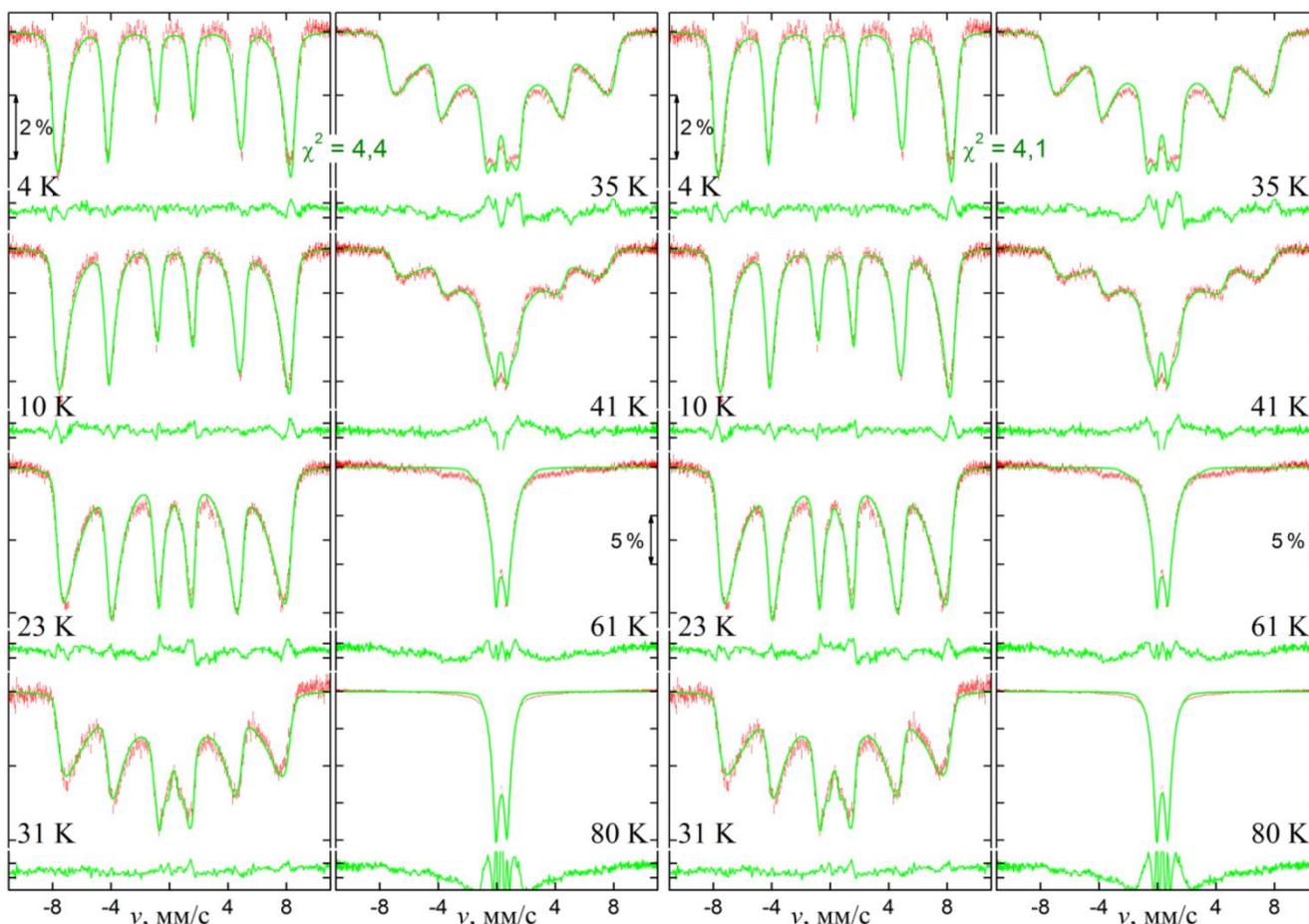


Рис. 7. Экспериментальные мёссбауэровские спектры (скорректированные на толщину поглотителя, вертикальные штрихи) наночастиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при разных температурах, а также теоретические спектры (сплошные линии), рассчитанные в континуальной модели магнитной динамики (слева) и квантовой модели термодинамики (справа) АФМ частиц.

В разделе 3.2 описывается квантовая статистика идеальных АФМ частиц [9], проводятся расчёты их термодинамических характеристик и доказывається эквивалентность квантово-механического и макроскопического подходов в предельном случае высоких макроспинов магнитных подрешёток.

В разделе 3.3 методом мёссбауэровской спектроскопии исследуется магнитная структура и термодинамическое состояние ультратонких порошков  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с привлечением как универсального описания однодоменных частиц, так и представленных специфичных моделей термодинамики антиферромагнетиков (рис. 7). Стандартный анализ устанавливает отсутствие релаксационных явлений в исследуемой системе и наличие дополнительной слабомагнитной компоненты, необъяснимой в рамках универсальных представлений. В то же время применение АФМ моделей позволяет не только согласованно описать наблюдаемую экспериментальную картину, но и уверенно оценить ключевые энергетические параметры наночастиц, такие как барьер анизотропии  $KV$  и сила обменной связи  $A$ , что даёт основание идентифицировать исследуемые образцы как

антиферромагнитную фазу гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проведено сопоставление двухуровневой и многоуровневой моделей магнитной динамики однодоменных частиц и для общего случая предложен простой способ расчёта скорости релаксации как наименьшего ненулевого собственного значения трёхдиагональной релаксационной матрицы.
2. Проанализировано формирование равновесных кривых намагничивания ансамбля наночастиц с учётом как собственной магнитной анизотропии частиц, так и магнитного дипольного взаимодействия между ними. Для нетекстурированных систем в классическом пределе установлен ланжевеновский характер намагничивания в слабых полях.
3. Впервые рассмотрены стохастические переходы между стационарными состояниями магнитоанизотропных частиц во внешнем поле под действием случайных полей окружения и обосновано квазиклассическое приближение для вероятностей переходов.
4. Рассмотрена квантовая статистика идеальных антиферромагнитных наночастиц в приближении макроспинов двух магнитных подрешёток, связанных обменным взаимодействием и находящихся в поле собственной магнитной анизотропии. Исследована динамика магнитных моментов подрешёток таких частиц в предположении малости энергии анизотропии по сравнению с обменной. В рамках этого допущения доказана эквивалентность континуального и квантового представления в классическом пределе.
5. Определена температурная зависимость частоты магнитных флуктуаций в интерметаллиде  $\text{CePdSn}$  в условиях конкуренции обменного и РККИ-взаимодействия и найдена энергия магнитной анизотропии доменов при температурах антиферромагнитного упорядочения.
6. Предложена и реализована методика диагностики магнитных наноматериалов на основании температурных и полевых зависимостей их мёссбауэровских спектров. Разработанный аналитический комплекс использован для характеристики коммерческих образцов феррожидкости с определением разброса размеров частиц, величины их магнитной анизотропии и температурной зависимости коэффициента диффузии.
7. Сравнительный анализ мёссбауэровских данных мелкодисперсных порошков трёхвалентного оксида железа в специфичных моделях магнитной динамики привёл к заключению об антиферромагнитном упорядочении исследуемых систем, соответствующем  $\alpha$ -фазе  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – гематиту, в противоположность ранее предполагавшейся ферромагнитной модификации  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  – маггемиту.

### Цитируемая литература

1. Stoner E.C., Wohlfarth E.P. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys // *Trans. Royal Soc. London A*, 1948. V. 240, N. 826. P. 599–642.
2. Neel L. Theorie du trainage magnetique des ferromagnetiques en grains fins avec applications aux terres cuites // *Ann.Geophys.*, 1949. T. 5, F. 2. P. 99–136.
3. Brown W.F. Jr. Thermal fluctuations of a single-domain particle // *Phys. Rev.*, 1963. V. 130, N. 5. P. 1677–1686.
4. Jones D.H., Srivastava K.K.P. Many-state relaxation model for the Mössbauer of superparamagnets // *Phys. Rev. B*, 1986. V. 34, N. 11. P. 7542-7548.
5. Чуев М.А. О механизме температурной эволюции «симметричной» магнитной сверхтонкой структуры мессбауэровских спектров магнитных наночастиц к квадрупольному дублету линий // *Письма в ЖЭТФ*, 2011. Т. 94, № 4. С. 312–317.
6. Чуев М.А. Неланжевенковская высокотемпературная намагниченность наночастиц в слабом магнитном поле // *ЖЭТФ*, 2009. Т. 135, № 2. С. 280–292.
7. Чуев М.А. Многоуровневая релаксационная модель для описания мессбауэровских спектров наночастиц в магнитном поле // *ЖЭТФ*, 2012. Т. 141, № 4. С. 698–722.
8. Чуев М.А. Нутации намагниченностей подрешёток и их роль в формировании мессбауэровских спектров антиферромагнитных наночастиц // *Письма в ЖЭТФ*, 2016. Т. 103, № 3. С. 194–199.
9. Чуев М.А. О термодинамике антиферромагнитных наночастиц на примере мессбауэровской спектроскопии // *Письма в ЖЭТФ*, 2014. Т. 95, № 6. С. 323–329.

### ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- 1) Chuev M.A., Cherepanov V.M., Deyev S.M., Mischenko I.N., Nikitin M.P., Polikarpov M.A., Panchenko V.Y. Interpretation of the Mössbauer spectra of the magnetic nanoparticles in mouse spleen // *AIP Conf. Proc.*, 2010. V. 1311. P. 322–328.
- 2) Mischenko I.N., Chuev M.A., Cherepanov V.M., Polikarpov M.A.. Mössbauer spectroscopy for characterizing biodegradation of magnetic nanoparticles in a living organism // *Hyperfine Interact.*, 2012. V. 206. P. 105–108.
- 3) Mischenko I., Chuev M. Biotransformation and metabolism of magnetic nanoparticles in an organism from Mössbauer spectroscopy // *Journal of Physics: Conference Series*, 2012. V. 345. P. 012026 (8).
- 4) Mischenko I., Chuev M., Cherepanov V., Polikarpov M., Panchenko V. Characterization of nanoparticles in a media using multilevel models of magnetic dynamics // *Proc. of SPIE*, 2012. V. 8700. P. 0G (8).
- 5) Polikarpov D., Cherepanov V., Gabbasov R., Chuev M., Mischenko I., Korshunov V., Panchenko V. Efficiency analysis of clearance of two types of

exogenous iron from the rat brain by Mossbauer spectroscopy // *Hyperfine Interact.*, 2013. V. 218. P. 83–88.

6) Mischenko I., Chuev M., Cherepanov V., Polikarpov M., Panchenko V. Biodegradation of magnetic nanoparticles evaluated from Mössbauer and magnetization measurements // *Hyperfine Interact.*, 2013. V. 219. P. 57–61.

7) Мищенко И.Н., Поликарпов М.А., Черепанов В.М., Чуев М.А. Антиферромагнитные флуктуации в тяжелофермионном соединении CePdSn по данным мессбауэровской спектроскопии // *Изв. РАН. Сер. физ.*, 2013. Т. 77, № 6. С. 759–762.

8) Mischenko I., Chuev M., Cherepanov V., Polikarpov M. Antiferromagnetic Fluctuations in CePdSn Kondo compound from Mössbauer spectroscopy // *Hyperfine Interact.*, 2014. V. 226. P. 299–308.

9) Yurenia A., Cherepanov V., Chuev M., Mischenko I., M.Nikitin, Polikarpov M., Vereschagin Y., Panchenko V. Mössbauer evidence of  $^{57}\text{Fe}_3\text{O}_4$  based ferrofluid biodegradation in the brain // *Hyperfine Interact.*, 2014. V. 226. P. 421–430.

10) Gabbasov R., Polikarpov M., Cherepanov V., Chuev M., Mischenko I., Lomov A., Wang A., Panchenko V. Mössbauer, magnetization and X-ray diffraction characterization methods for iron oxide nanoparticles // *JMMM*, 2015. V. 380. P. 111–116.

11) Polikarpov M., Cherepanov V., Chuev M., Gabbasov R., Mischenko I., Nirmesh J., Jones S., Hawkett B., Panchenko V. Mössbauer evaluation of the interparticle magnetic interactions within the magnetic hyperthermia beads // *JMMM*, 2015. V. 380. P. 347–352.

12) Габбасов Р.Р., Поликарпов М.А., Черепанов В.М., Чуев М.А., Мищенко И.Н., Ломов А.А., Панченко В.Я. Исследование размерных эффектов в наночастицах мессбауэровскими и рентгеновскими методами // *Изв. РАН. Сер. физ.*, 2015. Т. 79, № 8. С. 1118–1121.

13) Мищенко И.Н., Чуев М.А. Квантово-механическая и континуальная модели магнитной динамики антиферромагнитных частиц в анализе мессбауэровских спектров // *Изв. РАН. Сер. физ.*, 2015. Т. 79, № 8. С. 1122–1127.

14) Mischenko I., Chuev M. Quantum-mechanical and continual models of magnetic dynamics for antiferromagnetic particles in Mössbauer spectra analysis // *Hyperfine Interact.*, 2016. V. 237:21. P. 1–11.

15) Polikarpov M., Cherepanov V., Chuev M., Gabbasov R., Mischenko I., Panchenko V. Magnetically coupled clusters in aggregated maghemite ferrofluid: Mössbauer and magnetization study // *Hyperfine Interact.*, 2016. V. 237:48. P. 1–9.

16) Gabbasov R.R., Cherepanov V.M., Chuev M.A., Lomov A.A., Mischenko I.N., Nikitin M.P., Polikarpov M.A., Panchenko V.Y.. Mössbauer and X-ray study of biodegradation of  $^{57}\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles in rat brain // *Hyperfine Interact.*, 2016. V. 237:54. P. 1–12.