

Особенности магнитного состояния ансамбля наночастиц замещенных манганитов: эксперимент и модельные расчеты

Д.М. Полищук¹, Ю.О. Тихоненко-Полищук¹, С.А. Солопан², А.В. Боднарук³,
Н.Н. Кулик³, А.И. Товстолыткин¹, А.Н. Погорелый¹

¹*Институт магнетизма НАН Украины и МОН Украины
бульв. Академика Вернадского, 36-б, г. Киев, 03142, Украина
E-mail: atov@imag.kiev.ua, atovmail@gmail.com*

²*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины
пр. Палладина, 32/34, г. Киев, 03142, Украина*

³*Институт физики НАН Украины, пр. Науки, 46, г. Киев, 03680, Украина*

Статья поступила в редакцию 30 сентября 2016 г., опубликована онлайн 24 марта 2017 г.

Выполнен количественный анализ магнитных характеристик ансамбля наночастиц $\text{La}_{0,6}\text{Sm}_{0,1}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, измеренных при различных температурах. Базируясь на результатах анализа, проведено моделирование полевых и температурных зависимостей намагниченности ансамбля. Расчеты свидетельствуют об определяющем влиянии разброса по параметрам наночастиц на значение ключевых магнитных характеристик ансамбля: коэрцитивной силы, остаточной намагниченности и температуры блокировки. Показано, что полное соответствие между экспериментальными и рассчитанными зависимостями может быть достигнуто только в предположении о наличии в суммарном магнитном сигнале вкладов от двух различных областей — анизотропных сильномагнитных и изотропных слабомагнитных. Определены закономерности, касающиеся влияния температуры на поведение каждого типа областей. Сделан вывод, что предложенная в данной работе процедура анализа может использоваться для характеристики свойств других систем магнитных наночастиц, а также может быть расширена для анализа и прогнозирования результатов магнитодинамических измерений.

Виконано кількісний аналіз магнітних характеристик ансамблю наночастинок $\text{La}_{0,6}\text{Sm}_{0,1}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, виміряних за різних температур. Базуючись на результатах аналізу, проведено моделювання польових і температурних залежностей намагніченості ансамблю. Розрахунки свідчать про визначальний вплив розкиду за параметрами наночастинок на значення ключових магнітних характеристик ансамблю: коерцитивної сили, залишкової намагніченості та температури блокування. Показано, що повна відповідність між експериментальними та розрахованими залежностями може бути досягнута лише в припущенні про наявність у сумарному магнітному сигналі внесків від двох різних областей — анізотропних сильномагнітних та ізотропних слабомагнітних. Визначено закономірності, що стосуються впливу температури на поведінку кожного типу областей. Зроблено висновок, що запропонована в даній роботі процедура аналізу може використовуватись для охарактеризування магнітних властивостей інших систем магнітних наночастинок, а також може бути розширена для аналізу та прогнозування результатів магнітодинамічних вимірювань.

PACS: 07.05.Tr Компьютерное моделирование и симуляции;
75.75.-c Магнитные свойства наноструктур;
81.07.Bc Нанокристаллические материалы.

Ключевые слова: магнитные наночастицы, замещенные манганиты, двухуровневое приближение, модель Стонера–Вольфарта, магнитные потери, температура блокировки.

1. Введение

Наноразмерные частицы ферромагнитных материалов привлекают внимание исследователей ввиду широких перспектив применения данного класса нанобъектов в системах записи, сенсорике и т.п. [1,2]. Особенно перспективные применения ожидаются при использовании магнитных наночастиц (МНЧ) в медицине, в частности, для повышения контраста в магниторезонансной томографии [3], в системах адресной доставки лекарств [3,4], магнитной гипертермии [5–7]. Последнее направление, связанное с неинвазивной терапией онкобольных, интенсивно развивается и уже имеет работающие клинические образцы аппаратов для лечебной практики [8,9]. Принцип метода магнитной гипертермии основан на повышенной чувствительности пораженных онкологическим заболеванием клеток к теплу: при нагреве до температуры 43–45 °С пораженные клетки разрушаются, в то время как здоровые ткани остаются практически невредимыми [10].

Для локального нагрева используются сконцентрированные в области опухоли магнитные наночастицы, которые могут эффективно и контролируемо нагреваться под действием переменного магнитного поля [11,12]. В данное время продолжается поиск путей оптимизации свойств систем МНЧ, так как наночастицы должны удовлетворять ряду жестких условий: быть биологически совместимыми с живыми организмами, устойчивыми к агломерации, эффективно нагреваться во внешнем магнитном поле и т.п. [10,12,13]. Параллельно развиваются методы теоретического описания и численного моделирования поведения реальных ансамблей МНЧ [14–17], поскольку широкий спектр экспериментов с использованием биологических объектов в большинстве случаев затруднен.

Известно, что при воздействии переменного магнитного поля ансамбль МНЧ может рассеивать энергию в окружающую среду за счет релаксационных механизмов Брауна (вращение частиц), Нееля–Брауна (изменение ориентации магнитного момента в неподвижной частице), а также гистерезисных процессов перемагничивания (процессов на основе модели Стонера–Вольфарта) [10,12]. Как показывают исследования, наибольший вклад в тепловую эффективность МНЧ вносят механизмы, связанные с гистерезисными процессами перемагничивания [12,16]. При фиксированных параметрах внешнего магнитного поля (частота f , амплитуда H_{\max}) энергетические потери определяются площадью динамической петли магнитного гистерезиса. Следует, однако, иметь в виду, что даже небольшие температурные изменения могут приводить к существенной трансформации петли гистерезиса МНЧ [11,16]. Поэтому особую важность с точки зрения обеспечения контролируемого нагрева приобретает учет влияния тепловых процессов на магнитные параметры ансамблей МНЧ.

В зависимости от соотношения между амплитудой внешнего магнитного поля H_{\max} и коэрцитивной силой H_c можно выделить два приближения, позволяющие моделировать влияние тепловых процессов на магнитные свойства ансамбля МНЧ. Если H_{\max} значительно меньше H_c ($H_{\max} \ll H_c$), то считают, что внешнее поле не влияет на высоту энергетического барьера, обусловленного магнитной анизотропией, и для описания свойств ансамбля МНЧ используют теорию линейного отклика (ТЛО) [11,18,19]. В основе модели лежит предположение, что зависимость намагниченности от поля является линейной, однако термически активированное изменение намагниченности ансамбля МНЧ происходит не мгновенно, а на протяжении определенного времени, называемого временем релаксации. Как результат, изменение средней намагниченности частиц ансамбля строго не соответствует ходу магнитного поля, что приводит к появлению энергетических потерь в переменном поле. Одним из недостатков ТЛО есть то, что она применима только в тех случаях, когда отклонение мгновенного значения намагниченности от равновесного является малым.

В случае, когда поле H_{\max} нельзя считать слабым ($H_{\max} \sim H_c$), т.е. когда оно влияет на высоту энергетического барьера, возможным описанием поведения МНЧ остается только численное моделирование. Традиционно такое моделирование осуществляется на основе модели Стонера–Вольфарта, но с учетом термической релаксации [20]. Одним из наиболее успешных подходов в этом случае является так называемая модель двухуровневого приближения (two-level approximation; далее — TLA) [10,11,15,16,20], рассматривающая кинетику поведения системы с двумя потенциальными ямами (double-well potential). TLA базируется на предположении, что эволюция заселенности состояний такой системы зависит только от разности энергий доньев потенциальных ям, величины энергетического барьера между ними и температуры. Область применения TLA не имеет ограничений по величине анизотропии, что послужило выбором ее как основной численной модели для анализа экспериментальных данных в настоящей работе.

Целью данной работы является количественный анализ процессов намагничивания реального ансамбля МНЧ и разработка процедуры учета влияния тепловых эффектов на эволюцию магнитных параметров ансамбля.

2. Эксперимент и детали расчетов

В работе используются экспериментальные данные, полученные для серии МНЧ замещенных манганитов на основе LaMnO_3 , которые интенсивно исследуются в связи с возможностью их применения в магнитной гипертермии [15,21–23]. Преимуществом замещенных манганитов является то, что они обладают относитель-

но большой намагниченностью при комнатной температуре, а температурой Кюри данных материалов можно легко управлять, изменяя химический состав [22,24–27]. В качестве модельной системы был выбран состав $\text{La}_{0,6}\text{Sm}_{0,1}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (далее — L6S1) исходя из следующих соображений:

- ансамбль МНЧ L6S1 проявляет типичные свойства, характерные многим экспериментальным системам МНЧ, используемым в исследованиях магнитной гистерезиса;
- данный ансамбль наночастиц является удобной модельной системой с температурой Кюри в области комнатной и температурой блокировки в интервале 150–250 К.

Детали методики приготовления наночастиц системы L6S1 описаны в работе [28]. Рентгеноструктурный анализ показал, что МНЧ являются структурно однофазными и имеют структуру деформированного перовскита. Морфологию полученных МНЧ исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), откуда был получен средний размер МНЧ $d \sim 40$ нм (на вставке к рис. 1 показан фрагмент ПЭМ изображения и диаграмма распределения МНЧ по размерам).

Магнитометрические измерения проводили с помощью вибрационного магнитометра LDJ-8500 в интервале температур $T = 100\text{--}350$ К. Магнитный сигнал был нормирован на массу навески образца. На рис. 1

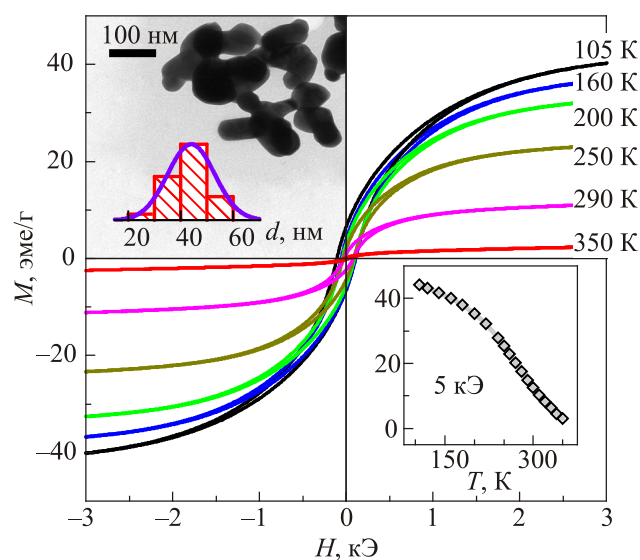


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Экспериментальные кривые намагничивания $M(H)$ для ансамбля МНЧ $\text{La}_{0,6}\text{Sm}_{0,1}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (серия L6S1), измеренные при разных температурах. На вставке сверху показан фрагмент ПЭМ изображения и диаграмма распределения МНЧ по размерам. Внизу — температурная зависимость намагниченности насыщения, определенная как величина намагниченности в поле 5 кЭ.

представлены петли гистерезиса для ряда выбранных температур. Обращают на себя внимание наличие гистерезиса и сильно выраженные изменения намагниченности в области парапроцесса, что не характерно для традиционных ферромагнетиков.

Численные расчеты производили с использованием функциональных инструментов работы с массивами данных и численного интегрирования программного пакета Wolfram Mathematica [29].

3. Модель двухуровневого приближения

Рассмотрим ансамбль невзаимодействующих ферромагнитных наночастиц, которые находятся в однодоменном состоянии, характеризуются намагниченностью M_s и имеют объем V . Из экспериментальных работ известно, что в большинстве случаев магнитным наночастицам присуща одноосная магнитная анизотропия, независимо от симметрии кристаллической решетки и вкладов от анизотропии формы, деформаций или поверхности [20,23,30]. В этом случае выражение для свободной энергии однодоменной МНЧ во внешнем магнитном поле выглядит следующим образом:

$$E(\theta, \varphi_H) = 0,5 m H_a^{\text{eff}} \sin^2 \theta - m H \cos(\theta - \varphi_H), \quad (1)$$

где φ_H и θ — углы, задающие ориентацию приложенного внешнего магнитного поля \mathbf{H} и магнитного момента наночастицы \mathbf{m} ($\mathbf{m} = \mathbf{M}_s V$) относительно оси легкого намагничивания (вставка на рис. 2(a)). Эффективное поле одноосной анизотропии H_a^{eff} выражается как $H_a^{\text{eff}} = 2(K_u^{\text{eff}} V) / m$, где K_u^{eff} — эффективная константа одноосной анизотропии. Из модельных расчетов известно, что эффективное поле H_a^{eff} отвечает полю насыщения наночастицы с зафиксированной осью анизотропии (см., например, [20]), что удобно использовать для анализа экспериментальных данных. Как будет показано ниже, такой выбор параметров (m, H_a^{eff}) является наиболее удобным для анализа экспериментальных данных.

В отсутствие приложенного внешнего поля ($H = 0$) первое слагаемое в выражении (1) задает на угловом профиле $E(\theta)$ два минимума энергии (пунктирная линия на рис. 2(a)), соответствующие двум равноценным состояниям МНЧ. Чтобы перейти из первого состояния во второе, нужно преодолеть энергетический барьер высотой $\Delta E_0 = K_u^{\text{eff}} V$. Приложенное ненулевое магнитное поле $H \neq 0$ модифицирует угловой профиль $E(\theta)$ так, что состояния, соответствующие двум локальным минимумам энергии (E_1, θ_1) и (E_2, θ_2), становятся неравноценными. При этом высота энергетического барьера для них отличается: $\Delta E_1 = [E_3(\theta_3) - E_1(\theta_1)] > \Delta E_2 = [E_3(\theta_3) - E_2(\theta_2)]$ (сплошная линия на рис. 2(a)). При некотором критическом значении внешнего магнитного поля $H_{\text{cr}}(H_a^{\text{eff}}, \varphi_H)$ на профиле $E(\theta)$ остается

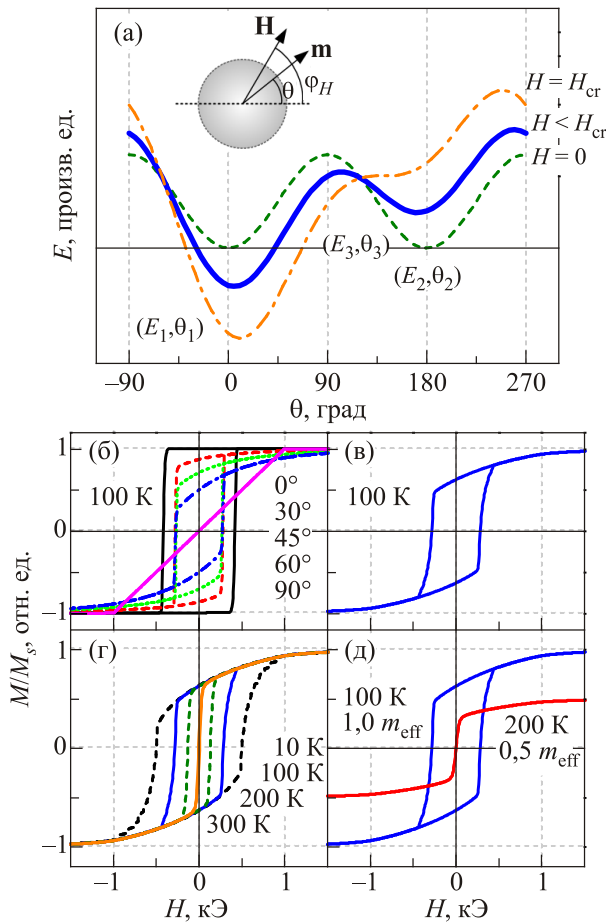


Рис. 2. (Онлайн в цвете) (а) Рассчитанные угловые профили свободной энергии $E(\theta)$ однодоменной МНЧ во внешнем магнитном поле. На вставке схематически показана взаимная ориентация внешнего поля \mathbf{H} и магнитного момента \mathbf{m} относительно оси легкого намагничивания (ОЛН). (б) Рассчитанные петли гистерезиса, полученные при разных углах ориентации внешнего поля φ_H относительно ОЛН при заданной температуре (100 К). (в) Усредненная по φ_H петля гистерезиса, полученная суммированием петель на панели (б). (г) Усредненные по φ_H петли гистерезиса, рассчитанные при разных температурах. (д) Сравнение петель гистерезиса для двух температур с учетом температурного уменьшения магнитного момента МНЧ.

только один минимум энергии (E_1, θ_1) , соответствующий одному возможному состоянию системы (штрихпунктирная линия на рис. 2(а)).

Модель ТЛА базируется на предположении, что в случае, когда система характеризуется двумя минимумами энергии (т.е. $H < H_{cr}$), при конечной температуре $T \neq 0$ может происходить термически активированное изменение заселенностей состояний системы. Вероятность нахождения состояния системы в первом или во втором локальном минимуме, очевидно, должна зависеть от высоты барьеров (ΔE_1 и ΔE_2 соответственно) и температуры T . Конкретный характер зависимости обычно выбирается в зависимости от характера ре-

шаемой задачи, вычислительных возможностей и т.п. [20,32,33].

В ряде исследований [31–33] был предложен и успешно апробирован принцип расчета динамических петель перемагничивания МНЧ, основанный на классическом уравнении распада

$$\frac{\partial p_1}{\partial t} = (1 - p_1)v_2 - p_1v_1, \quad (2)$$

где p_1 — вероятность нахождения системы в первом состоянии, $p_2 = (1 - p_1)$ — вероятность нахождения во втором состоянии, v_1, v_2 — скорости перехода из состояния 2→1 и 1→2 соответственно, которые выражаются как $v_1 = v_{01} \exp[-\Delta E_1/k_B T]$ и $v_2 = v_{02} \times \exp[-\Delta E_2/k_B T]$, где k_B — постоянная Больцмана. Частоты проб v_{01} и v_{02} в общем случае зависят от параметров материала [34,35], однако для упрощения часто выбирают $v_0 = v_{01} = v_{02} = 10$ ГГц [20], что используется и в данной работе.

Зная заселенности двух уровней, p_1 и p_2 , магнитный момент ансамбля МНЧ находится согласно соотношению

$$\frac{M}{M_s} = p_1 \cos \theta_1 + (1 - p_1) \cos \theta_2. \quad (3)$$

Когда задана временная зависимость приложенного магнитного поля $H(t)$, формула (3) используется для расчета магнитных петель гистерезиса. Расчет производится путем интегрирования уравнения (2) по времени, т.е. путем нахождения вероятности p_1 в каждый момент времени.

Интегрирование уравнения (2) можно производить двумя способами. Первый способ состоит в использовании численных методов интегрирования. В этом случае форма петли и величина гистерезиса будут определяться скоростью нарастания (убывания) поля. Данный метод чаще всего применяется для расчета динамических петель гистерезиса, когда период колебания магнитного поля близок к характерному времени температурной релаксации. Другой способ основан на предположении, что внешнее магнитное поле можно считать постоянным в течение времени измерения τ_m . Тогда аналитическое решение уравнения (2) имеет вид $p_1 = v_r - (v_r - p_{01}) \exp[-\tau_m(v_1 + v_2)]$, где $v_r = v_2 / (v_1 + v_2)$. Данный метод хорошо работает для описания результатов квазистатических измерений.

Понятие времени измерения τ_m важно для анализа как квазистатических, так и динамических измерений. Дело в том, что поведение ансамбля однодоменных наночастиц сильно зависит от τ_m , так как отношение t/τ_m определяет, успевает ли система перейти в равновесное состояние в течение времени измерения τ_m или нет. Характерное время τ_m значительно отличается для квазистатических (макроскопических [36]) или низкочас-

тотных [21]) и динамических (микроскопических) [36] или высокочастотных [21]) измерений. В первом случае, например, в экспериментах по измерениям магнитной восприимчивости $\tau_m \sim 100$ с [36]. Во втором случае, например, для методики ЯМР $\tau_m \sim 10^{-9}-10^{-7}$ с [37].

При исследовании температурного изменения намагниченности время τ_m определяет значение температуры блокировки T_b [12,20]. T_b — это условная температура, ниже которой система не успевает прийти в равновесие за время измерения τ_m (блокированное состояние). Выше T_b времени τ_m оказывается достаточно, чтобы система достигла равновесия (суперпарамагнитное поведение).

Следует отметить, что значение температуры блокировки зависит от протокола измерений. В работах [38,39] показано, что, когда скорость изменения магнитного поля или температуры сопоставимы со скоростью релаксации, результаты измерений могут заметно модифицироваться. В этих случаях температуры блокировки, получаемые по разным рецептам из разных протоколов, оказываются заметно различными, и их согласование требует эквивалентного пересчета «времени измерения» с учетом скорости изменения для каждого типа магнитоэлектрических измерений.

Рассматривая поведение МНЧ, нужно отметить два предельных случая. В первом предельном случае, когда система МНЧ находится в полностью заблокированном состоянии ($T \ll T_b$), ее магнитное поведение описывается теорией Стонера–Вольфарта [40]. Во втором граничном случае ($T \gg T_b$, идеальный суперпарамагнетизм), магнитное поведение системы описывается функцией Ланжевена:

$$\frac{M}{M_s} \equiv L(m^*) = \text{cth} \left(\frac{m^* H}{k_B T} \right) - \left(\frac{m^* H}{k_B T} \right)^{-1}, \quad (4)$$

где m^* — магнитный момент наночастицы в суперпарамагнитном состоянии [20]. Между этими двумя граничными случаями находится область применимости ТЛА.

На рис. 2(б)–(д) приведены петли гистерезиса, рассчитанные по модели ТЛА с использованием параметров, значения которых близки к таковым, полученным экспериментально в системе L6S1 ($m^{\text{eff}} = 1 \cdot 10^{-15}$ эме и $H_a^{\text{eff}} = 1$ кЭ). Зависимость $M(H)$ на рис. 2(в) получена путем усреднения петель гистерезиса, рассчитанных для разных углов ориентации ОЛН наночастиц по отношению к направлению приложенного магнитного поля (петли при выбранных углах изображены на рис. 2(б)). Усреднение проводилось с учетом однородного пространственного распределения направлений ОЛН. На рис. 2(г) сравниваются усредненные по углам ϕ_H зависимости $M(H)$, полученные для разных температур без учета температурной зависимости параметров m^{eff} и H_a^{eff} . Как показывают данные расчеты, повышение тем-

пературы приводит к значительному уменьшению коэрцитивной силы вплоть до исчезновения гистерезиса для кривой при 300 К. Учет изменения m^{eff} с температурой приводит к исчезновению гистерезиса уже при 200 К, как это изображено на рис. 2(д).

Полученное при расчетах магнитное поведение, проиллюстрированное на рис. 2(г) и 2(д), соответствует общим закономерностям температурных изменений в магнитных свойствах ансамблей МНЧ. Однако ниже будет показано, что разброс магнитных параметров наночастиц может существенно модифицировать поведение ансамбля МНЧ, поэтому удовлетворительное количественное описание поведения реальных ансамблей МНЧ может быть достигнуто лишь при корректном учете разброса магнитных параметров наночастиц.

4. Результаты и обсуждение

4.1. Процедура анализа экспериментальных данных

Форма зависимостей $M(H)$ для ансамбля МНЧ серии L6S1 (см. рис. 1) близка к таковой, характерной для суперпарамагнетиков (см. формулу (4)), однако обращает на себя внимание сильно выраженный гистерезис в области слабых полей. Коэрцитивная сила уменьшается с повышением температуры от значения $H_c \approx 100$ Э при 105 К до ≈ 50 Э при 290 К. Поле «схлопывания» прямой и обратной веток зависимости $M(H)$ также уменьшается с повышением температуры от значения ≈ 1000 Э при 105 К до ≈ 250 Э при 290 К. Перегиб на температурной зависимости намагниченности насыщения, полученной в поле 5 кЭ (см. вставку к рис. 1), позволяет оценить температуру Кюри ансамбля МНЧ: $T_C \sim 300$ К.

Данные рис. 1 позволяют сделать оценку магнитных параметров среднестатистической МНЧ в ансамбле L6S1, которые будут использованы в дальнейшем анализе магнитных свойств. Учитывая, что поверхностный слой реальных МНЧ обычно сильно структурно и магнитно разупорядочен, эффективное значение диаметра МНЧ было выбрано несколько меньше, чем получено из результатов ПЭМ исследований: $d^{\text{eff}} \sim 30$ нм. Используя известное соотношение $m = M_s \rho V$, где плотность $\rho = 6$ г/см³ соответствует большинству манганитов подобного состава, получаем $m \sim 1 \cdot 10^{-15}$ эме. Эффективное поле одноосной анизотропии при 105 К было выбрано как поле «схлопывания» прямой и обратной веток на соответствующей зависимости $M(H)$: $H_a^{\text{eff}} \sim 1$ кЭ.

Рисунок 3 иллюстрирует различные аспекты анализа полученной экспериментально полевой зависимости $M(H)$ для ансамбля МНЧ серии L6S1 при температуре 105 К.

На рис. 3(а) сравнивается экспериментальная зависимость $M_{105}(H)$ с рассчитанной по функции Ланжевена $L(m^*)$, где было использовано значение $m^* = 5 \cdot 10^{-17}$ эме, подобранное из соображений наилуч-

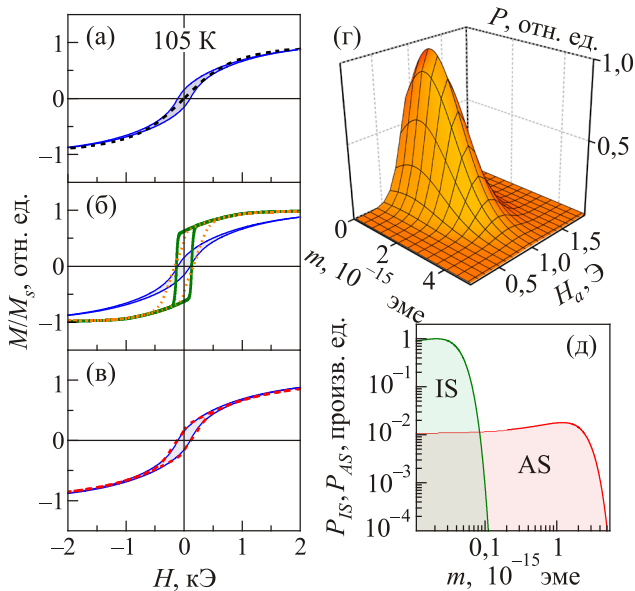


Рис. 3. (Онлайн в цвете) Сравнение экспериментальной зависимости (заполненные области на (а)–(в)) $M(H)$, полученной для ансамбля МНЧ серии L6S1 при $T = 105$ К, с рассчитанными зависимостями $M(H)$: (а) по функции Ланжевена (пунктирная кривая), (б) в рамках модели TLA (пунктирная и сплошная линии — расчет с учетом и без учета разброса по параметрам МНЧ соответственно), (в) с использованием предположения о магнитном вкладе в общий сигнал двух типов сосуществующих наночастиц — анизотропных (AS) сильномагнитных (модель TLA с учетом разброса) и изотропных (IS) слабомагнитных наночастиц (функция Ланжевена). (г) Распределение относительного магнитного вклада наночастиц с параметрами m и H_a в суммарный сигнал, использованное в расчетах на панелях (б) и (в). (д) Сравнительная характеристика распределений по m относительных вкладов AS сильномагнитной и IS слабомагнитной областей ($P_{AS}(m)$ и $P_{IS}(m)$) в суммарный магнитный сигнал. Площади под кривыми $P_{AS}(m)$ и $P_{IS}(m)$ соответствуют отношению $P_{IS}:P_{AS} = 1:1$, использованному в расчетах на панели (в).

шего соответствия с $M_{105}(H)$. Функция $L(m^*)$ хорошо описывает высокополевое поведение намагниченности ($H > 1$ кЭ), однако она неприменима для описания магнитного гистерезиса в области слабых полей. Следует отметить, что найденное значение $m^* = 5 \cdot 10^{-17}$ эме значительно меньше оценочного значения $m^{\text{eff}} = 1 \cdot 10^{-15}$ эме, приведенного выше.

На рис. 3(б) представлено сравнение зависимости $M_{105}(H)$ с рассчитанными зависимостями по модели TLA. Расчет петель $M_{TLA}(H)$ производился с использованием оценочных параметров (m^{eff} , H_a^{eff}), приведенных выше, в предположении, что МНЧ зафиксированы и имеют равномерное пространственное распределение ориентации ОЛН по отношению к направлению приложенного магнитного поля H . Пунктирная и сплошная линии на рис. 3(б) соответствуют рассчитанным петлям

$M_{TLA}(H)$ с учетом и без учета разброса по параметрам m и H_a .

Рассчитанные зависимости $M_{TLA}(H)$ проявляют магнитный гистерезис, подобный экспериментальному, с хорошим совпадением в значении коэрцитивной силы. Однако петли $M_{TLA}(H)$ значительно отличаются от экспериментальных: обращает на себя внимание разница в поведении в области парапроцесса, а также в значениях остаточной намагниченности и поля «схлопывания». Учет разброса по параметрам m и H_a не приводит к существенному уменьшению остаточной намагниченности, однако адекватный подбор ширины разброса позволяет «приблизить» значение поля «схлопывания» к экспериментальному (пунктирная кривая на рис. 3(б)).

Поскольку функция Ланжевена достаточно хорошо описывает высокополевое поведение, а расчеты по модели TLA дают низкополевой гистерезис, логично предположить, что экспериментальная зависимость $M_{105}(H)$ состоит из двух вкладов в общий магнитный сигнал. В этом случае реальный ансамбль МНЧ должен содержать два типа областей с различными магнитными параметрами: (1) анизотропные (AS) сильномагнитные, отвечающие за магнитный гистерезис (петля $M_{TLA}(H)$), и (2) изотропные (IS) слабомагнитные, определяющие насыщение системы в высоких полях (кривая $L(m^*)$). Следует отметить, что расчеты, сделанные в этой работе, не дают ответа на вопрос, отвечает ли сосуществование AS и IS областей сосуществованию двух различных типов наночастиц, или AS и IS области могут сосуществовать в пределах одной наночастицы.

Пунктирная кривая на рис. 3(в) представляет собой суммарный сигнал, который состоит из магнитного отклика от двух предложенных AS и IS подсистем, а именно, $M_{\text{sim}}(H) = 0,5M_{TLA}(H) + 0,5L(m^*)$. Здесь $L(m^*)$ — функция Ланжевена, $M_{TLA}(H)$ — рассчитанная петля с учетом разброса по параметрам m и H_a (оранжевая кривая на рис. 3(б)). Используемое в расчетах (см. рис. 3(б),(в)) распределение параметров AS подсистемы $P(m, H_a)$, где P — относительный вклад в общий магнитный сигнал наночастиц с параметрами m и H_a , было подобрано из соображений наилучшего соответствия с экспериментальными данными и изображено на рис. 3(г). Результаты расчетов также позволили определить относительный вклад каждой подсистемы (1:1) в общий сигнал $M_{\text{sim}}(H)$ без применения какой-либо специальной процедуры подгонки.

На рис. 3(д) показаны функции распределения по величине магнитного момента для AS и IS подсистем ($P_{AS}(m)$ и $P_{IS}(m)$ соответственно). Обе функции, $P_{AS}(m)$ и $P_{IS}(m)$, были выбраны в форме Гауссиана. Ширина распределения $P_{AS}(m)$ для AS отклика равна ширине распределения $P(m)$ на рис. 3(г), однако $P_{AS}(m)$ на рис. 3(д) учитывает вклады областей с одинаковым m , но с разными значениями H_a , а именно: $P_{AS}(m) = \sum P(m, H_a^{\text{eff}}) H_a^{\text{eff}}$. Ширина распределения для IS от-

клика составляет $\sim 2 \cdot 10^{-17}$ эме. Поскольку последнее значение существенно меньше ширины распределения для AS оклика ($\sim 1 \cdot 10^{-15}$ эме), то в целях упрощения в дальнейших расчетах разброс по m^* не учитывался.

Следует отметить, что полученные нами результаты согласуются с результатами работы [41]. В этой работе показано, что для ансамбля наночастиц $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ ($d \sim 12$ нм) распределение полей анизотропии, действующих на магнитные моменты частиц, имеет одинаковый вид в широком диапазоне температур; от температуры зависят лишь значения параметров этого распределения. Также в этой работе показано, что плотность распределения для поля анизотропии в точке $H_a^{\text{eff}} = 0$ не равна нулю, что указывает на наличие неблокированных магнитных моментов частиц даже при низких температурах.

Площади под кривыми $P_{AS}(m)$ и $P_{IS}(m)$ соответствуют относительному вкладу в общий сигнал каждой подсистемы (в данном случае они равны). Однако приблизительно одинаковый вклад в общий сигнал магнитных откликов от AS и IS областей не означает такое же объемное соотношение областей. Скорее всего, за счет малости магнитного момента объемная доля слабомагнитных IS областей значительно превышает объемную долю сильномагнитных AS областей.

Удовлетворительное соответствие между рассчитанной зависимостью $M_{\text{sim}}(H)$ и экспериментальной $M_{105}(H)$ может свидетельствовать о справедливости предложенного подхода к анализу экспериментальных данных. Однако к полученным численным параметрам все же нужно относиться как к оценочным характеристикам.

4.2. Температурные изменения магнитных свойств МНЧ и их анализ

Предложенная выше процедура анализа экспериментальных данных на основе модели TLA предполагает ее применимость для объяснения температурного поведения магнитных свойств ансамбля МНЧ, о чем пойдет речь ниже.

На рис. 4 представлено сравнение экспериментальных петель гистерезиса $M_T(H)$ с таковыми, рассчитанными для различных температур. Из расчетов следует, что удовлетворительного согласия между $M_{\text{sim}}(H)$ и $M_T(H)$ можно добиться лишь при выполнении двух условий: повышение температуры приводит, во-первых, к увеличению вклада от IS подсистемы и, во-вторых, к уширению распределения магнитного сигнала от AS подсистемы. Учитывая, что в существенно неоднородной системе, какой является ансамбль МНЧ, ожидается значительный разброс в значениях температуры Кюри, обе тенденции выглядят логически обоснованными.

Модель TLA обладает определенной степенью универсальности, что позволяет рассчитать температурные зависимости намагниченности ансамбля МНЧ в различ-

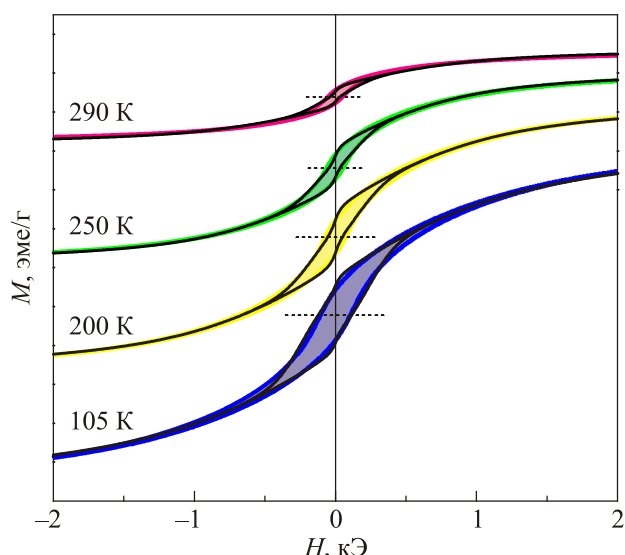


Рис. 4. Сравнение экспериментальных петель гистерезиса (заполненные области) с рассчитанными (жирные линии) на основе процедуры, проиллюстрированной на рис. 3.

ных режимах измерения и с различной скоростью изменения температуры.

Зависимость $M(T)$ при нагреве в постоянном магнитном поле $H = 60$ Э была рассчитана для ансамбля МНЧ с $m^{\text{eff}} = 1 \cdot 10^{-15}$ эме с учетом равномерного распределения ориентации легкой оси анизотропии по отношению к направлению поля. При расчете $M(T)$ учитывалось относительное уменьшение магнитного момента среднестатистической МНЧ, которое было определено на основе экспериментальной температурной зависимости намагниченности в поле 2 кЭ (вставка к рис. 5(a)). Величина поля 2 кЭ была выбрана исходя из предположения, что при этом значении все AS сильномагнитные наночастицы будут находиться в насыщенном состоянии, и изменения в намагниченности ансамбля МНЧ будут преимущественно связаны с температурным уменьшением их усредненного магнитного момента m^{eff} . Отклик от IS слабомагнитных наночастиц в расчетах $M(T, H = 60$ Э) не учитывался, так как в области слабых полей вкладом от них можно пренебречь (см. рис. 2(a)).

Расчет производился, используя численное интегрирование уравнения (2) по времени, где температура изменялась по линейному закону $T = r_T t$. Скорость нарастания температуры была выбрана $r_T = 2$ К/мин для обеспечения условия квазистатический измерений. Начальное условие интегрирования было выбрано $p_1 = 0,5$, что соответствует полностью разупорядоченному магнитному состоянию. Рассчитанная зависимость $M_{\text{sim}}(T)$, показанная на рис. 5(a), соответствует ZFC процедуре измерения намагниченности. В этом случае пик на зависимости $M_{\text{sim}}(T)$ соответствует температуре бло-

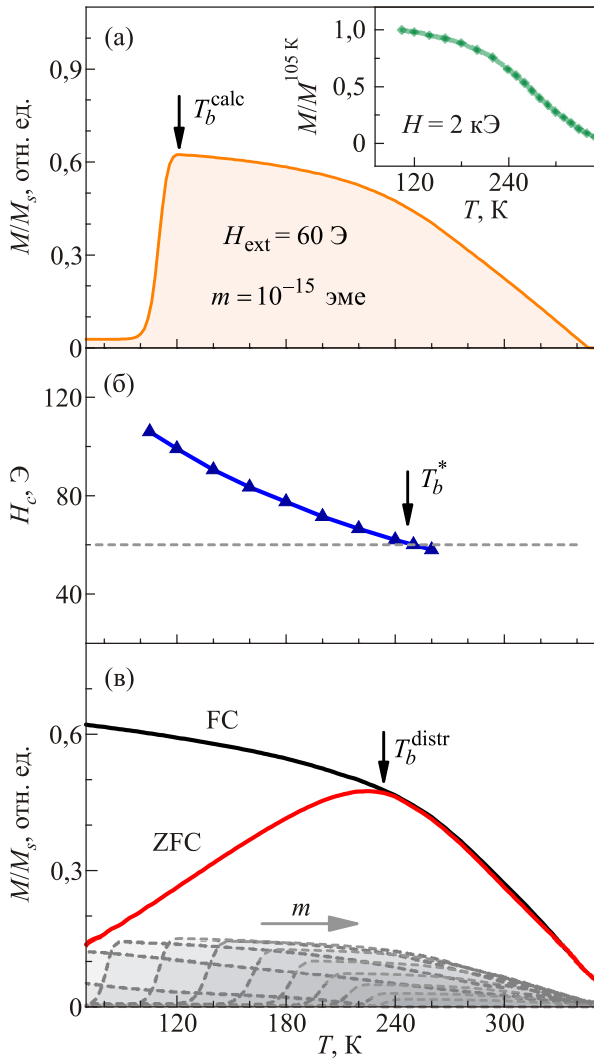


Рис. 5. (а) Рассчитанная температурная зависимость ZFC намагниченности для ансамбля МНЧ с учетом однородного распределения ориентации легкой оси анизотропии и относительного уменьшения магнитного момента МНЧ с ростом температуры (см. вставку). (б) Температурная зависимость экспериментальных значений коэрцитивной силы ансамбля МНЧ серии L6S1. (в) Рассчитанные температурные зависимости ZFC и FC намагниченностей с учетом разброса по параметрам МНЧ. Пунктирные линии — температурные зависимости ZFC намагниченности для МНЧ с фиксированным m с учетом вклада в суммарный сигнал.

кировки. В данном случае пик наблюдается при $T_b^{\text{sim}} \approx 120$ К.

Представляет интерес сравнить расчетное значение температуры блокировки с экспериментальным. Последнее можно оценить, анализируя кривые намагничивания, полученные при различных температурах: температура, при которой значения коэрцитивной силы и измерительного поля в режиме ZFC сравниваются, будет близка к температуре блокировки. На рис. 5(б) показана температурная зависимость коэрцитивного поля H_c , полученная экспериментально для ансамбля

МНЧ серии L6S1. Видим, что H_c становится равным 60 Э при 250 К. Таким образом, температуру блокировки ансамбля МНЧ L6S1 в поле 60 Э можно считать приблизительно равной $T_b^{\text{exp}} \approx 250$ К.

Значения T_b^{sim} и T_b^{exp} , показанные на рис. 5(а) и 5(б), существенно отличаются. Это можно объяснить тем, что для достижения удовлетворительного соответствия экспериментальных данных и рассчитанных по модели TLA большое значение имеет учет разброса по параметрам МНЧ. На рис. 5(в) показаны зависимости $M_{\text{sim}}^{\text{ZFC}}(T)$ и $M_{\text{sim}}^{\text{FC}}(T)$, рассчитанные с учетом наличия распределения $P(m)$ в двух режимах — ZFC (начальное условие $p_1 = 0,5$; разупорядоченное состояние) и FC (начальное условие $p_1 = 1$; упорядоченное состояние) соответственно. Пунктирные кривые иллюстрируют поведение рассчитанных зависимостей $M_{\text{sim}}(T)$ в режиме ZFC для МНЧ с отдельно взятым магнитным моментом m . Как указывает стрелка на рис. 5(в), с увеличением параметра m соответствующая температура блокировки увеличивается. Взвешенное суммирование данных зависимостей с использованием распределения $P(m)$ дает суммарную зависимость $M_{\text{sim}}(T)$. Значение температуры блокировки $T_b^{\text{distr}} \approx 240$ К, определенное из зависимости $M_{\text{sim}}^{\text{ZFC}}(T)$, достаточно хорошо соответствует экспериментальному значению $T_b^{\text{exp}} \approx 250$ К.

В заключение отметим следующее. При исследовании МНЧ разных типов кривые намагничивания, подобные изображенным на рис. 1, встречаются довольно часто (см., например, [2,12,13,22,23]). Поэтому есть серьезные основания считать, что результаты и закономерности, полученные в настоящей работе, являются достаточно общими. В частности, данные о сосуществовании двух подсистем, анизотропной сильномагнитной и изотропной слабомагнитной, позволяют глубже понять природу особенностей магнитного поведения наночастиц и достичь надежного прогнозирования свойств реальных ансамблей МНЧ. Полезность подобного анализа заключается не только в получении количественных характеристик МНЧ из имеющихся экспериментальных результатов, но и в возможности моделирования процессов, экспериментальное наблюдение которых затруднено или невозможно. В частности, базируясь на данных квазистатических измерений, разработанный подход позволяет смоделировать поведение реальных ансамблей МНЧ в области высоких частот, что особенно ценно для практических применений наночастиц в магнитной гипертермии.

Заключение

Выполнен количественный анализ полевых зависимостей намагниченности ансамбля наночастиц $\text{La}_{0,6}\text{Sm}_{0,1}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, измеренных при различных температурах. Для описания полученных экспериментально зависимостей предложено использование двухуровневого приближения, позволяющего моделировать по-

ведение МНЧ при конечных температурах. Обнаружено, что учета разброса по параметрам МНЧ недостаточно, чтобы получить хорошее количественное соответствие между экспериментальными и рассчитанными данными. Показано, что только в предположении о наличии в суммарном магнитном сигнале вкладов от двух различных областей — анизотропных сильномагнитных и изотропных слабомагнитных — может быть достигнуто полное соответствие между экспериментальными и рассчитанными полевыми зависимостями. Базируясь на полученных из эксперимента количественных характеристиках, смоделированы температурные зависимости намагниченности ансамбля МНЧ в различных режимах измерения. Расчеты показывают определяющее значение разброса по параметрам МНЧ в ансамбле на значение температуры блокировки T_b : большая ширина распределения по параметрам соответствует большему значению T_b . Сделан вывод, что предложенная в данной работе процедура анализа может использоваться для характеристики магнитных свойств других систем МНЧ, а также может быть расширена для анализа и прогнозирования результатов магнитодинамических измерений.

1. M.M. Rashad and O.A. Fouad, *Mater. Cham. Phys.* **94**, 365 (2005).
2. С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков, *Успехи химии* **74**, 539 (2005) [*Russian Chem. Rev.* **74**, 489 (2005)].
3. S.R. Dave and X. Gao, *Monodisperse Magnetic Nanoparticles for Biodetection, Imaging, and Drug Delivery: A Versatile and Evolving Technology*, John Wiley & Sons, Inc. (2009), Vol. 1, p. 583.
4. M.I. Majeed, Q. Lu, W. Yan, Zh. Li, Ir. Hussain, M.N. Tahir, W. Tremel, and B. Tan, *J. Mater. Chem. B* **1**, 2874 (2013).
5. S. Garcia-Jimeno, R. Ortega-Palacios, M.F.J. Cepeda-Rubio, A. Vera, L.L. Salas, and J. Estelrich, *Progr. Electromagn. Res.* **128**, 229 (2012).
6. G.T. Landi, *J. Magn. Magn. Mater.* **326**, 14 (2013).
7. A.H. Habib, C.L. Ondeck, P. Chaudhary, M.R. Bockstaller, and M.E. McHenry, *J. Appl. Phys.* **103**, 07A 307 (2008).
8. M. Johannsen, U. Gneveckow, L. Eckelt, A. Feussner, N. Waldöfner, R. Scholz, S. Deger, P. Wust, S.A. Loening, and A. Jordan, *Int. J. Hyperthermia* **21**, 637 (2005).
9. S. Luo, L.F. Wang, W.J. Ding, H. Wang, J.M. Zhou, H.K. Jin, S.F. Su, and W.W. Ouyang, *OA Cancer* **2**, 2 (2014).
10. R. Hergt, S. Dutz, R. Muller, and M. Zeisberger, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 2919 (2006).
11. R.E. Rosensweig, *J. Magn. Magn. Mater.* **252**, 370 (2002).
12. V.M. Kalita, A.I. Tovstolytkin, S.M. Ryabchenko, O.V. Yelenich, S.O. Solopan, and A.G. Belous, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 18087 (2015).
13. O. Yelenich, S. Solopan, T. Kolodiazhnyi, Yu. Tykhonenko, A. Tovstolytkin, and A. Belous, *J. Chem.* **2015**, 532198 (2015).
14. R. Chen, M.G. Christiansen, and P. Anikeeva, *ACS Nano* **7**, 8990 (2013).
15. O.V. Yelenich, S.O. Solopan, T.V. Kolodiazhnyi, V.V. Dzyublyuk, A.I. Tovstolytkin, and A.G. Belous, *Solid State Sci.* **20**, 115 (2013).
16. B. Mehdaoui, A. Meffre, J. Carrey, S. Lachaize, L.-M. Lacroix, M. Gougeon, B. Chaudret, and M. Respaud, *Adv. Funct. Mater.* **21**, 4573 (2011).
17. P. de la Presa, Y. Luengo, M. Multigner, R. Costo, M.P. Morales, G. Rivero, and A. Hernando, *J. Phys. Chem. C* **116**, 25602 (2012).
18. R. Hergt and S. Dutz, *J. Magn. Magn. Mater.* **311**, 187 (2007).
19. Y.L. Raikher, V.I. Stepanov, and R. Perzynski, *Physica B* **343**, 262 (2004).
20. J. Carrey, B. Mehdaoui, and M. Respaud, *J. Appl. Phys.* **109**, 083921 (2011).
21. S. Vasseur, E. Duguet, J. Portier, G. Goglio, S. Mornet, E. Hadova, K. Knizek, M. Marysko, P. Veverka, and E. Pollert, *J. Magn. Magn. Mater.* **302**, 315 (2006).
22. M. Veverka, K. Zaveta, O. Kaman, P. Veverka, K. Knizek, E. Pollert, M. Burian, and P. Kaspar, *J. Phys. D* **47**, 065503 (2014).
23. D.H. Manh, P.T. Phong, P.H. Nam, D.K. Tung, N.X. Phuc, and I.-J. Lee, *Physica B* **444**, 94 (2014).
24. A.I. Tovstolytkin, A.N. Pogorilyi, A.G. Belous, and O.Z. Yanchevskii, *Fiz. Nizk. Temp.* **27**, 500 (2001) [*Low Temp. Phys.* **27**, 361 (2001)].
25. M.K. Khodzitsky, T.V. Kalmykova, S.I. Tarapov, D.P. Belozorov, A.M. Pogorily, A.I. Tovstolytkin, A.G. Belous, and S.A. Solopan, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 082903 (2009).
26. M.K. Khodzitsky, S.I. Tarapov, D.P. Belozorov, A.M. Pogorily, A.I. Tovstolytkin, A.G. Belous, and S.A. Solopan, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 131912 (2010).
27. D.P. Belozorov, A.A. Girich, S.I. Tarapov, A.M. Pogorily, A.I. Tovstolytkin, A.G. Belous, and S.A. Solopan, *AIP Advances* **4**, 037116 (2014).
28. Y. Shlapa, S. Solopan, A. Bodnaruk, M. Kulyk, A. Tovstolytkin, and A. Belous, *Abstr. Book of the International Conference "Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2016)" 24–27 August 2016, Lviv, Ukraine* (2016), p. 620.
29. Официальный веб-сайт программного пакета Wolfram Mathematica: <https://www.wolfram.com/mathematica/>.
30. S. Bedanta and W. Kleemann, *J. Phys. D* **42**, 013001 (2009).
31. J.J. Lu, H.L. Huang, and I. Klik, *J. Appl. Phys.* **76**, 1726 (1994).
32. N.A. Usov and Y.B. Grebenshchikov, *J. Appl. Phys.* **106**, 023917 (2009).
33. N.A. Usov, *J. Appl. Phys.* **107**, 123909 (2010).
34. W.T. Coffey, D.S.F. Crothers, J.L. Dormann, Yu.P. Kalmykov, E.C. Kennedy, and W. Wernsdorfer, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5655 (1998).
35. Y.P. Kalmykov, *J. Appl. Phys.* **96**, 1138 (2004).
36. A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Fahling, and R. Felix, *J. Magn. Magn. Mater.* **201**, 413 (1999).

37. F. Grasset, S. Mornet, A. Demourgues, J. Portier, J. Bonnet, A. Vekris, and E. Duguet, *J. Magn. Magn. Mater.* **234**, 409 (2001).
38. А.А. Тимофеев, В.М. Калита, С.М. Рябченко, *ФНТ* **34**, 560 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 446 (2008)].
39. А.А. Timopheev and S.M. Ryabchenko, *Ukr. J. Phys.* **53**, 261 (2008). ISSN 0503-1265.
40. E.C. Stoner and E.P. Wohlfarth, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **240**, 599 (1948).
41. В.М. Калита, А.Ф. Лозенко, С.М. Рябченко, А.А. Тимофеев, П.А. Троценко, И.А. Даниленко, Т.Е. Константинова, *ФНТ* **34**, 548 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 436 (2008)].

Peculiar features of the magnetic state of ensembles of magnetic nanoparticles of substituted manganites: experiment and model calculations

D.M. Polishchuk, Yu.O. Tykhonenko-Polishchuk, S.O. Solopan, A.V. Bodnaruk, M.M. Kulyk, A.I. Tovstolytkin, and A.M. Pogorily

The work carries out the quantitative analysis of magnetic characteristics of ensembles of magnetic nanoparticles $\text{La}_{0.6}\text{Sm}_{0.1}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, measured at different temperatures. On the basis of performed analysis, field and temperature dependences of magnetic

moment of the ensemble have been modeled. The calculations stress the governing role of the distribution of nanoparticle parameters on clue magnetic parameters of the whole ensemble: coercive field, remnant magnetization and blocking temperature. The satisfactory correlation between the experimental and calculated dependences is shown to be possible only within the suggestion that the total magnetic signal is composed of the responses from two different regions — anisotropic strong-magnetic and isotropic weak-magnetic regions. The found correlations describe temperature influence on magnetic behavior of each region. The procedure, proposed in this paper, can be used for characterization of magnetic properties of other nanoparticle systems and can be extended for analysis and prediction of the results of magnetodynamic measurements.

PACS: 07.05.Tp Computer modeling and simulations;
 75.75.-c Magnetic properties of nanostructures;
 81.07.Bc Nanocrystalline materials.

Keywords: magnetic nanoparticles, substituted manganites, two-level approximation, Stoner–Wohlfarth model, magnetic losses, blocking temperature.