## НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ ІНСТИТУТ ФІЗИКИ

Боднарук Андрій Васильович

УДК 537.624.9; 538.955

## КРИТИЧНІ ТА НЕЛІНІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ МАГНІТНИХ НАНОПОРОШКІВ ТА МАГНІТОАКТИВНИХ ЕЛАСТОМЕРІВ

01.04.07 – Фізика твердого тіла

## ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Київ – 2020

Дисертацією є рукопис. Робота виконана у відділі фізики магнітних явищ Інституту фізики НАН України.

Науковий керівник:	доктор фізико-математичних наук, професор, член-кореспондент НАН України РЯБЧЕНКО Сергій Михайлович, Інститут фізики НАН України, завідувач відділу фізики магнітних явищ
Офіційні опоненти:	доктор фізико-математичних наук, професор, <b>КУДРЯВЦЕВ Юрій Володимирович</b> , Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова
	НАН України, провідний науковий співробітник відділу спектроскопії твердого тіла №20;
	кандидат фізико-математичних наук, НЕВДАЧА Віталій Васильович,
	Інститут магнетизму НАН України та МОН України, старший науковий співробітник відділу фізики плівок №2

Захист відбудеться «4» лютого 2021 р. о 14<sup>30</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.159.01 Інституту фізики НАН України за адресою: 03028, м. Київ, просп. Науки, 46.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Інституту фізики НАН України.

Автореферат розісланий «4» січня 2021 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради Д 26.159.01

О.О. Чумак

Актуальність теми. Нанопорошки завдяки їхнім специфічним властивостям знаходять застосування в системах магнітного запису, магнітних сенсорах тощо [1,2]. До того ж в цей час феромагнітні (ФМ) наночастинки є цікавими для використання в медицині [3], зокрема для адресної доставки ліків, магнітнорезонансної томографії (МРТ). Донедавна, наночастинки магнетиту Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а пізніше і наночастинки манганітів типу La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (x – молярна доля заміни 3-валентних іонів La 2-валентними іонами, у наведеному прикладі, Sr) – стали використовувати для медичної гіпертермії [4,5].

Своєрідною особливістю таких застосувань є те, що умови цих використань та їх основні характеристики істотно залежать від поведінки магнітних матеріалів в області поблизу температури Кюрі,  $T_{\rm C}$ , тобто поблизу переходу з феромагнітного до парамагнітного стану (ПМ). Основним питанням подальших досліджень у цих напрямках є забезпечення надійного контролю та передбачення поведінки неоднорідних магнітних середовищ, зокрема для ансамблів магнітних наночастинок (МНЧ) в області температур поблизу  $T_{\rm C}$ . На сьогодні опис поведінки не зовсім однорідних ансамблів МНЧ в області точки Кюрі залишається нетривіальним і значною мірою невирішеним завданням [6]. Оскільки у цій області температур магнітна анізотропія наночастинок є незначною, то слід звернути увагу на вивчення неочевидного переходу від суперпарамагнітного стану (СПМ) до повністю ПМ стану. Як показано у дисертації, у цій температурній області може відбуватися одночасно декілька процесів, тому повне розуміння поведінки ансамблю СПМ частинок неможливе без ідентифікації внесків цих процесів.

Розуміння процесів, які впливають на поведінку магнітних наночастинок поблизу температури Кюрі, має важливе значення для матеріалів, які є перспективними для застосування в біомедицині. Наночастинки легованих манганітів (La, Sr)MnO<sub>3</sub> є перспективно цікавими в контексті того, що для них легко налаштувати бажану  $T_{\rm C}$ , та в них відносно велика намагніченість за кімнатної температури [7]. На жаль, бракує робіт, спрямованих на розуміння процесів, що відбуваються в ансамблях МНЧ в області переходу від СПМ стану до ПМ стану, а також наслідків, що виникають внаслідок дисперсії магнітних параметрів наночастинок. Отже, дослідження у цьому напрямі є на часі та актуальні не лише з точки зору поглибленого розуміння фізики МНЧ, але й для важливих практичних застосувань.

Магнітоактивні еластомери (МАЕ) – це композити, механічні властивості яких можна контролювати за допомогою магнітного поля [8]. В літературі такі композити часто називають «розумними» матеріалами. Композит МАЕ складається з еластомерної матриці (зазвичай, полідіметілсілоксану) та магнітних включень (у нашому випадку у ролі включень ФМ частинки карбонільного заліза).

Серед цікавих властивостей МАЕ можна виділити величину вимушеної стрикції у зовнішньому магнітному полі, яка може бути порівнянною з розмірами самого зразка, значний магнітодіелектричний ефект, явище пам'яті форми [9] тощо. Також у МАЕ в зовнішньому магнітному полі можуть аномально (в сотні разів) змінюватись величини пружних модулів. Оскільки ці явища є нетиповими для класичного магнетизму, то властивості МАЕ цікаві не тільки з точки зору фундаментальних досліджень нових фізичних явищ, але і для створення нових матеріалів з можливим практичним застосуванням у промислових та біологічних технологіях [10].

Магнітний гістерезис в МАЕ є своєрідним «защемленим» та істотно вираженим для "м'якших" еластомерних матриць, якщо концентрація частинок наповнювача залишається постійною. Найпростіша інтерпретація «защемленого» гістерезису – намагніченість МАЕ у полі H = 0 прямує до нуля і не формує залишкову намагніченість.

Попередні експерименти на МАЕ проводилися за кімнатної температури, а отримані висновки стосувалися різних зразків. В дисертації запропоновано прямий експеримент, де для одного і того ж зразка можна отримати криві намагніченості для випадків, коли включення (частинки наповнювача) можуть змінювати свої положення і коли включення не мають такої можливості, залишаючись нерухомими. У дисертації використано той факт, що жорсткість еластомеру матриці можна істотно збільшити (згідно з даними попередніх досліджень МАЕ майже на три порядки [11]), якщо зразок охолоджувати нижче характерної температури склування та затвердіння. Для еластомеру, котрий використовували у дисертаційному досліджені, це приблизно T = 220 К. Якщо МАЕ намагнічується при низьких температурах, то слід очікувати, що криві перемагнічування матимуть такий же вигляд, як і у випадку, коли частинки нерухомі в магнітному полі, а їх розташування в МАЕ таке ж, як і без магнітного поля та кімнатній температурі. Тобто криві намагніченості при низьких температурах повинні бути такими ж, як для композита з нерухомими феромагнітними включеннями. Але якщо МАЕ охолоджувати в ненульовому магнітному полі, то слід очікувати, що поле повинно створити анізотропію в МАЕ. Робіт, в яких би вивчалася саме така анізотропія (магнітоіндукована анізотропія), нам, на жаль, не відомо.

Отже, дослідження процесів, що впливають на поведінку магнітних наночастинок поблизу точки Кюрі, а також з'ясування особливостей намагнічування магнітоактивних еластомерів з магніто-м'якими багатодоменними феромагнітними включеннями, та питання магнітоіндукованої анізотропії в цих магнітоактивних еластомерах, залишається актуальним питанням на сьогодні. Оскільки ці питання мало розглядалися, а деякі зовсім не розглядалися, а практичне використання цих явищ наростає, то вказані питання включені як основні у задачі виконаної дисертаційної роботи.

Мета та задачі дослідження. Метою роботи є визначення особливостей перемагнічування ансамблю МНЧ поблизу точки Кюрі T<sub>C</sub> та встановлення впливу еластичності матриці та магнітоіндукованої анізотропії на магнітні властивості МАЕ під час перемагнічування. Об'єкт дослідження – ансамблі магнітних наночастинок (La, Sr)MnO<sub>3</sub> та магнітні композити – полімерні матриці з частинками карбонільного заліза в ролі магнітного наповнювача. Предмет дослідження – процеси перемагнічування гістерезис, В ансамблях МНЧ та MAE: форма петлі намагніченість, перемагнічування, залишкова магнітоіндукована анізотропія, коерцетивність. Методи досліджень – магнітостатичні властивості зразків, проводились з використанням вібраційного магнітометру LDJ-9500 (США) з температурною вставкою, яка дозволяє проводити вимірювання в межах 90 – 360 К. Для характеризації зразків використовувалися методи просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ), рентгеноструктурний аналіз для вивчення кристалографічної структури. Характеризація зразків проводилася спеціалістами з таких досліджень на обладнанні, якого немає у відділі фізики магнітних явищ ІФ НАНУ.

Для досягнення поставленої мети було сформульовано та вирішено наступні задачі:

– Експериментально дослідити магнітостатичні властивості за різних температур ансамблю МНЧ (La, Sr)MnO<sub>3</sub> та композитів МАЕ з карбонільним залізом у ролі наповнювача.

– Дослідити вплив змінного магнітного поля на процеси перемагнічування в ансамблі МНЧ (La, Sr)MnO<sub>3</sub>.

– Теоретично показати, що наявні теорії, зокрема термодинамічна теорія Ландау, описує критичну поведінку спонтанної намагніченості ансамблів МНЧ з неоднорідністю магнітних параметрів поблизу точки Кюрі *T*<sub>C</sub>.

– Отримання експериментального доведення впливу еластичності матриці на магнітні властивості МАЕ, використовуючи дані температурних досліджень вигляду і параметрів петлі магнітного гістерезису.

– Розробити експериментальну методику оцінки енергетичного внеску від внутрішніх деформацій, що спричинені магнітним полем у матеріалах МАЕ.

– Дослідити магнітну анізотропію, яка виникає у МАЕ під час його охолодження в магнітному полі.

Наукова новизна отриманих результатів.

– Показано, що ансамблі МНЧ (La, Sr)MnO<sub>3</sub> намагнічуються не так, як намагнічується ідеальна система СПМ частинок. Знайдена з даних магнітостатичних вимірювань величина середнього часу релаксації виявилася значно завищеною. Цей результат є дуже важливим, бо оцінки середнього часу релаксації наночастинок часто роблять виходячи з магнітостатичних вимірювань, припускаючи, що всі частинки ансамблю перемагнічуються як СПМ частинки.

– Показано, що саме гістерезисний характер магнітних втрат, а отже нагрів наночастинок змінним магнітним полем для їх застосувань у медичній гіпертермії, є визначальним у розглянутих ансамблях МНЧ (La, Sr)MnO<sub>3</sub>.

– Вперше запропоновано процедуру, що дозволяє розділяти внески в намагніченість від суперпарапроцесу (пов'язаного зі зміною орієнтації магнітних моментів окремих частинок при незмінності модулів магнітних моментів у магнітному полі) та «справжнього» парапроцесу (пов'язаного зі зміною модулів моментів окремих частинок під час їхнього вимушеного намагнічування).

– Показано, що для ансамблю СПМ частинок з помірною неоднорідністю магнітних параметрів може бути введена ефективна температура Кюрі, поблизу якої наночастинки знаходяться у стані, що є сумішшю СПМ і ПМ частинок, а критичний показник  $\beta$  для ансамблю, обчислений відносно цієї ефективної температури, майже у два рази більший, ніж для відповідного об'ємного матеріалу.

– Показано, що при низьких температурах, жорсткість матриці МАЕ значно збільшується, внаслідок чого частинки наповнювача, які є магніто-м'якими, не

можуть рухатися одна відносно одної під час їх намагнічування. Тому в цьому випадку перемагнічування МАЕ відбувається без гістерезису.

– Показано, що з підвищенням температури еластомерна матриця розм'якшується в діапазоні температур (220 К – 225 К для зразка МАЕ). Це пом'якшення супроводжується появою гістерезису на петлях перемагнічування, форма яких практично не змінюється під час подальшого нагрівання МАЕ до кімнатної температури.

– Вперше показано, що в зразку під час охолодження в магнітному полі виникає анізотропія, яка є одновісною, а легка вісь намагніченості спрямована вздовж намагнічуючого магнітного поля.

Фундаментальне та практичне значення отриманих результатів. Отримані результати досліджень процесів, що відбуваються в ансамблях МНЧ (La, Sr)MnO<sub>3</sub> в області поблизу точки Кюрі  $T_{\rm C}$ , тобто поблизу переходу до ПМ стану, дають можливість розробити методику контролю параметрів неоднорідних магнітних середовищ та ансамблю МНЧ, необхідну для їх практичного використання. Передусім – це медичні застосування (магнітна гіпертермія із самообмеженням максимального нагріву). Щодо фундаментальної науки, то результати, отримані в роботі, можуть використовуватися для опису фазового переходу другого роду в ансамблях МНЧ та в неоднорідних магнітних середовищах.

Дані, які отримані з магнітних досліджень МАЕ, насамперед мають практичну цінність для виготовлення нових пристроїв робототехніки, або ж, наприклад, демпферів. Дослідження магнітоіндукованої анізотропії, виконані в дисертації, мають фундаментальний характер, зокрема для знаходження фізичних закономірностей поведінки нових композитів у магнітних полях і для створення нових пристроїв на основі МАЕ.

Особистий внесок здобувача. Роботи [1\*-6\*], де представлені основні результати дисертаційної роботи, виконано здобувачем у співавторстві. Зокрема дисертантом проведені всі магнітостатичні вимірювання у роботах [2\*-4\*] і частина вимірювань в роботах [1\*,5\*]. Автор дисертації разом зі співавторами брав участь в обговорені та підготовці матеріалу для публікації робіт [2\*-5\*]. Аналіз результатів та теоретичні розрахунки в роботі [5\*] зроблені разом з науковим керівником проф. С. М. Рябченко та з проф. В. М. Калитою. Магнітостатичні вимірювання виконані разом з к.ф.-м.н. М.М. Куликом та к.ф.-м.н. А.Ф. Лозенко.

Зразки для вимірювань у роботах [1\*,5\*,6\*] були отримані від партнерів з Інституту магнетизму НАН України та МОН України, котрими була також проведена і частина їх характеризації та вимірювань. Всі основні результати, що представлені у дисертації, доповідалися дисертантом у вигляді доповідей на наукових семінарах, міжнародних конференціях [7\*-13\*].

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень за темою дисертації були представлені на семи міжнародних та вітчизняних конференціях: Міжнародна науково-практична конференція «Нанотехнології та наноматеріали» NANO-2016 (Львів 2016); V Наукова конференція «Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології» НАНСИС – 2016, (Київ 2016); Міжнародна наукова конференція «Оксидні матеріали електронної техніки – отримання, властивості, застосування ОМЕЕ – 2017 (Львів 2017); Міжнародна науково-практична

«Нанотехнології та наноматеріали» NANO-2018 (Київ 2018); конференція **«CLUSTERS** Міжнародна конференція AND NANOSTRUCTURED наукова 2018); Міжнародна MATERIALS» CNM'5 (Ужгород \_ науково-практична конференція «Нанотехнології та наноматеріали» NANO-2019 (Львів 2019); IX Міжнародна конференція «Nanomaterials: Applications & Properties. NAP 2019» (Одеса-Затока - 2019)

Крім того, результати систематично доповідалися автором на семінарах відділу фізики магнітних явищ Інституту фізики НАН України. Доповідалися на підсумкових наукових конференціях Інституту фізики НАН України. У 2018 р. автор був представлений Інститутом фізики НАНУ і заохочений стипендією НАН України для молодих вчених. На надруковані з участю дисертанта статті є посилання у світовій науковій літературі. За даними Google Scholar його h - індекс дорівнює 6, найбільша кількість посилань на одну з його статей – 18, а зі статей, що увійшли до дисертації – 14.

**Публікації.** Основні результати та висновки дисертації опубліковано у 6 статтях у міжнародних журналах, облікованих базами Scopus i Web of Science, а також у 7 збірниках тез міжнародних конференцій.

### Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами:

Робота виконувалась у відділі фізики магнітних явищ Інституту фізики НАН України. Дослідження, що складають зміст дисертації, виконувались в рамках бюджетних тем: Планова бюджетна тема НАН України 1.4. В/169 Дослідження магніто-статичних, магніто-резонансних і магніто-транспортних властивостей магнітних кристалів і квантових розмірних структур на їх основі. Цільова комплексна програма фундаментальних досліджень НАН України "Фундаментальні проблеми створення нових наноматеріалів і нанотехнологій". (2015 – 2019 рр.) проекти 7/H-15 – 7/H-19. "Дослідження суцільних і гранулярних магнітних наноплівок і двовимірних структур, актуальних для задач спінтроніки".

Структура і об'єм дисертації. Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел і одного додатку. Обсяг дисертації складає 162 сторінки, містить 49 рисунків, 1 таблицю та 270 бібліографічних джерела.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У дисертації розглянуто особливості перемагнічування ансамблю магнітних наночастинок (La, Sr)MnO<sub>3</sub> поблизу точки Кюрі  $T_{\rm C}$ , а також встановлено вплив еластичності матриці та магнітоіндукованої анізотропії на магнітні властивості магнітоактивних еластомерів під час перемагнічування.

У **першому розділі** розглянуто основні питання, які є ключовими у розв'язанні проблем поведінки та практичного застосування магнітних наночастинок та магнітоактивних еластомерів. Зроблено літературний огляд попередніх досліджень та обґрунтовано актуальність теми дослідження.

**У** другому розділі показано результати досліджень магнітостатичних властивостей та низькочастотної сприйнятливості ансамблю МНЧ манганіту  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  з x=0,23, отриманого золь-гель методом (надалі в тексті LSMO).

Зразок порошку LSMO, магнітні властивості якого досліджувалися, синтезовано та охарактеризовано в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України у групі під керівництвом академіка НАН України А. Г. Білоуса.



Рис. 1. Х – дифрактограми для МНЧ LSMO. Термічна обробка протягом 2 годин: 1 – 200 °C; 2 – 600 °C; 3 – 800 °C.

Наночастинки, термічно оброблені протягом двох годин (T > 600 °C), мають спотворену структуру перовскіту з просторовою групою  $R\bar{3}c$  та параметрами кристалічної ґратки: a = 5,491(1) Å, c = 13,363(2) Å, V = 348,94 Å<sup>3</sup> (див. Рис. 1).



Рис. 2. а) Мікрофотографія МНЧ дослідженого зразка LSMO, синтезованого за pH = 9 і піддані 2-годинній термічній обробці (*T* = 800 °C). На вставці показано дані щодо дифракції електронів. b) Діаграма розподілу розмірів для МНЧ.

Розподіл частинок за діаметрами *d*, отриманий з обробки мікрофотографії, добре описується логнормальним розподілом (Рис. 2, b):

$$p(d) = \frac{1}{d\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2} \left[\frac{\ln(d/d_0)}{\sigma}\right]^2\right)$$
(1)

тут медіанний діаметр  $d_0 = 45.5 \pm 1.1$  нм, середній діаметр  $\langle d \rangle = 47$  нм та параметром розподілу  $\sigma = 0.245 \pm 0.02$ . Зауважимо, що результати обробки фотографії обмежені згори розмірами частинок 75 нм, тобто меншими, ніж  $2d_0$ . Аналіз розподілу за розмірами більших частинок не проводився.

Температурні залежності намагніченості зразка, в полі H = 20 Е в field-cooled (виміри під час охолодження у малому полі) ( $m_{FC}(T)$ ) й zero-field-cooled (виміри під час нагріву у малому полі після охолодження без поля) ( $m_{ZFC}(T)$ ) режимах (Рис. 3) є типовими для ансамблів феромагнітних МНЧ [2]. Криві майже ідентичні у області температур T > 325 К і розходяться у області нижчих температур. Максимум кривої  $m_{ZFC}(T)$  часто ототожнюють з температурою блокування,  $T_b$ . У нашому випадку максимум на кривій є досить широким, що, ймовірно, є наслідком близькості  $T_b$  до температури Кюрі  $T_c$ , а також неоднаковості розмірів МНЧ.



Рис. 3. Температурні залежності питомої намагніченості зразка, отримані в режимах  $m_{\rm FC}(T)$  ( $\triangle$ ) та  $m_{\rm ZFC}(T)$  ( $\Box$ ) у магнітному полі H = 20 Е. На вставці показана температурна залежність похідної  $dm_{\rm FC}/dT$ .

На вставці Рис. З показана температурна залежність  $dm_{\rm FC}/dT$ , яка яскраво демонструє виражений мінімум, температуру якого ми визначаємо як температуру Кюрі:  $T_{\rm C} \approx 328$  K.

З результатів вимірювань кривих перемагнічування (T=300 К) (див. Рис. 4) коерцитивна сила становить  $H_c \approx 28$  Е. Це значення коерцитивної сили більше поля 20 Е, в якому вимірювали криву  $m_{ZFC}(T)$ , і для якого отримано  $T_b=310$  К, яка трохи більша температури вимірювання петлі гістерезису (T=300 К). Зауважимо, що петлі гістерезису отримують за час, що менший ніж час, що необхідний для отримання кривих у протоколі вимірювань  $m_{FC}(T) - m_{ZFC}(T)$ . Тут можна було б сказати, що коли час спостереження за орієнтацією магнітних моментів зменшити, то одержимо дещо більше значення коерцитивної сили. Але оцінки показують, що цим фактором можна знехтувати.



Рис. 4. Петля перемагнічування зразка, отримана в квазістатичному режимі (*T*=300 К). На вставці – ділянка поблизу нульового поля у збільшеному масштабі.

На перший погляд, залежність m(H) (див. Рис. 4) нагадує криву намагніченості суперпарамагнетика: намагніченість поступово переходить до насичення і характеризується доволі високим (вище 2 кЕ) полем виходу на насичення. З іншого боку, процес перемагнічування з гістерезисом. Це досить дивно, враховуючи той факт, що температура при вимірюваннях близька до  $T_{\rm C}$ . Усі ці факти можуть означати наступне: одна група МНЧ поводиться як суперпарамагнетик, а інша блокується протягом часу вимірювання.

На Рис. 5 показано петлі перемагнічування в квазістатичному режимі вимірювань за малих значень ширини інтервалу розгортки поля в околі його нульового значення, до 31 Е, які одного порядку або ж в декілька разів менші коерцитивного поля. Для петель добре помітною є амплітудна залежність усередненого нахилу залежностей m(H), а саме: зі збільшенням величини амплітуди розгортки поля нахил дещо зростає.



Рис. 5. Криві перемагнічування зразка, отримані в квазістатичному режимі, де розмах розгортки поля  $H_0 = 6$ , 22 та 31 Е. Всі криві нормовані на намагніченість насичення *m*<sub>s</sub>. На вставках: (a) – залежність відношення m<sub>r</sub>/H<sub>0</sub> залишкової намагніченості *m*<sub>r</sub> до величини розмаху розгортки поля,  $H_0$ ; (b) петлі \_ перемагнічування, отримані в полі з амплітудою 31 Е, для запаковок зразка, коли частинки порошку можуть рухатися (темніша крива), або ні.

На вставці (а) Рис. 5 побудовано залежність відношення залишкової намагніченості до амплітуди розгортки поля  $m_r/H_0$  від величини розмаху розгортки поля. Ця залежність прямує до константи, коли  $H_0 \rightarrow 0$ . Враховуючи, що в цілому намагнічування зразка схоже на намагнічування суперпарамагнетиків, можемо припустити, що коли  $H_0 \rightarrow 0$ , то мають щезати прояви коерцитивності від блокованих магнітних частинок, а межа для  $(m_r/H_0)_{H_0\rightarrow 0}$  повинна утворюватись внаслідок дії релаксаційного механізму в перемагнічування неблокованих СПМ наночастинок. За своєю формою криві намагнічування, що наведені на Рис. 5 і які отримані за розгортки поля з амплітудою меншою величини коерцитивної сили, схожі із залежностями, які отримують під час релаксаційного механізму перемагнічування суперпарамагнетиків, рівняння якого має вигляд:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{1}{\tau} (m - m_0) \tag{2}$$

де *т* - час релаксації, *m*<sub>0</sub> - рівноважна ланжевенівська намагніченість. У слабкому полі з (2) легко отримати вирази для сприйнятливостей:

$$\chi' = \frac{\chi_0}{1 + (\omega\tau)^2}, \qquad \qquad \chi'' = \frac{\chi_0 \omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \tag{3}$$

де  $\chi_0$  – магнітна сприйнятливісь рівноважного намагнічування  $\chi_0 = (\frac{dm_0}{dh})_{H\to 0}$ ,  $\omega$  частота осциляцій у змінному магнітному полі (ЗМП). Тоді з (З) маємо, що відношення магнітних сприйнятливостей  $\chi'/\chi'' = 1/(\omega \tau)$  обернено пропорційне добутку частоти зміни поля і часу релаксації. Оскільки  $\chi'$  це нахил кривих перемагнічування, а  $\chi''$  магнітні втрати на намагнічування (площа гістерезису), то величину відношення  $\chi'/\chi''$  можна оцінити з кривих, наведених на Рис. 5. Якщо прийняти, що величина відношення  $|(m(H_0)/H_0)/(m_r/H_0)|_{H_0\to 0}$  (Рис. 6) коли  $H_0 \to 0$ , визначається тільки релаксаційними процесами, то величину цієї межі можна прирівняти до величини теоретично визначеного відношення сприйнятливостей, знайденого з відношення (З)  $\chi'/\chi'' = 1/(\omega \tau)$ , і так оцінити величину часу релаксації.



Рис. 6. Відношення величини максимального моменту петлі до величини залишкового магнітного моменту,  $(m(H_0)/H_0)/(m_r/H_0)$  (квадратики). Залежність  $\chi'/\chi''$  від величини амплітуди отримана в ЗМП на частоті 10 кГц (кружечки).

В експерименті петлі (див. Рис. 5) отримували протягом 30 хвилин, тому частота  $\omega = 3.5 \cdot 10^{-3} c^{-1}$ , звідки бачимо, що час релаксації по порядку величини повинен дорівнювати  $\tau \approx 1/45 \cdot \omega \approx 6c$ . Це значення часу релаксації значно менше часу вимірювання петель гістерезису під час магнітостатичних вимірювань. Тому наночастинки манганіту мають перебувати у СПМ стані. Якби ми мали змогу провести вимірювання петель гістерезису з часом розгортки, меншим 6 с., то отримали б, що всі частинки порошку блоковані і перемагнічуються з гістерезисом, зразка перемагнічуються феромагнетики. Якщо частинки тільки як за i релаксаційним механізмом, то у ЗМП з частотою значно більшою оберненої величини знайденого нами середнього часу релаксації, всі частинки повинні бути блокованими, а відношення сприйнятливостей стане меншим одиниці: χ'/χ"<<1.

Для перевірки твердження, що наночастинки перемагнічуються лише за релаксаційним механізмом, були проведені вимірювання магнітної сприйнятливості зразка у ЗМП (див. Рис. 7). З наведених результатів видно, що це співвідношення слабко залежить від частоти. Значення відношення магнітних сприйнятливостей  $\chi'/\chi''$  майже лінійно змінюється в межах використаних амплітуд (Рис. 7 (а)), і лінійна апроксимація для  $h_0 \rightarrow 0$  дає  $\chi'/\chi'' \approx 36.6$ .

З вимірювань у ЗМП отримано, що значення  $\chi'$  виявилися значно більшими (майже в 35 разів), ніж величини  $\chi''$ . Ці експериментальні особливості показують, що частинки не блоковані і час блокування в них значно менший, ніж 10<sup>-4</sup> с. Отже в цьому експерименті знову маємо, що частинки ведуть себе як такі, що знаходяться у СПМ стані, хоча з даних магнітостатики вони мали бути блокованими. Припущення, що намагніченість під час магнітостатичного намагнічування описується релаксаційним процесом начебто всі частинки зразку є ланжевенівськими виявилося хибним.

З даних магнітостатичних спостережень, а також з даних частотних і амплітудних залежностей випливає, що зразок є не ідеальною системою СПМ частинок. Те, що час релаксації, визначений із магнітостатичних вимірювань, і те, що величина сприйнятливості істотно залежить від малої за величиною амплітуди поля, вказує, що зразок є сумішшю двох типів частинок. І одна їх група перемагнічується як СПМ, інша – як блокований СПМ (феромагнетик).



Рис. 7. Частотні залежності дійсної  $\chi'$  (а) та уявної  $\chi''$  (b) компонент магнітної сприйнятливості зразка LSMO (*T*=300 K). На вставках (а) та (b) показані залежності  $\chi'$  та  $\chi''$  від амплітуди поля  $h_0$ , для частоти 10 кГц; штрихова лінія - лінійне наближення.

У третьому розділі, ґрунтуючись на аналізі магнітної поведінки ансамблю МНЧ LSMO та додаткових теоретичних міркуваннях, показано, що, незважаючи на дисперсію розміру, складу, магнітних параметрів, можна ввести фізично обґрунтовані характеристики та підходи, які дозволяють надійно та однозначно описати поведінку ансамблів МНЧ LSMO.

На Рис. 8. показані польові залежності питомої намагніченості m для нанопорошку LSMO, виміряні за різних температур. Зі зменшенням температури від 360 К криві перемагнічування змінюються від майже лінійних (для T > 320 K) до сильно нелінійних, де різкий початковий підйом намагніченості супроводжується областю з вираженою тенденцією до насичення. Однак повна насиченість намагніченості не спостерігається в інтервалі полів ±10 кЕ і температури в інтервалі 100 К – 360 К. Криві нижче 320 К характеризуються відносно слабкою коерцитивністю, яка дещо збільшується під час зниження температури та досягає значення ~ 80 Е (T = 90 K).



Рис. 8. Ізотермічні криві питомої намагніченості m(H) (T = 90 - 360 К). На вставці – збільшений вигляд m(H) в області малих полів та температур, близьких до переходу в ПМ стан.

Виникнення коерцитивності може бути результатом одночастинкової магнітної анізотропії, що виникає внаслідок несферичних форм наночастинок та анізотропії всього зразка. Однак, відносно низькі значення коерцитивності вказують на те, що ці ефекти занадто слабкі, щоб впливати на поведінку намагніченості у високих полях. Надалі коерцитивністю можна буде нехтувати, а поведінка МНЧ буде розглядатися як СПМ протягом усього діапазону температур, нижчих від ПМ – СПМ переходу.

У випадку, коли парапроцес в окремих частинках не виражений, зовнішнє магнітне поле знімає лише орієнтаційне виродження напрямків магнітних моментів МНЧ, магнітну поведінку ансамблю можна описати функцією Ланжевена. Для ансамблю СПМ частинок з різними розмірами ФМ ядер, вираз для ефективної (усередненої по ансамблю) питомої намагніченості *m*<sup>eff</sup> можна записати так:

$$m^{eff}(H) = \sum_{ij} p_{ij} \frac{V_j}{V_{0j}} m_{si} L(z_i) = \sum_{ij} p_{ij} \frac{V_j}{V_{0j}} m_{si} (\coth z_i - \frac{1}{z_i})$$
(4)

де  $p_{ij}$  — відносна частка наночастинок, об'єм яких  $V_{0j}$  (ядро та оболонка разом),  $V_i$  об'єм ФМ ядра,  $m_{si}$  – спонтанна питома намагніченість;  $z_i = m_{si} \rho V_j H / k_B T$ ,  $k_B$  – стала Больцмана; *р* – густина матеріалу наночастинок; *T* – температура. Вираз (4) одержано, вважаючи склад і густину матеріалу МНЧ та їх ядер і оболонок однаковими; дисперсією параметрів було знехтувано. У відносно сильних полях (z >> 1) сума у правій частині виразу (4) збігається, отже,  $m^{eff}(H) \approx \sum_{ii} p_{ij} \frac{V_j}{V_{0,i}} m_{ss} \left( 1 - \frac{1}{z_i} \right).$ У цьому випадку m(H) буде лінійною функцією від 1/H, і для  $H \rightarrow \infty$ ,  $m^{eff} \rightarrow m_{ss} = \sum_{ij} p_{ij} \frac{V_j}{V_{0,i}} m_{si}$ , де  $m_{ss}$  – середнє по ансамблю значення спонтанної питомої намагніченості. Досі ми робили припущення, що значення *m<sub>si</sub>* не залежить від прикладеного магнітного поля, а зовнішнє поле здійснює лише орієнтаційну дію на магнітні моменти окремих частинок (суперпарапроцес). Однак досить сильне магнітне поле може призвести й до зміни модуля цих моментів (парапроцес). Далі на основі простої моделі буде показано спосіб, як розрізнити ці ефекти один від одного. Розглянемо однодоменну частинку, що містить N однакових магнітних іонів, кожен з яких поєднаний із z найближчими сусідами внаслідок феромагнітної обмінної взаємодії  $H_{exch} = \sum J_{i,i} S_i S_i$ , яка характеризується константою J. Магнітний момент цієї частинки можна вважати близьким до значення  $M = g\mu_B N s_{av}(H, T)$ , де  $g - d\mu_B N s_{av}(H, T)$ g-фактор, µ<sub>в</sub> - магнетон Бора, а s<sub>av</sub> – середня проєкція спінів магнітних іонів на напрямок сумарного магнітного моменту частинки. Тоді, можна записати  $s_{av} = -s \times B_s(X_B)$ , де s – спін окремо взятого магнітного іона, що входить у частинку, а  $B_{\rm s}(X_{\rm B})$  – функція Бріллюена [12]. Вираз для  $X_{\rm B}$  включає ефективне магнітне поле  $H^{eff}$ , яке є сумою зовнішнього магнітного поля Н і ефективного обмінного поля, через яке можна формально виразити обмінну взаємодію між спінами  $H_{exch}^{eff} = z J s_{av} / (g \mu_B)$ . У наближені середнього поля  $H^{eff} = H + zJs_{av}/(g\mu_B)$  та  $zJ = 3kT_C/(s(s+1))$ . Тоді аргумент набуває вигляду:  $X_{\rm B} = (g\mu_{\rm B}sH + szJs_{\rm av})/(kT)$  $X_{\rm B}$ функції Бріллюена  $[g\mu_{\rm B}sH/(kT_{\rm C})+3s_{\rm av}/(s+1)]/(T/T_{\rm C}).$ 

Використання цього підходу дозволяє знайти чисельне значення  $s_{av}$ , а отже, і магнітний момент M окремої частинки та ефективну питому намагніченість  $m^{eff}(H, T)$  ансамблю частинок:  $m^{eff}(H, T) = [M/(\rho V)] \times L(X_L)$ , де L - функція Ланжевена, а  $X_L = MH/(k_BT)$ .

На Рис. 9 (а) показані залежності  $s_{av}(H, T) \times L(X_L) \sim m^{eff}$  від 1/H для вибраних значень  $T/T_C$ . Були використані значення s = 3/2,  $N = 10^4$  та  $T_C = 300$  K. Видно, що при низьких температурах ( $T/T_C < 1$ ) ці залежності майже лінійні, оскільки ефективне обмінне магнітне поле, що діє на магнітний спін іонів у кожній частинці, значно перевищує зовнішнє магнітне поле. У такому разі значення  $m_{ss}(T)$  можна знайти екстраполяцією лінійної частини  $m^{eff}(1/H)$  до осі ординат.



Рис. 9. Чисельні значення  $S_{av}(H, T) \times L(X_L)$ як функції 1/H для вибраних значень  $T/T_C$ . (b) m(1/H) в області великих полів для експериментальних залежностей m(H). Штрихові лінії — екстраполяція для низької (1) та високої (2,3) температур.

Коли  $T/T_{\rm C}$  наближається до одиниці, залежність  $s_{\rm av}(H, T) \times L(X_{\rm L})$  від 1/Hвідхиляється від лінійної в області високих полів (як 1/Н) і чим вища температура, тим більше відхилення. Це відхилення вказує на парапроцес в окремих частинках. Водночас наші розрахунки показують, що екстраполяція лінійних частин показаних залежностей від області 0,3 кЕ<sup>-1</sup> ≤1/H ≤1,0 кЕ<sup>-1</sup> до осі ординат дає правильні значення  $s_{av}(H \rightarrow 0, T)$  (а отже, і правильні значення  $m_{ss}(T)$ ) з достатньою точністю. створює основу щоб  $m_{\rm ss}(T)$ , використовуючи Цe для того, знаходити експериментальні залежності т(H).

На Рис. 9 (b) показані залежності m(1/H), отримані з експериментальних даних, що наведені на Рис. 8. Для низьких температур намагніченість m майже лінійно змінюється з 1/H. Це означає, що поведінка МНЧ така ж, як і суперпарапроцес Ланжевена, при якому магнітне поле лише орієнтує магнітні моменти частинок (незначний парапроцес). Для кожної температури екстраполяція залежності m(1/H)від осі ординат дає значення  $m_{ss}$  за цієї температури. Але для високих температур залежності відхиляються від прямих, і при великих значеннях магнітних полів ( $1/H < 0,3 \text{ кE}^{-1}$ ), m(1/H) зростає швидше, ніж це випливає з виразу (4). Це є проявом посиленого парапроцесу в намагніченості частинок, який спостерігається в області більших полів і зумовлений зміною модулів окремих магнітних моментів МНЧ, вже орієнтованих уздовж поля.

Аналіз отриманої температурної залежності питомої спонтанної намагніченості показує, що вони описуються степеневою функцією:  $m_{ss}(T) \sim (T_c^{ef} - T)^{\beta}$  (див. Рис. 10). Тут  $T_c^{ef}$  – ефективна температура Кюрі ансамблю МНЧ, а  $\beta$  – ефективний критичний індекс. Встановлена залежність добре описує експериментальні дані в досить широкій області температур: від 120 К до 300 К з параметрами підгонки 322 К,  $\beta \approx 0.6$ . Останні є параметрами для ансамблю МНЧ, а не параметрами окремої частинки.



Рис. 10. Кружки – експериментальна залежність  $m^{1/0,6}(T)$  та пунктирна лінія – результат підгонки з  $T_{\rm C}^{\rm ef} = 322$  К.

На Рис. 10 показана крива  $m^{1/0,6}(T)$ , що ілюструє критичну поведінку спонтанної намагніченості з вказаними вище критичними параметрами. Видно, що отриманий критичний показник  $\beta$  майже вдвічі більший, ніж в об'ємного LSMO [13].

Залежності на Рис. 11 дають можливість глибше проаналізувати поведінку намагніченості МНЧ в околі переходу в ПМ стан. Тут польові залежності намагніченості побудовані у вигляді кривих Бєлова – Арротта,  $m^2(H/m)$  (перший квадрант залежності m(H), що на Рис. 8, де знехтувано слабкою коерцитивністю). Для  $T \leq 320$  К лінійні асимптоти, показані пунктирними лініями, перетинають вісь ординат відповідно до ФМ стану ансамблю. Видно, що в області високих полів залежності майже лінійні, як і передбачається термодинамічною теорією Ландау для однорідного ФМ [14]. В області вищих температур (T > 320 К) асимптоти перетинають вісь абсцис, що властиво для ПМ стану. Це ще раз вказує на те, що попри дисперсію температур Кюрі окремих частинок, що містяться в ансамблі, ефективну температуру Кюрі, отриману раніше (T = 322 К), можна знайти з формального розгляду магнітної поведінки ансамблю. Вона дорівнює температурі переходу частинок усього ансамблю в ПМ стан.

Поведінка намагніченості поблизу точки Кюрі, характеризується набором взаємопов'язаних критичних показників:  $\beta$  пов'язаний із залежністю спонтанної намагніченості від температури,  $\gamma$  стосується початкової магнітної сприйнятливості відносно залежності T і  $\delta$  пов'язаний з ізотермою критичного намагнічування. Для цих показників виконується співвідношення  $\delta = 1 + \gamma/\beta$  [15]. Отже, якщо відомі будь-які два індекси, то можна знайти і третій. Для температури T = 300 K, намагніченість у високому полі добре описується степеневою функцією від H:

 $m=c_1+c_2H^{1/\delta}$ , де  $\delta \approx 2.1 \approx 1/0.48$ , а  $c_1$  та  $c_2$  – константи. З наведеної рівності знаходиться критичний індекс  $\gamma \approx 0,7$ . На Рис. 11 (b) показані модифіковані графіки Бєлова – Аррота,  $m^{1/\beta}(H/m)^{1/\gamma}$ , які побудовані для  $\beta \approx 0,6$  та  $\gamma \approx 0,7$ . Коли температура ансамблю МНЧ близька до ефективної температури Кюрі ( $T_c^{ef} = 322$  K), тоді ансамбль МНЧ буде сумішшю частинок в СПМ та ПМ станах, про що свідчать лінії 1 і 2.



Рис. 11. (а) Побудова Бєлова – Аррота,  $m^2(H/m)$ , в околі ефективної температури Кюрі. Штрихові лінії – асимптоти з лінійних областей високого поля до H = 0. (b) Модифіковані графіки Арротта  $m^{1/\beta}(H/m)^{1/\gamma}$ , де  $\beta = 0,6$  і  $\gamma = 0,7$ . Штрихові лінії – асимптоти від квазілінійних областей високого поля до H = 0. Криві 1 і 2 – це асимптоти з квазілінійних частин високого та середнього поля експериментальної кривої, отримані при температурі 320 К.

У четвертому розділі розглянуто властивості магнітоактивних еластомерів (МАЕ), що містять магніто-м'які, багатодоменні ФМ частинки (мікронного розміру) та показано вплив блокування зміщення частинок наповнювача на магнітні та механічні властивості МАЕ внаслідок затвердіння матриці під час пониження температури.

Отримання еластомерного матеріалу проводилися співавторами з Німеччини (East Bavarian Centre for Intelligent Materials, Regensburg, Germany) на основі полідіметілсилоксану (ПДМС), наповненого порошком карбонільного заліза (ПКЗ) з коефіцієнтом заповнення  $f_{\rm m} = 70$  мас.% (масові відсотки). Процедуру отримання МАЕ описано в роботі [16]. Для вимірювань намагніченості ми використовували магнетометр (LDJ-9500, LDJ вібраційний Electronics, Troy, MI. США) 3 максимальним магнітним полем ±10 кЕ та системою термічної стабілізації з продуванням випарами рідкого азоту розробки ІФ НАНУ. Вимірювали зразок, який мав форму циліндра діаметром 2,5 мм і висотою 2,1 мм, який поміщали в кювету, яка закривалася зверху та знизу та обмежувала форму та розміри зразка і не могла деформуватися. Це було зроблено для того, щоб унеможливити магнітострикційні зміни зовнішніх розмірів зразка і пов'язані з ними зміни кривих перемагнічування.

На Рис. 12 (а) показано залежність намагніченості m(H) для зразка МАЕ питома намагніченість насичення якого, виявилася рівною 150 емо/г, що відповідає очікуваному значенню для заданої концентрації частинок заліза. Залишкова намагніченість за H = 0 відсутня, що узгоджується з тим, що частинки виготовлені з магніто-м'якого заліза. Області гістерезису з'являються в магнітних полях більшої

величини, що досить незвично для кривих перемагнічування. Максимальна ширина гістерезису досягається у полі, що рівне приблизно 2 кЕ, а величина гістерезису в цьому полі становить близько 400 Е. Тип гістерезису, що спостерігається, у літературі називають «защемленим» [17].



Рис. 12. (а) Польові залежності намагніченості m(H) (T = 295 K). Крива m(H) виміряна як залежність від зовнішнього магнітного поля H. Крива  $m(H_{int})$  – порахована, як функція розрахованого у континуальному наближені внутрішнього магнітного поля. Стрілки біля кривих - напрямок зміни поля; (b) Польові залежності намагніченості m(H) (T = 190 K).

Залежність намагніченості МАЕ від внутрішнього поля  $m(H_{int})$  отримана шляхом усунення ефекту поля розмагнічування, яке розраховується для зразка як неперервного (континуального) магнітного середовища, і залежить від форми зразка. Величина коефіцієнта розмагнічування зразка вважалася рівною  $N = 4,35 \approx 4\pi/3$  (близько до значення, як для сфери). Значення внутрішнього поля було отримано за допомогою формули:

$$H_{\rm int} = H - Nm_{\rm v}\lambda_{\rm v} \tag{5}$$

де  $m_V \lambda_V = m_V^{\text{samp}} - \text{об'ємна}$  намагніченість зразка. Об'ємну намагніченість феромагнітних частинок,  $m_V^{\text{part}}$  можна отримати за формулою –  $m_V^{\text{part}} = \rho_{\text{Fe}} \frac{m}{\lambda_m}$ , де  $\rho_{\text{Fe}}$  – густина заліза, а  $\lambda_m$  – відносна маса частинок у зразку МАЕ.

Для дослідження внутрішньої намагніченості частинок без впливу пружної деформації матриці, були виміряні криві намагніченості зразка МАЕ за низьких температур (див. Рис. 12 (b)). Вимірювання температурної залежності намагніченості проводили таким способом: зразок спочатку охолоджували до 150 К у нульовому магнітному полі (H = 0). Петлі гістерезису отримували за цієї та вищих температур, під час нагрівання зразка до 310 К. На Рис. 12 (b) показані польові залежності намагніченості від зовнішнього і внутрішнього магнітного поля (T = 190 К). На кривих перемагнічування відсутній гістерезис, у тому числі «защемлений». Практично однакові безгістерезисні залежності спостерігалися і за дещо нижчої температури, T = 150 K, і також за вищої температури, T = 210 K.

На Рис. 13 показано польові залежності намагніченості, нормовані на намагніченість насичення  $m_s$  (T = 210 K, 230 K й 310 K). Видно, що за температури T = 210 K матриця не впливає на намагніченість частинок наповнювача, а перемагнічування відбувається без гістерезису. За температури T = 230 K вплив

матриці майже такий же, як і при T = 310 К. Отже, температурна зміна ходу залежності m(H) – вказує на те, що за температури нижче 220 - 225 К матриця МАЕ «затверділа». Оскільки, склування МАЕ супроводжується різким збільшенням модуля пружності його матриці, то це впливає на рухливість частинок наповнювача МАЕ, а це, в свою чергу, впливає на процес перемагнічування МАЕ.



Рис. 13. Польові залежності нормовані на намагніченість насичення  $m(H)/m_s$  (T = 210 K, 230 K й 310 K (пунктир)).

У п'ятому розділі показано, що матеріал МАЕ, який є ізотропним за відсутності зовнішнього магнітного поля, у сильних магнітних полях набуває анізотропію, константа якої перевищує пружну константу матриці (у цих величин однакові розмірності одиниць вимірювання), ця анізотропія, зумовлена магнітним полем, є одновісною, а легка вісь намагніченості спрямована вздовж магнітного поля. Така анізотропія не є наслідком охолодження зразка. Вона з'являється, коли зразок МАЕ намагнічується за кімнатної температури і під час такого намагнічування відбуваються взаємні зміщення частинок, а охолодження зразка є методологічною особливістю експерименту, тобто способом фіксації вказаних зміщень. Поле магнітної анізотропії – це додаткове поле, яке утворюється в намагніченому МАЕ. Формування цього додаткового ефективного поля є наслідком нелінійного самоузгодженого процесу, пов'язаного з перебудовою взаємного розташування частинок наповнювача.



Рис. 14. Криві намагнічування зразка МАЕ. Крива 1 виміряна в спрямованому магнітному полі, перпендикулярно до ОZ: *H*⊥*OZ*. Крива 2 виміряна в магнітному полі, орієнтованому вздовж oci циліндра: Цифрою 3  $H \parallel OZ.$ позначено накладені криві з 1 та 2, перераховані залежність на намагніченості т від внутрішнього магнітного поля *H*<sub>int</sub>. На вставці геометрія зразка та напрям поля вимірювання.

На Рис. 14 показані криві намагніченості. Крива 1 вимірювалася для напрямку магнітного поля перпендикулярного до осі циліндра ( $H\perp$ OZ). Крива 2 – коли магнітне поле орієнтоване уздовж осі ОZ циліндра ( $H \parallel$ OZ). Різницю між кривими 1 та 2 можна пояснити дією магнітного поля розмагнічування, яке залежить від форми зразка. Крива 3 – це перераховані криві 1 та 2, через експериментально знайдені компоненти тензора розмагнічування для уже дослідженого зразка: компонента  $N_{\parallel}$  (вздовж осі OZ) дорівнює 5,60, а компонента  $N_{\perp}$ , (перпендикулярна до осі OZ), дорівнює 3,48. Ці величини задовольняють рівність  $N_{\parallel} + 2N_{\perp} = 4\pi$ .

Якщо зразок охолоджувати за відсутності зовнішнього магнітного поля  $(H_{cool} = 0)$ , то намагнічування зразка МАЕ за низьких температур має лише анізотропію, пов'язану з дією фактора розмагнічування і невеликою анізотропією форми зразка, (див. Рис. 12 (b)). Але, якщо зразок намагнічувати за кімнатної температури полем  $H_{cool} \neq 0$ , яке  $H_{cool} \perp OZ$  (див. вставку на Рис. 14), а потім охолодити в цьому полі, то ізотропність його магнітних властивостей у площині, перпендикулярній осі OZ, руйнується. Під впливом  $H_{cool} \perp OZ$  в площині перпендикулярній осі OZ виникає анізотропія. На Рис. 15 показані криві намагніченості зразка, охолодженого до температури 150 К в полі  $H_{cool} = 3$  кЕ, перпендикулярному осі OZ. Крива 1 отримана для  $H \parallel H_{cool}$ , а крива 2 – для  $H \perp H_{cool}$ . Зразок намагнічується легше, якщо  $H \parallel H_{cool}$ . Намагнічування у напрямку  $H \perp H_{cool}$  виявляється більш важким, але його залежність m(H) мало відрізняється від кривої 3, отриманої у полі  $H_{cool} = 0$ .



Рис. 15. Польові залежності намагніченості m(H) (T = 150 K) зразка МАЕ охолодженого в магнітному полі  $H_{cool} \perp OZ$  рівному  $H_{cool} = 3$  кЕ. Крива 1 отримана в  $H \parallel H_{cool}$ . Крива 2 — в  $H \perp H_{cool}$ . Пунктир 3 —  $H \perp OZ$  у полі  $H_{cool} = 0$ .

На Рис. 16 показано сімейство польових залежностей (T = 150 K) для намагніченості зразка, охолодженого в полі  $H_{cool} = 5$  кЕ ( $H \perp H_{cool}$ ). Залежності були виміряні в полі  $H \perp OZ$ , але відхиленому від  $H_{cool}$  на різні кути  $\varphi$  (див. вставку на Рис. 14). Видно, що магнітна анізотропія, індукована полем  $H_{cool} = 5$  кЕ, більша за анізотропію, спричинену полем  $H_{cool} = 3$  кЕ (див. Рис. 15). До того ж, крива намагніченості  $H \perp H_{cool}$ , отримана у полі  $H_{cool} = 5$  кЕ, відрізняється більше від кривої у полі  $H_{cool} = 0$ , ніж аналогічна крива, отримана у полі  $H_{cool} = 3$  кЕ, що на Рис. 15.



Рис. 16. Польові залежності намагніченості m(H) МАЕ (T = 150 К), охолодженого в полі  $H_{cool} = 5$  кЕ ( $H_{cool} \perp OZ$ ) для магнітного поля напрямленого під кутом  $\varphi$  до  $H_{cool}$  в площині зразка  $H \perp OZ$ .

На Рис. 15 крива 2 ( $H \perp H_{cool}$ ) лежить нижче кривої 1 ( $H \parallel H_{cool}$ ). Площу  $\Delta E_A$  між такими двома кривими можна розглядати як характеристику магнітної анізотропії. Така площа дорівнює інтегралу між двома кривими m(H) для станів  $H \parallel H_{cool}$  й  $H \perp H_{cool}$ :

$$\Delta E_A(H_{cool}) = \int_0^\infty (m(H \parallel H_{cool}) - m(H \perp H_{cool})) dH$$
(6)

де  $m_{\rm s}$  – намагніченість насичення зразка у полі  $H \rightarrow \infty$ . У рівності (6) коефіцієнт розмагнічування N вважається постійним у площині зразка. Очевидно, що обчислення (6) можна виконати для різних значень  $H_{\rm cool}$ . Де  $\Delta E_{\rm A}$  – це різниця між густиною енергії магнітної анізотропії в магніто-насичених станах, намагнічених перпендикулярно до  $H_{\rm cool}$  і паралельно  $H_{\rm cool}$ :  $\Delta E_{\rm A}(H_{\rm cool}) = E_{\rm A}(H_{\rm cool}, \varphi = 90^{\circ}) - E_{\rm A}(H_{\rm cool}, \varphi = 0^{\circ})$ .

Для характеристики магнітної анізотропії зручно використовувати поле магнітної анізотропії  $H_A$ , значення якого прямо пропорційне  $\Delta E_A$ :

$$H_A^{\max}(H_{\text{cool}}) = 2\Delta E_A(H_{\text{cool}}) / m_s \tag{7}$$

Значення  $H_A$  залежить від величини поля охолодження  $H_{cool}$ , яке його індукувало. На Рис. 17 показано залежність  $H_A$  від  $H_{cool}$ . Слід зауважити, що кожна точка виводиться з окремого набору кривих намагніченості, виміряних в ортогональних напрямках ( $H \perp H_{cool}$  й  $H \parallel H_{cool}$ ) за заданого значення  $H_{cool}$ .



Рис. 17. Залежність величини наведеного поля анізотропії  $H_A(H_{cool})$  від величини магнітного поля  $H_{cool}$ , в якому охолоджувався зразок до T = 150 К. На вставці показано залежність для енергії анізотропії  $E_A(\varphi)$ , виміряну для  $H_{cool}=5$ кЕ.

Дані, що на Рис. 16 можна використати для отримання залежності густини енергії магнітної анізотропії  $E_A(\varphi) = \int_0^{\infty} (m(H \perp H_{cool}) - m(H, \varphi)) dH$  від кута нахилу  $\varphi$ . На вставці Рис. 17 показано отриману залежність  $E_A$  (T = 150 K) у полі охолодження  $H_{cool} = 5$  кЕ. Експериментальні дані позначено заповненими кружечками, а суцільною лінією – результат підгонки залежністю  $E_A(\varphi)$ , яку можна записати у вигляді:

$$E_A(\varphi) = -\frac{1}{2} K_{ef} \cos^2 \varphi \tag{8}$$

де  $K_{\rm ef} = 6,9 \cdot 10^4 \,\text{Дж/m}^3$  – ефективна константа магнітної анізотропії зразка МАЕ, індукована полем охолодження  $H_{\rm cool} = 5$  кЕ. Вираз (8) підтверджує наявність одновісної магнітної анізотропії, індукованої магнітним полем в охолодженому МАЕ. Ефективна константа анізотропії ансамблю магніто-м'яких включень МАЕ, яку визначають як густину енергії в об'ємі, зайнятому ФМ включеннями. Вона дорівнює  $3 \cdot 10^5 \,\text{Дж/m}^3$ , що майже на порядок більше, ніж ефективний модуль пружності композиційного матеріалу ( $G_0' \approx 4 \cdot 10^4 \,\text{к}\Pi a = 4 \cdot 10^4 \,\text{Дж/m}^3$  з Розділу 4, або у роботі [18]).

#### ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

З отриманих в роботі результатів можна зробити такі висновки:

1. Експериментально досліджені магнітостатичні властивості за різних температур, ансамблю магнітних наночастинок (La, Sr)MnO<sub>3</sub> та композитів магнітоактивних еластомерів з карбонільним залізом в ролі наповнювача.

2. З магнітостатичних вимірювань та досліджень у ЗМП отримано, що ансамблі МНЧ (La, Sr)MnO<sub>3</sub> намагнічуються не так, як ансамблі СПМ частинок. Амплітудні залежності дійсної χ' та уявної χ" компонент магнітної сприйнятливості, вказують на неланжевенівське намагнічування ансамблю МНЧ (La, Sr)MnO<sub>3</sub>.

3. Показано, що в ансамблі МНЧ (La, Sr)MnO<sub>3</sub> присутні два типи частинок: які перемагнічуються як СПМ частинки, та ті які перемагнічуються, як блоковані частинки, тобто, як ФМ.

4. Вперше запропоновано процедуру, яка дозволяє розділяти внески в намагніченість від суперпарапроцесу, який пов'язаний з вимірюванням магнітних моментів окремих частинок, та справжнього парапроцесу, який пов'язаний зі зміною модулів моментів окремих частинок у магнітному полі.

5. Доведено, що намагніченість ансамблю (La, Sr)MnO<sub>3</sub> демонструє критичну поведінку за всіх температур, нижчих від ефективної температури Кюрі  $T_{\rm C}$ , за винятком вузького діапазону дисперсії окремих температур Кюрі  $T_{\rm C}$ .

6. Показано, що для ансамблю МНЧ (La, Sr)MnO<sub>3</sub> критичний показник  $\beta$  майже вдвічі більший, ніж для відповідного об'ємного матеріалу.

7. Показано, що за низьких температур, коли пружні модулі еластомерної матриці збільшуються, перемагнічування МАЕ, котрий містить магніто-м'які багатодоменні частинки магнітного наповнювача, відбувається без гістерезису, а поява «защемленого» магнітного гістерезису в ненульових полях відбувається вище інтервалу температур 220 – 300 К.

8. Експериментально виміряна густина енергії магнітоіндукованої анізотропії в МАЕ. Ця енергія характеризує роботу, яку виконує поле переміщуючи частинки

(перебудова взаємного розташування частинок наповнювача) в зразку МАЕ, накопичуючи енергію внутрішніх деформацій в полімерній матриці.

9. Максимальна константа анізотропії частинок наповнювача щонайменше на порядок більша за пружний модуль зсуву чистого еластомеру (тобто матриці без магнітних частинок). Розмірність цих параметрів однакова. Ці результати можуть бути корисними для розробки матеріалів МАЕ для таких цільових застосувань, як вібратори та ізолятори.

## СПИСОК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] S. I. Denisov, T. V. Lyutyy, B. O. Pedchenko, and O. M. Hryshko, Phys. Rev. B **94**, 024406 (2016).
- [2] S. Bedanta, A. Barman, W. Kleemann, O. Petracic, and T. Seki, J. Nanomater. **2013**, 1 (2013).
- [3] M. Aneja, A. Tovstolytkin, and G. Singh Lotey, J. Magn. Magn. Mater. 442, 423 (2017).
- [4] A. S. Kamzin, Phys. Solid State **58**, 532 (2016).
- [5] N. K. Prasad, L. Hardel, E. Duguet, and D. Bahadur, J. Magn. Magn. Mater. **321**, 1490 (2009).
- [6] S. D. Tiwari and K. P. Rajeev, Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys. 77, (2008).
- [7] Y. Shlapa, M. Kulyk, V. Kalita, T. Polek, A. Tovstolytkin, J. M. Greneche, S. Solopan, and A. Belous, Nanoscale Res. Lett. **11**, 1 (2016).
- [8] G. Y. Zhou and Z. Y. Jiang, Smart Mater. Struct. 13, 309 (2004).
- [9] X. Q. Feng, G. Z. Zhang, Q. M. Bai, H. Y. Jiang, B. Xu, and H. J. Li, Macromol. Mater. Eng. 301, 125 (2016).
- [10] H. Deng, X. Gong, and L. Wang, Smart Mater. Struct. 15, N111 (2006).
- [11] N. Bosq, N. Guigo, J. Persello, and N. Sbirrazzuoli, Phys. Chem. Chem. Phys. 16, 7830 (2014).
- [12] J. M. D. Coey, M. Viret, and S. Von Molnár, Adv. Phys. 58, 571 (2009).
- [13] V. M. Kalita, A. F. Lozenko, S. M. Ryabchenko, A. A. Timopheeev, R. A. Trotsenko, I. A. Danilenko, and T. E. Konstantinova, Low Temp. Phys. 34, 436 (2008).
- [14] L. Landau, Nuovo Cim. Ser. 10 1, 234 (1937).
- [15] A. Arrott and J. E. Noakes, Phys. Rev. Lett. 19, 786 (1967).
- [16] I. A. Belyaeva, E. Y. Kramarenko, and M. Shamonin, Polymer (Guildf). 127, 119 (2017).
- [17] B. Xu, C. Paillard, B. Dkhil, and L. Bellaiche, Phys. Rev. B 94, 140101 (2016).
- [18] I. A. Belyaeva, E. Y. Kramarenko, G. V. Stepanov, V. V. Sorokin, D. Stadler, and M. Shamonin, Soft Matter 12, 2901 (2016).

#### СПИСОК ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

[1\*] V. M. Kalita, D. M. Polishchuk, D. G. Kovalchuk, A. V. Bodnaruk, S. O. Solopan,
 A. I. Tovstolytkin, S. M. Ryabchenko, A. G. Belous, Phys. Chem. Chem. Phys. 19, 27015 (2017)

[2\*] **A. V. Bodnaruk**, A. Brunhuber, V. M. Kalita, M. M. Kulyk, A. A. Snarskii, A. F. Lozenko, S. M. Ryabchenko, M. Shamonin, J. Appl. Phys. **123**, 115 (2018).

[3\*] **A. V Bodnaruk**, V. M. Kalita, M. M. Kulyk, A. F. Lozenko, S. M. Ryabchenko, A. A. Snarskii, A. Brunhuber, M. Shamonin, J. Magn. Magn. Mater. **471**, 464 (2019).

[4\*] **A. V. Bodnaruk**, A. Brunhuber, V. M. Kalita, M. M. Kulyk, P. Kurzweil, A. A. Snarskii, A. F. Lozenko, S. M. Ryabchenko, M. Shamonin, Polymer (Guildf). **162**, 63 (2019).

[5\*] **A. V. Bodnaruk**, V. M. Kalita, M. M. Kulyk, S. M. Ryabchenko, A. I. Tovstolytkin, S. O. Solopan, A. G. Belous, J. Phys. Condens. Matter **31**, 375801 (2019)

[6\*] A. I. Tovstolytkin, Y. M. Lytvynenko, A. V. Bodnaruk, O. V. Bondar, V. M. Kalita, S. M. Ryabchenko, Y. Y. Shlapa, S. O. Solopan, A. G. Belous, J. Magn. Magn. Mater. **498**, 166088 (2020).

[7\*] Y. Y. Shlapa, S. O. Solopan, **A. V. Bodnaruk**, M. M. Kulyk, A. I. Tovstolytkin, A. G. Belous, in *Int. Res. Pract. Conf. Nanotechnology and Nanomaterials. NANO-2016. Book of Abstr.* (2016).

[8\*] Д.Г. Ковальчук, С. М. Рябченко, **А. В. Боднарук**, В. М. Калита, О.І. Товстолиткін, А. Г. Білоус. *in Тези V Наукової конференції Нанорозмірні системи:* будова, властивості, технології. НАНСИС 2016 (2016).

[9\*] A.I. Tovstolytkin, Yu.Yu. Shlapa, S.O. Solopan, **A.V. Bodnaruk**, M.M. Kulyk, V.M. Kalita, V.O. Zamorskyi, S.M. Ryabchenko, A.G. Belous. in *Int. Res. Pract. Conf. on Oxide Materials for Electronic Engineering - fabrication, properties and application. OMEE – 2017. Book of Abstr.* (2017).

[10\*] **A.V. Bodnaruk**, A. Brunhuber, A. A. Snarskii, M. M. Kulyk, V. M. Kalita, S. M. Ryabchenko and Mikhail Shamonin. *Int. Res. Pract. Conf. Nanotechnology and Nanomaterials. NANO-2018. Book of Abstr.* (2018).

[11\*] **A.V. Bodnaruk**, A. Brunhuber, A. A. Snarskii, M. M. Kulyk, V. M. Kalita, S. M. Ryabchenko and Mikhail Shamonin. In *Int. Res. Pract. Conf. Clusters and nanostructured materials CNM'5. Book of Abstr* (2018).

[12\*] **A.V. Bodnaruk**, S. M. Ryabchenko, M. M. Kulyk, V. M. Kalita and A. I. Tovstolytkin. *Int. Res. Pract. Conf. Nanotechnology and Nanomaterials. NANO-2019. Book of Abstr.* (2019).

[13\*] A.I. Tovstolytkin, Ya. M. Lytvynenko, A.V. Bodnaruk, O.V. Bondar, V.M. Kalita, S. M. Ryabchenko, Yu. Yu. Shlapa, S. O. Solopan, A. G. Belous. in *Abstr. 9th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties NAP 2019*, (2019).

#### АНОТАЦІЯ

Боднарук А. В. Критичні та нелінійні властивості магнітних нанопорошків та магнітоактивних еластомерів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.07 «Фізика твердого тіла». Інститут фізики НАН України, Київ, 2020.

Метою роботи є визначення особливостей перемагнічування ансамблю магнітних наночастинок поблизу точки Кюрі *T*<sub>C</sub>, а також встановлення впливу еластичності матриці та магнітоіндукованої анізотропії на магнітні властивості магнітоактивних еластомерів під час перемагнічування.

У роботі експериментально досліджено магнітні властивості за різних температур ансамблю наночастинок манганітів типу La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>.

Показано, що ансамблі магнітних наночастинок  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  намагнічуються інакше, ніж намагнічується ідеальна система суперпарамагнітних частинок. Показано, що саме гістерезисний характер магнітних втрат є визначальним у розглянутих ансамблях наночастинок  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ .

Вперше запропоновано процедуру, яка дозволяє розділяти внески в намагніченість від суперпарапроцесу (який пов'язаний зі зміною напрямку магнітних моментів окремих частинок при незмінності величин магнітних моментів у магнітному полі) та "справжнього" парапроцесу (пов'язаного зі зміною модулів моментів окремих частинок під час їхнього вимушеного намагнічування.

Магнітоактивні еластомери – це композити, механічні властивості яких можна допомогою магнітного дисертації досліджено контролювати поля. за У магнітоактивний еластомерної еластомер, матриці шо складається 3 полідемітілсілоксану та частинок карбонільного заліза мікронного розміру. За низьких температур жорсткість матриці магнітоактивного еластомеру значно збільшується, внаслідок чого частинки наповнювача, які є магніто-м'якими, перестають переміщуватися одна відносно одної під час їх намагнічування. У цьому перемагнічування магнітоактивного еластомеру відбувається випадку без гістерезису. Вперше показано, що в зразку магнітоактивного еластомеру під час охолодження в магнітному полі виникає одновісна анізотропія, при якій легка вісь намагніченості орієнтована вздовж прикладеного магнітного поля.

**Ключові слова:** ансамблі магнітних наночастинок, температура Кюрі, суперпарамагнетизм, парапроцес, магнітна гіпертермія, магнітоактивний еластомер, перемагнічування, магнітоіндукована анізотропія, гістерезис.

#### АННОТАЦИЯ

Боднарук А. В. Критические и нелинейные свойства магнитных нанопорошков и магнитоактивных эластомеров. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук (доктора философии) по специальности 01.04.07 «Физика твердого тела». Институт физики НАН Украины, Киев, 2020.

Целью работы является определение особенностей перемагничивания ансамбля магнитных наночастиц вблизи точки Кюри  $T_{\rm C}$ , а также установление влияния эластичности матрицы и магнитоиндуцированной анизотропии на магнитные свойства магнитоактивных эластомеров при перемагничивании.

В работе экспериментально исследованы магнитные свойства ансамбля наночастиц манганитов типа La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> при различных температурах.

Показано, что ансамбли наночастиц  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  намагничиваются не так, как намагничивается идеальная система суперпарамагнитних частиц. Показано, что именно гистерезисный характер магнитных потерь является определяющим в рассмотренных ансамблях наночастиц  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ .

Впервые предложена процедура, которая позволяет разделять вклады в намагниченность от суперпарапроцесса (который связан с изменением направления магнитных моментов отдельных частиц при неизменности величин магнитных моментов в магнитном поле) и "настоящего" парапроцесса (связанного с изменением модулей моментов отдельных частиц при их вынужденном намагничивании).

Магнитоактивные эластомеры – это композиты, механические свойства которых можно контролировать с помощью магнитного поля. В диссертации исследовано магнитоактивной эластомер, который состоит ИЗ эластомерной матрицы полидемитилсилоксана и частиц карбонильного железа микронного размера. При низких температурах жесткость матрицы магнитоактивного эластомера значительно увеличивается, вследствие чего частицы наполнителя, которые являются магнитномягкими, не могут двигаться друг относительно друга при их намагничивании. В этом случае перемагничивание эластомера происходит без гистерезиса. Впервые показано, что в образце магнитоактивного эластомера при охлаждении в магнитном поле возникает одноосная анизотропия, легкая ось которой вдоль внешнего магнитного поля.

Ключевые слова: ансамбли магнитных наночастиц, температура Кюри, суперпарамагнетизм, парапроцесс, магнитная гипертермия, магнитоактивный эластомер, перемагничивание, магнитоиндуцированная анизотропия, гистерезис.

#### **SUMMARY**

# **Bodnaruk A. V. Critical and nonlinear properties of magnetic nanopowders and magnetoactive elastomers.** – Manuscript.

Thesis for a scientific degree of candidate of Physical and Mathematical Sciences (Ph.D.), specialty 01.04.07 – "Solid state physics". – Institute of Physics of NAS of Ukraine. – Kyiv, 2020.

The aim of this thesis is to determine the features of magnetization of the magnetic nanoparticle ensemble near the Curie point  $T_{\rm C}$ , as well as to establish the influence of matrix elasticity and induced magnetic anisotropy on the magnetic properties of magnetoactive elastomers during magnetization. This paper experimentally investigated magnetostatic properties of nanoparticles ensemble type manganites La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> at different temperatures, also for the same ensemble of magnetic nanoparticles, studies were performed in an alternating magnetic field (AC).

It is shown that ensembles of magnetic nanoparticles  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  are not magnetized as an ideal system of superparamagnetic particles. Moreover, the value of the average relaxation time found by magnetostatic measurements turned out to be very high. Because estimates of the mean relaxation time of nanoparticles are often based on magnetostatic measurements, which assume that all ensemble particles are magnetized as superparamagnetic nanoparticles. It is shown that the hysteresis character of magnetic losses is decisive in the considered ensembles of magnetic nanoparticles  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ .

For the first time, a procedure was proposed to separate the contributions to magnetization from the superparaprocess (related to the field-induced alignment of the magnetic moments of individual particles) and a 'true' paraprocess (related to the field-induced change of the modules of magnetic moments of individual particles). It was found that for an ensemble of superparamagnetic particles with moderate inhomogeneity of magnetic parameters, an effective Curie temperature can be introduced. In the vicinity of the effective Curie temperature, the nanoparticles are in the state which is a mixture of superparamagnetic particles. It is proved that the behavior of the ensemble's magnetization displays critical behavior at all temperatures lower than effective Curie temperatures. For the ensemble under study, the critical index  $\beta$  is almost two times greater than that for the corresponding bulk material.

Magnetoactive elastomers are composites whose mechanical properties can be controlled by a magnetic field. The dissertation investigates a magnetoactive elastomer, which consists of an elastomeric matrix of polydimethylsiloxane and micron-sized carbonyl iron particles (so-called inclusions). The main difference between magnetoactive elastomers and conventional composites is that inclusions in the magnetoactive elastomer can move. In the dissertation a direct experiment was proposed, where for the same sample of magnetoactive elastomer, it is possible to obtain magnetization curves for cases when inclusions (filler particles) can change their positions and when inclusions do not have such a possibility, remaining stationary.

It is shown that at low temperatures, the stiffness of the magnetoactive elastomer matrix increases significantly, as a result of which the filler particles, which are magnetosoft, cannot move relative to each other during their magnetization, and re-magnetization of the magnetoactive elastomer, in this case, occurs without hysteresis. It is also shown that this magnetic field-induced anisotropy is uniaxial, where the easy axis of magnetization is directed along the magnetic field. It is shown that the process of formation of magnetic anisotropy is nonlinear in the sense that the "constant" of the anisotropy nonlinearly depends on the magnitude of the external field.

**Keywords:** ensembles of magnetic nanoparticles, Curie temperature, superparamagnetism, paraprocess, magnetic hyperthermia, magnetoactive elastomer, magnetization, magnetoinduced anisotropy, hysteresis.