### ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова праця на

правах рукопису

## БОДНАРУК АНДРІЙ ВАСИЛЬОВИЧ

УДК 537.624.9; 538.955

## **ДИСЕРТАЦІЯ**

# КРИТИЧНІ ТА НЕЛІНІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ МАГНІТНИХ НАНОПОРОШКІВ ТА МАГНІТОАКТИВНИХ ЕЛАСТОМЕРІВ

01.04.07 – Фізика твердого тіла

Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ А.В. Боднарук

Науковий керівник: професор Рябченко Сергій Михайлович, доктор фізикоматематичних наук, член-кореспондент НАН України

#### 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 фізикоматематичних 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  $T_{\rm C}$ , а також встановлення впливу еластичності матриці та магнітоіндукованої анізотропії на магнітні властивості магнітоактивних еластомерів під час перемагнічування.

У роботі експериментально досліджено магнітостатичні властивості за різних температур ансамблю магнітних наночастинок манганітів типу  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  (*x* – молярна доля заміни 3-валентних йонів La 2-валентними іонами Sr), а також для цього ж ансамблю магнітних наночастинок були проведені дослідження у змінному магнітному полі.

ансамблі магнітних Показано.  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ШО наночастинок намагнічуються не так, як намагнічується ідеальна система суперпарамагнітних частинок. А знайдена з даних магнітостатичних вимірювань величина середнього часу релаксації виявилася сильно 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 суперпарамагнітні частинки. Амплітудні залежності дійсної х' та уявної х" компонент магнітної сприйнятливості, з вимірювань у змінному магнітному полі, отримані вказують на неланжевенівське намагнічування досліджуваного зразка.

Дані наночастинки манганітів часто використовують у медицині, зокрема у магнітній гіпертермії. Для таких застосувань, ці наночастинки нагрівають у змінному магнітному полі. У роботі показано, що саме гістерезисний характер

магнітних втрат є визначальним у розглянутих ансамблях магнітних наночастинок La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>. Своєрідною особливістю таких застосувань є те, що умови цих використань та їх основні характеристики, котрі вдається досягнути, сильно залежать від поведінки магнітних матеріалів в області поблизу температури Кюрі, T<sub>C</sub>, тобто поблизу переходу до парамагнітного стану. Основним питанням подальших досліджень у цих напрямках є забезпечення надійного контролю та передбачення поведінки неоднорідних магнітних середовищ, зокрема для ансамблів магнітних наночастинок, в області температур поблизу T<sub>C</sub>. На сьогодні опис поведінки ансамблів магнітних наночастинок в області точки Кюрі залишається нетривіальним і певною мірою невирішеним завданням. Оскільки, у цій області температур магнітна анізотропія наночастинок є незначною, то слід звернути увагу на вивчення переходу від суперпарамагнітного стану до парамагнітного стану. Однак, як показано у роботі, у цій температурній області може відбуватися одночасно процесів, і, декілька отже, повне розуміння поведінки ансамблю суперпарамагнітних частинок неможливе без розділення внесків цих процесів. Тому, у роботі уперше запропоновано процедуру, яка дозволяє розділяти внески в намагніченість від суперпарапарапроцесу (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 намагнічуваня. Встановлено, ансамблю ЩО ЛЛЯ суперпарамагнітних частинок з помірною неоднорідністю магнітних параметрів може бути введена ефективна температура Кюрі поблизу котрої наночастинки знаходяться у стані, що є сумішшю суперпарамагнітних і парамагнітних частинок, а критичний показник  $\beta$  для досліджуваного ансамблю, обчислений відносно цієї ефективної температури, майже у два рази більший, ніж для відповідного об'ємного матеріалу.

Магнітоактивні еластомери це композити, механічні властивості яких можна контролювати за допомогою магнітного поля. У дисертації досліджено

магнітоактивний еластомер, який складається з еластомерної матриці полідемітілсілоксану та частинок карбонільного заліза мікронного розміру (так звані включення). Основною відмінністю магнітоактивних еластомерів від звичайних композитів, є те, що включення в магнітоактивному еластомері можуть рухатися. У дисертації запропоновано прямий експеримент, де для одного і того ж зразка магнітоактивного еластомеру, можна отримати криві намагніченості для випадків, коли включення (частинки наповнювача) можуть змінювати свої положення і коли включення не мають такої можливості, залишаючись нерухомим.

Показано, що за низьких температур, жорсткість матриці магнітоактивного еластомеру значно збільшується, внаслідок чого частинки наповнювача, які є магніто-м'якими, не можуть рухатися одна відносно одної під час їх намагнічування, і перемагнічування магнітоактивного еластомеру, в такому разі, відбувається без гістерезису. З підвищенням температури еластомерна матриця розм'якшується в діапазоні температур (220 К – 225 К для досліджуваного зразка). Це пом'якшення супроводжується появою гістерезису на петлях перемагнічування, форма яких практично не змінюється під час нагрівання зразка до кімнатної температури.

Вперше показано, що в зразку магнітоактивного еластомеру під час охолодження в магнітному полі виникає анізотропія, яка є одновісною, а її легка вісь намагніченості спрямована вздовж намагнічуючого магнітного поля. Також показано, що процес утворення магнітної анізотропії є нелінійним в тому сенсі, що константа анізотропії нелінійно залежить від величини зовнішнього поля.

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

### ABSTRACT

**Bodnaruk A. V. Critical and nonlinear properties of magnetic nanopowders and magnetoactive elastomers.** – Qualification scientific work as manuscript.

Thesis for a scientific degree of candidate of Physical and Mathematical sciences (PhD), speciality 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 magnetic nanoparticles ensemble type manganites La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (*x* is the molar fraction of the replacement of 3-valent La ions by 2-valent Sr ions) 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 La1-xSrxMnO3 are not magnetized like an ideal system of superparamagnetic particles. And the value of the average relaxation time found from the data of magnetostatic measurements turned out to be greatly overestimated. This result is very important because estimates of the average relaxation time of nanoparticles are often based on magnetostatic measurements, which suppose that all particles of the ensemble are magnetization as superparamagnetic particles. The amplitude dependences of the real  $\chi'$  and imaginary  $\chi''$  components of magnetic susceptibility, obtained from measurements in an alternating magnetic field, indicate non-Langevin magnetization of the sample.

These nanoparticles of manganites are often used in medicine, in particular in magnetic hyperthermia. For such applications, these nanoparticles are heated in an alternating magnetic field. It is shown that the hysteresis nature of magnetic losses is decisive in the considered ensembles of magnetic nanoparticles  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ . A peculiar feature of such applications is that their principal characteristics heavily depend on the behavior of magnetic media in the vicinity of their Curie temperatures  $T_C$ , i.e. near a transition to paramagnetic state. Further progress in these directions brings to the fore the issues of ensuring reliable control and predictability of the

behavior of inhomogeneous magnetic media, including ensembles of magnetic nanoparticles, in the temperature region near  $T_{\rm C}$ , which have become the issues of vital importance.

To date, a description of the behavior of magnetic nanoparticles in the vicinity of their Curie point has remained a nontrivial and to a large extent unsolved task. As a rule, in this temperature region, the magnetic anisotropy of the nanoparticles becomes negligible, and thus focus of interest should be directed towards examining a transition from a superparamagnetic to paramagnetic state. However, as shown this thesis, in this temperature region a few processes may occur simultaneously, and thus, a complete understanding of the behavior of the ensemble of superparamagnetic particles is impossible without a differ-entiation of the contributions from these processes. Therefore, for the first time, we propose a procedure which allows the separation between the contributions in magnetization from 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 and paramagnetic particles. It is proved that the behavior of the ensemble's magnetization displays critical behavior at all temperatures lower than effective Curie temperature, with the exception of a narrow range of the dispersion of individual 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 magneto-soft, cannot move relative to each other during their magnetization, and remagnetization of the magnetoactive elastomer, in this case, occurs without hysteresis. As the temperature increases, the elastomeric matrix softens in the temperature range (220 K - 225 K for the test sample). This softening is accompanied by the appearance of hysteresis on the remagnetization loops, the shape of which does not change during heating of the sample to room temperature.

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.

### СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА 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. Interplay between Superparamagnetic and Blocked Behavior in the Ensemble of Lanthanum-Strontium Manganite Nanoparticles // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2017. – Vol.19, – P.27015-27024.

**2. A. V. Bodnaruk**, A. Brunhuber, V. M. Kalita, M. M. Kulyk, A. A. Snarskii, A. F. Lozenko, S. M. Ryabchenko, M. Shamonin. Temperature-dependent magnetic

properties of a magnetoactive elastomer: Immobilization of the soft-magnetic filler // J. Appl. Phys. – 2018. – Vol.123, – P.115118.

**3. A. V. Bodnaruk**, V. M. Kalita, M. M. Kulyk, A. F. Lozenko, S. M. Ryabchenko, A. A. Snarskii, A. Brunhuber, M. Shamonin. Temperature blocking and magnetization of magnetoactive elastomers // J. Magn. Magn. Mater. – 2019. – Vol.471, – P.464-467.

**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. Magnetic anisotropy in magnetoactive elastomers, enabled by matrix elasticity // Polymer (Guildf). – 2019. – Vol.162, – P.63-72.

**5. A. V Bodnaruk**, V. M. Kalita, M. M. Kulyk, S. M. Ryabchenko, A. I. Tovstolytkin, S. O. Solopan, A. G. Belous. Critical behavior of ensembles of superparamagnetic nanoparticles with dispersions of magnetic parameters // J. Phys. Condens. Matter. – 2019. – Vol.31, – P.375801.

**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. Unusual magnetic and calorimetric properties of lanthanum-strontium manganite nanoparticles // J. Magn. Magn. Mater. – 2020. Vol.498, – P.166088.

**7.** Y. Y. Shlapa, S. O. Solopan, **A. V. Bodnaruk**, M. M. Kulyk, A. I. Tovstolytkin, A. G. Belous. Crystallographic and magnetic properties of  $La_{0,7}$ . <sub>x</sub>LnSr<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub> (Ln = Sm, Nd) nanoparticles // International research and practice conference: nanotechnology and nanomaterials NANO-2016 (August 24-27, 2016, Lviv, Ukraine). – Book of abstracts. – P. 620.

8. Д. Г. Ковальчук, С. М. Рябченко, А. В. Боднарук, В. М. Калита, О.І. Товстолиткін, А. Г. Білоус. Низькочастотні особливості магнітної сприйнятливості наночастинок (La, Sr)MnO<sub>3</sub> // Матеріали V Наукової конференції Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології. (1-2 грудня, 2016, Київ, Україна), – С. 71.

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. Lanthanum-

Strontium Manganite Nanoparticles for Magnetic Hyperthermia: Fine Tuning of Parameters by Substitutions in Lanthanum and Manganese Sublattices // International research and practice conference: Oxide Materials for Electronic Engineering - fabrication, properties and application OMEE – 2017. (May 29- June 2, 2017, Lviv, Ukraine). – Book of abstracts, P. 222.

10. A. V. Bodnaruk, A. Brunhuber, A. A. Snarskii, M. M. Kulyk, V. M. Kalita, S. M. Ryabchenko, Mikhail Shamonin. Temperature-dependent magnetic properties of a magnetoactive elastomer // International research and practice conference: nanotechnology and nanomaterials NANO-2018 (August 27-30, 2018, Kyiv, Ukraine). – Book of abstracts. – P. 107.

**11. A. V. Bodnaruk**, A. Brunhuber, A. A. Snarskii, M. M. Kulyk, V. M. Kalita, S. M. Ryabchenko, Mikhail Shamonin. Magneto-induced anisotropy in a magnetoactive elastomer // International research and practice conference: Clusters and nanostructured materials CNM'5 (October 22-26, 2018, Uzhgorod, Ukraine). – Book of abstracts. – P. 96-97.

**12. A. V. Bodnaruk**, S. M. Ryabchenko, M. M. Kulyk, V. M. Kalita and A. I. Tovstolytkin. Critical behavior of ensembles of superparamagnetic nanoparticles with a variance of magnetic parameters // International research and practice conference: nanotechnology and nanomaterials NANO-2019 (August 27-30, 2019, Lviv, Ukraine). – Book of abstracts. – P. 258.

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. Magnetic Nanostructures for Self-controlled Hyperthermia and Remote Temperature Sensing // Abstracts 9th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties NAP 2019 (September 15-20, 2019, Odessa, Ukraine). – P. 02BA17.

# **3MICT**

АНОТАЦІЯ		
СПИСОК ТЕРМІНІВ	УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ	<b>TA</b>
ВСТУП		13
РОЗДІЛ 1.	МАГНІТНІ НАНОПОРОШКИ ТА МАГНІТНІ КОМПОЗ	<b>ИТИ</b> 25
1.1 Нано	опорошки (La, Sr)MnO3	25
1.1.1	Суперпарамагнетизм	28
1.1.2	Температура блокування та температура Кюрі	32
1.1.3	Побудова Бєлова - Аррота	36
1.2 Маги	нітні композити	36
1.2.1	Композити МАЕ	37
1.2.2	Магнітоіндукована анізотропія в МАЕ	44
РОЗДІЛ 2. НЕЛАНЖЕВЕНІВСЬКЕ НАМАГНІЧУВАННЯ АНСАМБЛЮ НАНОЧАСТИНОК (La, Sr)MnO347		
2.1 Зраз	ки та методи дослідження	48
2.2 Маги	нітостатичні виміри	52
2.3 Дані	вимірювань у змінному магнітному полі	58
2.3.1	Обговорення	61
2.3.2	Логнормальний розподіл	63
2.3.3	Логнормальний модифікований розподіл	65
2.4 Калс	ориметричні властивості ансамблю МНЧ	66
2.4.1	Результати та обговорення	67
2.5 Осно	овні результати розділу 2	74
РОЗДІЛ НАНОЧАС	3. КРИТИЧНА ПОВЕДІНКА АНСАМБЛЮ ( СТИНОК З ДИСПЕРСІЄЮ МАГНІТНИХ ПАРАМЕТРІВ	С <b>ПМ</b> 77
3.1 Зраз	ки та методи дослідження	77
3.2 Експ	периментальні результати	80
3.2.1	Спонтанна намагніченість	80
3.2.2	Залежність Бєлова – Аррота для ансамблю МНЧ	86

3.2.3 Ефективна температура Кюрі 8			
3.3 Основні результати розділу 39			
РОЗДІЛ 4. ТЕМПЕРАТУРНА ЗАЛЕЖНІСТЬ МАГНІТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МАГНІТОАКТИВНИХ ЕЛАСТОМЕРІВ93			
4.1 Зразки та методи дослідження94			
4.2 Залежність модуля зсуву МАЕ від магнітного поля за кімнатної			
температури9			
4.3 Гістерезис за кімнатної температури9			
4.4 Низькотемпературні вимірювання намагніченості МАЕ 10			
4.5 Температура блокування МАЕ 10			
4.5.1 $m_{ZFC}(T)$ та $m_{FC}(T)$ вимірювання			
4.6 Основні результати розділу 4 11			
РОЗДІЛ 5. МАГНІТНА АНІЗОТРОПІЯ МАЕ, ВКЛЮЧЕНИХ В ПРУЖНУ			
ПОЛІМЕРНУ МАТРИЦЮ114			
5.1 Експеримент11			
5.1.1 Намагніченість за кімнатної температури 12			
5.1.2 Диференціальна скануюча калориметрія і термогравіметрія 12			
5.1.3 Залежність намагніченості МАЕ за низьких температур 124			
5.2 Прояв магнітної анізотропії МАЕ в температурній залежності			
намагничености			
5.2.1 Енергія магнітної анізотропії МАЕ 13			
5.2.2 Результати експерименту та обговорення 13			
5.3 Основні результати розділу 5 141			
Висновки			
Список використаних джерел146			
Д <b>ОДАТОК А</b> 160			

# СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ

МНЧ – магнітні наночастинки;

ПМ – парамагнітний;

СПМ – суперпарамагнітний;

ФМ – феромагнітний;

ЗМП – змінне магнітне поле;

МАЕ – магнітоактивний еластомер;

ПКЗ – порошок карбонільного заліза;

ПЕМ – просвічуюча електронна мікроскопія;

ПДМС – поліметилсілоксан;

Е-Ерстед;

*H* – зовнішнє магнітне поле;

**Н** – вектор магнітного поля

T – температура;

М – вектор магнітного моменту;

М – магнітний момент;

т – питома намагніченість;

*m*<sub>s</sub> – намагніченість насичення;

 $H_{\text{int}}$  – внутрішнє магнітне поле;

*H*<sub>cool</sub> – магнітне поле охолодження;

 $m_{\rm FC}(T)$  – намагніченість, вимірювана під час охолодження в магнітному полі (бажано від  $T > T_C$ );

 $m_{\rm ZFC}(T)$  — намагніченість, вимірювана під час нагріву зразка у невеликому магнітному полі, ввімкненому за найнижчої температури після охолодження в нульовому магнітному полі;

 $m_{\rm FCW}$  — намагніченість, вимірювана під час нагрівання в магнітному полі після охолодження у тому ж полі від високої температури (бажано від  $T > T_C$ );

#### ВСТУП

#### Актуальність теми.

Дослідженням способів виготовлення та вивченням властивостей магнітних нанопорошків та магнітних композитів присвячено велику кількість робіт. Нанопорошки, завдяки їхнім специфічним властивостям [1–7], знаходять застосування в системах магнітного запису [8–10], магнітних сенсорах, тощо. Ба більше, в цей час феромагнітні наночастинки є цікавими для використання в медицині [11–13], зокрема, для адресної доставки ліків, магнітно-резонансної 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> (х – молярна доля заміни 3-валентних іонів La 2-валентними іонами, у даному прикладі, Sr) – стали використовувати для медичної гіпертермії [14–19].

Своєрідною особливістю таких застосувань є те, що умови цих використань та їх основні характеристики, котрі вдається досягнути, сильно залежать від поведінки магнітних матеріалів в області поблизу температури Кюрі,  $T_{\rm C}$ , тобто поблизу переходу до парамагнітного (ПМ) стану. 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  $T_{\rm C}$  [20,21]. На сьогодні опис поведінки МНЧ в області точки Кюрі залишається нетривіальним і певною мірою невирішеним завданням [22,23]. Оскільки, у цій області температур магнітна анізотропія наночастинок є незначною [24], то слід звернути увагу на вивчення переходу від суперпарамагнітного (СПМ) стану до ПМ стану. Однак, як буде показано нижче, у цій температурній області може відбуватися одночасно декілька процесів, і, отже, повне розуміння поведінки ансамблю супепарамагнітних (СПМ) частинок неможливе без розділення внесків цих процесів.

Зазвичай, СПМ частинка розглядається з фіксованим модулем спонтанного магнітного моменту *M*, на поведінку якого впливають температура *T* та

прикладене магнітне поле Н [25-27]. Якщо знехтувати впливом магнітного поля на абсолютну величину магнітного моменту частинки, що практично відбувається лише за температур, набагато нижчих за T<sub>C</sub>, то за цих умов магнітне поле буде впливати тільки на орієнтацію моменту М, а поведінку ансамблю, в разі нехтування їх анізотропією, або приблизно, у разі її суттєвості, СПМ частинок можна описати функцією Ланжевена [24,28]. Цей процес, зміни намагніченості ансамблю лише шляхом вишиковування напрямків магнітних моментів, є подібним «технічному намагнічуванню» об'ємних феромагнітних (ФМ) зразків шляхом вишиковування магнітних моментів доменів, кожен з яких внутрішньо ФМ впорядкований. У цьому відношенні можна казати, що кожна однодоменна СПМ частинка, це окремий домен ансамблю СПМ частинок. Але, якщо розглядати кожну частинку як окремий магнітний момент незмінної величини (суперспін), то процес вишиковування магнітним полем напрямків суперспінів можна, як пе часто й робиться, називати ансамблю СПМ (парапроцесом ансамблі суперпарапроцесом в суперпарамагнітних частинок).

В той самий час, спонтанний магнітний кожної окремої частинки складається з магнітних моментів окремих іонів у ній, між якими є обмінна взаємодія, що вишиковує їх напрямки і без магнітного поля. З підвищенням температури середня проєкція магнітного моменту кожного окремого іону на напрямок спонтанного магнітного моменту зменшується через вплив температури, що призводить до зменшення абсолютного значення М. Водночас відносно сильне магнітне поле може викликати додатковий до ролі обмінної взаємодії ефект, а саме збільшення модуля *M*, і чим вища температура, тим відносно сильнішим буде цей ефект [24,29]. Нижче цей процес ми будемо називати парапроцесом в окремих частинках або просто парапроцесом. Для ансамблю СПМ частинок у помірних і сильних магнітних полях, такий процес може призвести до відхилення поведінки намагніченості від описуваного функцією Ланжевена, яка описує вишиковування полем магнітних моментів, величина котрих не залежить від прикладеного поля.

Наступна проблема пов'язана з характером переходу СПМ стану у ПМ стан. Для скінченої температури, нижчої ніж температура переходу,  $T_{\rm C}$ , СПМ частинки в умовах рівноваги у нульовому зовнішньому магнітному полі, характеризується орієнтаційним виродженням напрямків **М**. Завдяки цьому, попри скінченне абсолютне значення спонтанного магнітного моменту частинки середня проекція *М* на будь-який просторовий напрям дорівнює нулю. В результаті, симетрія СПМ фази, так і ПМ фази виявляються однаковими, а як визначити параметр порядку для опису такого фазового переходу, – поки залишається незрозумілим. Єдиним параметром, яким можна виокремити ці стани один від одного, – це різниця у співвідношенні між розміром частинок та радіусом кореляції ближнього порядку для орієнтацій магнітних моментів в одній частинці: останній більший, ніж перший у СПМ стані, для ПМ стану буде навпаки [24,30].

Наступною важливою і, на жаль, неминучою проблемою, яка перешкоджає адекватному опису магнетизму МНЧ, є вплив дисперсії (нерівномірності) магнітних параметрів МНЧ. Оскільки дисперсія магнітних параметрів більшою чи меншою мірою буде присутня в будь-якому ансамблі МНЧ, які виготовлені будь-яким технологічним шляхом. Можна припустити, що наслідки цього ефекту будуть максимально вираженими безпосередньо в області температури Кюрі [20,31].

Спроби розробити більш-менш універсальний опис неоднорідних магнітних систем, були зроблені у роботах [20,31,32], в яких основну увагу звертали на дисперсію значень температури Кюрі. Всі результати у цих роботах грунтувались на припущенні, що існує співвідношення між значенням  $T_{\rm C}$  та розміром частинок. Водночас автори припускали, що намагніченість частинок різного розміру, зберігає значення критичного індексу таке ж, як і для їх об'ємних аналогів. У третьому розділі даної дисертації буде показано, що використання даного наближення недостатньо для адекватного опису магнітних властивостей ансамблю наночастинок, оскільки:

а) критичні показники для ансамблів МНЧ сильно відрізняються від показників об'ємних аналогів [33–36], включно з монокристалічними [37,38];

b) не можна нехтувати внесками у намагнічування МНЧ, парапроцесу та суперпарапроцесу.

Відомо, що за низьких температур ( $T \rightarrow 0$ ) намагніченість насичення частинок розміром у кілька десятків нанометрів, зазвичай значно менша, ніж у відповідного сипучого матеріалу [33,35,39,40]. Під сипучим матеріалом мається на увазі середовище, яке складається з нано або ж мікронного розміру частинок. Зменшення середньої намагніченості наночастинок переважно пояснюється з припущенням, що частинки магнітно неоднорідні. Зазвичай, застосовується підхід, згідно з яким частинки мають феромагнітне ( $\Phi$ M) «ядро» та ПМ «оболонку» [38,41]. Зрозуміло, що для такої неоднорідної магнітної конфігурації середнє по розподілу розмірів  $\Phi$ M ядер, помітно відрізняється від середнього діаметру МНЧ, і це ускладнює опис магнітної поведінки ансамблів МНЧ.

Вище було зазначено, що розуміння процесів, які впливають на поведінку МНЧ поблизу температури Кюрі, має важливе значення для матеріалів, які є перспективними для застосування у біомедицині. Наночастинки легованих манганітів (La, Sr)MnO<sub>3</sub> є перспективно цікавими в контексті того, що для них легко налаштувати  $T_{\rm C}$ , та в них відносно велика намагніченість за кімнатної температури [12,42–45]. На жаль, бракує робіт, спрямованих на розуміння процесів, які відбуваються у МНЧ в області переходу від СПМ стану до ПМ стану, а також наслідків, що виникають внаслідок дисперсії магнітних параметрів МНЧ. Отже, дослідження у цьому напрямі є на часі та актуальні не лише з точки зору поглибленого розуміння фізики магнітних наночастинок, але й для важливих практичних застосувань.

Магнітоактивні еластомери (МАЕ) – це композити, механічні властивості яких можна контролювати за допомогою магнітного поля [46]. В літературі такі композити часто називають «розумними» матеріалами [47–49].

Найбільш часто досліджуваним є магнітореологічний ефект. Однак, серед цікавих властивостей МАЕ можна виділити ще такі, як величину стрикції в зовнішньому магнітному полі [50,51], яка може бути порівнянною з розмірами самого зразка, значний магнітодіелектричний ефект [52] та інші. До того ж, в МАЕ може спостерігатися явище пам'яті форми [53], а також, в зовнішньому магнітному полі можуть аномально на сотні разів змінюватися величини пружних модулів [54]. Ці явища є незвичними для класичного магнетизму. Наприклад, притаманна частинкам наповнювача магнітострикція на багато порядків менша, ніж вище згадана магнітострикція, що спостерігається в експериментах на намагнічених МАЕ. Всі ці властивості МАЕ цікаві не тільки з точки зору фундаментальних досліджень нових фізичних явищ, а також як нових матеріалів для практичного задачі створення застосування, У промислових та біологічних технологіях [55,56].

роботах [57-61] вже було проведено низку експериментів щодо У намагніченості МАЕ. Для порівняння розглядали феромагнітні порошки для наповнювача [57,58] та їх суспензії [58]. Магнітний гістерезис був присутній у всіх випадках, навіть для магніто-м'яких частинок (для яких гістерезис зазвичай є незначним). Що стосується МАЕ, то, як відомо, магнітний гістерезис є більш вираженим для більш м'яких еластомерних матриць, якщо концентрація залишається постійною [57,60]. Гістерезис MAE. зазвичай частинок В з рухливістю пов'язаний частинок наповнювача всередині полімерної матриці [57,60] та відповідним розміщенням намагнічених частинок в «ланцюгоподібні» структури, під час намагнічування та розпаду цих "ланцюгів" під дією сили пружності під час зменшення магнітного поля [59]. Розрахунок ефективних магнітних властивостей композиційних матеріалів з високою концентрацією частинок наповнювача, є складною задачею, яка на сьогодні не має загального вирішення [62]. У деяких наближеннях теоретичні міркування дозволяють обчислити концентраційні та польові залежності магнітних властивостей для композиційних матеріалів із фіксованими феромагнітними включеннями [63].

Тут слід зауважити, що попередні експерименти 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 зміни такої можливості, залишаючись Аномальні нерухомим. магнітореологічних та електричних властивостей MAE, залежать віл еластичності матриці, що відомо з експериментів на МАЕ з матрицями різних хімічних складів [57,64-66]. Нами було використано той факт, що жорсткість еластомеру матриці може бути істотно збільшена, згідно з даними [67] майже на три порядки, якщо зразок охолоджувати нижче характерної температури склування (для еластомеру, який ми використовували, приблизно T = 220 K). Якщо МАЕ намагнічується за низьких температур, то слід очікувати що криві перемагнічування матимуть вигляд, як для випадку коли частинки нерухомі в магнітному полі, а їх розташування в МАЕ є таке ж, як за відсутності магнітного поля за кімнатної температури. Тобто, криві намагніченості за низьких температур повинні бути такими ж, як для композита з нерухомими ФМ 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), ми не знайшли.

Отже дослідження процесів, що впливають на поведінку МНЧ поблизу точки Кюрі, а також з'ясування особливостей намагнічування МАЕ, та питання магнітоіндукованої анізотропії, залишається актуальним питанням на сьогодні. Оскільки дані питання мало розглядалися, а деякі зовсім не розглядалися раніше, а використання цих речей розгортається, то вказані питання були 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>, а також встановлення впливу еластичності

матриці та магнітоіндукованої анізотропії на магнітні властивості магнітоактивних еластомерів під час перемагнічування.

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 в 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, дозволяють опис критичної поведінки спонтанної намагніченості ансамблів МНЧ з неоднорідністю магнітних параметрів поблизу точки Кюрі *T*<sub>C</sub>.
- Отримання експериментального доказу 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.

**Об'єкт дослідження** – ансамблі МНЧ (La,Sr)MnO<sub>3</sub> та магнітні композити – полімерні матриці з частинками карбонільного заліза в ролі магнітного наповнювача.

**Предмет** дослідження – процеси перемагнічування в ансамблях МНЧ та МАЕ: гістерезис, форма петлі перемагнічування, залишкова намагніченість, магнітоіндукована анізотропія, коерцетивність.

У роботі використовувалися такі **методи досліджень:** магнітостатичні властивості досліджуваних зразків, проводились з використанням вібраційного магнітометру LDJ-9500 з температурною вставкою, яка дозволяє проводити

вимірювання в межах 90 – 360 К. Для характеризації досліджуваних зразків використовувалися методи просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ), рентгеноструктурний аналіз для вивчення кристалографічної структури, а також метод диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) та термогравіметричний аналіз (ТГА).

#### Наукова новизна отриманих результатів

- Показано, що ансамблі МНЧ (La, Sr)MnO<sub>3</sub> намагнічуються не так, як намагнічується ідеальна система СПМ частинок. А знайдена з даних магнітостатичних вимірювань величина середнього часу релаксації виявилася сильно 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. Амплітудні залежності дійсної χ' та уявної χ" компонент магнітної сприйнятливості, отримані з вимірювань у змінному магнітному полі, вказують на неланжевенівське намагнічування досліджуваного зразка.
- З даних магнітостатичних та калориметричних вимірювань встановлено, що середня по наночастинкам магнітна анізотропія є більшою ніж в об'ємного зразка.
- Показано, що саме гістерезисний характер магнітних втрат, а отже нагрів наночастинок змінним магнітним полем при їх застосуваннях для медичної гіпертермії, є визначальним у розглянутих ансамблях МНЧ (La, Sr)MnO<sub>3</sub>.
- Вперше запропоновано процедуру, яка дозволяє розділяти внески в намагніченість від суперпарапарапроцесу (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 при їх вимушеному намагнічуванні.

- Показано, що для ансамблю суперпарамагнітних частинок з помірною неоднорідністю магнітних параметрів може бути введена ефективна температура Кюрі поблизу котрої наночастинки знаходяться у стані, що є сумішшю СПМ і ПМ частинок, а критичний показник β для досліджуваного ансамблю, обчислений відносно цієї ефективної температури, майже у два рази більший, ніж для відповідного об'ємного матеріалу.
- Показано, що за низьких температур, жорсткість матриці МАЕ значно збільшується, внаслідок чого частинки наповнювача, які є магнітом'якими, не можуть рухатися одна відносно одної під час їх намагнічування, і перемагнічування МАЕ, в такому разі, відбувається без гістерезису.
- Показано, що з підвищенням температури еластомерна матриця розм'якшується в діапазоні температур (220 К – 225 К для досліджуваного зразка МАЕ). Це пом'якшення супроводжується появою гістерезису на петлях перемагнічування, форма яких практично не змінюється під час нагрівання МАЕ до кімнатної температури.
- Вперше показано, що в зразку під час охолодження в магнітному полі виникає анізотропія, яка є одновісною, а її легка вісь намагніченості спрямована вздовж намагнічуючого магнітного поля. Також показано, що процес утворення магнітної анізотропії є нелінійним в тому сенсі, що константа анізотропії нелінійно залежить від величини зовнішнього поля.

#### Фундаментальне та практичне значення отриманих результатів

Отримані результати досліджень процесів, які відбуваються в ансамблях МНЧ (La, Sr)MnO<sub>3</sub> в області поблизу точки Кюрі  $T_{\rm C}$ , тобто поблизу переходу до ПМ стану, дозволяють розробити методику контролю параметрів неоднорідних магнітних середовищ та ансамблю МНЧ, для їх використання в практичних цілях, зокрема в медичних застосуваннях (магнітна гіпертермія). З точки зору фундаментальної науки, результати, які отримані в роботі, можуть бути

використані для опису фазового переходу другого роду в ансамблях МНЧ та неоднорідних магнітних середовищах.

Дані, які отримані з магнітних досліджень МАЕ, насамперед мають практичну цінність зокрема для виготовлення нових пристроїв робототехніки, або ж, наприклад, демпферів. А дослідження магнітоіндукованої анізотропії, які були зроблені в роботі, носять також фундаментальний характер, зокрема для знаходження фізичних закономірностей поведінки нових композитів в магнітних полях, так і для створення нових пристроїв на основі МАЕ.

#### Апробація результатів дисертації

Результати досліджень за темою дисертації були представлені на 7 міжнародних наукових 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 конференція «Нанотехнології та наноматеріали» NANO-2018 (Київ 2018)
- Міжнародна наукова конференція «CLUSTERS AND NANOSTRUCTURED MATERIALS» CNP'5 (Ужгород 2018)
- Міжнародна науково-практична конференція «Нанотехнології та наноматеріали» NANO-2019 (Львів 2019)
- IX Міжнародна конференція «Nanomaterials: Applications & Properties.
  NAP 2019» (Одеса 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 з статей, що увійшли до дисертації – 14.

### Особистий внесок здобувача

Роботи [1\*-6\*] де представлені основні результати дисертаційної роботи, було виконано здобувачем у співавторстві. Зокрема, у роботах [2\*-4\*] дисертантом були проведені всі магнітостатичні вимірювання, і частину вимірювань в роботах [1\*,5\*]. Автор дисертації разом зі співавторами брав участь в обговорені та підготовці матеріалу до публікації робіт [2\*-5\*]. Аналіз результатів та теоретичні розрахунки в роботі [5\*] було проведено разом з науковим керівником проф. С. М. Рябченко та проф. В. М. Калитою. Магнітостатичні вимірювання були 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. Отже, підсумовуючи все вище сказане, можна дійти висновку, що особистий внесок автора є визначальним.

#### Публікації

Основні результати та висновки дисертації опубліковано у 6 статтях [1\*-6\*] у міжнародних журналах, облікованих базами Scopus i Web of Science, а також у 7 збірниках тез міжнародних конференцій [7\*-13\*].

#### 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 магнітостатичних, 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.) проєкти 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.

#### РОЗДІЛ 1.

#### МАГНІТНІ НАНОПОРОШКИ ТА МАГНІТНІ КОМПОЗИТИ

У цьому розділі розглянуто основні питання, які являються ключовими у розв'язанні проблем поведінки та практичного застосування магнітних наночастинок та магнітоактивних еластомерів.

#### 1.1 Нанопорошки (La, Sr)MnO<sub>3</sub>.

Нанопорошки (La, Sr)MnO<sub>3</sub> (надалі в тексті – LSMO) – належать до групи матеріалів зі структурою перовскіту, котрі ще називають оксидних «легованими», або «заміщеними» манганітами типу La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>, де A – двовалентні елементи Sr, Ca, Ba та інші, котрі заміщують частину 3-валентних іонів La, а x – рівень «легування» або «заміщення» елементів La (молярна доля заміщующих 2-валентних елементів у складі набору іонів: La – іони заміщувача). Величина x принципово може змінюватися у межах:  $0 \le x \le 1$ . Зміна рівня легування х, призводить до зміни фізичних властивостей манганітів, а саме до ряду фазових перетворень з різними типами упорядкування: магнітного, структурного чи електронного. Кристалічна структура LSMO показана на Рис. 1.1. Із загальної форми структури перовскіту ABO<sub>3</sub>, видно, що атоми La можуть частково заміщатися атомами Sr, що відповідає місцям А в загальній формулі, утворюючи кубічну гратку [68,69]. Атоми марганцю Mn займають місця B, та оточені атомами кисню O. Paзом з ними утворюють октаедр MnO<sub>6</sub>.

Унікальні властивості манганітів були відкриті достатньо давно [70], серед яких «колосальний» магнітоопір [71], який проявляється у тих заміщених манганітів, в яких у певному інтервалі температур присутня феромагнітна металева фаза. Ця фаза існує тільки в деякому околі концентрацій  $x \approx 0,3$ . Зокрема, «колосальний» магнітоопір зазвичай має максмальну величину в околі притаманного заміщеним манганітам з вказаним рівнем заміщення за присутності у таких твердих розчинах одночасному переході ізолюючий парамагнітний – металевий феромагнітний стан, тобто у магнітному відношенні

під час переходу через точку Кюрі [72]. Слово «колосальний» закріпилося за незвичайно великим магнітоопором у заміщених манганітів, найімовірніше тому, що слово «гігантський» на час відкриття цього великого магнітоопору у заміщених манганітів, вже було закріплено за тунельним магнітоопором і магнітоопором у багатошарових гетеро структурах типу «магнітний метал – немагнітний метал». З практичної сторони дані манганіти цікаві у вигляді плівок або нанопорошків. Саме у цих видах вони найчастіше є перспективними для використання, як в медицині так і в електроніці [73].



Рис. 1.1 Кристалічна структура LSMO.

Як показано в огляді [70], властивості манганітів за різних температур залежать від температурної відстані до точки фазового переходу, тобто від температури  $T_{\rm C}$ . А плавної зміни температури  $T_{\rm C}$  можна досягти додатковим заміщенням у підгратці лантану, або заміщенням у підгратці мангану, на інші елементи, наприклад, на залізо [74,75] або рідкоземельні Самарій (Sm) чи Неодим (Nd) [76]. Це дозволяє змінювати температуру фазового переходу в контрольованих межах. Водночас, альтернативним варіантом для більш «м'якої» зміни температури Кюрі може бути часткове заміщення лантану на інші рідкісноземельні елементи, зокрема, неодим (Nd) та самарій (Sm). Під час синтезу наночастинок LSMO тверді розчини La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> утворюються в результаті взаєморозчинення один в одному двох антиферомагнетиків LaMnO<sub>3</sub> та SrMnO<sub>3</sub> [77]. Але утворений твердий розчин набуває вже феромагнітних властивостей. У ньому з найпростішого погляду, іони мангану мають бути присутні у двох різних валентних станах Mn<sup>3+</sup> та Mn<sup>4+</sup>, і співвідношення між іонами Mn<sup>3+</sup> та Mn<sup>4+</sup> мало б відповідати співвідношенню кількостей 3валентних іонів  $La^{3+}$  і двовалентних іонів  $Sr^{2+}$  ( $Ca^{2+}$ ). Реально вирощені зразки твердого розчину частіше за все мають вакансії кисню, або тих чи інших іонів. Це змінює вимоги зарядового балансу у кристалі, а отже і співвідношення Mn<sup>3+</sup> та Mn<sup>4+</sup>. Кількість таких вакансій, а, отже, і відхилення вказаного співвідношення від (1-x)/x дуже чутливе до температури синтезу [78]. Утворення феромагнітного стану в твердому розчині найчастіше пояснюють на основі моделі «подвійного обміну» Зінера [79]. Найпростіше пояснити цю модель на основі уявлення, що електрони у 3d оболонці Mn<sup>3+</sup> один з котрих є надлишковим, порівняно з Mn<sup>4+</sup>, можуть мігрувати по кристалу здійснюючи електропровідність. За такої умови вказаний «надлишковий електрон має переходити від Mn<sup>3+</sup>, котрий після цього стане Mn<sup>4+</sup>, до Mn<sup>4+</sup>, внаслідок чого набуде додатковий електрон і стане  $Mn^{3+}$ . Але для електронів у 3d оболонці діє правило Хунда: у стані з найнижчою енергією для оболонки заповненої менше ніж навпіл, спіни всіх електронів мають бути орієнтовані паралельно. Отже, перехід електрона від Mn<sup>3+</sup> до Mn<sup>4+</sup> зможе мати місце лише коли спіни цих двох іонів будуть паралельні. Тоді енергетично вигідним буде феромагнітне впорядкування іонів Mn<sup>3+</sup> та Mn<sup>4+</sup>, котре водночає буде супроводжуватись збільшенням провідності, тобто переходу у металічний стан.

В літературі часто описують синтез матеріалів зі структурою перовськіту з використанням твердофазного методу. Але він не дозволяє отримати слабкоагломеровані частинки з малими розмірами, що важливо для однорідності магнітних властивостей, оскільки дисперсія наночастинок по розміру впливає на величину температури Кюрі [80,81]. На противагу твердофазним реакціям, використання золь-гель методу дозволяє отримувати кристалічні наночастинки, які є однофазними та зі значно вузьким розподілом за розмірами.

#### 1.1.1 Суперпарамагнетизм

Магнітний порядок у матеріалах – це колективне явище, яке ґрунтується на міжатомному квантово-механічному обміні, який називають обмінною взаємодією [82–84]. Обмінна взаємодія, це квантове явище, що не має аналогії у класичній фізиці, що є наслідком залежності статистики квантових частинок від їх спіну і тої обставини, що результуюча хвильова функція сукупності цих частинок може бути представленною як здобуток сукупної функції залежної від координат і сукупної функції, залежної від спіну. Внаслідок цього кулонівська, електрична енергія сукупності частинок стає залежною від суммарного спіну цієї сукупності. Феноменологічно цей внесок у електричну кулонівську взаємодію можна описати як чисто спін-спіновий Гамільтоніаном виду:

$$H_{\rm ex} = -2\sum_{i < j} J_{ij} \vec{s_i} \cdot \vec{s_j}$$
(1.1)

де  $\vec{s_i}$  та  $\vec{s_j}$  – спіни атомів, а  $J_{ij}$  – так званий обмінний інтеграл. Якщо  $J_{ij} > 0$  то мінімум обмінної енергії досягається, коли спіни орієнтуються паралельно один одному, що призводить, врешті-решт, до виникнення їх феромагнітного упорядкування, в іншому випадку, якщо  $J_{ii} < 0$  — то може виникати антиферомагнітне упорядкування. Обмінна взаємодія між спінами V рівнянні (1.1) є ізотропною. Але, у реальному кристалі, стан сукупності електронів у тій чи іншій незаповненій оболонці збурюється кристалічним полем і спін-орбітальною взаємодією. Внаслідок цього дійсний сумарний спін цієї сукупності електронів замінюється на «ефективний спін» у термінах якого обмінна взаємодія між іонами стає анізотропною. На додаток до цього, зееманівське розщеплення спінового стану стає неоднакове у різних напрямках кристалографічних осей завдяки внутрішньо-кристалічному електричному полю і спін-орбітальній взаємодії, що призводить до виникнення магнітної анізотропії сукупної, як «кристалографічної» так і «анізотропії обмінної взаємодії». У такому разі, спіни будуть орієнтуватися у певних вигідних

напрямках, що призведе до виникнення додаткового анізотропного члена у рівнянні (1.1). Тоді, перепишемо Гамільтоніан (1.1) у такому вигляді:

$$H_{\rm ex} = -2\sum_{i< j} J_{ij} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j - K \sum_i (s_{zi})^2$$
(1.2)

В (1.2) другий член описує найпростіший випадок анізотропії – одновісну. Зрозуміло, що такий тип анізотропії може не відповідати конкретній кристалічній симетрії. Тоді вигляд члена, чи членів, що описують внесок анізотропії, має бути ускладнений [85]. Проте, другий член рівняння (1.2), у тому вигляді, як наведений, записаний тут для якісної ілюстрації опису кристалічної анізотропії, завдяки якій спін-орбітальна взаємодія пов'язує спін та одну з кристалографічних осей [86].

Нижче деякої критичної температури, обмінна взаємодія стає більшою за дію теплового руху, і орієнтує магнітні моменти всього зразка паралельно, внаслідок чого виникає спонтанна намагніченість. Спонтанна намагніченість збільшує магнітостатичну енергію, а мінімізація цієї енергії досягається розбиттям матеріалу на домени [87]. Області зразка в яких спіни (магнітні моменти) ще колінеарні, називають магнітними доменами [86,88,89]. В межах одного домену, намагніченість розподілена рівномірно. Але енергія доменних стінок, які мають певну ширину, залишається позитивною і збільшує онергію кристалу. У дуже малих кристалах, зазвичай з розмірами в околі 100 нм, розбиття кристалу на домени не дає виграшу в енергії, бо енергія доменної стінки стає більшою, чи порівняною з тим виграшем. Такі кристалівки стають однодоменними. Процес перемагнічування у них відбувається шляхом когерентного обертання спінів (магнітних моментів) у напрямку поля, а не зміщенням доменних стінок, як у багатодоменних зразках. За високих полів, коли досягається магнітна насиченість, всі спіни у матеріалі, як у одному, так і в іншому випадку, стають колінеарними [90]. Однак, як вже відмічалося, існує певний критичний розмір матеріалу, за якого йому невигідно енергетично розбиватися на магнітні домени, оскільки зменшення розміру матеріалу (частинки) призводить до невигідного енергетичного стану, коли більше енергії

потрібно для утворення доменних стінок, ніж для магнітостатичної енергії. Критичний розмір, нижче якого феромагнітні частинки стають однодоменними, рівний  $R_0 \sim \sqrt{AK}/m_s^2$ , де A – константа обміну, яка є пропорційною температурі Кюрі, K – константа анізотропії,  $m_s$  – намагніченість насичення [91].

Процес перемагнічування однодоменних частинок з одновісною анізотропією був описаний в роботах Нееля [92,93], Брауна [27] та Ахароні [94]. Стонер та Вольфарт, досліджуючи тверді розчини магнітного та немагнітного металів [95], розробили модель в якій пояснили механізм когерентного обертання магнітного моменту під час перемагнічування в однодоменних частинках. Розглянемо цю модель на прикладі однієї частинки. Якщо сферичну, або ж форми еліпсоїда обертання, частинку помістити у магнітне поле, Рис 1.2 (а), з «легкою» віссю анізотропії вздовж головної осі, і вважати, що магнітний момент частинки не змінюється по модулю, а тільки змінює напрям відносно поля, то густину енергії частинки можна записати так:

$$E = KV \sin^2 \alpha - HM \cos \varphi \tag{1.3}$$

де K – константа анізотропії, V – об'єм частинки, а M – магнітний момент частинки. На Рис. 1.2 (b) показано двоямний потенціал залежності магнітної енергії від орієнтації магнітного моменту частинки (суцільна крива), який створює одновісна анізотропія, а магнітне поле «модифікує» (штрих-пунктирна крива) його так, що енергетичні мінімуми зміщуються вертикально, і це призводить до виникнення одного локального мінімуму після досягнення певної величини зовнішнього поля, яку зазвичай позначають  $H_A$ . Ансамблі таких частинок у літературі називають Стонер-Вольфартовськими.

Коли зовнішнє магнітне поле рівне нулю H=0, то два мінімуми мають однакову глибину і розділені енергетичним бар'єром  $\Delta E=KV$  (Рис. 1.2 (b)). Але обидва мінімуми однаково заселені у разі великого ансамблю таких частинок. У випадку, якщо  $KV >> k_{\rm B}T$ , то частинка поводить себе, як феромагнетик тобто знаходиться в одному із мінімумів і не може перейти в інший. Тут  $k_{\rm B}$  – константа Больцмана, а T – температура. Однак, якщо енергетичний бар'єр має

порядок теплової енергії,  $KV \approx k_B T$ , або менше, то магнітний момент має змогу флуктуювати між напрямками осі анізотропії (по і проти напрямку її директору), як в ідеальному парамагнетику, тільки з великим магнітним моментом, – «суперспіном». Такі частинки називають – суперпарамагнітними (СПМ).



Рис. 1.2 а) Однодоменна частинка з одновісною анізотропією. b) Двоямний потенціал залежності магнітної енергії від орієнтації магнітного моменту **M** частинки, для випадків коли зовнішнє поле рівне нулю *H*=0 (суцільна крива), коли *H*≠0 (пунктирна крива), та *H*=*H*<sub>A</sub> (штрихова крива).

У практичному використанні феромагнітних МНЧ, у системах магнітного запису, чи спінтроніки [96], виникає проблема обмеження використання дуже малих частинок через вплив температурних флуктуацій на їх магнітний стан, так званий суперпарамагнітний ліміт [97]. Однак, пропри те, що температурні флуктуації магнітних моментів частинок приводять до значних труднощів під час створення носіїв інформації, явище суперпарамагнетизму може бути корисним для розвитку біомедичних застосувань. Теплові флуктуації, які «розгойдуючи» магнітний момент частинок між потенціальними ямами, призводять до долання енергетичного бар'єру, і тому частинки можна перемагнічувати меншими полями, амплітудою  $H \sim 100 - 300$  E [44].

#### 1.1.2 Температура блокування та температура Кюрі

Як було сказано вище, момент однодоменної частинки може флуктуювати між осями анізотропії, тобто між двома потенційними ямами, а ймовірність таких флуктуацій, завдяки термічній активації, пропорційна  $\exp(-KV/k_BT)$ . Неель, вивчаючи поведінку ансамблю частинок магнетиту у сильних магнітних полях, помітив, що після вимкнення поля, залишкова намагніченість зменшується з часом по закону (1.4) [27,28,92]:

$$m(t) = m_0 \exp\left(\frac{-t/\tau}{\tau}\right) \tag{1.4}$$

де *m*<sub>0</sub>- початкова намагніченість, *τ* – час релаксації. З (1.4) слідує, що магнітні характеристики СПМ матеріалів можуть повільно змінюватися в часі, таку поведінку в літературі називають магнітною в'язкістю [98]. Час такої релаксації задається законом Арреніуса (1.5):

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right) \tag{1.5}$$

множник перед експонентою  $\tau_0$  для магнітних частинок лежить в межах  $10^{-9} - 10^{-10}$  с.. Інколи його оцінують, як частоту прицесій, або найнижчих спінових збуджень у системі.

Як видно з (1.5) характеристичний час флуктуацій критично залежить від висоти енергетичного бар'єра KV, що розділяє два «легких» напрямки, та від температури. Під час охолодження, конкуренція між енергією теплової активації  $k_{\rm B}T$  та висотою енергетичного бар'єра KV, зросте, і магнітний момент прийде у стабільний стан за деякої характеристичної температури, протягом часу спостереження за його поведінкою [99], тобто «заблокується», цю температуру називають – температурою блокування ( $T_{\rm b}$ ), яка лінійно залежить від об'єму та константи анізотропії частинки (1.6):

$$T_{b} = \frac{KV}{k_{B} \ln\left(\frac{\tau}{\tau_{0}}\right)}$$
(1.6)

Тут  $\tau$  – час спостереження за поведінкою магнітного моменту. Зазвичай важко точно визначити цей «час спостереження», так само, як точно визначити  $\tau_0$  для досліджуваної речовини. Тому у літературі для оцінки температури блокування використовують оціночне значення  $\ln(\tau/\tau_0) = 25$ .

Зауважимо, що температура блокування не є внутрішньою температурою системи, а сильно залежить від часу спостереження [100]. Оскільки флуктуації магнітного моменту у частинках залежать від часу релаксації  $\tau$ , то, якщо час вимірювання залежності m(H) більший ніж час релаксації частинок  $\tau$  за заданої температури, тобто  $\tau_{m-H} >> \tau$ , то крива перемагнічування має безгістерезисний S – подібний вигляд, як під час перемагнічування парамагнетика. Однак, якщо  $\tau_{m-H} << \tau$ , то спостерігається гістерезис з певним коерцитивним полем, як у феромагнетиків [101]. Тому, все вище сказане може бути дійсним навіть вище температури блокування. У такому разі для визначення температури блокування. У такому разі для визначення температури блокування використовують протоколи вимірювань:  $m_{FC}(T)$  (field-cooling) [102,103]. Крива  $m_{ZFC}(T)$ , для частинок з малою дисперсією по розмірах, зазвичай, має максимум за температури  $T_b$ , чим користуються для її експериментального визначення.

Температура Кюрі (*T*<sub>C</sub>) або точка Кюрі – це характеристична температура за якої магнітні матеріали зазнають різкої зміни своїх магнітних властивостей [89,104]. Температура Кюрі названа на честь П'єра Кюрі [105]. Наприклад, в теорії феромагнетизму температура Кюрі є точкою переходу феромагнетик – парамагнетик, а поведінка магнітної сприйнятливості описується законом Кюрі-Вейса (1.7) [106], де С – константа Кюрі. У наближені середнього поля з врахуванням обмінної взаємодії з інтегралом Ј лише з найближчими сусідніми іонами, кількість яких *z* константа С дорівнює  $C = \frac{s(s+1)g^2\mu_B^2}{3k_B}z$ , а  $T_C = \frac{s(s+1)}{3k_B}\sum_i J_{ij}$ , де s – спін магнітного іона, g - g фактор,  $\mu_B - g$ 

магнетон Бора. Оскільки, закон Кюрі-Вейса є наближенням закону Кюрі [107], то під час підходу зверху до точки Кюрі, магнітна сприйнятливість описується

виразом (1.8), де  $\gamma$  – критичний показник, який в моделі середнього поля рівний  $\gamma = 1$  [108].

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \tag{1.7}$$

$$\chi \sim \frac{1}{\left(T - T_{\rm C}\right)^{\gamma}} \tag{1.8}$$

Нижче точки Кюрі у феромагнетику виникає спонтанна намагніченість. Спробуємо знайти вираз, який описує залежність спонтанної намагніченості поблизу  $T_{\rm C}$ , для цього розглянемо перехід феромагнетика у парамагнітний стан, як це зробив Л. Ландау в 1937 р., не звертаючи увагу на природу виникнення магнітних моментів та механізми, що призводять до магнітного порядку [109]. Л. Ландау було запропоновано загальне трактування фазових переходів другого роду, як зміну симетрії системи, а саме: вище точки  $T_{\rm C}$ , симетрія системи більша ніж нижче точки  $T_{\rm C}$  [110].

Сама симетрія в точці переходу змінюється стрибком, але величина, яка характеризує асиметрію, яку називають параметром порядку – змінюється неперервно. Для переходу феромагнетик - парамагнетик, таким параметром порядку є спонтанна намагніченість, яка рівна нулю вище  $T_{\rm C}$ , та зростає по мірі віддалення від точки  $T_{\rm C}$  у ФМ фазі. Намагніченість феромагнетику є незалежною змінною, значення якої визначається умовами, які залежать від поля та температури.

Нехай, тиск, об'єм та кількість частинок у феромагнетику залишаються незмінними. Тоді, для такого випадку запишемо вираз для густини вільної енергії:

$$F = -TS - mH \tag{1.9}$$

де *S* – ентропія одиниці об'єму, *m* – намагніченість.

Врахувавши обмінну взаємодію, та те, що поблизу точки *T*<sub>C</sub> величина намагніченості мала, розкладемо вільну енергію (1.9) в ряд по парних степенях параметра порядку, тобто намагніченості:

$$F(m,H) = -mH + \frac{a(T)}{2}m^2 + \frac{b}{4}m^4 + \frac{c}{6}m^6 + \dots$$
(1.10)

I будемо вважати, що параметри *b* та *c* не залежать від температури, а параметр *a* змінюється плавно з температурою, і рівний нулю за  $T = T_{\rm C}$ .

$$a(T) = \alpha (T - T_{\rm C}) \tag{1.11}$$

Знайшовши мінімум в (1.10) по *m*, отримаємо:

$$H = a(T)m + bm^{3} + cm^{5} + \dots$$
(1.12)

Для того, щоб описати фазовий перехід другого роду, можна обмежитися першими двома доданками в (1.12). Тоді у полі, яке рівне нулю H = 0, отримаємо температурну залежність намагніченості (1.13):

$$m^2 = \frac{\alpha}{b} \left( T_{\rm C} - T \right) \tag{1.13}$$

Відтак у ФМ фазі намагніченість —  $m \sim (T_{\rm C} - T)^{\beta}$ , де  $\beta$  критичний індекс, який рівний  $\beta = \frac{1}{2}$ .

Слід зауважити, що розкладання вільної енергії в ряд по намагніченості, в теорії Ландау є вірним тільки у разі, якщо намагніченість є нескінченно малою величиною. Проте, такий підхід може бути використаний у першому наближені для інтерпретації температурної залежності намагніченості, включно з низькотемпературною ділянкою, де намагніченість близька до свого максимального значення. Однак, більш точний опис намагніченості за низьких температур можливий тільки в рамках квантово - механічного підходу [111–113].

В роботах [114–116] показано, що температура  $T_{\rm C}$  зменшується зі зменшенням розмірів ФМ частинок. Здебільшого це пов'язують зі збільшенням внеску поверхневого шару частинки, атоми якого мають магнітний зв'язок лише з «внутрішніми» сусідами і не мають «зовнішніх». Це може мати місце певною мірою і оскільки, зменшення розміру частинок, призводить до виникнення суперпарамагнетизму, то флуктуації магнітних моментів стають більш помітними [117].

#### 1.1.3 Побудова Белова - Аррота

Визначити температуру  $T_{\rm C}$  на основі теорії середнього поля і критичні індекси у моделі Ландау [110] можна побудовою залежності  $m^2(T)$  (1.13). В результаті отримаємо пряму в околі точки  $T_{\rm C}$ , яка перетне вісь абсцис за  $T = T_{\rm C}$ . Проте, результат залежатиме від величини поля в якому вимірювалася намагніченість. Метод розроблений Бєловим К. П. в 1956 р. [118] та А. Арротом в 1957 р. [119,120], дозволяє позбутися цієї проблеми.

У виразі (1.12) візьмемо тільки два перших доданки і перепишемо в наступному вигляді:

$$\alpha + bm^2 = \frac{H}{m} \tag{1.14}$$

Тоді екстраполяцією прямих  $H'_m = f(m^2)$  до перетину з віссю  $m^2$ , можна отримати величину квадрату спонтанної намагніченості. У методі Бєлова – Аррота, вважається, що коефіцієнт  $\alpha$  в (1.14) рівний нулю у точці  $T_{\rm C}$ . Якщо таким способом, побудувати залежність H/m від  $m^2$ , то в точці  $T = T_{\rm C}$ , така залежність матиме вигляд ізотерм, що виходять з початку координат. Цей метод дає точний результат, якщо зразки однорідні [121].

Однак, як показано в роботі [122] для аморфних та кристалічних зразків, ділянки побудови Бєлова-Аррота дещо вигинаються, що ускладнює визначення температури *T*<sub>C</sub> даним методом.

#### 1.2 Магнітні композити

Магнітні композити – це гетерофазний матеріал, як і звичайні композити [123,124], У них фази відрізняються магнітними властивостями, можуть мати різні величини магнітної сприйнятливості, по різному намагнічуватись, чи можуть перебувати у різних магнітних станах, з феро-, фері або антиферомагнітного чи парамагнітного типами упорядкування. Далі ми зосередимось лише на випадку феромагнітних (ФМ) частинок (включення) у композиті з немагнітною матрицею. Магнітні композити можна умовно розділити на два класи, а саме: композити, у яких включення можна вважати
нерухомими [125] коли композит розміщують у магнітному полі, а композити, у яких під час намагнічування, включення зміщуються, – часто називають магнітоактивними еластомерами (MAE), або магнітореологічними еластомерами [126]. У МАЕ ФМ частинки можуть зміщуватися чи повертатися одна відносно іншої чи відносно визначених напрямків у матриці під впливом магнітного поля. Такий процес може бути пружним, пружно-пластичним, чи навіть пластичним, що значною мірою залежить від властивостей матриці. Здатність цих феромагнітних включень (частинок наповнювача) зміщуватися та / або обертатися завдяки наявності зовнішнього магнітного поля та взаємодії між намагніченими частинками відрізняє ці композиційні матеріали від їх звичайних аналогів [127–131]. У випадку пружних зміщень або обертань така рухливість може бути оборотною, тобто, якщо вивести (вимкнути) магнітне поле, частинки наповнювача МАЕ повертаються у початковий стан. Принципово можливий ще один випадок. Коли зміщення / повороти є непружні, але у кожному магнітному полі ансамбль частинок, котрий взаємодіє з матрицею і з полем має свій рівноважний стан. І переходи між цими станами відбуваються не пружно, але цей рівноважний стан під час зміни поля майже відтворюється (можливо з деяким гістерезисом). Достовірного доведення існування такої ситуації поки що немає, але властивості ряду досліджених композиційних матеріалів з магніто-м'якими включеннями певною мірою відновлюються у стані спокою [132], навіть незважаючи на те, що зміщення частинок були більші ніж їх розміри [57].

# 1.2.1 Композити МАЕ

Композит МАЕ складається з трьох базових компонентів: еластомерної матриці, магнітних частинок (наповнювача) та спеціальних добавок [133–137]. Матриця полімеру є немагнітною. У ролі наповнювача часто використовують карбонільне залізо Fe, або частинки FeNdB чи Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> розміром від 10<sup>-7</sup> до 10<sup>-5</sup> м [138,139]. Виготовлені промисловим способом частинки мають форму близьку до сферичної, у них мала залишкова намагніченість, високі магнітна

проникність та намагніченість насичення, шо спостерігати дозволяє магнітореологічні ефекти в порівняно малих полях (~300 Е) [140,141]. Як було згадано вище, в МАЕ частинки у полімерній матриці мають можливість переміщуватися та обертатися під час намагнічування. Внаслідок таких переміщень або обертань зразки МАЕ набувають унікальних властивостей, серед яких: аномальна магнітострикція [57,128,138,142–144] залежність модуля магнітного поля [128,145–149] **3CVBV** від величини та сильні зміни діелектричних властивостей у магнітних полях [52,64,133,150–155]. Також, на властивості композитів МАЕ впливає спосіб їх виготовлення, наприклад, коли у процесі виготовлення МАЕ, під час вулканізації полімеру, яка може відбуватися, як за кімнатної [156] так і за вищих температур [157], прикласти зовнішнє магнітне поле, то в МАЕ з частинок наповнювача сформуються ланцюгово-подібні структури [56,157–159]. Такий МАЕ є структурованим і має магнітну анізотропію. Якщо під час виготовлення МАЕ не прикладати магнітне поле, то такий МАЕ є неструктурованим, його властивості є ізотропними і не залежать від напрямку магнітного поля.

Частинки включення мають пружні модулі, які за величиною на 5 і більше порядків більші пружних модулів матриці еластомера, тому пружний відгук МАЕ під час розміщенні його у магнітному полі визначається в основному пружними властивостями матриці та магнітними взаємодіями частинок, що стають намагніченними у магнітному полі. Пружні властивості матриці еластомеру МАЕ залежать від типу полімеру, від степеня зшивання, тобто від хімічних зв'язків між ланцюгами полімеру (Рис. 1.3, «зшитий полімер» червоними стілками показано місця хімічного зв'язку між полімерними лянцюгами), концентрація частинок та їх розподіл у полімерній матриці, а також добавок, наприклад, пластифікатора, які додаються у процесі виготовлення МАЕ [160]. Модуль пружності отримуваних матеріалів МАЕ лежить в межах ( $10^3 - 10^7$  Па) [64,161]. Збільшення частки силіконового масла, у процесі виготовлення МАЕ, або ж зменшення розміру частинок наповнювача, дозволяє зменшити величини пружних модулів МАЕ [147].



Рис. 1.3. Полімерна сітка [162]

На Рис 1.4 показано ланцюг полімеру полідіметилсілоксану (ПДМС), який часто використовують, як полімерну матрицю для МАЕ, і який був використаний для виготовлення зразків МАЕ у наших роботах [163,164], та, наприклад, у роботах [130,134,165]. Він представляє собою витягнутий лінійний ланцюг (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>OSi)<sub>n</sub>, у якому мономірні ланками у транс-положенні. ПДМС – напівкристалічний силіконовий еластомер з температурою склування нижче кімнатної (близько 230 К) [166]. Полімер ПДМС – один з найбільш широко використовуваних полімерів у мікроелектромеханічних системах [167-170]. Даний полімер належить до класу полімерів, які часто називають силіконами, які є синтетичними полімерами, що містять основу Si – O [166]. Силікони виготовляють з кремнію та метилхлориду, за допомогою процесу, який віломий реакція, результаті отримують як пряма v чого процесі гідролізації метилхлоросилани. У виготовлення під час диметилдихлорсилану ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>) одночасно утворюються як лінійні, так і циклічні силоксанові олігомери [171]. Сукупність таких лінійних та циклічних олігомерів є сировиною з якої можна виготовляти ряд корисних силіконових виробів шляхом зшивання. Тут під терміном «зшивання» мається на увазі утворення хімічних зв'язків між олігомерами або мономерами у полімері. Від ступеня зшивання та від кількості повторюваних одиниць у полімерному

ланцюзі, залежить у якій реологічній формі буде отриманий полімер, серед яких рідини, емульсії, мастильні матеріали, смоли, еластомери та каучуки [171]. Якщо присутні тільки лінійні ланцюги ПДМС між якими відсутнє зшиття, і які закінчуються триметилсилільною групою (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), то таку реологічну форму називають рідиною. Гелі – це ледь зшиті рідини ПДМС, де зшивання здійснюється за допомогою трифункціонального силану, наприклад, CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>, внаслідок чого в ПДМС утворюється розгалужена силіконова структура [171]. Також можна «зшивати» ланцюги за допомогою хімічної реакції між вініловою групою та кремнієм на одному полімерному ланцюзі, та воднем на іншому. Таким способом утворюються полімерні сітки, так званий молекулярний каркас, що складаються з довгих полімерних ланцюгів, зшитих між собою (Рис. 1.3) [160].



Рис. 1.4. Витягнута лінійна конформація ланцюга полідіметилксілоксану (ПДМС).

Зазвичай полімерні матриці для МАЕ, часто виготовляють з натурального або силіконового каучуку [49,140]. Всі полімерні сітки (за винятком тих, які знаходяться в склоподібному або частково кристалічному стані) проявляють властивість високоеластичності, тобто здібності зазнавати великих оборотних (пружних) деформацій під дією відносно невеликих прикладених напруг. Високоеластичність найбільш специфічна властивість полімерних матеріалів. Високоеластичні полімерні матеріали називають еластомерами.

У полімерів немає визначеної температури плавлення, як у кристалічних тіл, але полімери розм'якшуються вище інтервалу температур, який називають

інтервалом плавлення. Зазвичай полімери розділяють на три групи у залежності від їх поведінки під час нагрівання: термопласти, еластомери та термоактивні пластмаси [162]. Для такого поділу, водять поняття температури склування, яку позначають  $T_g$ . Це температура, нижче якої полімер стає твердим та крихким. Наприклад, термопласти (поліетилен, полістирол, полівінілхлорид та ін.) у них відсутнє зшивання між ланцюгами, і вони плавляться вище температури  $T_g$ , і можуть текти, як рідина, та тверднуть під час охолодження. Еластомери, наприклад ПДМС, про який вище згадувалося – є слабо зшитим полімером, він не плавиться аж до досягнення температури, за якої відбувається його руйнування.

Спробуємо детальніше розібратися, як можна описати полімер з точки зору агрегатного стану. Відомо, що речовини можуть знаходитися у різних агрегатних станах. Зазвичай, агрегатний стан можна охарактеризувати інтенсивністю теплового руху та щільністю упаковки молекул або атомів. Наприклад, найбільш інтенсивний рух характерний для газоподібного стану, а найменш – для твердого стану. Рідкий стан можна віднести до проміжного між газоподібним та твердим. У рідині інтенсивність руху молекул наближається до газоподібного, а щільність упаковки майже така, як у твердому тілі. Водночас, кристалічним тілам властивий дальній порядок розміщення атомів або молекул, а для рідин, як в аморфних тілах – ближній.

Коли полімер знаходиться в твердому стані, то в ньому наявні коливальні рухи атомів біля положення рівноваги, що входять до складу ланцюга, але коливальний рух ланок і переміщення ланцюга, як єдиного цілого практично відсутні. Такий стан зазвичай називають склоподібним. За температури нижче і вище температури склування  $T_g$  полімер знаходиться в одному і тому ж фазовому стані — аморфному. У затверділому стані можуть знаходитись полімери не здатні до кристалізації, у такому випадку під час охолодження зменшується інтенсивність теплового руху ланок і полімер твердне без утворення кристалічної решітки [160,172]. Стан у якому знаходиться полімер, коли у ньому наявні інтенсивні теплові коливання окремих окремих ланок, а

також можливі переміщення ланцюгів один відносно одного, називають в'язкотекучим. Під час охолодження, полімери із в'язкотекучого стану, можуть переходити у високоеластичний стан, а потім у склоподібний. Коли полімер знаходиться у високоеластичному стані, у ньому наявні інтенсивні теплові коливання окремих ланок, ланцюгів та груп атомів, але ці структурні елементи, які у літературі ще називають кінетичними одиницями, не переміщуються одні відносного інших. Полімери, які знаходяться у високоеластичному стані, володіють унікальними механічними властивостями, зокрема пружною деформацією, яка досягає декількох сотень відсотків. Під час охолодження полімеру всі його властивості змінюються. Ці зміни відбуваються поступово в деякій області температур, з температурним інтервалом від 10 до 20 °C. Тому температура склування – це не точка, а середня температура цієї області [160,173].

Як було сказано вище, в ролі наповнювача часто використовують частинки карбонільного заліза Fe, зазвичай багатодоменні, малоізотропні з дуже малою залишковою намагніченістю і коерцитивною силою (типові значення H<sub>c</sub> = 0,83 Е (66 А/м)). Якщо такий зразок МАЕ помістити в магнітне поле, то він деформується, але після припинення дії магнітного поля – повернеться у початковий В літературі стан. такий ефект називають магнітодеформаційним [48,126,174], або магнітострикцією [175]. Тут слід звернути увагу на те, що частинки наповнювача не змінюють своєї форми, а тільки, під впливом магнітного поля, зміщуються, що призводить до зміни форми зразка МАЕ. Такий ефект спостерігали в перших експериментальних роботах по цьому напрямку [176,177] спочатку в неоднорідному магнітному полі, а пізніше в однорідному. Відносна зміна довжини зразка може бути більшою ніж 10%, як це показано в роботах [52,57,128,178]. У роботі [179] зроблено виміри магнітострикції МАЕ у стані насичення в порівнянні з об'ємною концентрацією. Експериментальні значення відносної об'ємної концентрації частинок коливались від 0% до 35%. Збільшення об'ємної концентрації частинок наповнювача призводило до зростання амплітуди

магнітострикції, максимального значення якої досягається за відносної об'ємної концентрації частинок у межах від 25% до 30% [179].

Для опису механічних властивостей МАЕ використовують модуль зсуву. Зрозуміло, що модуль зсуву МАЕ буде залежати від пружних властивостей полімерної матриці, а оскільки матриця наповнена магнітними частинками, то і від взаємодії між ними. Наявність магнітних частинок в полімерній матриці збільшує модуль пружності на >30 % у магнітному полі в порівняні з полімером без частинок [180]. Наприклад, у нашій роботі [163], а також у більш ранній [181], було показано, що зі збільшенням величини прикладеного магнітного поля, величиною >5 кЕ, котре було достатнє для насичення намагніченості зразка, модуль зсуву збільшувався на 60% від значення без магнітного поля. Якщо величина прикладеного магнітного поля була менша за поле насичення для магнітних частинок наповнювача, то модуль зсуву зростав пропорційно величині прикладеного магнітного поля [181,182].

Зміна діелектричної проникності МАЕ під час його намагнічування, вивчалася у роботах [52,58,155,183]. Для проведення вимірів зразок МАЕ було поміщено між пластинами плоского конденсатора так, щоб між зразком і пластинами не було ніякого електричного контакту і щоб зразок не змінював своїх розмірів під впливом прикладеного магнітного поля. Виміри проводились за кімнатної температури, а магнітне поле змінювалось від 0 до ±10 кЕ [52]. Це дозволило дослідити вплив прикладеного магнітного поля на зміну діелектричної проникності в магнітному полі, та без нього. В результаті було виявлено анізотропну зміну ємності матеріалу у залежності від напрямку поля, а також те, що ємність матеріалу може виходити в насичення за високих полів.

Дослідження МАЕ, заповненого різними типами магнітних матеріалів (Fe, NdFeB та Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), показало, що намагніченість насичення і коерцититивність є найбільш важливими факторами, що впливають на польову залежність діелектричної проникності. Крім того, розмір і концентрація магнітних частинок як і провідність магнітних матеріалів має суттєвий вплив на магнетодіелектричний ефект.

### 1.2.2 Магнітоіндукована анізотропія в МАЕ

Властивості МАЕ пов'язані з їх намагніченістю [57–61,184]. До цього часу дослідження були зосереджені на вивчені магнітного гістерезису в МАЕ [60,145]. У контексті досліджень матеріалів з пам'яттю форми, поведінка гістерезису, який показано на Рис. 1.5, називається «защемленою» петлею гістерезису [185,186]. Найпростіша його інтерпретація – намагніченість магніто-м'яких частинок за H = 0 іде до нуля і не формує залишкової намагніченості. Передбачалося, що такий гістерезис в МАЕ пов'язаний з рухливістю частинок наповнювача всередині полімерної матриці [60,187] оскільки під час намагнічування, частинки можуть утворювати ("лінійні") ланцюгоподібні агрегати [188], а під час зменшення величини магнітного поля, під дією пружних сил руйнувати ці «ланцюги» [59]. У роботі [189], було показано, що для виникнення такого гістерезису в МАЕ, сценарій розпаду «ланцюга» неповинен збігатися зі сценарієм формування. Ця спрощена фізична картина для високих концентрацій намагнічуваних частинок була нещодавно поставлена під сумнівом у роботі [190], де за допомогою чисельного моделювання було показано, що утворення витягнутих структур може стати неможливим через геометричні обмеження.

Фізична інтуїція говорить про те, що зовнішнє магнітне поле повинне викликати анізотропію початково - ізотропних МАЕ в тому сенсі, що їх фізичні (наприклад, магнітні) властивості будуть різними В уздовж та перпендикулярному напрямках відносно магнітного поля. Магнітна анізотропія може виникнути внаслідок впливу магнітопружного поля, коли зразок зазнає магнітострикції в магнітному полі [104,179]. Наприклад у роботі [57] (див., Рис. 6) експериментально та теоретично було підтверджено, що фізичні властивості структурованих МАЕ, де частинки були вирівняні по лінії магнітного поля під час вулканізації полімеру, є анізотропними [191–194]. Ми розглядали випадок обмеженого зразка з неструктурованим матеріалом. Як було сказано вище, якщо матеріал МАЕ синтезується за відсутності магнітного поля, він ізотропний у нульовому магнітному полі [51]. Однак у початково- ізотропному

МАЕ реструктуризація (тобто, перегрупування частинок) наповнювача буде «рухатися» за магнітним полем, і тому його нелегко виявити.



Рис. 1.5. Вигляд "защемленого" гістерезису (стрілками показано напрям зміни величини магнітного поля).

У нашій роботі [54], ми показали, якщо ізотропний МАЕ, з випадково розподіленими частинками наповнювача, та випадковими напрямками їх магнітних моментів (не намагнічений стан), почати намагнічувати, то в ньому може виникнути одновісна анізотропія. Тут незвичною є схожість між цією магнітною анізотропією та так званою "обертальною" анізотропією, що спостерігається, наприклад, у магнітних плівках [195]. Легка вісь індукованої магнітної анізотропії спрямована вздовж зовнішнього магнітного поля. А в роботі [196] було показано, що аномальний магнітореологічний ефект, який спостерігається у ізотропних МАЕ, а саме зростання їх модуля зсуву у зовнішньому магнітному полі майже на два порядки, є результатом одноосної магнітної анізотропії, індукованої магнітним полем. Додатковий магнітопружний внесок у механічне напруження, створюване індукованою магнітною анізотропією, протидіє зсуву та збільшує ефективний модуль зсуву МАЕ, під час намагнічування.

На жаль нам невідомі попередні публікації, де б досліджували індуковану анізотропію намагнічуванням МАЕ створених з багатодоменних мікрочастинок з практично відсутньою реманентною намагніченістю.

#### **РОЗДІЛ 2.**

# НЕЛАНЖЕВЕНІВСЬКЕ НАМАГНІЧУВАННЯ АНСАМБЛЮ НАНОЧАСТИНОК (La, Sr)MnO<sub>3</sub>

Перевагою використання МНЧ манганітів є можливість контролю температури нагрівання шкідливого утворення, куди вводяться магнітні частинки і до яких потім прикладається ЗМП (змінне магнітне поле), через що вони нагріваються і нагрівають вказане утворення [197]. Саме такий підхід використовується у медичній гіпертермії. Зазвичай, нагрів магнітних частинок змінним магнітним полем стає неефективним, коли їх температура досягає температури магнітного впорядкування в середині частинок, тобто їх температури Кюрі. Досягається це, завдяки підбору їх складу, щоб отримати задане значення температури Кюрі  $T_{\rm C}$ .

Наприклад, в роботі [80] детально досліджено магнітостатичні властивості манганіту з х=0.33. Було отримано, що незважаючи на маленький діаметр наночастинок 12 нм, такий порошок перемагнічувався з гістерезисом аж до точки Кюрі. Це, на перший погляд, здається дивним тому, що енергія магнітної анізотропії, залежить від спонтанної намагніченості, а тому під час наближення до точки Кюрі, коли спонтанна намагніченість зменшується, розблокування наночастинок, за умов зменшення анізотропії, мало б відбуватися раніше, за температур помітно нижчих точки Кюрі. Найпростіша причина, чому в наночастинок заміщених манганітів не спостерігається суперпарамагнітного, розблокованого безгістерезисного стану аж до температури Кюрі, може бути пояснена тим, що під час таких експериментів завжди треба враховувати дисперсію розмірів наночастинок. Під час досягнення усередненого значення температури Кюрі, котре визначається з температурної залежності оберненої величини дійсної частини магнітної сприйнятливості, завжди залишається певна частка магнітовпорядкованих частинок, які можливо ще мають досить велику спонтанну намагніченість і можуть перебувати у блокованому стані і давати гістерезис під час магнітостатичних вимірювань. Звісно таке якісне

пояснення, наведене у [80], не є як слід доведеним, а, навіть, у разі його справедливості, ми маємо дивуватися, чому область суперпарамагнітного стану є в наночастинок цієї речовини такою вузькою по температурі. Тут слід зауважити, що розгадка цього цікавого питання щодо наночастинок заміщеного манганіту, не входила у задачі дисертаційної роботи, яка викладається.

Отже, спостереження великого тепловиділення в наночастинок манганіту у порівняно низькочастотному (до сотень кГц) ЗМП за високих температур аж до близьких до точки Кюрі потребує уваги і вивчення. Якщо в основі такого тепловиділення лежить гістерезисне перемагнічування у такому ЗМП, яке застосовують у дослідах з гіпертермії, то слід вважати, що прояви гістерезисного перемагнічування у наночастинок заміщеного манганіту мають спостерігатися і на більш низьких «частотах» ЗМП, тобто під час прикладання квазістатичного магнітного поля для отримання кривих перемагнічування.

У цьому розділі показано дослідження магнітостатичних властивостей та низькочастотної сприйнятливості ансамблю МНЧ манганіту La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> з x=0.23 отриманого золь-гель методом. Це значення x, як нам було відомо з літератури [35], має відповідати температурі Кюрі  $T_{\rm C} = 330 \pm 10$  К в залежності від стехіометрії по кисню. Буде виявлено, що перемагнічування порошку цього манганіту є неланжевеніським. Нами також отримано, що неланжевенівське намагнічування досліджуваного зразку манганіту проявляється і під час вимірюваннь релаксаційних характеристик і/або нагріву частинок у ЗМП в діапазоні від 10 до 10<sup>4</sup> Гц [198].

#### 2.1 Зразки та методи дослідження

Зразок порошку La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (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.

Під час виготовлення зразка, на першому етапі отримувався водний розчин прекурсорів (La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>6H<sub>2</sub>O, Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>4H<sub>2</sub>O та Sr(NO<sub>3</sub>)) з концентраціями,

відповідними бажаному стехіометричному складу остаточного зразка порошку. Для утворення гелів pH яких ~ 9 та ~1,5, розчин змішувався з етиленгліколем і лимонною кислотою та за постійного перемішуванні нагрівався до 80 °C. Подальше випалювання гелю здійснювалося протягом 2 годин за температур 400 °C, 600 °C та 800 °C для різних зразків порошку. Ніяких додаткових дій щодо розділення МНЧ за розміром або для запобігання їх коагуляції не проводилось.

Рентгенографічне дослідження прекурсорів порошків проводили за допомогою рентгенівського дифрактометра DRON-4 з випромінюванням CuKα. Розмір і морфологію MHЧ вивчали за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа (ПЕМ) JEOL JEM-1400. Кількісні характеристики розподілу розмірів частинок були отримані за допомогою аналізу зображень ПЕМ за допомогою програмних пакетів Image Tool 3 та OriginPro 8.5 SR1. Для характеристики розподілу розміру частинок використовувались методи математичного моделювання, описані в [199].

Магнітостатичні вимірювання проводили за допомогою магнітометра LDJ 9500 зі зразком, що вібрує. Вимірювання у ЗМП магнітної сприйнятливості проводилися співробітником відділу фізики магнітних явищ ІФ НАНУ Д. Г. Ковальчуком на саморобній установці, що складається з 4-котушок та синхронного детектора SR-830.

Дані з рентгенівських дифрактограм прекурсорів зразків оброблених за різних температур, показані на Рис. 2.1. Як видно з рисунка, МНЧ, отримані за рH = 1,5 і піддані термічній обробці за температури 400 °C, аморфні. З підйомом температури спостерігається утворення кристалічної структури перовскіту. Відповідно до даних ПЕМ та електронної дифракції (Рис. 2.2 (а)), наночастинки, отримані за рH = 1,5 та піддані 2-годинній термічній обробці за температури 800 °C, містять як кристалічну, так і аморфну ділянки. Аморфні ділянки, які спостерігаються в агломератах, можуть утворюватися з вуглецю, який залишився неповно окисненим під час гелевого піролізу.



Рис. 2.1. Рентгенограми «прекурсорів» для отримання твердого розчину La<sub>0.77</sub>Sr<sub>0.23</sub>MnO<sub>3</sub> після термообробки за різних температур та pH – гелю – 1,5 (а) та 9 (b)

порошку Для контролю та подальшої характеризації отриманого використано його ПЕМ – мікрофотографію (Рис. 2.2). Вплив значення рН на особливості кристалізації перовскітної структури узгоджується з даними робіт [200,201]. Згідно з цими даними, вплив рН на шлях полімеризації на основі поліестерифікації типу Пехіні походить від рН – залежного характеру утворення зв'язків між металами та полімерним гелем. Нагадаємо, що рН нейтрального розчину становить 7, розчини із більшим значенням цього показника є лужними, із меншим – кислими. Що стосується кислих розчинів (pH = 1,5), то початкова стадія процесу синтезу характеризується створенням металевих комплексів з лимонною кислотою. Полімеризація цих комплексів етиленгліколем призводить до утворення гелю, в якому іони металів з'єднуються ковалентними зв'язками з карбоксильними групами лимонної кислоти. І навпаки, у разі лужних розчинів (pH = 9) утворення гідроксидів металів відбувається на початковій стадії. Наступна їх взаємодія з полімерним гелем відбувається шляхом створення водневих зв'язків. Оскільки енергія водневих зв'язків (як правило (10 ÷ 20) кДж / моль [202]) набагато менша, ніж енергія ковалентного зв'язку (як правило, декілька сотень кДж / моль або більше [203]), термічна обробка за вищої температури необхідна матеріалу з ковалентними зв'язками для досягнення чистої кристалічної фази.



Рис. 2.2. Мікрофотографія МНЧ дослідженого зразка LSMO синтезовані за pH = 1,5 (а) та 9 (b) і піддані 2-годинній термічній обробці за температури 800 °C. На вставці показано дані дифракції електронів.

Розподіл частинок за діаметрами *d*, отриманий з обробки мікрофотографії, добре описується логнормальним розподілом (Рис. 2.3)

$$p(d) = \frac{1}{d\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left[\frac{\ln(d/d_0)}{\sigma}\right]^2\right)$$
(2.1)

з медіанним діаметром  $d_0 = 45.5 \pm 1.1$  нм (середнім діаметром  $\langle d \rangle = 47$  нм) та параметром розподілу  $\sigma = 0.245 \pm 0.02$ . Зауважимо, що результати обробки фотографії обмежені згори розмірами частинок 75 нм, тобто менше ніж  $2d_0$ . Аналіз на предмет наявності та розподілу за розмірами більших частинок не проводився. Одночасно, слід зауважити, що агреговані міжчастпнковими містками частинки, типу показаних на Рис. 2.2 (b) за згаданого вище розрахунку, враховувалися як окремі.



Рис. 2.3. Діаграма розподілу розмірів для досліджуваних МНЧ (pH = 9, температура термічної обробки 800 °C, 2 години).

# 2.2 Магнітостатичні виміри

Температурні залежності намагніченості зразка, виміряні в полі H = 20 Е в field-cooled ( $m_{FC}(T)$ ) й zero-field-cooled ( $m_{ZFC}(T)$ ) режимах (Рис. 2.4) є типовими для ансамблів феромагнітних МНЧ [1,28].



Рис. 2.4. Температурні залежності питомої намагніченості зразка, отримані в режимах  $m_{FC}(T)$  ( $\triangle$ ) та  $m_{ZFC}(T)$  ( $\Box$ ) у магнітному полі H = 20 Е. На вставці показана температурна залежність похідної  $dm_{FC}/dT$ .

Криві співпадають у області високих температур за T > 325 К і розходяться за менших температур. Максимум кривої  $m_{\rm ZFC}(T)$  часто ідентифікують, як

температуру блокування,  $T_b$ . У нашому випадку максимум на кривій є достатньо широким, що, ймовірно, є наслідком близькості  $T_b$  до температури Кюрі  $T_c$ , а також неоднаковістю розміру МНЧ (див. Рис. 2.3). На вставці Рис. 2.4 показана температурна залежність  $dm_{\rm FC}/dT$ , яка відображає яскраво виражений мінімум, температуру якого ми визначаємо як температуру Кюрі:  $T_c \approx 328$  K.

З результатів вимірювань кривих перемагнічування за температури T=300 К маємо (Рис. 2.5), що коерцитивна сила за температури 300 К становить  $H_c \approx 28$  Е. Це значення коерцитивної сили більше поля 20 Е, в якому вимірювали криву  $m_{\rm ZFC}(T)$ , і для якого отримано  $T_b=310$  К, і яка трохи більша температури 300 К вимірювання петлі гістерезису. Зауважимо, що петлі гістерезису отримують за менший час, порівняно з часом, що йде на отримання кривих у протоколі вимірювань  $m_{\rm FC}(T) - m_{\rm ZFC}(T)$ , Тобто можна було б сказати про менший час спостереження за орієнтацією магнітних моментів частинок і через це дещо більш високе значення коерцитивної сили. Але оцінки показують, що внесок цього фактору нехтований.

На перший погляд, залежність m(H) нагадує криву намагніченості суперпарамагнетику: намагніченість поступово переходить до насичення і характеризується доволі високим (вище 2 кЕ) полем виходу на насичення. З іншого боку, процес перемагнічування з гістерезисом, а відношення  $m_r / m_s$  відносно велике: залишкова намагніченість,  $m_r$ , становить близько 25% намагніченості насичення  $m_s \approx 48$  емо / г. Це досить дивно, враховуючи той факт, що температура вимірювань близька до  $T_C$ . Усі ці факти можуть означати наступне, що одна група МНЧ поводиться як суперпарамагнетик, а інша група блокується в часовому масштабі процесу вимірювання, який характеризується часом вимірювання  $\tau_m \sim 100$  с.



Рис.2.5. Петля перемагнічування зразка, отримана в квазістатичному режимі за температури 300 К. На вставці – ділянка поблизу нульового поля у збільшеному масштабі.

Дослідимо, якими будуть петлі перемагнічування в квазістатичному режимі вимірювань за малих значень ширини інтервалу розгортки поля в околі його нульового значення, до 31 Е, порівняних та в декілька разів менших коерцитивного поля (Рис. 2.6). Для частинних петель добре помітною є амплітудна залежність усередненого нахилу залежностей m(H) – зі збільшенням величини амплітуди розгортки поля нахил дещо зростає.

Під час зменшення амплітуди розгортки поля частинних петель коерцитивна сила і залишкова намагніченість зменшуються. Отже під час зменшення амплітуди розгортки поля можна зробити висновок, що внесок в коерцитивну силу від блокування магнітних моментів зразка зменшується.

На вставці (а) Рис. 2.6 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 за  $H_0 \rightarrow 0$  мають щезати прояви коерцитивності від блокованих магнітних частинок, а межа для  $(m_r/H_0)_{H_0 \rightarrow 0}$ 

повинна виникати внаслідок дії релаксаційного механізму в перемагнічуванні суперпарамагнітних не блокованих наночастинок.



Рис. 2.6. Криві перемагнічування зразка, отримані в квазістатичному режимі за розмаху розгортки поля  $H_0 = 6$ , 22 та 31 Е. Всі криві нормовані на намагніченість насичення  $m_s$ . На вставках: (а) – залежність відношення  $m_r/H_0$  залишкової намагніченості,  $m_r$ , до величини розмаху розгортки поля,  $H_0$ ; (b) – петлі перемагнічування, отримані в полі амплітудою 31 Е, коли частинки порошку можуть рухатися.

Зауважимо, що під час вимірювань кривих перемагнічування порошків іноді нанопорошок насипають у пробірку, залишаючи частинкам можливість повертатися у магнітному полі легкою віссю вздовж його напрямку. Це спотворює спостережувані криві. На вставці Рис. 2.6 (b) наведено частинні петлі для зразка порошку, у якому частинки фіксовані та не фіксовані і мають можливість рухатися під час намагнічування. Як бачимо, вплив обертання частинок спотворює петлі гістерезису і зменшує величину коерцитивної сили, яка реєструється. Такий прояв впливу магнітного поля, яке в процесі перемагнічування може спричинити обертання частинок порошку, треба обов'язково враховувати під час їх дослідження, особливо під час визначення величини коерцитивної сили частинок, наприклад, залежності її величини від їх

розміру. Коли збільшується розмір частинок, то зростає величина створеного магнітним полем обертального моменту сил, який прикладений до частинки і пропорційний її об'єму. Тому під час збільшення розміру частинок вплив від обертання частинок на намагнічування, якщо вони не фіксовані, буде зростати, а величина визначеної в експерименті коерцитивної сили не буде відповідати її дійсному значенню і буде заниженою.

За своєю формою криві намагнічування, що наведені на Рис. 2.6, і які отримані за розгортки поля з амплітудою меншою величини коерцитивної сили, схожі з залежностями, які отримують під час релаксаційного механізму перемагнічування суперпарамагнетиків, рівняння якого має вигляд:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{1}{\tau} (m - m_0) \tag{2.2}$$

де *т* – час релаксації, *m*<sub>0</sub> – рівноважна ланжевенівська намагніченість. В малому полі з (2.2) легко отримати вирази для сприйнятливостей:

$$\chi' = \frac{\chi_0}{1 + (\omega\tau)^2}, \qquad \chi'' = \frac{\chi_0 \omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}$$
(2.3)

де  $\chi_0$  – магнітна сприйнятливісь рівноважного намагнічування  $\chi_0 = (\frac{dm_0}{dh})_{H \to 0}$ ,  $\omega$  – частота осциляцій ЗМП.

З (2.3) маємо, що відношення магнітних сприйнятливостей  $\chi'/\chi'' = 1/(\omega \tau)$  обернено пропорційне до добутку частоти зміни поля і часу релаксації. Оскільки,  $\chi'$  це нахил кривих перемагнічування, а  $\chi''$  магнітні втрати на намагнічування, то величину відношення  $\chi'/\chi''$  можна оцінити з кривих наведених на Рис. 2.6. [204]

На Рис. 2.7 наведена залежність від амплітуди розгортки поля для відношення величини максимального магнітного моменту частинної петлі, поділеного на амплітуду розгортки поля, до величини залишкової намагніченості, поділеної на амплітуду розгортки поля:  $(m(H_0)/H_0)/(m_r/H_0)$ . Як бачимо величина цього відношення прямує до значення на осі ординат приблизно рівного 45 (екстраполяція ходу пунктиру до точки на осі ординат з нульовим значенням осі абсцис на Рис. 2.7) Якщо прийняти, що величина відношення  $|(m(H_0)/H_0)/(m_r/H_0)|_{H_0\to 0}$  при  $H_0\to 0$  визначається тільки релаксаційними процесами, то величину цієї межі можна прирівняти з величиною теоретично визначеного відношення сприйнятливостей, знайденого з допомогою виразів (2.3),  $\chi'/\chi'' = 1/(\omega \tau)$ , і в такий спосіб оцінити величину часу релаксації.



Рис. 2.7. Відношення величини максимального моменту частинної петлі, поділеного на амплітуду розгортки поля, до величини залишкового магнітного моменту, поділеного на амплітуду розгортки поля,  $(m(H_0)/H_0)/(m_r/H_0)$  (квадратики). Відношення  $\chi'/\chi''$  від величини амплітуди отримане в ЗМП вимірювань на частоті 10 кГц (кружечки).

В експерименті частинні петлі отримували протягом 30 хвилин, тому приймемо  $\omega = 3,5 \cdot 10^{-3} c^{-1}$ , звідки тепер знайдемо, що час релаксації по порядку величини повинен бути рівним  $\tau \approx \frac{1}{45 \cdot \omega} = 6c$ . Це значення часу релаксації набагато менше часу вимірювання петель гістерезису під час магнітостатичних вимірювань. Тому в цілому 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 досліджуваного порошку були б блокованими і повинні намагнічуватися з гістерезисом як феромагнетики. Звичайно, можна інакше оцінити час вимірювання. Магнетометр розгортає магнітне поле кроками від точки до точки так, що у кожній точці він тримає поле незмінним протягом певного часу, накопичуючи сигнал. Будемо вважати за «час вимірювання» час накопичення сигналу у одній точці. Для вимірів, показаних на Рис.2.7 час витримування значення магнітного поля у одній точці вимірювання становив N = (2 - 10) с для різних вимірів. У такому разі матимемо оцінку  $\omega = 6.28$ /N  $c^{-1}$  і  $\tau \approx$  N/(45 ×6.28)  $\approx (2 - 10)/283 c^{-1}$ . Легко бачити, що й ця оцінка дає «час релаксації» набагато коротший «часу вимірювання», тобто ми маємо мати без гістерезисний суперпарамагнітний ансамбль.

Коли  $\omega > \tau^{-1}$ , то з виразів (2.3) для магнітної сприйнятливості слідує, що повинна виконуватися нерівність  $\chi''(\omega >> \tau) >> \chi'(\omega >> \tau)$ .

Слід також зауважити, якщо частинки неоднакові, то з (2.2) випливає наближення, що середній час релаксації визначається як середнє геометричне:  $1/\overline{\tau} = \overline{1/\tau}$ . Таке визначення середнього не дозволяє отримати великий час релаксації, коли розподіл сильно неоднорідний, і є багато частинок з малим часом релаксації. Отже, частинки досліджуваного якщо зразку перемагнічуються тільки за рахунок дії релаксаційного механізму, то під час прикладання зовнішнього магнітного поля з частотою значно більшою оберненої величини знайденого нами середнього часу релаксації всі частинки повинні бути блокованими, а відношення сприйнятливостей стане менше одиниці:  $\chi'/\chi'' << 1$ .

Для перевірки цих тверджень нами були проведені вимірювання у ЗМП. Зразу відмітимо, що припущення про чисто релаксаційний механізм перемагнічування всіх частинок ансамблю не підтвердилося, хоча, як видно з вище проведеного аналізу, воно було досить добре аргументованим.

# 2.3 Дані вимірювань у змінному магнітному полі

Вимірювання магнітної сприйнятливості зразка у ЗМП проводилися за температури *T*=300 К. Температура зразка контролювалася, що дозволило

зробити висновок про несуттєвість впливу її можливої незначної зміни (наприклад, внаслідок нагріву зразка у прикладеному змінному полі) на результати визначення компонент сприйнятливості.

Під час отримання частотних залежностей частота f прикладеного поля змінювалася дискретно в межах від 10 Гц до 10 кГц, амплітуда поля під час цього в межах кожного циклу вимірювань, залишалася постійною. Діапазон зміни амплітуди прикладеного поля  $h_0$  – від 2 до 10 Е.



Рис. 2.8. Частотні залежності дійсної  $\chi'$  (а) та уявної  $\chi''$  (b) компонент магнітної сприйнятливості зразка нанопорошку LSMO виміряні за температури *T*=300 K. На вставках (а) та (b) показано відповідно залежності  $\chi'$  та  $\chi''$  від амплітуди поля  $h_0$ , за частоти 10 кГц (штрихова лінія - лінійне наближення).

Отримано, що частотні залежності дійсної частини сприйнятливості у ЗМП добре описуються лінійними залежностями від логарифма частоти (Рис. 2.8 (а)), при цьому зі збільшенням амплітуди  $h_0$  прикладеного поля дещо збільшується як нахил залежностей  $\chi'(lgf)$  (приблизно на 20 % в межах використаного діапазону амплітуд), так і абсолютне значення  $\chi'$  (приблизно на 6% за 10 кГц (Рис. 2.8 (а)).

Уявна компонента сприйнятливості у ЗМП для кожного значення амплітуди  $h_0$  мало змінюється в дослідженому діапазоні частот (Рис. 2.8 (b), на якому наведено дані для вужчого частотного діапазону ніж на Рис. 2.8 (a), бо на найнижчій декаді результати для  $\chi''$  сильно зашумлені). Як видно з наведеного рисунку, докладніше обговорювати характер частотних залежностей  $\chi''$  не має сенсу внаслідок зависокої похибки її визначення. Зі збільшенням амплітуди поля значення  $\chi''$  зростає (наприклад, за f = 10 кГц, Рис. 2.8 (b)), і її відносна зміна значно більша (приблизно 60% при 10 кГц) порівняно з відносною зміною  $\chi'$ . Звернемо увагу на те, що лінійна апроксимація амплітудної залежності  $\chi''$  дає суттєво відмінне від нуля значення  $\chi''$  (h<sub>0</sub>→0).

Розглянемо відношення магнітних сприйнятливостей  $\chi'/\chi''$ . З наведених результатів видно, що це співвідношення слабо залежить від частоти. Для зручності ми будемо обговорювати значення цього параметру при частоті f = 10 кГц, за якої, як виявилося, співвідношення сигнал/шум є найкращим. Значення відношення магнітних сприйнятливостей  $\chi'/\chi''$  приблизно лінійно змінюється в межах використаних амплітуд (Рис. 2.8 (а)), і лінійна апроксимація для  $h_0 \rightarrow 0$  дає  $\chi'/\chi'' \approx 36.6$ .

Отже, з вимірювань у ЗМП отримано, що величина  $\chi'$  виявилася значно більшою (майже в 35 разів) величини  $\chi''$ . Ба більше,  $\chi'$  та  $\chi''$  дуже слабко змінюються від частоти. Ці особливості спостережуваних даних вказують, що частинки не блоковані і час блокування у них значно менший 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. Дані вимірювань у ЗМП також вказують на відхилення від СПМ намагнічування. Дійсно, спостережувана під час вимірювань у ЗМП залежність величин  $\chi'$  та  $\chi''$  від амплітуди поля, яка

добре виявляється навіть за малих значень величини амплітуди поля, вказує на відхилення зразка від СПМ намагнічування.

Отже, час релаксації визначений з магнітостатичних спостережень у припущені релаксаційного механізму не підтвердився. Іншими словами виявилося невірним припущення про суперпарамагнітне намагнічування частинок зразка в магнітостатичному полі, яке було начебто досить добре аргументоване. Тепер маємо зробити нове припущення, що петля гістерезису під час магнітостатичних вимірювань обумовлена тим, що в зразку присутні частинки, які мають гістерезис як у феромагнетиків. За такої умови, як випливає з вимірювань у ЗМП, більша частина наночастинок зразку знаходиться в СПМ стані зі значно меншим часом релаксації, ніж з оціненим його значенням з магнітостатичних вимірювань у припущень у припущені чисто релаксаційного механізму для однорідного ансамблю.

#### 2.3.1 Обговорення

З даних магнітостатичних спостережень, а також з даних частотних і амплітудних залежностей випливає, що зразок веде себе не як ідеальна система СПМ частинок. Те, що час релаксації визначений із магнітостатичних вимірювань і те, що величина сприйнятливостей залежить від малої за величиною амплітуди поля, вказує, що зразок представляє систему двох типів частинок. Одні частинки зразка намагнічуються СПМ і для них основним є релаксаційний механізм перемагнічування. До другого типу частинок зразку треба віднести частинки, магнітні моменти яких сильно блоковані полем анізотропії і які перемагнічуються гістерезисно як феромагнетики. Для такої системи застосування релаксаційного підходу, як це було зроблено в пункті 2.2 цього розділу, під час аналізу частинних петель гістерезису, є некоректним. Наявність частинок з феромагнітним типом перемагнічування відповідає експериментальному факту, що петлі гістерезису вузькі, але не замикаються до великих значень поля, значно більших величини коерцитивної сили (див. вставку на Рис. 2.5). З цього, зробленого на підставі експериментальних

спостережень петель гістерезису і вимірювань у ЗМП, висновку випливає, що магнітна сприйнятливість зразка буде представлена сумою двох вкладів від обох типів частинок: суперпарамагнітних і блокованих феромагнітних.

Для опису отриманих частотних залежностей магнітної сприйнятливості будемо вважати, що СПМ частинки зразка є однодоменними і мають легковісну анізотропію з рівномірним розподілом напрямків осей анізотропії. Магнітною дипольною чи обмінною взаємодією між частинками знехтуємо.

Тепер з урахуванням того, що в зразку є два типи частинок, суперпарамагнітні та блоковані феромагнітні, використаємо підхід запропонований в [205]. Магнітна сприйнятливість має дві складові і записується у вигляді:

$$\chi = \frac{\chi_p - \chi_b}{1 + i\omega\tau} + \chi_b \tag{2.4}$$

де  $\chi_p$  та  $\chi_b$  – сприйнятливості в суперпарамагнітному та в блокованому станах частинок,  $\omega$  - кругова частота прикладеного поля. Рівноважна сприйнятливість зразку, коли в (2.4)  $\omega = 0$ , та рівноважна сприйнятливість зразку, коли всі частинки блоковані, тобто коли в (2.4)  $\omega = \infty$ , визначаються виразами:

$$\chi_{p} = \frac{\mu_{0}m_{s}^{2}V}{3k_{B}T}, \ (\mu_{0}mh_{0} \ll k_{B}T)$$
(2.5 (a))

$$\chi_b = \frac{\mu_0 m_s^2}{3K}, (h_0 << H_a)$$
(2.5 (b))

де  $m_s$  – намагніченість насичення, V – об'єм частинки, K – коефіцієнт анізотропії,  $k_B$  – постійна Больцмана, T – температура.

Далі врахуємо, що частинки мають розкид по об'єму, від величини якого залежить час релаксації, що входить в знаменник (2.4). Ми, у розрахунках будемо користуватися формулою для часу релаксації у вигляді [27,93]

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right) \tag{2.6}$$

де  $\tau_0$  – характерний час, залежний від речовини зразка, її структури, розміру та форми частинок, тощо, який приймає значення в інтервалі  $10^{-8} - 10^{-12}$  с.

За умови нехтування взаємодією між частинками, вираз для сприйнятливості зразку можна записати у вигляді:

$$\chi_{eff} = \frac{\int_{0}^{\infty} \chi(V) V p(V) dV}{\int_{0}^{\infty} V p(V) dV}$$
(2.7)

де p(V) – функція розподілу по величині об'єму частинок, яка нормована  $\int_{0}^{\infty} p(V) dV = 1.$ 

На основі викладеної моделі нами було розраховано частотні залежності магнітної сприйнятливості, які були порівняні з експериментально отриманими залежностями вимірювань у ЗМП. Параметрами моделі, що підбиралися, були  $\tau_0$  та K. Інші параметри бралися з даних експериментів, наприклад,  $m_s$ з магнітостатичних вимірювань. Як виявилося результат визначалося розрахунку сильно залежить від вибору функції розподілу p(V). Але слід зауважити, що насправді, всі параметри частинок, в тому числі і  $\tau_0$  та K, є неоднаковими у різних частинок. Зрозуміло, що є частинки з великим значенням поля анізотропії, а є майже ізотропні, або з іншим типом анізотропії, не легкоосьові, а легкоплощинні. Але, нажаль, відсутні методи визначення розподілу цих величин для нанопорошків. Процедура визначення розподілу для величини поля анізотропії, запропонована в [206], також не передбачала прямих вимірювань полів анізотропії. Незважаючи на ці складнощі, для нас важливим є те, що отримані частотні залежності можна описати спираючись тільки на розподіл розмірів частинок.

## 2.3.2 Логнормальний розподіл

При виборі розподілу частинок за об'ємами p(V) можна скористатися розподілом частинок за їх розмірами, отриманий з аналізу їх мікрофотографії. У випадку логнормального розподілу за розмірами (2.1), розподіл за об'ємами

p(V) також буде логнормальним і описуватися формулою (2.1) з заміною параметрів розподілу  $d_0$  на  $V_0 = \pi d_0^3/6$  та  $\sigma$  - на 3 $\sigma$ . Використання такого розподілу не дає лінійної залежності  $\chi'$  від lg f як в експерименті, Рис. 2.9. Теоретична крива на Рис. 2.9 розрахована при значенні параметрів  $\tau_0 = 10^{-12}$  с та K=210 Дж/м<sup>3</sup>, якому відповідає поле анізотропії  $H_a = 2K / \mu_0 m_s \approx 19$  Е (1.5x10<sup>3</sup> A/м), яке за величиною менше коерцитивної сили, отриманої з магнітостатичних вимірювань за температури 300 К.

Зменшення параметру  $\tau_0$  від вказаного вище значення призводить до менших відхилень розрахованої кривої від лінійної залежності  $\chi'(\lg f)$  на низькочастотній ділянці, але не є очікуваним з точки зору існуючих оцінок величини  $(\tau_0)^{-1}$ , як власної частоти коливань вектора магнітного моменту наночастинки (використовувалася оцінка  $(\tau_0)^{-1} = 10^{12} \text{ c}^{-1}$ ).

Зміна величини  $\chi_{eff}''$  виявляється під час такого моделюванні помітно більшою, ніж отримана з обробки даних експерименту (Рис. 2.9), хоча і суттєво меншою за її зміну у тільки СПМ (без блокованих ферромагнітних частинок) стані зразка.



Рис. 2.9. Частотні залежності дійсної (а) та уявної (b) компоненти *ac* магнітної сприйнятливості отримані з лінійної апроксимації експериментальних залежностей до значення  $h_0 = 0$  (символи, чорні), та модельні розрахунки сприйнятливості для логнормального (суцільні, червоні) та для модифікованого логнормального розподілу (суцільні, зелені). Результати розрахунків нормовано так, щоб вони співпадали при f = 10 кГц.

Для прийнятих вище значеннях параметрів моделі розраховане значення відношення  $\chi'/\chi''$  при 10 кГц становить близько 30. Це значення дещо менше за експериментально отримане (близько 36.6), але зважаючи на лише якісне узгодження результатів розрахунку з експериментальними даними, є задовільним.

Отже застосування логнормального розподілу цілком добре пояснює експеримент.

#### 2.3.3 Логнормальний модифікований розподіл

Лінійна залежність (спадання) намагніченості ансамблю частинок від логарифму часу у постійному прикладеному полі є широко відомою та пояснюється розподілом за розмірами частинок ансамблю  $p(V) \propto 1/V$ , для якого загальний об'єм частинок, що мають об'єм від V до V+ $\Delta V$  за малих  $\Delta V$  однаковий для всіх значень V. У випадку магнітної сприйнятливості у ЗМП, лінійна залежність  $\chi'$  від lgf для використаної нами моделі (2.4) – (2.7) буде спостерігатись для розподілу з густиною обернено пропорційному квадрату об'єму частинок,  $p(V) \propto 1/V^2$ .

Дійсно, якщо плавний перехід між крайніми режимами перемагнічування в залежності (2.4) замінити різким сходинко – подібним, знехтувавши під час цього величиною  $\chi_b$  в порівнянні з  $\chi_p$ , то інтегрування в формулі (2.7) можна обмежити згори об'ємом  $V_b$  частинок, які будуть заблокованими для даного поточного значення частоти. Більші за розмірами частинки будуть заблоковані і їх внеском в намагнічування зразка нехтуємо. В підінтегральному виразі в чисельнику (2.7) змінні V скорочуються. У такому разі, результат інтегрування, буде прямо пропорційним значенню  $V_b$ , котре логарифмічно залежить від частоти прикладеного поля (2.6). Абсолютне значення нахилу залежності  $\chi'(\lg f)$  буде пропорційне відношенню  $m_s / K$ , а її лінійна асимптота буде перетинати вісь частот за  $\omega = 1/\tau_0$ .

Якщо відмовитися від запропонованих в попередньому абзаці спрощень, то близьку до лінійної залежність  $\chi'$  від lg *f* разом із слабо залежною від частоти

 $\chi''$  можна отримати, якщо припустити, що розподіл тільки в певних межах задовольняє залежності  $p(V) \propto 1/V^2$ . Тобто припускається, що для великих значень об'ємів частинок розподіл p(V) не є логнормальним, а є обернено пропорційний  $V^2$ . З таким модифікованим логнормальним розподілом в межах використаної моделі можна отримати лінійну залежність  $\chi'$  від lg f (Puc. 2.9).

На Рис. 2.9 результати розрахунків з використанням модифікованого розподілу отримано за значень  $\tau_0 = 10^{-10}$  с,  $K = 115 \text{ Дж/м}^3$ , яке відповідає  $H_a \approx 10 \text{ E}$ . Розраховане відношення  $\chi'/\chi''$  за частоти 10 кГц складає близько 37, що добре узгоджується з отриманим в експерименті значенням цього параметру.

#### 2.4 Калориметричні властивості ансамблю МНЧ

Механізми нагріву рідин з МНЧ, важливі для медичних використань таких МНЧ для гіпертермічного впливу на небажані новоутворення, пов'язані з незворотними дисипативними процесами, що виникають під час обертання частинок у в'язкій рідині або від обертання магнітних моментів у МНЧ, у ЗМП [44,207,208]. Втрати енергії, що виникають в результаті зміни магнітних моментів, можна орієнтовно розділити на "втрати на релаксацію" та "втрати на гістерезис" [44,209]. Гістерезисний механізм втрат більш ефективний завдяки більшому тепловиділенню.

Теплова ефективність нагріву рідини в ЗМП характеризується питомою втратою потужності (ПВП), яка визначається як потужність магнітних втрат на одиницю маси МНЧ у рідині [207]. Швидкість нагріву безпосередньо залежить від значення ПВП. Високе значення ПВП дозволяє ефективно нагріватись за меншої концентрації частинок і за менших амплітуд ЗМП.

Проведення експериментів з нагріву суспензій з МНЧ виконувалося на устаткуванні в Інституті загальної та неорганічної хімії НАН України (відділ Акад.. А. Г. Білоуса). Для отримання характеристик магнітного нагріву в ЗМП, рідини на основі синтезованих МНЧ готували наступним способом. Брали суспензію з концентрацією (50 мг / мл) з використанням 1% водних розчинів олеату натрію і поміщали в середину котушки (5 витків, діаметром 3 см), яка

індукувала ЗМП з частотою 300 кГц і амплітудою  $H_{amp}$  до 105 Е [210]. Температуру рідини ( $T_{fluid}$ ) вимірювали в режимі реального часу за допомогою волоконно-оптичного термометра FOTEMP1-OEM (Optocon) з волоконнооптичним датчиком температури TS3. Всі вимірювання та розрахунки проводилися згідно з процедурою, описаною у роботі [211].

## 2.4.1 Результати та обговорення

На тих самих МНЧ, на яких проводилися експерименти по нагріву суспензій, проводилися магнітостатичні вимірювання. На Рис. 2.10 (а) та (b) показано частинні петлі гістерезису m(H) для нанопорошку LSMO, виміряні в інтервалі  $-H_0 \le H \le H_0$ . Тут m – питома намагніченість, H – напруженість магнітного поля, а  $H_0$  – амплітуда розгортки поля. Вимірювання проводили за температури 293 К в квазістатичному режимі, коли час для вимірювання кожної петлі зберігався постійним і дорівнював 15 хв. Поле  $H_0$  для вимірювання частинних петель, змінювалося від 6 Е до 1 кЕ, і кожне наступне значення  $H_0$ було більшим за попереднє. Додаткову петлю гістерезису вимірювали в полі H= 10 кЕ для визначення намагніченості насичення (Вставка на Рис. 2.10 (б)).



Рис. 2.10 Частинні петлі гістерезису, виміряні з різною амплітудою розгортки магнітного поля: а)  $H_0 = 6$ ; 34; 62 E; b)  $H_0 = 69$ ; 125; 250 E. На вставці (b) показано цикл гістерезису, виміряний за  $H_0 = 10$  кЕ.

Зі збільшенням поля  $H_0$  петлі стають ширшими, а площа кожної наступної петлі включає площу попередньої. Коерцитивність, залишкова намагніченість і нахил петель збільшуються зі збільшенням  $H_0$  і мають тенденцію до насичення, коли  $H_0$  перетинає значення поля у 250 Е. Максимальне значення залишкової намагніченості  $m_r$ , рівне 5% від намагніченості насичення  $m_s \approx 17,5$  емо/г. Оцінки, проведені з нехтуванням процесів термоактивації, показують, що для МНЧ з випадково орієнтованими легкими осями, принаймні 1/5 магнітних моментів блокуються. Враховуючи вплив термоактивації, що зменшує величину середньої намагніченості, очікується, що кількість заблокованих наночастинок буде значно більшою.

Залишкову намагніченість  $m_r$ , як функцію амплітуди розгортки магнітного поля  $H_0$  показано на Рис. 2.11 (а). Залежність  $m_r(H_0)$  складається з трьох областей з різною поведінкою. Першу область, можна охарактеризувати прискореним зростанням залишкової намагніченості  $m_r$  (до  $H_0 \sim 60$  E). Друга область залежності  $m_r = m_r(H_0)$  включає точку перегину за значення поля  $H_0 \sim$ 100 E, після чого залишкова намагніченість переходить до насичення.



Рис. 2.11. (а) Залежність залишкової намагніченості від амплітуди магнітного поля, визначена з часткових петель гістерезису. На вставці показано таку саму залежність  $m_r(H_0)$  в області низьких полів. (b) Похідна  $dm_r/dH_0$ , як функція амплітуди розгортки магнітного поля  $H_0$ .

Наявність точки перегину на залежності  $m_r(H_0)$  вказує на наявність деякого порогу в процесах намагнічування, і цей поріг пов'язаний з кінцевим значенням поля анізотропії частинок  $H_a$ .

У випадку не взаємодіючих частинок з одновісною магнітною анізотропією залежність  $dm_r/dH_0(H_0)$  відображає розподіл частинок по відношенню до їх полів анізотропії [33,212]:

$$\frac{1}{m_r(H_0 \to \infty)} \frac{dm_r}{dH_0} \bigg|_{H_0 = H_a} = f(H_a)$$
(2.8)

де  $m_r(H_0 \to \infty)$  – максимальне значення залишкової намагніченості,  $f(H_a)$  – функція розподілу наночастинок відносно їх поля анізотропії  $H_a$ .

На Рис. 2.11 (b) показано залежність  $dm_r/dH_0(H_0)$  для досліджуваних МНЧ LSMO. Видно, що ансамбль LSMO містить частинки з відносно високими полями анізотропії (~ 100 Е). Очікується, що магнітні моменти таких МНЧ залишатимуться блокованими анізотропним полем навіть за температури, що значно перевищує кімнатну. Водночас на Рис. 2.11 (b) показано, що існує скінченна кількість частинок, для яких  $H_a \sim 0$ , що означає, що є частинки, поведінка яких є СПМ за кімнатної температури.

Для зовнішнього магнітного поля з фіксованими параметрами, втрати енергії внаслідок процесів перемагнічування визначаються площею гістерезису S [212,213]. На Рис. 2.12 показана площа S гістерезису частинних петель як функція амплітуди розгортки поля  $H_0$ , обчислена як інтеграл часткової петлі з амплітудою розгортки поля  $H_0$ :

$$S = \oint m(H)dH \tag{2.9}$$

Кількісний показник ефективності нагріву МНЧ описується ПВП пропорційною площі часткової петлі: ПВП ~  $S(H_0)/t_i$ , де  $t_i$  час вимірювання однієї петлі [44,207]. У нашому випадку, оскільки час кожного вимірювання циклу є постійним, залежність  $S(H_0)$  відображає польову залежність ПВП.



Рис. 2.12. Площа гістерезису частинних петель  $S(H_0)$  для МНЧ LSMO. На вставці показано збільшений вигляд тієї самої залежності для області низьких полів.

Як видно з Рис. 2.12, площа петлі *S* повільно зростає зі збільшенням  $H_0$  до ~ 50 Е. Поблизу  $H_0 \sim (80 - 100)$  Е залежність стає майже лінійною, але для  $H_0$ , що перевищує ~ 250 Е, є виражена тенденція до насичення.

Для отримання характеристик магнітного нагріву в ЗМП, синтезованих МНЧ LSMO, було досліджено часову залежність виділення тепла у ЗМП з фіксованою амплітудою  $H_{amp}$ , яка змінюється в межах від 56 до 105 Е, та частотою f = 300 кГц. Діаграми температури  $T_{\text{fluid}}(\tau)$  рідини з МНЧ, порівняно з часом перебування в ЗМП, показані на Рис. 2.14. Рідина з МНЧ прогрівається через магнітні втрати в ЗМП  $H(t) = H_{\text{amp}}\cos(2\pi ft)$ .

В експерименті, початкова температура рідини з МНЧ, перед ввімкненням ЗМП, становила 23,5 °С. З кривих на Рис. 2.13 видно, що після різкого початкового підйому зміна температури рідини  $T_{\rm fluid}$  з часом  $\tau$  стає повільнішою, і з часом ці залежності мають тенденцію до насичення. Для порівняння показано залежність  $T_{\rm fluid}(\tau)$  для рідини з МНЧ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (розміром ~ 12 нм), у ЗМП з амплітудою  $H_{\rm amp} = 105$  Е. Температура рідини з МНЧ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> швидко зростає і відразу наближається до температури кипіння води.



Рис. 2.13. Часові залежності температури  $T_{\text{fluid}}(\tau)$  рідини з МНЧ LSMO у ЗМП з різними значеннями амплітуди:  $H_{\text{amp}} = 56$ ; 62; 69; 75; 81; 88; 97; 105 Е і частотою f = 300 кГц. Для порівняння показана залежність  $T_{\text{fluid}}(\tau)$  для рідини з МНЧ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> з частотою f = 300 кГц і  $H_{\text{amp}} = 105$  Е.

Зі збільшенням амплітуди поля  $H_{amp}$  температура нагріву  $T_h$  підвищується, але з часом вона наближається до температури Кюрі нанопорошку LSMO  $T_C \sim$ 70 °C (343 K) [42,43,214,215]. Ідея самоконтрольованого нагріву, полягає в наступному: ефективність нагріву різко знижується, коли температура рідини наближається до  $T_C$  МНЧ LSMO. Аналіз показує, що температура рідини для всіх амплітуд поля має експоненціальну залежність від часу і добре описується виразом:

$$T_{fluid}(\tau > t_0) = T_0 + (T_h - T_0)(1 - e^{(\tau - t_0)/\tau_s})$$
(2.10)

де  $t_0$  – момент часу включення ЗМП, а  $t_s$  – параметр.

Залежність амплітуди ЗПМ від  $t_s$  показана на Рис. 2.14. Збільшення  $H_{amp}$  призводить до зниження  $t_s$ , що означає швидше нагрівання рідини та більш швидке досягнення температури насичення. Однак, коли  $H_{amp}$  перетинає значення 80 Е, характер залежності  $\tau_s(H_{amp})$  змінюється, і починає зменшуватися набагато повільніше.



Рис. 2.14. Залежності  $\tau_{\rm s}(H_{\rm amp})$  й  $(T_{\rm s} - T_0)/\tau_{\rm s}$ .

ПВП у початковій точці ( $\tau = t_0$ ) прямо пропорційна часовій похідній температури рідини в цій точці  $\left( dT_{fluid} / d\tau \right) \Big|_{\tau = t_0}$ . Розглядаючи рівняння (2.3), похідна може бути виражена як:

$$\left(\frac{dT_{fluid}}{d\tau}\right)\Big|_{\tau=t_0} = \frac{T_s - T_0}{\tau_s}$$
(2.11)

На Рис. 2.14 показано залежність  $(dT_{fluid}/d\tau)|_{\tau=t_0}$  від амплітуди  $H_{amp}$  ЗМП. Як видно з рисунка, залежність близька до лінійної для ЗМП з амплітудою  $H_{amp}$ > 80 E, і цей результат добре відповідає нашим попереднім даним, отриманим на МНЧ LSMO, виготовлених за іншим методом [44]. Пороговий характер залежності ПВП від  $H_{amp}$  додатково підтверджує, що переважним механізмом магнітних втрат є гістерезисний, а не релаксаційний.

Для оцінки швидкості зміни температури рідини з часом, похідну  $dT_{fluid}/d\tau$ було розраховано для різних значень амплітуди ЗМП та побудовано як функцію температури рідини (Рис. 2.15). Отримані залежності є лінійними із початковою та кінцевою точками по температурі  $T_0$  та  $T_h$ , що означає лінійну залежність магнітних втрат від температури в діапазоні від  $T_0$  до  $T_h$ .


Рис. 2.15. Похідна  $dT_{fluid}/d\tau$  – як функція температури рідини з МНЧ у ЗМП для різних амплітуд.

Той факт, що магнітні втрати мають гістерезисний характер, означає, що параметри зовнішнього магнітного поля та характеристики МНЧ повинні відповідати один одному, оскільки ефективного нагріву можна досягти лише тоді, коли  $H_{\rm amp}$  перевищує порогове значення, яке залежить від магнітної анізотропії. На цьому етапі доречно обговорити, у чому полягає походження посиленої магнітної анізотропії в МНЧ манганіту, а також, як можна вплинути на її значення.

Хоча є чіткі докази того, що МНЧ LSMO демонструють набагато вищу магнітну анізотропію порівняно з їх основними аналогами [33,216–218], погляди на походження цього явища залишаються досить суперечливими. Р. Žvátora та ін. провели ретельний аналіз хімічного складу ряду наночастинок La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (0,20  $\leq x \leq 0,45$ ) та порівняли результати з отриманими для відповідних об'ємних зразків [40]. Вони дійшли висновку, що найімовірніше пояснення їх результатів може базуватися на так званій соге – shell моделі наночастинок, де в ядрі (соге) виявляється близька до ідеальної киснева стехіометрія, тоді як на поверхні (shell) є сильно виражена киснева нестехіометрія. Останнє може призвести до ослаблення феромагнітних

взаємодій та появи складних локальних магнітних порядків, у тому числі антиферромагнітних. С. Aruta, S. Valencia та інші, досліджували поверхневі та міжфазні ефекти у тонких, надтонких та двошарових плівках на основі La<sub>1-</sub>  $_{x}$ Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (x = 0,3; 0,33) [219,220]. Вони виявили антиферромагнітну фазу на поверхні, яка, ймовірно, походить від міжфазної перебудови Mn 3d орбіталей. О. Бондар та ін. інтерпретували результати своїх досліджень ЯМР <sup>139</sup>La на розташовані користь ідеї, що близько частинки можуть утворювати багатодоменні конгломерати з сильно закріпленими доменними стінками [221]. Якою б не була природа посиленої анізотропії, наступне важливе питання – які інструменти можна використовувати для впливу на анізотропію та пов'язаною з нею коерцитивністю? Численні експериментальні дослідження показують, що незалежно від методу синтезу, коерцитивність МНЧ LSMO досягає свого максимуму у зразках з розміром частинок близько 30 нм, що, здається, є критичним розміром однодоменного феромагнітного стану [216–218]. Отже, одним із способів адаптації властивостей манганітових МНЧ для їх використання для задач нагріву у медичній гіпертермії, є виготовлення зразків із заздалегідь обчисленою коерцитивністю та заданим розміром частинок. Інший спосіб полягає в контрольованому впливі на параметри поверхневих і підповерхових шарів МНЧ, наприклад, за допомогою поверхневого покриття або за допомогою інших способів модифікації поверхні [222-227].

## 2.5 Основні результати розділу 2

1. З магнітостатичних та вимірювань у ЗМП отримано, що наночастинки досліджуваного зразка LSMO намагнічуються не так, як намагнічується ідеальна система СПМ частинок. Знайдена з даних магнітостатичних вимірювань величина середнього часу релаксації виявилася сильно завищеною. Амплітудні залежності дійсної χ' та уявної χ" компонент магнітної сприйнятливості, отримані з вимірювань у ЗМП, також вказують на неланжевенівське намагнічування досліджуваного зразка.

2. Для узгодження експериментальних даних і пояснення частотних залежностей магнітних сприйнятливостей нами було зроблене припущення, що зразок містить два типи частинок: більша частка частинок має релаксаційний механізм перемагнічування, як у СПМ частинок, а менша перемагнічуються як блоковані частка частинок частинки, ЯК феромагнітики. Модифікація логнормального розподілу для частинок, яка добре пояснила частотні залежності для магнітної сприйнятливості, допускає існування в зразку частинок з великою енергією анізотропії. Під час розрахунку припускалося, що велику енергію анізотропії мають частинки з великим об'ємом, але велику енергію анізотропії також мають і частинки з великим полем анізотропії, які не обов'язково є великими за об'ємом. Тому, крім розподілу за об'ємом, важливим є розподіл за полем анізотропії частинок. У наночастинок з великою анізотропією їх магнітні моменти блоковані i вони перемагнічуються 3 гістерезисом як феромагнетики.

3. Частинні петлі магнітного гістерезису за кімнатної температури були виміряні для МНЧ LSMO, середнього розміру частинок близько 30 нм, та проаналізовано поведінку магнітних параметрів, таких як залишкова намагніченість та площі частинних петель гістерезису. Отримано результати про розподіл частинок щодо їх полів анізотропії. Встановлено, що ансамбль МНЧ LSMO містить частинки з відносно високими магнітними полями анізотропії (порядку сотень Ерстед), а також ті, поведінка яких є СПМ.

4. Калориметричні вимірювання проводилися на магнітних рідинах на основі синтезованих МНЧ. Для ЗМП з фіксованою амплітудою  $H_{\rm amp}$ , було вивчено часову залежність виділення тепла. Виявлено, що спочатку температура рідини різко підвищується, потім зміна стає повільнішою, а температура переходить до деякого значення насичення. Зі збільшенням амплітуди  $H_{\rm amp}$  ЗМП температура нагріву підвищується і з часом наближається до температури Кюрі порошку МНЧ LSMO. З

калориметричних вимірювань випливає, що гістерезисний характер магнітних втрат є переважним у розглянутих ансамблях МНЧ.

5. З даних магнітних та калориметричних вимірювань, а також за результатами попередніх робіт можна зробити висновок, що в МНЧ манганіту є набагато вища магнітна анізотропія, ніж в їх об'ємних аналогів. Окреслено способи адаптації властивостей МНЧ LSMO для їх використання у магнітному контролі нагріву.

### **РОЗДІЛ 3.**

# КРИТИЧНА ПОВЕДІНКА АНСАМБЛЮ СПМ НАНОЧАСТИНОК 3 ДИСПЕРСІЄЮ МАГНІТНИХ ПАРАМЕТРІВ

У цьому розділі, грунтуючись на аналізі магнітної поведінки ансамблю МНЧ LSMO та додаткових теоретичних міркуваннях, ми показали, що, незважаючи на дисперсію розміру, складу, магнітних параметрів МНЧ, можна ввести фізично обгрунтовані характеристики та підходи, які дозволяють надійно та однозначно описати поведінку ансамблів МНЧ. Внески різних процесів, що відбуваються поблизу температури Кюрі  $T_{\rm C}$ , диференційовані та враховані. Обґрунтовано, що намагніченість ансамблів МНЧ можна описати введенням ефективної температури Кюрі та ефективного критичного показника. В результаті побудовано фізично обґрунтовану основу для опису систем МНЧ із помітною дисперсією магнітних параметрів та окреслено шляхи керування поведінкою МНЧ поблизу  $T_{\rm C}$  [228,229].

### 3.1 Зразки та методи дослідження

Наночастинки манганіту La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>, де x = 0,23, були синтезовані в Інституті загальної та неорганічної хімії НАН України (м. Київ) золь –гель методом по технологічному процесу, описаним у [230,231] та у підрозділі 2.1 цієї дисертації. Якщо коротко, то водорозчинні солі металів La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O та Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> були використані, як прекурсори. Синтез, проведений за pH гелю, рівному 9, дав можливість отримати слабоагломеровані MHЧ [230,232]. А деталі магнітних вимірювань та характеристики MHЧ описані у розділі 2 цієї дисертації та роботах [45,232,233].

Щоб уникнути неоднозначності результатів вимірювань та мінімізувати потенційні паразитарні ефекти, магнітні вимірювання були проведені особливо обережно. Порошок поміщали в ампулу у формі циліндра, яку у свою чергу поміщали у зовнішнє поле, направленим по довгій осі ампули. Порошок упаковували якомога щільніше, щоб послабити ефект обертання частинок під дією зовнішнього магнітного поля. У ході вимірювань не виявлено обертання

МНЧ, про яке згадувалося в розділі 2, та роботі [232]. Водночас усунення цієї проблеми може призвести до породження інших, а саме – спотворення кривих намагніченості, що виникають внаслідок дії міжчастинкових механічних контактів (напружень затрамбовки) та дипольних магнітних полів. Для того щоб зрозуміти роль цих ефектів, були проведені додаткові вимірювання на зразках з різним ступенем упаковки порошку з одночасним запобіганням поворотам частинок у прикладеному магнітному полі. Результати, які були отриманні під час додаткових вимірів, чітко вказували на те, що криві намагніченості не зазнавали помітних змін за міри зміни величини упаковування порошку. До того ж, слід зазначити, що у випадку, коли частинки мають магнітну структуру типу — «ФМ ядро / ПМ оболонка» то слід очікувати на послаблення цих ефектів.

Як видно з рентгеноструктурного аналізу, формування однофазної кристалічної структури є одно стадійним процесом, який не передбачає формування проміжних фаз. Кристалізація для даних зразків починається за температури 600 °C, але за цих умов в кінцевому продукті ще є залишки аморфної фази. Гарну кристалічну якість зразків можна досягти лише після термічної обробки за температури 800 °C (Рис. 3.1).



Рис. 3.1 X – дифрактограми для МНЧ LSMO. Термічна обробка протягом 2 годин за різних температур: 1 – 200 °C; 2 – 600 °C; 3 – 800 °C.

Наночастинки, які були термічно оброблені протягом двох годин, 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>. На мікрофотографії МНЧ у просвічуючому електронному мікроскопі (Рис. 3.2) видно, що в ансамблі є сферичні та несферичні частинки, між деяким з них є «мостопобідні» зв'язки, тобто вони агреговані.



Рис. 3.2 Фрагмент мікрофотографії МН LSMO. На вставці показана схема розподілу МН по розмірах. Фото аналогічні тим, що на Рис. 2.2 (b) у збільшеному масштабі.

Водночас, слід підкреслити, що на перший погляд з мікрофотографії здається, що частинки мають форму гантелі. Але найімовірніше причина у тому, що цей ефект є результатом накладання зображень частинок з різних площин. Так варто вважати зважаючи на різницю в яскравості для різних МНЧ.

На вставці, що на Рис. 3.2, показано діаграму розподілу МНЧ по розмірах, яка еквівалентна Рис. 2.3. Але тут середній розмір частинок і дисперсія їх розмірів дещо інші. З діаграми видно, що середній розмір МНЧ становить ~28 нм, а стандартне відхилення в розмірі близько 12 нм. Для розрахунків, частинки у вигляді гантелей, розглядалися, як дві окремі ізольовані частинки. Різниця середніх розмірів частинок, що описана у цьому розділі роботи і у розділі 2 обумовлена ймовірно не тотожніми деталями умов вирощування.

3 результатів рентгенівської дифракції можна ступінь визначити кристалічності зразків [234]. Розрахунки, проведені за процедурою, описаною в роботі [234], довели, що частинки, отримані за температури 200 °C, є абсолютно аморфними. Водночас, ступінь кристалічності зразків, які піддавалися термічній обробці за температур 600 °С та 800 °С, становить 36,6% та 90,7%. Показово, що причина неповної кристалічності останнього зразка, найімовірніше, походить від дефектності підповерхневих шарів, а не від стійкості аморфної фази. Як випливає з даних [235], наночастинки можуть мати дефектну структуру підповерхневих шарів глибиною до 5 нм (залежно від умов синтезу).

## 3.2 Експериментальні результати

#### 3.2.1 Спонтанна намагніченість

Результати магнітних вимірювань показують, що намагніченість насичення за низької температури, для досліджуваного ансамблю МНЧ становить ~ 60 емо/г, що на 30% менше, ніж для об'ємного зразка [35,36]. Цей результат добре узгоджується з тим, що було згадано вище, а саме, вважається, що наночастинка складається з однорідної магнітоупорядкованої серцевини та більш – менш магнітоневпорядкованої оболонки [74].

На Рис 3.3 показані польові залежності питомої намагніченості m для нанопорошку LSMO, виміряні за різних температур. У міру зменшення T від 360 К криві перемагнічування зазнають перетворення 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, за 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 за 90 К. Виникнення коерцитивності під час намагнічування, може бути результатом одночастинкової магнітної анізотропії, що виникає внаслідок

несферичних форм наночастинок та анізотропії всього зразка, тобто ансамблю наночастинок, завдяки слабкої дипольної взаємодії між ними. Однак, відносно низькі значення коерцитивності вказують на те, що ці ефекти занадто слабкі, щоб впливати на поведінку намагніченості у високих полях.

Отже, надалі коерцитивністю можна буде нехтувати, а поведінка МНЧ буде розглядатися як СПМ протягом усього діапазону температур, нижчих від ПМ – СПМ переходу (температура переходу до ФМ впорядкування спінів у «ФМ ядрі» частинки, позначена як  $T_{\rm C}$ ).



Рис. 3.3 Ізотермічні криві питомої намагніченості m(H), виміряні за різних температур. На вставці показано збільшений вигляд m(H) в області малих полів, для температур близьких до переходу в ПМ стан.

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

$$m^{eff}(H) = \sum_{ij} p_{ij} \frac{V_j}{V_{0j}} m_{si} L(z_i) = \sum_{ij} p_{ij} \frac{V_j}{V_{0j}} m_{si} (\coth z_i - \frac{1}{z_i})$$
(3.1)

де  $p_{ij}$  — відносна частка наночастинок, об'єм яких  $V_{0j}$  (ядро та оболонка разом),  $V_j$  об'єм ФМ ядра,  $m_{si}$  – спонтанна питома намагніченість; де  $p_{ij}$  відносна частка наночастинок, об'єм яких  $V_{0j}$  (ядро та оболонка разом),  $V_j$  об'єм ФМ ядра,  $m_{si}$  – спонтанна питома намагніченість;  $z_i = m_{si}\rho V_j H/k_B T$ ,  $k_B$  – стала Больцмана;  $\rho$  – густина матеріалу наночастинок; T – температура. У виразі (3.1) передбачалося, що склад та густина матеріал у МНЧ та їх ядер й оболонок однакові, а дисперсією параметрів можна знехтувати. У відносно високих полях (z >> 1) сума у правій частині виразу (3.1) збігається, отже,  $m^{eff}(H) \approx \sum_{ij} p_{ij} \frac{V_j}{V_{0j}} m_{ss} \left(1 - \frac{1}{z_i}\right)$ , у такому разі m(H) буде лінійною функцією від 1/H, і для  $H \rightarrow \infty$ ,  $m^{eff} \rightarrow m_{ss} = \sum_{ij} p_{ij} \frac{V_j}{V_{0j}} m_{si}$ , де  $m_{ss}$  – середнє значення по ансамблю

спонтанної питомої намагніченості.

До цього моменту 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 до зміни модуля цих моментів (парапроцес), як це було описано у Вступі. Суперпозиція цих ефектів може змінити криві намагніченості. Це, у свою чергу, заважатиме адекватному визначенню середньої спонтанної намагніченості m<sub>ss</sub> та її аналізу. Нижче, на основі простої моделі буде показано спосіб, як виокремити ці ефекти один від одного і буде знайдено температурну залежність  $m_s(T)$  з кривих польових залежностей намагніченості, виміряних експериментально за різних температур.

Розглянемо однодоменну частинку, що містить N однакових магнітних іонів, кожен з яких поєднаний з z найближчими сусідами за допомогою взаємодії феромагнітної обмінної взаємодії  $H_{exch} = \sum J_{i,j} S_i S_j$ , що характеризується константою обміну J. Магнітний момент цієї частинки можна приблизно записати, як  $M = g\mu_B N s_{av}(H, T)$ , де g - g фактор,  $\mu_B$  - магнетон Бора, а  $s_{av}$  – 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  $B_s(X_B)$  – функція Бріллюена [70]. Вираз для  $X_B$  включає ефективне магнітне поле  $H^{eff}$ , яке є сумою зовнішнього магнітного поля H і ефективного обмінного поля, через яке можна формально записати обмінну взаємодію між спінами  $H_{exch}^{eff} = zJs_{av} / (g\mu_B)$ .

У наближені середнього поля  $H^{\text{eff}} = H + zJs_{\text{av}}/(g\mu_{\text{B}})$  та  $zJ = 3kT_{\text{C}}/(s(s+1))$  [70]. У цьому разі аргумент  $X_{\text{B}}$  функції Бріллюена приймає вигляд:  $X_{\text{B}}=(g\mu_{\text{B}}sH + szJs_{\text{av}})/(kT) = [g\mu_{\text{B}}sH/(kT_{\text{C}})+3s_{\text{av}}/(s+1)]/(T/T_{\text{C}}).$ 

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

В експерименті єдиним способом визначення модуля спонтанної намагніченості для ансамблю СПМ частинок, є застосування достатньо високих полів, які дозволяють досягти намагніченості насичення. Під час розрахунків модуль спонтанної намагніченості може бути обчислений за умови коли зовнішнє поле наближається до нуля, а окремі магнітні моменти, що складають момент частинки, піддаються дії лише ефективного обмінного поля. Тому для ансамблю неідентичних магнітних частинок середнє значення модуля спонтанної намагніченості по ансамблю  $m_{ss}$  може бути обчислено як  $|M(H \rightarrow 0, T)|_{av} = g \cdot \mu B \cdot N \cdot |s_{av}(H \rightarrow 0, T)|_{av}$ . З іншого боку, значення  $m_{ss}$  може бути визначене із залежностей  $m^{eff}$  від 1/H, що детально описано нижче.

На Рис. 3.4 (а) показані обчислені залежності  $s_{av}(H, T) \times L(X_L) \sim m^{\text{eff}}$  від 1/H для вибраних значень  $T/T_C$ . Для розрахунків були використані значення s = 3/2,  $N = 10^4$  та  $T_C = 300$  К. Видно, що за низьких температур ( $T/T_C < 1$ ) ці залежності майже лінійні, оскільки ефективне обмінне магнітне поле, що діє на магнітний спін іонів у кожній частинці, значно перевищує зовнішнє магнітне поле. В цьому випадку значення  $m_{ss}(T)$  можна знайти від екстраполяції лінійної частини  $m^{eff}(1/H)$  до осі ординат. Згадана лінійна частина  $m^{eff}(1/H)$  відповідає вкладу coth( $X_L$ ) у функції Ланжевена, при підході до насичення, яке має місце в області  $X_L$ >>1.



Рис. 3.4 (а) 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) температури.

Коли  $T/T_{\rm C}$  наближається до одиниці, залежність  $s_{\rm av}(H, T) \times L(X_{\rm L})$  від 1/H відхиляється від лінійності в області високих полів (як 1/H  $\rightarrow$  0) і чим вище температура, тим сильніше відхилення. Це відбувається через те, що за цих температур, зовнішнє магнітне поле стає порівнянним або перевищує ефективне обмінне магнітне поле, що діє на спіни магнітних іонів у кожній магнітній частинці. Іншими словами, спостережуване відхилення вказує на парапроцес в окремих частинках. В той самий час, наші розрахунки показують, що екстраполяція лінійних частин показаних вище залежностей, від області 0,3 к ${\rm E}^{-1} \leq 1/H \leq 1,0$  к ${\rm E}^{-1}$  до осі ординат дає правильні значення  $s_{\rm av}(H\rightarrow 0, T)$  (і, отже, правильні значення  $m_{ss}(T)$ ) з достатнім ступенем точності. Це дає основу для того, щоб використовувати запропонований метод для визначення  $m_{ss}(T)$  від кривих m(H), які отримані експериментально.

На Рис. 3.4 (b) показані залежності m(1/H), отримані з експериментальних даних, що наведені на Рис. 3.3. За низьких температур намагніченість *т* майже лінійно змінюється з 1/Н. Це означає, що поведінка МНЧ підкоряється суперпарапроцесу Ланжевена, для якого магнітне поле чинить лише орієнтаційну дію на магнітні моменти частинок (незначний парапроцес). Для кожної температури екстраполяція залежності m(1/H) від осі ординат дає значення  $m_{ss}$  за цієї температури (як приклад, пунктирна лінія 1 на рисунку 3.4 (b)). Але, для високих температур, залежності відхиляються від прямих, і за дуже високих магнітних полів (1/H<0,3 кЕ<sup>-1</sup>), m(1/H) росте швидше, ніж це прогнозує вираз (3.1). Це є проявом посиленого парапроцесу в намагніченості частинок, який спостерігається в області вищих полів і походить від зміни модулів окремих магнітних моментів МНЧ, вже орієнтованих уздовж поля. У цьому разі значення m<sub>ss</sub> були знайдені за допомогою екстраполяції квазілінійних областей залежностей m(1/H)ДО oci ординат, як це проілюстровано пунктирними лініями 2 та 3 на рисунку 3.4(b). Для температур вище 240 К, в процедурі екстраполяції було обрано область полів, яка задовольняє умові 0.3 кЕ<sup>-1</sup>≤1/*H*≤0,6 кЕ<sup>-1</sup>.

Аналіз отриманої температурної залежності питомої спонтанної намагніченості показує, що результати можуть бути описані за допомогою степеневої функції:  $m_{ss}(T) \sim (T_c^{ef} - T)^{\beta}$ . 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 такими параметрами підгонки:  $T_c^{ef}$  =322 К,  $\beta \approx 0.6$ , які є параметрами для ансамблю МНЧ, а не параметрами окремої частинки. Поведінка  $m_{ss}(T)$  відхиляється від степеневої функції лише у відносно вузькому температурному діапазоні поблизу $T_c^{ef}$ , що, очевидно, показує дисперсію

окремих значень  $T_{\rm C}$  для частинок в ансамблі. На Рис. 3.5 показана крива  $m^{1/0,6}(T)$ , що ілюструє критичну поведінку спонтанної намагніченості з вказаними вище критичними параметрами. Примітно, що отриманий критичний показник  $\beta$  майже вдвічі більший, ніж в об'ємного LSMO [33,35,36].



Рис. 3.5 Кружки – експериментальна залежність  $m^{1/0,6}(T)$  та пунктирна лінія – результат підгонки з  $T_{\rm C}^{ef}$  =322 К

#### 3.2.2 Залежність Бєлова – Аррота для ансамблю МНЧ

Залежності на Рис 3.6 дозволяють більш глибоко 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. 3.3 з нехтуванням слабкої коерцитивності). Для  $T \leq 320$  К лінійні асимптоти (що показані пунктирними лініями) перетинають вісь ординат відповідно до ФМ стану ансамблю. Видно, що в області високих полів залежності майже лінійні, як це передбачає термодинамічна теорія Ландау для однорідного ФМ [110]. В області вищих температур (T>320 K) асимптоти перетинають вісь абсцис, що зазвичай властиво для ПМ стану. Це ще раз вказує на те, що попри дисперсію температур Кюрі окремих частинок, що містяться в ансамблі, ефективну температуру Кюрі, значення якої було отримано раніше, ( $T_c^{ef} = 322$  K), можна отримати з формального розгляду магнітної поведінки ансамблю. І вона дорівнює температурі переходу частинок ансамблю в цілому в ПМ стан.



Рис. 3.6 Побудова Бєлова – Аррота,  $m^2(H/m)$ , в околі ефективної температури Кюрі  $T_{\rm C}^{\rm ef}$ . Штрихові лінії – асимптоти з лінійних областей високого поля до H = 0.

Відповідно до гіпотези масштабування [70], поведінка намагніченості поблизу точки Кюрі, характеризується набором взаємопов'язаних критичних показників:  $\beta$  (пов'язаний з залежністю спонтанної намагніченості від температури),  $\gamma$  (стосується початкової магнітної сприйнятливості відносно залежності *T*) і  $\delta$  (пов'язаний з ізотермою критичного намагнічування). Ці показники пов'язані рівністю  $\delta = 1 + \gamma/\beta$  [120]. У такий спосіб, якщо відомо будь – який з двох індексів, то можна визначити третій.

Для температури T = 300 К, яка майже рівна  $T_{\rm C}^{\rm ef}$ , намагніченість у високому полі добре описується степеневою функцією від  $H: m = c_1 + c_2 H^{1/\delta}$ , де  $\delta \approx 2.1 \approx 1/0.48$ , а  $c_1$  та  $c_2$  – константи. Отже, з наведеної рівності, критичний індекс  $\gamma \approx 0.7$ .

На Рис. 3.7. показані модифіковані графіки Аррота,  $m^{1/\beta}(H/m)^{1/\gamma}$ , які побудовані для  $\beta \approx 0,6$  та  $\gamma \approx 0,7$ . І видно, що є схожість між кривими, які на Рис. 3.7 і тими, що на Рис. 3.6. Для  $T < T_{\rm C}^{\rm ef}$  чиста спонтанна намагніченість ансамблю не рівна нулю, а поведінка ансамблю МНЧ є СПМ, а для

 $T>330 \text{ K} > T_{\text{C}}^{\text{ef}}$ , – ПМ. За температури, близькій до  $T_{\text{C}}^{\text{ef}}$ , ансамбль є сумішшю частинок в СПМ та ПМ станах, про що свідчать лінії 1 і 2 на 320 К (див. Рис. 3.7).



Рис. 3.7. 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. 1 і 2 - це асимптоти з квазілінійних частин високого та середнього поля експериментальної кривої, отриманих за 320 К.

Взагалі, поведінка побудов Бєлова - Арротта підтверджує той факт, що, попри дисперсію параметрів МНЧ, намагніченість ансамблю зберігає критичну поведінку з ефективною температурою Кюрі, і рівна намагніченості, що отримується від температурної залежності спонтанної намагніченості ансамблю МНЧ.

# 3.2.3 Ефективна температура Кюрі

«Ефективна температура Кюрі  $T_{\rm C}^{ef}$ » це критична точка, яка характеризує намагніченість ансамблю МНЧ з дисперсією окремих  $T_{\rm C}$  в області температур  $T < (T_{\rm C}^{ef} - \delta T_{\rm C})$ , де  $\delta T_{\rm C}$  – діапазон дисперсії температур Кюрі окремих МНЧ. Слід звернути увагу на те, чи допускають доступні теорії опис чистої спонтанної намагніченості ансамблів МНЧ з використанням ефективної температури Кюрі  $T_{\rm C}^{ef}$  та ефективного критичного показника  $\beta$ . Однієї з таких теорій, може бути термодинамічна теорія Ландау [110], яка є корисною та ілюстративною у цьому аспекті.

Обмежившись тільки четвертою степеню в потенціалі Ландау по магнітним моментам окремих МНЧ, та врахувавши дисперсію значень *T*<sub>C</sub>, отримаємо:

$$F = \sum_{i} \left( \frac{1}{2} a_{i} \left( T - T_{Ci} \right) j_{i}^{2} + \frac{1}{4} b_{i} j_{i}^{4} \right)$$
(3.2)

де  $j_i$  і  $T_{Ci}$  – магнітний момент і температура Кюрі *i*-ої частинки,  $a_i$ ,  $b_i$  – характерні для цієї частинки параметри розкладу енергії по степенях параметру порядку, у якості котрого тут виступає магнітний момент частинки, котрий дорівнює добутку намагніченосі частинки та її об'єму. Для  $T < T_{Ci}$  магнітний момент *i*-ої частинки дорівнює:  $j_i = \sqrt{a_i(T_{Ci} - T)/b_i}$ . В цьому випадку квадрат намагніченості ансамблю МНЧ має вигляд:

$$m_{s}^{2}(T) = \left(\sum_{i} j_{i}\right)^{2} = \left(\sum_{i} \sqrt{\frac{a_{i}(T_{ci} - T)}{b_{i}}}\right)^{2} = \left(\sum_{i} \sqrt{\frac{a_{i}(T_{ci} - T_{p} - (T - T_{p}))}{b_{i}}}\right)^{2} \approx \left(\sum_{i} \sqrt{\frac{a_{i}(T_{p} - T)}{b_{i}}} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{T_{ci} - T_{p}}{T_{p} - T}\right)\right)^{2} = \left(\frac{1}{2} \frac{a_{i}}{b_{i}} \left[(T_{p} - T) + (T_{ci} - T_{p}) + \frac{1}{4} \frac{(T_{ci} - T_{p})^{2}}{(T_{p} - T)}\right]\right]$$

$$(3.3)$$

$$= \sum_{i} \frac{a_{i}}{b_{i}} \left[(T_{p} - T) + (T_{ci} - T_{p}) + \frac{1}{4} \frac{(T_{ci} - T_{p})^{2}}{T_{p}} (1 + \frac{T}{T_{p}})\right]$$

$$(3.3)$$

де підсумовується кількість частинок N в одиниці об'єму. Тут  $T_p$  – параметр, значення та сенс якого будуть вказані пізніше. Вираз (3.3) вірний для тих температур, значення яких задовольняють нерівності  $|T_{Ci} - T_p| / (T_p - T) \ll 1$ . Після переписування (3.3) видно, що квадрат намагніченості ансамблю МНЧ є лінійною функцією температури:

$$m_{s}^{2}(T) \approx \sum_{i} \frac{a_{i}(T_{p} - T)}{b_{i}} + \sum_{i} \frac{1}{4} \frac{a_{i}(T_{Ci} - T_{p})^{2}}{b_{i}T_{p}} \left(1 + \frac{T}{T_{p}}\right)$$
(3.4)

де  $T_p$  обраний так, що сума перехресних доданків при зведені  $\sum_i$  в останньому виразі (3.3) дорівнює нулю:

$$T_{p} = \sum_{i,k} \sqrt{\frac{a_{i}}{b_{i}}} \frac{T_{Ck}}{N} \sum_{i} \sqrt{\frac{a_{i}}{b_{i}}}$$
(3.5)

Коли  $a_i$ ,  $b_i$  й  $V_i$  приймають однакові значення для всіх частинок, тобто коли частинки відрізняються одна від одної лише їх температурами Кюрі, то параметр  $T_p$  у виразі (3.4) буде рівний середній температурі Кюрі МНЧ:  $T_p = \overline{T}_c = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} T_{ci}$ 

3 (3.4) випливає, що ефективна температура Кюрі ансамблю МНЧ становить:

$$T_{C}^{ef} = T_{p} \left( 1 + \frac{1}{2\sum_{i} a_{i}/b_{i}} \sum_{i} \frac{a_{i}}{b_{i}T_{p}^{2}} \left( T_{Ci} - T_{p} \right)^{2} \right)$$
(3.6)

Знову ж таки, коли  $a_i$ , й  $b_i$  приймають однакові значення для всіх частинок, тоді ефективна температура Кюрі відрізняється від середньої на величину, пропорційну середньоквадратичному квадрату відносного відхилення  $T_{Ci}$  від  $T_C$ :

$$T_{C}^{ef} = \overline{T_{C}} \left( 1 + \frac{1}{2N} \sum_{i} \left( 1 - \frac{T_{Ci}}{\overline{T_{C}}} \right)^{2} \right)$$
(3.7)

Це означає, що для ансамблю МНЧ з дисперсією температур Кюрі,  $T_{\rm C}^{\rm ef}$  завжди більше, ніж  $T_{\rm C}$ . Однак, коли дисперсія окремих значень  $T_{{\rm C}i}$  зменшується,  $T_{\rm C}^{\rm ef}$  стає ближчим до  $T_{\rm C}$ , і навпаки.

Як вже відмічалося, вираз (3.3) справедливий для тих температур, значення яких задовольняють нерівності  $|T_{Ci} - T_p| / (T_p - T) \ll 1$ . З цієї нерівності випливає, що чим менша дисперсія  $T_{Ci}$ , тим ближче до  $T_C$  (і, отже, до  $T_C^{ef}$ ), то тим краще буде зберігатися критична поведінка  $m_s(T)$ . З (3.4) також випливає, що внесок від дисперсії окремих значень  $T_{Ci}$  до квадрату намагніченості завжди позитивний.

Аналіз виразів (3.4) та (3.7) приводить до висновку, який може мати особливе значення для практичного застосування, а саме: значення ефективних параметрів, які використовуються для опису поведінки ансамблю в цілому, залежать від ступеня дисперсії магнітних параметрів МНЧ. Це означає, що зменшення дисперсії параметрів МНЧ (наприклад, за допомогою будь-якого виду поділу МНЧ) обов'язково змінить значення спонтанної намагніченості та ефективної температури Кюрі  $T_c^{ef}$  для ансамблю МНЧ.

#### 3.3 Основні результати розділу 3

Зрештою, були вивчені магнітні властивості ансамблю наночастинок LSMO середнього розміру ~ 28 нм в інтервалі температур від 90 до 360К. На основі аналізу областей високого поля ізотермічних кривих намагніченості отримано середнє значення модуля спонтанної намагніченості за експериментальними даними та досліджено різні аспекти її температурної залежності.

1. Показано, що температурну залежність модуля спонтанної намагніченості можна знайти із залежності намагніченості від зворотного магнітного поля *m*<sub>s</sub>(1/*H*).

2. Запропоновано процедуру, яка дозволяє розділяти внески в намагніченість від суперпарапарапроцесу (пов'язаного з польовим вирівнюванням магнітних моментів окремих частинок) та "справжнього" парапроцесу (пов'язаного зі зміною модулів моментів окремих частинок в магнітному полі).

3. Показано, що поблизу ефективної температури Кюрі наночастинки знаходяться в стані, що є сумішшю суперпарамагнітних і парамагнітних частинок.

4. Доведено, що поведінка намагніченості ансамблю демонструє критичну поведінку за температур, які нижчі від ефективної температури Кюрі, за винятком вузького діапазону дисперсії окремих температур Кюрі.

5. Показано, що для досліджуваного ансамблю критичний показник *β* майже в два рази більший, ніж для відповідного об'ємного матеріалу.

6. Було показано, що наявні теорії, зокрема термодинамічна теорія Ландау, допускають критичний опис чистої спонтанної намагніченості ансамблів МНЧ, незважаючи на дисперсію магнітних параметрів для частинок в ансамблі.

7. З теоретичних міркувань випливає, що чим менша дисперсія магнітних параметрів, тим ближче до  $T_{\rm C}^{\rm ef}$  буде зберігатися критична поведінка  $m_{\rm s}(T)$ .

#### РОЗДІЛ 4.

# ТЕМПЕРАТУРНА ЗАЛЕЖНІСТЬ МАГНІТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МАГНІТОАКТИВНИХ ЕЛАСТОМЕРІВ

У цьому розділі розглянуто магнітні властивості магнітоактивних еластомерів (МАЕ), що містять магніто-м'які, багатодоменні феромагнітні частинки (мікронного розміру) та показано вплив блокування зміщення частинок наповнювача на магнітні та механічні властивості МАЕ за рахунок піл затвердіння матриці час пониження температури. А також, експериментально доведено вплив еластичності матриці на магнітні властивості МАЕ шляхом порівняння магнітних властивостей, отриманих за різних температу у випадку незаблокованих переміщень частинок МАЕ (частинки здатні змінювати своє положення під дією магнітного поля) та у випадку заблокованих переміщень частинок (закріплених на місці піл час намагнічування), оскільки, відомо, що за низьких температур пружні модулі еластомеру можуть збільшуватися майже на три порядки [67]. За високих температур, коли матриця м'яка і еластична, частинки можуть зміщуватися одна відносно одної під час намагнічування під дією відносно малих сил магнітного протягування або відштовхування між собою. Але, за низьких температур, такі переміщення будуть унеможливлені «заблоковані» жорсткістю матриці. Як виявилося, перехід від стану матриці з одним пружними модулями до іншого, внаслідок якого відбувається таке блокування, у досліджених нами зразків має місце у досить вузькому температурному інтервалі і пов'язаний з отвердінням еластомеру матриці.

Слід зауважити, що під «зміщенням» частинки мається на увазі її переміщення та/або обертання. Якщо частинка магніто - анізотропна, то момент магнітної сили намагатиметься обертати частинку. Якщо домінують магнітні диполь - дипольні взаємодії, частинки будуть змушені змінювати своє відносне положення. Пружні сили матриці еластомеру намагатимуться відновити початковий розподіл магнітних включень (внаслідок їх переміщень). За високої

концентрації частинок слід очікувати, що будуть присутні як транслокації, так і обертання частинок внаслідок еластичних взаємодій між ними. Усі матеріальні характеристики композиційного матеріалу є ефективними параметрами. Це означає, що вони відносяться до всього зразка так, якби матеріал замінили однорідним середовищем з однаковими властивостями. Це можна обґрунтувати тим, що розміри включень та характерна мінімальна відстань між ними, набагато менші, ніж розміри зразка.

#### 4.1 Зразки та методи дослідження

Отримання еластомерного матеріалу проводилися співавторами 3 Німеччини (East Bavarian Centre for Intelligent Materials, Regensburg, Germany) на основі полідіметілсилоксану (ПДМС), наповненого порошком карбонільного заліза (ПКЗ) з коефіцієнтом заповнення  $f_m = 70$  мас.% (масові відсотки) проводили, як описано в роботах [64,236]. Компоненти, які входять до складу МАЕ: ПКЗ (тип SQ; середній діаметр частинок 4,5 мкм). Базовий полімер VS 100000 (вініл-функціональний ПДМС) для затвердіння силікону, модифікатор розширення ланцюга 715 (SiH terminated ПДМС), реакційно здатний полімер MV 2000 (моновініловий функціональний ПДМС), компонент для зшивання 210 (діметілсілоксан – метиловий сополімер водню), Рt-каталізатор 510 та інгібітор DVS, силіконова олія WACKERVR AK 10.

Для досягнення м'якості необхідна комбінація різних пластифікаторів еластомеру (Наприклад модифікатор 715, MV 2000 та силіконова олія, як у [64]), не роблячи його аглютинативним. Ба більше, використання силіконової олії має важливе значення для зручної обробки еластомерних композитів, оскільки це дозволяє зберегти досить низькою в'язкість вихідної колоїдної суміші до затвердіння.

Полімер VS 100000, полімер MV 2000, модифікатор 715 та силіконова олія AK 10 були з'єднані та змішані електричним змішувачем (Roti –Speed – stirrer, Carl Roth GmbH, Німеччина) для утворення вихідної сполуки. На наступному етапі розчин змішували разом з частинками ПКЗ і зшивачем 210. Реакцію

зшивання активували Pt-Catalyst 510. Для контролю активності Pt-каталізатора використовували інгібітор ДВС, з дозуванням від 0,01 мас.% до 0,5 мас.% [237]. Зразки МАЕ попередньо нагрівалися в універсальній духовці Memmert UF30 за 353 К протягом 1 години для затвердіння, а потім за температури 333 К протягом 24 години з циркуляцією повітря.

Для вимірювань було підготовлено два зразки. Зразок 1 це диск діаметром 20 мм і висотою 2,1 мм. Такі розміри зразка дозволили використовувати стандартну систему вимірювань для визначення динамічного модуля зсуву. Однак, зразок 1 має дуже великий магнітний момент, а його форма та великі розміри унеможливлюють вимірювання його намагніченості за допомогою вібраційного магнетометра. Для вимірювань намагніченості МИ використовували вібраційний магнетометр (LDJ 9500, LDJ Electronics, Troy, MI, США) з максимальним магнітним полем ±10 кЕ та системою термічної стабілізації з продуванням випарами рідкого азоту. Для цього був використаний зразок 2, який мав форму циліндра діаметром 2,5 мм і висотою 2,1 мм. Для магнітних вимірювань зразок 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 магнітострикційну зміну зовнішніх розмірів зразка і пов'язані з ними зміни кривих перемагнічування. Для цього випадку, магнітне поле під час вимірювання кривих намагніченості було спрямоване вздовж осі досліджуваного зразка (Рис. 4.1). Зауважимо, що всі властивості зразка 1 та зразка 2, крім їх розмірів, є однаковими.



Рис. 4.1 Схематичне зображення зразка у кюветі.

# 4.2 Залежність модуля зсуву МАЕ від магнітного поля за кімнатної температури

На рисунку Рис. 4.2 показано залежність пружного модуля зсуву (модуль пружності другого роду) від магнітного поля G' (реальна частина динамічного модуля зсуву) отримана для зразка 1 за кімнатної температури. Величина G' збільшується приблизно в 30 разів у магнітному полі 5,7 кЕ.



Рис. 4.2. Польова залежність пружного модуля зсуву G' для зразка 1 за кімнатної температури. Для збільшення (крива 1) та зменшення (крива 2) величини магнітного поля. На вставці залежність в області малих полів.

Реологічні вимірювання проводили за допомогою реометра (Physica MCR 301) з магнітною коміркою MRD 170/1 Т. Схема проведення вимірювань показана на Рис. 4.3. Зразок 1, поміщали на поверхню і зверху прижимали пресом з силою приблизно 1 Ньютон, для того, щоб не було проковзування між поверхнею зразка і поверхнями, які його прижимають. Прес здійснював коливання з кутовою частотою  $\omega = 10$  рад/с, яка підтримувалася постійною із постійною амплітудою «закручування» зразка без проковзування поверхонь і розривів у речовині еластомеру.



Рис. 4.3. Схема пристрою для проведення реологічних вимірювань.

Модулі вимірювали за постійної амплітуди деформацій  $\approx 0,01\%$ , що відповідає лінійному в'язко-пружному режиму. Під час проведення експерименту форма зразка 1 залишалася практично незмінною. Магнітне поле H прикладалося перпендикулярно до поверхні зразка 1, і величина поля змінювалася поступово з кроком по полю близько 300 E, і часом між точками – 20 с. (середня швидкість розгортки поля становила близько 15 E/c).

3 Рис. 4.2 видно, що для залежності G'(H) спостерігається гістерезис по всій області поля, в якому відбувається намагнічування зразка. Такі явища гістерезису, включаючи перехідну поведінку, були розглянуті раніше, наприклад у [132,165,238]. Для зворотного ходу поля, тобто для зменшення величини поля, значення G'(0) більше, ніж значення G'(0)для не намагніченого МАЕ, і різниця в цих значеннях приблизно 50 % (див. Вставку на Рис. 4.2). Під час наступних повторень вимірювань, значення G'(0), залишається практично незмінним. Автори цих вимірювань (що проводилися у Регенсбурзі, Німеччина) вважають, що під час початкового намагнічування, відбувається основна перебудова частинок наповнювача. І тому, спочатку це призводить до великих змін, тоді як подальше повторення вже не вносить значних змін [64,165]. Збільшення пружного модуля зсуву G' зі збільшенням величини магнітного поля Н, зазвичай пояснюється додатковою механічною жорсткістю, виникає внаслідок взаємодії намагнічених яка частинок наповнювача.

### 4.3 Гістерезис за кімнатної температури

На Рис. 4.4. показано залежність намагніченості m(H) для зразка 2, даний зразок поміщали в жорстку кювету, тих же розмірів, що і зразок показану на Рис. 4.1. циліндрична кювета додатково з обох боків закривалася кришками, закріпленими у відсутності магнітного поля у впритул до зразка. Кювета під час магнітостатичних вимірювань не деформувалася, кришки не зміщувалися і зразок не міг зазнавати змін форми, пов'язаної з його магнітострикцією, котра впливала б на розмагнічуючи поле, і зрештою на отриману криву перемагнічування. Зразок розміщали в магнітному полі так, щоб напрямок поля співпадав з віссю циліндра (Рис. 4.1). Час вимірювання між точками по полю, становив 3 с, кількість точок в одній петлі 256, а величина кроку магнітного поля *H* підтримувалася постійною на рівні 155 Е (середня швидкість розгортки поля 52 Е/с.). Якщо час між кроками по полю збільшити у два рази, то отримана середня швидкість розгортки поля зменшувалася вдвічі, але змін у циклі гістерезису, що на Рис. 4.4, не спостерігалось.



Рис. 4.4. Польові залежності намагніченості для зразка МАЕ. Крива 1 — залежність m(H). Крива 2 — та ж сама питома намагніченість МАЕ, але перерахована у залежність намагніченості поля  $m(H_{int})$ . На вставці показано хід m(H) у малих полях. Стрілками біля кривих показано напрямок зміни величини поля.

Питома намагніченість насичення зразка, що досліджувався, виявилася рівною 150 емо/г, що відповідає очікуваному значенню для заданої концентрації частинок заліза у зразку з урахуванням значно більшої густини гранул карбонільного заліза у порівняно з матрицею еластомеру.

Залишкова намагніченість за H = 0 відсутня, що узгоджується з тим, що частинки виготовлені з магніто-м'якого заліза. Гілки петель для величини поля, що збільшується, і для величини поля, що зменшується добре збігаються між собою лише в інтервалі полів  $|H| < \pm 300$  Е. 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 [185,186] називають «защемленим».

Вже відмічалося, що збіг кривих введення і виведення поля в околі його нульового значення можна пояснити практичною безгістерезисністю кривих намагнічування частинок карбонільного заліза, тобто відсутністю в них залишкової намагніченості. Але спостережено і таке явище, що після першого циклу  $H=\{0\rightarrow H_{\text{max}}\rightarrow 0\rightarrow -H_{\text{max}}\rightarrow 0\rightarrow H_{\text{max}}\}$  і реєстрації наступного, крива m(H)повторювалася в межах похибок. Це можна було б пояснити тим, що оскільки частинки магніто-м'які і власного гістерезису намагніченості не мають, то спостережуваний «защемлений» гістерезис є обумовленим нерівноважністю взаємних зміщень намагнічуваних частинок у МАЕ під час збільшення та зменшення величини прикладеного магнітного поля за абсолютною величиною і нерівноважностю магнітної диполь-дипольної взаємодії ближнього оточення намагнічуваних полем частинок. Треба вважати, що це має місце незважаючи на те, що нами вжиті заходи збереження зовнішньої форми зразка під час намагнічування, тобто «поля розмагнічування» котре є проявом усереднення магнітної диполь-дипольної взаємодії у зразку, пораховані у наближенні континуального середовища, без врахування дискретності ближнього взаємного

оточення частинок. Повторюваність кривих перемагнічування у першому і наступних циклах введення-виведення магнітного поля типу  $H=\{0\rightarrow H_{\text{маx}}\rightarrow 0\rightarrow H_{\text{маx}}\rightarrow 0\rightarrow H_{\text{маx}}\}$  має за такої умови означати, що пружні сили еластомеру здатні відновити початкову взаємну конфігурацію частинок, тобто взаємні зміщення частинок під дією сил магнітної диполь-дипольної взаємодії, котрі виникають під час їхнього намагнічування, є пружними незважаючи на дуже велику магнітострикцію МАЕ, до якої ці сили приводять у разі намагнічування зразка, зміна зовнішньої форми котрого не обмежена упаковкою у спеціальну кювету.

На Рис. 4.4 також показано залежність намагніченості МАЕ від внутрішнього поля H<sub>int</sub> зразка. Ця залежність отримана шляхом усунення ефекту поля розмагнічування, яке розраховується для зразка як неперервного (континуального) магнітного середовища, і залежить від форми зразка. Під час розрахунку внутрішнього поля форму зразку у описаній вище кюветі наближали еліпсоїдом обертання з довгою віссю рівній довжині зразка у циліндричній кюветі, а дві однакові поперечні осі рівними діаметру кювети. Усереднену континуальну намагніченість такого еліпсоїда пов'язували з вимірюваною питомою намагніченістю зразка враховуючи відносний об'єм частинок наповнювача у зразку,  $\lambda_v$  і його густину та густину карбонільного заліза. Величина коефіцієнта розмагнічування зразка 2 вважалася рівною N =  $4,35 \approx 4\pi/3$  (близько до значення, як для сфери) [239]. Насправді, рівномірне поле розмагнічування виникає лише в однорідних тілах, форма яких близька до форми еліпсоїду, а для циліндричного зразка поле розмагнічування є неоднорідне. Однак, у практичному застосуванні, наближення сфери досить часто використовується для оцінки внутрішнього поля *H*<sub>int</sub> у циліндричних зразках, де висота дорівнює діаметру [239]. Значення внутрішнього поля було отримано за допомогою формули

$$H_{\rm int} = H - Nm_{\rm v}\lambda_{\rm v} \tag{4.1}$$

Де  $m_V \lambda_V = m_V^{samp} -$ об'ємна намагніченість зразка. Об'ємну намагніченість феромагнітних частинок,  $m_V^{part}$ , можна отримати за формулою  $-m_V^{part} = \rho_{Fe} m / \lambda_m$ , де

 $\rho_{\rm Fe}$  – густина заліза, а  $\lambda_{\rm m}$  – відносна маса частинок у зразку МАЕ. Як і очікувалося, криві намагніченості  $m(H_{\rm int})$  у внутрішньому полі на Рис. 4.4 мають більш крутий нахил, і зміщуються у напрямку осі ординат. Оскільки обрахунок «розмагнічуючого поля» у континуальному наближенні не чутливий до можливих змін у полі дискретного ближнього оточення однієї магнітної частинки іншими, криві перераховані до залежності від «внутрішнього поля, обрахованого у такий спосіб, зберігають «защемлений гістерезис». Фактично, це пов'язано з тим, що рівняння (4.1) не відноситься до стану намагніченості конкретного включення в композитному матеріалі, на який впливає наявність можливих змін ближнього порядку ансамблю інших намагнічених.

Розглянемо залежності похідних намагніченості по полю, тобто залежності для диференціальної магнітної сприйнятливості. На Рис. 4.5 показано залежності похідних dm(H)/dH (магнітна сприйнятливість зразків) та похідної намагніченості  $dm(H_{int})/dH_{int}$  (магнітна сприйнятливість матеріалу), які побудовані відповідно до даних, що на Рис. 4.3.



Рис. 4.5 Польові залежності диференціальної сприйнятливості. Крива 1 – залежність dm(H)/dH. Крива 2 –  $dm(H_{int})/dH_{int}$ . Стрілки вказують на напрям розгортання поля.

Видно, що в малих магнітних полях (|H|,  $|H_{int}| < 1500$  E) сприйнятливість матеріалу більша, ніж сприйнятливість зразка. Це можна пояснити полем розмагнічування зразка. Також можна помітити, що різниця між максимумами, значно більш виражена щодо сприйнятливості матеріалу. Слід також зауважити, що остання властивість намагніченості майже не помітна у межах похибок на Рис. 6 в роботі [57]. Це, мабуть, можна пояснити тим, що в роботі [57] була використана матриця МАЕ з більшими модулями пружності.

З графіка на Рис. 4.5 видно, що перемагнічування зразка має гістерезисну поведінку майже у всьому діапазоні полів крім інтервалу  $H \leq 300$  Е, та областей насичення намагніченості. Величина локальних максимумів на залежності dm(H)/dH, які виникають під час збільшення так і під час зменшення величини поля, під час зменшення його абсолютного значення, виявляється меншою ніж під час збільшення цього абсолютного значення. Під час зменшення абсолютного значення. Під час зменшення абсолютного значення сприйнятливості, яке пов'язане з гістерезисом у великих полях і, очевидно, є наслідком цього гістерезису. Максимуми на dm(H)/dH спостерігаються у зовнішньому полі величиною 870 Е, а максимуми на  $dm(H_{int})/dH_{int}$  у внутрішньому полі величиною 400 Е.

На вузькій ділянці полів в околі H = 0 диференціальна магнітна сприйнятливість як для величини поля, що збільшується, так і для величини поля, що зменшується збігається, тобто в повному циклі перемагнічування зберігається магнітний стан в околі H = 0, де магнітні частинки, в наслідок їх безкорцетивносі і відсутності реманентної намагніченості є не намагніченими, а магнітоіндуковані зміни взаємного розташування частинок та їх дипольдипольної взаємодії малі.

Гістерезис, аналогічний тому, що на Рис. 4.4, спостерігався і раніше (Наприклад, в [57,59] та [60]). Біллер та інші [189] теоретично досліджували магнітостатичну взаємодію двох магніто - м'яких частинок, вбудованих в еластомерну матрицю, і показали, що можуть утворюватися або розриватися парні скупчення багатодоменних ФМ частинок, через що може виникати гістерезис. Залежність диференціальної сприйнятливості, що наведена в роботі [57], подібна до показаної на Рис. 4.5. Структуризація наповнювача МАЕ у зовнішньому магнітному полі призводить до посилення диференціальної магнітної сприйнятливості, яка у малих магнітних полях ( $H_{int}$ <400 E) перевищує зменшення диференціальної магнітної сприйнятливості внаслідок магнітного насичення [57]. Польові залежності відносної диференціальної проникності для залізних суспензій, що наведені в роботі [58] мають локальний максимум лише для магнітного поля, величина якого збільшується. У роботі [58] відсутність локального максимуму для магнітного поля, величина якого зменшується, пояснено незворотністю структуризації під час першого введення магнітного поля. Однак, площа під кривими польових залежностей відносної проникності не зберігалася (див. Рис. 4 та 5 у роботі [58]).

З порівняння даних, що на Рис. 4.2 з даними на Рис. 4.4 й 4.5 видно, що магнітні та пружні властивості МАЕ пов'язані, але залишається не зовсім зрозумілим, як пружність матриці й, головне, як здатність частинок змінювати своє положення в магнітному полі *H* впливають на магнітні властивості МАЕ. Для підтвердження вище сказаного, необхідно мати пряме експериментальне підтвердження впливу зміни положення частинок наповнювача МАЕ на його магнітні властивості. Як показано нижче, такий експеримент і очікуване порівняння намагніченості одного і того ж зразка з рухомими або «нерухомими» частинками можна проводити зі зниженням температури зразка МАЕ.

#### 4.4 Низькотемпературні вимірювання намагніченості МАЕ

Для дослідження внутрішньої намагніченості частинок без впливу пружної деформації матриці, були виміряні криві намагніченості зразка 2 за низьких температур. Найнижча температура в експерименті – 150 К. За цієї температури модулі пружності однорідного (незаповненого) еластомеру, можуть зрости майже на три порядки у порівняні з кімнатною температурою [67]. Тому можна очікувати, що за низьких температур, магнітні взаємодії між частинками

наповнювача більше не можуть викликати помітних деформацій матриці і частинки не можуть взаємно переміщуватися помітним чином. Унаслідок цього частинки будуть практично нерухомими в магнітному полі. З підвищенням температури попередньо охолодженого зразка, можна очікувати температурного впливу на еластичне пом'якшення матриці, що має бути помітно на ході кривої перемагнічування.

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 температурах, під час нагрівання зразка до 310 К. На Рис. 4.6 показані польові залежності намагніченості від зовнішнього і внутрішнього магнітного поля за T = 190 К. За цієї температури на кривих перемагнічування відсутній гістерезис, у тому числі «защемлений». Практично однакові безгістерезисні залежності спостерігалися і за дещо нижчої температури, T = 150 К, і також за вищої температури, T = 210 К.



Рис. 4.6 Польові залежності намагніченості за T = 190 К. Крива m(H) виміряна як залежність від зовнішнього магнітного поля H, а крива  $m(H_{int})$  – порахована як функція від розрахованого у континуальному наближені внутрішнього магнітного поля. Пунктирна лінія – функція апроксимації.

На Рис. 4.6 залежність *m*(*H*<sub>int</sub>) апроксимована наступним поліноміальним виразом:

$$m(H_{\rm int}) = \chi H_{\rm int} + R \cdot \text{sign}(H_{\rm int}) H_{\rm int}^2 + a H_{\rm int}^3$$
(4.2)

де  $\chi$  – сприйнятливість композиту з фіксованими включеннями за  $H_{int} \rightarrow 0$ , параметри R та a описують нелінійні внески, залежні від  $H_{int}$ , а знак позначає функцію signum. Подібний вираз можна отримати завдяки розкладу виразу закону Фрьоліха –Кеннеллі [240,241] лише до 3-го порядку відносно  $H_{int}$ . Крива апроксимації наведена для експериментальних даних, отриманих за T=190 K i для інтервалу поля  $|H_{int}| \leq 8$  кЕ. Параметри апроксимації:  $\chi =0,61 \cdot \text{емо} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{E}^{-1}$ ,  $R = -8,22 \cdot 10^{-6}$  емо  $\cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{E}^{-2}$ ,  $a = 0,366 \cdot 10^{-9}$  емо  $\cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{E}^{-3}$ . Апроксимаційна крива (рівняння (4.2)) практично збігається з розрахованою на основі експерименту залежністю  $m(H_{int})$ , за винятком невеликої різниці в області насичення. Множник R в (4.2) при внеску другого порядку відносно намагніченості формально можна назвати постійною Релея [241]. Проте, виявилося що знак R,  $\epsilon$  від'ємним, що у рівнянні (4.2) відповідає закону Фрьоліха – Кеннеллі [241]. Наявність кубічного внеску легко перевірити з другої похідної намагніченості по полю.

З апроксимації кривої  $m(H_{int})$  рівняням (4.2) випливає, що в константи Релея від'ємний знак, це означає, що частинки заліза в досліджуваному МАЕ є магніто-м'якими, і ці частинки перемагнічуються безгістерезисно. Вперше інтерпретацію константи Релея дав Неель, який розглядав зміни намагніченості, спричинені переміщенням домену через певні перешкоди [242]. У нього дія перешкод описувалася певною «характерною функцією», в якій енергія системи задана, як функція положення доменної стінки [242]. Загалом закон гістерезису Релея (включно 3 початковою частиною намагніченості) повинен теорією макроскопічною гістерезису доповнюватися 3 колективних властивостей магнітних моментів, що взаємодіють між собою. Також є альтернативні тлумачення закону Релея, [242,243], зокрема у цих роботах припущення, що існують деякі потенціальні бар'єри (певні робиться

перешкоди, тертя тощо), які необхідно подолати силою, що тягне доменну стінку, тобто магнітним полем. Але в цьому разі константа Релея не змінює знак на негативний, тоді як у нашому випадку за низьких температур константа Релея стає негативною. Це означає, що в кожній частинці під час перемагнічування, не існує потенціальних бар'єрів для руху доменних стінок від початкового багатодоменного стану.



Рис 4.7 Польові залежності диференціальної магнітної сприйнятливості за T = 170 К (крива 1) й T = 310 К (крива 2). Крива 3 — початкова крива намагнічування за T = 310 К.

На Рис. 4.7 показано польові залежності магнітної сприйнятливості зразка МАЕ (dm(H)/dH) за T = 170 К (крива 1) та T = 310 К (крива 2). Отже, звідси випливає, що можливість матриці деформуватися або ні, під дією взаємних зміщень частинок наповнювача МАЕ в магнітному полі, впливає на появу максимумів на польовій залежності сприйнятливості.

На Рис. 4.7 кривою 3 позначено магнітну сприйнятливість за T = 310 К, отриману з початкової кривої намагнічування, яку вимірювали шляхом збільшення величини магнітного поля H від 0 до 10 кЕ, перед вимірюванням основної кривої перемагнічування. Видно, що магнітна сприйнятливість початкової кривої намагніченості МАЕ в полі H = 0 і за температури T = 310 К рівна магнітній сприйнятливості МАЕ в такому ж полі (H = 0) але за

температури T = 170 К, коли пружні модулі матриці збільшуються, і частинки не можуть змінити взаємну конфігурацію під час перемагнічування. За температури T = 310 К магнітна сприйнятливість у полі  $H \rightarrow 0$ , тобто для поля величина якого зменшується (коли записана петля гістерезису), є трохи більша ніж магнітна сприйнятливість зразка за низьких температур ( $\leq 170$  K). За високих температур (> 220 K) та у високих магнітних полях (> 1000 E) початкова крива намагніченості йде як висхідна гілка петлі гістерезису. Слід звернути увагу, на те, що диференціальна магнітна сприйнятливість у полі  $H \rightarrow$ 0 різна для початкової кривої намагнічування та петлі гістерезису. Такий же ефект спостерігається і для пружного модуля зсуву та діелектричної константи [64,165]. Загалом, причиною такого ефекту є те, що основна зміна конфігурації частинок наповнювача МАЕ, відбувається під час початкового намагнічування.



Рис. 4.8 Польові залежності нормовані на намагніченість насичення  $m(H)/m_s$  за температур: T = 210 K, 230 K й 310 K.

На Рис. 4.8 показано польові залежності намагніченості, нормовані на намагніченість насичення  $m_s$  за температури 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 за T = 310 K. Отже, температурна

зміна ходу залежності m(H) — вказує на те, що за температури нижче 220 — 225 К матриця МАЕ "затверділа". Це значення температури переходу добре узгоджується з даними [67] (хімічний склад матриці МАЕ аналогічний такому, як у роботі [67]), отриманому для незаповнених ПДМС, де було встановлено зниження модуля пружності під час нагрівання між 203 — 233 К. Це пов'язано з "розм'якшенням" ПДМС. Склування МАЕ супроводжується різким збільшенням модуля пружності матриці МАЕ, що впливає на рухливість частинок наповнювача МАЕ і, що в свою чергу впливає на процес перемагнічування МАЕ.

Поява максимуму на польовій залежності диференціальної магнітної сприйнятливості означає, що на намагніченість частинок впливає еластичність матриці. За низьких температур, константа Релея для матеріалу наповнювача МАЕ, є від'ємною. За кімнатної температури диференціальна магнітна сприйнятливість зростає в малих полях, що добре узгоджується із законом Релея (див. Рис. 4.6). Підвищення температури навряд чи створить додаткові перешкоди для руху доменних стінок. Ми вважаємо, що прискорене збільшення намагніченості компенсація від'ємного Релея та значення константи затверділого МАЕ відбувається внаслідок дипольної взаємодії намагнічених частинок, і ця взаємодія перевищує сили пружності. Еластичність матриці являє собою перешкоду, яку доводиться долати міжчастинковими силами, що призводить до перебудови наповнювача.

#### 4.5 Температура блокування МАЕ

Як було показано вище, під час затвердіння еластомерної матриці, частинки наповнювача втрачають можливість переміщуватися всередині матриці. Тоді можна говорити, що під час цього, взаємні переміщення частинок, які б понижували магнітну енергію їх ансамбля під час намагнічування частинок, стають заблокованими пружною жорсткістю затверділої матриці. Тобто говорити, що для такого «блокування» переміщення частинок, повинна бути температура блокування. Тут не слід плутати температуру блокування МНЧ її
анізотропією, за якої блокується магнітний момент в частинці [100], з блокуванням переміщень частинок проти дії пружних сил для МАЕ, – блокується можливість переміщення частинок всередині матриці.



Рис. 4.9. а) – польові залежності m(H) намагніченості МАЕ за T = 295 К (дві верхні криві) та за T = 190 К для зразка, попередньо охолодженого за відсутності магнітного поля; b) – польові залежності диференціальної сприйнятливості dm(H)/dH за температур T = 295 К й T = 190 К. Стрілки вказують напрямок зміни поля.

На Рис. 4.9 (а) показано половина петлі перемагнічування (H = 0 - 9 kE) за температур T = 295 К й T = 190 К. Зразок для вимірювання за низької температури, у цьому разі охолоджували за відсутності магнітного поля. Криві намагніченості за температури T = 295 К мають специфічну «защемлену» петлю гістерезису, що спостерігається в проміжних полях, про яку вже згадувалося вище. Тут, ще слід нагадати наступне, що форма петлі перемагнічування не змінюється після ряду повторних циклів намагнічування. Максимальна ширина гістерезису не перевищує 0,5 кЕ. Геометрія зразка та вісь Z показані на Рис. 4.1. Криві m(H) вимірювали для випадку, коли зовнішнє магнітне поле спрямоване паралельно осі Z.

Як видно з Рис. 4.9 (а) за низької температури, коли частинки нерухомі, то в намагніченості не спостерігається гістерезису. Гістерезис виникає під час намагнічування за високих температур і це є додатковим свідченням, що він

пов'язаний зі зміщенням частинок у еластично м'якій матриці. Криві схожі на ті, що на Рис. 4.3. Криві перемагнічування за *T* = 190 К можна характеризувати меншим нахилом порівняно з кривими за кімнатної температури.

З кривих dm(H)/dH за T = 295 К видно, що перемагнічування зразка має гістерезис майже протягом усього інтервалу значень зовнішнього магнітного поля (Рис. 4.9 (b)), крім вузької низько польової ділянки полів насичення намагнічування. Коли поле збільшується, за T = 295 К, залежність dm(H)/dH має максимум, а його амплітуда менша ніж під час зменшення величини поля. Збільшення максимуму під час зменшення абсолютної величини поля, пов'язане з гістерезисом у великих полях і, очевидно, є наслідком цього гістерезису.

Однак слід зазначити, що в точці H = 0 магнітна сприйнятливість як під час зменшення, так і під час збільшення поля, однакова, тобто для повного циклу перемагнічування стан у полі H = 0 не змінюється. Максимальна польова залежність магнітної сприйнятливості спостерігалась також у роботі [244] для початкової кривої намагніченості. Однак у МАЕ, наповненому магніто – твердими магнітними частинками, поява максимуму магнітної сприйнятливості, найімовірніше, викликано защемленням доменних стінок під час намагнічування частинок, а не дією матриці, як у нашому випадку.

### **4.5.1** $m_{\rm ZFC}(T)$ та $m_{\rm FC}(T)$ вимірювання

Вимірювання питомої намагніченості під час нагрівання зразка після охолодження в нульовому полі ( $m_{ZFC}(T)$ ) та під час його охолодження в фіксованому полі ( $m_{FC}(T)$ ) проводилися в орієнтації, де зовнішнє магнітне поле спрямоване перпендикулярно до осі Z (Рис. 4.1). На Рис. 4.10 показано температурні залежності для намагніченості m(T), отримані у вимірюваннях  $m_{FC}(T)$  та  $m_{ZFC}(T)$  у полі H = 1,5 кЕ. Таку величину поля, під час охолодження в режимі вимірів  $m_{FC}(T)$ , вибирали, оскільки воно більше за поле в якому спостерігається максимум диференціальної магнітної сприйнятливості (Рис. 4.9 (b)). Тоді, за високої температури, для МАЕ, намагніченого в цьому полі, еластичні бар'єри будуть частково подолані. У вимірюваннях  $m_{FC}(T)$  під час охолодження, коли матриця стає жорсткою і зміщення частинок блокуються, суттєвих змін у їхніх положеннях не повинно відбуватися, тому значення намагніченості залишається практично постійним.

На температурних залежностях m(T), що вимірюються за протоколом  $m_{\rm ZFC}(T)$ , існує вузький діапазон температур (220 – 230 К) з великим ростом величини намагніченості. Частинки в МАЕ, які охолоджувались (T = 150 К) за відсутності магнітного поля, мають таке ж положення, як і в не намагніченому МАЕ за температури T = 300 К. Ці положення за низької температури блокуються матрицею. З кривої  $m_{\rm ZFC}(T)$  видно, що розблокування переміщення частинок починається приблизно в 220 К.



Рис. 4.10 Температурні залежності намагніченості m(T) в полі H = 1,5 кЕ для  $m_{FC}(T)$  та  $m_{ZFC}(T)$  протоколів вимірювання. Стрілки вказують напрямок зміни температури.

У діапазоні 220–230 К матриця стає м'якою і відбувається збільшення намагніченості. За температури понад 230 К частинки МАЕ стають такими ж рухливими, як і за кімнатної температури.

Отже, з Рис. 4.10 можна зробити висновок, що температура затвердіння [67], а в такому випадку і температура блокування МАЕ становить 220 – 230 К. За цих температур відбувається розм'якшення еластомерної матриці при нагрівання або затвердіння під час охолодження [67,245,246]. Більш детально це буде розглянуто в Розділі 5.

В області температур коли відбувається затвердіння матриці МАЕ, форма кривих перемагнічування змінюється. На Рис. 4.11 показані польові залежності намагніченості m(H) за температур T = 210 К й T = 230 К. Температура T = 210 К нижча за температуру затвердіння, тому положення частинок блокується жорсткою матрицею. За цієї температури частинки не мають здатності зміщуватися під магнітними силами одна проти інших, і під час перемагнічування гістерезис відсутній.

Температура T = 230 К вища, ніж температура склування, і тому переміщення частинок є розблокованими. На петлях перемагнічування є гістерезис через рухливість "незаблокованих" частинок у магнітному полі. Значення гістерезису за температури T = 230 К таке ж, як і за T = 295 К (Рис. 4.8).



Рис. 4.11. Польові залежності намагніченості m(H) за T = 210 К й 230 К.

Отже, зміни кривих m(T) і m(H) на Рис. 4.10 та 4.11 показують, що зниження температури в інтервалі 220 – 230 К викликає затвердіння еластомеру матриці. Це затвердіння супроводжується різкою зміною модуля пружності еластомеру, що призводить до блокування переміщення частинок за низьких температур і зникнення гістерезису за цих температур.

#### 4.6 Основні результати розділу 4

1. За низьких температур, коли жорсткість матриці значно збільшується, а частинки феромагнітного наповнювача, які не намагнічені за відсутності магнітного поля, не можуть рухатися одна відносно одної, перемагнічування МАЕ відбувається без гістерезису. Константа Релея від'ємна, у випадку безгістерезисного перемагнічування МАЕ, що відповідає умовам безбар'єрного руху доменних стінок частинок і "м'якого" перемагнічування.

2. Під час підвищення температури еластомерна матриця досліджуваного зразка розм'якшується в інтервалі температур між 220 і 230 К. Частинки розблокуються для відносних переміщень під впливом магнітних сил. Це розблокування супроводжується появою «защемленого» магнітного гістерезису в ненульових полях і форма цих петель істотно не змінюється до кімнатної температури.

3. Дипольна взаємодія частинок, намагнічених зовнішнім полем, призводить до змін їх взаємної конфігурації за високих температур (> 225 К), що супроводжуються пружними деформаціями розм'якшеної матриці. Як результат, змінюється якісна поведінка. На залежності диференціальної магнітної сприйнятливості, спостерігається гістерезис практично у всій області перемагнічування. Максимум магнітної сприйнятливості найбільш яскраво виражений коли величина поля зменшується. Це можна пояснити тим, що за рахунок пружних сил матриці, розміщення частинок повертається до початкового стану, оскільки взаємодія між частинками зменшується.

### **РОЗДІЛ 5.**

# МАГНІТНА АНІЗОТРОПІЯ МАЕ, ВКЛЮЧЕНИХ В ПРУЖНУ ПОЛІМЕРНУ МАТРИЦЮ

У цьому розділі показано, що матеріал МАЕ, який є ізотропним за відсутності зовнішнього магнітного поля, у досить великих магнітних полях набуває магнітну анізотропію, константа якої перевищує пружну константу матриці (у цих величин однакові розмірності одиниці вимірювання). Цей композитний матеріал містить магніто-м'які, випадково розташовані у його об'ємі частинки. У виміри, котрі ми проводили і котрі будуть описуватися розміри зразка були фіксовані вміщенням його в нульовому полі у сеціальну кювету, котру він заповнював повністю без залишкового простору, тобто зразок не мав можливості змінювати свій об'єм у магнітному полі. Як відомо, магнітострикція багатодоменних феромагнітих частинок у МАЕ вкрай невелика [247] і може бути знехтувана у порівнянні з магнітострицією МАЕ за рахунок взаємних зміщеннь цих частинок під час їхнього намагнічування. Остання не мусить мати об'ємної складової. Як наслідок, фіксація об'єму зразка описаною кюветою буде забороняти всі складові анізотропної магнітострикції. Але, як ми вже відмічали, магнітострикція зразка має дві складові, зміну зовнішніх розмірів зразка, котрі зазвичай, можуть бути розглянуті у континуальному наближенні і зміна взаємного дискретного розташування частинок (магнітних іонів) у середині певної умовної сфери, замежами котрої магнітне середовище можна вже розглядати як неперевне. Наприклад, у монографії Ч. Кіттеля [104] таку сферу називають «сферою Лоренця». Фіксація об'єму зразка «заборонить» зовнішню магнітострикцію зразка, але не заборонить взаємні зміщення частинок у середині тої сфери ближчого оточення конкретної частинки, у якій магнітна структура зразка має розглядатися як дискретна. Отже, загальної магнітострикції не буде, але вбудовані частинки можуть переміщатися всередині зразка проти сил пружності матриці, зменшуючи тими зміщеннями магнітну енергію зразка. Ці

взаємні зміщення індукуються прикладеним магнітним полем, котре намагнічує наші магніто-м'які частинки і є, врешті-решт частиною поля розмагнічуваня, створеного намагнічуванням гранул, лише спотвореного у ближньому оточенні окремої частинки взаємними зміщеннями гранул. Тобто, цей внесок може сприйматися як певна додаткова анізотропія залежності магнітної енергії від напрямку магнітного моменту частинки в умовах взаємних зміщень гранул, створених магнітним полем заданої орієнтації. Слід очікувати, що величина цієї індукованої магнітної анізотропії залежатиме від намагніченості гранул, а отже і зразка. Поява такої магнітної анізотропії пов'язана з перебудовою взаємного розміщення частинок наповнювача, тобто зі зміною положень та/або орієнтації частинок (у випадку, якщо вони не сферичні) у зразку під дією магнітодипольних сил внаслідок взаємодії між ними.

Якщо частинки наповнювача всередині МАЕ можуть змінювати своє положення та / або орієнтацію в магнітних полях, необхідно зафіксувати їх у положеннях, відповідних намагніченому стану для вимірювання магнітної анізотропії. З [67] відомо, що під час зниження температури нижче характерної температури, еластичні модулі матриці ПДМС можуть збільшуватися на кілька порядків. Про цю властивість матриці згадано в розділі 4 [163], де було доведено, що частинки зміщуються під час намагнічування МАЕ за кімнатної температури. Цю властивість матриці також було використано для дослідження властивостей намагніченого стану МАЕ, а саме виникнення анізотропії в намагніченому МАЕ. Отже ми використовуємо «затвердіння» матриці для фіксації (блокування) позицій частинок наповнювача в намагніченому стані. У цьому разі структура позицій частинок після заморожування буде такою ж, як була в намагніченому зразку МАЕ за кімнатної температури, і, так ми виявимо, що заморожування дозволяє досліджувати властивості МАЕ, намагнічених за кімнатної температури. Отже, заморожування зразка слід розглядати як нову експериментальну методику вивчення намагніченого стану матеріалів МАЕ.

Очевидно, що полімерна матриця відіграє вирішальну роль у визначенні ефективних властивостей матеріалу МАЕ. Частинки наповнювача, зв'язані з

матрицею еластомеру, але під час намагнічування, можуть змінювати свої просторові положення, а м'яка матриця слідує за ними. У ній виникають напруження, спочатку пружні, а за дуже великих зміщень можуть переходити вже й у пластичні. Якщо зовнішні розміри зразка зафіксовані, то матриця деформується лише у внутрішній частині зразка так, що усереднена густина наповнювача залишається незмінною, а ближнє оточення кожної з частинок спотворюється в межах балансу сил притягання і/або відштовхування намагнічених частинок і напружень, що виникатимуть у матриці. Перебудова, тобто зміна положень частинок магнітного наповнювача забезпечується м'якістю матриці. Додаткова енергія потрібна для деформації полімерної матриці під час намагнічування матеріалу МАЕ компенсується виграшем у енергії диполь-дипольної взаємодії частинок, що перебудували своє взаємне розташування. Сумарна енергія намагніченого МАЄ знижується.

У цьому розділі показано, що ця анізотропія, викликана магнітним полем, є одновісною, і легка вісь намагніченості спрямована вздовж магнітного поля. Продемонстровано, що процес утворення магнітної анізотропії є нелінійним в тому сенсі, що константа анізотропії нелінійно залежить від величини зовнішнього поля. Слід зауважити, що ця магнітна 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, способом зафіксувати вказані зміщення. Поле магнітної анізотропії – це додаткове поле, яке виникає в намагніченому МАЕ. Формування цього додаткового ефективного поля є наслідком нелінійного самоузгодженого процесу, пов'язаного з перебудовою взаємного розташування частинок наповнювача.

#### 5.1 Експеримент

Для дослідження використовували зразок, що містить частинки ПКЗ із значенням d50(середній діаметр) 3,9–5,0 мкм, вбудованих у матрицю

еластомерів на основі ПДМС. Масова частка частинок заліза у зразку становить приблизно 70 % (масових відсотків). А відповідне відносне заповнення частинками зразка по об'єму становить приблизно 22%. Це той самий композиційний матеріал, що описаний у розділі 4. Під час виготовлення зразка магнітне поле не застосовувалося. У таблиці 1 узагальнено хімічний склад зразка МАЕ.

З [248,249] відомо, що форма частинок наповнювача близька до сферичної, хоча, наскільки нам відомо, статистичний аналіз відхилень від форми кулі не проводився. Розподіл розміру частинок у порошку заліза було досліджено в роботі [250]. Модуль зсуву  $G_0$  зразка МАЕ за відсутності магнітного поля становить близько 40 кПа. Зразок поміщали у жорстку кювету за кімнатної температурі за відсутності магнітного поля і повністю заповнювали її. Кювета – це циліндр висотою 2 мм і діаметром 2,5 мм, яка закритий з обох сторін. У такому разі, зразок у кюветі змушений зберігати свою форму та розмір у магнітному полі. Очевидно, що в цих умовах у зразку має виникнути внутрішня напруга через обструкцію внаслідок його анізотропної магнітострикції, стінками кювети. Загалом описаний зразок повинен був би ще мати певну магнітну анізотропію, пов'язану з його тензором розмагнічування через постійну дещо несферичну форму зразка. Але вона невелика і нею можна нехтувати, про що вже писалося у розділі 4 цієї дисертації.

На Рис 5.1 показана фотомікрографія замороженої поверхні зразка МАЕ. У відбитому світлі видно металеві частинки, як світні плями (невеликі кола). Ці плями близько одна до одної, оскільки в порошку є значна частка дрібних частинок [250]. Як і очікувалося, частинки розподіляються випадковим чином і ніяких ознак впорядкування частинок (ланцюгоподібних структур тощо) у зразку МАЕ не спостерігається. Тоді, можна зробити висновок, що розподіл частинок можна вважати ізотропним.



Рис. 5.1. Фотомікрографія замороженого зразка МАЕ. Фото поверхні отримано після охолодження зразка в рідкому азоті.

Під час намагнічування зразка намагнічені частинки наповнювача зміщуються та обертаються під впливом магнітних взаємодій між частинками та із зовнішнім полем. Сили пружності в деформованій матриці діють проти таких зміщень [57,127–130]. Нижче буде показано, що ті зміни положення частинок та їх обертання всередині зразка (в межах точності вимірювань) не впливають на ефективний коефіцієнт розмагнічування зразка в умовах жорсткого обмеження форми зразка. Експериментально визначений ефективний фактор розмагнічування не залежить від зовнішнього магнітного поля.

Обмеження зовнішньої форми зразка жорсткою кюветою додатково мотивувалося також тим, що вібраційний магнетометр (LDJ-9500, LDJ Electronics, Troy, MI 48099, США) який використовувався для магнітостатичних вимірювань, створює за рахунок вібрації зразка робоче прискорення  $25g_n$ , де  $g_n$ – прискорення вільного падіння. Таке прискорення може спричинити динамічні деформації форми еластичного зразка, що спотворить результати вимірювань. Жорсткий контейнер запобігав цьому. Магнітометр вимірює компоненту намагніченості зразка вздовж напрямку магнітного поля, створеного електромагнітом пристрою.

Ha Рис. 5.2 геометрію зразка. показано Основна властивість магнітостатичних вимірювань цього зразка в діапазоні магнітного поля між -10 та +10 кЕ полягає в тому, що залежності m(H) – були повністю відтворені після повторного запису за кімнатної температури. т – питома намагніченість композиційного матеріалу, а *H* – напруженість зовнішнього магнітного поля. Були лише незначні відмінності відтворених кривих від початкової кривої намагніченості розмагніченого зразка. Це однозначно вказує на те, що всі переміщення (або можливі обертання) частинок, які могли статися під час перемагнічування зразка, були оборотними. Тобто, еластичність матриці відновлює початкове розташування частинок за відсутності магнітного поля і це означає, як не дивно, є пружні.

Зразок заморожують у зовнішньому магнітному полі  $H_{cool}$ . Слід звернути увагу, що поточне поле під час вимірів, H і поле у котрому заморожують,  $H_{cool}$ це різні поля. Потім поле вимикається, і після криві намагніченості вимірюються у зовнішньому магнітному полі H за температури, до котрої зразок охолоджено.



Рис. 5.2. Експериментальна геометрія та система координат. Криві намагніченості вимірювали у зовнішньому магнітному полі **H**. Зразок намагнічували за кімнатної температури та охолоджували до 150 К у магнітному полі  $H_{cool} \perp OZ$ .  $\varphi$  – кут між H і  $H_{cool}$  (a)  $H \parallel OZ$ . (b)  $H \perp OZ$ .

### 5.1.1 Намагніченість за кімнатної температури

Метою цього підрозділу є перевірка інваріантності фактора розмагнічування у зразку МАЕ з мобільними включеннями та отримання ефективних магнітних властивостей (нескінченного) композиційного середовища за кімнатної температури.

На Рис. 5.3 показані криві намагніченості. Крива 1 вимірювалася для напрямку магнітного поля перпендикулярно до осі циліндра (*H*⊥OZ). Крива 2 – коли магнітне поле спрямоване уздовж осі ОZ циліндра (*H* || OZ). Залежності намагніченості для всіх напрямків зовнішнього поля в площині зразка були однаковими (тобто, як крива 1). Різницю між кривими 1 та 2 можна пояснити дією розмагнічуючого магнітного поля, яке пов'язане з формою зразка. Криві 3 на Рис. 5.3 відповідають перерахунку кривих 1 і 2 по відношенню до внутрішнього магнітного поля  $\mathbf{H}_{int} = \mathbf{H} + \mathbf{H}_{d}$ , де  $\mathbf{H}_{d}$  – вектор поля розмагнічування, що залежить від компонентів тензора розмагнічування (фактор форми) зразка і його середньої намагніченості [70]. Залежності  $m(H_{int})$ повинні бути однаковими для магнітного поля, спрямованого вздовж осі циліндра зразка та перпендикулярно до осі. Отримання рівності для перерахунку кривих 1 і 2 в єдину криву 3 (*m*(*H*<sub>int</sub>) – властивість композиційного матеріалу) на Рис. 5.3, ми експериментально знайшли значення компонентів тензора розмагнічування для дослідженого зразка: компонента N<sub>II</sub> по осі OZ дорівнює 5,60, а компонента  $N_{\perp}$ , перпендикулярно осі ОZ, рівна 3,48. Рівність  $N_{\parallel} + 2N_{\perp} = 4\pi$  виконується. Слід зауважити, що дві криві 3, що походять від кривих 1 і 2, не відрізняються в межах похибок у масштабі на Рис. 5.3.

На Рис. 5.3 видно «защемлений» гістерезис (Криві 1, 2) [185,186]. Значний гістерезис виникає за відносно високих полів (> 1 кЕ), і відсутній в околицях нульового поля (де намагніченість частинок рівна нулю), та для досить великих полів (> 5 Е), (де намагніченість в насичені). Однак відомо, що частинки карбонільного заліза не мають значного гістерезису за кімнатної температури. (Рис. 8 у [251]).



Рис. 5.3. Криві намагнічування зразка МАЕ. Крива 1 виміряна в магнітному полі, спрямованому перпендикулярно до ОΖ:  $H\perp OZ$ , а крива 2 виміряна в магнітному полі, спрямованому вздовж осі циліндра: H||OZ. Цифрою 3 позначено накладені криві з 1 та 2, перераховані на залежність намагніченості *m* від внутрішнього магнітного поля  $H_{int}$ , як описано в тексті. На вставці показано польову залежність  $dm/dH_{int}$  від  $H_{int}$ . Суцільна крива показує хід диференціальної магнітної сприйнятливості ( $dm/dH_{int}$ ) для збільшення величини магнітного поля. Пунктирною лінією показано диференціальну магнітну сприйнятливість для зменшення величини магнітного поля. Стрілками позначено напрямок зміни поля.

На Рис. 5.3 показана можливість повторного перерахунку кривих 1 і 2 гістерезису на криву 3, на якій також є гістерезис, використовуючи компоненти тензора фактора розмагнічування, які не залежать від величини зовнішнього магнітного поля. На вставці Рис. 5.3 показано польову залежність для диференціальної магнітної сприйнятливості  $dm/dH_{int}$  для МАЕ. На залежності диференціальної магнітної сприйнятливості є максимуми. Ці максимуми можна пояснити пружним опором матриці переміщенню частинок під дією магнітних сил, як це було пояснено у розділі 4 та в роботі [163]. Отже, можна зробити висновок, що зразок можна розглядати як середовище з ефективною (однорідною) намагніченістю, за умови, що розміри та форма зразка не

змінюються, і форму зразка можна охарактеризувати тензором розмагнічування, який не залежить від прикладеного магнітного поля.

#### 5.1.2 Диференціальна скануюча калориметрія і термогравіметрія

Для перевірки того, що полімерна матриця відіграє важливу роль у фазовому переході, було проведено дослідження калориметрії та термогравіметрії. Ці вимірювання проводилися у Реґенсбурзі, Німеччина, після узгодження плану вимірювань з участю дисертанта співавторами роботи [54].

Ваги зразків та результати експериментів узагальнені в таблиці 5.1. Дані про матеріал для таблиці 5.1 представлені на Рис. 5.4 (а). Зразки з масовою часткою заліза 80 % в полімерній матриці, досліджували з метою встановлення співвідношення масової частки полімеру в композитному матеріалі.

Таблиця 5.1 Диференційна скануючи калориметрія(ДСК) для зразків МАЕ, що містять різну кількість заліза.

Склад	Вага	Температура		Ендотермічний		Питома теплоємність		
зразків	(мг)	склування		процес (плавлення)		(Дж г <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup> )		
			1		ſ		1	1
		Midpoint	$\Delta c_p$	Пік	Ентальпія	−125 °C	−20 °C	0 °C
		(°C)	(Дж	(°C)	(Дж г <sup>-1</sup> )			
			$\Gamma^{-1}K^{-1}$ )					
PDMS matrix	21.10	-121.6	0.011	-47.5	32.47	1.080	1.487	1.514
w(Fe) = 0.0	21.17	-121.5	0.006	-44.7	32.87	1.106	1.525	1.551
w(Fe) = 0.7	61.09	-122.1	0.002	-52.1	9.73	0.553	0.749	0.765
(70 wt%)	61.11	-122.0	0.003	-52.7	9.76	0.546	0.743	0.759
w(Fe) = 0.8	78.18	-121.7	0.004	-49.5	6.46	0.478	0.645	0.660
(80 wt%)	78.33	-121.8	0.003	-49.5	6.51	0.486	0.647	0.662
Середнє		$-121.8\pm0.2$		$-49 \pm 3$	(32.53±0.19)			
значення та					$\times$ (1 -w(Fe))			
стандартне								
відхилення								

Температуру переходу (далі температура склування) визначали як середню точку кроку на кривій теплоємності, це близько 153 К (–120 °C). Середні значення для двох вимірювань становлять:151,6 К (–121,6 °C) для матриці ПДМС та 151 К (–122 °C) для двох зразків МАЕ. Температура склування залишалася незмінною коли додавали наповнювач у полімерну матрицю, тобто феромагнітні частинки.

Напівкристалічний силіконовий еластомер (полімерна матриця без наповнювача) плавиться за температури 227 К, при ентальпії (32,5 ± 0,2) Дж / г. Зразки МАЕ плавляться приблизно за температури 223 К, внаслідок чого ентальпія залежить від вмісту заліза з відмінною лінійною кореляцією (див. Табл. 5.1).

Можна зробити висновок, що вищезазначені результати добре узгоджуються з раніше повідомленими даними ДСК матеріалів на основі ПДМС [67,252] та діапазону температур переходу, визначеного нашими магнітними вимірюваннями.



Рис. 5.4. (а) Температурна залежність питомої теплоємності  $c_p$  для матриці ПДМС та зразка МАЕ (масова частка заліза 70%): 1,2 – два проходи; на вставці область переходу затверділого еластомеру між низькотемпературним кристалізованим і аморфним станами; великий пік: ендотермічне плавлення. (b) Термогравіметричний аналіз: чиста матриця та зразок МАЕ без магнітного поля, а також зразок МАЕ в магнітному полі з масовою часткою заліза 80 %.  $T_C$  – температура Кюрі для частинок наповнювача.

За допомогою термогравіметричного аналізу (ТГА) ми визначили теплову поведінку матриці без наповнювача та зразка МАЕ (див. Рис. 5.4 (b)). Розклад всіх матеріалів в атмосфері азоту починається вище 473 К (200 °C) і закінчується приблизно 803 К (530 °C). Точки повороту 573–593 К (300–

320 °C). Температуру Кюрі для матриці з наповнювачем, видно із сигналу диференціальної температури (крива с-DTA), який демонструє ендотермічний процес у діапазоні температур 973–1053 К (700–780 °C). Також було повторено ТГА вимірювання за наявності сильного магнітного поля (над тиглем розміщували постійний магніт). Зразок МАЕ з масовою часткою заліза 80 % демонструє різке збільшення ваги за температури 1053 К (780 °C), оскільки феромагнітні частинки наповнювача переходять в парамагнітний стан. Отже, наповнені залізом зразки МАЕ проявляють очікувані магнітні властивості частинок заліза за високої температури.

## 5.1.3 Залежність намагніченості МАЕ за низьких температур

Магнітопольова поведінка намагніченості також досліджувалася за низьких температур (нижче 220 К). І виявилося, що гістерезис не спостерігається, про що було згадано у Розділі 4 (див. Рис. 5.5). Відсутність гістерезису за низьких температур пояснюється відсутністю гістерезису під час перемагнічування магніто-м'яких частинок наповнювача полімерної матриці [240]. Гістерезис за більш високих температур (вище 230 К) пов'язаний різницею магнітної дипольдипольної взаємодії ближнього оточення у розташуванні частинок, яка виникає із-за нерівноважності взаємних зміщень частинок під впливом магнітних сил (див. [163] і Розділ 4) на шляху їх намагнічування від нульового поля і розмагнічування від великого поля. За низької температури, коли «рідина» у каркасі матриці еластомеру замерзає і матриця стає жорсткою, частинки втрачають здатність рухатися всередині зразка. Якщо в ФМ системі за низької температури немає гістерезису, то його поява за високої температури (Рис. 5.3) на перший погляд є незрозумілою з позицій звичайних властивостей феромагнетиків.

Якщо зразок охолоджувати за відсутності зовнішнього магнітного поля  $(H_{cool} = 0)$ , то намагнічування зразка МАЕ за низьких температур має лише анізотропію, яка пов'язана з дією фактора розмагнічування і його невеликою анізотропією для зразка, використовуваної нами форми. На Рис. 5.5 показані

криві намагніченості для зовнішнього поля  $H \perp OZ$  (крива 1) та  $H \parallel OZ$  (крива 2). Кривою 3 на цьому рисунку показано залежності кривих 1 та 2 перераховані до внутрішнього поля з компонентами фактора розмагнічування, як на Рис. 5.3, які були знайдені за кімнатної температури. Видно, що криві намагніченості, виміряні в різних напрямках зовнішнього поля, стають практично однаковими після усунення впливу анізотропії форми зразка (тобто у внутрішньому площині, перпендикулярній магнітному полі  $H_{\rm int}$ ). У oci циліндра, намагніченість т залежала лише від напруженості магнітного поля Н. Отже, Рис. 5.5 є експериментальним доказом того, що ефективні магнітні властивості композиційного матеріалу, що вивчається, є ізотропними.



Рис. 5.5. Польові залежності питомої намагніченості за T = 150 К, охолоджені за відсутності магнітного поля ( $H_{cool} = 0$ ). Крива 1 отримана для магнітних полів  $H \perp OZ$ , крива 2 для магнітних полів  $H \parallel OZ$ . Криві 3 ( $m(H_{int})$ ) для кривих 1 і 2, перераховані як функція від внутрішнього магнітного поля  $H_{int}$ . На вставці показані криві намагніченості для  $H \perp OZ$  за T = 293 К і T = 150 К.

На вставці до Рис. 5.5 показані польові залежності намагніченості за температури T = 293 К й T = 150 К. Намагнічування за низьких температур має трохи меншу диференціальну сприйнятливість. На цих залежностях добре видно відмінності у намагнічуванні композиційного матеріалу з нерухомими та

рухомими в магнітному полі частинками наповнювача. Як буде показано нижче, природа цих відмінностей пов'язана з магнітною анізотропією МАЕ, викликаною диполь-дипольною взаємодією взаємного ближнього оточення намагнічуваних частинок під час їхнього зміщення відносно одна одної під дією сил взаємного притягання і/або відштовхування і зовнішнім магнітним полем. Така анізотропія, де легка вісь, спрямована вздовж магнітного поля, знижує магнітну енергію системи у магнітному полі, сприяє намагнічуванню МАЕ, та збільшує магнітну сприйнятливість.



Рис. 5.6. Польові залежності намагніченості МАЕ m(H) за температури T = 150К, 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 – в  $H \perp OZ$  за  $H_{cool} = 0$ . На вставці показано хід польової залежності магнітної сприйнятливості dm/dH для  $H \parallel H_{cool}$  (крива 1) і для  $H \perp H_{cool}$  та  $H_{cool} \perp OZ$  (крива 2).

Якщо зразок намагнічувати за кімнатної температури полем  $H_{cool} \neq 0$ , яке  $H_{cool} \perp OZ$ , 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 для намагнічування. На Рис. 5.6 показані криві намагніченості зразка, замороженого до температури 150 К в полі  $H_{cool} = 3$  кЕ, перпендикулярному до

осі ОZ. 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  $H_{cool} = 0$ .

Отже, коли МАЕ намагнічується за кімнатної температури полем  $H_{cool}$ , у зразку виникає магнітна анізотропія, легка вісь якої, спрямована вздовж напрямку поля  $H_{cool}$ . Важливо, що вісь анізотропії не є вектором, як **H**, а лише «директором».

Поява анізотропії у МАЕ, індукованої магнітним полем, також підтверджується польовою залежністю диференціальної магнітної сприйнятливості dm/dH, значення якої для випадку  $H \parallel H_{cool}$  (крива 1 на вставці Рис. 5.6) перевищує на третину її величину за  $H \rightarrow 0$  для  $H \perp H_{cool}$  й  $H \perp OZ$  (крива 2 на вставці Рис. 5.6).

Рис. 5.6 також може розглядатися як вказівка на те, що "лінійні ланцюжки", де намагнічені частинки майже прилипають одна до одної, не утворюються вздовж магнітного поля. Раніше подібний висновок був зроблений у роботі [192] з експериментів з феромагнітним резонансом на матриці ПДМС, наповненої наночастинками Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Зрозуміло, що фактор розмагнічування таких структур у напрямку, перпендикулярному до  $H_{cool}$ , повинен би бути більшим, ніж у нашому зразку, і крива 2, що на Рис. 5.6, буде нижче ніж крива 3 [253–255].

На Рис. 5.7 показано сімейство польових залежностей за температури T = 150 К для намагніченості зразка, охолодженого в полі  $H_{cool} = 5$  кЕ й  $H \perp H_{cool}$ . Це поле вище, ніж поле на Рис. 5.6. Залежності були виміряні в полі  $H \perp OZ$ , але відхиленому від  $H_{cool}$  на різні кути  $\varphi$  (див. Рис. 5.2), позначені на Рис. 5.7. Видно, що магнітна анізотропія, індукована полем  $H_{cool} = 5$  кЕ, більша за анізотропію, спричинену полем  $H_{cool} = 3$  кЕ (див. Рис. 5.6). Ба більше, 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. 5.6. Під час вимірювань кут виставлявся автоматично з певним кроком від запису до запису. І дробна частина наведеного «кута», відноситься до кроку, точність встановлення кута визначається «систематичною помилкою». Помилка початкового виставлення становить 2 -3 градуса.



Рис. 5.7. Польові залежності намагніченості m(H) МАЕ, за температури T = 150 К, охолодженого в полі  $H_{cool} = 5$  кЕ за  $H_{cool} \perp OZ$  для магнітного поля напрямленого під кутом  $\varphi$  до  $H_{cool}$  в площині зразка  $H \perp OZ$ . На вставці показано кутову залежність магнітної сприйнятливості  $\chi_0(\varphi)$ . На вставці чорні точки – експеримент, а суцільна крива – фітування функцією (5.1).

На вставці Рис. 5.7 показано кутову залежність магнітної сприйнятливості  $\chi_0(\varphi) = \chi(\varphi)_{H\to 0} = dm(H,\varphi)/dH|_{H\to 0}$  за температури T = 150 K для зразка, охолодженого в полі  $H_{cool} = 5$  кЕ. Її кутова залежність описується виразом:

$$\chi_0(\varphi) = \chi_0^{(\perp)} + (\chi_0^{(\parallel)} - \chi_0^{(\perp)}) \cos^2 \varphi$$
(5.1)

Де  $\chi_0^{\perp}$  магнітна сприйнятливість для напрямку поля  $H \perp H_{cool}$ , а  $\chi_0^{\parallel}$  – для напрямку  $H \parallel H_{cool}$ .

З кутової залежності (5.1) слідує, що магнітна анізотропія зразка за температури T = 150 К є одновісною другого порядку (тобто пропорційною  $\cos^2 \varphi$ ) [256].

# 5.2 Прояв магнітної анізотропії МАЕ в температурній залежності намагніченості

У звичайних магнітних нанокомпозитах ефект блокування стосується блокування змін напрямів магнітних моментів частинок, їх магнітною анізотропією [232,257,258] за незмінного їх положення. У МАЕ, на основі ПДМС, проявляється ефект блокування рухливості мікрочастинок, як таких, коли температура знижується і матриця стає жорсткою. Тоді, під час такого блокування, під час охолодження зберігається анізотропія взаємодії частинок, залежна від їх взаємного розташування в ансамблі, яка пов'язана із структурою розміщення включень (мікроструктури наповнювача), і яка була утворена в магнітному полі за кімнатної температури, коли частинки мали змогу рухатися, знижуючи тим самим свою магнітну енергію. І навпаки, за умов нагріву зразка МАЕ до температури вище «температури блокування», мікрочастинки в полімерній матриці, розблокуються, тобто вони можуть рухатися в матриці під час намагнічування МАЕ і набувати «енергетично-вигідного» взаємного розташування. Ефект «температури блокування», в МАЕ було показано в Розділі 4 та у роботі [164].

На Рис. 5.8 показано температурні залежності намагніченості зразка МАЕ для протоколів вимірювань  $m_{ZFC}(T)$  (охолодження в нульовому полі плюс вимірювання під час нагрівання в невеликому полі),  $m_{\rm FC}(T)$  (охолодження з вимірюванням намагніченості в невеликому полі) та  $m_{FCW}(T)$  (охолодження у полі плюс вимірювання під час нагрівання у полі). Поєднання вимірювань  $m_{\rm ZFC}(T)$ та  $m_{\rm FC}(T)$ дозволяє довести ефект «температури блокування/розблокування» рухливості частинок. А для ілюстрації магнітної анізотропії були проведені вимірювання  $m_{FCW}(T)$ . Зразок спочатку охолоджували в полі  $H_{cool} = 4$  кЕ в напрямку  $H_{cool} \perp OZ$ , а температурну залежність намагніченості вимірювали під час нагрівання в полі H = 1,5 кЕ ( $H \parallel H_{cool}$ ), яке менше поля охолодження *H*<sub>cool</sub>. Як і очікувалося, різке зниження намагніченості спостерігається під час нагрівання в інтервалі температур між 220 К й 230 К,

що пов'язано з розблокуванням частинок в полімерній матриці. За температури T < 220 К у зразка намагніченість більша, ніж за температури T > 230 К, тому що магнітна анізотропія охолодженого зразка в полі  $H_{cool} = 4$  кЕ більша, ніж анізотропія в полі H = 1,5 кЕ, яку зразок отримує після відновлення рухливості частинок.

На Рис. 5.8. також показано температурна залежність намагніченості отримана з  $m_{\rm FC}(T)$  вимірювань. Намагніченість вимірювали під час охолодження зразка в магнітному полі OZ $\perp H_{\rm cool}$  =1,5 кЕ. На залежності не видно помітних змін під час проходження області температур 220 К – 230 К, тому, що блокування руху частинок не змінює вже сформованого магнітним полем їх положення, і анізотропія залишається незмінною.

Слід зауважити, що криві на Рис. 5.8. не збігаються за кімнатної температури. Це пов'язано з тим, що за кімнатної температури намагнічування у полі H = 1,5 кЕ потрапляє в область гістерезису (пор. Рис. 3). Однак, використання менших полів може призвести до зменшення анізотропії.

Отже, із вище показаних залежностей слідує, що величина наведеної магнітним полем анізотропії залежить від величини прикладеного поля, від намагніченості тих частинок, взаємодія між котрими змінюється під дією взаємних зсувів частинок. А саме зсуви мають гістерезис бо вони індукуються намагніченістю частинок, котрі взаємодіють у пружно-нелінійній системі. Температурний вплив наведеної магнітної анізотропії в МАЕ пов'язаний з блокуванням руху частинок матрицею, що видно на різких змінах намагніченості в  $m_{\text{FCW}}(T)$  та  $m_{\text{ZFC}}(T)$ . А представлена комбінація протоколів  $m_{\text{ZFC}}(T), m_{\text{FC}}(T), m_{\text{FCW}}(T)$  є звичайною для магнітних вимірювань у фізиці твердого тіла. У роботі [259] був використаний інший протокол, характерний для вимірювань у магнітних рідинах, а саме зразок у полі 10 кЕ охолоджували до 200 К. Потім прикладали поле 3 кЕ та вимірювали намагніченість під час нагрівання зразка з кроком 3 Град/хв.



Рис. 5.8. Температурні залежності намагніченості для *m*<sub>ZFC</sub>(*T*), *m*<sub>FC</sub>(*T*), *m*<sub>FCW</sub>(*T*) вимірювань. Напрямок зміни температури показано стрілками. Інтервал температур пружного розм'якшення матриці МАЕ, виділено пунктирними вертикальними лініями.

# 5.2.1 Енергія магнітної анізотропії МАЕ

У ненамагніченому МАЕ з випадковим розподілом положень частинок і орієнтацією їх відхилень від сферичної форми, магнітна випадковою анізотропія відсутня бо вони ненамагнічені. Оскільки, магнітна анізотропія матеріалу – це залежність його магнітних властивостей від напрямку. Але для кожної частинки магнітна анізотропія виникає під час намагнічування МАЕ оскільки конкретна її форма має свої відхилення від сфери, а її оточення іншими частинками не має, а ні сферичної, а ні кубічної симетрії. Ця анізотропія за випадкового розташування частинок є також випадковою, як за величиною, так і за напрямками та анізотропії магнітних властивостей ансамблю частинок не створює. Але за рахунок зміщення і/або поворотів частинок під дією магнітних сил в зразка можуть виникати магнітострикційні зміни розмірів і зміни компонент тензора розмагнічування з-за цього. Цим проявам ми запобігли вмістивши зразок у жорстку кювету, яку він заповнює повністю. Крім цих магнітострикційних проявів в зразку за рахунок всаємних змішень намагнічених частинок можуть не лише виникати, а, навіть.

індукуватися зміни конфігурації взаємного розташування частинок, котрі будуть знижувати сумарну енергію намагнічуваного ансамблю у магнітному полі. Вони вноситимуть орієнтовану у середньому магнітну анізотропію ансамбля з віссю легкого намагнічування вздовж прикладеного намагнічуючого поля. Оскільки частинки наповнювача МАЕ багатодоменні і магнітом'які, їх середня намагніченість виникає лише під час намагнічування. Отже середня по ансамблю величина обговорюваної анізотропії буде залежати від величини прикладеного поля.

Наприклад, на Рис. 5.6 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  $H \perp H_{cool}$ :

$$E_{A}(H_{cool}) = \int_{0}^{m_{max}} (H_{int}(\perp H_{cool})dm - H_{int}(\parallel H_{cool})dm) =$$

$$= \int_{0}^{\infty} (m(H_{int} \parallel H_{cool}) - m(H_{int} \perp H_{cool}))dH_{int} =$$

$$= \int_{0}^{\infty} (m(H_{int} \parallel H_{cool}) - m(H_{int} \perp H_{cool}))dH -$$

$$-N_{\perp} \left(\int_{0}^{m_{max}} (m_{H_{int} \parallel H_{cool}}dm_{H_{int} \parallel H_{cool}}) - \int_{0}^{m_{max}} (m_{H_{int} \perp H_{cool}}dm_{H_{int} \perp H_{cool}})) \right) =$$

$$= \int_{0}^{\infty} (m(H_{int} \parallel H_{cool}) - m(H_{int} \perp H_{cool}))dH$$

$$= \int_{0}^{\infty} (m(H_{int} \parallel H_{cool}) - m(H_{int} \perp H_{cool}))dH$$

де  $m_s$  – намагніченість насичення зразка для поля  $H \rightarrow \infty$ . У рівності (5.2) враховується, що коефіцієнт розмагнічування *N* залишається постійним у площині зразка (тобто *H*, *H*<sub>cool</sub>⊥OZ). Очевидно, що обчислення (5.2) можна виконати для різних значень  $H_{cool}$ . Де  $\Delta E_{A}$  – це різниця між густиною енергії магнітної анізотропії В магніто-насичених станах, намагнічених  $H_{\rm cool}$ i  $H_{\rm cool}$ : перпендикулярно паралельно до  $\Delta E_{\rm A}(H_{\rm cool}) = E_{\rm A}(H_{\rm cool}, \varphi = 90^{\circ}) - E_{\rm A} (H_{\rm cool}, \varphi = 0^{\circ}).$  Відмітимо, що під час розгляду ансамблю МАЕ намагнічуваному за температури малих пружних модулів МАЕ

(за температури вище температури «плавління дисперсної рідини у каркасі гелю», яка по суті є температурою склування зразка) у кожному зовнішньому поточному полі H ця індукована анізотропія буде такою, як може бути обчислена з (5.2) за умови  $H_{cool}$ =H. Зроблене вище твердження не є точним, бо не враховує внесок нелінійності пружних властивостей зразка, які призводять до «гістерезису зміщень» під час введення і виведення магнітного поля, які саме і визначають появу «защемленого гістерезису» кривих перемагнічення. Ці питання виходять за межі задач дисертації.

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

$$H_A^{\max}(H_{\text{cool}}) = 2\Delta E_A(H_{\text{cool}}) / m_s \tag{5.3}$$

Значення H<sub>A</sub> має залежати від величини поля охолодження H<sub>cool</sub>, яке її індукувало. На Рис. 5.9 показано залежність поля анізотропії *H*<sub>A</sub> від *H*<sub>cool</sub>. Слід зауважити, що кожна точка на Рис. 5.9 виводиться з окремого набору кривих намагніченості, виміряних в ортогональних напрямках ( $H \perp H_{cool}$  й  $H \parallel H_{cool}$ ) за заданого значення  $H_{cool}$ . Видно, що  $H_A$  зростає зі збільшенням  $H_{cool}$  і ясно, що є насичення поля охолодження  $H_{cool}$ > 5 кЕ, тобто поле анізотропії  $H_A$  у цій області поля, не суттєво залежить від поля охолодження Н<sub>сооl</sub>. Якщо охолоджувати за відсутності магнітного поля  $H_{cool} = 0$ , то поле анізотропії зникає (в межах точності вимірювання  $H_A(H_{cool} = 0) \approx 0$ ). Величина максимального поля анізотропії  $H_A^{\max} = H_A (H_{cool} \to \infty)$  становить близько 1,6 кЕ, набагато більше, ніж магнітокристалічне анізотропне поле заліза шо  $H_{A}^{\text{Fe}}(H_{A}^{\text{Fe}}=0,5\kappa\text{E})$ . Ба більше, задане значення  $H_{A}^{\text{Fe}}$  являє собою максимально можливу магнітокристалічну анізотропію в МАЕ зі сферичними частинками заліза, у випадку, якщо магнітне поле може орієнтувати легкі осі частинок уздовж поля. Оскільки наш зразок був синтезований за відсутності магнітного поля, то власне поле магнітокристалічної анізотропії МАЕ повинно бути ще значно нижчим і ним можна знехтувати.

На Рис. 5.9 експериментальні точки позначено відкритими кружечками, а суцільною кривою проведено апроксимація виразом  $H_A^{\max}(H_{cool}) = a_1 H_{cool} + a_1 H_{cool}^2 + a_1 H_{cool}^3$  з коефіцієнтами –  $a_1 = 0,35, a_2 = 2,75 \cdot 10^{-2}, a_3 = -6,75 \cdot 10^{-3}.$ 

Дані, що на Рис. 5.7 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  $\varphi$ .



Рис. 5.9. 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.

На вставці Рис. 5.9 показано отриману залежність  $E_A$  за температури T = 150К у полі охолодження  $H_{cool}=5$  кЕ. Експериментальні дані позначено заповненими кружечками, а суцільною лінією результат фітування залежністю  $E_A(\varphi)$ , яку можна записати:

$$E_A(\varphi) = -\frac{1}{2} K_{ef} \cos^2 \varphi$$
(5.4)

де  $K_{\rm ef} = 6,9 \cdot 10^4$  Дж/м<sup>3</sup> – ефективна константа магнітної анізотропії зразка МАЕ, індукована полем охолодження  $H_{\rm cool} = 5$  кЕ. Вирази (5.4) та (5.1),

підтверджують наявність одновісної магнітної анізотропії, індукованої магнітним полем в охолодженому МАЕ. Очевидно, що вираз  $K_{\rm ef}(H_{\rm cool}) = 2\Delta E_{\rm A}(H_{\rm cool})$  повинен бути дійсним.

#### 5.2.2 Результати експерименту та обговорення

Встановлено, що в зразку МАЕ з фіксованими розмірами вплив форми зразка можна описати за допомогою фактора розмагнічування. Зокрема, компоненти цього фактора не залежать від прикладеного магнітного поля та температури. Цей висновок не очевидний, оскільки магнітне поле у матеріалі не є рівномірним, і внутрішня структура може змінюватися із прикладеним магнітним полем. Але під час вимірювань на зразку МАЕ, вміщеному у жорстку кювету, яку зразок заповнює повністю, змінам розмірів зразка можна запобігти, що було зроблене. Форма зразка була обрана не сильно відмінною від сферичної тому отримані результати щодо компонент фактора розмагнічування задовільно пояснюються. Але в області температур, де пружні модулі МАЕ вкрай малі, намагнічування наповнюючих частинок викликає сили притягання і відштовхування між частинками і, як наслідок, певну зміну в магнітному полі взаємного розташування частинок. Це викликає додатковий до дії раозмагнічування диполь-дипольної взаємодії фактора прояв намагнічуваних частинок у вигляді індукованої намагнічуванням магнітної анізотропії. Інваріантність фактора розмагнічування дозволяє виокремити індуковану магнітну анізотропію від поля розмагнічування. Додатковий внесок у взаємодію між частинками від переміщення магнітних частинок (зміни взаємних положень намагнічених частинок) у МАЕ, можна описати як магнітну анізотропію, викликану зовнішнім магнітним полем. Значення цієї анізотропії залежить від величини зовнішнього магнітного поля, прикладеного до зразка, коли матриця ще не є жорсткою. Чим більше магнітне поле охолодження  $H_{cool}$ , магнітної ТИМ більша густина енергії анізотропії. Цe підтверджено вимірюваннями за температури T = 150 К. Для зразка МАЕ, намагніченого за

температури, яка вище температури блокування переміщень частинок, індукується магнітна анізотропія, яка зростає зі збільшенням прикладеного магнітного поля. Стан магнітної насиченості у МАЕ за кімнатної температури можна оцінити з Рис. 5.9 у полі охолодження  $H_{cool} = 6$  кЕ. Максимальне поле анізотропії приблизно рівне 1,6 кЕ, а максимальну ефективну постійну магнітної анізотропії зразка можна оцінити як  $K_{ef}^{max} \approx 6,9 \cdot 10^4$ , Дж/м<sup>3</sup>. Це значення константи магнітної анізотропії майже вдвічі більше, ніж модуль зсуву для цього зразка МАЕ за відсутності зовнішнього магнітного поля, про що говорилося вище у Розділі 4 (де було згадано про низькочастотні магнітореологічні властивості МАЕ).

Ефективну константа анізотропії ансамблю магніто-м'яких включень МАЕ  $\tilde{K_{ef}}^{max}$  у насичуючому магнітному полі ( $H_{cool} \rightarrow \infty$ ), можна записати так:

$$\tilde{K_{ef}^{\max}} = \frac{K_{ef}^{\max}}{\lambda_{v}} \approx 3 \cdot 10^{5} \,\mathrm{Д}\mathrm{ж/m}^{3}$$
(5.5)

де вона визначається як густина енергії на об'єм, зайнятий ΦМ включеннями. Як видно з (5.5), константа магнітної анізотропії наповнювача майже на порядок більша, ніж ефективний модуль пружності композиційного матеріалу ( $G_0 \approx 4 \cdot 10^4$  кПа =  $4 \cdot 10^4$  Дж/м<sup>3</sup> з Розділу 4). Матриця ПДМС м'якша, і її низькочастотний модуль зсуву µ рівний приблизно 7 кПа [64]. Тому співвідношення  $\tilde{K}_{ef}$  /  $\mu$  приблизно рівне 40. Нещодавно було показано, що велике відношення може призвести до великих магнітореологічних ефектів у щільно заповнених МАЕ через перенормування критичного показника або поріг перколяції, що вперше було запропоновано для магнітореологічних рідин [260] та для МАЕ у [261] завдяки механізму з одночастинкової магнітострикції [262,263]. Слід також зауважити, що у звичайних магнітних композиційних матеріалах із нерухомими частинками наповнювача, поріг перколяції не залежить від зовнішнього магнітного поля [264]. Отже, індукована магнітна анізотропія є важливою для пояснення магнітореологічних властивостей МАЕ.

Хоча частинки заліза номінально сферичні, але на мікрофотографіях, вони не є досконалими сферами. Припустимо, що частинки МАЕ мають витягнуту форму у вигляді еліпсоїдів обертання. Під впливом магнітного поля вони будуть обертатися, намагаючись розташувати свої довгі осі вздовж поля. Для частинок заліза з відношенням довжини більшої осі еліпсоїда до довжини його меншої осі, що дорівнює 1,2 [265], величина їх поля анізотропії буде приблизно рівною з тією, яку ми отримали в експерименті (5.5). Невелике відхилення від ідеальної сфери було б достатнім для пояснення ефективної константи анізотропії. У цьому разі потрібно, щоб у сильному полі довгі осі всіх частинок були орієнтовані вздовж поля. Можливість таких обертань обговорюється в Така MAE літературі. анізотропія створює одночастинкову магнітострикцію [263,265], яка пов'язана з обертанням частинок у магнітному полі.

Однак з Рис. 5.6 видно, що крива 3 ( $H_{cool} = 0$ ) йде, як слід очікувати, між кривими 1 ( $H \parallel H_{cool}$ ) та 2 ( $H \perp H_{cool}$ ), де  $H_{cool} \neq 0$ ) але крива 3 помітно зміщена в напрямку кривої 2. Тому інтерпретацію множини кривих 1-3 не можна здійснити в рамках наближення незалежних зерен [85], коли послідовність кривих відповідає випадкам магнітного поля, прикладеного вздовж довгих осей еліпсоїда, випадково орієнтованих еліпсоїдів, та коли магнітне поле спрямоване перпендикулярно довгим осям. Також важливо врахувати вплив зміщення частинок на сприйнятливість зразка МАЕ.

Анізотропія також може бути створена сферичними частинками через наявність значної кількості багаточастинкових анізотропних кластерів у реальних МАЕ; в літературі можна знайти дані електронної мікроскопії [51,266,267].

Узагальнимо експериментальний результат для кутової залежності енергії анізотропії (5.4), отриманої в полі насичення, і врахуємо експериментальний результат кутової залежності магнітної сприйнятливості (5.1) у полі  $H \rightarrow 0$ . Феноменологічно, густина енергії одноосної магнітної анізотропії

охолодженого МАЕ, індукована магнітним полем *H*<sub>cool</sub>, може бути записана у такій формі:

$$E_{\rm A}(H,H_{\rm cool}) = -\frac{1}{2} K_{\rm ef}(H_{\rm cool}) \frac{m_{H_{\rm cool}}^2(H)}{m_s^2}$$
(5.6)

Константа анізотропії охолодженого зразка МАЕ,  $K_{\rm ef}(H_{\rm cool})$ , залежить від поля охолодження  $H_{\rm cool}$  і не залежить від поля *H*. Проекцію намагніченості *m* МАЕ на вектор  $H_{\rm cool}$  позначають  $m_{H_{\rm cool}}$ . Легка вісь намагнічування (індукована  $H_{\rm cool}$ ) спрямована вздовж  $H_{\rm cool}$ . Для  $m = m_{\rm s}$  та *H*, під кутом  $\varphi$  відносно  $H_{\rm cool}$ , формула (5.6) стає ідентичною виразу (5.4).

Проте, слід підкреслити, що магнітна анізотропія не виникає під час охолодження зразка. Це відбувається, коли зразок намагнічується за кімнатної температури, коли матриця м'яка і еластична. Це означає, що за кімнатної температури енергія МАЕ, намагніченого полем *H*, зменшиться за рахунок додавання

$$\Delta E = -\frac{1}{2} K_{\text{ef}} \left( H \right) \frac{m^2 \left( H \right)}{m_s^2} \tag{5.7}$$

де m(H) - намагніченість МАЕ в полі *H*. Зауважимо, що за кімнатної температурі  $m \parallel H$ , оскільки намагніченість слідує за магнітним полем за рахунок зміщень частинок наповнювача, а легка вісь намагніченості спрямована уздовж поля *H*. Параметр («константа» анізотропії)  $K_{ef}(H)$  лінійно залежить від *H* для малих полів(<3 кЕ) і демонструє поведінку насичення в більших полях (>4 кЕ), тобто МАЕ відрізняється від композиційних матеріалів з нерухомими частинками.

Як енергія  $\Delta E$  (5.7) пов'язана з фізичними властивостями полімерної матриці? Власне, вона забезпечує кількісну інформацію про енергію, необхідну для зміщення частинок наповнювача (перестановки частинок наповнювача) у зовнішньому магнітному полі. Нагадаємо, що зовнішні розміри зразка є фіксованими. Тому внутрішня частина матриці деформується через зміщення частинок наповнювача. Ми не знаємо жодних альтернативних експериментальних методів оцінки енергії внутрішніх деформацій полімерної

матриці, хоча експериментальні методи (рентгенівська томографія, оптична візуалізація) для вимірювання переміщень включень є корисними [268]. Повна енергія МАЕ, *u*<sub>tot</sub>, може бути виражена за допомогою двох внесків:

$$u_{\rm tot} = u_{\rm mag}\left(r\right) + u_{\rm ei} \tag{5.8}$$

де  $u_{\text{mag}}$  (r) - магнітна енергія на одиницю об'єму, залежно від положення *r* частинок у матриці, а  $u_{\text{el}}$  – пружний внесок матричних деформацій на одиницю об'єму [190]. За допомогою відповідних  $u_{\text{mag}}$  та  $u_{\text{el}}$  рівноважний стан зразка в заданому полі *H* теоретично отримується шляхом мінімізації рівняння (5.8) [190]. Під час охолодження зразка у зовнішньому магнітному полі  $H_{\text{cool}}$ , внутрішня мікроструктура наповнювача, що відповідає полю  $H_{\text{cool}}$ , зберігається. Нижче температури затвердіння  $u_{\text{el}}$  не змінюється, і робота магнітного поля витрачається на намагнічуванню зразка. За кімнатної температури додаткова робота виконується магнітним полем для деформації матриці. Видно, що енергія (5.7) негативна, як це слід очікувати з точки зору термодинаміки. Значення  $\Delta E$  (5.7) теоретично можна знайти з (5.8) як різницю магнітних енергій  $u_{\text{mag}}(\mathbf{r})$  у станах, коли частинки наповнювача можуть зміщуватися та коли вони фіксуються на місці.

Оскільки прикладене магнітне поле є зовнішнім стимулом, то зручно використовувати термінологію магнетизму. За кімнатної температури намагніченість в зразку МАЕ створює замість зовнішнього локальне поле  $H_{ef}$  замість зовнішнього поля H:

$$H_{\rm ef}(H) = H + K_{\rm ef}(H) \frac{m(H)}{m_s^2}$$
(5.9)

де  $(H_{\rm ef} - H)|_{H \to \infty} = H_{\rm A}^{\rm max}$ .

Як видно з (5.9), локальне поле в МАЕ характеризується незвичним типом нелінійності, яка відсутня у композитних матеріалах із нерухомими частинками наповнювача [269], так і у звичайних магнітних матеріалах. Відмінність даних зразків МАЕ від звичайних матеріалів (як, наприклад, у [269]) полягає в тому,

що можна контролювати величину магнітної анізотропії зовнішнім магнітним полем і фіксувати її за низької температури.

внеску ефективної магнітної анізотропії Вплив додаткового в намагнічування зразка показано на Рис. 5.10. На ньому представлена експериментальна залежність намагніченості  $m_{exp}(H_{int})$  за температури T = 150 K (крива 1), яка була виміряна після охолодження зразка в полі  $H_{\rm cool} = 0$ . На цій діаграмі залежність намагніченості також показано  $m_{\text{mod}}(H_{\text{int}}) = m_{\text{exp}} \left( H_{\text{int}} + \left( K_{\text{ef}}(H)m(H)m_{\text{max}}^{-2} \right), T = 150 \,\text{K} \right)$  де до аргументу функції було додано поле магнітної анізотропії  $m_{exp}(H_{int}, T = 150 \text{ K})$  відповідно до (5.9). Залежність  $m_{\text{mod}}(H_{\text{int}})$  було отримано з використанням експериментальних значень константи анізотропії з Рис. 5.9.



Рис. 5.10. Польові залежності експериментально виміряної намагніченості  $m_{exp}(H_{int})$  за температури T = 150 К і отриманого охолодженням у  $H_{cool} = 0$  (крива 1), T = 293 К (штрих-пунктирна крива 3) та  $m_{mod}(H_{int})$  (крива 2).

На Рис. 5.10. показано, що поле магнітної анізотропії полегшує намагнічування МАЕ. Залежність  $m_{mod}(H_{int})$  зміщується до кривої 3, яка виміряна за кімнатної температури. Різниці між модифікованою залежністю  $m_{mod}(H_{int})$ , побудованою на основі експериментального низькотемпературного вимірювання на МАЕ з нерухомими (заблокованими) частинками наповнювача,

з використанням (5.9), і кривої, виміряної в МАЕ з незаблокованими частинками, знаходяться в межах ширини гістерезису за кімнатної температури. Слід зауважити, що гістерезис за кімнатної температурі вужчий за величину поля анізотропії. Видно, що крива  $m_{mod}(H_{int})$ , приблизно описує намагніченість за кімнатної температури, яка отримана з даних за T = 150 K.

# 5.3 Основні результати розділу 5

1. Експериментально спостережено магнітну анізотропію здатну обертатися, індуковану зовнішнім магнітним полем у пружно-м'якій фазі МАЕ, наповненого магніто-м'якими частинками. Термін «здатна обертатися» означає, що легка вісь цієї анізотропії встановлюється вздовж напрямку магнітного поля, котре її індукує і обертається до зміненого напрямку поля зі зміною напрямку намагнічування, а її «індукованість» означає, що за кімнатної температури магнітна анізотропія зникає, коли прикладене магнітне поле стає рівним нулю. "Фіксація" анізотропії досягається охолодженням зразка МАЕ в ненульовому магнітному полі. Експериментальне виявлення анізотропії можливе нижче області затвердіння еластомеру. Магнітна анізотропія є одновісною, а її величина зростає зі збільшенням магнітного поля, і досягає насичення в помірних полях вище 5 кЕ.

2. Була виміряна густина енергії магнітної анізотропії. Ця енергія характеризує роботу, яку виконує поле зі зміщення частинок (перебудова взаємного розташування частинок наповнювача) в зразку МАЕ і, у такий спосіб, енергію внутрішніх деформацій в полімерній матриці.

3. Максимальна константа анізотропії частинок наповнювача  $K_{ef}$  щонайменше на порядок більша за пружний модуль зсуву  $\mu$  чистого еластомеру (матриці). Велике співвідношення  $\tilde{K}_{ef}/\mu$  може призвести до значної додаткової жорсткості пружної підсистеми, що збільшує модуль зсуву композиційного матеріалу через магнітомеханічний зв'язок, тобто до збільшення модуля зсуву композиційного матеріалу [262]. Ці результати можуть бути корисними для

розробки матеріалів МАЕ для таких цільових застосувань, як вібратори та ізолятори [187,270].

4. Була введена концепція ефективного магнітного поля, що призводить до намагніченості, коли МАЕ намагнічується за кімнатної температури. Було отримано параметри цього ефективного поля з експериментів за низьких температур.

5. Поняття ефективного локального поля слід розвивати далі для опису тонких деталей кривої намагніченості за кімнатної температури (петля гістерезису) та її концентраційної залежності.

#### ВИСНОВКИ

Аналіз літератури в Розділі 1, показав перспективність дослідження нанопорошків (La, Sr)MnO<sub>3</sub> та магнітних композитів типу немагнітна матриця з магнітними частинками в ролі наповнювача. Зокрема дослідження процесів перемагнічування ансамблів МНЧ поблизу точки Кюрі  $T_{\rm C}$  та впливу еластичності матриці на властивості МАЕ. По результатах, які були отримані в дисертаційній роботі можна зробити наступні висновки:

1. З експериментальних магнітостатичних вимірювань та досліджень у змінному магнітному полі отримано, що ансамблі МНЧ (La, Sr)MnO<sub>3</sub> намагнічуються не так, як ансамблі СПМ частинок. Амплітудні залежності дійсної  $\chi'$  та уявної  $\chi''$  компонент магнітної сприйнятливості, вказують на неланжевенівське намагнічування ансамблю МНЧ (La, Sr)MnO<sub>3</sub>.

2. 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.

**3.** В ході експериментального дослідження магнітокалориметричних властивостей порошку МНЧ (La, Sr)MnO<sub>3</sub>, показано, що саме гістерезисний характер магнітних втрат є визначальним у розглянутих ансамблях МНЧ.

**4.** З даних магнітостатичних та калориметричних досліджень встановлено, що в МНЧ є набагато вища магнітна анізотропія, ніж в їхніх об'ємних аналогів.

**5.** 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 в магнітному полі.

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

**7.** Показано, що для досліджуваного ансамблю МНЧ (La, Sr)MnO<sub>3</sub> критичний показник  $\beta$  майже в два рази більший, ніж для відповідного об'ємного матеріалу.

8. Показано, що за низьких температур, коли пружні модулі еластомерної матриці збільшуються, перемагнічування МАЕ ПДМС, котрий містить магнітом'які багатодоменні частинки магнітного наповнювача, відбувається без гістерезису. Оскільки, константа Релея для досліджуваного МАЕ є від'ємна для випадку безгістерезисного перемагнічування, тому причиною виникнення «защемленого» гістерезису кривих перемагнічування в МАЕ за високих температур є залежність намагніченості частинок магнітного наповнювача від їх взаємодії, яка змінюється завдяки зміщенням взаємного розташування цих частинок всередині матриці під дією магнітного поля.

**9.** З експериментальних досліджень МАЕ ПДМС, показано, що еластомерна матриця цього МАЕ розм'якшується відносно взаємозміщень елементів його структури в інтервалі температур 220 – 300 К. Під час цього частинки наповнювача розблокуються для відносних переміщень під впливом магнітних сил. Це розблокування разом з гістерезисом зміщень при збільшенні або зменшенні сил взаємодії між частинками у процесі їх намагнічування або розмагнічування супроводжується появою «защемленого» магнітного гістерезису в ненульових полях. Форма цих петель перемагнічування істотно не змінюється за подальшого підвищення температури аж вище кімнатної.

**10.** Показано, що під час охолодження досліджуваного МАЕ, вміщеного у жорстку кювету, яку МАЕ заповнює повністю, що запобігає магнітострикційним змінам розмірів зразка, в ньому у магнітному полі нижче температури склування, індукується магнітна анізотропія, яка є одновісною і її величина зростає зі збільшенням намагнічуваності частинок наповнювача у магнітному полі, і досягає насичення в полях вище 5 кЕ для даного МАЕ.

11. Експериментально виміряна густина енергії магнітоіндукованої анізотропії в досліджуваному МАЕ. Ця енергія характеризує роботу, яку виконує поле над зміщенням частинок (перебудова взаємного розташування
частинок наповнювача) в зразку МАЕ і, у такий спосіб, створює енергію внутрішніх деформацій у полімерній матриці.

12. Максимальна константа анізотропії частинок наповнювача щонайменше на порядок більша за пружний модуль зсуву чистого еластомеру (тобто матриці без магнітних частинок). Розмірність цих параметрів однакова. Велике відношення вказаної константи до модуля зсуву матриці може призвести до значного збільшення пружних модулів МАЕ. Ці результати можуть бути корисними для розробки матеріалів МАЕ для таких цільових застосувань, як вібратори та демпфери.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] S. Bedanta, A. Barman, W. Kleemann, O. Petracic, and T. Seki, J. Nanomater. **2013**, 1 (2013).
- [2] A. López-Ortega, M. Estrader, G. Salazar-Alvarez, A. G. Roca, and J. Nogués, Phys. Rep. **553**, 1 (2015).
- [3] N. Berdunov, G. Mariotto, S. Murphy, K. Balakrishnan, and I. V. Shvets, Phys. Rev. B **71**, 113406 (2005).
- [4] E. A. Vitol, V. Novosad, and E. A. Rozhkova, Nanomedicine 7, 1611 (2012).
- [5] D.-H. Kim, E. A. Rozhkova, I. V. Ulasov, S. D. Bader, T. Rajh, M. S. Lesniak, and V. Novosad, Nat. Mater. 9, 165 (2010).
- [6] S. I. Denisov, T. V. Lyutyy, B. O. Pedchenko, and O. M. Hryshko, Phys. Rev. B 94, 024406 (2016).
- [7] M.-K. Kim, J. Sim, J.-H. Lee, M. Kim, and S.-K. Kim, Phys. Rev. Appl. 9, 054037 (2018).
- [8] Y. K. Takahashi, R. Medapalli, S. Kasai, J. Wang, K. Ishioka, S. H. Wee, O. Hellwig, K. Hono, and E. E. Fullerton, Phys. Rev. Appl. 6, (2016).
- [9] D. Suess, C. Vogler, C. Abert, F. Bruckner, R. Windl, L. Breth, and J. Fidler, J. Appl. Phys. **117**, (2015).
- [10] G. D. Chaves-O'Flynn, G. Wolf, J. Z. Sun, and A. D. Kent, Phys. Rev. Appl. 4, (2015).
- [11] A. U. Rashid, A. Ahmed, S. N. Ahmad, S. A. Shaheen, and S. Manzoor, J. Magn. Magn. Mater. 347, 39 (2013).
- [12] E. Pollert, K. Knížek, M. Maryško, P. Kašpar, S. Vasseur, and E. Duguet, J. Magn. Magn. Mater. 316, 122 (2007).
- [13] M. Aneja, A. Tovstolytkin, and G. Singh Lotey, J. Magn. Magn. Mater. 442, 423 (2017).
- [14] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, and J. Dobson, J. Phys. D. Appl. Phys. 36, 227 (2003).
- [15] O. M. Lemine, K. Omri, M. Iglesias, V. Velasco, P. Crespo, P. De La Presa, L. El Mir, H. Bouzid, A. Yousif, and A. Al-Hajry, J. Alloys Compd. 607, 125 (2014).
- [16] M. Kishimoto, M. Minagawa, H. Yanagihara, T. Oda, N. Ohkochi, and E. Kita, J. Magn. Magn. Mater. **324**, 1285 (2012).
- [17] A. S. Kamzin, Phys. Solid State **58**, 532 (2016).
- [18] R. Hergt, R. Hiergeist, I. Hilger, W. A. Kaiser, Y. Lapatnikov, S. Margel, and U. Richter, J. Magn. Magn. Mater. **270**, 345 (2004).

- [19] N. K. Prasad, L. Hardel, E. Duguet, and D. Bahadur, J. Magn. Magn. Mater. 321, 1490 (2009).
- [20] J. Waters, A. Berger, D. Kramer, H. Fangohr, and O. Hovorka, J. Phys. D. Appl. Phys. **50**, (2017).
- [21] P. Nieves and O. Chubykalo-Fesenko, Phys. Rev. Appl. 5, 014006 (2016).
- [22] S. D. Tiwari and K. P. Rajeev, Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys. 77, (2008).
- [23] V. Franco, C. F. Conde, A. Conde, and L. F. Kiss, Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys. 72, (2005).
- [24] J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials* (Printed in the United Kingdom by TJ International Ltd, Padstow, Cornwall A, Dublin, 2010).
- [25] C. Kittel, Phys. Rev. 70, 965 (1946).
- [26] C. P. Bean and J. D. Livingston, J. Appl. Phys. 30, S120 (1959).
- [27] W. F. Brown, Phys. Rev. 130, 1677 (1963).
- [28] S. Bedanta and W. Kleemann, J. Phys. D. Appl. Phys. 42, (2009).
- [29] S. Chikazumi, *The Physics of Ferromagnetism* (The Clarendon Press, Oxford, 1997).
- [30] G. J. Bowden, Proc. R. Soc. Lond. A. Math. Phys. Sci. 353, 563 (n.d.).
- [31] A. Berger, G. Campillo, P. Vivas, J. E. Pearson, S. D. Bader, E. Baca, and P. Prieto, J. Appl. Phys. **91**, 8393 (2002).
- [32] G. Campillo, A. Berger, J. Osorio, J. E. Pearson, S. D. Bader, E. Baca, and P. Prieto, J. Magn. Magn. Mater. 237, 61 (2001).
- [33] 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).
- [34] A. Omri, A. Tozri, M. Bejar, E. Dhahri, and E. K. Hlil, J. Magn. Magn. Mater. 324, 3122 (2012).
- [35] H. Das, A. Inukai, N. Debnath, T. Kawaguchi, N. Sakamoto, S. M. Hoque, H. Aono, K. Shinozaki, H. Suzuki, and N. Wakiya, J. Phys. Chem. Solids 112, 179 (2018).
- [36] S. Taran, B. K. Chaudhuri, S. Chatterjee, H. D. Yang, S. Neeleshwar, and Y. Y. Chen, J. Appl. Phys. **98**, (2005).
- [37] S. Lofland, S. Bhagat, K. Ghosh, and R. Greene, Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys. 56, 13705 (1997).
- [38] V. M. Kalita, A. F. Lozenko, S. M. Ryabchenko, P. O. Trotsenko, A. I. Tovstolytkin, and A. M. Pogorily, Ukr. J. Phys. **54**, 157 (2009).
- [39] S. H. Noh, W. Na, J. T. Jang, J. H. Lee, E. J. Lee, S. H. Moon, Y. Lim, J. S.

Shin, and J. Cheon, Nano Lett. 12, 3716 (2012).

- [40] P. Žvátora, M. Veverka, P. Veverka, K. Knížek, E. Pollert, V. Král, G. Goglio,
  E. Duguet, K. Závěta, and O. Kaman, J. Solid State Chem. 204, 373 (2013).
- [41] W. Qin, X. Li, Y. Xie, and Z. Zhang, Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys. **90**, (2014).
- [42] A. K. Pradhan, R. Bah, R. B. Konda, R. Mundle, H. Mustafa, O. Bamiduro, R. R. Rakhimov, X. Wei, and D. J. Sellmyer, J. Appl. Phys. 103, 07F704 (2008).
- [43] N. K. Prasad, K. Rathinasamy, D. Panda, and D. Bahadur, J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater. 85, 409 (2008).
- [44] 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).
- [45] Y. Shlapa, M. Kulyk, V. Kalita, T. Polek, A. Tovstolytkin, J. M. Greneche, S. Solopan, and A. Belous, Nanoscale Res. Lett. 11, 1 (2016).
- [46] G. Y. Zhou and Z. Y. Jiang, Smart Mater. Struct. 13, 309 (2004).
- [47] J. D. Carlson and M. R. Jolly, Mechatronics 10, 555 (2000).
- [48] Z. Varga, J. Fehér, G. Filipcsei, and M. Zrínyi, Macromol. Symp. 200, 93 (2003).
- [49] E. Allahyarov, A. M. Menzel, L. Zhu, and H. Löwen, Smart Mater. Struct. 23, 115004 (2014).
- [50] X. Guan, X. Dong, and J. Ou, J. Magn. Magn. Mater. **320**, 158 (2008).
- [51] O. V. Stolbov, Y. L. Raikher, and M. Balasoiu, Soft Matter 7, 8484 (2011).
- [52] A. S. Semisalova, N. S. Perov, G. V. Stepanov, E. Y. Kramarenko, and A. R. Khokhlov, Soft Matter 9, 11318 (2013).
- [53] X. Q. Feng, G. Z. Zhang, Q. M. Bai, H. Y. Jiang, B. Xu, and H. J. Li, Macromol. Mater. Eng. **301**, 125 (2016).
- [54] A. V. Bodnaruk, A. Brunhuber, V. M. Kalita, M. M. Kulyk, P. Kurzweil, A. A. Snarskii, A. F. Lozenko, S. M. Ryabchenko, and M. Shamonin, Polymer (Guildf). 162, 63 (2019).
- [55] M. Khoo and C. Liu, Sensors Actuators, A Phys. 89, 259 (2001).
- [56] H. Deng, X. Gong, and L. Wang, Smart Mater. Struct. 15, N111 (2006).
- [57] G. V. Stepanov, D. Y. Borin, Y. L. Raikher, P. V. Melenev, and N. S. Perov, J. Phys. Condens. Matter 20, (2008).
- [58] J. de Vicente, G. Bossis, S. Lacis, and M. Guyot, J. Magn. Magn. Mater. 251, 100 (2002).
- [59] A. Y. Zubarev, D. N. Chirikov, D. Y. Borin, and G. V. Stepanov, Soft Matter 12, 6473 (2016).

- [60] M. Krautz, D. Werner, M. Schrödner, A. Funk, A. Jantz, J. Popp, J. Eckert, and A. Waske, J. Magn. Magn. Mater. 426, 60 (2017).
- [61] J. Zeng, Y. Guo, Y. Li, J. Zhu, and J. Li, J. Appl. Phys. **113**, 17A919 (2013).
- [62] A. A. Snarskii, I. V. Bezsudnov, V. A. Sevryukov, A. Morozovskiy, and J. Malinsky, in *Transp. Process. Macrosc. Disord. Media* (Springer New York, New York, 2016), pp. 3–6.
- [63] M. Shamonin, A. Snarskii, and M. Zhenirovskyy, NDT E Int. **37**, 35 (2004).
- [64] I. A. Belyaeva, E. Y. Kramarenko, and M. Shamonin, Polymer (Guildf). **127**, 119 (2017).
- [65] Y. Kimura, S. Kanauchi, M. Kawai, T. Mitsumata, S. Tamesue, and T. Yamauchi, Chem. Lett. **44**, 177 (2015).
- [66] J. Nanpo, M. Kawai, and T. Mitsumata, Chem. Lett. 45, 785 (2016).
- [67] N. Bosq, N. Guigo, J. Persello, and N. Sbirrazzuoli, Phys. Chem. Chem. Phys. 16, 7830 (2014).
- [68] M. G. Harwood, Proc. Phys. Soc. Sect. B 68, 586 (1955).
- [69] C. Li, K. C. K. Soh, and P. Wu, J. Alloys Compd. 372, 40 (2004).
- [70] J. M. D. Coey, M. Viret, and S. Von Molnár, Adv. Phys. 58, 571 (2009).
- [71] S. Jin, M. McCormack, T. H. Tiefel, and R. Ramesh, J. Appl. Phys. 76, 6929 (1994).
- [72] M. Smari, I. Walha, A. Omri, J. J. Rousseau, E. Dhahri, and E. K. Hlil, Ceram. Int. 40, 8945 (2014).
- [73] T. Knopp, N. Gdaniec, and M. Möddel, Phys. Med. Biol. 62, R124 (2017).
- [74] S. hyun Noh, S. H. Moon, T. H. Shin, Y. Lim, and J. Cheon, Nano Today **13**, 61 (2017).
- [75] Q. Zhang, I. Castellanos-Rubio, R. Munshi, I. Orue, B. Pelaz, K. I. Gries, W. J. Parak, P. Del Pino, and A. Pralle, Chem. Mater. **27**, 7380 (2015).
- [76] Y. Y. Shlapa, S. O. Solopan, A. V. Bodnaruk, M. M. Kulyk, A. I. Tovstolytkin, and A. G. Belous, in *Int. Res. Pract. Conf. Nanotechnol. Nanomater. NANO-*2016 (Lviv, Ukraine, 2016), p. 620.
- [77] Y. Shlapa, S. Solopan, A. Bodnaruk, M. Kulyk, V. Kalita, Y. Tykhonenko-Polishchuk, A. Tovstolytkin, and A. Belous, Nanoscale Res. Lett. 12, 100 (2017).
- [78] O. Z. Yanchevskii, A. I. Tovstolytkin, O. I. V'yunov, and A. G. Belous, Inorg. Mater. 44, 181 (2008).
- [79] C. Zener, Phys. Rev. 82, 403 (1951).
- [80] В. Калита, А. Лозенко, С. Рябченко, А. Тимофеев, П. Троценко, И. Даниленко, and Т. Константинова, ФНТ **34**, 548 (2008).

- [81] M. El-Hilo, J. Appl. Phys. **112**, (2012).
- [82] W. Heisenberg, in *Orig. Sci. Pap. Wissenschaftliche Orig.* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1985), pp. 580–597.
- [83] F. Bloch, Zeitschrift Für Phys. 57, 545 (1929).
- [84] J. C. Slater, Phys. Rev. 49, 537 (1936).
- [85] G. Gurevich and A. Melkov, *Magnetization Oscillations and Waves* (CRC Press, New York, 1996).
- [86] C. Kittel and J. K. Galt, Solid State Phys. Adv. Res. Appl. 3, 437 (1956).
- [87] X. Batlle and A. Labarta, J. Phys. D. Appl. Phys. 35, (2002).
- [88] A. H. Morrish, *The Physical Principles of Magnetism* (Wiley-IEEE Press, 2001).
- [89] J. J. Shea, IEEE Electr. Insul. Mag. 21, 57 (2005).
- [90] S. Blundell and D. Thouless, Am. J. Phys. 71, 94 (2003).
- [91] S. V. Vonsovsky, Magnetism of Elementary Particles (MIR, Moscow, 1975).
- [92] M. L. Néel, Ann. Geophys. 5, 99 (1949).
- [93] L. Néel, J. Phys. Le Radium 20, 215 (1959).
- [94] A. Aharoni, Phys. Rev. 135, A447 (1964).
- [95] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, 240, 599 (1948).
- [96] S. Karmakar, S. Kumar, R. Rinaldi, and G. Maruccio, J. Phys. Conf. Ser. 292, (2011).
- [97] D. Weller and A. Moser, IEEE Trans. Magn. 35, 4423 (1999).
- [98] K.-H. Müller, in *Encycl. Mater. Sci. Technol.*, 2th Ed (Elsevier, 2001), pp. 4997–5004.
- [99] G. F. Goya and M. P. Morales, J. Metastable Nanocrystalline Mater. 20–21, 673 (2004).
- [100] S. Mørup, Magn. Prop. Fine Part. 125 (1992).
- [101] M. P. Sharrock, IEEE Trans. Magn. 26, 193 (1990).
- [102] I. J. Bruvera, P. Mendoza Zélis, M. Pilar Calatayud, G. F. Goya, and F. H. Sánchez, J. Appl. Phys. **118**, (2015).
- [103] M. F. Hansen and S. Mørup, J. Magn. Magn. Mater. 203, 214 (1999).
- [104] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th Ed (Wiley, Hoboken, NJ, 2005).
- [105] Nobelprize.org, O Prêmio Nobel Física 1903 http://www.nobelprize.org/nobel\_prizes/physics/lau (2014).
- [106] R. M. White, Quantum Theory of Magnetism (Springer Berlin Heidelberg,

Berlin, Heidelberg, 2007).

- [107] Y. Takahashi, J. Phys. Soc. Japan 55, 3553 (1986).
- [108] J. Dec and W. Kleemann, Solid State Commun. 106, 695 (1998).
- [109] Л. Д. Ландау and Е. М. Лифшиц, *Теоретическая Физика в 10 Томах. Том 8.* Электродинамика Сплошных Сред (Москва, 1982).
- [110] L. Landau, Nuovo Cim. Ser. 10 1, 234 (1937).
- [111] M. E. Lines, J. Appl. Phys. 40, 1352 (1969).
- [112] K. Morrison, J. Lyubina, J. D. Moore, K. G. Sandeman, O. Gutfleisch, L. F. Cohen, and A. D. Caplin, Philos. Mag. 92, 292 (2012).
- [113] W. Macke, ZAMM Zeitschrift Für Angew. Math. Und Mech. 39, 250 (1959).
- [114] P. J. Van Der Zaag, V. A. M. Brabers, M. T. Johnson, A. Noordermeer, and P. F. Bongers, Phys. Rev. B 51, 12009 (1995).
- [115] V. Lopez-Dominguez, J. M. Hernàndez, J. Tejada, and R. F. Ziolo, Chem. Mater. 25, 6 (2013).
- [116] Z. X. Tang, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, and G. C. Hadjipanayis, Phys. Rev. Lett. 67, 3602 (1991).
- [117] A.-F. Lehlooh, S. H. Mahmood, and J. M. Williams, Phys. B Condens. Matter 321, 159 (2002).
- [118] К. П. Белов, Магнитные Превращения (ФМ, Москва, 1959).
- [119] A. Arrott, Phys. Rev. 108, 1394 (1957).
- [120] A. Arrott and J. E. Noakes, Phys. Rev. Lett. 19, 786 (1967).
- [121] I. Yeung, R. M. Roshko, and G. Williams, Phys. Rev. B 34, 3456 (1986).
- [122] D. Wagner and E. P. Wohlfarth, Phys. B+C **112**, 1 (1982).
- [123] H. Shokrollahi and K. Janghorban, J. Mater. Process. Technol. 189, 1 (2007).
- [124] V. Q. Nguyen, A. S. Ahmed, and R. V. Ramanujan, Adv. Mater. 24, 4041 (2012).
- [125] L. A. Dobrzański, M. Drak, and B. Ziebowicz, J. Mater. Process. Technol. 191, 352 (2007).
- [126] M. Farshad and A. Benine, Polym. Test. 23, 347 (2004).
- [127] S. Abramchuk, E. Kramarenko, G. Stepanov, L. V. Nikitin, G. Filipcsei, A. R. Khokhlov, and M. Zrínyi, Polym. Adv. Technol. 18, 883 (2007).
- [128] H. N. An, S. J. Picken, and E. Mendes, Soft Matter 8, 11995 (2012).
- [129] M. Schümann and S. Odenbach, J. Magn. Magn. Mater. 441, 88 (2017).
- [130] V. M. Kalita, A. A. Snarskii, M. Shamonin, and D. Zorinets, Phys. Rev. E 95, 32503 (2017).

- [131] P. A. Sánchez, T. Gundermann, A. Dobroserdova, S. S. Kantorovich, and S. Odenbach, Soft Matter 14, 2170 (2018).
- [132] I. A. Belyaeva, E. Y. Kramarenko, G. V. Stepanov, V. V. Sorokin, D. Stadler, and M. Shamonin, Soft Matter 12, 2901 (2016).
- [133] J. Thévenot, H. Oliveira, O. Sandre, and S. Lecommandoux, Chem. Soc. Rev. 42, 7099 (2013).
- [134] M. Shamonin and E. Y. Kramarenko, in *Nov. Magn. Nanostructures Unique Prop. Appl.* (Elsevier, 2018), pp. 221–245.
- [135] A. Boczkowska, S. F. Awietjan, and R. Wroblewski, Smart Mater. Struct. 16, 1924 (2007).
- [136] K. L. Pickering, S. Raa Khimi, and S. Ilanko, Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. 68, 377 (2015).
- [137] P. Soledad Antonel, G. Jorge, O. E. Perez, A. Butera, A. Gabriela Leyva, and R. Martín Negri, J. Appl. Phys. 110, 043920 (2011).
- [138] J. M. Ginder, S. M. Clark, W. F. Schlotter, and M. E. Nichols, Int. J. Mod. Phys. B 16, 2412 (2002).
- [139] C. Bellan and G. Bossis, Int. J. Mod. Phys. B 16, 2447 (2002).
- [140] Y. Li, J. Li, W. Li, and H. Du, Smart Mater. Struct. 23, 123001 (2014).
- [141] V. M. Kalita, Y. I. Dzhezherya, and G. G. Levchenko, Appl. Phys. Lett. 116, (2020).
- [142] L. V. Nikitin, G. V. Stepanov, L. S. Mironova, and A. I. Gorbunov, J. Magn. Magn. Mater. 272–276, 2072 (2004).
- [143] E. Coquelle and G. Bossis, J. Adv. Sci. 17, 132 (2005).
- [144] V. Q. Nguyen, A. S. Ahmed, and R. V. Ramanujan, Adv. Mater. 24, 4041 (2012).
- [145] M. T. Lopez-Lopez, J. D. G. Durán, L. Y. Iskakova, and A. Y. Zubarev, J. Nanofluids 5, 479 (2016).
- [146] S. Odenbach, Arch. Appl. Mech. 86, 269 (2016).
- [147] A. V. Chertovich, G. V. Stepanov, E. Y. Kramarenko, and A. R. Khokhlov, Macromol. Mater. Eng. **295**, 336 (2010).
- [148] A. Stoll, M. Mayer, G. J. Monkman, and M. Shamonin, J. Appl. Polym. Sci. 131, (2014).
- [149] J. Yao, Y. Sun, Y. Wang, Q. Fu, Z. Xiong, and Y. Liu, Compos. Sci. Technol. 162, 170 (2018).
- [150] I. Bica, Y. D. Liu, and H. J. Choi, Colloid Polym. Sci. 290, 1115 (2012).
- [151] I. Bica, Mater. Lett. **63**, 2230 (2009).

- [152] N. Kchit, P. Lancon, and G. Bossis, J. Phys. D. Appl. Phys. 42, 105506 (2009).
- [153] G. V. Stepanov, D. A. Semerenko, A. V. Bakhtiiarov, and P. A. Storozhenko, J. Supercond. Nov. Magn. 26, 1055 (2013).
- [154] G. Wang and S. Chen, Smart Mater. Struct. 25, 015004 (2016).
- [155] M. Schümann, J. Morich, T. Kaufhold, V. Böhm, K. Zimmermann, and S. Odenbach, J. Magn. Magn. Mater. 453, 198 (2018).
- [156] G. J. Liao, X. L. Gong, S. H. Xuan, C. J. Kang, and L. H. Zong, J. Intell. Mater. Syst. Struct. 23, 25 (2012).
- [157] Y. Shen, M. F. Golnaraghi, and G. R. Heppler, J. Intell. Mater. Syst. Struct. 15, 27 (2004).
- [158] W. H. Li, X. Z. Zhang, and H. Du, in Adv. Elastomers (2013), pp. 357–374.
- [159] M. Yu, Y. Xia, and X. Yan, Chinese J. Chem. Phys. 22, 545 (2009).
- [160] G. Strobl, The Physics of Polymers: Concepts for Understanding Their Structures and Behavior (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007).
- [161] G. V. Stepanov, D. Y. Borin, E. Y. Kramarenko, V. V. Bogdanov, D. A. Semerenko, and P. A. Storozhenko, Polym. Sci. - Ser. A 56, 603 (2014).
- [162] S. Ebnesajjad, in *Chem. Resist. Commod. Thermoplast.* (Elsevier, 2016), pp. 8–25.
- [163] A. V. Bodnaruk, A. Brunhuber, V. M. Kalita, M. M. Kulyk, A. A. Snarskii, A. F. Lozenko, S. M. Ryabchenko, and M. Shamonin, J. Appl. Phys. 123, 115 (2018).
- [164] A. V Bodnaruk, V. M. Kalita, M. M. Kulyk, A. F. Lozenko, S. M. Ryabchenko, A. A. Snarskii, A. Brunhuber, and M. Shamonin, J. Magn. Magn. Mater. 471, 464 (2019).
- [165] V. V. Sorokin, G. V. Stepanov, M. Shamonin, G. J. Monkman, A. R. Khokhlov, and E. Y. Kramarenko, Polymer (Guildf). 76, 191 (2015).
- [166] V. Kumar, M. Pallapa, P. Rezai, and P. R. Selvaganapathy, in *Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng.* (Elsevier, 2016), pp. 1–62.
- [167] C. Liu, Adv. Mater. 19, 3783 (2007).
- [168] R. Delille, M. G. Urdaneta, S. J. Moseley, and E. Smela, J. Microelectromechanical Syst. 15, 1108 (2006).
- [169] H. Kudo, T. Sawada, E. Kazawa, H. Yoshida, Y. Iwasaki, and K. Mitsubayashi, Biosens. Bioelectron. **22**, 558 (2006).
- [170] J. D. Eisenhaure, S. Il Rhee, A. M. Al-Okaily, A. Carlson, P. M. Ferreira, and S. Kim, J. Microelectromechanical Syst. 25, 69 (2016).
- [171] M. A. Brook, Choice Rev. Online **38**, 38 (2001).

- [172] J. M. Haudin and N. Billon, Solidif. Process. Polym. 87, 132 (2007).
- [173] A. J. Lovinger, J. O. Chua, and C. C. Gryte, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 15, 641 (1977).
- [174] Z. Varga, G. Filipcsei, and M. Zrínyi, Polymer (Guildf). 47, 227 (2006).
- [175] O. V. Stolbov and Y. L. Raikher, Arch. Appl. Mech. 89, 63 (2019).
- [176] M. Zrínyi, L. Barsi, and A. Büki, Polym. Gels Networks 5, 415 (1997).
- [177] M. Zrínyi, L. Barsi, and A. Büki, J. Chem. Phys. 104, 8750 (1996).
- [178] S. Bednarek, Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. 68, 63 (1999).
- [179] G. Diguet, E. Beaugnon, and J. Y. Cavaillé, J. Magn. Magn. Mater. 322, 3337 (2010).
- [180] M. Farshad and M. Le Roux, Polym. Test. 24, 163 (2005).
- [181]G. Y. Zhou, Smart Mater. Struct. 12, 139 (2003).
- [182] D. Y. Borin, S. Odenbach, and G. V. Stepanov, J. Magn. Magn. Mater. 470, 85 (2019).
- [183] R. Moucka, M. Sedlacik, and M. Cvek, Appl. Phys. Lett. 112, 122901 (2018).
- [184] D. Y. Borin and S. Odenbach, J. Magn. Magn. Mater. 431, 115 (2017).
- [185] B. Xu, C. Paillard, B. Dkhil, and L. Bellaiche, Phys. Rev. B 94, 140101 (2016).
- [186] Z. Biolek and D. Biolek, IEEE Trans. Circuits Syst. II Express Briefs 61, 491 (2014).
- [187] Y. Li, J. Li, W. Li, and H. Du, Smart Mater. Struct. 23, 123001 (2014).
- [188] A. O. Ivanov, Z. Wang, and C. Holm, Phys. Rev. E Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys. 69, 031206 (2004).
- [189] A. M. Biller, O. V. Stolbov, and Y. L. Raikher, Phys. Rev. E Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys. 92, 023202 (2015).
- [190] D. Romeis, V. Toshchevikov, and M. Saphiannikova, Soft Matter **12**, 9364 (2016).
- [191] H. An, S. J. Picken, and E. Mendes, Polymer (Guildf). 53, 4164 (2012).
- [192] A. Butera, N. Ulvarez, G. Jorge, M. M. Ruiz, J. L. Mietta, and R. M. Negri, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 86, 144424 (2012).
- [193] T. Tian and M. Nakano, J. Intell. Mater. Syst. Struct. 29, 151 (2018).
- [194] D. Ivaneyko, V. Toshchevikov, and M. Saphiannikova, Polymer (Guildf). **147**, 95 (2018).
- [195] S. M. Ryabchenko, V. M. Kalita, M. M. Kulik, A. F. Lozenko, V. V. Nevdacha, A. N. Pogorily, A. F. Kravets, D. Y. Podyalovskiy, A. Y. Vovk, R. P. Borges, M. Godinho, and V. Korenivski, J. Phys. Condens. Matter 25, 416003 (2013).

- [196] V. M. Kalita, Y. I. Dzhezherya, and G. G. Levchenko, Appl. Phys. Lett. **116**, (2020).
- [197] A. I. Tovstolytkin, Y. M. Lytvynenko, A. V. Bodnaruk, O. V. Bondar, V. M. Kalita, S. M. Ryabchenko, Y. Y. Shlapa, S. O. Solopan, and A. G. Belous, in *Abstr. 9th Int. Conf. Nanomater. Appl. Prop. N. 2019* (Odessa, Ukraine, 2019), p. 02BA17.
- [198] Д. Г. Ковальчук, С. М. Рябченко, А. В. Боднарук, В. М. Калита, О. I. Товстолиткін, and А. Г. Білоус, in *Mamepianu V Наукової Конференції Нанорозмірні Системи Будова, Властивості, Технології* (Київ, Україна, 2016), р. 71.
- [199] D. Peddis, F. Orrù, A. Ardu, C. Cannas, A. Musinu, and G. Piccaluga, Chem. Mater. 24, 1062 (2012).
- [200] M. Kakihana, J. Sol-Gel Sci. Technol. 6, 7 (1996).
- [201] S. Sakka, J. Am. Chem. Soc. 127, 6135 (2005).
- [202] K. Wendler, J. Thar, S. Zahn, and B. Kirchner, J. Phys. Chem. A **114**, 9529 (2010).
- [203] F. A. Cotton, G. Wilkinson, and P. L. Gaus, *Basic Inorganic Chemistry* (J. Wiley, 1995).
- [204] W. Haase and S. Wróbel, *Relaxation Phenomena* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2003).
- [205] F. Söffge and W. von Hörsten, Zeitschrift Für Phys. B Condens. Matter **42**, 47 (1981).
- [206] B. Mehdaoui, R. P. Tan, A. Meffre, J. Carrey, S. Lachaize, B. Chaudret, and M. Respaud, Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys. 87, 174419 (2013).
- [207] S. Dutz and R. Hergt, Nanotechnology 25, 452001 (2014).
- [208] Y. Shlapa, S. Solopan, A. Bodnaruk, M. Kulyk, V. Kalita, Y. Tykhonenko-Polishchuk, A. Tovstolytkin, V. Zinchenko, and A. Belous, in *Int. Res. Pract. Conf. Oxide Mater. Electron. Eng. - Fabr. Prop. Appl. OMEE – 2017* (Lviv, Ukraine, 2017), p. 222.
- [209] Q. A. Pankhurst, N. T. K. Thanh, S. K. Jones, and J. Dobson, J. Phys. D. Appl. Phys. 42, 224001 (2009).
- [210] S. Solopan, A. Belous, A. Yelenich, L. Bubnovskaya, A. Kovelskaya, A. Podoltsev, I. Kondratenko, and S. Osinsky, Exp. Oncol. 33, 130 (2011).
- [211] M. Veverka, K. Závěta, O. Kaman, P. Veverka, K. Knížek, E. Pollert, M. Burian, and P. Kašpar, J. Phys. D. Appl. Phys. 47, 65503 (2014).
- [212] A. A. Pomeransky and I. B. Khriplovich, Surv. High Energy Phys. **14**, 145 (1999).
- [213] J. Carrey, B. Mehdaoui, and M. Respaud, J. Appl. Phys. 109, (2011).

- [214] K. Zhang, T. Holloway, J. Pradhan, M. Bahoura, R. Bah, R. R. Rakhimov, A. K. Pradhan, R. Prabakaran, and G. T. Ramesh, J. Nanosci. Nanotechnol. 10, 5520 (2010).
- [215] A. Belous, A. Tovstolytkin, S. Solopan, Y. Shlapa, and O. Fedorchuk, Acta Phys. Pol. A **133**, 1006 (2018).
- [216] P. Dey and T. K. Nath, Appl. Phys. Lett. 89, 163102 (2006).
- [217] S. Daengsakul, C. Thomas, C. Mongkolkachit, and S. Maensiri, Solid State Sci. 14, 1306 (2012).
- [218] A. Rashid and S. Manzoor, J. Magn. Magn. Mater. 420, 232 (2016).
- [219] S. Valencia, L. Peña, Z. Konstantinovic, L. Balcells, R. Galceran, D. Schmitz, F. Sandiumenge, M. Casanove, and B. Martínez, J. Phys. Condens. Matter 26, (2014).
- [220] C. Aruta, G. Ghiringhelli, V. Bisogni, L. Braicovich, N. B. Brookes, A. Tebano, and G. Balestrino, Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys. **80**, 1 (2009).
- [221] O. V. Bondar, V. M. Kalita, A. F. Lozenko, D. L. Lyfar, S. M. Ryabchenko, P. O. Trotsenko, and I. A. Danilenko, Ukr. J. Phys. 50, 823 (2005).
- [222] E. Pollert, O. Kaman, P. Veverka, M. Veverka, M. Marysko, K. Záveta, M. Kacenka, I. Lukes, P. Jendelová, P. Kaspar, M. Burian, and V. Herynek, Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci. 368, 4389 (2010).
- [223] O. Kaman, T. Dědourková, J. Koktan, J. Kuličková, M. Maryško, P. Veverka, R. Havelek, K. Královec, K. Turnovcová, P. Jendelová, A. Schröfel, and L. Svoboda, J. Nanoparticle Res. 18, (2016).
- [224] D.-H. Kim, Y. Tamada, T. Ono, S. D. Bader, E. A. Rozhkova, and V. Novosad, J. Nanosci. Nanotechnol. 14, 2648 (2014).
- [225] M. M. Rahman, M. M. Chehimi, H. Fessi, and A. Elaissari, J. Colloid Interface Sci. 360, 556 (2011).
- [226] N. Bouazizi, R. Bargougui, P. Thebault, T. Clamens, F. Desriac, F. Fioresi, G. Ladam, S. Morin-Grognet, N. Mofaddel, O. Lesouhaitier, F. Le Derf, and J. Vieillard, J. Colloid Interface Sci. 513, 726 (2018).
- [227] O. Vittorio, V. Voliani, P. Faraci, B. Karmakar, F. Iemma, S. Hampel, M. Kavallaris, and G. Cirillo, J. Drug Target. **22**, 408 (2014).
- [228] A. V. Bodnaruk, V. M. Kalita, M. M. Kulyk, S. M. Ryabchenko, A. I. Tovstolytkin, S. O. Solopan, and A. G. Belous, J. Phys. Condens. Matter 31, 375801 (2019).
- [229] A. V. Bodnaruk, S. M. Ryabchenko, M. M. Kulyk, V. M. Kalita, and A. I. Tovstolytkin, in *Int. Res. Pract. Conf. Nanotechnol. Nanomater. NANO-2019* (Lviv, Ukraine, 2018), p. 258.
- [230] S. O. Solopan, O. I. V'Yunov, A. G. Belous, T. I. Polek, and A. I. Tovstolytkin,

Solid State Sci. 14, 501 (2012).

- [231] Y. Shlapa, S. Solopan, A. Belous, and A. Tovstolytkin, Nanoscale Res. Lett. **13**, 13 (2018).
- [232] V. M. Kalita, D. M. Polishchuk, D. G. Kovalchuk, A. V. Bodnaruk, S. O. Solopan, A. I. Tovstolytkin, S. M. Ryabchenko, and A. G. Belous, Phys. Chem. Chem. Phys. 19, 27015 (2017).
- [233] A. I. Tovstolytkin, Y. M. Lytvynenko, A. V. Bodnaruk, O. V. Bondar, V. M. Kalita, S. M. Ryabchenko, Y. Y. Shlapa, S. O. Solopan, and A. G. Belous, J. Magn. Magn. Mater. 498, 166088 (2020).
- [234] J. I. Langford, J. Appl. Crystallogr. 8, 573 (1975).
- [235] V. Šepelák, A. Düvel, M. Wilkening, K. D. Becker, and P. Heitjans, Chem. Soc. Rev. 42, 7507 (2013).
- [236] V. V. Sorokin, I. A. Belyaeva, M. Shamonin, and E. Y. Kramarenko, Phys. Rev. E 95, (2017).
- [237] A. G. Bejenariu, J. Ö. Poulsen, A. L. Skov, and L. Henriksen, 17, (2009).
- [238] H.-N. An, B. Sun, S. J. Picken, and E. Mendes, J. Phys. Chem. B **116**, 4702 (2012).
- [239] D. X. Chen, J. A. Brug, and R. B. Goldfarb, IEEE Trans. Magn. 27, 3601 (1991).
- [240] D. Ivaneyko, V. Toshchevikov, M. Saphiannikova, and G. Heinrich, Condens. Matter Phys. **15**, (2012).
- [241] D. Jiles, *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials* (CRC Press, Boca Raton, 2015).
- [242] A. Koller, E. Pfrenger, and K. Stierstadt, J. Appl. Phys. **39**, 869 (1968).
- [243] S. Zapperi, A. Magni, and G. Durin, J. Magn. Magn. Mater. **242–245**, 987 (2002).
- [244] E. Y. Kramarenko, A. V Chertovich, G. V Stepanov, A. S. Semisalova, L. A. Makarova, N. S. Perov, and A. R. Khokhlov, Smart Mater. Struct. 24, 035002 (2015).
- [245] A. V. Bodnaruk, A. Brunhuber, A. A. Snarskii, M. M. Kulyk, V. M. Kalita, S. M. Ryabchenko, and M. Shamonin, in *Int. Res. Pract. Conf. Nanotechnol. Nanomater. NANO-2018* (Kyiv, Ukraine, 2018), p. 107.
- [246] A. V Bodnaruk, A. Brunhuber, A. A. Snarskii, M. M. Kulyk, V. M. Kalita, S. M. Ryabchenko, and M. Shamonin, in *Clust. Nanostructured Mater. CNM'5* (Uzhgorod, Ukraine, 2018), pp. 96–97.
- [247] J. Furthmuller, M. Fahnle, and G. Herzer, J. Phys. F Met. Phys. 16, L255 (1986).

- [248] G. Filipcsei, I. Csetneki, A. Szilágyi, and M. Zrínyi, Adv. Polym. Sci. 206, 137 (2007).
- [249] M. A. Abshinova, I. Kuřitka, N. E. Kazantseva, J. Vilčáková, and P. Sáha, Mater. Chem. Phys. **114**, 78 (2009).
- [250] M. Schrödner and G. Pflug, J. Magn. Magn. Mater. 454, 258 (2018).
- [251]L. M. Palacios-Pineda, I. A. Perales-Martinez, L. M. Lozano-Sanchez, O. Martínez-Romero, J. Puente-Córdova, E. Segura-Cárdenas, and A. Elías-Zúñiga, Polymers (Basel). 9, 696 (2017).
- [252] M. I. Aranguren, Polymer (Guildf). **39**, 4897 (1998).
- [253] S. V. Kredentser, M. M. Kulyk, V. M. Kalita, K. Y. Slyusarenko, V. Y. Reshetnyak, and Y. A. Reznikov, Soft Matter 13, 4080 (2017).
- [254] F. Martinez-Pedrero, A. Cebers, and P. Tierno, Soft Matter 12, 3688 (2016).
- [255] F. Martinez-Pedrero, A. Cebers, and P. Tierno, Phys. Rev. Appl. **6**, 034002 (2016).
- [256] A. Aharoni and A. Arrott, Phys. Today 50, 66 (1997).
- [257] V. Markovich, I. Fita, A. Wisniewski, D. Mogilyansky, R. Puzniak, L. Titelman, C. Martin, and G. Gorodetsky, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 81, 094428 (2010).
- [258] F. H. Sánchez, P. Mendoza Zélis, M. L. Arciniegas, G. A. Pasquevich, and M. B. Fernández Van Raap, Phys. Rev. B 95, 134421 (2017).
- [259] G. V. Stepanov, D. Y. Borin, S. Odenbach, and A. I. Gorbunov, Solid State Phenom. 152–153, 190 (2009).
- [260] D. T. Zimmerman, R. C. Bell, J. A. Filer, J. O. Karli, and N. M. Wereley, Appl. Phys. Lett. 95, 014102 (2009).
- [261] T. Mitsumata and S. Ohori, Polym. Chem. 2, 1063 (2011).
- [262] A. A. Snarskii, V. M. Kalita, and M. Shamonin, Sci. Rep. 8, 4397 (2018).
- [263] V. M. Kalita, A. A. Snarskii, M. Shamonin, and D. Zorinets, Phys. Rev. E 95, (2017).
- [264] T. J. Fiske, H. S. Gokturk, and D. M. Kalyon, J. Mater. Sci. 32, 5551 (1997).
- [265] V. M. Kalita, A. A. Snarskii, D. Zorinets, and M. Shamonin, Phys. Rev. E 93, 062503 (2016).
- [266] G. V. Stepanov, S. S. Abramchuk, D. A. Grishin, L. V. Nikitin, E. Y. Kramarenko, and A. R. Khokhlov, Polymer (Guildf). 48, 488 (2007).
- [267] K. Shimada, S. Shuchi, and H. Kanno, J. Intell. Mater. Syst. Struct. 16, 15 (2005).
- [268] G. K. Auernhammer, Arch. Appl. Mech. 89, 153 (2019).

[269] M. Anhalt and B. Weidenfeller, J. Appl. Phys. 101, 023907 (2007).

[270] L.-J. Qian, F.-L. Xin, X.-X. Bai, and N. M. Wereley, J. Intell. Mater. Syst. Struct. **28**, 2539 (2017).

## **ДОДАТОК А**

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. Interplay between Superparamagnetic and Blocked Behavior in the Ensemble of Lanthanum-Strontium Manganite Nanoparticles // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2017. – Vol.19, – P.27015-27024.

2. A. V. Bodnaruk, A. Brunhuber, V. M. Kalita, M. M. Kulyk, A. A. Snarskii, A. F. Lozenko, S. M. Ryabchenko, M. Shamonin. Temperature-dependent magnetic properties of a magnetoactive elastomer: Immobilization of the soft-magnetic filler // J. Appl. Phys. – 2018. – Vol.123, – P.115118.

**3. A. V. Bodnaruk**, V. M. Kalita, M. M. Kulyk, A. F. Lozenko, S. M. Ryabchenko, A. A. Snarskii, A. Brunhuber, M. Shamonin. Temperature blocking and magnetization of magnetoactive elastomers // J. Magn. Magn. Mater. – 2019. – Vol.471, – P.464-467.

**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. Magnetic anisotropy in magnetoactive elastomers, enabled by matrix elasticity // Polymer (Guildf). – 2019. – Vol.162, – P.63-72.

**5. A. V Bodnaruk**, V. M. Kalita, M. M. Kulyk, S. M. Ryabchenko, A. I. Tovstolytkin, S. O. Solopan, A. G. Belous. Critical behavior of ensembles of superparamagnetic nanoparticles with dispersions of magnetic parameters // J. Phys. Condens. Matter. – 2019. – Vol.31, – P.375801.

**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. Unusual magnetic and calorimetric properties of lanthanum-strontium manganite nanoparticles // J. Magn. Magn. Mater. – 2020. Vol.498, – P.166088.

**7.** Y. Y. Shlapa, S. O. Solopan, **A. V. Bodnaruk**, M. M. Kulyk, A. I. Tovstolytkin, A. G. Belous. Crystallographic and magnetic properties of  $La_{0,7}$ -<sub>x</sub>LnSr<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub> (Ln = Sm, Nd) nanoparticles // International research and practice conference: nanotechnology and nanomaterials NANO-2016 (August 24-27, 2016, Lviv, Ukraine). – Book of abstracts. – P. 620.

8. Д. Г. Ковальчук, С. М. Рябченко, А. В. Боднарук, В. М. Калита, О.І. Товстолиткін, А. Г. Білоус. Низькочастотні особливості магнітної сприйнятливості наночастинок (La, Sr)MnO<sub>3</sub> // Матеріали V Наукової конференції Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології. (1-2 грудня, 2016, Київ, Україна), – С. 71.

**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. Lanthanum-Strontium Manganite Nanoparticles for Magnetic Hyperthermia: Fine Tuning of Parameters by Substitutions in Lanthanum and Manganese Sublattices // International research and practice conference: Oxide Materials for Electronic Engineering - fabrication, properties and application OMEE – 2017. (May 29- June 2, 2017, Lviv, Ukraine). – Book of abstracts, P. 222.

**10**. **A. V. Bodnaruk**, A. Brunhuber, A. A. Snarskii, M. M. Kulyk, V. M. Kalita, S. M. Ryabchenko, Mikhail Shamonin. Temperature-dependent magnetic properties of a magnetoactive elastomer // International research and practice conference: nanotechnology and nanomaterials NANO-2018 (August 27-30, 2018, Kyiv, Ukraine). – Book of abstracts. – P. 107.

**11. A. V. Bodnaruk**, A. Brunhuber, A. A. Snarskii, M. M. Kulyk, V. M. Kalita, S. M. Ryabchenko, Mikhail Shamonin. Magneto-induced anisotropy in a magnetoactive elastomer // International research and practice conference: Clusters and nanostructured materials CNM'5 (October 22-26, 2018, Uzhgorod, Ukraine). – Book of abstracts. – P. 96-97.

**12. A. V. Bodnaruk**, S. M. Ryabchenko, M. M. Kulyk, V. M. Kalita and A. I. Tovstolytkin. Critical behavior of ensembles of superparamagnetic nanoparticles with a variance of magnetic parameters // International research and practice conference: nanotechnology and nanomaterials NANO-2019 (August 27-30, 2018, Lviv, Ukraine). – Book of abstracts. – P. 258.

161

**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. Magnetic Nanostructures for Self-controlled Hyperthermia and Remote Temperature Sensing // Abstracts 9th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties NAP 2019 (September 15-20, 2019, Odessa, Ukraine). – P. 02BA17.