

Спектры электронного магнитного резонанса в аморфных наночастицах $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x$

© Ю.А. Кокшаров, Г.Ю. Юрков*, Д.А. Баранов*, А.П. Малахо, С.Н. Поляков, С.П. Губин*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119992 Москва, Россия

* Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

E-mail: yua_koksharov@rambler.ru

E-mail: gy_yurkov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 7 июля 2005 г.)

Методом электронного магнитного резонанса исследованы наночастицы сплавов $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($0.7 < x < 0.2$) в диапазоне температур 295–500 К. Обнаружено, что температурное воздействие и концентрация ионов марганца в исследуемых наночастицах оказывают существенное влияние на резонансные спектры последних. Высказано предположение о существовании в наночастицах фаз с различными магнитными свойствами, относительное содержание фаз зависит от концентрации марганца в изученных наночастицах. Температура магнитного перехода для одной из этих фаз лежит выше 500 К, а для другой — в области температур 350–375 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 03-04-48981, 04-03-32090, 05-03-32756, 05-03-32083), „Фонда содействия отечественной науке“, программ фундаментальных исследований РАН „Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и материалов“ и „Направленный синтез неорганических веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе“.

PACS: 61.46.Df, 76.30.Fc

1. Введение

Бинарные сплавы железа с марганцем $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x$ обладают интересными физическими свойствами, некоторые из которых находят практическое применение, например в устройствах магнитоэлектроники. В частности, пленки $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$ используются в „спиновых затворах“ считывающих головок современных жестких дисков [1–3].

Магнитные свойства $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x$ зависят прежде всего от соотношения железа и марганца. В работе [4] приводятся следующие данные о фазовой диаграмме сплава железо–марганец. При $x \leq 0.1$ сплав железо–марганец кристаллизуется в ОЦК структуру (α -фаза), ферромагнитную при комнатной температуре. При $0.1 \leq x \leq 0.6$ образуется антиферромагнитная γ -фаза с ГЦК структурой. Состав $\gamma\text{-Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$ — антиферромагнитный металл с температурой Нееля около 490 К, при уменьшении x температура Нееля снижается и при $x \leq 0.4$ становится меньше 295 К, т. е. при этих составах (вплоть до $x \approx 0.1$) сплав железо–марганец парамагнитен при комнатной температуре.

Однако свойства сплавов железо–марганец зависят не только от концентраций компонентов, но и от условий синтеза, а также от наличия примесей [4,5]. Этим, по-видимому, обусловлен разброс литературных данных по магнитным свойствам сплавов $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x$. Так, например, в работе [5] в качестве предельной концентрации марганца для существования ферромагнитной α -фазы указывается $x = 0.05$. Согласно Бозорту [6], концентрация марганца 14% является практическим пределом ферромагнитности. Следует отметить, что в некоторой

области концентраций немагнитная γ -фаза и магнитная α -фаза могут сосуществовать [6].

Особый интерес представляют сплавы железа в аморфном состоянии. Дело в том, что получить чистое аморфное железо крайне трудно из-за его структурной неустойчивости [7,8]. В то же время экспериментальное исследование магнитных свойств аморфного железа важно для проверки существующих теорий магнетизма неупорядоченных сред [8,9]. Хотя есть сообщения об удачном синтезе беспримесного аморфного железа в виде наночастиц при помощи экстремальных условий синтеза (интенсивного ультразвукового разложения пентакарбонила железа) [10,11] или в виде тонких пленок [12], большинство исследований [13] было посвящено изучению бинарных сплавов железа FeM ($M = \text{Al}, \text{Ti}, \text{Sr}, \text{Hf}, \text{Mo}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{etc.}$) при различных концентрациях второго элемента M , в том числе при предельно малых. Оказалось, что аморфные сплавы железа (в определенном диапазоне концентраций марганца) склонны к образованию состояния типа спинового стекла [13]. Однако для чистого аморфного железа проблема основного состояния (обсуждаются варианты ферромагнетика, спинового стекла, миктомагнетика и другие) до сих пор не решена [13].

Переход от объемных образцов к наночастицам может привести к неожиданным изменениям магнитных свойств, в частности к изменению температуры Кюри, намагнитченности и даже типа магнитного упорядочения [14–16]. Это обусловлено существенным влиянием размерных и поверхностных эффектов на магнитные свойства наноматериалов. Магнитные наночастицы ак-

тивно исследуются в последние годы, поскольку их использование для сверхплотной магнитной записи, в медицине и других областях обещает решить многие важные практические задачи. Например, на основе наночастиц разрабатывается метод гипертермии для лечения онкологических заболеваний [17]. Для этого метода необходимы магнитные наночастицы с высокой намагниченностью и температурой Кюри в интервале 313–318 К [18]. Сплавы железа могут представлять интерес с этой точки зрения, так как для них существует возможность направленно изменять магнитные характеристики частиц, в частности намагниченность и температуру Кюри, при помощи изменения концентрации доминирующих атомов. К преимуществам наночастиц состава FeMn можно отнести также их относительно низкую токсичность.

В настоящей работе методом электронного магнитного резонанса (ЭМР) исследовались наночастицы состава $Fe_{1-x}Mn_x$, концентрация марганца составляла ($x = 0.07, 0.1, 0.15, 0.2$); наряду с этим было изучено воздействие температуры на синтезированные наночастицы.

2. Образцы и методы

Образцы наночастиц состава $Fe_{1-x}Mn_x$, стабилизированных в объеме полиэтиленовой матрицы, были синтезированы по стандартной методике получения материалов „класпол“ [19,20]. Методика заключается в высокоскоростном термическом разложении металлсодержащих соединений (МСС) в раствор-расплаве полиэтилен-масло. Процесс ввода МСС в раствор-расплавы полиэтилена осуществляется таким образом, чтобы осуществить эффективное разложение прекурсора без дополнительного подвода МСС извне, что позволяет получать наночастицы, однородные как по составу, так и по размерам (с возможным бимодальным распределением).

Общими компонентами для всех синтезов являлись полиэтилен высокого давления (ПЭВД) и очищенное вакуумное масло VM-5. Для каждого эксперимента было использовано 15 г ПЭВД и 150 мл минерального масла. Основные использованные реагенты соответствовали требованиям, предъявляемым к реагентам марки „чда“. В настоящей работе в качестве прекурсоров были использованы пентакарбонил железа ($Fe(CO)_5$) и декакарбонил димарганца ($Mn_2(CO)_{10}$). Навеска этих соединений подбиралась индивидуально в зависимости от требуемой концентрации и стехиометрического состава наночастиц в синтезируемом наноматериале. В качестве растворителя был использован *n*-гексан. Одновременное разложение названных выше соединений при температуре 563 К в раствор-расплаве полиэтилен-масло и инертной атмосфере при интенсивном перемешивании позволило создать композиционный материал на основе Fe–Mn наночастиц. В ходе экспериментов ток инертного газа (аргона) регулировался таким образом, чтобы обеспечить быстрое и полное удаление лигандов и растворителя из реакционной области. Продукт реакции —

темный воскообразный материал помещали в аппарат Сокслетта, где осуществлялась экстракция масла бензолом. Затем образец вакуумировали для полного удаления остатков бензола и хранили до начала исследований на воздухе. Полученные сухие порошки имели темно-коричневый цвет.

Размеры полученных наночастиц определяли с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на установке JEM-100B фирмы JEOL, ускоряющее напряжение 80 kV. Для этого исследуемый материал подвергали УЗ-диспергированию в водно-спиртовом растворе, а диспергированный порошок наносили на медную сетку, покрытую углеродной пленкой.

Рентгенодифракционный анализ образцов проводили на рентгеновском дифрактометре Rotaflex D/max-RC корпорации Rigaku, оснащенный 12 kW источником рентгеновского излучения (12 kW) с вращающимся анодом (CuK α -излучение, графитовый кристалл-анализатор). Для повышения чувствительности метода съемку проводили при мощности источника, близкой к максимальной ($U = 55$ kV, $I = 180$ mA).

Спектры ЭМР измерялись на спектрометре X-диапазона Varian E-4. Температура измерялась с помощью платинового сопротивления с точностью ± 1 К. Ширина ΔH_{pp} и амплитуда A резонансных линий определялись по методу „peak-to-peak“. Для оценки интенсивности сигнала использовалась формула $I = A \cdot \Delta H^2$.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 приведена типичная микрофотография образца, состоящего из наночастиц состава $Fe_{0.85}Mn_{0.15}$, стабилизированных в объеме полиэтилена. На светлом фоне (полиэтилен) четко выделяются темные сферические образования (металлсодержащие наночастицы). Средний размер наночастиц был получен на основании цифровых методов обработки растровых (2D) изображений микрофотографий. Результаты обработки изображений показали, что в композиционном материале присутствуют крупные частицы с размером ≈ 20 nm и более мелкие со средним размером ≈ 2.5 –3.0 nm.

На рис. 2 приведены типичные рентгеновские спектры образца состава $Fe_{0.85}Mn_{0.15}$ после синтеза и после отжига при 673 К в атмосфере аргона в течение 4 часов. Линии, характерные для кристаллических фаз FeMn, в спектрах отсутствуют.

Экспериментальные данные ЭМР, полученные для образцов с наночастицами состава $Fe_{1-x}Mn_x$ ($x = 0.07$), представлены на рис. 3–5. Образец, не подвергавшийся термической обработке, характеризуется широкой линией ($\Delta H_{pp} \approx 3400$ Oe при 295 К, рис. 3, *a*), которая медленно сужается (см. рис. 4) по мере нагрева образца ($\Delta H_{pp} \approx 2400$ Oe при 500 К, рис. 3, *b*). Правый (высокополевой) пик сигнала мало изменяет свое положение при нагреве образцов (рис. 3), поэтому о смещении сигнала ЭМР как целого можно судить по смещению левого (низкополевого) пика (рис. 5). Для всех образцов

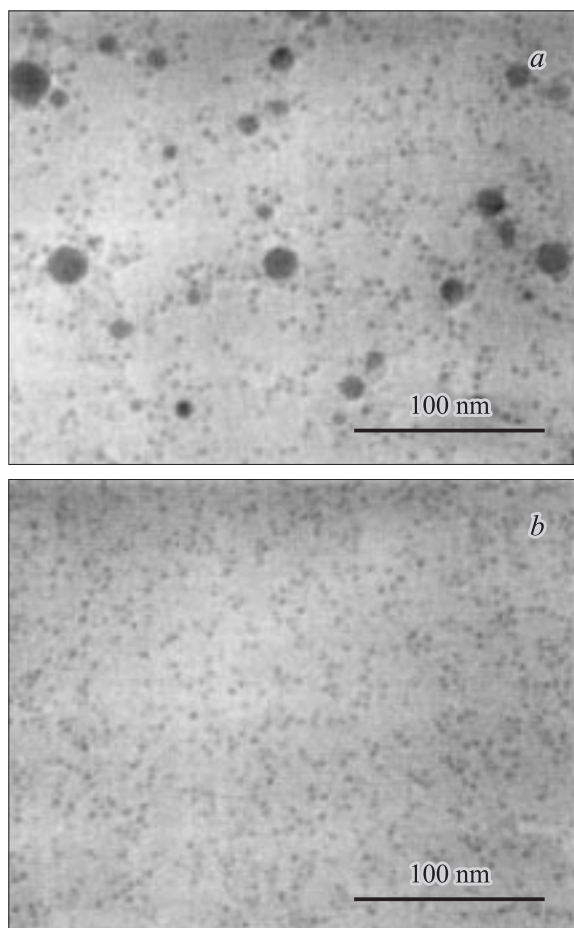


Рис. 1. ТЭМ — микрофотография наночастиц состава $Fe_{0.85}Mn_{0.15}$, стабилизированных в объеме полиэтилена. Средний размер крупных частиц ≈ 20 nm, мелких ≈ 2.5 –3.0 nm.

с $x = 0.07$ спектры ЭМР смещаются в область больших полей, причем эта тенденция явно усиливается, если образец подвергся прокаливанию при высокой температуре (рис. 5). Образец, подвергшийся прокаливанию в аргоне при 673 К, обладает самым узким спектром ЭМР, особенно это заметно при высоких температурах (рис. 3, *b*). В интервале температур 325–350 К все характеристики сигнала ЭМР этого образца испытывают скачкообразное изменение (рис. 4, 5).

Высокие температуры оказывают существенное влияние на форму и параметры спектров ЭМР образцов, содержащих наночастицы в полимере. На рис. 6 показаны спектры образца $Fe_{1-x}Mn_x$ ($x = 0.1$) при первом и втором прогреве до 500 К. Процедура первого прогрева длилась около 5 часов. Второй прогрев начался сразу вслед за первым, как только образец охладился до комнатной температуры.

Как видно из рис. 6, *a*, при первом прогреве спектры ЭМР состоят из двух сигналов: широкого, смещенного в малые поля и формирующего левое „плечо“ общего спектра, и более узкого сигнала, расположенного вблизи $g = 2$. При нагреве второй сигнал постепенно начинает

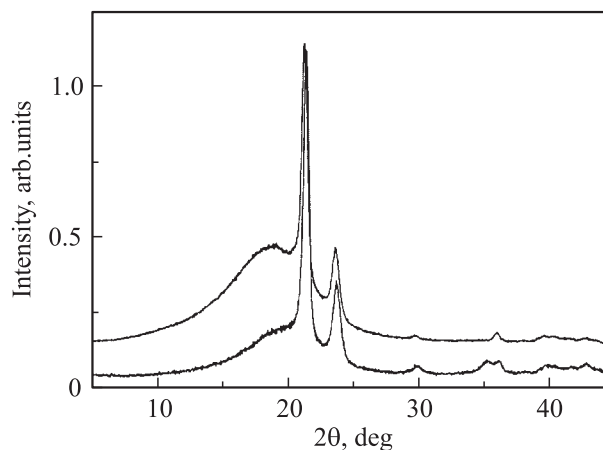


Рис. 2. Рентгеновские спектры наночастиц состава $Fe_{0.85}Mn_{0.15}$ в полиэтиленовой матрице до (верхняя кривая) и после отжига в аргоне при 673 К (нижняя кривая). В спектрах присутствуют только линии от полиэтилена.

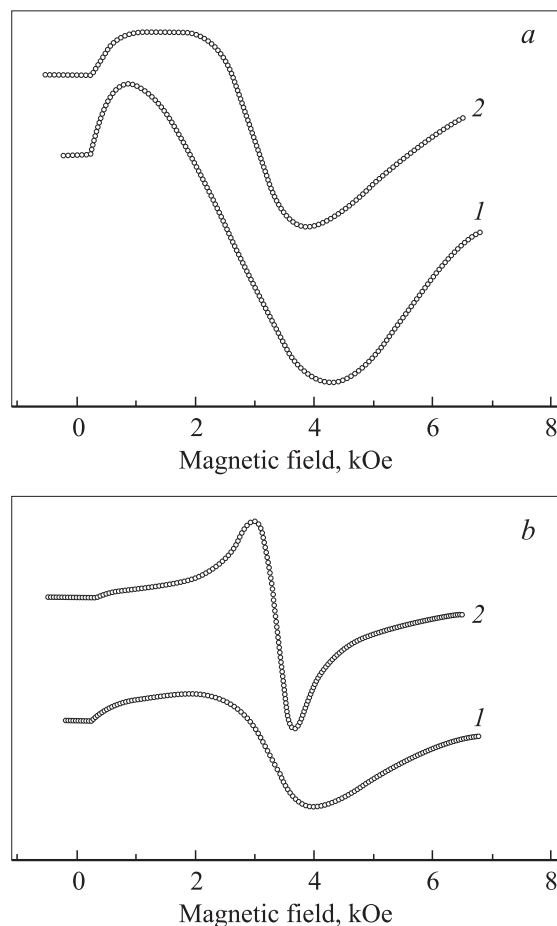


Рис. 3. Спектры ЭМР образцов $Fe_{1-x}Mn_x$ ($x = 0.07$), измеренные при комнатной температуре (*a*) и при $T = 485$ К (*b*). 1 — образец, не подвергавшийся термической обработке; 2 — образец, выдержанный при 673 К в атмосфере аргона в течение 8 часов.

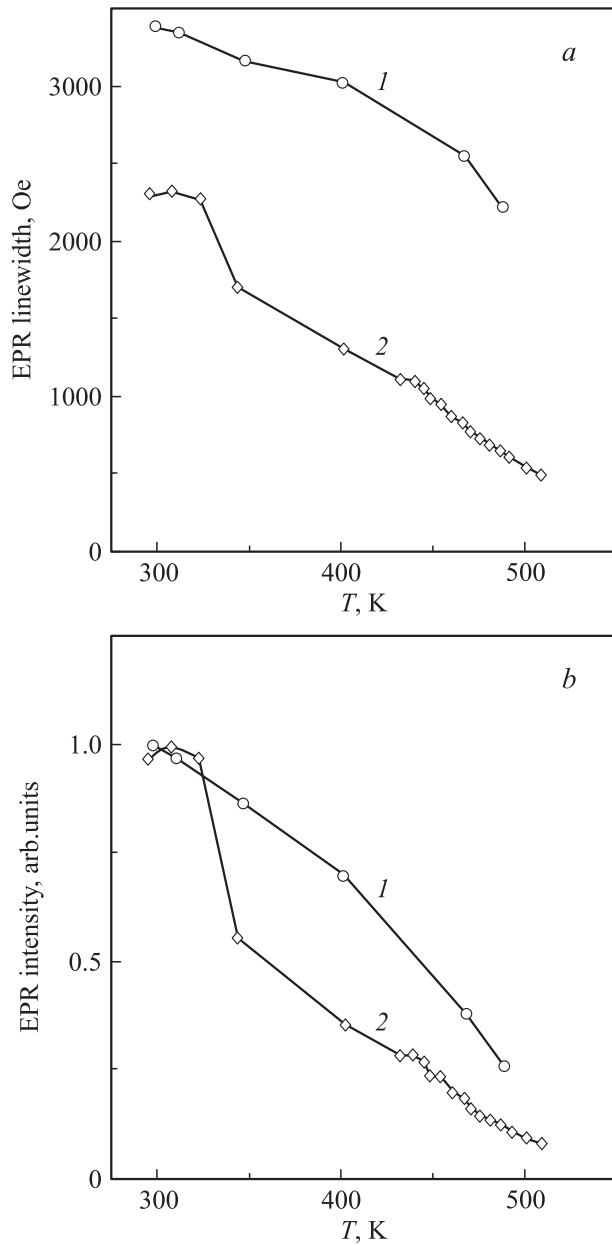


Рис. 4. Температурные зависимости ширины (a) и интенсивности (b) спектров ЭМР образцов $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0.07$). 1 — образец, не подвергавшийся термической обработке; 2 — образец, прокаленный при 673 К в атмосфере аргона в течение 8 часов.

доминировать в спектре. На рис. 7 представлены температурные зависимости ширины и интенсивности спектра ЭМР ΔH_{pp} для рассматриваемого образца. Из рис. 7, a видно, что в области температур от комнатной до 350–400 К ширину спектра определяет широкая линия, а при более высоких температурах — узкая. Эта же тенденция прослеживается на температурной зависимости интенсивности спектра ЭМР (рис. 7, b). Нагрев оказывает необратимое воздействие на образцы: спектры ЭМР, измеренные при комнатной температуре, до первого нагрева и после него сильно различаются (рис. 7).

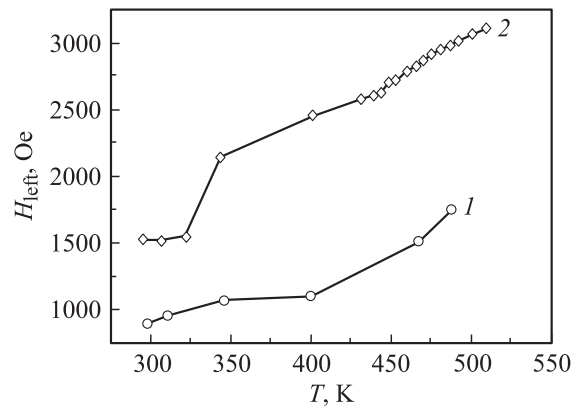


Рис. 5. Температурные зависимости положения левого (низкополевого) пика спектров ЭМР образцов $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0.07$).

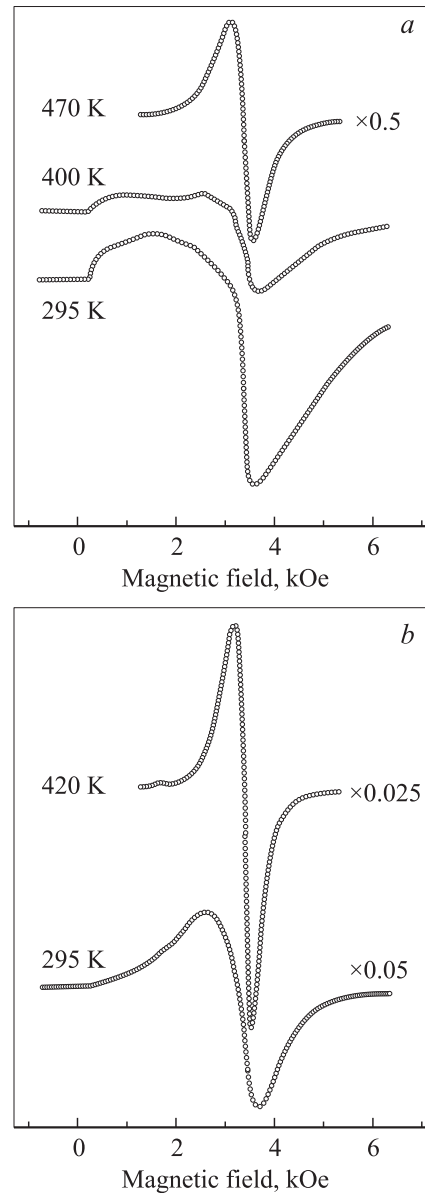


Рис. 6. Спектры ЭМР образца $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0.1$): a — первый нагрев от 295 до 500 К; b — второй нагрев сразу после первого.

Во время второго прогрева температурные зависимости параметров спектра ЭМР определяются узким сигналом (рис. 8, 9). Отметим, что после второго прогрева форма сигнала ЭМР практически не изменилась.

Аналогичная процедура с двумя последовательными прогревами проводилась и для образца с вдвое большим содержанием марганца — $Fe_{1-x}Mn_x$ ($x = 0.2$). Спектры ЭМР этого образца для первого и второго прогрева приведены на рис. 8. Видно, что, во-первых, в спектре ЭМР еще до первого прогрева отсутствует широкая линия, во-вторых, и первый, и второй прогревы не оказывают существенного влияния на форму линии спектров ЭМР. Количественные характеристики спектров ЭМР меняются практически одинаково во время обоих прогревов, для второго прогрева температурные зависимости трех параметров (ширины, интенсивности и резонансного поля) показаны на рис. 9. Отметим, что резонансное поле перестает изменяться при температуре ≈ 400 К (рис. 9, *b*).

Обратимся к образцу наночастиц $Fe_{1-x}Mn_x$ в полимере с промежуточным содержанием марганца $x = 0.15$. Спектры ЭМР при разных температурах для этого образца представлены на рис. 10. Видно, что, как и для

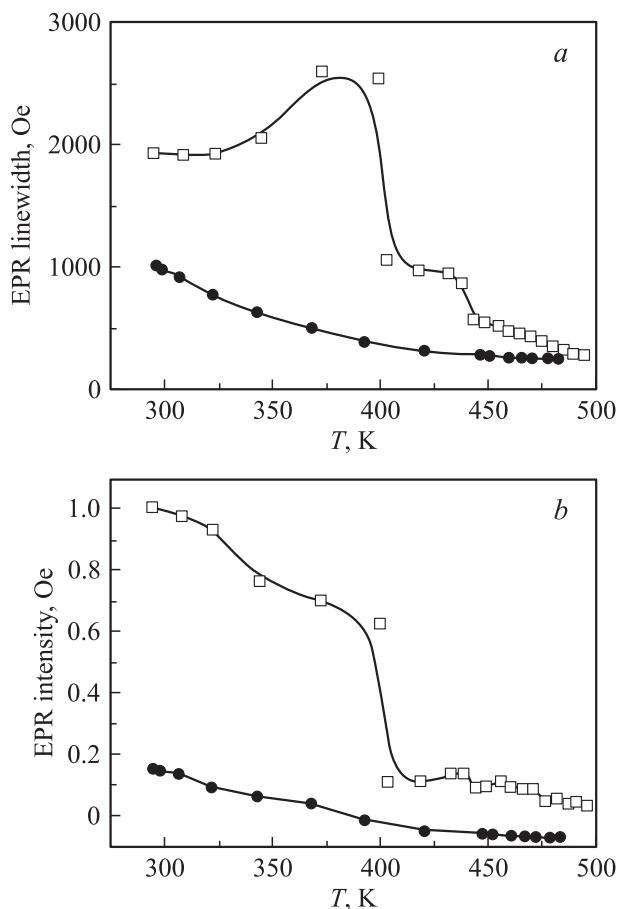


Рис. 7. Температурные зависимости ширины (*a*) и интенсивности (*b*) спектра ЭМР образца $Fe_{1-x}Mn_x$ ($x = 0.1$): квадраты — первый нагрев от 295 до 500 К; темные кружки — второй нагрев сразу после первого.

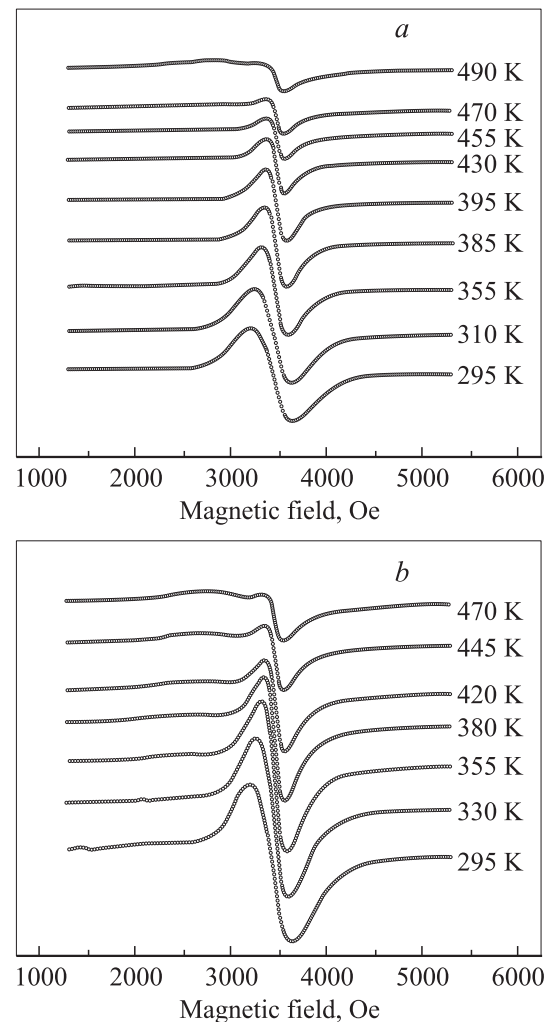


Рис. 8. Спектры ЭМР образца $Fe_{1-x}Mn_x$ ($x = 0.2$) во время первого (*a*) и второго (*b*) последовательных прогревов.

образца с $x = 0.1$, спектры состоят из двух линий разной ширины, однако сдвиг широкой линии в низкие поля выражен гораздо слабее, чем в образце $x = 0.1$ (рис. 6). При прогреве образца с $x = 0.15$ узкая линия постепенно начинает доминировать в спектре (рис. 10, *a*), однако при самых высоких температурах общая ширина спектра снова начинает возрастать, что указывает на смену доминирующей линии. Отметим, что процедура прогрева оказывает такое же влияние на спектр ЭМР образца с $x = 0.15$, как и для образца с $x = 0.1$, а именно после прогрева соотношение широкой и узкой компонент спектра изменяется в пользу последней (рис. 10, *b*). Температурные зависимости характеристик спектра ЭМР образца $Fe_{1-x}Mn_x$ ($x = 0.15$) показаны на рис. 11. Отметим, что резонансное поле достигает максимума и перестает меняться при ≈ 375 К, но начиная с 400 К, вновь уменьшается, что связано, однако, не с магнитным переходом, а со сменой доминирующей линии в спектре. Аналогичные аномалии для других параметров (ширины спектра и интенсивности), заключающиеся в

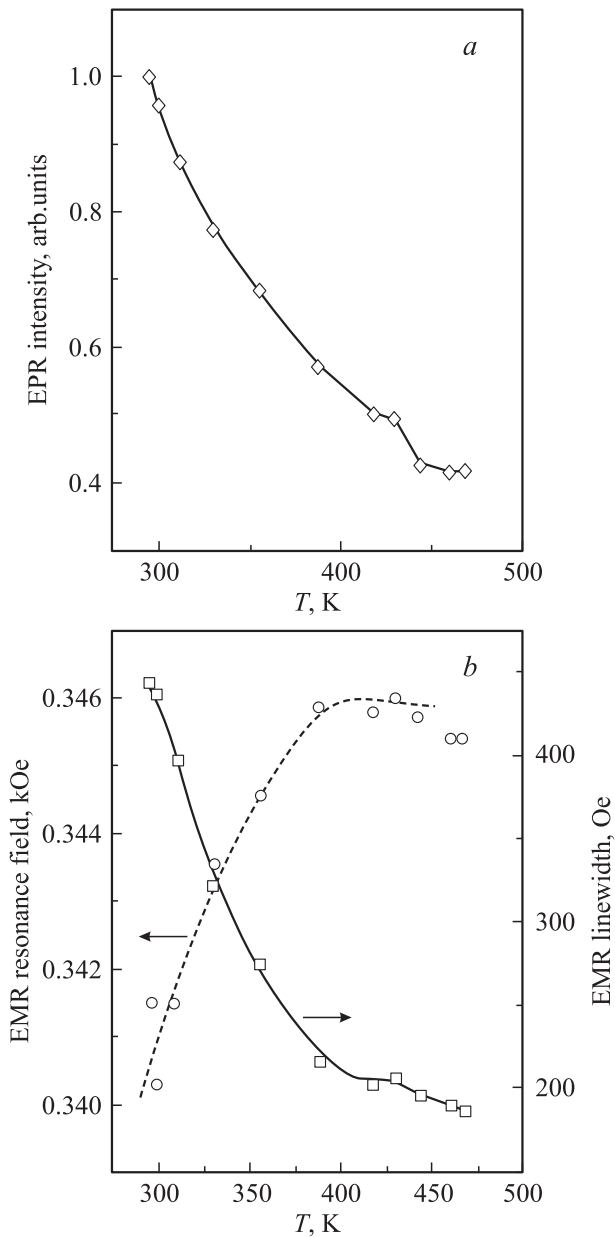


Рис. 9. Температурные зависимости интенсивности (а), ширины линии и величины резонансного поля (b) для спектров ЭМР образца $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0.2$) во время второго прогрева. Линии проведены для удобства восприятия.

изменении знака производной по температуре, также наблюдаются в этом интервале температур (рис. 11).

4. Обсуждение результатов

Поскольку наночастицы, исследуемые в настоящей работе, были синтезированы при температурах не превышающих 563 К, можно ожидать, что сразу после получения они являются структурно-аморфными. Дополнительный прогрев (прокалывание), по-видимому, не приводит к частичной кристаллизации, так как данные

рентгеноструктурного анализа не выявляют следов кристаллической фазы ни до, ни после прогрева (рис. 2). Однако, данные магнитной резонансной спектроскопии показывают, что при нагреве какие-то изменения в частицах происходят. Все частицы до прогрева демонстрируют сложный спектр ЭМР, состоящий из двух основных компонентов — широкой (сдвинутой в низкие поля) и узкой линий. Термины „широкая“ и „узкая“ линия следует понимать в относительном смысле, поскольку минимальная ширина спектра, зарегистрированная в наших экспериментах, равна ≈ 200 Ое. Дополнительный прогрев как частиц без полимера ($x = 0.07$), так и внутри полимера ($x = 0.1, 0.15, 0.2$) приводит к значительному сужению спектра, что связано с увеличением вклада узкой линии.

Можно предположить, что исследуемые частицы содержат не менее двух различных в магнитном отношении фаз: первая обуславливает широкую компоненту спектра, а вторая — узкую. Первая фаза обладает большей намагниченностью (отсюда сдвиг линии ЭМР в низкие поля) по сравнению со второй. Зависимость

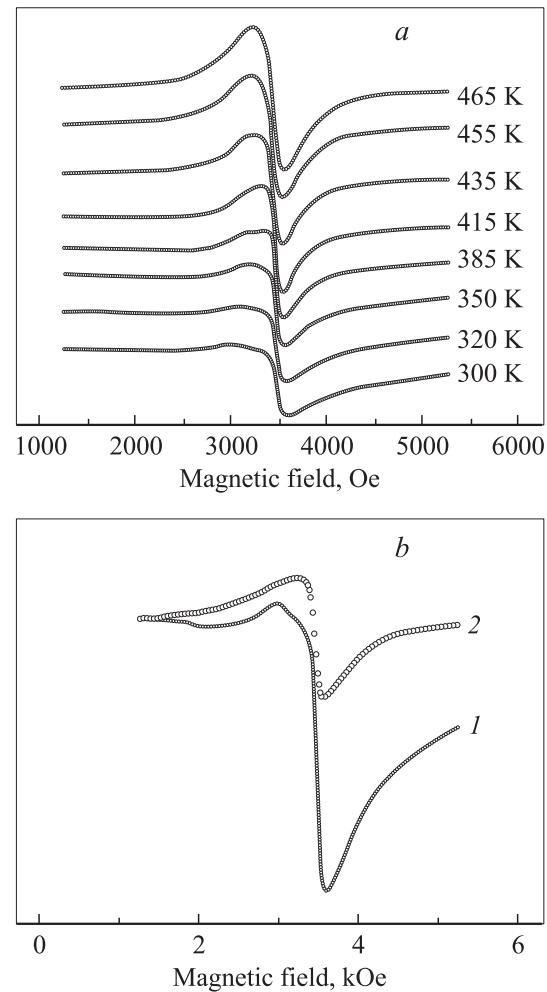


Рис. 10. Спектры ЭМР образца $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0.15$) при различных температурах во время первого прогрева (а), а также при комнатной температуре (b) до (1) и после (2) первого прогрева.

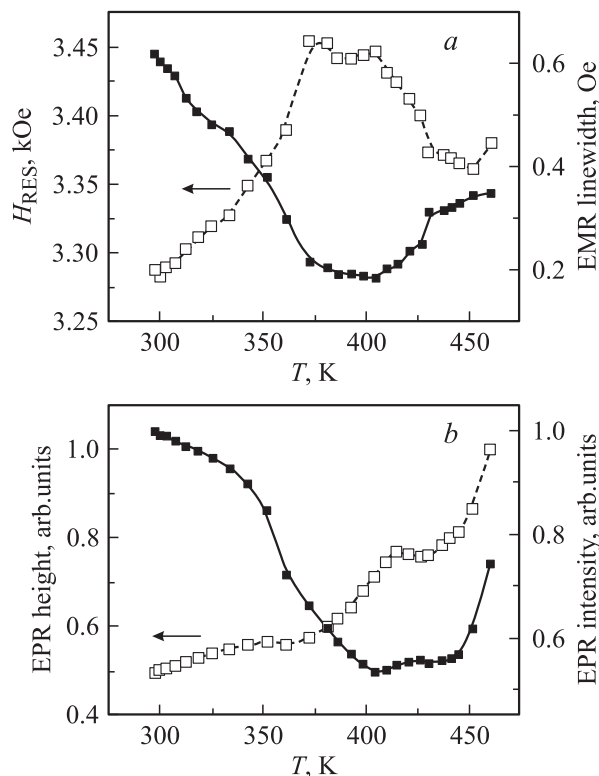


Рис. 11. Температурные зависимости параметров спектров ЭМР образца $Fe_{1-x}Mn_x$ ($x = 0.15$): резонансного поля и ширины (а), амплитуды и интенсивности (б)..

от температуры параметров спектров ЭМР первой фазы более слабая, чем второй, что приводит, в частности, к смене доминирующей линии для образца $x = 0.15$ выше 400 К. Неодинаковые температурные зависимости параметров ЭМР (а также разница в намагниченности) могут указывать на различие в температурах перехода из магнито-упорядоченного (ферромагнитного или типа спинового стекла) в магнито-неупорядоченное (парамагнитное) состояние. Для первой фазы такой переход должен лежать выше 500 К (максимальная температура в наших экспериментах). Для второй фазы, возможно, мы наблюдали магнитный переход при ≈ 350 К в прокаленных образцах $x = 0.07$ (рис. 5, 6). Это значение температуры магнитного перехода близко к тому, что следует из [6] для объемных образцов.

Вероятно, внутри изученных частиц существуют структурно-аморфные фазы различного химического состава. Например, широкий сигнал ЭМР обусловлен фазой аморфного железа с большой намагниченностью, а узкий — фазой аморфного сплава железо-марганец с меньшей намагниченностью. Изменение свойств частиц при нагреве можно связать с диффузией атомов марганца внутри частицы и их сегрегацией в отдельных областях частицы. Согласно нашим данным, чем больше общая концентрация марганца в частицах, тем слабее выражены необратимые изменения спектров ЭМР при нагреве. Не исключено, что при увеличении концен-

трации марганца его распределение внутри частицы становится более однородным.

Кроме того, для образцов с концентрацией марганца 20% температурные зависимости спектров ЭМР напоминают поведение антиферро- или ферромагнетиков выше температуры магнитного перехода (т.е. в парамагнитном состоянии). Полученные данные указывают, что концентрационная граница „ферромагнетик–антиферромагнетик“ при комнатной температуре для исследованных наночастиц лежит ниже значения $x = 0.2$.

Очевидно, что для прояснения ситуации необходимы дальнейшие исследования. В частности, для выявления роли марганца интересно изучить свойства частиц с малым содержанием марганца (менее процента), а также попытаться получить системы с меньшим разбросом частиц по размерам (монодисперсные). Желательно также более детально исследовать роль прокалывания, в частности, проверить влияние на магнитные свойства частиц его длительности, температуры и состава газовой атмосферы.

5. Выводы

С использованием терморазложения МСС в расплаве полиэтилен–масло получены наночастицы состава $Fe_{1-x}Mn_x$. Результаты просвечивающей электронной микроскопии подтверждают наличие металлосодержащих наночастиц в полимерной матрице.

Методом ЭМР исследованы наночастицы сплавов $Fe_{1-x}Mn_x$ ($0.07 < x < 0.2$) в диапазоне температур 295–500 К. Обнаружено, что на спектры ЭМР существенное влияние оказывают: 1) прокалывание образцов (без полимера) при высокой температуре (~ 673 К) после синтеза; 2) нагрев образцов в полимерной матрице до 500 К; 3) концентрация марганца в частицах. Температурные и концентрационные изменения магнитно-резонансных свойств наночастиц обусловлены, по-видимому, взаимопревращением фаз с различным содержанием марганца и как следствие неодинаковыми магнитными свойствами.

Список литературы

- [1] R.L. Comstock. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **13**, 509 (2002).
- [2] A.E. Berkowitz, K. Takano. *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 552 (1999).
- [3] J. Nogués, I.K. Schuller. *J. Magn. Magn. Mater.* **192**, 203 (1999).
- [4] T.A. Anhøj, C.S. Jacobsen, S. Mørup. *J. Appl. Phys.* **95**, 3649 (2004).
- [5] C. Paduani, E.G. da Silva. *J. Magn. Magn. Mater.* **161**, 184 (1996).
- [6] Р. Бозорт. *Ферромагнетизм. Изд-во иностранной литературы, М.* (1956).
- [7] R. Lorenz, J. Hafner. *J. Magn. Magn. Mater.* **139**, 209 (1995).
- [8] G. Xiao, C.L. Chien. *Phys. Rev. B* **35**, 8763 (1987).
- [9] Y. Kakehashi. *Phys. Rev. B* **43**, 10 820 (1991).

- [10] M.W. Grinstaff, M.B. Salamon, K.S. Suslick. *Phys. Rev. B* **48**, 269 (1993).
- [11] R. Bellissent, G. Galli, N.W. Grinstaff, P. Migliardo, K.S. Suslick. *Phys. Rev. B* **48**, 15 797 (1993).
- [12] S. Handschuh, J. Landes, U. Köbler, Ch. Sauer, G. Kisters, A. Fuss, W. Zinn. *J. Magn. Magn. Mater.* **119**, 254 (1993).
- [13] T. Uchida, Y. Takehashi. *Phys. Rev. B* **64**, 054 402 (2001).
- [14] R. Skomski. *J. Phys.: Condens. Matter.* **15**, R841 (2003).
- [15] X. Batlle, A. Labarta. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35**, R15 (2002).
- [16] C.M. Sorensen. In: *Nanoscale Materials in Chemistry* / Ed. K.J. Klabunde. J. Wiley&Sons (2001). P. 169.
- [17] M. Shinkai. *Journal of bioscience and bioengineering* **94**, 6, 606 (2002).
- [18] A.A. Kuznetsov, O.A. Shlyakhtin, N.A. Brusentsov, O.A. Kuznetsov. *Eur. Cells and Materials* **3**, 75 (2002).
- [19] И.Д. Кособудский, С.П. Губин. *Высокомолекул. соединения* **27**, 3, 689 (1985).
- [20] S.P. Gubin, G.Yu. Yurkov, I.D. Kosobudsky. *Int. J. Mater. Product Technol.* **23**, 1–2, 2 (2005).