

## Магнетизм наночастиц гадолиния вблизи $T_c$

© В.И. Петин

Институт проблем химической физики РАН,  
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия  
e-mail: petinov@icp.ac.ru

(Поступило в Редакцию 28 апреля 2016 г. В окончательной редакции 13 июля 2016 г.)

В области  $250 \text{ K} < T < 325 \text{ K}$  исследовано влияние температуры и магнитного поля  $H$  на магнетизм сферических наночастиц Gd размерами 89, 63, 47, 28 и 18 nm, полученных конденсацией паров металла в потоке гелия. У частиц  $d = 18 \text{ nm}$  отсутствовал магнитный переход, и их структура — смесь двух кубических фаз (ГЦК1 и ГЦК2). Крупные частицы сохраняли ГПУ фазу, имели примесь ГЦК1 фазы, доля которой росла с уменьшением размера частиц, и при  $T_c = 293 \text{ K}$  у них происходил магнитный переход. Примесь  $\text{O}_2$  не повлияла на их структуру, но уменьшила намагниченность  $\sigma$  и магнитную проницаемость  $\mu$ . Экспериментально подтвержден ориентационный переход в поликристаллическом гадолинии при инициировании его магнитным полем  $H$ . У частиц Gd размером менее 63 nm, магнитная структура которых близка к однодоменной, ориентационный переход происходил вблизи  $T_c$  без влияния  $H$ .

DOI: 10.21883/JTF.2017.06.44508.1868

### Введение

В последние годы в связи с расширением областей использования магнитных наночастиц в технике [1,2] и в медицине [3] возникла необходимость в более детальном изучении их свойств [4–12]. Особый интерес сейчас проявляют к наночастицам Gd, который используется в медицине как контрастирующий агент, в том числе в магнитно-резонансной томографии [3,13,14].

У гадолиния изменение магнитного состояния происходит в области комнатных температур, и благодаря этому его наночастицы являются удобным объектом изучения магнитных переходов в нанокристаллах, связанных размерным фактором. Кроме того, гадолиний принадлежит к группе одноосных магнетиков, у которых при понижении температуры спонтанно меняется знак первой константы магнитной анизотропии [15]. Принято рассматривать это как ориентационный переход, в результате которого изменяется направление намагниченности и соответственно симметрия магнитной структуры [16]. Возникает естественный вопрос: возможен ли подобный переход в наночастицах гадолиния и как он проявляется? До сих пор остается открытым другой не менее важный вопрос: реализуется ли однодоменное состояние у редкоземельных магнетиков, в том числе у наночастиц Gd?

У гадолиния  $T_c$  всего лишь на 15–20°С ниже температуры теплокровных животных, и это может открыть новые возможности использования наночастиц Gd в медицинской и ветеринарной практике. В частности, они могут использоваться для точечной локализации лекарственных препаратов в определенных местах организмов и управляемого вывода их, используя для этого биологически приемлемые локальные градиенты температуры и магнитного поля.

В свете изложенного возникла необходимость в детальном изучении магнитного состояния наночастиц Gd

вблизи температуры магнитного перехода и в выяснении как оно зависит от размера наночастиц, температуры и величины внешнего магнитного поля.

### Экспериментальная часть

В приведенных ниже исследованиях были использованы сферические наночастицы Gd со среднеобъемными диаметрами 89, 63, 47, 28 и 18 nm. Ниже в работе для краткости термины „размер наночастиц“, „диаметр наночастиц“ и буквенное обозначение  $d$  всегда соответствуют среднеобъемному диаметру наночастиц в образце, который определяется из анализа распределения частиц по размерам с помощью формулы

$$d = \langle d \rangle_v = (\sum n_i d_i^3 / \sum n_i)^{1/3}, \quad (1)$$

$n_i$  — количество частиц размером  $d_i$ ,  $\sigma n_i$  — общее количество анализируемых на электронно-микроскопических снимках изображений наночастиц ( $\sim 500$ ).

Наночастицы Gd были получены путем конденсации паров металла в потоке инертного газа, известного как способ Гена–Миллера [17]. В качестве инертного газа в настоящей работе использовался поток высокочистого гелия, при этом в некоторых случаях в поток гелия добавляли контролируемые количества кислорода. Более полные сведения о технологии получения исследуемых в настоящей работе наночастиц Gd, их структуре, технологии управления их размером и о влиянии примеси кислорода на их структуру и на магнетизм опубликованы в [18].

Образцы для исследований были приготовлены в виде взвеси наночастиц Gd в парафине. Относительные объемное  $\eta_v$  и весовое  $\alpha_m$  содержания наночастиц в парафине определяли по удельному весу взвеси  $\gamma$  с помощью следующих соотношений:

$$\eta_v = (\gamma - \rho_{\text{par}}) / (\rho_{\text{Gd}} - \gamma), \quad (2)$$

$$\alpha_m = (\gamma - \rho_{\text{par}})\rho_{\text{Gd}}/(\rho_{\text{Gd}} - \rho_{\text{par}})\gamma, \quad (3)$$

где  $\rho_{\text{Gd}}$  и  $\rho_{\text{par}}$  — соответственно плотность гадолиния и парафина.

Плотность взвесей  $\gamma$  всех исследуемых образцов была близка к величине, соответствующей одинаковому объемному содержанию ( $\sim 1\%$ ) наночастиц Gd в парафине. Она определялась с погрешностью  $\pm 5\%$ . Образцы для магнитных исследований изготавливали в виде тонкой полоски путем раздавливания между двух отполированных пластин твердеющей взвеси, размещенной в тонкостенном герметичном контейнере из пищевого полиэтилена. Плоская форма резко снижала размагничивающий фактор при условии расположения образца относительно постоянного магнитного поля  $H$  и переменного поля  $h$  таким образом, чтобы направления  $\mathbf{H}$  и  $\mathbf{h}$  оставались параллельными его основной поверхности.

Использовались одни и те же образцы как для измерения температурной зависимости высокочастотной магнитной проницаемости  $\mu$ , так и их удельной намагниченности  $\sigma$ . Образцы располагали в потоке паров азота, нагретого до заданной температуры и текущего внутри двустенной стеклянной трубки с вакуумной изоляцией. Изучение магнитного состояния наночастиц Gd близ  $T_c$  проводилось путем анализа зависимостей удельной намагниченности  $\sigma(T)$  в постоянном магнитном поле  $H$  и высокочастотной магнитной проницаемости  $\mu(T)$  тех же образцов при  $H = 0$ . Зависимости  $\sigma(T)$  регистрировались с помощью вибрационного магнитометра. Для этого полиэтиленовый контейнер с образцом прикреплялся к вибрирующему кварцевому стержню магнитометра.

Зависимости магнитной проницаемости  $\mu(T)$  определялись на СВЧ ( $\nu = 9.27 \text{ GHz}$ ) с помощью объемного резонатора с модой  $TE_{102}$ . Он был изготовлен из отрезка посеребренного прямоугольного волновода сечением  $23 \times 10 \text{ mm}^2$ . Образец вводился в резонатор вдоль оси температурной трубки, которая вдоль центра резонатора пересекала его от одной узкой стенки к другой. Для сквозного прохода резонатора температурной трубкой на его узких стенках в центре были вырезаны отверстия диаметром 9 mm. Когда широкая сторона образца совпадала с направлением магнитной компоненты СВЧ поля резонатора, его добротность была близка  $10^3$ . При введении образца в резонатор она падала на величину  $\sim 0.3-0.5\%$ .

Необходимо пояснить, какая задача решалась измерениями магнитной проницаемости наночастиц Gd на высоких частотах. Для этого полезно привлечь результаты ранее проведенных исследований [18] наночастиц Gd, используемых в настоящей работе. Вначале несколько слов об особенности структуры наночастиц гадолиния и о влиянии примеси кислорода на нее.

У наночастиц размером  $d = 18 \text{ nm}$ , в отличие от гексагональной структуры, характерной для поликристаллического образца Gd, рентгенограммы выявили двухфазную кубическую структуру (ГЦК1, ГЦК2). Крупные наночастицы Gd, размер которых соответствовал 89, 63, 47 и 28 nm, имели ГПУ структуру с примесью ГЦК1

фазы. Доля кубической фазы росла при уменьшении размера наночастиц. При этом ГПУ структура наночастиц полностью соответствовала структуре макроскопического образца Gd. Удивительно, но наличие в наночастицах Gd примеси кислорода в количестве до 0.5 at.% никак не отразилось на их структуре [18].

Исследования магнитных свойств наночастиц Gd с ГПУ структурой в [18], а также в работах [19–21] выявили важную особенность в зависимостях их намагниченности  $\sigma$  от  $H$ . Оказалось, что у кривых  $\sigma(H)$  отсутствует гистерезис, т.е.  $H_c \approx 0$ . Из-за этого у наночастиц исчез основной, общепринятый критерий установления критического размера однодоменности по максимуму зависимости  $H_c$  от  $d$ . Более того, у частиц размером 18 nm ниже  $T_c$  вообще не проявился магнитный переход, и они сохранили парамагнитные свойства вплоть до гелиевых температур. В такой ситуации возникла идея определения критической области однодоменности наночастиц по изменению характера зависимости магнитной проницаемости  $\mu$  от размера частиц. Известно, что в ферромагнетиках процесс смещения доменных границ вносит наибольший вклад в их магнитную проницаемость  $\mu$  и обеспечивает наиболее крутой участок кривой намагничивания. Процесс вращения намагниченности доменов ответственен за формирование более пологой части кривой намагничивания, и его вклад в магнитную проницаемость ферромагнетиков слабеет. Наконец, в большом магнитном поле наступает насыщение намагниченности и любой макроскопический образец становится однородно намагниченным, т.е. однодоменным. Соответственно его магнитная проницаемость стремится к нулю.

У наночастиц с уменьшением их размера переход в однодоменное состояние может происходить в нулевом магнитном поле. При уменьшении наночастиц в определенной области размеров у них начинают исчезать доменные границы и соответственно частицы без воздействия магнитного поля становятся однородно намагниченными, т.е. их намагниченность в нулевом магнитном поле достигает насыщения. В результате у таких наночастиц должна падать их магнитная проницаемость. Поэтому по ослаблению зависимости  $\mu$  в определенной области размеров наночастиц Gd, в принципе, можно сделать заключение о переходе их в однодоменное состояние.

Регистрация зависимости  $\mu$  от  $d$  осуществлялась по скачку магнитной проницаемости частиц соответствующего размера при переходе их в ферромагнитное состояние, т.е. по температурной зависимости  $\mu(T)$ , когда температура образца становилась ниже  $T_c$ . Для этого с целью полного соответствия показаний термомпары с температурой образца, состоящем из взвеси частиц Gd в парафине, один спай термомпары впрессовывался непосредственно в объем образца. Кроме того, между резонатором с образцом и клистронным генератором устанавливалась система автоматической подстройки частоты клистрона к резонансной частоте резонатора (далее именуемой кратко АПЧ). При

непрерывной регистрации зависимости  $\mu(T)$  переход наночастиц Gd в ферромагнитное состояние проявлялся следующим образом. Изменение температуры в области  $T < T_c$  приводило к скачку магнитной проницаемости наночастиц на величину  $\Delta\mu_f(T)$ , что соответственно вызывало сдвиг частоты резонатора с находящимся внутри него образцом на величину  $\Delta\nu_f(T)$ . Благодаря обратной связи на отражателе клистрона возникал сигнал рассогласования  $\Delta V_f(T)$ , который соответствовал сдвигу частоты резонатора. В конечном итоге, для небольшого образца устанавливалась линейная связь между  $\Delta V_f(T)$  и  $\Delta\mu_f(T)$ :

$$\Delta V_f(T) = \alpha \Delta\mu_f(T). \quad (4)$$

В соотношении (4)  $\alpha$  является нормировочной константой, которую удобно определить, когда частицы находятся в парамагнитном состоянии, т.е. при  $T > T_c$ . В качестве температурного репера для определения парамагнитного состояния наночастиц Gd и соответственно величин  $\Delta V_p$  и  $\Delta\mu_p$  была принята  $T = 325$  К, которая на 30 К превышает  $T_c$ . Применяя выражение (4) для парамагнитного состояния наночастиц Gd, можно показать, что  $\alpha = \Delta V_p / \Delta\mu_p$ . Соответственно из (4) следует

$$\Delta V_f(T) / \Delta V_p = \Delta\mu_f(T) / \Delta\mu_p. \quad (5)$$

Используя отношение электрических сигналов, возникших на отражателе клистрона при переходе наночастиц Gd из парамагнитного в ферромагнитное состояние, можно с помощью (5) установить отношение их магнитных проницаемостей, порожденных этим переходом. Уместно отметить два основных фактора, из-за которых возникла необходимость регистрировать температурные зависимости магнитных проницаемостей для каждого размера наночастиц Gd в виде отношений  $\Delta\mu_f(T) / \Delta\mu_p$ . Во-первых, даже небольшая ошибка в положении образца в СВЧ резонаторе существенно влияет на сдвиг его частоты и естественно на величину  $\Delta\mu_f$ . Поэтому, нормируя  $\Delta\mu_f$  на магнитную проницаемость частиц Gd в парамагнитном состоянии  $\Delta\mu_p$ , фактически погрешность, связанная с положением образца в резонаторе, нивелируется. Во-вторых, в работе не ставилась задача — найти абсолютные значения удельной намагниченности  $\sigma$  и магнитной проницаемости  $\Delta\mu_f$  наночастиц Gd, предполагалось изучить влияние температуры и поля  $H$  на особенности магнитных переходов в зависимости от размера частиц и примеси кислорода. Поэтому, несмотря на большую погрешность ( $\pm 5\%$ ) в объемном содержании наночастиц Gd в образцах, поставленная задача исследований достигалась.

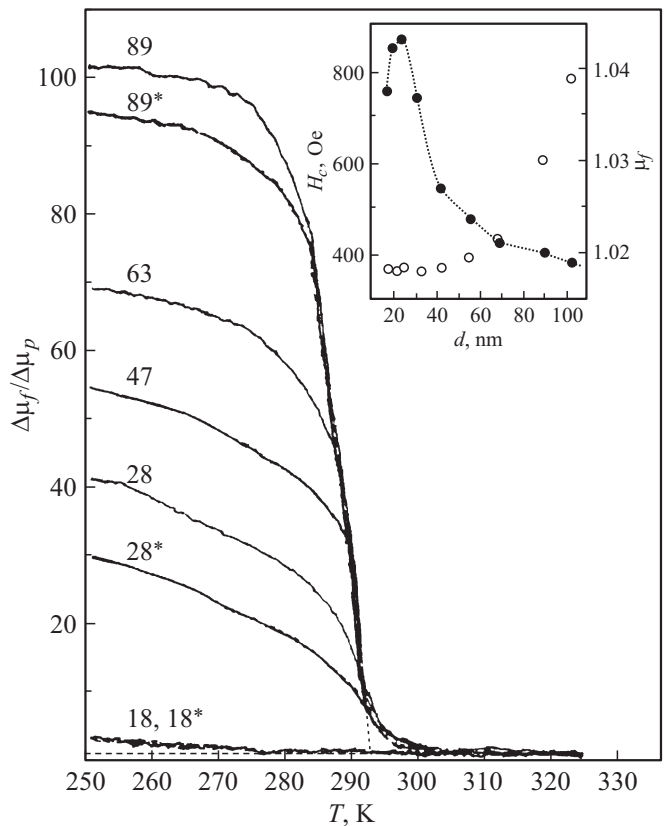
### Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны экспериментальные зависимости относительной высокочастотной магнитной проницаемости  $\Delta\mu_f / \Delta\mu_p$  от температуры близ  $T_c$  для наночастиц Gd

размером 89, 63, 47, 28 и 18 nm. Звездочкой отмечены также аналогичные зависимости для образцов наночастиц 89, 28 и 18 nm, при получении которых в поток гелия было добавлено 0.5 mol.% кислорода по методике, описанной в [18]. Приведенные на рис. 1 зависимости были установлены путем регистрации на отражателе клистрона изменения напряжения  $\Delta V_f$  при изменении температуры образца от 325 К до 250 К.

Но прежде чем проводить анализ представленных на рис. 1 зависимостей  $\Delta\mu_f / \Delta\mu_p$  от  $T$  для наночастиц Gd, вначале необходимо рассмотреть переход в однодоменное состояние наночастиц кобальта, являющего собой классический пример одноосного 3d-ферромагнетика. Цель этого исследования — продемонстрировать и сравнить переход в однодоменное состояние наночастиц Co по изменению их коэрцитивной силы  $H_c$  и магнитной проницаемости  $\mu_f$ . На вставке рис. 1 показаны зависимости  $H_c$  (темные точки) и высокочастотной магнитной проницаемости  $\mu_f$  (светлые точки) наночастиц Co при уменьшении их размера от 105 до 17 nm.

Образцы для исследований с целью удобства сравнения также изготавливали в виде 1%-й (объемной) взвеси сферических наночастиц Co в парафине. Получение наночастиц Co и приготовление взвеси их в парафине осуществлялось в полном соответствии с технологией,



**Рис. 1.** Изменение относительной магнитной проницаемости  $\Delta\mu_f(T) / \Delta\mu_p$  наночастиц Gd от  $T_c$ . На вставке — зависимости  $H_c$  (темные точки) и  $\mu_f$  (светлые точки) наночастиц кобальта при изменении размера наночастиц в области перехода их в однодоменное состояние.

используемой для наночастиц Gd [18]. Но технология изготовления образцов для определения магнитной проницаемости  $\mu$  взвеси наночастиц Co на СВЧ была изменена с учетом удовлетворительной стойкости кобальта к окислению. Цилиндрические образцы имели диаметр 3 мм, и их положение в центре резонатора фиксировалось с высокой точностью с помощью специальных вставок. В качестве эталона для определения абсолютных значений  $\mu$  использовали аналогичные по форме и размеру образцы из полиэтилена и чистого парафина.

Как видно из приведенной зависимости,  $H_c$  от  $d$  частиц Co при уменьшении их диаметра  $H_c$  непрерывно растет, и вблизи  $d_0 \sim 25$  нм достигает максимума  $H_c$ . В области размеров  $d < d_0$  наночастицы Co находятся в однодоменном состоянии. Однодоменная структура у наночастиц Co такого размера согласуется с наличием у них спонтанного магнитного момента, способного когерентно перемагничиваться под влиянием циклически изменяющегося магнитного поля. Имеется ряд теоретических и экспериментальных сравнительных исследований, подтверждающих влияние однородной намагниченности наночастицы 3d-ферромагнетиков на их гистерезисные характеристики, в том числе на зависимость  $H_c$  от  $d$  [22].

Максимум в зависимости  $H_c(d)$  и последующий спад при дальнейшем уменьшении  $d$  обусловлен спонтанным перемагничиванием частиц либо по туннельному механизму, либо тепловыми возбуждениями ( $\sim kT$ ), когда они начинают превалировать над энергией магнитной анизотропии частиц.

На переход в однодоменное состояние наночастиц Co указывает также ослабление зависимости магнитной проницаемости  $\mu_f$  от диаметра частиц, когда  $d$  становится меньше 60 нм. По-видимому, действительно в наночастицах Co такого размера исчезают доменные стенки.

Перейдем к анализу представленных на рис. 1 зависимостей  $\Delta\mu_f/\Delta\mu_p$  от температуры для наночастиц Gd. Как видно из рис. 1, их магнитные проницаемости в узкой области температур (300–294 К) демонстрируют одинаковый, практически совпадающий для всех наночастиц плавный рост от  $T$ , который можно, вероятно, отнести к флуктуационному ферромагнетизму, так как в этой области  $T - T_c \ll T_c$  (см. § 47 в [16]). Но для исследования его, в частности для определения критических индексов, необходимы специальные, более прецизионные исследования.

Ниже  $T_c$  у всех наночастиц Gd размером 28 нм и более зависимости  $\Delta\mu_f(T)/\Delta\mu_p$  демонстрируют в сравнительно узком интервале температур ( $\Delta T \sim 7$  К) резкий рост  $\Delta\mu_f$  от  $T$ . Линейная аппроксимация  $\Delta\mu_f(T)$  до пересечения с температурной шкалой позволила установить, что  $T_c = 293 \pm 1$  К. Определенное таким образом  $T_c$  в пределах погрешности совпадает с парамагнитной температурой Кюри,  $\theta = 292$  К, установленной ранее в [18] по зависимости  $\chi^{-1}$  от  $T$  в парамагнитной области наночастиц.

Из рис. 1 видно, что величина скачка  $\Delta\mu_1(T)$  зависит от размера частиц. Если у частиц  $d = 89$  нм отношение  $\Delta\mu_f(T)/\Delta\mu_p$  возрастает в этом интервале температур почти в 100 раз, то у наночастиц  $d = 28$  нм оно возрастает всего лишь в 20 раз. У всех исследуемых в настоящей работе наночастиц размеры почти на два порядка меньше глубины скин-слоя гадолиния на частоте  $\nu \approx 10^{10}$  Hz, и поэтому объяснить этот эффект неоднородностью распределения СВЧ поля внутри объема наночастиц не представляется возможным. Это подтверждается также фактом практически полного совпадения в парамагнитной области зависимостей  $\Delta\mu(T)/\Delta\mu_p$  для всех размеров исследуемых наночастиц.

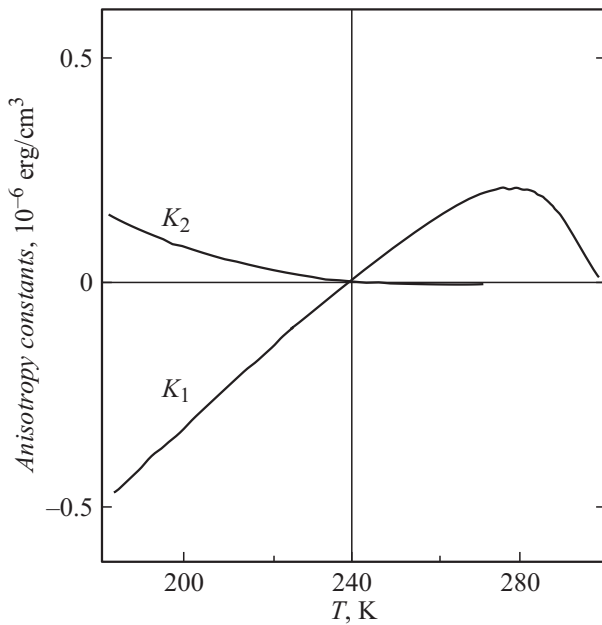
Не вызывает сомнения, что резкий рост  $\Delta\mu_f(T)$  для частиц 89 нм близ  $T_c$  связан с наличием у этих наночастиц доменных границ.

При  $T$ , достаточно удаленной от  $T_c$  ( $T < 280$  К), у крупных наночастиц,  $d = 89$  и 63 нм, зависимости  $\Delta\mu_f(T)/\Delta\mu_p$  с уменьшением температуры практически выходят на плато и ниже 270 К вообще перестают зависеть от  $T$ . Что касается более мелких наночастиц ( $d = 47$  и 28 нм), как видно из рис. 1, их зависимости  $\Delta\mu_f(T)/\Delta\mu_p$  изменяются при снижении  $T$  по закону, близкому к линейному.

Полностью идентичные свойства проявляют и наночастицы Gd такого же размера, при получении которых добавляли кислород, и в результате произошло их частичное окисление. Отметим, что влияние примеси кислорода на  $\Delta\mu_f(T)/\Delta\mu_p$  в частицах размером 89\* и 28\* нм проявилось вдали от  $T_c$  в незначительном падении магнитной проницаемости у наночастиц 89\* нм и в более заметном у наночастиц 28\* нм по сравнению с такими же частицами, при получении которых в гелий не добавлялся кислород. Примесь кислорода также уменьшила намагниченность наночастиц, но не отразилась на величине  $T_c$  и на парамагнитной температуре Кюри [18].

Выше было показано, что магнитная проницаемость наночастиц Co при уменьшении их размера в области перехода в однодоменное состояние вначале падает, а затем вообще перестает зависеть от размера наночастиц (вставка на рис. 1). Можно было предполагать, что и у наночастиц Gd, если имеется переход в однодоменное состояние, поведение магнитной проницаемости должно изменяться с размером частиц подобным образом. Однако реально зависимость магнитной проницаемости частиц Gd от их размера,  $\Delta\mu_f(d)$ , в той же области размеров, как и у наночастиц Co, ведет себя по-другому.

В итоге можно считать, что исследования высокочастотной магнитной проницаемости наночастиц Gd размером от 89 до 18 нм не выявило четко выраженного перехода в однодоменное состояние. Возможно, отсутствие однозначной зависимости магнитной проницаемости от размера наночастиц Gd связано со структурной неустойчивостью наночастиц при изменении их размера. По крайней мере, до сих пор остаются неясными причины возникновения структурной ГПУ–ГЧК1–ГЦК2 перестройки в наночастицах при уменьшении их



**Рис. 2.** Зависимости постоянных анизотропии  $K_1$  и  $K_2$  гадолиния от температуры близ  $T_c$  [15].

размера [18]. Благодаря тому, что природа магнетизма РЗМ связана с взаимодействием атомных  $f$ -орбиталей и электронов проводимости в этих металлах, большая поверхность наночастиц способна повлиять на их структурную устойчивость.

Отсутствие ниже  $T_c$  магнитного перехода у наночастиц  $d = 18$  nm качественно можно объяснить следующим образом. Возможно, это явление связано с нарушениями взаимодействия РККИ (Рудермана–Киттеля–Касуйи–Иосиды), с помощью которого обычно объясняют магнитное упорядочение в редкоземельных металлах. Согласно теории РККИ, магнитное взаимодействие между далеко расположенными  $4f$ -оболочками ионов может осуществляться только косвенным образом благодаря поляризации электронов проводимости. В наночастицах радиусом  $\sim 10$  nm электроны проводимости за короткие времена ( $\tau \sim 10^{-11}$  s) способны потерять свою поляризацию при столкновении с поверхностью частицы. Это, а также увеличение расстояния между  $4f$ -ионами в наночастицах при смене ГПУ на ГЦК структуру, должно также повлиять на ослабление РККИ-взаимодействия и соответственно на магнитное состояние наночастиц.

Далее рассмотрим влияние температуры на намагниченность частиц Gd в постоянном магнитном поле. Известно, что гадолиний благодаря гексагональной структуре решетки должен проявлять одноосную магнитную анизотропию, энергию которой с учетом первых двух членов разложения можно представить в такой форме:

$$U_{an} = K_1 \sin^2 \Theta + K_2 \sin^4 \Theta. \quad (6)$$

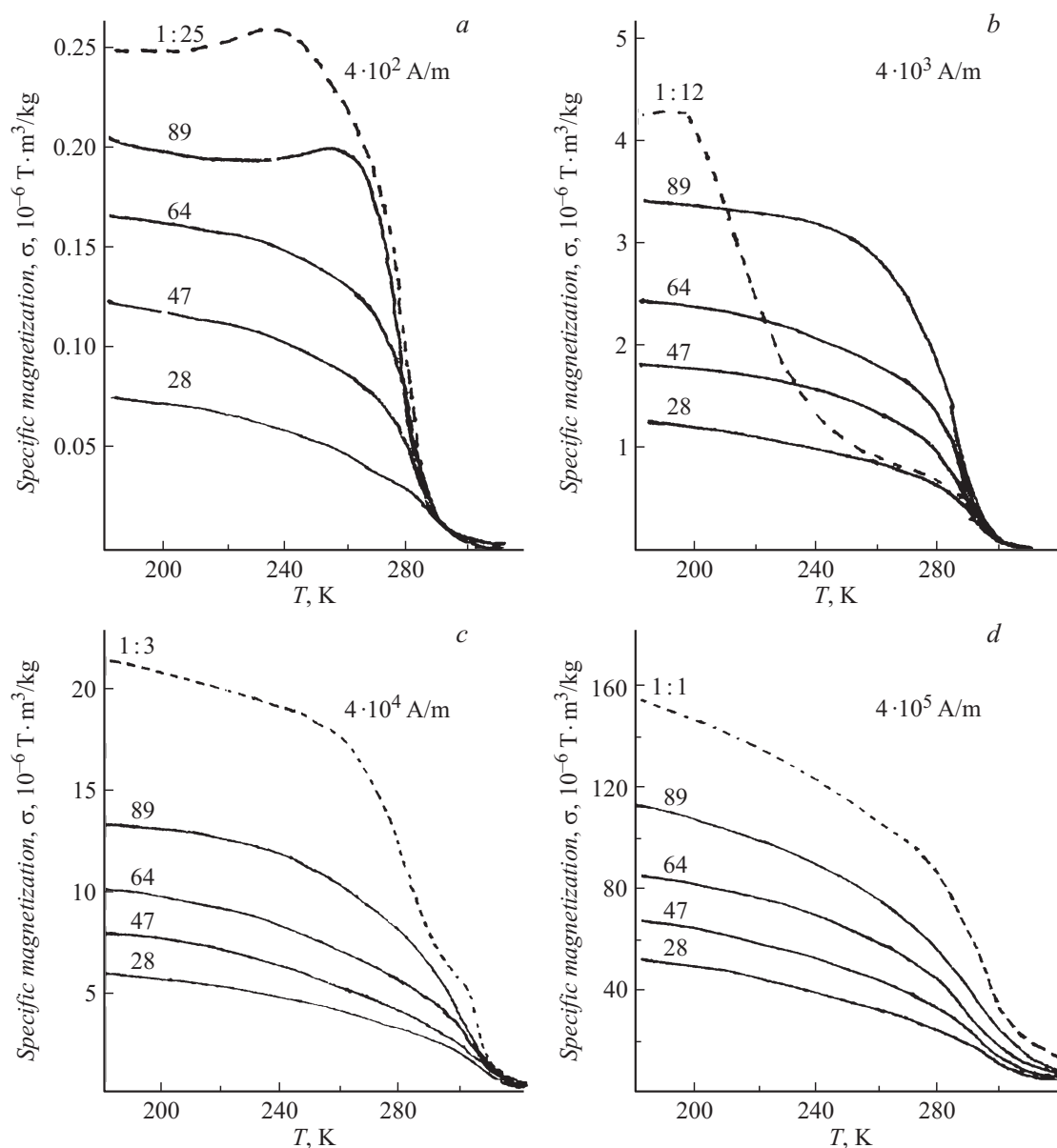
Здесь  $K_1$  и  $K_2$  — первая и вторая константы магнитной анизотропии,  $\Theta$  — угол между осью легкого намагничи-

вания (ось  $z$ ) и направлением магнитного поля  $\mathbf{H}$ . Особенностью гадолиния является специфическая температурная зависимость его первой константы  $K_1$ . На рис. 2 показаны зависимости  $K_1(T)$  и  $K_2(T)$  гадолиния для области температур 300–180 K, взятые из работы [15]. Из характера приведенных зависимостей следует, что в области  $T > 240$  K гадолиний представляет собой классический одноосный ферромагнетик ( $K_1 > 0$ ;  $K_2 \sim 0$ ), а ниже 240 K у него происходит ориентационный переход. Зависимость  $K_1(T)$  проходит через нуль, и затем продолжает падать в отрицательной области. В результате меняется как направление спонтанной намагниченности гадолиния, так и симметрия его магнитной структуры [16]. Вместо одноосной магнитной анизотропии типа „легкая ось“, которая в области температур  $T > 240$  K определяет коэрцитивность гадолиния, при  $T < 240$  K он приобретает другую анизотропию, а именно типа „легкая плоскость“. В пределах этой плоскости, совпадающей с базисной плоскостью  $x$ – $y$  кристалла, намагниченность может под влиянием небольшого поля  $H$  свободно, не выходя из базисной плоскости, изменять свое направление. Однако из отношения (6) видно, что имеется второй член разложения энергии анизотропии  $K_2$ , который тоже может влиять на направление вектора намагниченности гадолиния. Теоретически предполагается [16], что ориентационный переход в гадолинии можно инициировать полем  $H$ .

Приведенные выше рассуждения касаются магнитной анизотропии и магнетизма макроскопического кристалла гадолиния. Совершенно другая ситуация может реализоваться у наночастиц Gd. На рис. 3 приведены зависимости удельной намагниченности  $\sigma(T)$  ансамблей наночастиц Gd разного размера и для сравнения поликристаллического образца, намагниченного магнитным полем  $4 \cdot 10^2$  Am $^{-1}$  (a),  $4 \cdot 10^3$  Am $^{-1}$  (b),  $4 \cdot 10^4$  Am $^{-1}$  (c) и  $4 \cdot 10^5$  Am $^{-1}$  (d). Для сравнения штрихом выделены зависимости  $\sigma_b(T)$  для поликристаллического образца гадолиния. Для удобства сравнения зависимостей  $\sigma(T)$  наночастиц и  $\sigma_b(T)$  поликристаллического Gd масштаб зависимости  $\sigma_b(T)$  уменьшен по оси ординат, и кратность уменьшения указана в виде отношения над каждой кривой  $\sigma_b(T)$ .

Видно, что при намагничивании образцов в малом магнитном поле (рис. 3, a), которое лишь в 10 раз превышает магнитное поле Земли ( $H_E \approx 40$  Am $^{-1}$ ), зависимости  $\sigma_b(T)$  и  $\sigma(T)$  наночастиц размером 89 nm имеют по одному похожему максимуму, которые сдвинуты один относительно другого по температуре. А зависимости  $\sigma(T)$  для наночастиц размерами 63, 47 и 28 nm в этом же малом поле (рис. 3, a) ведут себя совершенно по-другому. У этих наночастиц зависимости  $\sigma(T)$  похожи. Они после резкого роста близ  $T_c$  без каких-либо скачков плавно растут с понижением температуры.

После увеличения поля  $H$  в 10 раз и более ансамбли наночастиц, отличающиеся по размеру, демонстрируют плавный рост зависимости  $\sigma(T)$  (рис. 3, b–d), очень похожий на зависимость  $\sigma(T)$  ансамблей наночастиц



**Рис. 3.** Зависимости удельной намагниченности  $\sigma(T)$  для наночастиц размером 89, 64, 47 и 28 нм в магнитном поле  $H$  (А/м):  $4 \cdot 10^2$  (а),  $4 \cdot 10^3$  (б),  $4 \cdot 10^4$  (с) и  $4 \cdot 10^5$  (д). Штриховыми линиями представлены зависимости  $\sigma(T)$  для макроскопического образца Gd с указанием масштаба уменьшения, удобного для сравнения с зависимостями  $\sigma(T)$  для разных размеров наночастиц Gd.

размером менее 63 нм, намагниченных в слабом поле ( $H = 4 \cdot 10^2 \text{ Am}^{-1}$ ), которые приведены на рис. 3, а. Отметим, что у наночастиц размером 89 нм исчез максимум в зависимости  $\sigma(T)$ , и она приобрела вид, аналогичный с  $\sigma(T)$  для более мелких наночастиц.

Наибольшее влияние поле  $H = 4 \cdot 10^3 \text{ Am}^{-1}$  оказало на  $\sigma_b(T)$ . Рис. 3, б демонстрирует резкое увеличение  $\sigma_b(T)$  ниже 240 К, т.е. как раз в той области температур, где константа  $K_1$  проходит через нуль и Gd из одноосного магнетика ( $K_1 > 0$ ) превращается в магнетик типа „легкая плоскость“ ( $K_1 < 0$ ). Заметим, что  $\sigma_b(T)$  макроскопического образца вблизи 240 К заметно отличается от зависимостей  $\sigma(T)$  наночастиц Gd, которые

показывают плавный и практически подобный характер роста намагниченности при уменьшении  $T$ .

Как следует из рис. 3, д, в самом большом поле ( $H = 4 \cdot 10^5 \text{ Am}^{-1}$ ) все зависимости  $\sigma(T)$  наночастиц и  $\sigma_b(T)$  поликристаллического образца Gd приобретают одинаковый вид. Они подобны зависимостям  $\sigma(T)$  наночастиц  $d = 63, 47$  и  $28$  нм, намагниченных самым маленьким полем  $4 \cdot 10^2 \text{ Am}^{-1}$  (рис. 3, а) и  $\sigma(T)$  для всех исследуемых наночастиц Gd, намагниченных промежуточными по величине полями  $H$  (рис. 3, б, с).

Сопоставление представленных на рис. 3 кривых  $\sigma_b(T)$  и  $\sigma(T)$  для наночастиц позволяет сделать определенные заключения. Начнем с анализа влияния поля

на магнетизм поликристаллического образца Gd, зависимости  $\sigma_b(T)$  которого представлены на рис. 3 штрихом. Из рис. 3, *a–c* видно, что зависимости  $\sigma_b(T)$  имеют различные изгибы, положение которых однозначно связано лишь с влиянием  $T$  и  $H$  на константу  $K_1$ . Их влиянием на  $K_2$  можно пренебречь, так как в области температур от  $T_c$  до 180 К значение  $K_1$  заметно больше  $K_2$  (зависимости  $K_1(T)$  и  $K_2(T)$  на рис. 2). При  $H = 4 \cdot 10^5 \text{ Am}^{-1}$  (рис. 3, *d*) в  $\sigma_b(T)$  исчезают все изгибы, и она просто плавно растет при уменьшении температуры. Дальнейшее увеличение поля  $H$  до  $8 \cdot 10^5 \text{ Am}^{-1}$  никак не повлияло на характер зависимости  $\sigma_b(T)$ .

Увеличение намагничивающего поля, действующего на образец поликристаллического гадолиния до  $H = 4 \cdot 10^5 \text{ Am}^{-1}$ , приводит к исчезновению у него границ между доменами, т.е. становится однородно намагниченным, или, иначе, приобретает однодоменное состояние. Поэтому можно считать, что стимулятором ориентационного перехода в поликристалле гадолиния является не само магнитное поле, а его магнитная структура, соответствующая однородной намагниченности образца. Вероятно, это является первым экспериментальным подтверждением стимуляции магнитным полем ориентационного перехода.

Для выявления магнитной структуры наночастиц Gd сравним зависимости  $\sigma(T)$  наночастиц размером 63 nm и меньше, намагниченных слабым магнитным полем,  $H \approx 0$  (рис. 3, *a*) с зависимостью  $\sigma_b(T)$  для поликристаллического образца Gd, намагниченного большим магнитным полем,  $H = 4 \cdot 10^5 \text{ A/m}$  (рис. 3, *d*). Эти зависимости подобны, хотя поликристаллический Gd намагничен сильным полем практически до насыщения, а ансамбли наночастиц показывают адекватную намагниченность, но практически в нулевом поле. Это указывает на то, что ансамбли состоят из спонтанно намагниченных наночастиц, которые можно считать однодоменными. Только у небольшой части таких частиц в ансамбле направление базисной плоскости совпадает с направлением внешнего магнитного поля. Поэтому суммарная намагниченность ансамбля наночастиц вдоль направления  $\mathbf{H}$  остается небольшой.

Можно допустить, что поликристаллический образец Gd в большом поле представляет собой ансамбль однодоменных кристаллитов, направления легкого намагничивания которых лежат в их базисных плоскостях ( $K < 0$ ), хаотически распределенных в пространстве, а сумма проекций их намагниченностей на направление магнитного поля представляет общую намагниченность образца. С другой стороны, если пренебречь магнитным взаимодействием между кристаллитами (что вполне допустимо вблизи  $T_c$ ), то магнитная структура такого образца становится практически эквивалентной ансамблю наночастиц с анизотропией типа „легкая плоскость“ ( $K_1 < 0$ ) с хаотическим распределением направлений их базисных плоскостей в пространстве.

Зависимость намагниченности от поля  $H$  ансамблей однодоменных наночастиц с анизотропией типа „легкая

плоскость“ ( $K < 0$ ) была недавно рассчитана теоретически [22] и установлено, что циклические кривые перемагничивания таких наночастиц не имеют гистерезиса. Это полностью согласуется с экспериментальными исследованиями магнетизма как поликристаллического образца, так и наночастиц Gd.

## Заключение

В результате сравнительного исследования вблизи  $T_c$  магнитных свойств поликристаллического образца и сферических наночастиц гадолиния размерами 89, 63, 47, 28 и 18 nm экспериментально обнаружено влияние магнитного поля  $H$  на зависимость намагниченности от температуры как у образца гадолиния макроскопического размера, так и у ансамбля наночастиц размером 89 nm. У наночастиц размерами 63, 47 и 28 nm влияние  $H$  на характере их зависимостей  $\sigma(T)$  не проявилось. Обнаружено, что вблизи  $T_c$  зависимости  $\sigma(T)$  наночастиц в нулевом магнитном поле и зависимость  $\sigma_b(T)$  поликристаллического образца Gd, намагниченного большим магнитным полем, подобны. Предполагается, что наночастицы с ГПУ структурой размером 63 nm и меньше спонтанно намагничены, т.е. являются однодоменными. Близ  $T_c$  такие наночастицы сразу приобретают магнитную анизотропию типа „легкая плоскость“, а у поликристаллического образца такой ориентационный переход происходит только при намагничивании его большим магнитным полем.

Автор благодарит А.П. Александрова, И.П. Лаврентьева, Д.А. Кулакова, П.А. Кулакова, А.В. Петину и В.В. Шевченко за помощь в работе и полезные дискуссии.

## Список литературы

- [1] Tichin A.M., Spichkin Y.I. Magnetocaloric Effect and its Applications. London. Institute of Physics Publishing Ltd. 2003. 476 p.
- [2] Hsu C.-J., Sandoval S.M., Wetzlar K.P., Carman G.P. // J. Appl. Phys. 2011. Vol. 110. N 8. P. 123923-6.
- [3] Fukumori Y., Ichikawa Y.H. // Adv. Powder Technol. 2006. Vol. 17. N 1. P. 1–28.
- [4] Nelson J.A., Bennett L.H., Wagner M.J. // J. Am. Chem. Soc. 2002. Vol. 124. P. 2979–2983.
- [5] Si P.Z., Skorvanec I., Kovac J., Geng D.Y., Zhao X.G., Zhang Z.D. // J. Appl. Phys. 2003. Vol. 94. P. 6779–6784.
- [6] Yan Z.C., Huang Y.H., Zhang Y., Okumura H.Y., Xiao J.Q., Stoyanov S., Skumraev V., Hadjipanayis G.C., Nelson C. // Phys. Rev. B 2003. Vol. 67. P. 054403-1.
- [7] Starikov O., Sakurai K. // Vacuum. 2005. Vol. 80. N 1–3. P. 117–120.
- [8] Fukumori Y., Ichikawa H. // Adv. Powder Technol. 2006. Vol. 17. N 1. P. 1–28.
- [9] Liu X.G., Geng D.Y., Zhang Q., Jiang J.J., Liu W., Zhang Z.D. // Appl. Phys. Lett. 2009. Vol. 94. P. 103104-5.
- [10] Hsu C.-J., Prikhodko S.V., Wang C.-Y., Chen L.J., Carman G.P. // J. Appl. Phys. 2012. Vol. 111. P. 053916-1.

- [11] Александров И.А., Матленкова И.Ю., Абрамчук С.С., Солодовников С.П., Ходак А.А., Зезин С.Б., Александров А.И. // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 3. С. 66–71.
- [12] Issa B., Obaidat I.M., Albiss B.A., Haik Y. // Int. J. Mol. Sci. 2013. Vol. 14. P. 21266–21305.
- [13] Hou S., Tong Hou S., Zhou J., Bao G. // Nanomedicine. 2012. Vol. 7. N 2. P. 211–218.
- [14] Oyewumi M.O., Yokel R.A., Jay M., Coakley T., Mumper R.J. // J. Control. Release. 2004. Vol. 95. N 3. P. 613–626.
- [15] Тейлор К., Дарби М. Физика редкоземельных соединений. М.: Мир, 1974. С. 167.
- [16] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. С. 228.
- [17] Ген М.Я., Миллер А.В. // Поверхность. 1983. Т. 2. С. 150–154.
- [18] Петинов В.И. // ЖФХ. 2016. Т. 90. N 7. С. 1–6.
- [19] Ген М.Я., Костыгов А.Н., Петинов В.И., Петров А.Е., Стоенко Н.И. // ФТТ. 1975. Т. 17. С. 2760–2766.
- [20] Morozov Yu.G., Kostygov A.N., Petinov V.I., Chizhov P.E. // Phys. Status Solidi A. 1975. Vol. 32. K119–121.
- [21] Chizhov P.E., Kostygov A.N., Petinov V.I. // Sol. Stat. Commun. 1982. Vol. 42. P. 323–326.
- [22] Петинов В.И. // ЖТФ. 2014. Т. 84. Вып. 4. С. 67–76.