

СТРУКТУРНЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТОЙ МАТРИЦЫ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Н. А. Григорьева^{a}, Х. Эккерлебе^{b**}, А. А. Елисеев^c, А. В. Лукашин^c,*

*К. С. Напольский^c, М. Крайе^{d***}, С. В. Григорьев^{a,e}*

*^a Санкт-Петербургский государственный университет
198504, Санкт-Петербург, Россия*

*^b Helmholtz-Zentrum Geesthacht
2150, Geesthacht, Germany*

*^c Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119991, Москва, Россия*

*^d Reactor Institute Delft
2629 JB, Delft, The Netherlands*

*^e Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова
188300, Гатчина, Россия*

Поступила в редакцию 15 марта 2013 г.;
после переработки 11 октября 2016 г.

Предложен детальный анализ структурных и магнитных свойств мезопористых систем на основе диоксида кремния с регулярным гексагональным расположением пор длиной несколько микрометров и диаметром несколько нанометров, заполненных нанонитями соединений железа в различных химических состояниях. Исследования проводились взаимодополняющими методиками электронной микроскопии, СКВИД-магнитометрии, электронного парамагнитного резонанса, мессбауэровской спектроскопии, малоугловой дифракции поляризованных нейтронов и дифракции синхротронного излучения. Показано, что наночастицы железа в порах находятся в состоянии Fe_2O_3 преимущественно в γ -фазе с небольшим добавлением α -фазы и кластеров атомарного железа. При этом величина эффективного магнитного поля, действующего на данную нить со стороны остальных нанонитей, составляет 11 мТл и имеет дипольную природу, температура перехода ферромагнетик/парамагнетик находится в интервале от 76 К до 94 К, в зависимости от температуры отжига образцов, температура, соответствующая изменению магнитного состояния нанонитей оксида железа, равна $T \approx 50\text{--}60$ К в поле $H = 0$ и $T \approx 80$ К в поле $H = 300$ мТл. Также показано, что процесс перемангничивания массива нанонитей обусловлен магнито-статическим взаимодействием между нанонитями в диапазоне полей меньших поля насыщения.

DOI: 10.7868/S0044451017030117

1. ВВЕДЕНИЕ

В течение последних десятилетий, в связи с развитием вычислительной техники, промышленность активно внедряет новые магнитные материалы, позволяющие увеличивать плотность записи

и хранения информации за счет уменьшения геометрических размеров отдельно взятого бита. Высококачественные наноструктуры с заданными характеристиками являются перспективными материалами для производства на их основе запоминающих устройств со сверхвысокой плотностью записи [1, 2]. Однако уменьшение размера магнитного бита, вплоть до атомных масштабов, ведет к возникновению новых проблем. Во-первых, увеличивается вклад удельной поверхности и связанной с ней избыточной поверхностной энергии в физико-химические

* E-mail: natali@ins.pnpi.spb.ru

** H. Eckerlebe

*** M. Kraje

свойства системы, что приводит к возрастанию химической активности и усилению агрегации наночастиц. Во-вторых, наночастицы демонстрируют суперпарамагнитное поведение, т.е. тепловые флуктуации вектора намагниченности частицы, что приводит к невозможности ее использования в качестве бита хранения информации. В-третьих, наличие контактов между магнитными частицами ведет к возникновению достаточно сильных обменных и дипольных взаимодействий, приводящих к коррелированному поведению магнитных моментов соседних зерен в процессе перемагничивания. С технологической точки зрения, для решения перечисленных выше проблем широко применяют подход, связанный с получением нанокompозитных материалов на основе химически инертных матриц, что позволяет механически отделить магнитные частицы друг от друга и избежать влияния обменных сил, агрегации наночастиц, а также защитить их от внешних воздействий. Одной из перспективных химически инертных матриц является аморфный диоксид кремния SiO_2 с регулярным распределением пор по объему и высокой удельной пористостью. Структура, размер и регулярность пор внутри матрицы контролируются использованием различных темплатов в процессе их синтеза. К настоящему моменту известно несколько типов мезопористых матриц, синтезированных на основе жидкокристаллических темплатов [3]. Мезопористые системы с регулярным гексагональным расположением пор длиной несколько микрон и диаметром несколько нанометров обладают максимальной константой анизотропии и могут рассматриваться как одномерные (1D) матрицы. Очевидно, что при формировании наночастиц в таких матрицах их размер и форма будут определяться морфологией поры. Недавно был предпринят ряд попыток синтезировать металлические нанопроволки в мезопористой матрице оксида кремния путем пропитки SiO_2 в растворах солей соответствующих металлов с последующим восстановлением катионов этих металлов [4]. Однако эти методы оказались непригодными для получения нитевидных наночастиц в связи с высокой подвижностью катионов по силанольным группам на внутренней поверхности пор и, как следствие, формированием наночастиц на поверхности «кристаллитов» мезопористого оксида кремния.

Для синтеза упорядоченных магнитных нанопроволок железа, заключенных в мезопористой матрице диоксида кремния, был использован метод, основанный на внедрении неполярного комплекса металла в гидрофобную часть мезопористого компози-

та «темплат/ SiO_2 » [5]. В качестве неполярного комплекса металла был выбран пентакарбонил железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$, так как он легко разлагается до элементарного железа простым ультрафиолетовым облучением в вакууме или термическим разложением. Для лучшей кристаллизации соединений железа внутри каналов матрицы проводился дополнительный отжиг образцов в токе водорода. Аттестация структурных и магнитных свойств нанокompозитных материалов на основе мезопористой матрицы диоксида кремния с внедренными наночастицами железа проводилась различными взаимодополняющими методами — просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ), дифракцией синхротронного излучения (XRD), спектроскопией Мёссбауэра, электронным парамагнитным резонансом (ЭПР), сверхпроводящей квантовой интерферометрией (СКВИД-магнитометрия), малоугловым рассеянием поляризованных нейтронов (МУР поляризованных нейтронов). Нами были проанализированы 1) регулярность пространственного распределения пор в объеме матрицы методами ПЭМ, МУР поляризованных нейтронов, XRD; 2) однородность заполнения пор наночастицами, размеры нанонитей, параметры анизотропии (МУР поляризованных нейтронов, СКВИД, ПЭМ); 3) кристаллическая структура и фазовый состав материала заполнения (XRD, ЭПР, Мёссбауэр); 4) состояние межфазной границы матрица диоксида кремния / железосодержащая нанонить (МУР поляризованных нейтронов, ЭПР, ПЭМ); 5) магнитные свойства железосодержащих нанонитей в зависимости от величины внешнего магнитного поля и температуры (МУР поляризованных нейтронов, СКВИД).

2. ОБРАЗЦЫ

Матрица мезопористого диоксида кремния синтезирована методом поликонденсации источника кремния в присутствии темплата. В качестве темплата был использован бромид цетилтриметиламмония $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{TMAVr}$. Бифункциональные молекулы этого вещества амфифильны, т.е. содержат гидрофильную головную группу и гидрофобный «хвост». В силу этого, в водном растворе образуются мицеллы, в которых гидрофильные головные группы формируют внешнюю поверхность, а гидрофобные «хвосты» обращены к центру. Степень мицеллизации и форма мицелл зависят от концентрации поверхностно активного вещества (ПАВ). В качестве источника кремния использовался тет-

раэтоксисилан ($\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ или TEOS). Реакционная смесь, содержащая водный раствор ПАВ, TEOS и аммиак, выдерживалась в термостате в течение нескольких часов при комнатной температуре. Мольное отношение компонент составляло 1 М TEOS : 0.152 М СТАВ : 2.8 М NH_3 : 141.2 М H_2O . При этом, в результате гидролиза тетраэтоксисилана вокруг мицелл ПАВ происходит образование мезопористого оксида кремния. Далее раствор фильтровался, полученный осадок промывался дистиллированной водой и высушивался на воздухе при комнатной температуре. Введение пентакарбонила железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в гидрофобную часть композита «темплат/ SiO_2 » осуществлялось пропиткой примерно 1 г высушенного мезопористого оксида кремния 10 мл жидкого карбонила железа. Затем образец фильтровался на бумажном фильтре и промывался гексаном для удаления карбонила железа с поверхности мезопористого SiO_2 . Все операции проводились в атмосфере аргона. Карбонильный комплекс разлагался ультрафиолетовым (УФ) облучением в вакууме (10^{-2} мм рт. ст.) в течение 10 ч (лампа ДРТ-1000, мощность 1000 Вт). Кристаллизация наночастиц железа осуществлялась отжигом образца в токе водорода (скорость потока 50–70 мл/мин) при температурах $T = 250^\circ\text{C}$, 300°C , 350°C , 375°C , 400°C в течение 3 ч. Полученные порошкообразные образцы были обозначены как Fe-SiO₂-UV (образец облучен ультрафиолетом, но не отожжен), Fe-SiO₂-250, Fe-SiO₂-300, Fe-SiO₂-350, Fe-SiO₂-375 и Fe-SiO₂-400, соответственно температуре отжига.

3. АТТЕСТАЦИЯ СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТОЙ МАТРИЦЫ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

3.1. Электронная микроскопия

Фотографии микроструктуры образцов были получены на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2000FXII (напряжение на ускоряющем электроде 200 кВ; увеличение от 1000 до 400000). На рис. 1 представлены типичные фотографии ПЭМ и электронной дифракции нанокompозитов Fe-SiO₂-350 (рис. 1а), Fe-SiO₂-375 (рис. 1б) и Fe-SiO₂-400 (рис. 1в), на которых хорошо видна периодичность наблюдаемой структуры нанопор. Согласно данным электронной дифракции на структурированной матрице диоксида кремния (вставка на рис. 1) для образца с температурой отжига 350°C наблюдаются три порядка дифракционных

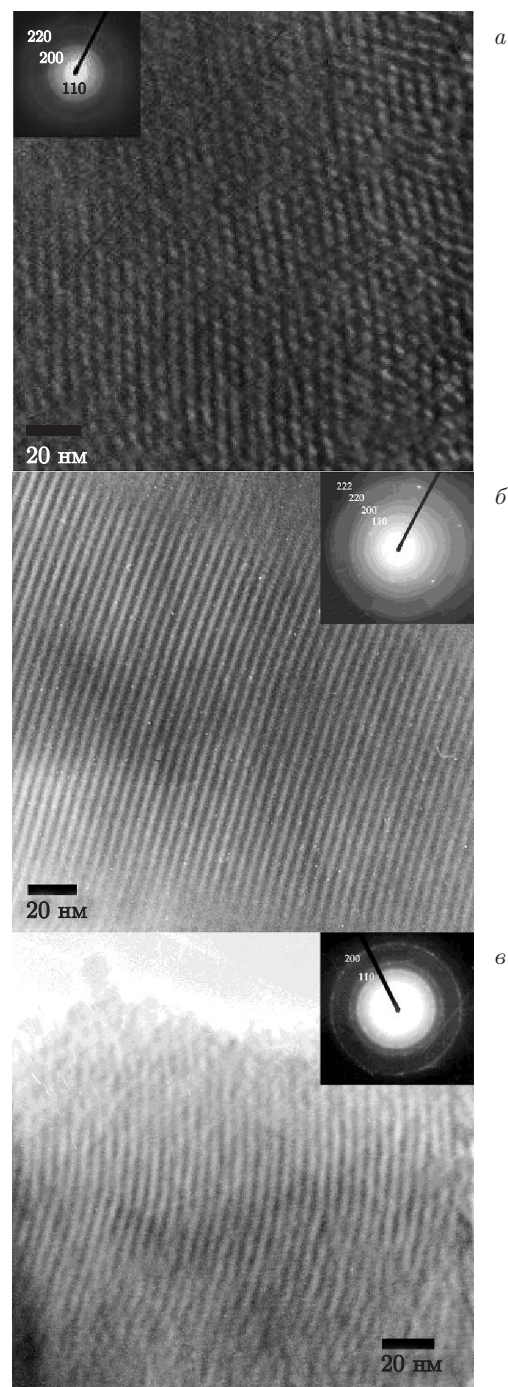


Рис. 1. ПЭМ и карта электронной дифракции нанокompозитов: а — Fe-SiO₂-350, б — Fe-SiO₂-375, в — Fe-SiO₂-400

колец, для образца с температурой отжига 375°C наблюдаются четыре порядка, а для образца с температурой отжига 400°C — два порядка дифракционных колец, в последнем случае дифракционные кольца сильно уширены. Такое различие мож-

но объяснить, во-первых, выходом остаточных атомов углерода, которые образовались в порах матрицы SiO_2 после разложения пентакарбонильного комплекса под действием ультрафиолетового облучения, при увеличении температуры отжига образцов от 350°C до 375°C , что приводит к большему контрасту получаемых микрофотографий, а во-вторых тем, что при увеличении температуры отжига до 400°C наблюдается частичное нарушение упорядоченной структуры пор из-за «плавления» внедренных нанонитей, что приводит к увеличению подвижности атомов материала внедрения с последующим стремлением к уменьшению поверхностной энергии, т. е. происходит изменение морфологии нанонити с переходом от нитевидной к каплеобразной форме [6]. Из данных просвечивающей микроскопии можно определить периодичность наблюдаемой структуры $a_0 = 4.4 \pm 0.2$ нм матрицы SiO_2 и диаметр пор $D \sim 2$ нм, а также длину нанонитей, которая в образцах $\text{Fe-SiO}_2\text{-350}$ и $\text{Fe-SiO}_2\text{-400}$ составляет величину порядка нескольких десятков нанометров, а для образца $\text{Fe-SiO}_2\text{-375}$ $L > 100$ нм (темные полосы на рис. 1). На электронных дифрактограммах, кроме колец, соответствующих упорядоченной двумерной структуре пор матрицы SiO_2 , также наблюдаются точечные рефлексы от структурированных кластеров материала внедрения. Число подобных рефлексов заметно увеличивается с увеличением температуры отжига образцов.

Мы пока намеренно избегаем использования точного названия материала, внедренного в поры матрицы. На основании анализа литературных данных и здравого смысла следует исходить из предположения, что внутри пор, в результате химического синтеза и последующей модификации с помощью ультрафиолетового и теплового облучений, могли образоваться и «кристаллическая», и «аморфная» фазы, причем вторая наиболее вероятна, из-за недостаточно высоких температур отжига и малого размера пор. Действительно, образующиеся нанонити имеют диаметр не более 2 нм. Это значит, что при величине атомного радиуса железа порядка 0.126 нм примерно 50 % атомов железа окажутся на поверхности нанонити с разорванными химическими связями. По химическому составу как в кристаллической, так и в аморфной фазах могли образоваться как наночастицы железа ($\alpha\text{-Fe}$), так и наночастицы оксида железа со степенью окисления +3. В работах [7–13] хорошо описаны свойства рентгеноаморфного Fe_2O_3 и четырех его полиморфных (альфа, бета, гамма и эпсилон) состояний в объемных и наноразмерных образцах. Наиболее часто в природе встречаются

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гексагональная структура) и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (кубическая структура). $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (орторомбическая структура) являются ферромагнетиками, в то время как $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ — антиферромагнетик, а $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (кубическая структура) — парамагнетик. Величина магнитного момента объемного Fe_2O_3 α -фазы очень мала (около $1.4\pi \cdot 10^{-3} \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$) по сравнению с $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (около $430 \cdot 4\pi \cdot 10^{-3} \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$) при комнатной температуре. Ниже $T = 960$ К объемные образцы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ демонстрируют слабый ферромагнетизм вплоть до $T = 260$ К (переход Морина слабый ферромагнетик — антиферромагнетик) из-за небольшого поворота антиферромагнитно расположенных спинов на 5° . Наночастицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ также имеют переход Морина, но с уменьшением размера частиц температура перехода понижается и совсем исчезает для частиц с диаметром меньше 8 нм [14–16]. Таким образом, определение фазового состава материала внедрения — одна из задач, решаемых в рамках представленной работы.

3.2. Дифракция синхротронного излучения

Измерения методом дифракции синхротронного излучения были проведены на Швейцарско-Норвежской линии BM01A Европейского центра синхротронных исследований (SNBL, ESRF, Гренобль, Франция) с использованием позиционно-чувствительного детектора MAR345 в экспериментах *in situ* и *ex situ*. В первом случае образцы $\text{Fe-SiO}_2\text{-UV}$ помещались в пучок синхротронного излучения и измерялись в процессе отжига в восстановительной среде для предотвращения возможного окисления. Во втором случае уже готовые образцы $\text{Fe-SiO}_2\text{-250}$, $\text{Fe-SiO}_2\text{-300}$, $\text{Fe-SiO}_2\text{-350}$, $\text{Fe-SiO}_2\text{-375}$ и $\text{Fe-SiO}_2\text{-400}$ измерялись при комнатной температуре. Длина волны рентгеновского излучения составляла $\lambda = 0.71118 \text{ \AA}$, расстояние от образца до детектора $D = 350$ мм. Параметры детектора были предварительно откалиброваны по дифракционным спектрам гексаборида лантана (NIST standard 600). Время измерения составляло 3 мин. Результаты обрабатывались с помощью программного пакета FIT2D [17].

Зависимость интенсивности синхротронного излучения от переданного импульса для образцов $\text{Fe-SiO}_2\text{-UV}$ и $\text{Fe-SiO}_2\text{-375}$ в эксперименте *ex situ* и для образца $\text{Fe-SiO}_2\text{-UV}$, отжигаемого в восстановительной среде при $40^\circ\text{C} < T < 500^\circ\text{C}$ (эксперимент *in situ*) показана на рис. 2.

Наблюдаемые спектры состоят из дифракционных максимумов, соответствующих упорядоченной

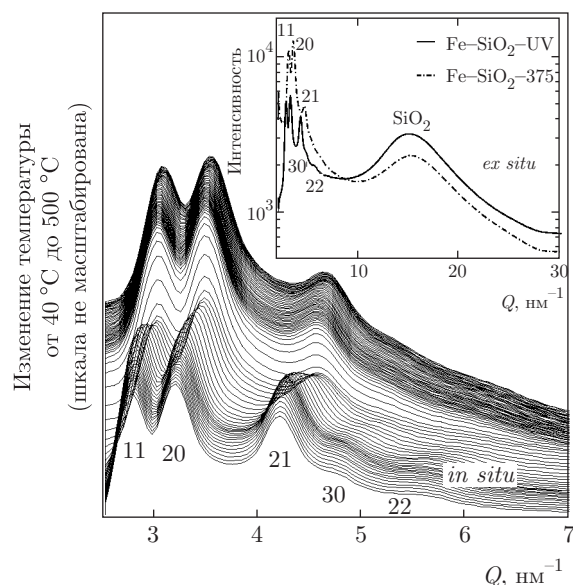


Рис. 2. Дифракция синхротронного излучения как функция переданного импульса Q для образцов $\text{Fe-SiO}_2\text{-UV}$ и $\text{Fe-SiO}_2\text{-375}$ при $T = 300$ К (на вставке) и для образца $\text{Fe-SiO}_2\text{-UV}$, отжигаемого в восстановительной среде при $40^\circ\text{C} < T < 500^\circ\text{C}$

Таблица 1. Параметры дифракционных пиков и двумерной гексагональной решетки для разных образцов

Образец	hk	Q, nm^{-1}	d, nm	a_0, nm
$\text{Fe-SiO}_2\text{-UV}$	10	1.59(2)	3.95(2)	4.56(2)
	11+20	3.19(2)	1.97(2)	4.55(2)
	21	4.20(2)	1.50(2)	4.57(2)
$\text{Fe-SiO}_2\text{-260}$	10	1.70(2)	3.65(2)	4.27(2)
	11+20	3.23(2)	1.95(2)	4.51(2)
	21	4.24(2)	1.45(2)	4.53(2)
$\text{Fe-SiO}_2\text{-375}$	10	1.77(2)	3.57(2)	4.12(2)
	11+20	3.45(2)	1.77(2)	4.19(2)
	21	4.57(2)	1.37(2)	4.20(2)

структуре пор мезопористой матрицы (малые значения Q), и гало от аморфного оксида кремния при $Q \approx 30 \text{ nm}^{-1}$. Как в *ex situ*, так и в *in situ* экспериментах брэгговские рефлексы сильно уширены. Максимум, соответствующий отражению типа 10, находится в области $Q < 2 \text{ nm}^{-1}$ (за пределами рис. 2). На рисунке видно, что для отожженных образцов наблюдается более быстрое затухание брэгговских отражений с ростом Q , чем для неотожженных

ных. Например, дифракционные максимумы 30 и 22 практически отсутствуют для образцов, отожженных при температурах выше $T = 300^\circ\text{C}$, и хорошо различим для $\text{Fe-SiO}_2\text{-UV}$. Все это указывает на увеличение беспорядка в структуре мезопористой матрицы нанокмозитов $\text{Fe-SiO}_2\text{-T}$ с ростом температуры. Также наблюдается сдвиг дифракционных пиков в область больших Q при увеличении температуры отжига по сравнению с неотожженным $\text{Fe-SiO}_2\text{-UV}$, что говорит о «спекании» матрицы и уменьшении параметра постоянной решетки a_0 . Уточнение параметров дифракционных пиков проводилось при помощи программного пакета Winplotr [18] (табл. 1). В качестве модели использовался псевдотриан. Положение рефлексов согласуется с двумерной гексагональной решеткой, для которой выполняется соотношение

$$\frac{1}{d_{hk}} = \frac{\sqrt{4/3 \cdot (h^2 + hk + k^2)}}{a_0}, \quad (1)$$

где h, k — индексы Миллера, $d_{hk} = 2\pi/Q$ — период наблюдаемой структуры.

На рис. 3 представлены изменения позиций и интегральных интенсивностей брэгговских рефлексов Q_{11} , Q_{20} и Q_{21} в зависимости от величины температуры отжига $40^\circ\text{C} < T < 500^\circ\text{C}$. Можно выделить две температурные области заметного изменения периодичности мезопористой матрицы: $100\text{--}150^\circ\text{C}$ и $230\text{--}270^\circ\text{C}$. Первый температурный интервал соответствует испарению физически адсорбированной воды [19, 20], таким образом, можно сделать заключение о гидрофобности внутренней поверхности пор мезопористой матрицы SiO_2 . Второй температурный интервал связан с выходом из пор карбоксильных групп и элементарного углерода, которые образуются в результате разложения карбонильного комплекса $\text{Fe}(\text{CO})_5$ под действием ультрафиолетового облучения наряду с элементарным железом и окислами железа.

В проведенных дифракционных экспериментах мы не обнаружили брэгговских рефлексов от кристаллической фазы железа ($\alpha\text{-Fe}$) или оксида железа ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ или Fe_3O_4). Это может быть связано с влиянием нескольких факторов: малой степенью кристалличности частиц, дефектностью их структуры и очень малыми размерами. В дополнение к этому следует отметить большой фон от аморфной матрицы оксида кремния, который хорошо виден на дифрактограммах, а в диапазоне Q , где следует ожидать наиболее интенсивные рефлексы от наночастиц железа или оксида железа (от 12 nm^{-1} до 30 nm^{-1}), наблюдается достаточно интен-

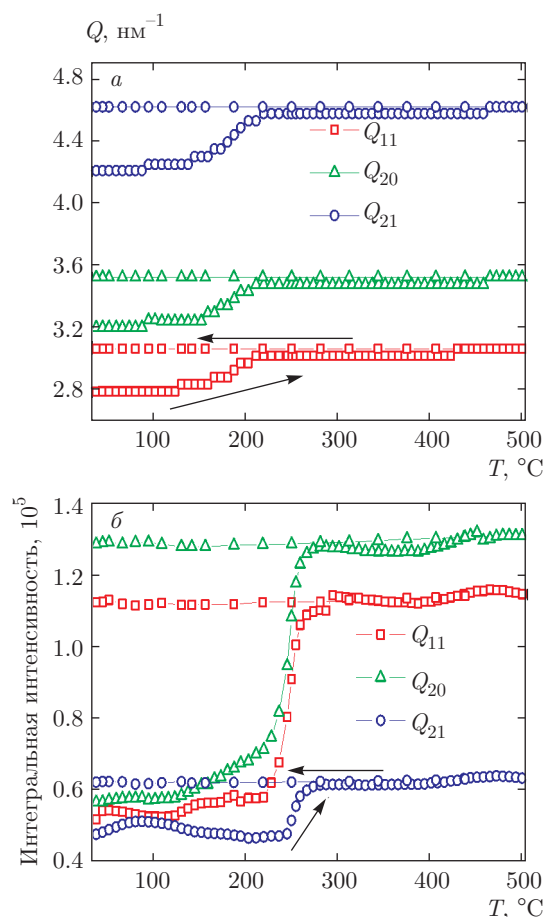


Рис. 3. Температурная зависимость позиций (а) и интегральных интенсивностей (б) брэгговских рефлексов Q_{11} , Q_{20} и Q_{21}

сивное диффузное гало (широкий пик 111 от SiO_2). О подобном отсутствии брэгговских рефлексов сообщается и в других работах по исследованию наночастиц железа или его оксидов размером не более 5 нм, заключенных в поры матрицы диоксида кремния (см., например, [21, 22]).

3.3. Мессбауэровская спектроскопия

Эксперименты мессбауэровской спектроскопии проводились по стандартной методике в просвечивающей геометрии при $T = 4$ К и $T = 77$ К с использованием источника ^{57}Co на спектрометре Технологического университета г. Дельфт (Нидерланды). Образцы помещались в контейнеры из плексигласа, для калибровки использовалась фольга α -Fe толщиной 25 мкм. На рис. 4 показаны спектры поглощения γ -излучения для образца Fe-SiO₂-375 при $T = 77$ К (а) и $T = 4.2$ К (б). При $T = 77$ К спектр

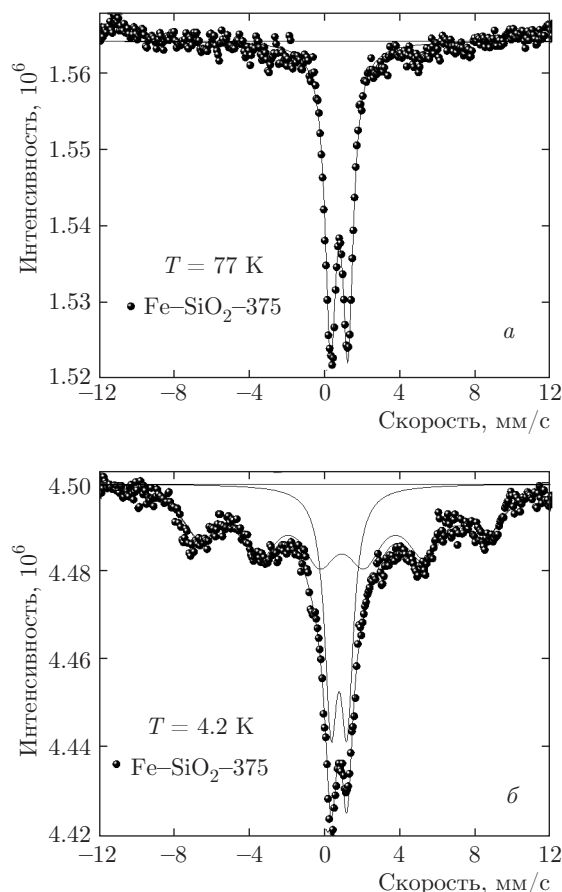


Рис. 4. Спектры поглощения γ -излучения для образца Fe-SiO₂-375 при $T = 77$ К (а) и $T = 4.2$ К (б)

состоит из фонового рассеяния и дублета с изомерным сдвигом $\delta = 0.44 \pm 0.03$ мм/с относительно α -Fe, квадрупольным расщеплением $\Delta = 0.92 \pm 0.03$ мм/с и шириной линий поглощения $\Gamma = 0.69 \pm 0.03$ мм/с. При $T = 4.2$ К в спектре кроме квадрупольного дублета с той же величиной изомерного сдвига, меньшей величиной квадрупольного расщепления $\Delta = 0.85 \pm 0.03$ мм/с и большей шириной линий $\Gamma = 0.82 \pm 0.03$ мм/с, появляется секстет с изомерным сдвигом $\delta = 0.59 \pm 0.03$ мм/с, шириной линий $\Gamma = 2.33 \pm 0.03$ мм/с, сверхтонким полем $H_{ST} = 47.3$ Тл и отношением интенсивностей пиков $I_2/I_1 = 1.29$ и $I_3/I_1 = 1.36$.

Из анализа спектров можно сделать следующие выводы. Во-первых, отношение интенсивностей пиков для железа в кристаллическом состоянии (α -Fe) должно равняться $I_2/I_1 = 0.66$ и $I_3/I_1 = 0.33$. Сильное отклонение, наблюдаемое в наших спектрах, говорит о том, что мы исследуем сильно разупорядоченную фазу, в которой присутствуют релаксационные эффекты из-за малых размеров наночастиц же-

леза. Во-вторых, в пользу разупорядоченной фазы железа внутри пор говорит и тот факт, что секстет наблюдается только при $T = 4.2$ К, а при $T = 77$ К наблюдается суперпарамагнитный дублет. И, в-третьих, если бы мы получили кристаллическое железо в порах (α -Fe), то для суперпарамагнитного состояния железа спектр состоял бы из одной линии с изомерным сдвигом порядка 0.07 мм/с и для $T = 4.2$ К, и для $T = 77$ К. А для ферромагнитного кристаллического железа спектр состоял бы из секстета с изомерным сдвигом 0.07 мм/с и сверхтонким полем $H_{ST} = 34$ Тл.

В работах [14–16] методом мессбауэровской спектроскопии исследовались нанокомпозиты α -Fe₂O₃ и γ -Fe₂O₃ на основе SiO₂-матрицы с различной величиной наночастиц. Авторами показано, что образцы с размером наночастиц менее 8 нм демонстрируют суперпарамагнитное поведение в диапазоне температур от 300 до 77 К. Спектры состоят из парамагнитного дублета с уширенными линиями, изомерным сдвигом δ от 0.28 до 0.50 мм/с и сверхтонким полем $H_{ST} = 46$ –52 Тл в зависимости от размера частиц. С уменьшением температуры ниже 77 К образцы демонстрируют переход в ферромагнитное состояние (парамагнитный дублет расщепляется на секстет). При этом температура, при которой интегральная площадь дублета становится равной интегральной площади секстета (температура блокировки, когда энергия магнитной анизотропии частицы сравнима с тепловой энергией), различна для образцов с различным размером наночастиц. Чем меньше размер наночастицы, тем ниже температура блокировки. Если в образце есть дисперсия наночастиц по размеру, то температура блокировки растягивается на интервал в 10°–15°, в котором переход из парамагнитного состояния в ферромагнитное совершают сначала частицы с большим размером, затем с меньшим (с уменьшением температуры). В наших измерениях парамагнитный дублет расщепляется в секстет только при $T = 4$ К, демонстрируя, тем самым, суперпарамагнитное поведение намагниченности наночастиц как минимум в диапазоне температур от 300 до 77 К. Таким образом, тепловые флуктуации вектора намагниченности наночастиц диаметром около 2 нм являются определяющими в ориентации спина атома, по сравнению с энергией анизотропии или температурой. При этом из-за сильного уширения линий поглощения мы не можем разделить вклады от α -Fe₂O₃ и γ -Fe₂O₃. Можно только предположить, что частицы γ -Fe₂O₃ скорее совершают переход в ферромагнитное состояние с понижением температуры, по сравнению с частица-

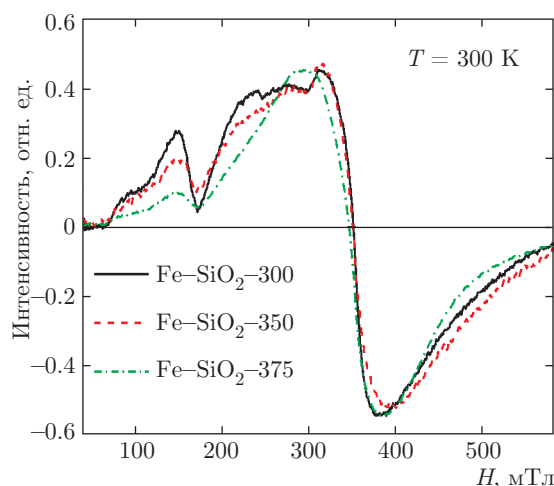


Рис. 5. Спектры электронного парамагнитного резонанса образцов Fe-SiO₂-300, Fe-SiO₂-350 и Fe-SiO₂-375 при $T = 300$ К

ми α -Fe₂O₃, так как в объемном состоянии первый является ферромагнетиком с величиной магнитного момента около $430 \cdot 4\pi \cdot 10^{-3}$ А·м²/кг, а второй — антиферромагнетиком с очень маленьким магнитным моментом около $1 \cdot 4\pi \cdot 10^{-3}$ А·м²/кг. Таким образом, из анализа спектров мессбауэровского поглощения мы можем заключить, что в порах матрицы диоксида кремния содержатся наночастицы оксида железа в α - или γ -фазах в суперпарамагнитном состоянии при $T \geq 77$ К с переходом в ферромагнитное состояние при охлаждении до температур жидкого гелия. Более детальное исследование магнитного состояния образцов в диапазоне температур от 77 до 4 К проводилось в экспериментах электронного парамагнитного резонанса (см. ниже рис. 7).

3.4. Электронный парамагнитный резонанс

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) получали на стандартном Thomson-спектрометре с использованием гелиевого криостата замкнутого цикла “Oxford” в Казанском (Приволжском) федеральном университете в Институте физики КФУ (Казань, Россия). Измерения проводили при температурах от 4.2 до 500 К, частота генерации составляла 9.4 ГГц. На рис. 5 представлены нормированные величины первой производной спектров электронного парамагнитного резонанса для образцов Fe-SiO₂-300, Fe-SiO₂-350 и Fe-SiO₂-375, измеренные при $T = 300$ К.

Как уже отмечалось в разд. 3.1 и 3.2, с ростом температуры происходит увеличение размеров наночастиц, содержащих атомы железа, за счет их агре-

гации и удаления из пор летучих продуктов реакций синтеза. Это приводит к росту обменного взаимодействия в наночастицах с одновременным подавлением диполь-дипольного уширения и, как результат, к сужению линий поглощения с ростом температуры отжига образцов (рис. 5).

Согласно [23,24], гамильтониан свободного спина ${}^6S_{5/2}$ ионов трехвалентного железа Fe^{3+} без обменного взаимодействия записывается как

$$H = g\beta HS + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2), \quad (2)$$

где D и E — градиенты электрических полей с аксиальной и ромбической симметрией, соответственно. Хорошо известно, что для свободных ионов железа орбитальный момент равен нулю, а основное состояние шестикратно вырождено и в кристаллическом поле расщепляется на три крамеровских дублета: $|\pm 1/2\rangle$, $|\pm 3/2\rangle$, $|\pm 5/2\rangle$. Правила отбора разрешают ЭПР-переходы в дублете $|\pm 1/2\rangle$ с эффективными значениями $g = 2.0$ и $g = 6.0$ [25] в случае, если $D \neq 0$ и $E = 0$. Для случая $D = 0$ и $E \neq 0$, или отношения $E/D = 1/3$, будет наблюдаться дублет с $g = 2.0$ и $g = 4.29$ (последняя линия от ионов Fe^{3+} в низкосимметричном окружении [26]). Если D или E малы, то при g -факторе равном двум будет наблюдаться линия поглощения от ионов Fe^{3+} , находящихся в симметричном октаэдрическом окружении.

При $T = 300$ К в кривых поглощения на рис. 5 заметно выделяются две группы линий, имеющие асимметричную форму, с g -фактором порядка 4.3 и 2. Такой спектр наблюдается у оксидов трехвалентного железа Fe_2O_3 [27]. Теоретическая аппроксимация спектров проводилась по методу наименьших квадратов с использованием производной по H от суммы 5 функций Лоренца с соответствующими параметрами (позиция, ширина на полувысоте, интенсивность). Для примера, на рис. 6, где представлено изменение формы ЭПР-спектра поглощения образца $\text{Fe-SiO}_2\text{-375}$ в зависимости от температуры, показаны результаты аппроксимации при $T = 500$ К и $T = 4$ К. На рис. 6 видно, что линия с $g \approx 2$ состоит из узкой (линия 1) и двух широких компонент, которые при $T \leq 300$ К расщепляются (линии 2 и 3). Интенсивность группы линий при $g \approx 2$ растет с уменьшением температуры. Подобный визуальный анализ также позволяет сделать заключение, что линия поглощения в области $g \approx 4.3$ не меняет своей позиции и растет по интенсивности с уменьшением температуры (линия 5). В спектре ЭПР также присутствует резонансная линия при $g \approx 3.12$ (линия 4).

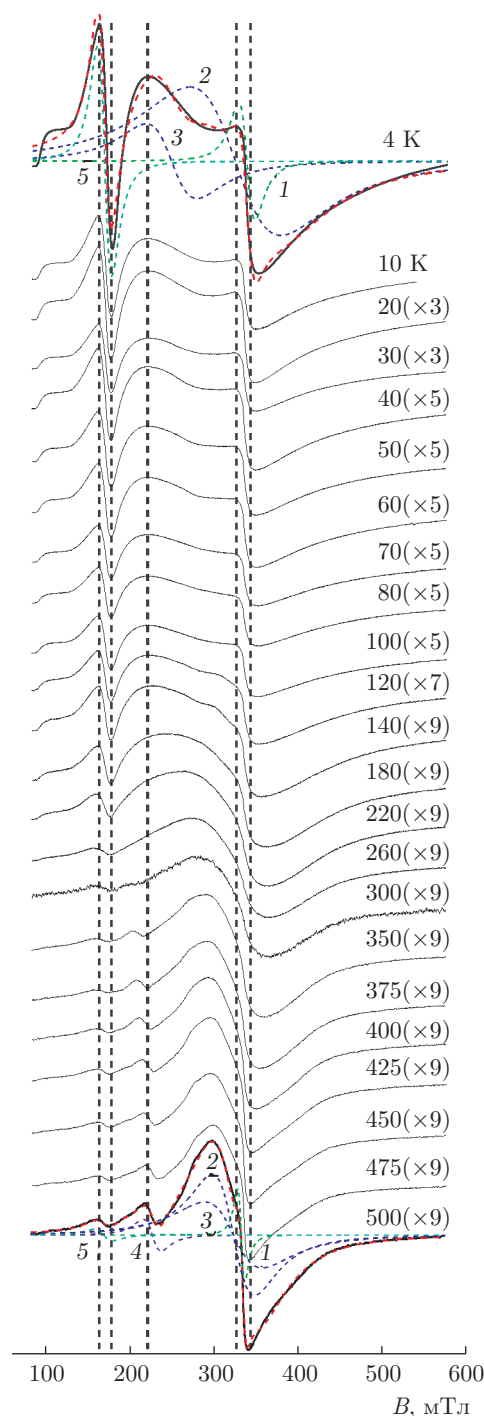


Рис. 6. Изменение формы ЭПР-спектра поглощения образца $\text{Fe-SiO}_2\text{-375}$ в зависимости от температуры. В скобках приведена кратность увеличения амплитуды спектра относительно исходного

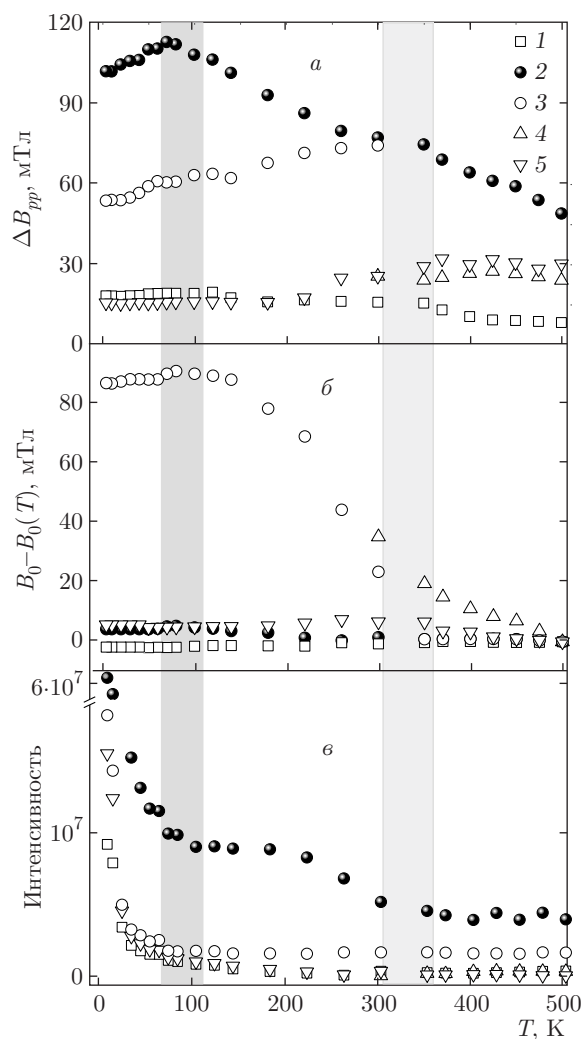


Рис. 7. Температурная зависимость параметров теоретической аппроксимации ЭПР-спектров с использованием суммы первых производных от пяти функций Лоренца: ширины ΔB_{pp} (а), смещения $B_0 - B_0(T)$ (б) и интенсивности (в) для образца Fe-SiO₂-375. Номера лоренцианов показаны на рис. 6

Параметры аппроксимации представлены на рис. 7. За ширину линии поглощения принималось расстояние от максимума до минимума ее первой производной, а смещение определялось через разность $B_0 - B_0(T)$, где $B_0(T)$ — точка перехода первой производной линии поглощения при определенной температуре при нулевой интенсивности, B_0 — асимптотическая величина резонансного поля, к которой стремится значение B_0 при $T > 400$ К. Погрешность определения подгоночных параметров не превышает размера точек на графиках.

На рис. 7 следует выделить три температурные области: высокотемпературную $300 \text{ К} \leq T \leq 500 \text{ К}$,

среднюю $100 \text{ К} \lesssim T \leq 300 \text{ К}$ и низкотемпературную $4 \text{ К} \leq T \lesssim 100 \text{ К}$. Наиболее выраженные изменения в температурных зависимостях параметров аппроксимации наблюдаются для линий 2 и 3, которые обусловлены ионами трехвалентного железа в октаэдрических или тетраэдрических позициях и имеют типичное температурное поведение, которое наблюдалось для многих магнитных наночастиц (например, Cu-Co, α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, FeOOH, ферритовых частиц), заключенных в диамагнитные матрицы (SiO₂, Al₂O₃, полиэтилен, другие полимерные матрицы) [28–32]. В высокотемпературной области поведение линий 2 и 3 схоже: позиция и интенсивность практически не меняются при одинаковом увеличении ширины с уменьшением температуры. В средней температурной области линия 2 продолжает заметно уширяться с уменьшением температуры до $T \approx 100 \text{ К}$ и незначительно смещается в низкополевую часть спектра, ее интенсивность увеличивается почти в два раза. Линия 3 в диапазоне $100 \text{ К} \lesssim T \leq 300 \text{ К}$, напротив, имеет тенденцию к сужению с уменьшением температуры и заметное смещение в область меньших магнитных полей при практически неизменной интенсивности. Уменьшение ширины линии ЭПР с увеличением температуры (рис. 7а) связано с переходом наночастиц в парамагнитное состояние. В макроскопически изотропных системах магнитные частицы ориентированы случайным образом. Внешнее магнитное поле или анизотропия формы частиц ориентирует магнитные моменты наночастиц вдоль выбранного направления, однако температурные флуктуации возвращают систему в разупорядоченное состояние. Как результат, мы наблюдаем парамагнитное сужение резонансного спектра при высоких температурах или уширение спектра, из-за диполь-дипольного взаимодействия частиц в области низких температур. Однако в низкотемпературной области $4 \text{ К} \leq T \lesssim 100 \text{ К}$ ширины линий 2 и 3 имеют тенденцию к уменьшению, их позиции не меняются, а интенсивности демонстрируют значительный рост (рис. 7).

В области температур $300 \text{ К} \leq T \leq 500 \text{ К}$ на рис. 6 хорошо видна линия поглощения при $g \approx 3.12$ (линия 4), которая с такой же скоростью, как и линия 3, смещается в меньшие поля с уменьшением температуры (рис. 7б) и, перекрываясь с линией 5, уходит за пределы доступного диапазона изменения внешнего магнитного поля. Анализ температурной зависимости параметров ЭПР-спектров для линий 2, 3 и 4 демонстрирует возможное сосуществование двух магнитных подсистем атомов железа, находящихся в кристаллографических полях разной

симметрии. Первая подсистема описывается линией поглощения 2, а вторая подсистема — линиями 3 и 4, соответствующими поперечной и продольной компонентам g -фактора. Наличие двух подсистем может быть связано, во-первых, с геометрической анизотропией наночастицы. Как было показано на микрофотографиях (рис. 1), частицы формируются внутри цилиндрических пор с отношением длины к диаметру порядка нескольких десятков единиц. И, во-вторых, наличие двух подсистем может быть связано с поверхностными эффектами [31, 33], когда градиенты электрического внутрикристаллического поля различаются в объеме частицы и на ее поверхности из-за разорванных химических связей.

Таким образом, температурные зависимости параметров подгоночных лоренцианов демонстрируют, что существуют две характеристические температуры вблизи 300 К и 100 К (рис. 7). При $T \approx 300$ К ширина линии 3 проходит через максимум (рис. 7а), наблюдается резкий рост интенсивности линии 2 (рис. 7б) и величины смещения $B_0 - B_0(T)$ линии 3 (рис. 7б). Это можно объяснить искажениями кристаллической решетки в результате температурного перехода Морина в нанокластерах α - Fe_2O_3 из антиферромагнитного состояния с полностью скомпенсированными спинами в состояние слабого ферромагнетика с неполной компенсацией магнитных моментов. При $T \approx 100$ К ширина линии 2 проходит через максимум (рис. 7а), наблюдаются второй резкий рост интенсивности линии 2 и резкий рост интенсивности линий 1, 3, 5 (рис. 7б), а позиция линии 3 стабилизируется и больше не меняется с уменьшением температуры (рис. 7б). Следует обратить внимание на то, что эта температура совпадает с температурой максимума удельной намагниченности, измеренной при включении внешнего магнитного поля $h_a = 10$ мТл при повышении температуры от 4 до 300 К (рис. 8б).

Узкая линия 1 при $g \approx 2$ хорошо видна при низких температурах (от 4 до 140 К). Величина g -фактора узкой линии не меняется с изменением температуры и составляет $g = 2.0020 \pm 0.0004$. Мы предполагаем, что она появилась от ферромагнитных кластеров чистого железа.

Линия 5, наблюдаемая при $g \approx 4.3$, соответствует атомам трехвалентного железа, находящимся в сильно деформированных ромбических позициях. Скорее всего, это линия поглощения от атомов железа, частично замещающих атомы кремния в кислородных тетраэдрах на внутренней поверхности пор, а также от атомов железа, находящихся на поверхности наночастицы. Позиция и ширина линии, ско-

рее всего, не меняются с изменением температуры и составляют соответственно $g = 4.281 \pm 0.002$ и $\Delta B_{pp} = 0.028 \pm 0.001$ Тл (незначительное изменение этих параметров для линий 1 и 5 в высокотемпературной области на рис. 7 следует отнести за счет трудности их определения в спектрах низкого разрешения).

Таким образом, можно заключить, что наночастицы, синтезированные в порах матрицы диоксида кремния, состоят из кластеров трехвалентного оксида железа в фазах α - Fe_2O_3 и γ - Fe_2O_3 , а также из кластеров нескольких ионов железа, обменно-связанных между собой.

4. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТОЙ МАТРИЦЫ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

4.1. Магнитометрические измерения

Для изучения интегральных магнитных свойств нанокмполитов были измерены температурные и полевые зависимости намагниченности при $T = 4\text{--}300$ К и $0 < H \leq 1$ Тл. Измерения проводились на S600 Superconducting Quantum Interference Device APD Cryogenics (СКВИД-магнитометр). Кривые ZFC-намагниченности были получены после двух манипуляций с внешним полем и температурой: 1) при начальном охлаждении образцов в магнитном поле $H = 0$ от 300 до 4 К, 2) затем включалось постоянное положительное магнитное поле $h_a = 10$ мТл и намагниченность измерялась при повышении температуры от 4 до 300 К. Таким образом, корректно было бы назвать этот процесс FH после ZFC (нагревание в поле после охлаждения в нулевом магнитном поле). Однако мы будем использовать короткое название ZFC, полагая достаточным сделанный комментарий. При дальнейшем охлаждении образца до 4 К в присутствии внешнего магнитного поля ($h_a = 10$ мТл) была получена FC-кривая намагниченности. На рис. 8 представлены температурные зависимости намагниченности $M(T)$ нанокмполитов Fe-SiO₂-300, Fe-SiO₂-350, Fe-SiO₂-375 и Fe-SiO₂-400 при ZFC- и FC-процессах.

В макроскопически изотропной системе оси магнитной анизотропии наночастиц остаются случайно ориентированными в ZFC-процессе. Измеренная намагниченность при нагревании образца в малом поле после охлаждения в нулевом магнитном поле дает начальный рост удельной намагниченности до определенной температуры и затем спад, в то

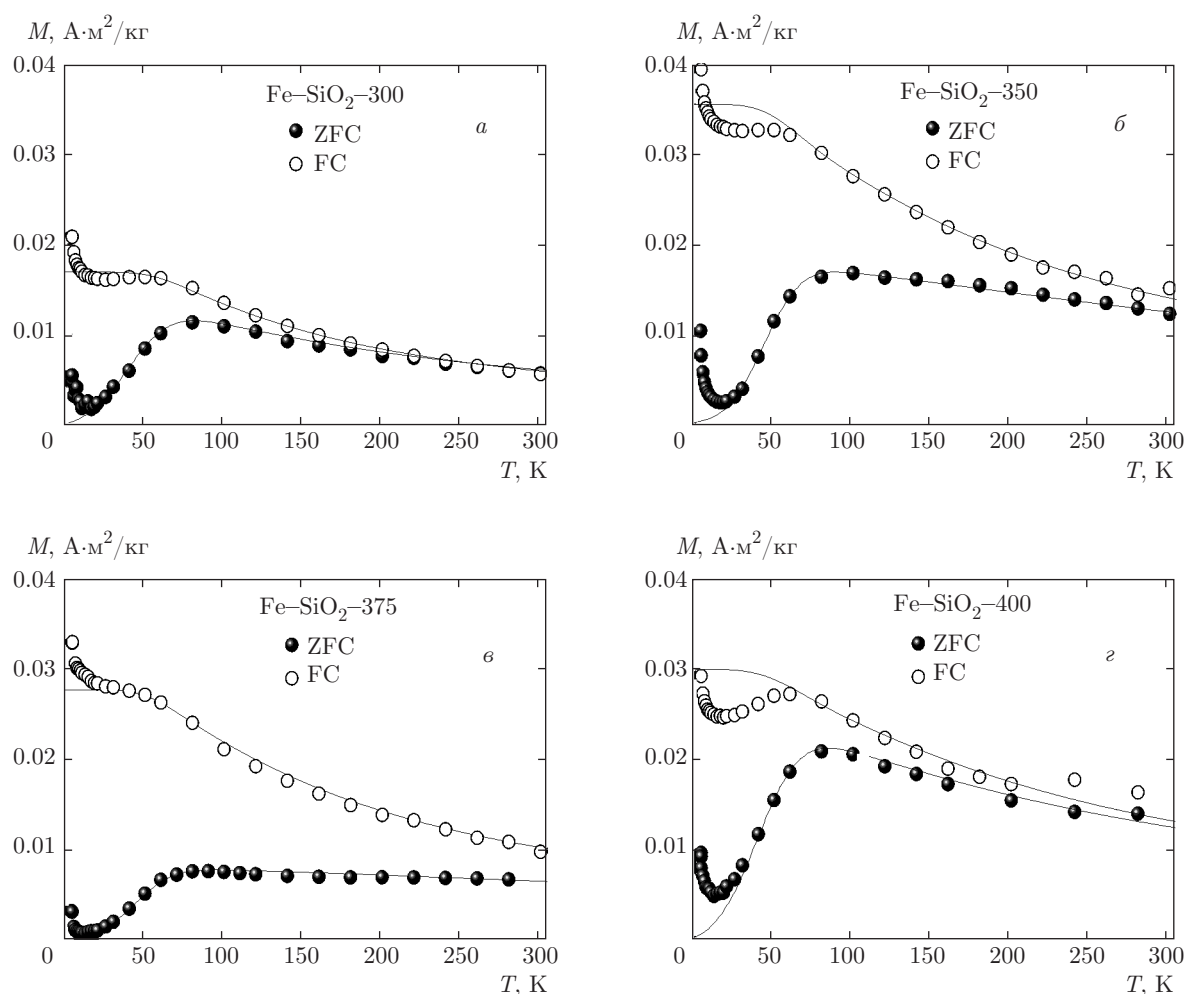


Рис. 8. Температурные зависимости удельной намагниченности нанокмпозитов: *а* — Fe-SiO₂-300, *б* — Fe-SiO₂-350, *в* — Fe-SiO₂-375 и *г* — Fe-SiO₂-400 (точки) и теоретические кривые (сплошные линии), полученные в рамках модели Прейсаха для ZFC- и FC-процессов при $h_a = 10$ мТл

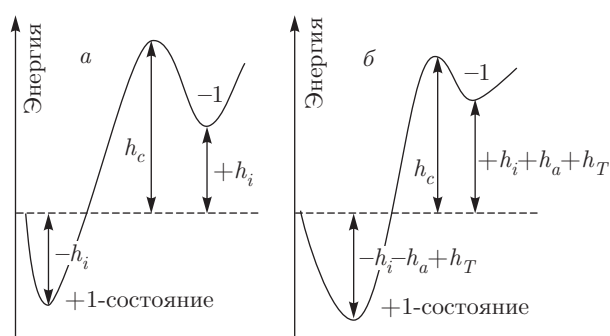


Рис. 9. Диаграмма энергетических уровней с двумя локальными минимумами, разделенными энергетическими барьерами: *а* — $(h_c - h_i)$ и $(h_c + h_i)$, *б* — $(h_c - h_i - h_a + h_T)$, $(h_c + h_i + h_a + h_T)$

время как в FC-процессе векторы намагниченности преимущественно ориентируются вдоль вектора напряженности внешнего магнитного поля, т.е. с понижением температуры величина намагниченности растет [28, 34, 35]. На рис. 8 видно, что ZFC-кривые образцов Fe-SiO₂-300, Fe-SiO₂-350, Fe-SiO₂-375 и Fe-SiO₂-400 имеют максимум при различных температурах. Полученные нами зависимости $M(T)$ удовлетворительно описываются в рамках хорошо известной модели Прейсаха [36], которая учитывает как собственную анизотропию частицы, так и взаимодействие между частицами. Данная модель позволяет рассчитать величину магнитного момента системы при произвольной последовательности включения и выключения внешнего магнитного поля.

Согласно модели Прейсаха, все магнитные системы разбиваются на большой набор двухуровневых подсистем. Каждая подсистема характеризуется двумя состояниями, соответствующими двум дискретным ориентациям магнитного момента, и двумя критическими неустойчивыми полями — коэрцитивным h_c , действующим как поле собственной анизотропии, и асимметричным h_i , играющим роль локального поля взаимодействия двух соседних подсистем (рис. 9). При охлаждении подсистем в нулевом магнитном поле до $T = 0$ К все магнитные моменты с равной вероятностью будут находиться в состояниях $+1$ или -1 , следовательно, средняя намагниченность всей системы равна нулю (рис. 9а). Для того чтобы индуцировать переходы между двумя энергетическими уровнями, нужно приложить к подсистемам либо внешнее магнитное поле h_a , либо температуру (тепловое поле h_T). При этом внешнее, положительное магнитное поле h_a будет стабилизировать состояние $+1$ и дестабилизировать состояние -1 , в то время как h_T всегда оказывает дестабилизирующее влияние и на состояние $+1$, и на состояние -1 (рис. 9б). В частности, каждая система при нагревании в нулевом внешнем магнитном поле ($h_a = 0$) после охлаждения (ZFC), будет проходить через характеристическую температуру T_B (температуру блокировки), при которой h_T равна энергии наибольшего из двух потенциальных барьеров. При этой температуре тепловые флуктуации опустошат наиболее высокий метастабильный энергетический уровень (состояние -1 на рис. 9б с $h_a = 0$), и подсистемы перейдут на более низкий стабильный энергетический уровень (состояние $+1$).

Температура блокировки подсистем в данном случае будет выражаться как

$$T_B = \frac{h_c + |h_i|}{k_B \cdot \ln(t/\tau)}, \quad (3)$$

где k_B — постоянная Больцмана, $\ln(t/\tau)$ — параметр, зависящий от времени эксперимента со стандартным временем измерений $t \sim 10^2$ – 10^3 с; предполагается, что исследуемая система вернется в невозбужденное состояние за время $\tau \sim 10^{-9}$ с. При $T > T_B$ система переходит в парамагнитное состояние с уменьшением средней намагниченности из-за тепловой нестабильности и постоянной переориентации магнитных моментов подсистем. Такое состояние системы характеризуется тепловым равновесием (вероятностью нахождения системы между уровнем $+1$ ($\exp(h_i/k_B T)$) и уровнем -1 ($\exp(-h_i/k_B T)$):

Таблица 2. Параметры аппроксимации кривых намагниченности в рамках модели Прейсаха

Образец	Режим измерения	σ_c , мТл	σ_i , мТл
Fe-SiO ₂ -300	ZFC	50	9
	FC	50	1
Fe-SiO ₂ -350	ZFC	35	25
	FC	35	5
Fe-SiO ₂ -375	ZFC	35	25
	FC	35	5
Fe-SiO ₂ -400	ZFC	50	12
	FC	50	9

$$\frac{\exp(h_i/k_B T) - \exp(-(h_i/k_B T))}{\exp(h_i/k_B T) + \exp(-(h_i/k_B T))} = \text{th} \left(\frac{h_i}{k_B T} \right). \quad (4)$$

Если система нагревается от 0 К до температуры $T > T_B$ в присутствии постоянного положительного магнитного поля $h_a > 0$, то температура блокировки будет смещаться в более низкую область (рис. 9б с $h_a > 0$), а магнитный момент каждой подсистемы окажется пропорциональным $\text{th}((h_a - h_i)/k_B T)$. Магнитный момент всей системы будет записываться как сумма моментов индивидуальных подсистем с весовой функцией Прейсаха:

$$p(h_c, h_i) = \frac{\exp((h_c - \bar{h}_c)^2/2\sigma_c^2)}{\sqrt{2\pi\sigma_c^2}} \frac{\exp(h_i^2/2\sigma_i^2)}{\sqrt{2\pi\sigma_i^2}}, \quad (5)$$

где σ_i — среднее отклонение величины взаимодействия между частицами h_i , а средняя величина $\bar{h}_i = 0$ из-за случайных вариаций ближайшего окружения, σ_c — среднее отклонение величины коэрцитивного поля h_c , $\bar{h}_c$ — средняя величина h_c . Таким образом, для намагниченности системы имеем

$$M = \int_{-\infty}^{\infty} dh_i \int_0^{\infty} \phi(h_c, h_i) p(h_c, h_i) dh_c. \quad (6)$$

Все полевые параметры (σ_i , σ_c , h_T) нормировались на величину среднего коэрцитивного поля, таким образом, $\bar{h}_c = 1$. Результат аппроксимации экспериментальных кривых удельной намагниченности в рамках модели Прейсаха представлен на рис. 8 и в табл. 2.

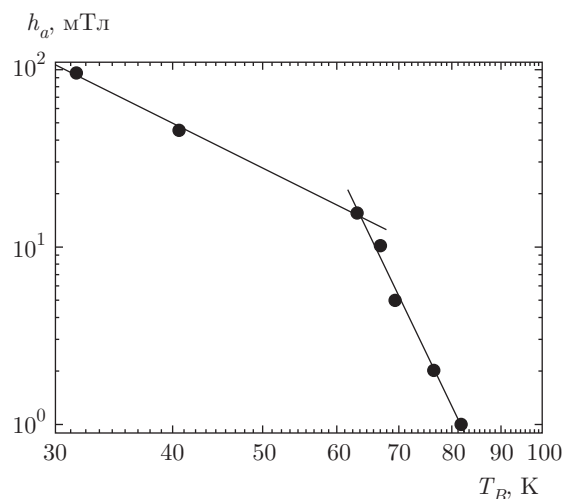


Рис. 10. Полевая зависимость положения максимума ZFC-кривой зависимости $M(T)$ для образца Fe-SiO₂-375

Величина внешнего магнитного поля для всех образцов была одинакова и составляла $h_a = 10$ мТл, а величина среднего коэрцитивного поля $\bar{h}_c = 100$ мТл. Среднее отклонение величины коэрцитивного поля оказалось меньше для образцов с температурой отжига $T = 350^\circ\text{C}$ и $T = 375^\circ\text{C}$, что связано с наибольшим параметром анизотропии магнитных наночастиц в этих образцах и хорошо согласуется с данными ПЭМ (рис. 1) и измерениями кривых перемагничивания (табл. 3). В свою очередь, флуктуации величины взаимодействия между частицами σ_i имеют порядок величины эффективного поля, определенного из полевой зависимости положения максимума ZFC-кривой зависимости $M(T)$ (рис. 10) и равного 11 мТл. Разные значения σ_i в ZFC- и FC-измерениях для одного образца, скорее всего, связаны с релаксационными процессами вектора намагниченности. Полевая зависимость максимума T_{max} ZFC-кривых, показанная на рис. 10, имеет две особенности. Первая — излом экспериментальной кривой при $h_a \approx 11$ мТл, который означает, что эффективное магнитное поле, действующее на конкретную нить со стороны остальных нанонитей, становится пренебрежимо малым по сравнению с величиной растущего внешнего магнитного поля ($h_a \gg h_i > h_c$). Действительно, в области малых внешних полей (режим слабого поля) температура блокировки T_B меняется незначительно, демонстрируя, что взаимодействие между нитями больше взаимодействия между нитью и внешним магнитным полем. В области сильных магнитных полей T_B резко убывает, обозначая режим сильного поля, в котором взаи-

модействие между нитями меньше взаимодействия между нитью и внешним магнитным полем. Вторая особенность — пересечение кривой с осью абсцисс при $T \approx 80\text{--}90$ К. Это означает, что исследуемый наноккомпозит претерпевает фазовый переход из парамагнитной фазы в ферромагнитное состояние с уменьшением температуры ($h_a \ll h_i$ и $h_a \ll h_c$).

В данном разделе следует сделать ряд замечаний — важных как с теоретической, так и с практической точек зрения. Во-первых, следует обратить особое внимание на то, что в наших системах температура максимумов в ZFC-зависимости $M(T)$ не является температурой блокировки (рис. 8). Согласно расчетам с помощью модели Прейсаха, в наших экспериментах процесс блокировки происходит при температуре $T_B \approx 22.5$ К, когда тепловая энергия активации становится сравнимой и превышает энергетический барьер (рис. 9б). Если мы посмотрим на низкотемпературную часть зависимости $M(T)$ (рис. 9), то увидим, что ZFC-максимумы лежат заметно выше данной температуры блокировки. На самом деле, более корректно принять за температуру блокировки точку перегиба зависимости $M(T)$, где скорость изменения намагниченности dM/dT максимальна. Другими словами, для малых внешних магнитных полей ($h_a \ll h_c$) изменение dM/dT будет максимальным при $h_a + h_T = h_c$, что и является условием блокировки $k_B T_B \approx h_c / \ln(t/\tau)$ [37].

Во-вторых, следует более внимательно обсудить вопрос о коэрцитивной силе, которая пропорциональна величине внешнего магнитного поля, необходимого для уменьшения намагниченности материала до нуля. Очевидно, что с одной стороны, большая величина коэрцитивной силы позволяет более надежно хранить информацию, избегая самопроизвольного перемагничивания, например, при изменении внешних условий хранения (температура, давление, влажность и прочее). С другой стороны, маленькая величина коэрцитивной силы позволяет более полно удалять старую информацию и более чисто перезаписывать новую. Таким образом, существуют диаметрально противоположные требования для производства магнитных систем хранения информации. В настоящее время границы «коэрцитивности» магнитных устройств записи и хранения информации лежат в области от 30 мТл (низкоэнергетические устройства) до 400 мТл (высокоэнергетические устройства). Для «переключения» однодоменной магнитной частицы с одного направления вектора намагниченности на противоположное необходимо приложить внешнее магнитное поле, превышающее величину энергетического барье-

ра (рис. 9б). «Переключение» зависит не только от амплитуды приложенного магнитного поля, но и от длительности действия этого поля и от формы частицы. Используя теорию Стонера–Вольфарта [38], можно сделать более точную оценку величины коэрцитивного поля h_c , действующего как поле собственной анизотропии. Если внешнее магнитное поле h_a приложено вдоль оси легкого намагничивания подсистемы, то величина энергетического барьера, обусловленного собственной анизотропией подсистемы, будет изменяться с изменением h_a как $E_a = (h_c/2)[1 + (h_a/h_c)^2]$, т.е. расти от минимального значения $E_a = h_c/2$ к максимальному $E_a = h_c$. Таким образом, модель Прейсаха завышает величину барьера тепловой активации, когда h_a имеет околокритическую величину, так что критерии неустойчивости, основанные на энергетической диаграмме рис. 9б, в действительности недооценивают эффективность тепловых флуктуаций в индуцировании фазовых переходов. Этим объясняется то, что σ_i из табл. 2 совпадает только по порядку величины с величиной эффективного магнитного поля, определенного из рис. 10.

В-третьих, надо определить, какова природа взаимодействия h_i между подсистемами. Как мы уже говорили, наша система состоит из пор цилиндрической формы с размерами порядка 2×100 нм, упакованными с регулярным гексагональным порядком. Внутри пор находятся наночастицы с размерами, соизмеримыми с размером пор. Средний магнитный момент $\langle \mu \rangle$ каждой наночастицы взаимодействует с другими средними моментами соседних наночастиц через магнитное дипольное взаимодействие с энергией

$$h_i = E_{ij} = \frac{\langle \mu_i \rangle \langle \mu_j \rangle (1 - 3 \cos^2 \Theta_{ij})}{r_{ij}^3}. \quad (7)$$

Внутри каждой наночастицы кристаллическое поле создает ось легкого намагничивания со средним магнитным моментом $\langle \mu \rangle$. В присутствии внешнего магнитного поля при температурах меньших некоторой критической точки T_{max} каждая легкая ось заморожена и случайно ориентирована. В процессе нагревания энергия взаимодействия между частицами растет и средний магнитный момент всей системы увеличивается до некоторой критической величины. В зависимости от величины намагниченности подсистем (степени кристаллизации или однородности наночастиц) характеристическая точка их взаимодействия будет менять свое положение на шкале температур. И чем больше будет величина намагниченности, тем больший сдвиг в высокотем-

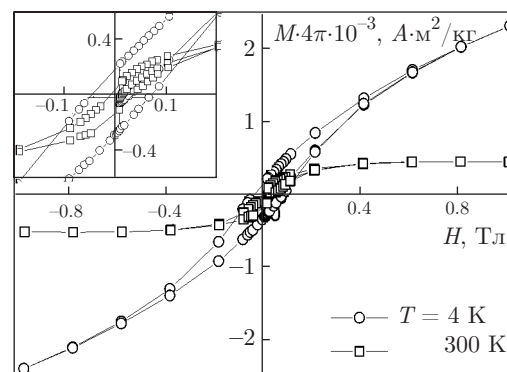


Рис. 11. Кривые перемангнитывания образца Fe-SiO₂-375 при $T = 300$ К и $T = 4$ К

пературную область ($T_{max} > T_B$) будет наблюдаться. Диполь-дипольное взаимодействие оказывается «ферромагнитным» для частиц, расположенных в одной поре, и «антиферромагнитным» для частиц в соседних порах, в зависимости от ориентации вектора намагниченности каждой подсистемы относительно друг друга. В то же время, при низких температурах $T < T_{max}$, когда векторы намагниченности заморожены в произвольном порядке, или в случае «разбавленной» магнитной системы, когда наночастицы разнесены в пространстве на расстояния больше дальнего действия сил дипольного взаимодействия, исследуемая система может демонстрировать диполь-стекольное поведение.

В табл. 3 видно, что характеристическая точка максимума температурной зависимости намагниченности $M(T)$ (вторая колонка) сдвигается в высокотемпературную область с увеличением температуры отжига нанокмозитов, т.е. с увеличением температуры отжига в образцах растет величина дипольного взаимодействия между наночастицами, заключенными в диамагнитной матрице кремния. А полученная в экспериментах величина температуры максимума T_{max} для образца Fe-SiO₂-375, приведенная на рис. 10, отличается от характеристической температуры блокировки системы T_B из-за вклада, вносимого магнитным дипольным взаимодействием между нанонитями.

В-четвертых, на рис. 9 хорошо виден рост удельной намагниченности при $T \leq 20$ К. Такое поведение намагниченности коррелирует с резким изменением интенсивности резонансных линий в ЭПР-спектрах (рис. 7б) и соответствует переходу исследуемых наночастиц в суперпарамагнитное состояние.

Для определения величины намагниченности насыщения M_s и коэрцитивной силы наночастиц бы-

Таблица 3. Магнитные параметры нанокмпозитов

Образец	T_{max} , К	L/D	h_c , мТл		$M_s \cdot 4\pi \cdot 10^{-3}$, А·м ² /кг
			4 К	300 К	300 К
Fe-SiO ₂ -260	76 ± 3	16 ± 2	22.0 ± 0.1	2.0 ± 0.2	0.25 ± 0.03
Fe-SiO ₂ -300	80 ± 3	20 ± 2	40.0 ± 0.1	18.0 ± 0.2	0.32 ± 0.03
Fe-SiO ₂ -350	87 ± 3	32 ± 2	46.0 ± 0.1	20.0 ± 0.2	0.53 ± 0.03
Fe-SiO ₂ -375	84 ± 3	45 ± 2	54.0 ± 0.1	22.0 ± 0.2	0.61 ± 0.03
Fe-SiO ₂ -400	84 ± 3	35 ± 2	53.0 ± 0.1	19.0 ± 0.2	0.76 ± 0.03

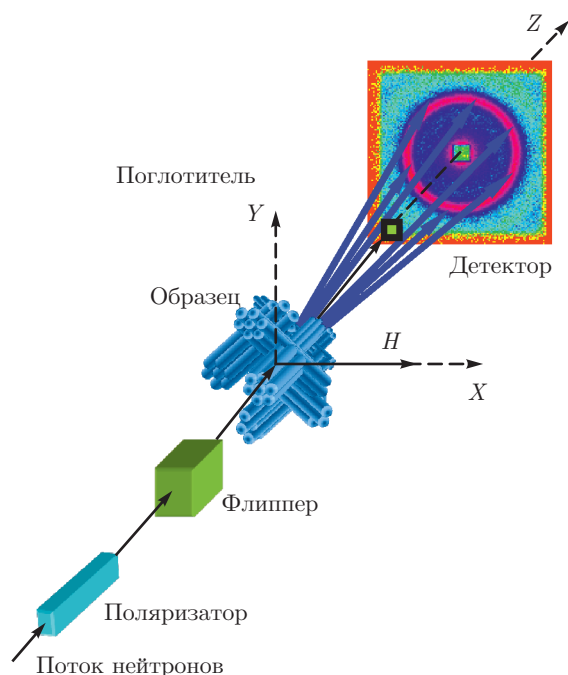


Рис. 12. Схема эксперимента по малоугловой дифракции

ли проведены измерения кривых перемангничивания для всех исследуемых образцов при $T = 4$ К и $T = 300$ К. Типичные гистерезисные кривые зависимости $M(H)$ показаны на рис. 11 для образца Fe-SiO₂-375. Данные в табл. 3 демонстрируют увеличение коэрцитивной силы с ростом температуры отжига образцов, что связано, как мы уже говорили, с увеличением однородности и размеров магнитных нанопроволок внутри пор.

4.2. Малоугловая дифракция поляризованных нейтронов

Эксперименты по малоугловой дифракции поляризованных нейтронов проводились на установке

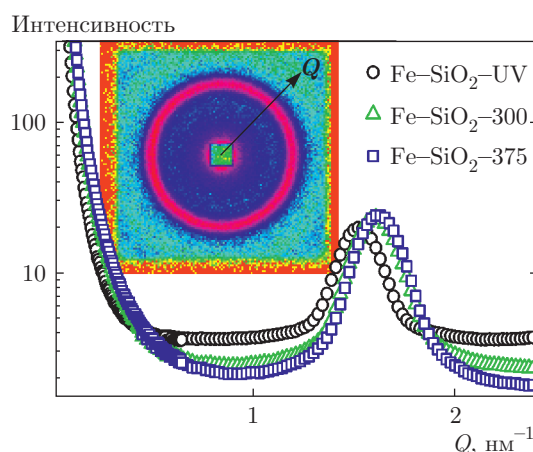


Рис. 13. Q -зависимости интенсивности полного рассеяния $I(Q)$ для образцов Fe-SiO₂-UV, Fe-SiO₂-300 и Fe-SiO₂-375 при $H = 300$ мТл. На вставке — двумерная карта рассеяния порошкового образца Fe-SiO₂-T

SANS-2 исследовательского реактора FRG-1 в г. Гестхатт, Германия. Схема эксперимента представлена на рис. 12. В экспериментах использовался пучок поляризованных нейтронов с поляризацией $P_0 = 0.96$, длиной волны $\lambda = 0.58$ нм ($\Delta\lambda/\lambda = 0.01$) и расходимостью 1.5 мрад. Расстояние образец-детектор равнялось 1 м, при этом покрывался диапазон переданных импульсов от 0.1 нм⁻¹ до 2 нм⁻¹. В случае порошковых образцов Fe-SiO₂-T, Fe-SiO₂-UV или SiO₂ (мезопористая матрица) картина рассеяния представляет собой набор концентрических колец, которые, в основном, являются результатом рассеяния на порах или внедренных нанонитях, расположенных параллельно падающему пучку нейтронов (вставка на рис. 13). Это связано с тем фактом, что когерентный объем нейтронов, рассеянных на малые углы, эффективно вытянут вдоль пучка, а когерентный объем системы нанонитей (пор) вытя-

нут вдоль нити (поры), и при совпадении оси нити (поры) и оси пучка эффективность рассеяния многократно увеличивается (см., например, [39]). Для изучения полевой зависимости интенсивности нейтронного рассеяния прикладывалось внешнее магнитное поле $H = 0\text{--}350$ мТл (прямой ход) и $H = 350\text{--}0$ мТл (обратный ход) в горизонтальной плоскости перпендикулярно падающему пучку. Температура образцов изменялась в диапазоне от 10 К до 300 К с точностью 0.5° . Сечение нейтронного рассеяния определяется уравнением (8) и включает в себя компоненты ядерного рассеяния (уравнение (9)), магнитного рассеяния (уравнение (10)) и ядерно-магнитной интерференции (уравнение (11)). Полное (ядерное и магнитное) рассеяние нейтронов определялось в эксперименте как сумма

$$I(Q) = \frac{1}{2}(I(Q, +P_0) + I(Q, -P_0)),$$

а рассеяние, зависящее от поляризации нейтронов, определялось как разность

$$\Delta I(Q) = \frac{1}{2}(I(Q, +P_0) - I(Q, -P_0))$$

интенсивности рассеяния нейтронов поляризованных параллельно $I(Q, +P_0)$ и антипараллельно $I(Q, -P_0)$ внешнему магнитному полю;

$$I_{tot} = I_{nuc} + I_{mag} + I_{int}, \quad (8)$$

где

$$I_{nuc} \propto |A_n S(\mathbf{Q}) F(Q)|^2, \quad (9)$$

$$I_{mag} \propto |A_m \mathbf{m}_{\perp Q} S(\mathbf{Q}) F(Q)|^2, \quad (10)$$

$$I_{int} \propto 2(\mathbf{P}_0 \langle \mathbf{m} \rangle_{\perp Q}) A_n A_m |S(\mathbf{Q}) F(Q)|^2. \quad (11)$$

Зависимости интенсивности нейтронного рассеяния от переданного импульса $I(Q)$ для образцов Fe-SiO₂-UV, Fe-SiO₂-300 и Fe-SiO₂-375 представлены на рис. 13. На рисунке видно, что внедрение наночастиц оксида железа в поры кремниевой матрицы приводит к увеличению интенсивности дифракционного пика ($Q \approx 1.6 \text{ нм}^{-1}$) и небольшому смещению в область больших Q . Это означает, что заполнение пор матрицы пентакарбонилем железа, ультрафиолетовое облучение и отжиг образцов не разрушают матрицу, а лишь незначительно меняют величину постоянной двумерной гексагональной решетки a_0 от 4.71 ± 0.02 нм до 4.45 ± 0.02 нм. Результаты определения a_0 , полученные методами

малоугловой дифракции поляризованных нейтронов и дифракции синхротронного излучения, хорошо согласуются друг с другом (табл. 1). В области $0.1 \text{ нм}^{-1} < Q < 0.5 \text{ нм}^{-1}$ наблюдается увеличение интенсивности рассеяния нейтронов для отожженных образцов по сравнению с Fe-SiO₂-UV, притом что диффузное рассеяние (это хорошо видно при $0.5 \text{ нм}^{-1} < Q < 2.5 \text{ нм}^{-1}$) заметно уменьшилось. Уменьшение диффузного рассеяния связано с выходом водородосодержащих летучих компонент темплата и пентакарбонила железа в процессе отжига образцов.

Интенсивность нейтронного рассеяния на пространственно-упорядоченных порошковых наносистемах состоит из трех вкладов: рассеяния на частичках порошка микронных размеров, рассеяния на регулярной структуре пор и рассеяние на индивидуальных нанопроволках или нанотрубках [40]. Последний из перечисленных вкладов в рассеяние можно представить как рассеяние на цилиндрах длиной L и радиусом R . Такое рассеяние может быть выражено уравнением

$$F(Q) = \int_0^{\pi/2} \left(\frac{\sin\left(\frac{QL}{2} \cos(\theta)\right)}{\frac{QL}{2} \cos(\theta)} \frac{2J_1(QR \sin(\theta))}{QR \sin(\theta)} \right) \times \sin(\theta) d\theta, \quad (12)$$

где $2J_1(QR \sin(\theta))$ — функция Бесселя первого рода и θ — угол между осью цилиндра и Q . В случае, когда $QL \gg 1$ ($Q > 0.1 \text{ нм}^{-1}$ и $L > 50 \text{ нм}$), выражение (12) упрощается с учетом того, что

$$\frac{\sin\left(\frac{QL}{2} \cos(\theta)\right)}{\frac{QL}{2} \cos(\theta)} \rightarrow \delta\left(\theta - \frac{\pi}{2}\right).$$

Таким образом, формфактор переписывается как

$$F(Q) \approx \left[\frac{2J_1(QR \sin(\theta))}{RQ} \right]^2$$

и интенсивность рассеяния равна

$$I(Q) = A_1 \frac{1}{Q^4} + A_2 \exp\left(-\frac{(Q - Q_c)^2}{2\omega^2}\right) + A_3 \int \left[\frac{2J_1(QR \sin(\theta))}{QR} \right]^2 \times \exp\left(-\frac{(R - R_b)^2}{2\Delta R^2}\right) dR + I_{bg}. \quad (13)$$

Первый член в уравнении (13) описывает рассеяние на частичках порошка микронных размеров

(porod-аппроксимация). Второй — дифракционный пик с центром в Q_c и шириной ω — описывает рассеяние на регулярной структуре пор или нанопроволок (цилиндрических наночастиц). Третье слабое описывает дополнительное рассеяние, которое появляется в образцах с порами, заполненными магнитными наночастицами внедрения для случая $Q > 0.1 \text{ нм}^{-1}$ и $L > 50 \text{ нм}$. И последнее слабое I_{bg} описывает диффузное рассеяние, связанное с условиями эксперимента. В целом, экспериментальные кривые хорошо описываются суммой вкладов четырех типов рассеяния (уравнение (13)). Аппроксимация данных показала, что увеличение интенсивности рассеяния нейтронов для отожженных образцов в области малых значений Q ($0.1 \text{ нм}^{-1} < Q < 0.5 \text{ нм}^{-1}$) связано с рассеянием на образованиях радиусом $R_b = 4.68 \text{ нм}$ с распределением $\Delta R = 0.9 \text{ нм}$ для образцов Fe-SiO₂-375 и Fe-SiO₂-400, а также на образованиях радиусом $R_b \approx 11.0 \text{ нм}$ с малым распределением $\Delta R = 4.2 \text{ нм}$ для образцов Fe-SiO₂-300 и Fe-SiO₂-350. Таким образом, образцы демонстрируют неравномерное заполнение пор магнитными наночастицами в объеме образца.

Информация о магнитной подсистеме образца может быть получена, во-первых, из кривых $I(Q)$, измеренных при различных значениях внешнего магнитного поля и температуры соответственно: $\Delta I_H(Q) = I(Q, H) - I(Q, 0)$ и $\Delta I_T(Q) = I(Q, T) - I(Q, 300)$. При этом интенсивность рассеяния будет пропорциональна квадрату магнитного момента образца (уравнение (10)). Во-вторых, информация может быть получена из анализа поляризационно-зависящей части рассеяния, которая обусловлена интерференцией ядерного и магнитного вкладов. В этом случае интенсивность рассеяния будет пропорциональна средней проекции вектора магнитного момента образца на направление магнитного поля (уравнение (11)).

На рис. 14 показаны типичные Q -зависимости магнитного вклада в рассеяние нейтронов $\Delta I_H(Q)$ при $T = 300 \text{ К}$ и $\Delta I_T(Q)$ при $H = 0$. На кривых заметно выделяются два вклада — малоугловое рассеяние на образованиях радиусом R_b и малоугловая дифракция (брэгговский пик) на регулярной системе магнитных нанонитей. Позиция дифракционного магнитного пика совпадает с максимумом сечения ядерного рассеяния при переданном импульсе $Q = 1.65 \text{ нм}^{-1}$. Зависимость $\Delta I_H(Q)$ является разностью магнитных сечений образца, находящегося в двух различных состояниях: полностью размагниченном состоянии при $H = 0$ и намагниченном состоянии при $H \neq 0$.

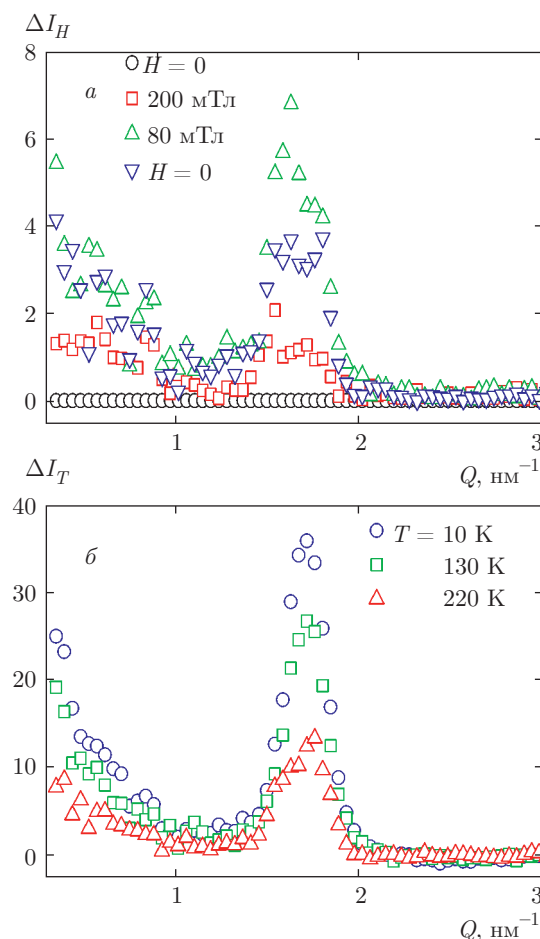


Рис. 14. Q -зависимость магнитного вклада в рассеяние нейтронов, вычисленного как разность интенсивности полного рассеяния в поле $H \neq 0$ и в нулевом поле $H = 0$ ($\Delta I_H(Q) = I(Q, H) - I(Q, 0)$) при $T = 300 \text{ К}$ — а и как разность интенсивности полного рассеяния при $T \neq 300 \text{ К}$ и $T = 300 \text{ К}$ ($\Delta I_T(Q) = I(Q, T) - I(Q, 300)$) при $H = 0$ для образца Fe-SiO₂-375 — б; на рис. а кружки и квадраты соответствуют прямому ходу, треугольники — обратному

Температурная зависимость интегральной интенсивности малоугловой дифракции нейтронов в области дифракционного пика для образца Fe-SiO₂-375 представлена на рис. 15а для процессов нагрева в нулевом магнитном поле и охлаждения в поле $H = 300 \text{ мТл}$. Полученные данные находятся в удовлетворительном согласии с данными ЭПР и СКВИД-магнитометрии (разд. 3.4, рис. 7 и разд. 4.1, рис. 8), где показано, что тепловые флуктуации начинают играть доминирующую роль при $T \geq 50\text{--}60 \text{ К}$ в поле $H = 0$ и $T \approx 80 \text{ К}$ в поле $H = 300 \text{ мТл}$, в результате чего наблюдается переход из ферромагнитного состояния системы в парамагнитное.

Во всех случаях интерференционный вклад $\Delta I(q)$ в брэгговский рефлекс для образцов

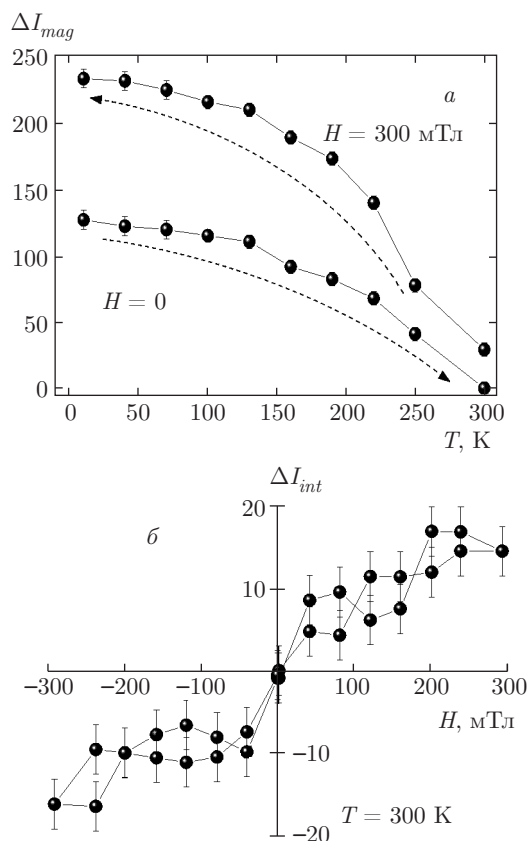


Рис. 15. а) Температурная зависимость интегральной интенсивности малоугловой дифракции нейтронов в режимах нагревания в нулевом магнитном поле и охлаждения в поле $H = 300$ мТл для образца Fe-SiO₂-375, б) полевая зависимость интегральной интенсивности интерференционного вклада ΔI в диапазоне переданных импульсов $0.1 \text{ нм}^{-1} < Q < 0.5 \text{ нм}^{-1}$ при $T = 300$ К

Fe/SiO₂- T оказался статистически неразрешимым. Полевая зависимость интегральной интенсивности интерференционного вклада для области малых значений Q ($0.1 \text{ нм}^{-1} < Q < 0.5 \text{ нм}^{-1}$) представлена на рис. 15б. Поскольку интенсивность интерференционного вклада пропорциональна проекции вектора намагниченности на направление внешнего магнитного поля, полученные данные удовлетворительно совпадают с результатами измерения кривых перемагничивания методом СКВИД-магнитометрии (рис. 11).

Зависимости интегральной интенсивности нейтронного рассеяния в положении брэгговского пика (I_B) при $Q = 1.65 \text{ нм}^{-1}$ для $T = 300$ К и $T = 10$ К представлены на рис. 16 как функция поля в диапазоне от -300 мТл до $+300$ мТл для образца Fe-SiO₂-375. На рисунке видно, что поведение интенсивности магнитного рефлекса в процессе перемагничивания при высоких ($T = 300$ К) и низ-

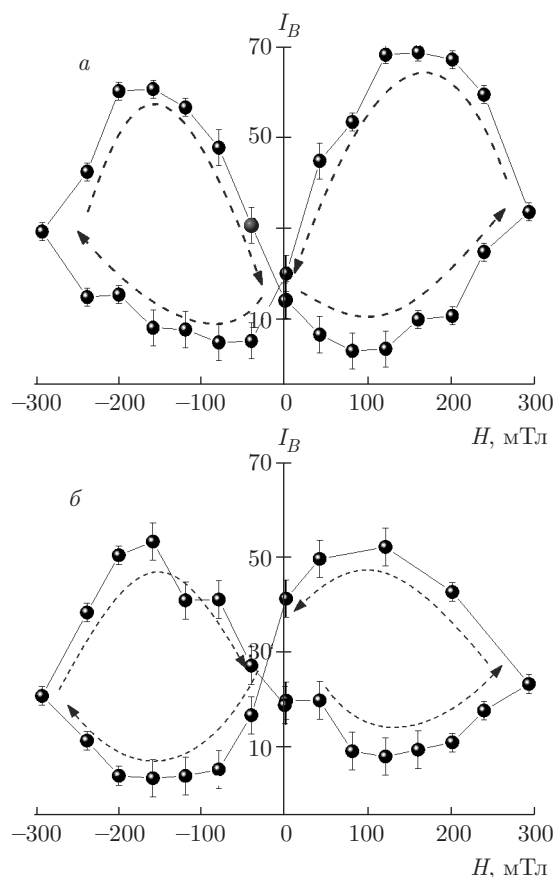


Рис. 16. Интегральная интенсивность малоугловой дифракции нейтронов как функция магнитного поля при $T = 300$ К (а) и $T = 10$ К (б) для образца Fe-SiO₂-375

ких ($T = 10$ К) температурах одинаковое. А именно, в процессе намагничивания с ростом величины внешнего магнитного поля наблюдается сначала некоторое уменьшение интенсивности рефлекса при $|H| < 100$ мТл с ее последующим ростом вплоть до точки «поворота» при $H = 300$ мТл. При уменьшении величины внешнего магнитного поля наблюдается резкое увеличение интенсивности рефлекса при $|H| > 100$ мТл с последующим ее уменьшением до первоначального значения при приближении поля к нулю. Детальный анализ H -зависимости магнитного вклада в рассеяние нейтронов на массиве упорядоченных магнитных нанонитей, заключенных в диамагнитной матрице, был проведен нами в работе [41], где было показано, что такой вид зависимости интенсивности магнитного вклада в процессе перемагничивания обусловлен магнитостатическим взаимодействием между нанонитями в диапазоне полей меньших поля насыщения. Также в данной работе была предложена теория для описания магнитных свойств массивов взаимодействующих ферромагнитных нанонитей в магнитном поле.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе представлены исследования структурных и магнитных свойств нанокompозитных материалов на основе химически инертной диаманитной матрицы оксида кремния с использованием большого набора взаимодополняющих экспериментальных методик. Показано, что полученные наносистемы характеризуются регулярным пространственным распределением пор в объеме матрицы. Наиболее полное и однородное заполнение пор материалом внедрения без разрушения матрицы наблюдается в образцах Fe-SiO₂-350 и Fe-SiO₂-375, при этом наночастицы железа в порах находятся в состоянии Fe₂O₃ преимущественно в γ -фазе с небольшим добавлением α -фазы и кластеров атомарного железа. Часть атомов железа при этом замещает атомы кремния в матрице на границе двух фаз матрица/нанонить.

Полученные данные позволяют заключить, что нанонити оксида железа, внедренные в мезопористый оксид кремния при температурах отжига образцов $T = 350^\circ\text{C}$ – 375°C , имеют оптимальные размеры и магнитные свойства для использования их в системах записи и хранения информации со сверхвысокой плотностью. Максимальный параметр анизотропии при этом равен 45 ± 2 , величина коэрцитивной силы (54.0 ± 0.1) мТл при $T = 4\text{ K}$ и (22.0 ± 0.2) мТл при $T = 300\text{ K}$, а намагниченность насыщения $(0.61 \pm 0.02) \cdot 4\pi \cdot 10^{-3}\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ при $T = 300\text{ K}$.

Для описания магнитных свойств нанокompозитов с упорядоченной структурой магнитных нанопроволок была использована модель Прейсаха, которая дала удовлетворительные результаты, согласующиеся с экспериментальными данными, полученными разными способами: величина эффективного магнитного поля, действующего на данную нить со стороны остальных нанонитей, составляет 11 мТл и имеет дипольную природу, температура перехода ферромагнетик/парамагнетик находится в интервале от 76 до 94 К в зависимости от температуры отжига образцов, температура перемагничивания нанонитей оксида железа равна $T \approx 50$ – 60 K в поле $H = 0$ и $T \approx 80\text{ K}$ в поле $H = 300\text{ мТл}$.

Проведена диагностика магнитных и структурных свойств пространственно упорядоченных магнитных нанокompозитов с использованием метода малоугловой дифракции поляризованных нейтронов, состоящей из ядерного и магнитного вкладов, а также ядерно-магнитной интерференции. Особенность методики состоит в том, что кроме рассеяния на индивидуальных частицах, дающего интеграль-

ную информацию в среднем по образцу, регистрируется рассеяние нейтронов на системе пространственно-упорядоченных наночастиц, т. е. регистрируются два вклада в малоугловое рассеяние: дифракция на регулярной структуре пор и рассеяние на дефектах в индивидуальных наночастицах, что позволяет характеризовать исследуемые системы на площади, не превышающей 4–6 нм². Показано, что в нанокompозитных материалах на основе мезопористой матрицы диоксида кремния с внедренными наночастицами оксида железа наблюдается необычный рост когерентности намагниченности массива магнитных нанонитей в процессе перемагничивания как для положительных, так и для отрицательных полей. В магнитных полях $H > 100\text{ мТл}$ наблюдается когерентное вращение вектора намагниченности отдельных наночастиц как единого ансамбля, а при $H < 100\text{ мТл}$ перемагничивание системы магнитных нанонитей происходит по аналогии с «доменным» сценарием — каждая нанонить испытывает влияние эффективного магнитного поля, действующего со стороны остальных нанонитей, и имеющего дипольную природу.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 12-02-12066-офи_м, 14-22-01113-офи_м) и ФЦП «Кадры» (грант № 2012-1.2.1-12-000-1010-051). Авторы выражают благодарность С. М. Сухаржевскому (Санкт-Петербургский государственный университет) за проведение ЭПР-экспериментов, А. В. Комолкину (Санкт-Петербургский государственный университет) за помощь в обработке данных СКВИД-магнитометрии и Д. Ю. Чернышову (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France) за помощь в проведении экспериментов по дифракции синхротронного излучения и обработке полученных данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. K. Menon and B. K. Gupta, Nanostruct. Mater. **11**, 965 (1999).
2. L. Thomas, F. Lioty, R. Ballou et al., Nature **383**, 145 (1996).
3. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth et al., J. Amer. Chem. Soc. **114**, 10834 (1992).
4. G. De, L. Tapfer, M. Catalano et al., Appl. Phys. Lett. **68**, 3820 (1996).

5. K. S. Napolsky, A. A. Eliseev, A. V. Knotko et al., *Mater. Sci. Eng. C* **23**, 151 (2003).
6. J. Cheon, K.-B. Lee, H. Kang et al., *Mater. Res. Soc. (MRS) in: Proc. Symposium C — Anisotropic Nanoparticles-Synthesis, Characterization and Applications* (2000), p. 635.
7. R. Zboril, M. Mashlan, and D. Petridis, *Chem. Mater.* **14**, 969 (2002).
8. R. Zboril, M. Mashlan, D. Krausova et al., *Hyperfine Interact.* **120–121**, 497 (1999).
9. R. Skomskii and J. M. D. Coey, *Permanent Magnetism*, Institute of Physics Publishing Ltd., UK (1999).
10. R. D. Zusler, M. Vasquez-Mansilla, C. Arciprete et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **224**, 39 (2001).
11. C. G. Shull, W. A. Strauser, and E. O. Wollan, *Phys. Rev. B* **83**, 333 (1951).
12. C. Guiland, *J. Phys. Radium*. **12**, 489 (1951).
13. N. Amin and S. Aarj, *Phys. Rev. B* **35**, 4810 (1987).
14. A. B. Bourlinos, A. Simopoulos, and D. Petridis, *Chem. Mater.* **14**, 899 (2002).
15. G. Ennas, A. Musinu, G. Piccaluga et al., *Chem. Mater.* **10**, 495 (1998).
16. C. Cannas, M. F. Casula, G. Concas et al., *J. Mater. Chem.* **11**, 3180 (2001).
17. <http://www.esrf.eu/computing/scientific/FIT2D/>.
18. <http://www.cdifx.univ-rennes1.fr/winplotr/>.
19. C. P. Jaroniec, R. K. Gilpin, and M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B* **101**, 35, 6861 (1997).
20. R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, John Wiley and Sons, New York (1979).
21. C. T. Hsieh, W. L. Huang, and J. T. Lue, *J. Phys. Chem. Sol.* **63**, 733 (2002).
22. R. D. Shull, J. J. Ritter, and L. J. Swartzendruber, *J. Appl. Phys.* **69**, 5144 (1991).
23. B. Bleaney and K. W. H. Stevens, *Rep. Progr. Phys.* **16**, 108 (1953).
24. B. Bleaney, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **42**, 328 (1951).
25. А. Абрагам, Б. Блани, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, под ред. С. А. Альтшулера, Г. В. Скороцкого, Мир, Москва (1972).
26. C. R. Kurkjian and E. A. Sigety, *Phys. Chem. Glass.* **9**, 73 (1968).
27. В. В. Паньков, М. И. Ивановская, Д. А. Котиков, *Химические проблемы создания новых материалов и технологий*, Сб. ст., Вып. 3, под ред. О. А. Ивашкевича, БГУ, Минск (2008), с. 39–51.
28. H. K. Lachowicz, A. Sienkiewicz, P. Gierlowski et al., *J. Appl. Phys.* **88**, 368 (2000).
29. R. Zysler, D. Fiorani, J.-L. Dormann et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **133**, 71 (1994).
30. M. M. Ibrahim, G. Edwards, M. S. Seehra et al., *J. Appl. Phys.* **75**, 5873 (1994).
31. F. Gazeau, J.-C. Bacri, F. Gendron et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **186**, 175 (1998).
32. K. Parekh, R. V. Upadhyay, R. V. Mehta et al., *J. Appl. Phys.* **88**, 2799 (2000).
33. L. Néel, *J. de Phys. et Le Radium* **15**, 224 (1954).
34. B. Martinez, X. Obradors, L. Balcells et al., *Phys. Rev. Lett.* **80**, 181 (1998).
35. M. Respaud, J. M. Broto, H. Racoto et al., *Phys. Rev. B* **57**, 2925 (1998).
36. F. Preisach, *Z. Phys.* **94**, 277 (1935).
37. T. Song and R. M. Roshko, *IEEE Trans. Magn.* **36**, 223 (2000).
38. E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, *Phil. Trans. R. Soc. A* **240**, 599 (1948).
39. S. V. Grigoriev, A. V. Syromyatnikov, A. P. Chumakov et al., *Phys. Rev. B* **81**, 125405 (2010).
40. N. A. Grigorieva, S. V. Grigoriev, A. I. Okorokov et al., *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **28**, 286 (2005).
41. С. В. Григорьев, Н. А. Григорьева, К. С. Напольский и др., *Письма в ЖЭТФ* **94**, 678 (2011).