

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА»
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Кокшаров Юрий Алексеевич

**ЭЛЕКТРОННЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС
В НЕОДНОРОДНЫХ СИСТЕМАХ ПОНИЖЕННОЙ РАЗМЕРНОСТИ**

Специальность 01.04.11 – физика магнитных явлений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание степени
доктора физико-математических наук

Москва – 2013

Работа выполнена на кафедре общей физики физического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Официальные оппоненты:

Перов Николай Сергеевич

доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией исследования магнитных свойств кафедры магнетизма физического факультета МГУ, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Рууге Энно Куставич

доктор физико-математических наук, профессор, руководитель группы физико-химических методов исследований, Федеральное государственное бюджетное учреждение «Российский кардиологический научно-производственный комплекс» Министерства здравоохранения Российской Федерации

Якубовский Андрей Юрьевич

доктор физико-математических наук, начальник лаборатории физических свойств материалов, Федеральное Государственное учреждение «Российский научный центр «Курчатовский институт»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

Защита состоится «___» _____ 2013 г. в ___ часов на заседании диссертационного совета Д.501.001.70 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 35, МГУ имени М.В.Ломоносова, ЦКП физического факультета, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. А.М.Горького, МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский проспект, д.27, Фундаментальная библиотека МГУ)

Автореферат разослан «___» _____ 2013 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д.501.001.70

доктор физико-математических наук, профессор

Г.С. Плотников

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы:

Физика систем с пониженной размерностью – одна из наиболее бурно развивающихся областей современной науки, дающая ключ к пониманию свойств многих новых перспективных материалов. Особый интерес исследователей в последние годы вызывают низкоразмерные системы с приставкой «нано» (т.н. нанобъекты) и материалы на их основе, в частности, имеющие в своём составе двумерные (сверхтонкие пленки и монослои), одномерные (нанотрубки, наностержни) и «нульмерные» (наночастицы, «квантовые точки») нанобъекты. Благодаря своим уникальным свойствам, эти материалы уже сейчас используются в различных медицинских, биологических, химических технологиях, при производстве компонентов электронной техники и т.д. (С.П.Губин и др. // Успехи химии. 2005. Т.74. С.539-574).

Свойства нанобъектов могут существенно отличаться от свойств объёмных материалов такого же химического состава. Существует несколько, во многом связанных, причин такого отличия, в частности, квантово-размерные эффекты, существенная (иногда доминирующая) роль поверхности, модифицированная кристаллическая структура и морфология и т.д. По тем же причинам в нанобъектах существенно большее значение по сравнению с объёмными материалами имеют различного рода дефекты, как точечные, так и протяжённые. Если основой для понимания физики макроскопических кристаллических тел является их идеальная структура, а влияние дефектов, как правило, рассматривается как возмущение, то анализ свойств нанобъектов часто требует учёта дефектов уже в первом приближении. Многие из таких дефектов (при условии их магнитной природы) могут быть успешно выявлены и изучены с помощью спектроскопии электронного магнитного резонанса (ЭМР). Отметим, что поскольку в диссертации изучаются как парамагнитные резонансные центры, так и ферромагнитные, в ней в основном используется термин ЭМР как более общий по сравнению с терминами электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), ферромагнитный резонанс (ФМР) и др.

Хотя за долгие годы развития традиционных технологий в материаловедении разработаны различные способы удаления посторонних фаз и уменьшения числа дефектов, для нанобъектов эти способы часто непригодны. Например, высокотемпературный отжиг, используемый для повышения степени кристалличности сплавов, неприменим к наночастицам в полимерных матрицах. Кроме того, в тех случаях, когда дополнительной обработкой всё же удаётся улучшить структуру наночастиц, она может деградировать с течением времени из-за активного взаимодействия поверхности частицы с внешней средой.

Неоднородность, присущая большинству наноматериалов, может проявляться на разных уровнях их организации. Например, для нанодисперсий, представляющих собой

дисперсионную однородную среду (матрицу), в которой распределены изолированные друг от друга нанобъекты, неоднородность проявляется как на уровне отдельных нанобъектов, так и на уровне их пространственного расположения внутри матрицы. Неоднородность на уровне нанобъектов обусловлена, прежде всего, неодинаковостью их размеров, формы, степени кристалличности и однородности химического состава, что приводит к разбросу их индивидуальных физических характеристик. Отметим, что нанобъекты, как правило, имеют сложную внутреннюю морфологию. Например, наночастицы в первом приближении часто могут быть охарактеризованы моделью «ядро-оболочка» с существенно различными свойствами «ядра» и «оболочки». Неоднородность на уровне пространственной организации нанобъектов может быть обусловлена их нерегулярным расположением внутри матрицы, следствием чего является различное локальное окружение (ближний порядок) отдельных нанобъектов, приводящее, в том числе, к неоднородному уширению спектров ЭМР.

На магнитные свойства наноматериалов существенно влияют взаимодействия между образующими их нанобъектами. Многие современные магнитные наноматериалы (например, магнитные жидкости) можно отнести к типу нанодисперсий. В нанодисперсиях взаимодействие между отдельными магнитными нанобъектами, при отсутствии непосредственного контакта между ними, имеет дипольный характер. Магнитные дипольные взаимодействия могут оказывать существенное влияние на ширину, резонансное поле и другие характеристики спектров ЭМР. Поэтому экспериментальное изучение методом ЭМР и компьютерное моделирование систем с магнитными дипольными взаимодействиями может дать важную информацию о свойствах магнитных нанодисперсных материалов.

К системам пониженной размерности, кроме наноматериалов, относятся также объёмные кристаллические материалы с существенно анизотропными магнитными взаимодействиями. К ним принадлежат многие соединения с перовскитоподобной структурой, для которых характерно квазидвумерное (сильное в выделенных плоскостях и слабое между плоскостями) обменное взаимодействие. Например, манганиты, проявляющие эффект колоссального магнитосопротивления (КМС), а также высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) относят к классу квазидвумерных магнетиков. Неоднородность внутренней структуры ВТСП и манганитов с КМС обусловлена, в частности, нестехиометрией по кислороду и переменной валентностью ионов Cu и Mn , соответственно. Неоднородность такого рода обуславливает, по-видимому, необычные свойства этих систем. Применение метода ЭМР к манганитам, ВТСП и родственным низкоразмерным соединениям может дать полезные сведения об особенностях спин-фононного взаимодействия (в частности, эффекте Яна-Теллера) в этих системах и степени его влияния на магнитные свойства.

Многие сопряжённые полимеры (СОП) также могут быть отнесены к системам с пониженной размерностью. Среди них большой практический интерес представляют полимеры, содержащие циклические макромолекулы – макроциклы. Их пониженная размерность обусловлена как плоской формой самих макроциклов, так и способом их пространственной упаковки. СОП перспективны для разнообразных технических применений (фото- и светодиоды, сенсоры и др.), так как обладают интересными электрическими, оптическими и магнитными свойствами. К СОП с пониженной размерностью относятся полимеры на основе фталоцианинов; в настоящее время они изучены хуже других видов СОП ввиду трудностей синтеза и получения однородных образцов, а также низкой степени кристалличности. Поэтому чувствительность к локальным свойствам материалов, которой обладает спектроскопия ЭМР, представляется очень полезным свойством при исследовании олигофталоцианинов (ОФЦ) и низкомолекулярных полифталоцианинов (ПФЦ).

Наличие различных видов неоднородности, являющееся неотъемлемым признаком многих систем пониженной размерности, обуславливает специфические особенности применения для них метода ЭМР, в частности, требует умения выделять заранее неизвестные сигналы отдельных компонент из суммарного, как правило, плохо разрешённого спектра. Это, в свою очередь, требует разработки новых и развитию существующих методов компьютерного анализа спектров на основе экспериментальных данных по широкому кругу различных типов таких систем.

Основная цель диссертационной работы – установление особенностей взаимосвязи различных типов неоднородности и магниторезонансных свойств в системах пониженной размерности на основе исследования наночастиц, низкомолекулярных сопряженных полимеров и квазидвумерных кристаллических систем с помощью спектроскопии электронного магнитного резонанса.

Степень разработанности темы диссертации определяется включением в неё следующих конкретных **направлений исследования**:

1) Применение метода ЭМР к исследованию гомо- и гетерометаллических наночастиц, полученных из химических соединений путем направленного изменения их состава с последующей остановкой роста новой фазы на стадии наноразмеров, и диспергированных в различных матрицах или стабилизированных на микрогранулах. Были изучены гомометаллические наночастицы на основе железа (α -Fe, Fe₃O₄, γ -Fe₂O₃, α -FeOOH, BaFe₂O₄, BaFe₁₂O₁₉), кобальта (α -Co, CoO, Co₃O₄), никеля, молибдена, рения, меди, палладия, золота, а также гетерометаллические наночастицы Fe-Mn, Fe-Co-B, Pt-Fe. В качестве твёрдых матриц использовались полимеры (полиэтилен, политетрафторэтилен, силоксановые каучуки), кристаллические матрицы опалового типа, в качестве жидких матриц – вода и жидкие

углеводороды. В качестве стабилизирующих поверхностей применялись тефлоновые, кварцевые и алмазные микрогранулы, кремниевые подложки, полиэлектролитные микрокапсулы и плёнки. Кроме искусственно синтезированных наночастиц, в работе исследовались также наночастицы в природных объектах, такие как наночастицы оксидов железа в нефти и в продуктах бактериального синтеза.

2) Усовершенствование существующих и разработка новых методик для анализа плохо разрешённых спектров ЭМР неоднородных систем, а также компьютерного программного обеспечения для их реализации.

3) Выяснение возможности проявления размерных магнитных и магниторезонансных эффектов в классе соединений, демонстрирующих КМС, на примере наночастиц манганита $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, полученных методом низкотемпературного синтеза с последующим механическим размалыванием в шаровой мельнице.

4) Изучение методом ЭМР квазидвумерных кристаллических систем: браунмиллерита $\text{Sr}_2\text{GaMnO}_5$, а также высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, La-Sr-Cu-O , и родственных ВТСП низкоразмерных соединений.

5) Исследование с помощью спектроскопии ЭМР безметаллических ОФЦ и низкомолекулярных ПФЦ для выяснения влияния средней молекулярной массы макромолекул и условий синтеза на магниторезонансные свойства сопряжённых электропроводящих полимеров, содержащих азапорфиновые макроциклы.

6) Исследование методом ЭМР тонкоплёночных материалов, содержащих наночастицы магнетита, стабилизированные на поверхности полиэлектролитов или на молекулах ДНК.

7) Компьютерное моделирование магнитных и магниторезонансных эффектов, обусловленных дипольными взаимодействиями, в нанодисперсных системах с магнитными наночастицами.

Достоверность полученных результатов. Достоверность результатов работы обеспечена использованием оборудования известных научных производителей и апробированных экспериментальных методик получения и обработки результатов, их воспроизводимостью, а также совпадением результатов экспериментов с опубликованными в литературе на родственных соединениях.

Научная новизна.

1. Впервые методом ЭМР исследован широкий класс материалов на основе ферромагнитных наночастиц, содержащих металлы переходных групп (Fe, Co, Ni, Mn). Получены экспериментальные данные о влиянии условий синтеза, обработки и типа стабилизирующей матрицы (поверхности) на магниторезонансные и магнитные свойства этих наночастиц.

2. Разработаны методики компьютерного анализа неразрешённых спектров ЭМР структурно неоднородных ферромагнитных и парамагнитных наночастиц, позволяющие разделять отдельные компоненты этих спектров и определять степень неоднородности спектров.
3. Впервые получены количественные характеристики спектров ЭМР наночастиц ряда парамагнитных металлов (Pd, Au, Re, Mo, Cu), стабилизированных в полимерных матрицах и на поверхности неорганических микрогранул. Выявлено существование в системах парамагнитных наночастиц Pd, Au и Re резонансных центров с различной скоростью магнитной релаксации.
4. Впервые обнаружен эффект аномального уширения сигнала ЭМР наночастиц маггемита ниже $T_F \approx 40$ К. Предложена феноменологическая модель эффекта, основанная на представлении о переходе поверхностных магнитных моментов наночастицы в состояние «спинового стекла», сопровождающимся значительным ростом (до ≈ 1500 Э) поля магнитной обменной анизотропии.
5. Впервые методом ЭМР исследованы наночастицы манганита $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ($d=30\div 50$ нм); обнаружено существенное увеличение (по сравнению с объёмным аналогом) параметра b , характеризующего температурное уширение линии ЭМР в парамагнитной области. В рамках модели обменно-связанных спиновых комплексов Mn^{3+} - Mn^{4+} предложен возможный механизм обнаруженного релаксационного эффекта.
6. Впервые обнаружено проявление статического эффекта Яна-Теллера на ионах Mn^{3+} в спектрах ЭМР квазидвумерного антиферромагнетика $\text{Sr}_2\text{GaMnO}_5$.
7. Впервые обнаружено влияние магнитного перехода на спектры ЭПР парамагнитных дефектов («естественных спиновых зондов») в антиферромагнитных наночастицах α - FeOOH и поликристаллическом CuO .
8. Впервые получены экспериментальные данные о температурном и релаксационном поведении сигналов ЭПР свободнорадикального типа в безметаллических ОФЦ и ПФЦ, свидетельствующие о существовании в этих соединениях магнитных центров с различной степенью пространственной локализации.
9. Разработаны компьютерные методики расчёта спектров ЭМР магнитных нанодисперсий, учитывающие влияние диполь-дипольных взаимодействий на формирование магнитных и магниторезонансных свойств в этом классе систем пониженной размерности.

Научное значение. Совокупность полученных в работе результатов можно квалифицировать как новый шаг в понимании и развитии физики неоднородных систем пониженной размерности, включая физику магнитных наночастиц и систем на их основе. Полученные результаты расширяют существующие представления о влиянии условий синтеза и

последующей обработки, структуры и морфологии неоднородных систем пониженной размерности на их магнитные и магниторезонансные свойства.

Практическая ценность. Полученные в работе экспериментальные данные и разработанные для их анализа компьютерные программы и методики представляют практический интерес в плане исследований новых неоднородных магнитных систем различных типов. В частности, результаты исследований могут помочь как в создании новых магнитных наноматериалов, так и в оптимизации производства уже известных.

На защиту выносятся:

- 1) Результаты исследования особенностей взаимосвязи магниторезонансных и структурных свойств наночастиц, содержащих соединения переходных и благородных металлов (Fe, Co, Ni, Mn, Mo, Cu, Re, Pd, Au), стабилизированных в полимерных матрицах и на поверхности микрогранул.
- 2) Разработка компьютерной методики разложения на компоненты произвольной формы неразрешённых спектров ЭМР неоднородных систем, а также усовершенствованной методики анализа амплитудных кривых насыщения неоднородно уширенных линий ЭМР.
- 3) Результаты исследования и феноменологическая модель эффекта аномального уширения спектра ЭМР наночастиц γ -Fe₂O₃ ниже $T_F \approx 40$ К.
- 4) Результаты исследования методом ЭМР особенностей магнитной релаксации в наночастицах La_{0,8}Sr_{0,2}MnO₃ выше температуры ферромагнитного перехода.
- 5) Результаты исследования с помощью спектроскопии ЭМР ян-теллеровских центров в низкоразмерном антиферромагнитном браунмиллерите Sr₂MnGaO₅.
- 6) Результаты исследования сигналов ЭМР «естественных парамагнитных зондов» в монокристаллах ВТСП RBa₂Cu₃O₇ (R=Tm, Sm), поликристаллах монооксида меди CuO, а также в наночастицах гётита α -FeOOH.
- 7) Результаты исследования температурных и релаксационных параметров спектров ЭМР безметаллических ОФЦ и ПФЦ и основанная на них «двухцентровая» модель резонансных центров.
- 8) Разработка методики измерения и анализа низкополевого гистерезиса спектров ЭМР в магнитных нанодисперсных системах и результаты её использования для определения температуры магнитной блокировки наночастиц на основе Co и Fe в полимерных матрицах и на поверхности микрогранул.
- 9) Разработка методик компьютерного моделирования влияния диполь-дипольных взаимодействий на магнитные и магниторезонансные свойства нанодисперсных материалов, содержащие магнитные наночастицы.

Личный вклад автора. Постановка основных целей работы, регистрация всех экспериментальных спектров ЭМР, их компьютерная обработка, анализ и интерпретация, разработка новых методик анализа неоднородно уширенных спектров ЭМР, а также компьютерное моделирование магнитостатических свойств и проявлений диполь-дипольных взаимодействий в спектрах ЭМР, выполнены лично автором.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на 24 международных и российских конгрессах, конференциях и совещаниях:

IV съезд биофизиков России (Нижний Новгород, Россия, 2012); Всероссийская конференция с международным участием «Спектроскопия и томография электронного парамагнитного резонанса в химии и биологии» (Москва, Россия, 2011); IV Международная конференция-школа по химии и физикохимии олигомеров (Москва, Казань, Россия, 2011); 1-st International conference nanomaterials: applications & properties (Alushta, Crimea, Ukraine, 2011); X Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров, (Волгоград, Россия, 2009); Наноструктурные материалы - 2008: первая Международная научная конференция» (Минск, Белоруссия, 2008); Композиционные материалы в промышленности: XXVII Международная конференция и выставка (Ялта, Украина, 2007); XX международная школа-семинар «Новые магнитные материалы микроэлектроники» (Москва, Россия, 2006); II Евразийский конгресс по медицинской физике и инженерии (Москва, Россия, 2005); Международная конференция «Наноразмерные системы» (Киев, Украина, 2004); International Conference «Nano and Giga Challenges in Microelectronics» (Krakow, Poland, 2004); 8th International Conference on Nanometer-Scale Science and Technology (Venice, Italy, 2004); «Химия твёрдого тела и современные микро- и нанотехнологии: IV Международная научная конференция» (Кисловодск, Россия, 2004); VI Solid State Chemistry Conference. (Prague, Czech Republic, 2004); European Materials Research Society Fall Meeting Conference (Warsaw, Poland, 2004); International Conference NANO-7/ECOSS-21 (Malmö, Sweden, 2002); 9-th International Conference on Organised Molecular Films (Potsdam, Germany, 2000); Международная конференция «Обработка дисперсных сред и материалов» (Одесса, Украина, 1999); X International Conference Magnetic Resonance in Chemistry and Biology (Suzdal, Russia, 1998); Международная конференция “Коллоидная химия и физико-химическая механика природных дисперсных систем” (Одесса, Украина, 1997); V Всероссийская конференция “Физика и химия элементарных химических процессов”, (Черноголовка, Россия, 1997); VI Joint MMM-INTERMAG Conference (Albuquerque, New Mexico, USA, 1994); XXVI всесоюзное совещание по физике низких температур (СССР, Донецк, 1990); Всесоюзная конференция по высокотемпературной сверхпроводимости (Киев, СССР, 1989).

Публикации. Основные результаты по теме диссертации опубликованы в 58 статьях в научных рецензируемых российских и иностранных журналах, а также в 3-х главах 2-х международных коллективных монографий.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 8 глав, заключения, списка цитируемой литературы, списка публикаций автора по теме диссертации, приложения. Диссертация содержит 307 страниц текста, включая 207 рисунков, 9 таблиц. Рисунки и таблицы пронумерованы отдельно для каждой главы, цитируемая литература дана в общем алфавитном списке для всех глав.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обосновывается актуальность работы, формулируются цели и задачи исследования, отмечается новизна и практическая значимость работы, приводятся положения, выносимые на защиту, даются сведения об апробации, структуре и содержании диссертации.

Первая глава посвящена методическим вопросам измерений спектров ЭМР неоднородных систем пониженной размерности. Обсуждается применение метода кривых насыщения для анализа релаксационных характеристик сигналов ЭМР, а также метода спиновых зондов для исследования магнитных материалов. Дано описание разработанной в работе компьютерной программы для обработки и анализа спектров ЭМР, используемой, в частности, для их разложения на сумму отдельных компонент различной формы (Лорентца, Гаусса, Фойгта, Дайсона, Тцаллиса и др.) и мультиплетности (синглеты, дублеты и т.п.).

Во **второй главе** приведены известные на начало 2013 года литературные данные о магнитных и магниторезонансных свойствах магнитных систем пониженной размерности: наночастиц и материалов на их основе, кристаллических квазидвумерных соединений (манганитов с КМС, ВТСП), СОП на основе фталоцианинов. Описаны основные теоретические подходы к интерпретации спектров ЭМР в наночастицах и материалах на их основе.

Третья и четвёртая главы посвящены результатам исследований методом ЭМР гомо- и гетерометаллических наночастиц, полученных из химических соединений путем направленного изменения их состава с последующей остановкой роста новой фазы на стадии наноразмеров, и диспергированных в различных матрицах или стабилизированных на микрогранулах. Приводятся результаты изучения гомометаллических наночастиц, состоящих из различных (металлических, оксидных и др.) фаз железа (α -Fe, Fe₃O₄, γ -Fe₂O₃, BaFe₂O₄, BaFe₁₂O₁₉ и др.), кобальта (α -Co, CoO, Co₃O₄, CoF₃ и др.), никеля, молибдена, меди, рения, палладия, золота, гетерометаллических наночастиц Fe-Mn, Fe-Co-B, Pt-Fe. Стабилизация частиц осуществлялась с помощью твёрдых или жидких матриц. В частности, частицы

диспергировались в полимерах – полиэтилене, политетрафторэтилене (фторопласте), силоксановых каучуках; синтезировались в кристаллических матрицах со структурой опала. Кроме того, в качестве стабилизирующих поверхностей использовались кварцевые, тефлоновые и алмазные микрогранулы. В Таблице 1 приведены основные типы исследованных образцов. Все образцы были охарактеризованы методом рентгенофазового анализа (РФА), размеры частиц в большинстве случаев определялись методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), в ряде случаев этой цели служил метод малоуглового рентгеновского рассеяния. Из совокупности данных структурных методов следует, что строение наночастиц в полимерных матрицах, а также на поверхности неорганических микро- или микрогранул, может быть представлено моделью, схематически изображённой на Рисунке 1а. В рамках этой модели область контакта наночастицы с твёрдой поверхностью имеет смешанный химический состав (Рис.1б).

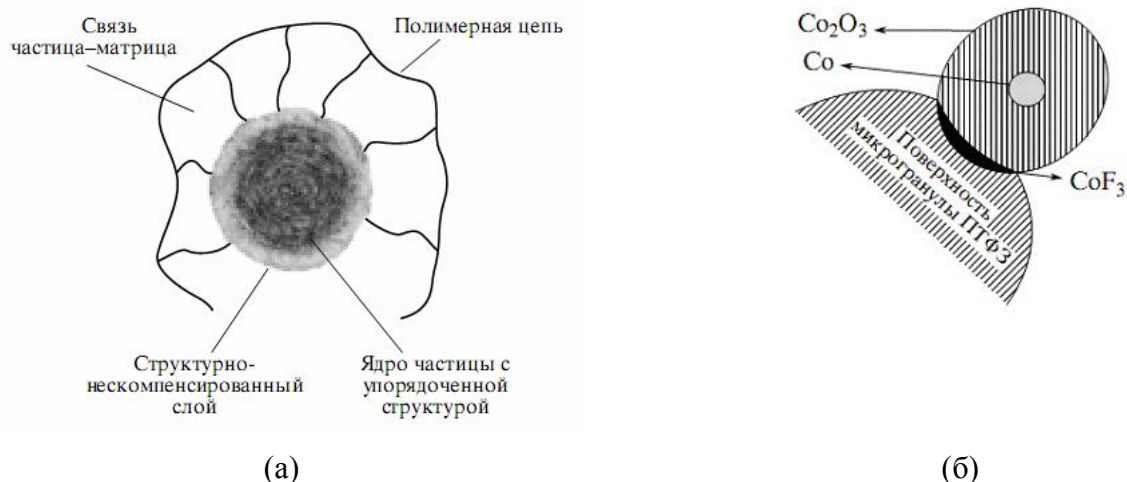


Рис.1. (а) Предположительная общая схема строения наночастиц, полученных путём терморазложения металлоорганических соединений в растворе-расплаве полимеров. (б) Схема строения кобальтсодержащих наночастиц на политетрафторэтиленовой микрогрануле.

В первом приближении спектры ЭМР металлсодержащих наночастиц в немагнитных матрицах можно разделить на два типа. Первый характерен для частиц с выраженным внутренним магнитным порядком и в целом описывается в рамках теории ФМР, с учетом поправок на размерные эффекты, присущие магнитным наночастицам. Спектры ЭМР второго типа от парамагнитных наночастиц достаточно хорошо описываются классической теорией ЭПР с поправками на возможные квантово-размерные эффекты.

В третьей главе обсуждаются спектры первого типа, обнаруживаемые в наночастицах, содержащих железо, кобальт, никель, т.е. элементы, для соединений которых характерны сильные магнитные свойства. Для всех наночастиц этого типа спектры ЭМР представляют

собой интенсивную широкую плохо разрешённую линию, смещённую в область низких полей по отношению к резонансному полю свободного электрона. Также для спектров ЭМР первого типа характерно заметное влияние суперпарамагнитных флуктуаций, которое проявляется в сужении спектра при уменьшении размера частиц (при неизменном фазовом составе), а также в сужении резонансной линии при увеличении температуры. Характер изменения ширины спектра ЭМР при нагреве позволяет различить суперпарамагнитные и парамагнитные частицы, так как для последних с ростом температуры сигнал ЭМР, как правило, уширяется благодаря ускорению спин-решёточной релаксации.

В спектрах ЭМР первого типа сильно проявляются эффекты диполь-дипольного взаимодействия между наночастицами, экспериментально обнаруживаемые по дополнительному уширению и смещению спектра в область низких полей при увеличении концентрации наночастиц в матрице или на стабилизирующей поверхности. Особенно сильно уширяются и смещаются спектры ЭМР при агломерации частиц, возникающей, например, в результате плавления полимерной матрицы. При температурах, ниже температуры блокировки статической намагниченности, спектры ЭМР первого типа могут демонстрировать гистерезис в низких полях (см. ниже).

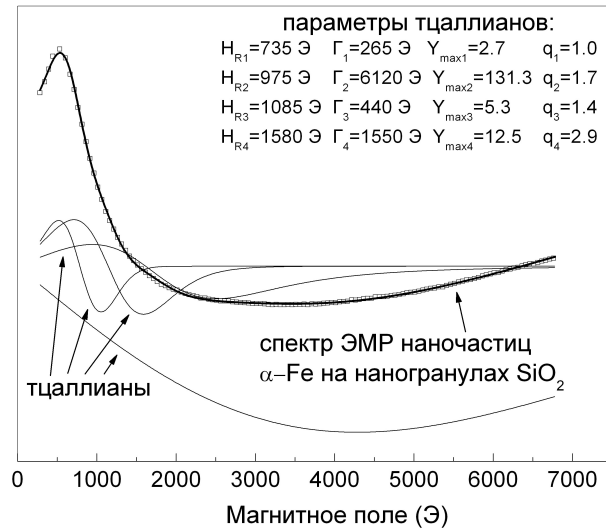
Как отмечалось во введении, для наночастиц характерны различные виды неоднородности, в частности, неоднородность состава (многофазность). Так, в наночастицах железа, полученных термическим разложением органометаллических соединений (карбонила, ацетата и др.), согласно методу РФА кроме металлической фазы всегда присутствуют оксиды, и иногда, в зависимости от типа матрицы, карбиды и фториды. Для большинства исследованных образцов наночастиц переходных ферромагнитных металлов была обнаружена заметная чувствительность формы спектра ЭМР к изменению фазового состава наночастиц. Однако большая ширина и отсутствие чёткой структуры спектров ЭМР ферромагнитных наночастиц явились серьёзным препятствием для их анализа. Для выделения в широких и плохо разрешённых спектрах ЭМР сигналов от отдельных фаз нами была разработана процедура компьютерного анализа, которую можно продемонстрировать на примере железосодержащих частиц.

По данным РФА в наночастицах, полученных терморазложением $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в гексане и стабилизированных на поверхности микрогранул SiO_2 , соотношение металлической и оксидной фазы максимально из всех исследованных нами образцов. Поэтому сигнал ЭМР этого образца (Рис.2а) был выбран в качестве эталонного спектра ЭМР сигнала наночастиц $\alpha\text{-Fe}$. Для дальнейшего использования этого спектра он был симулирован суммой четырёх тцаллианов. В спектроскопии ЭМР тцаллиан имеет форму, описываемую уравнением (D.F. Howarth et al., J.Magn.Reson. 2003. V.161. P.215-221):

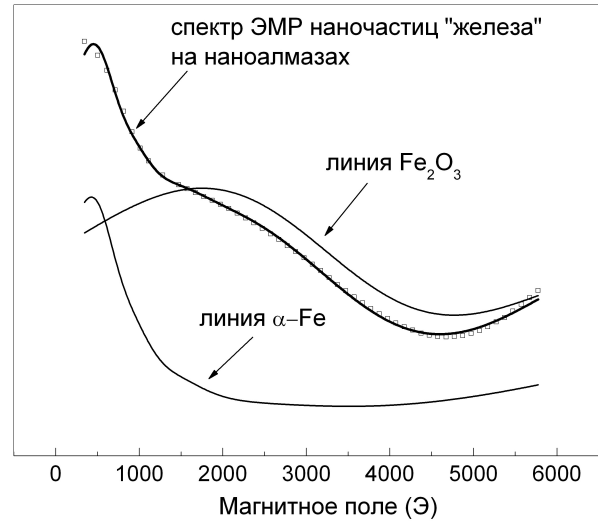
$$Y(H) = -Y_0 \frac{2^{q-1} - 1}{q - 1} \left\{ \frac{2(H - H_R)}{\Gamma^2} \left(1 + (2^{q-1} - 1) \frac{(H - H_R)^2}{\Gamma^2} \right)^{-\frac{q}{q-1}} + \frac{2(H + H_R)}{\Gamma^2} \left(1 + (2^{q-1} - 1) \frac{(H + H_R)^2}{\Gamma^2} \right)^{-\frac{q}{q-1}} \right\} \quad (1)$$

где Y_0 – параметр, регулирующий высоту линии, H_R – резонансное поле, Γ – релаксационный параметр, q – параметр распределения Тцаллиса.

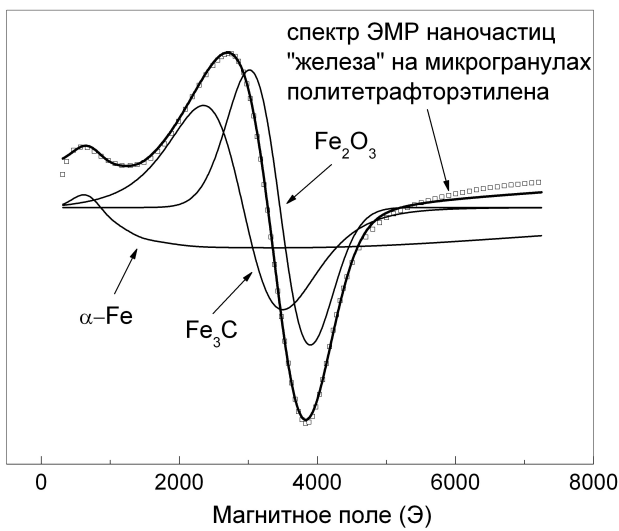
Выбор количества компонент разложения определился тем, что при симуляции спектра тремя тцаллианами точность фитинга ухудшается на порядок, при добавлении же пятого тцаллиана точность улучшается незначительно. Использование вместо тцаллианов гауссианов или лорентцианов заметно увеличивает необходимое для удовлетворительной симуляции число компонент разложения.



(а)



(в)



(б)

Рис.2. Разложение спектров ЭМР наночастиц на основе железа, стабилизированных на поверхности микрогранул. (а) Микрогранулы кварца. Тонкие линии – тцаллианы (параметры указаны на рисунке), толстая линия – сумма тцалианов. (б) Микрогранулы тефлона. Тонкие линии – симулированный спектр α -Fe и гауссианы, толстая линия – сумма трёх указанных компонент. (в) Микрогранулы алмаза. Тонкие линии – симулированный спектр α -Fe и гауссиан, толстая линия – сумма двух указанных компонент. Квадраты – экспериментальные спектры.

Далее полученный симулированный спектр α -Fe использовался для разложения экспериментальных спектров ЭМР наночастиц, в которых кроме металлического железа, по данным РФА, EXAFS и других структурных методов, присутствовали другие фазы. На Рисунке 2б приведено разложение экспериментального спектра ЭМР наночастиц «железа», стабилизированных на поверхности микрогранул тефлона, на сумму

$$Y_{\text{ПЭТФ}}(H) = k \cdot \sum Y_{\text{тц},i}(H) + Y_{G,1}(H) + Y_{G,2}(H), \quad (2)$$

где $Y_{\text{тц},i}(H)$, $i=1-4$ – тцаллианы, показанные на Рисунке 2а, $Y_{G,1}(H)$ и $Y_{G,2}(H)$ – гауссианы вида

$$Y_G(H) = -Y_{\text{max},G} [2 \ln 2 (H - H_{R,G}) / \Gamma_G^2] \exp(-\ln 2 (H - H_{R,G})^2 / \Gamma_G^2) - \\ - Y_{\text{max},G} [2 \ln 2 (H + H_{R,G}) / \Gamma_G^2] \exp(-\ln 2 (H + H_{R,G})^2 / \Gamma_G^2) \quad (3)$$

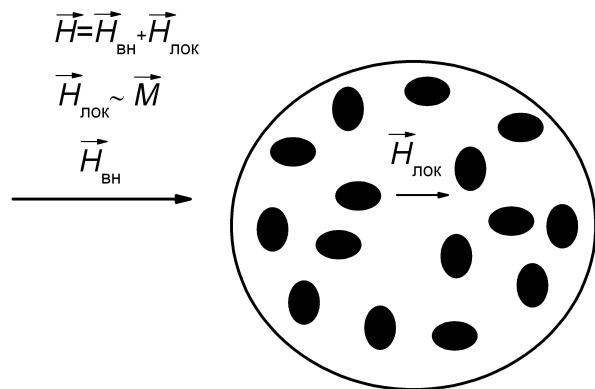
где $H_{R,G}$ – резонансное поле, Γ_G – релаксационный параметр (полуширина линии поглощения), $Y_{\text{max},G}$ – параметр, регулирующий высоту линии. При симуляции спектра на Рисунке 2б варьируемыми параметрами были k , $Y_{\text{max},G1}$, $Y_{\text{max},G2}$, $H_{R,G1}$, $H_{R,G2}$, Γ_{G1} , Γ_{G2} . Параметры тцаллианов, симулирующих сигнал α -Fe, при этом не изменялись, что позволило сохранить форму линии, учитывающей вклад от α -Fe в исследуемый спектр.

Аналогичным образом проводилось разложение спектра ЭМР наночастиц «железа», стабилизированных на поверхности микрогранул алмаза (Рис.2в), но в этом случае для симуляции оказалось достаточно одного дополнительного гауссиана. Компоненты разложения гауссовой формы были отнесены к оксидным и карбидным фазам, обнаруженным в исследуемых наночастицах структурными методами.

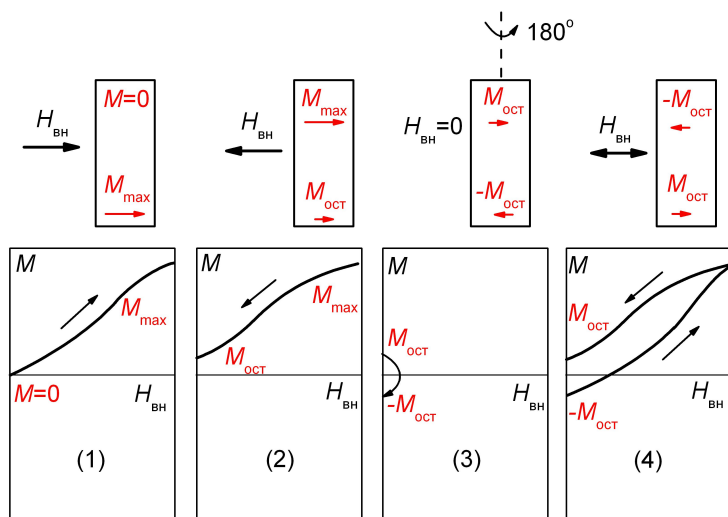
Одной из важнейших характеристик суперпарамагнитных наночастиц является температура блокировки T_B , характеризующая возможность их релаксации при изменении внешнего магнитного поля. Стандартная процедура определения T_B включает измерение двух (ZFC и FC) температурных зависимостей статической намагниченности. Приборы для измерения статических магнитных характеристик рассчитаны, как правило, на работу при температурах ниже комнатной. Однако для магнитных наночастиц T_B часто заметно превышает комнатную, причём для технических приложений это наиболее интересный случай. Так как спектрометры ЭМР обычно без труда позволяют проводить измерения при повышенных температурах, то с практической точки зрения целесообразно совмещать измерения спектров ЭМР и магнитостатических характеристик.

В главе 3 показано, как при исследовании различных ферромагнитных наночастиц можно совместить измерения спектров ЭМР с определением величины T_B . Возможность такого подхода обусловлена: (1) возможностью наблюдать гистерезис микроволнового поглощения в низких магнитных полях и (2) исчезновением гистерезиса статической намагниченности при переходе из заблокированного в суперпарамагнитное состояние. На Рисунке 3 приведены

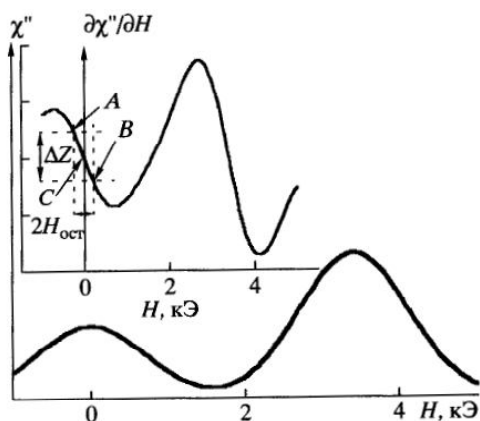
основные этапы процедуры измерения гистерезиса микроволнового поглощения и параметра ΔZ , пропорционального остаточной намагниченности образца.



(а)



(б)



(в)

Рис.3. Метод определения остаточной намагниченности нанодисперсий по низкополевому поглощению в спектрах ЭМР.

(а) Схематическое представление нанодисперсии: черные эллипсоиды – ферромагнитные наночастицы, $H_{ВН}$ и $H_{ЛОК}$ внешнее и локальное (действующее на наночастицу) магнитные поля; M средняя намагниченность нанодисперсии.

(б) Последовательность операций при измерении гистерезиса спектров ЭМР в нулевом поле: 1 – намагничивание образца (в поле $H_{ВН}$ спектрометра ЭМР) от $M=0$ до M_{max} ; 2 – выключение магнитного поля при неизменном положении образца; 3 – поворот образца (и вектора остаточной намагниченности $M_{ост}$) на 180° при $H_{ВН}=0$; 4 – запись спектра ЭМР при сканировании до максимального $H_{ВН}$ и обратно до $H_{ВН}=0$.

(в) Типичный спектр микроволнового поглощения ферромагнитных материалов; на вставке соответствующий спектр ЭМР (производная поглощения $\frac{\partial \chi''}{\partial H}$); $H_{ост}$ – остаточное локальное поле в образце ($H_{ост} \sim M_{ост}$), ΔZ – вертикальное смещение сигнала ЭМР в нулевом внешнем поле после окончания четвёртого этапа записи спектра (Рис.3б). A и B – точки, соответствующие состояниям $-M_{ост}$ и $+M_{ост}$, соответственно, при $H_{ВН}=0$ (Рис.3б, этап 3).

Результаты применения этой процедуры и температурная зависимость параметра ΔZ для двух видов железосодержащих наночастиц на кварцевых микрогранулах приведены на Рис.4а.

Для наночастиц с малой долей оксидной фазы, спектры ЭМР которых показаны на Рис.4а, зависимость $\Delta Z(T)$ в линейном приближении даёт значение $T_B \approx 410$ К. Для наночастиц, содержащих заметную долю оксидной фазы, зависимость $\Delta Z(T)$ «двухступенчатая», что может быть связано с магнитной неоднородностью этих частиц. На Рисунке 4б представлена зависимость $\Delta Z(T)$ для наночастиц кобальта в полиэтиленовой матрице. Она может быть с достаточной точностью аппроксимирована линейной зависимостью $A+BT$, где $A=17.0\pm 0.5$ и $B=(-0.024\pm 0.001) \text{ K}^{-1}$. Согласно этой зависимости, параметр ΔZ обращается в ноль при $T \approx 700$ К. Если аппроксимировать $\Delta Z(T)$ показательной функцией $(T-T_B)^\alpha$, то наилучшими параметрами аппроксимации оказываются $T_B=(630\pm 140)$ К и $\alpha=0.7\pm 0.4$. Отметим, что такая величина T_B согласуется с данными статической магнитометрии по измерениям температурной зависимости коэрцитивной силы для этого образца.

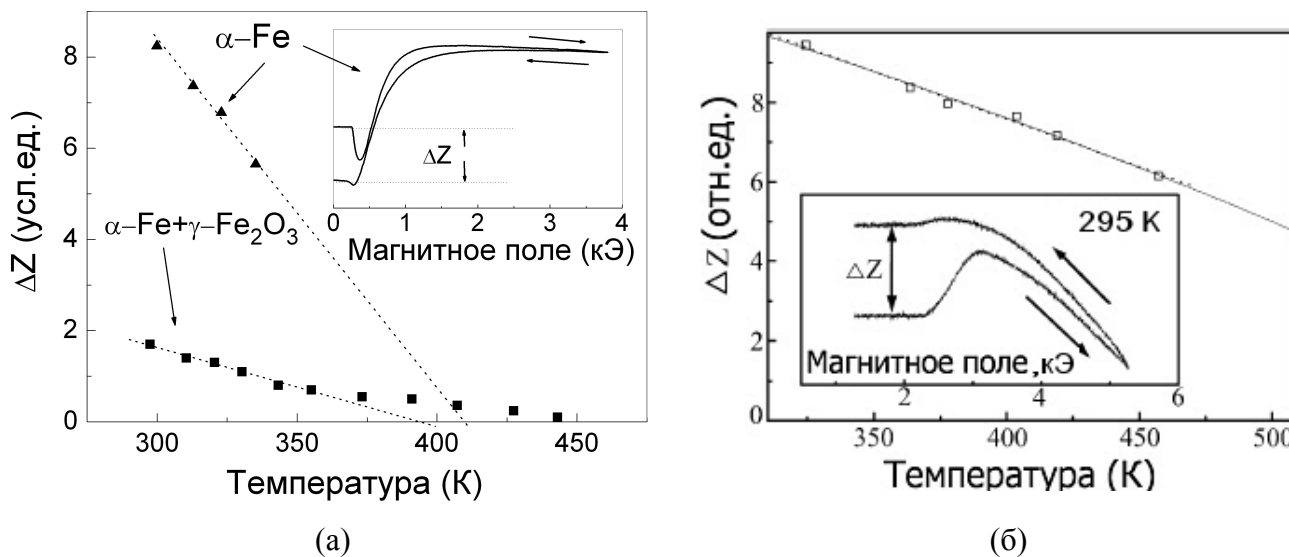


Рис.4. Температурная зависимость параметра ΔZ низкополевого гистерезиса спектров ЭМР:

(а) для железосодержащих наночастиц на поверхности кварцевых микрогранул; (б) для кобальтсодержащих наночастиц в полиэтиленовой матрице. На вставках показаны спектры при комнатной температуре.

Описанный в главе 3 метод определения температуры блокировки имеет свои ограничения, в частности, для наблюдения гистерезиса величина производной по магнитному полю сигнала ЭМР в малых полях (см. вставку на Рис.3в) должна быть достаточно большой. Как правило, для широких линий ферромагнитных наночастиц это требование выполняется. Кроме того, благодаря общей высокой чувствительности спектроскопии ЭМР, метод регистрации низкополевого гистерезиса может быть полезен при исследовании образцов, содержащих малые количества ферромагнитной фазы.

Глава 4 посвящена спектрам ЭМР наночастиц парамагнитного типа. К ним относятся наночастицы на основе элементов, соединения которых в объёмном состоянии обычно парамагнитны (молибден, медь, палладий, рений) или диамагнитны (золото). Неоднородность спектра ЭПР таких наночастиц трудно анализировать, поскольку его компоненты близки по g-фактору и ширине. Для получения дополнительной информации о неоднородно уширенных и узких линиях ЭПР полезно изучать релаксационные эффекты, используя, например, метод кривых насыщения. При идеальном однородном насыщении спектр ЭПР, если пренебречь эффектами спиновой диффузии, описывается линией лорентцевой формы:

$$Y(H, H_r, \Gamma_{20}, P_{1/2}) = -\frac{AP^{1/2}}{(1 + P/P_{1/2})^{1/2}} \frac{2\Gamma_2(H - H_r)}{\{\Gamma_2^2 + (H - H_r)^2\}^2} \quad (4)$$

где использованы обозначения: A – нормировочный множитель, $\Gamma_2 = \Gamma_{20}(1 + P/P_{1/2})^{1/2}$; $\Gamma_{20} = 1/\gamma T_2$, $P_{1/2} = 1/(k\gamma^2 T_1 T_2)$, H_r – резонансное поле, T_1 и T_2 – времена продольной и поперечной релаксации, соответственно, k – коэффициент пропорциональности между квадратом амплитуды магнитного микроволнового поля H_1 и мощностью P : $H_1^2 = kP$. Амплитуда A_{pp} и ширина ΔH_{pp} однородно уширенной линии вида (4) зависят от мощности СВЧ поля P следующим образом:

$$A_{pp} \sim \frac{AP^{1/2}}{\Gamma_2^2(1 + P/P_{1/2})^{1/2}} \sim \frac{P^{1/2}}{(1 + P/P_{1/2})^{3/2}} \quad (5)$$

$$\Delta H_{pp} = \frac{2}{\sqrt{3}}\Gamma_2 = \frac{2}{\sqrt{3}}\Gamma_{20}(1 + P/P_{1/2})^{1/2} \quad (6)$$

С помощью (6) из измеренной нами зависимости $\Delta H_{pp}(P)$ для близкого к однородно уширенному сигнала ЭПР радикала ВДРА было получено значение $k = (245 \pm 3) \cdot 10^{-5} \text{ Э}^2/\text{мВт}$, необходимое для количественного анализа кривых насыщения.

Неоднородно уширенный сигнал ЭПР часто представляют сверткой лорентциана (4) и гауссиана (8) или лорентциана (9):

$$Y = \int_{-\infty}^{+\infty} h(H' - H_r) Y(H, H', \Gamma_{20}, P_{1/2}) dH' \quad (7)$$

$$h(H' - H_r) = \sqrt{\frac{\log 2}{\pi}} \frac{1}{\Gamma_G} \exp\left(-\frac{\log(2)(H' - H_r)^2}{\Gamma_G^2}\right) \quad (8)$$

$$h(H' - H_r) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_L}{\Gamma_L^2 + (H' - H_r)^2} \quad (9)$$

Для предельного случая $\Gamma_{G,L}/\Gamma_{20} \rightarrow \infty$ амплитуда линии (7) зависит от мощности по закону:

$$A_{pp} \sim \sqrt{P / (1 + P/P_{1/2})} \quad (10),$$

и при больших значениях P стремится к постоянному значению. Для промежуточной степени неоднородности (конечное значение $R = \Gamma_{G,L}/\Gamma_{20}$) при анализе амплитудной кривой насыщения синглетных сигналов ЭПР часто используют следующую эмпирическую формулу:

$$A_{pp} \sim P^{1/2}/(1 + P/P_{1/2})^{b/2} \quad (11)$$

В диссертации показано, что некритическое использование (11) может приводить к неверной оценке $P_{1/2}$. В качестве альтернативы приближению (11) мы исследовали применимость другого закона для кривой насыщения $A_{pp}(P)$:

$$A_{pp} \sim \frac{\sqrt{P}}{S + C_1 R^{-1} S^2 + C_2 R^{-2} S^3} \quad (12)$$

где $S = (1 + P / P_{1/2})^{1/2}$

а C_1 и C_2 – параметры (постоянные или зависящие от R), выбор которых определяет точность аппроксимации. Отметим, что формула (12) переходит в (10) при $R \rightarrow \infty$ и в (5) при $R \rightarrow 0$.

Для неоднородно уширенной линии с лорентцевой формой огибающей (9) соотношение (12) может быть получена аналитически, при этом $C_1=2.0$, $C_2=1.0$. Действительно, сигнал, полученный по формулам (7) и (9), имеет лорентцеву форму, его полуширина Γ^* равна сумме полуширин отдельной компоненты Γ_2 и огибающей Γ_L ,

$$\Gamma^* = \Gamma_2 + \Gamma_L = \Gamma_{20} S + \Gamma_L$$

Можно показать, что неоднородно уширенный лорентциан (с фиксированными Γ_{20} , $P_{1/2}$ и $R=\Gamma_L/\Gamma_{20}$) описывается формулой (4), в которой произведена замена Γ_2 на Γ^* :

$$Y(H, H_r, \Gamma_{20}, R, P_{1/2}) = -\frac{A\sqrt{P}}{S} \frac{2\Gamma^*(H - H_r)}{\{\Gamma^{*2} + (H - H_r)^2\}^2} \quad (13)$$

Амплитуда этого сигнала даётся соотношением (5), с заменой Γ_2 на Γ^* , что позволяет преобразовать его к формуле (12) с $C_1=2$; $C_2=1$.

Поэтому компьютерная подгонка формулой (12) кривых насыщения неоднородных линий ЭПР с лорентцевой огибающей позволяет определить степень неоднородности $R=\Gamma_L/\Gamma_{20}$ и параметр $P_{1/2}$ с любой нужной степенью точности. Описанный метод является основой для анализа экспериментальных кривых насыщения неоднородно уширенных спектров ЭПР наночастиц палладия, золота и рения.

Экспериментальные спектры ЭПР наночастиц Pd, Au и Re представляют собой синглетную линию, характеризующуюся эффективным g-фактором 2.000 ± 0.005 , шириной 4-6 Э и формой, указывающей на неоднородное уширение. Эти параметры спектра слабо чувствительны к типу матрицы, что позволяет отнести источник сигнала к наночастицам, а не к парамагнитным радикалам, которые могут возникать в матрице при синтезе нанокompозита.

Типичный спектр ЭПР наночастиц Pd в полиэтилене (образец DA3) показан на Рисунке 5а. Форма линии ЭПР ближе к лорентцевой, чем к гауссовой. Вид кривых насыщения на Рисунках 7(б, в) свидетельствует о неоднородном характере уширения спектральной линии. Амплитудная кривая насыщения хорошо описывается соотношением (10), однако полученное в результате подгонки значение параметра b заметно меньше единицы, что говорит о дополнительной неоднородности спектра по параметрам Γ_{20} , $P_{1/2}$ и R .

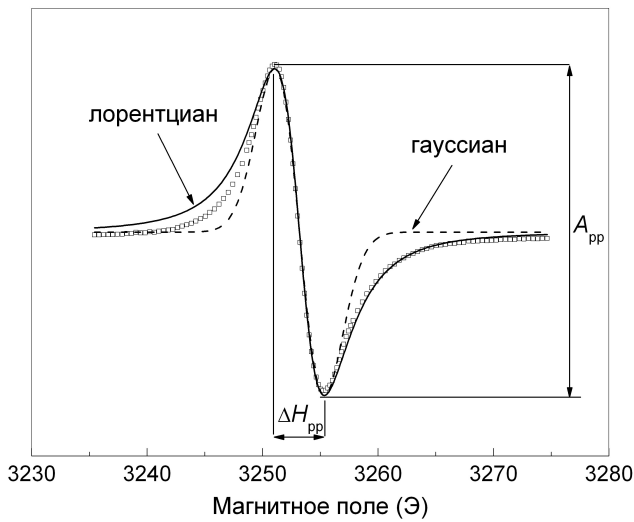
В общем случае спектр наночастиц немагнитных металлов следует искать в виде свёртки лорентцианов (13) по H_r , R , Γ_{20} и $P_{1/2}$, при некоторых, вообще говоря, неизвестных, функциях распределения этих параметров. Поскольку для многих типов наночастиц характерно бимодальное распределение частиц по размерам, разумное первое приближение состоит в представлении спектра ЭПР в виде суммы всего лишь двух лорентцианов (13) с различными значениями перечисленных параметров. На Рисунке 6 показаны результаты такого расчёта для образца DA3, параметры двух лорентцианов разложения для этого и некоторых других типичных образцов приведены в Таблице 2. Параметр DI в Таблице 2 получен двойным интегрированием линии ЭПР, т.е. пропорционален количеству соответствующих резонансных центров. Кроме того, в Таблице 2 приведены времена релаксации, полученные по формуле

$$T_1=T_2=1/(k\gamma^2P_{1/2})^{1/2} \quad (14)$$

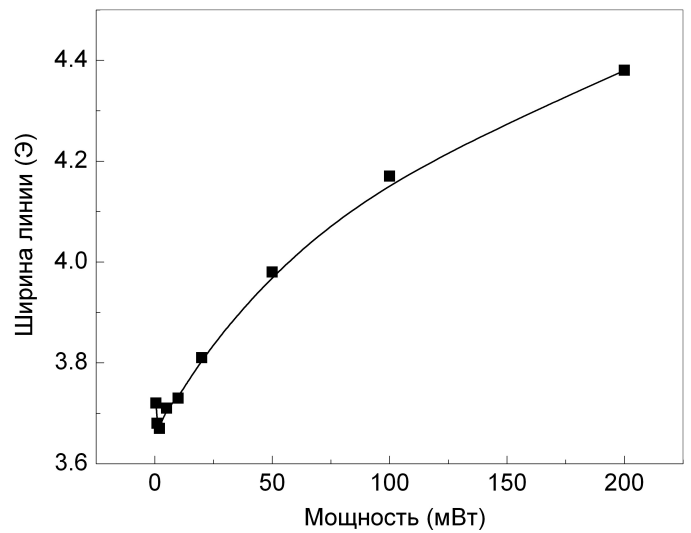
Здесь учтено, что для металлов времена продольной и поперечной релаксации одинаковы.

Из Таблицы 2 видно, что лорентцианы разложения спектров ЭПР наночастиц палладия, золота и рения отличаются как степенью неоднородности, так и временем релаксации. Время релаксации может увеличиваться с уменьшением размера частиц из-за квантово-размерных эффектов, в частности из-за увеличения степени дискретности уровней энергии электронов и фононов в наночастицах. Поэтому лорентциан с меньшим значением $P_{1/2}$ можно отнести к фракции частиц меньшего размера, а второй лорентциан – к более крупным частицам или агломератам мелких частиц. Величина R , как правило, растёт с уменьшением ширины индивидуальной линии, т.е. с уменьшением $P_{1/2}$ (из (14) следует, что $P_{1/2} = 1/(k\gamma^2T_1^2) = \Gamma_{20}^2/k$).

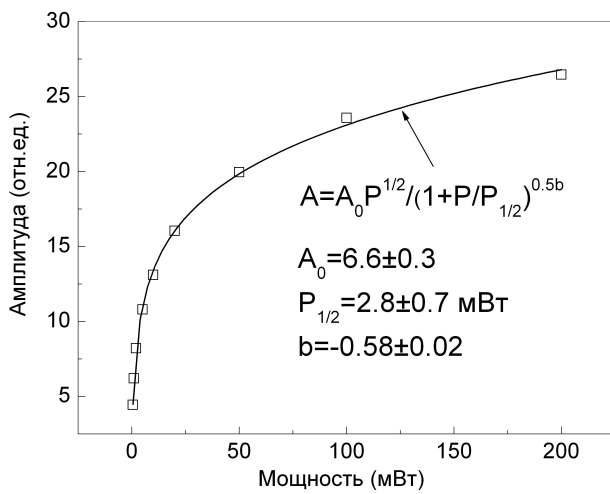
В образцах с наночастицами Mo структура спектров ЭПР частично разрешена. Так, в спектрах ЭПР наночастиц Mo в полиэтилене различаются три линии с g -факторами 2.20; 2.00 и 1.92. Относительная интенсивность этих линий меняется с ростом концентрации молибдена в образце. Линия с $g=2.00$ состоит из двух близких компонент. Её относительная интенсивность растёт после обработки образцов в сверхкритическом изопропанол, обычно приводящей к восстановлению металлической фазы. Поэтому источником этого сигнала может быть металлический Mo. Поскольку относительная интенсивность линии с $g=1.92$ увеличивается в наночастицах с большей долей оксидной фазы, её можно отнести к пятивалентному молибдену ($4d^1$) в низкосимметричном кристаллическом окружении.



(a)

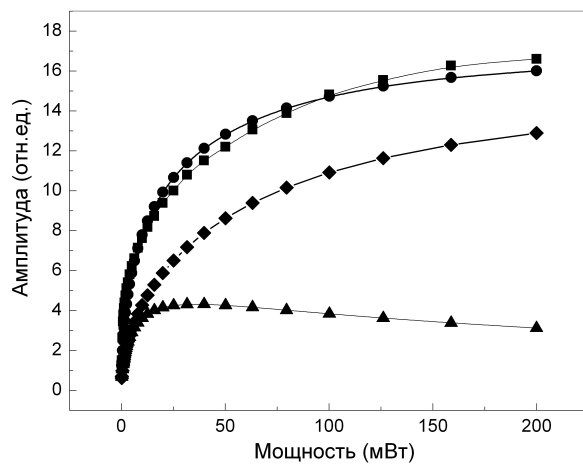


(b)

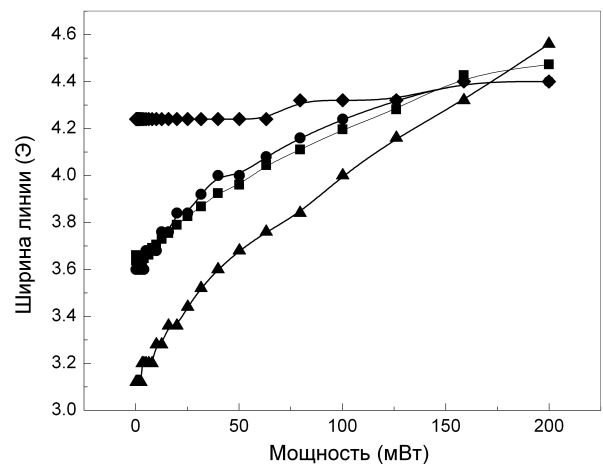


(б)

Рис.5. (а) Спектр ЭПР наночастиц Pd (образец DA3) в полиэтиленовой матрице (295 К, $P=1$ мВт). Квадраты – экспериментальные точки, сплошная линия – лорентциан, штриховая линия – гауссиан. Показан способ измерения эффективных (peak-to-peak) ширины линии ΔH_{pp} и амплитуды A_{pp} . (б) Кривая насыщения для эффективной амплитуды. Формула на рисунке соответствует сплошной линии. (в) Кривая насыщения для эффективной ширины линии. Квадраты – экспериментальные точки. Линия проведена для удобства восприятия.



(a)



(б)

Рис.6. Кривые $A_{pp}(P)$ (а) и $\Delta H_{pp}(P)$ (б) наночастиц палладия (образец DA3) в полиэтилене. Квадраты – эксперимент, ромбы и треугольники – A_{pp} и ΔH_{pp} для двух лорентцианов, полученных по формуле (13), кружки – A_{pp} и ΔH_{pp} для суммы этих лорентцианов. $H_{r1} = H_{r2}$.

Таблица 1. Основные типы исследованных в работе гомо- и гетерометаллических наночастиц, синтезированных химическими методами.

	Фазовый наночастиц по данным РФА и/или EXAFS; размер частиц	Матрица (поверхность)	Методы синтеза и дополнительные обработки
1.	α -Fe; ε -Fe; Fe ₃ O ₄ ; Fe ₃ C; γ -Fe ₂ O ₃ 2.5 нм (оксалат); 5 нм (карбонил); 12 нм (формиат)	Полиэтилен высокого давления (ПЭВД)	терморазложение (ТР) из пенткарбонила (ПК), формиата, оксалата железа в атмосфере Ar
2.	CoO; 8.5 нм	ПЭВД	ТР из ацетата кобальта в атмосфере Ar
3.	α -Fe, γ -Fe ₂ O ₃ , 7 нм (метод 1) 18 нм (метод 2)	микрогранулы (МГ) SiO ₂	(1) ТР ПК Fe в гексане с микрогранулами; (2) ТР ПК Fe на поверхности раскалённых МКГ
4.	α -Fe (15%), Fe ₃ C (48%), FeF ₂ (12%), γ -Fe ₂ O ₃ (25%) 6 нм	МГ политетрафторэтилена (ПТФЕ)	ТР ПК Fe в очищенном веретенном масле с микрогранулами в атмосфере аргона
5.	α -Co (ГПУ), 15 нм (8 нм кристаллическое ядро, остальное аморфная оболочка)	МГ SiO ₂	ТР карбонила кобальта
6.	Co ₃ O ₄ (80%), CoO (10%), CoF ₂ (10%), 3.5 нм	МГ ПТФЕ	ТР ацетата кобальта в гидрокарбонном масле
7.	α -Fe (ядро), γ -Fe ₂ O ₃ (оболочка), 12 нм	МГ нанодIAMAZOV (НА)	ТР карбонила Fe в смеси масла и МКГ
8.	CoO, 15 нм	минеральное масло (ММ)	ТР карбонила и ацетата Co
9.	CoO, 6 нм	МГ НА	ТР ацетата Co в смеси масла и МКГ
10.	Fe ₃ O ₄ , 50 нм	опаловая матрица (ОМ)	восст. солей и оксидов спиртами в сверхкритическом (СК) состоянии
11.	α -Co, CoO, Co ₃ O ₄ , 50 нм	ОМ	восст. солей и оксидов спиртами в СК состоянии
12.	никель, 50 нм	ОМ	восст. солей и оксидов спиртами в СК состоянии
13.	α -Fe, Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃	ПЭВД	ТР из формиата железа, прессование таблеток
14.	Fe _x O _y , 7-9 нм	Силоксановые каучуки (СЛКЧ)	ТР ацетата железа в нагретом олигомере
15.	сплав Fe-Co-B, рентгеноаморфны, 20 нм	СЛКЧ	восст. водорастворимых солей железа и кобальта боргидридом натрия в присутствии ПАВ
16.	сплав Fe-Mn, рентгеноаморфны, бимодальное распределение по размерам 2-3 нм и 20 нм	ПЭВД	ТР пентакарбонила железа и декакарбонила марганца в растворе-расплаве масла и полимера в атмосфере аргона
17.	Pt@Fe ₂ O ₃ , 5 нм	ПЭВД	ТР ПК Fe и платинохлористоводородной кислоты
18.	Fe ₃ O ₄ , 5 нм и 15 нм	поливиниловый спирт (ПВС)	реакции <i>in situ</i> в водном растворе FeCl ₂ , FeCl ₃ , ПВС
19.	мет. Cu (98%), CuO (2%), 10-12 нм	МГ ПТФЕ	ТР ацетата, формиата меди

20.	Re ₂ O ₇ , ReO ₃ , ReO ₂ , 15 нм	Полиэтилен низкого давления (ПЭНД)	ТР Re ₂ (CO) ₁₀ , NH ₄ ReO ₄ Re ₄ O ₆ (OCH ₃) ₁₂
21.	мет. Re, Re ₂ O ₇ , ReO ₃ , ReO ₂ , 6 нм (из карбонила), 30 нм (из пергидрата)	МГ ПТФЭ	ТР Re ₂ (CO) ₁₀ , NH ₄ ReO ₄
22.	Mo, MoC, MoO ₂ , MoO ₃ , 5 нм	ПЭВД	ТР Mo(CO) ₆
23.	Mo, MoF ₄ , 4 нм	МГ ПТФЭ	ТР Mo(CO) ₆
24.	Pd, PdO ₂ , 4 нм	ММ	ТР Pd(CH ₃ COO) ₂ в CHCl ₃
25.	Pd, PdO ₂ , 7 нм	МГ ПТФЭ	ТР Pd(CH ₃ COO) ₂ в CHCl ₃
26.	Pd, PdO ₂ , 7 нм	ПЭВД	ТР Pd(CH ₃ COO) ₂ в CHCl ₃
27.	Au, 7 нм и 50 нм	ММ, гептан	ТР HAuCl ₄ в C ₂ H ₅ OH
28.	Au, 7 нм и 50 нм	ПЭВД	ТР HAuCl ₄ в C ₂ H ₅ OH

Таблица 2. Параметры спектров ЭПР основных типов изученных парамагнитных наночастиц Pd, Au и Re.

Шифр образца	Тип частиц, тип матрицы, средний диаметр частиц	$\Delta H_{pp,min};$ $\Delta H_{pp,max}$ (Э)*	$\Gamma_{20}^{(1)}; \Gamma_{20}^{(2)}$ (Э)	$P_{1/2}^{(1)};$ $P_{1/2}^{(2)}$ (мВт)	$R^{(1)}; R^{(2)}$	DI ⁽¹⁾ /DI ⁽²⁾	$T_1^{(1)}; T_1^{(2)}$ (с)
DA2	Pd, минеральное масло, 4 нм	3.68±0.02; 4.00±0.02	0.2; 0.9	15; 345	16; 2.5	2.4	2.9·10 ⁻⁷ ; 6.1·10 ⁻⁸
DA1	Pd, ПТФЭ, 5 нм	3.85±0.02; 4.30±0.02	0.08; 0.15	2.4; 10	47; 5	103.4	7.4·10 ⁻⁷ ; 3.6·10 ⁻⁷
DA3	Pd, ПЭВД, 7 нм	3.60±0.05; 4.40±0.05	0.13; 1.1	6.7; 446	21; 2.5	1.1	4.4·10 ⁻⁷ ; 5.4·10 ⁻⁸
DA13	Au, гептан, 7 и 50 нм	3.73±0.02; 4.26±0.02	0.13; 0.26	6.6; 26	2.4; 13	0.01	4.4·10 ⁻⁷ ; 2.2·10 ⁻⁷
DA9	Au, ПЭВД, 7 и 50 нм	4.27±0.02; 5.61±0.02	0.08; 0.27	2.7; 30	45; 39	1.0	6.9·10 ⁻⁷ ; 2.1·10 ⁻⁷
61	Re, ПТФЭ, 6 нм (из Re ₂ (CO) ₁₀) Re, Re ₂ O ₇	4.12±0.02; 4.79±0.02	0.11; 1.2	4.8; 549	33; 3.1	24.4	5.2·10 ⁻⁷ ; 4.9·10 ⁻⁸
207	Re, ПЭВД, 15 нм (из NH ₄ ReO ₄) Re, Re ₂ O ₇ , ReO ₃ , ReO ₂	3.58±0.02; 4.02±0.02	0.07; 1.97	1.9; 1546	45; 0.6	14.6	8.3·10 ⁻⁷ ; 2.9·10 ⁻⁸

* $\Delta H_{pp,min}$ и $\Delta H_{pp,max}$ относятся к экспериментальному спектру.

В главе 5 описывается эффект аномального низкотемпературного уширения сигнала ЭМР наночастиц маггемита, полученных методом ускоренного термораспада пентакарбонила железа в растворе-расплаве полиэтилена в инертной атмосфере. Аномальность здесь понимается в смысле отступления от теоретической зависимости Нагата-Ишихара (K. Nagata et al. //J.Magn.Magn.Mater. 1992. V.104-107. P.1571-1573.), справедливой для суперпарамагнитных систем при достаточно высоких температурах. В частности, для случайно ориентированных суперпарамагнитных частиц между сдвигом резонансного поля δH_T и температурно-зависимым вкладом в ширину линии ΔH_T , должно выполняться следующее соотношение:

$$\delta H_T \sim (\Delta H_T)^3 \quad (15)$$

Совместный анализ данных ЭМР и статической магнитометрии показывает, что нарушение (15) для наночастиц маггемита может быть обусловлено неоднородностью их внутреннего строения, описываемой моделью «ядро-оболочка».

Спектры ЭМР наночастиц маггемита при комнатной температуре представляют собой одиночную линию шириной ≈ 400 Э и характеризуются эффективным g-фактором ≈ 2.07 . При охлаждении образца ниже комнатной температуры линия ЭМР монотонно уширяется и сдвигается в область низких полей. На Рисунке 7а показаны спектры ЭМР при низких температурах. Для количественного описания широких синглетных линий ЭМР, как и в случае сигналов ЭПР, принято использовать эффективные (peak-to-peak) значения резонансного поля и ширины линии: $H_T = 0.5 \cdot (H_L + H_R)$, $\Delta H = H_R - H_L$ (16)

Способ определения величин H_L и H_R показан на Рисунке 7а.

Зависимость $H_T(T)$ можно представить в виде двух прямолинейных отрезков, пересекающихся в точке $T_F \approx 40$ К (Рис.7б(а)). Ниже T_F скорость уменьшения резонансного поля при охлаждении увеличивается. Для описания температурной зависимости эффективной ширины линии ЭМР удобно представить её как сумму двух слагаемых – температурно-зависимого ΔH_T и постоянного $\Delta H(\infty)$. Так как ширина линии ЭМР меняется слабо в диапазоне 70÷110 К постоянный вклад в ширину линии можно положить равным $\Delta H(\infty) = 1100$ Э. На Рисунке 7б(б) показана температурная зависимость величины ΔH_T , полученная вычитанием $\Delta H(\infty)$ из экспериментального значения ΔH . Видно, что процесс уширения линии ЭМР становится заметно более выраженным ниже T_F , при этом ширина линии растёт почти пропорционально величине $\tau = (T_F - T)/T_F$ (Рис.8а). На Рисунке 8а показан результат аппроксимации $\Delta H_T(\tau)$ степенным законом:

$$\Delta H_T = b \tau^\alpha \quad (17)$$

где $b = (3.15 \pm 0.01)$ кЭ, $\alpha = 1.03 \pm 0.03$.

Из (15) следует, что для суперпарамагнитных наночастиц отношение $\lambda=(\Delta H_T)^3/\delta H_T$ не должно зависеть от температуры. Для обсуждаемых наночастиц маггемита зависимость $\lambda(T)$ показана на Рисунке 8 б. Видно, что выше температуры $T_F \approx 40$ К соотношение (18) достаточно хорошо выполняется. Однако ниже T_F величина λ начинает резко возрастать при охлаждении образца.

Степенной закон (17) изменения ширины линии ЭМР характерен для температурного интервала вблизи магнитного фазового перехода. В работе (B. Martinez et al. // Phys.Rev.Lett. 1998. V.80. P.181-184) были обнаружены особенности поведения статической намагниченности наночастиц магнетита вблизи ≈ 40 К и было высказано предположение, что эти аномалии обусловлены переходом в состояния «спинового стекла» поверхностного слоя наночастиц. Один из аргументов в пользу этой гипотезы состоит в том, что эффективное поле магнитной обменной анизотропии H_E для этих наночастиц изменяется по закону:

$$H_E(T) = H_E(0) (1-T/T_g) \quad (18),$$

который предсказывается в модели случайного поля для спиновых стёкол.

Поскольку для наночастиц маггемита, исследованных в нашей работе, были обнаружены особенности изменения намагниченности вблизи T_F , аналогичные опубликованным в работе (ibid.), то можно предположить, что переход в состояние типа «спинового стекла» имеет место и в нашем случае.

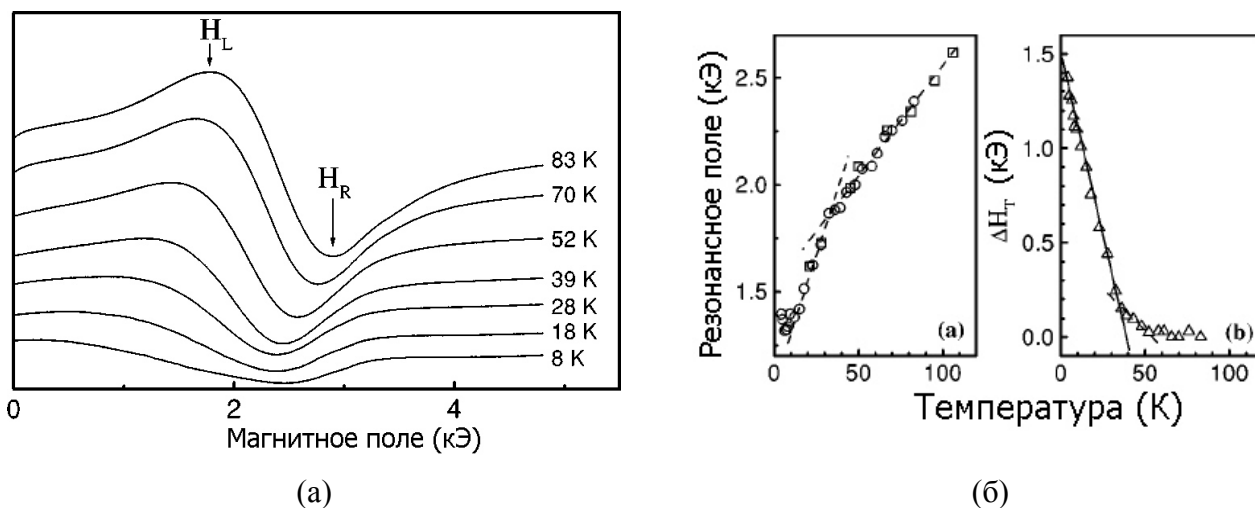


Рис. 7. Низкотемпературные изменения спектров ЭМР (а) и их параметров (H_T и ΔH_T) (б) для наночастиц маггемита со средним диаметром 2.5 нм в полиэтиленовой матрице. ΔH_T – температурно-зависимая часть ширины линии. H_L и H_R - характерные точки спектров, необходимые для вычисления эффективных H_T и ΔH (формула (16)).

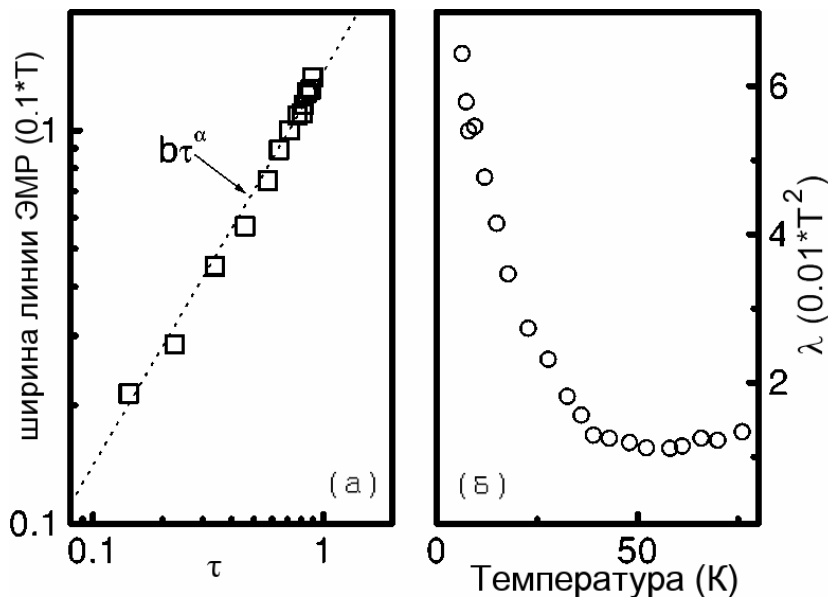


Рис.8. Зависимость ширины линии ЭМР от $\tau = (T_F - T)/T_F$ (а) и проверка соотношения Нагата-Ишихара (б). Параметр $\lambda = (\Delta H_T)^3 / \delta H_{res}$, где $\delta H_T = H_T(\infty) - H_T$; $H_T(\infty) = 3290$ Э.

Из теории ферромагнитного резонанса известно, что ширина линии ЭМР ферромагнетиков существенно зависит от поля магнитной анизотропии. В модели «ядро-оболочка» для наночастиц маггемита основной вклад в резонанс даёт ферромагнитное ядро. Оболочка же (в случае перехода в состояние «спинового стекла») способна влиять на константу магнитной анизотропии за счёт обменного взаимодействия на границе «ядро-оболочка», и, следовательно, на уширение линии ЭМР, наблюдаемое в наших экспериментах, благодаря увеличению обменного взаимодействия по закону (18). Экспериментальные значения $H_E(0) \approx 1500$ Э и $T_g \approx 40$ К, полученные в работе (ibid.), хорошо согласуются с максимальной величиной ширины линии ЭМР $\Delta H_T(0) \approx 1500$ Э (Рис.7 б(б)) и значением температуры аномалии $T_F \approx 40$ К.

Результаты пятой главы демонстрируют, как неоднородности внутреннего строения магнитных наночастиц, в частности, описываемые моделью «ядро-оболочка», могут приводить к специфическим магнитным и магниторезонансным эффектам.

Глава 6 посвящена релаксационным магнитным эффектам в двух системах пониженной размерности, неоднородность которых обуславливается наличием марганца в различных валентных состояниях. Для первой системы эффект состоит в существенном различии температурного уширения линии ЭМР в объёмных образцах и наночастицах. Во второй системе наглядно прослеживается влияние ян-теллеровских деформаций на ширину линии ЭМР в квазидвумерных антиферромагнитных кристаллах.

В первой части главы описаны исследования наночастиц манганита $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2$), полученных методом низкотемпературного синтеза с последующим механическим размалыванием в шаровой мельнице. Магниторезонансные свойства проявляющих КМС

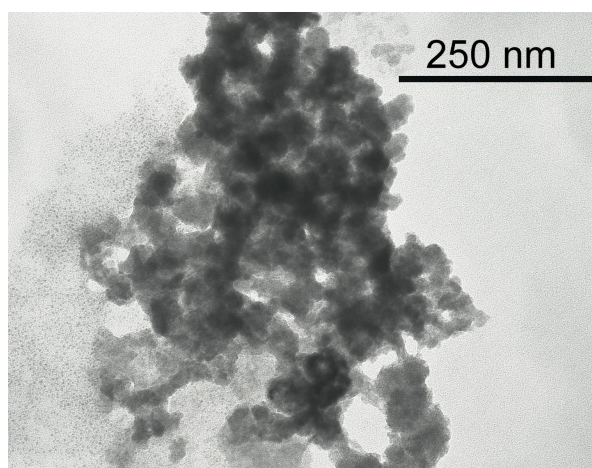
манганитов системы $\text{La}-(\text{Sr},\text{Ca})-\text{Mn}-\text{O}$ очень необычны и до сих пор не получили исчерпывающего объяснения даже для объёмных образцов. Например, есть гипотеза, что сигнал ЭМР порождают не отдельные ионы Mn^{3+} или Mn^{4+} , а их спиновые обменно-связанные комплексы (A. Shengelaya et al., Phys.Rev.Lett. 1996. V.77. P.5296-5299).

На микрофотографии ПЭМ (Рис. 9а) видно, что частицы диаметром 30-50 нм объединены в агрегаты размером 300-500 нм. Спектры ЭМР наночастиц представляют собой синглетную линию, параметры которой сильно зависят от температуры (Рис.9б). Ферромагнитный переход при $T_c \approx 320$ К достаточно отчетливо проявляется в достижении экстремумов при T_c эффективными значениями резонансного поля (Рис.10а), ширины линии ЭМР (Рис.12б, в) и их температурных производных (вставки, Рис.10а,б). Примерно такое же увеличение температуры Кюри по сравнению с объёмным аналогом ($T_{c,b} \approx 305$ К) было обнаружено в наночастицах $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ в работе (S. Roy et al., J.Appl. Phys. 2004. V.96. P.1202-1208).

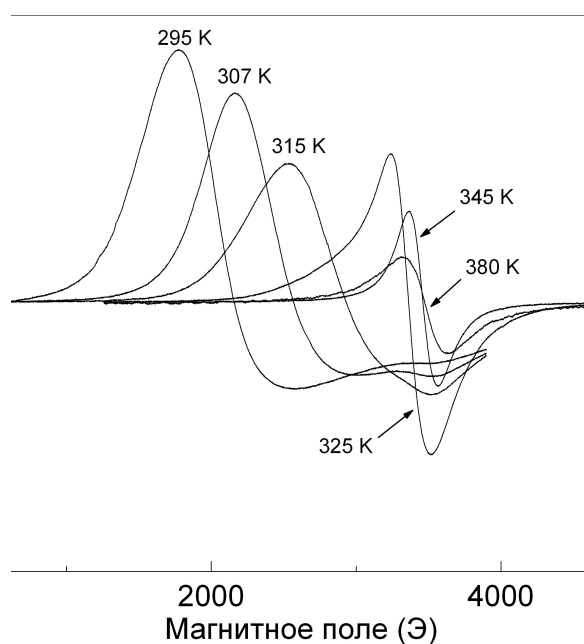
При температурах, заметно больших T_c , резонансная линия почти симметричная (лорентцевой формы). В парамагнитной области амплитуда линии уменьшается, а ширина линии увеличивается с ростом температуры. В интервале от 360 К до 460 К рост ширины линии хорошо описывается линейной зависимостью

$$\Delta H(T) = \Delta H(\theta) + b(T - \theta) \quad (19)$$

с параметрами $\Delta H(\theta) = 210$ Э; $b = 4.5$ Э/К; $\theta = 360$ К. При $T > 460$ К рост ΔH замедляется.



(а)



(б)

Рис.9. Микрофотография ПЭМ (а) и спектры ЭМР (б) наночастиц $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ при различных температурах как ниже, так и выше температуры Кюри (≈ 320 К).

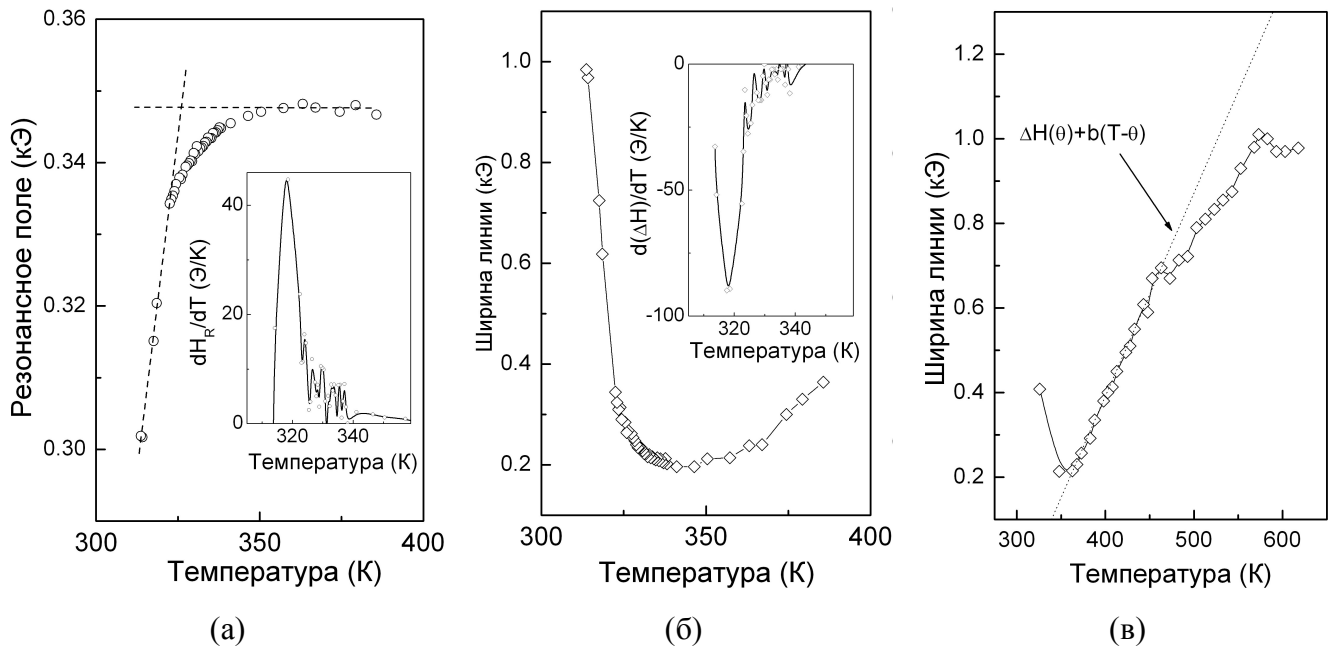


Рис.10. Изменение параметров спектра ЭМР наночастиц вблизи ферромагнитного перехода (а, б) и в области высоких температур (в). H_R – резонансное поле (а); ΔH – ширина линии (б, в). На вставках приведены температурные производные dH_R/dT (а) и $d(\Delta H)/dT$ (б).

Из работы (S.E. Lofland et al., Phys.Lett.A. 1997. V.233. P.476-480) известны параметры уравнения (19) для монокристалла $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$: $\Delta H(\theta) = 210$ Э; $b = 2.9$ Э/К; $\theta = 354$ К. Таким образом, в наночастицах $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ при нагреве ширина линии ЭМР растёт примерно в 1.5 раза быстрее, чем в объёмном аналоге. Возможное качественное объяснение этого эффекта состоит в следующем. Для двух подсистем обменно-связанных резонансных центров, Mn^{3+} (σ) и Mn^{4+} (s), в режиме «узкого фононного горла», скорость спин-решёточной релаксации $\Gamma_{эфф}$, пропорциональная ширине линии ЭМР, даётся соотношением (B.I. Kochelaev et al., Phys.Rev.B. 1994. V.49. P.13106-13118):

$$\Gamma_{эфф} \approx (\Gamma_{sL} + \Gamma_{\sigma L})(1 - \theta/T) \quad (20)$$

В (20) Γ_{sL} , $\Gamma_{\sigma L}$ и χ_{s0} , $\chi_{\sigma 0}$ – скорости спин-решёточной релаксации и восприимчивости соответствующих спиновых подсистем; $\theta/T = \lambda^2 \chi_{s0} \chi_{\sigma 0}$, где $\lambda \sim J_{s\sigma}$ – обменный интеграл. В относительно узком интервале от 360 К до 460 К формула (20) приближенно соответствует второму слагаемому в (19), причём $b \sim \Gamma_{sL} + \Gamma_{\sigma L} \approx \Gamma_{\sigma L}$. В рамках этой модели увеличение b может быть обусловлено ростом $\Gamma_{\sigma L}$, вызванным частичным подавлением эффекта Яна-Теллера, предсказываемым для наночастиц (П.Г.Баранов и др., Письма в ЖЭТФ. 2000. Т.72. С.475-480).

Во второй части шестой главы приводятся данные экспериментального исследования поликристаллического манганита $Sr_2GaMnO_{5+\delta}$ – квазидвумерного антиферромагнетика со структурой типа браунмиллерита. К неоднородным системам его можно отнести из-за

нестехиометрии по кислороду. В работе изучались составы с $\delta = -0.03$ и $\delta = +0.47$. Спектры ЭМР этих соединений при комнатной температуре показаны на Рисунке 11. Спектр дефицитного по кислороду соединения $\text{Sr}_2\text{GaMnO}_{4.97}$ содержит очень широкую (при 300 К эффективная ширина линии $\Delta H_{\text{pp}} \approx 2600$ Э) бесструктурную линию с эффективным g-фактором ≈ 1.90 (сигнал I) и почти симметричный секстет (сигнал II) с плохо разрешенными двумя центральными компонентами (вставка А, Рис.11). Расстояния между разрешенными компонентами секстета близки к значению, характерному для сверхтонкой структуры иона Mn^{2+} (100 ± 20 Э). В окисленном соединении $\text{Sr}_2\text{GaMnO}_{5.47}$ сигнал ЭМР (вставка Б, Рис.11) гораздо менее интенсивный, чем сигнал I в кислород-дефицитном $\text{Sr}_2\text{GaMnO}_{4.97}$. Параметры при 300 К ($\Delta H_{\text{pp}} \approx 220 \pm 10$ Э, $g = 2.00 \pm 0.01$) указывают на Mn^{4+} как источник сигнала ЭМР в $\text{Sr}_2\text{GaMnO}_{5.47}$.

На Рисунке 12 показаны температурные изменения параметров ЭМР сигналов I и II соединения $\text{Sr}_2\text{GaMnO}_{4.97}$. Поскольку амплитуда и ширина компонент секстета не имеют выраженных особенностей вблизи T_N , и его интенсивность много меньше интенсивности сигнала I, то источником сигнала II следует считать парамагнитные ионы Mn^{2+} , возникающие благодаря нестехиометрии по кислороду. Сигнал I сильно уширяется при приближении к точке антиферромагнитного перехода ($T_N = 150$ К) из парамагнитной области (Рис.12, вставка), одновременно уменьшаясь по амплитуде, и окончательно исчезает при T_N . Такое поведение сигнала I достаточно типично для спектров ЭМР антиферромагнетиков вблизи T_N .

Так как в $\text{Sr}_2\text{GaMnO}_{4.97}$ марганец в основном трёхвалентный, источником сигнала I следует признать Mn^{3+} . Электронная конфигурация Mn^{3+} ($3d^4$) в октаэдрическом кристаллическом поле предполагает сильное спин-решёточное взаимодействие, часто исключающее возможность наблюдения сигнала ЭМР при комнатной температуре. Поскольку для $\text{Sr}_2\text{GaMnO}_{4.97}$ характерны деформированные (вытянутые в апикальном направлении) октаэдры MnO_6 , можно ожидать проявления в спектрах ЭМР статического эффекта Яна-Теллера. При реализации этого эффекта основным состоянием Mn^{3+} становится орбитальный синглет с $g_z \approx 1.95$ и $g_x = g_y \approx 1.95$ (V.A.Ivanshin et al., Phys.Rev.B. 2000. V.61. P.6213-6219), с сильно уменьшенной (по сравнению с орбитально вырожденным основным состоянием Mn^{3+}) скоростью спин-решёточной релаксации, что и позволяет регистрировать сигнал ЭМР при высоких температурах. Дополнительным доказательством реализации эффекта Яна-Теллера на ионах Mn^{3+} в $\text{Sr}_2\text{GaMnO}_{4.97}$ служит отсутствие сигнала основной магнитной фазы в окисленном соединении $\text{Sr}_2\text{GaMnO}_{5.47}$, в котором степень деформации октаэдров MnO_6 заметно снижается (А.М. Abakumov et al, J. Sol.Stat.Chem. 2001. V.160. P.353-361). Обнаруженное проявление эффекта Яна-Теллера на ионах Mn^{3+} может быть полезно для прояснения природы ЭМР в широком классе манганитов с КМС, где, как указывалось выше, происхождение сигнала ЭМР до сих пор является предметом дискуссий (В.А. Ацаркин и др., ЖЭТФ. 2004. Т.126. С.229-238).

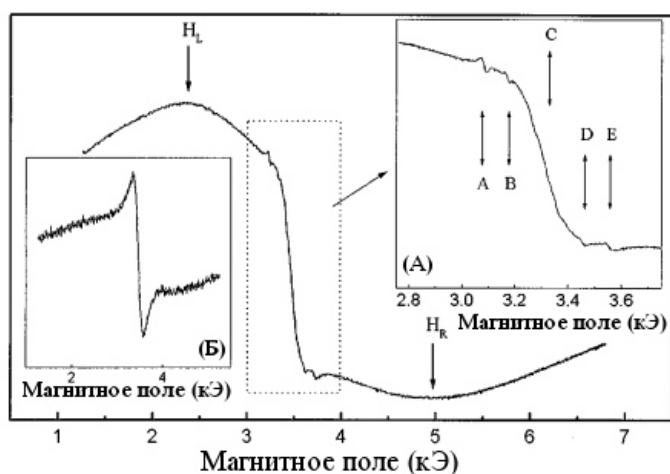


Рис.11. Спектр ЭМР поликристалла $\text{Sr}_2\text{GaMnO}_{4.97}$ при комнатной температуре. Вставка (А) – центральная часть спектра в более крупном масштабе. Вставка (Б) – спектр ЭМР $\text{Sr}_2\text{GaMnO}_{5.47}$. Стрелки А, В, D, Е указывают на положения боковых линий сверхтонкой структуры Mn^{2+} , стрелка С соответствует значению $g_e = 2.0023$.

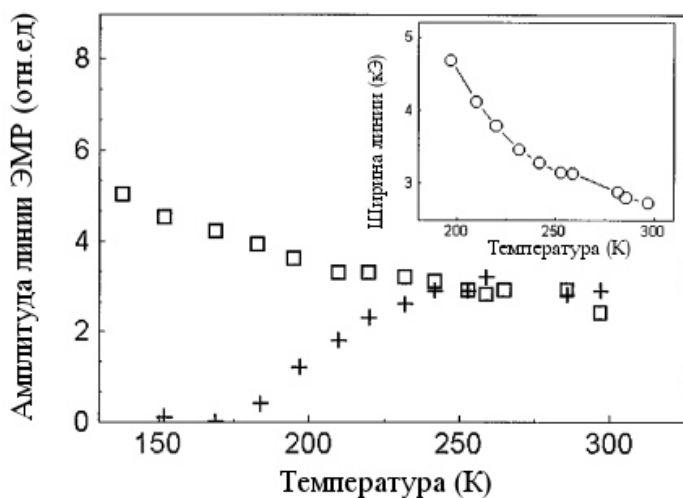


Рис.12. Температурные зависимости амплитуды сигналов ЭМР I (кресты) и II (квадраты) поликристалла $\text{Sr}_2\text{GaMnO}_{4.97}$. На вставке – температурная зависимость ширины линии сигнала I.

Седьмая глава содержит сведения об исследованиях методом ЭМР олигомеров и низкомолекулярных полимеров безметаллических фталоцианинов. В первой части главы представлены данные серии измерений безметаллических ОФЦ и ПФЦ, полученных в процессе одного синтеза, но отличающиеся растворимостью в ацетоне и диметилформамиде, средним молекулярным весом и степенью структурной неоднородности.

Образцы были получены реакцией полициклотетрамеризации тетранитрила пиромеллитовой кислоты (ТНПК) в расплаве мономера в присутствии мочевины с последующим разделением реакционной массы на фракции, растворимые в органических растворителях: в ацетоне (ОФЦ-1), в диметилформамиде (ОФЦ-2) и нерастворимые в этих растворителях (ПФЦ). Часть ОФЦ-1 и ОФЦ-2 была дополнительно переосаждена из ДМФА в CCl_4 , в результате чего получены образцы ОФЦ-1# и ОФЦ-2#, соответственно. Кроме того, часть полученных образцов ОФЦ-1, ОФЦ-2, ОФЦ-1#, ОФЦ-2# и ПФЦ помещали в ампулы, откачивали (остаточное давление 10^{-4} торр) при комнатной температуре в течение 4 час, после чего ампулы запаивали. Так были получены образцы ОФЦ-1-в, ОФЦ-2-в, ОФЦ-1#-в, ОФЦ-2#-в и ПФЦ-в, соответственно.

Типы образцов и их основные структурные характеристики представлены в Таблице 3. По данным оптической спектроскопии характерная полоса поглощения вблизи 740 нм свидетельствует об образовании ФЦ макроциклов. Для оценки структурной неоднородности образцов использовали параметр H_{sp} : $H_{sp} = I_{uv}/I_{vis}$, где I_{uv} и I_{vis} - интенсивности полос поглощения 215-270 нм и 750-770 нм. Этот параметр принимает минимальное значение для образцов ОФЦ-2 и ОФЦ-2#. Количество свободных $-C\equiv N$ групп ($A_{C\equiv N}$) оценивали по интегральной интенсивности полосы 2230 см^{-1} в ИК-спектрах. Из Таблицы 3 видно, что количество концевых групп заметно уменьшается в ПФЦ по сравнению с ОФЦ. Образцы ОФЦ, растворимые в ДМФА, отличаются большим значением средней молекулярной массы (определённой вискозиметрическим методом), по сравнению с ОФЦ, растворимыми в ацетоне. По данным РФА максимальной степенью кристалличности ($\approx 40\%$) обладает ОФЦ-2, остальные типы образцов рентгеноаморфны.

Спектр ЭПР (в главе 7 используется этот термин, как более принятый для СОП) всех образцов представляет собой одиночную линию с $g = 2.00(1)$ с формой близкой к лорентцевой и шириной (при мощности 1 мВт) от 1.7 до 2.9 Э (Табл.4). Ширина линии ЭПР образцов, приведённых в Таблице 4, изменяется с ростом мощности в удовлетворительном соответствии с формулой (21):

$$\Delta H_{pp}^2 = \Delta H_0^2 + \frac{4}{3} \frac{T_1}{T_2} kP \quad (21)$$

где
$$\Delta H_0 = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{1}{\gamma T_2}$$

что позволяет оценить времена поперечной T_2 и продольной T_1 спиновой релаксации. Величина коэффициента k в формуле (21) для используемого спектрометра приведена выше (глава 4).

Максимальное отношение $T_1/T_2 = 3.7$ наблюдается для наиболее кристаллического образца ОФЦ-2. Абсолютные значения T_1 и T_2 не очень сильно зависят от типа образца, и лишь незначительно меняются после откачки. Последнее свидетельствует о том, что примесный кислород не играет ключевой роли в формировании парамагнитных центров в ОФЦ и ПФЦ.

Для изучения природы парамагнитных центров в безметаллических ОФЦ и ПФЦ были выполнены эксперименты, включающие следующие стадии: (1) медленный ($\approx 1\text{ К/мин}$) нагрев образцов; (2) после стабилизации температуры – запись спектров ЭПР с интервалом 5-10 минут; (3а) при отсутствии заметного изменения сигнала – нагрев до более высокой температуры; (3б) при обнаружении зависимости сигнала ЭПР от времени – регистрация серии спектров ЭПР, каждый через 5-10 минут, при $T = \text{const}$; (4) после стабилизации параметров спектров ЭПР – продолжение нагрева (возврат к первой стадии).

Таблица 3. Структурные характеристики образцов серии безметаллических ОФЦ и ПФЦ.

Образец	Средняя молекулярная масса	Количество концевых групп $-C\equiv N$, %	Параметр структурной неоднородности H_{sp}
ОФЦ-1	830	18.2	2.8
ОФЦ-1#	750	18.1	2.1
ОФЦ-2	1300	16.5	1.4
ОФЦ-2#	1040	19.0	1.4
ПФЦ	–	9.7	2.1

Таблица 4. Параметры сигналов ЭПР серии безметаллических ОФЦ и ПФЦ.

Образец	ОФЦ-1; ОФЦ-1в	ОФЦ-1#; ОФЦ-1#в	ОФЦ-2; ОФЦ-2в	ОФЦ-2#; ОФЦ-2#в	ПФЦ; ПФЦ-в
ΔH_{pp} , Э (295 К, 1 мВт)	2.50±0.15; 2.85±0.15	2.35±0.05; 2.40±0.05	2.20±0.05; 2.20±0.05	2.35±0.05; 2.35±0.05	1.70±0.10; 1.70±0.10
DI, спин/г $\times 10^{16}$	0.7±0.2; 0.7±0.1	0.4±0.2; 0.3±0.1	0.35±0.05; 0.3±0.1	0.20±0.05; 0.2±0.1	0.5±0.2; 0.4±0.1
t_1 , °C	45; 80	45; 80	45; 80	45; 80	75; 135
t_2 , °C	70; 120	70; 120	100; 150	100; 150	>230; >220
T_1 , мс	0.07; 0.06	0.08; 0.07	0.06; 0.06	0.07; 0.06	0.10; 0.07
T_2 , мс	0.026; 0.023	0.025; 0.027	0.017; 0.017	0.028; 0.028	0.039; 0.039
T_1/T_2	2.5; 2.4	2.9; 2.7	3.7; 3.5	2.6; 2.1	2.5; 1.9

Эти эксперименты показали, что для всех образцов в интервале 295-500 К интенсивность DI и ширина ΔH_{pp} линии ЭПР сложным образом зависят от температуры T и времени прогрева. Выявлены две характерные температуры $t_1 < t_2$. В интервале $t_2 > t > t_1$ величина DI начинает зависеть от времени, необратимо увеличиваясь при изотермическом прогреве. При $t_2 > t > t_1$ ΔH_{pp} хотя и увеличивается с ростом температуры, но не зависит от времени (при $t = \text{const}$), и возвращается к исходному значению при охлаждении до комнатной температуры. При $t > t_2$ ΔH_{pp} , также как и DI, начинает зависеть от времени, причем уширение линии ЭПР становится необратимым. Температуры t_1 и t_2 заметно выше для ПФЦ по сравнению с ОФЦ и увеличиваются после откачки образцов (Табл.4). Для ОФЦ t_2 зависит от среднего молекулярного веса.

Хотя форма линий ЭПР в безметаллических ОФЦ и ПФЦ близка к лорентцевой, однако одним лорентцианом описать ее не удастся. Компьютерный анализ показал, что спектры ЭПР ОФЦ и ПФЦ можно с хорошей точностью представить в виде суммы двух лорентцианов, один из которых заметно уже другого (для ПФЦ при $T=295$ К $\Delta H_1 \approx 1.6$ Э и $\Delta H_2 \approx 4.9$ Э).

Существенное различие в ширине для двух рассматриваемых лорентцианов указывает на различную степень делокализации соответствующих этим компонентам спектра источникам сигнала ЭПР. Известно, что с ростом степени делокализации носителя магнитного момента ширина линии ЭПР, как правило, уменьшается («сужение движением»). Можно предположить, что в изученных нами образцах ОФЦ и ПФЦ существует два типа ЭПР-активных центров. Для центров первого типа характерна высокая степень делокализации и узкая линия ЭПР. Центры второго типа сильнее локализованы, и, возможно, не связаны с π -электронной системой сопряжения. Эти центры отвечают за более широкую компоненту спектра ЭПР ОФЦ и ПФЦ.

Из наших данных следует, что количество сильно локализованных («изолированных») ЭПР-активных центров в безметаллических ОФЦ и ПФЦ больше количества делокализованных. Плавный прогрев до температур 400 К-500 К приводит к сокращению числа «изолированных» центров и росту числа делокализованных. Это явление может быть обусловлено увеличением размера непрерывных областей электронной системы сопряжения в образцах ОФЦ и ПФЦ, подвергнутых термической обработке.

Предложенная «двухцентровая» модель парамагнетизма безметаллических ОФЦ и ПФЦ находит своё подтверждение в сопоставлении их электрических и магнитных характеристик со структурными параметрами, такими, как средняя масса макромолекулы и концентрация свободных периферийных групп $-C\equiv N$, выполненном для закономерно изменяющихся рядов безметаллических ОФЦ и ПФЦ. В седьмой главе показано, что массив изученных полимеров, в общем, подчиняется закономерности, характерной для многих органических полупроводников: с ростом средней молекулярной массы (СММ) и соответствующим удлинением цепи сопряжения в макромолекуле, как правило, увеличивается электропроводность и сужается сигнал ЭПР. Для обнаруженных случаев аномального падения электропроводности при увеличении молекулярной массы удалось выявить, какая из двух возможных причин указанной аномалии, нарушение цепи непрерывного π -сопряжения в макромолекуле или возникновение межмолекулярных барьеров, реализуется в каждой конкретной серии таких полимеров.

Глава 8 посвящена разработке методов компьютерного анализа магнитных и магниторезонансных свойств систем пониженной размерности, в которых существенную роль играют магнитные диполь-дипольные взаимодействия. Кроме того, в ней приводятся результаты экспериментов, в которых можно обнаружить специфическое влияние этих взаимодействий на спектры ЭМР. Как отмечалось во введении, многие распространённые типы наноматериалов относятся к классу нанодисперсий. В них магнитные составляющие (наночастицы, нанопровода и т.д.) диспергированы в немагнитной диэлектрической матрице (Рис.3а). Так как прямого (механического) контакта между нанообъектами в этом случае нет, магнитное взаимодействие между ними осуществляется по дипольному механизму. В

зависимости от взаимного расположения частиц и направления их магнитных моментов могут реализовываться случаи «размагничивания» и «подмагничивания» (по отношению к магнитному полю спектрометра). В первом случае сигнал ЭМР индивидуальной частицы смещается в область высоких полей, во втором – в область низких полей. Для системы наночастиц спектр ЭМР может меняться сложным образом из-за разброса направления и величины локального поля.

Для нахождения локальных магнитных полей, определяющих спектр ЭМР, нужно знать направление вектора намагниченности каждой наночастицы в системе. В главе 8 описаны результаты магнитостатических компьютерных расчётов для некоторых нанодисперсных магнитных системах. Так, для случая кольцевых наноструктур в зависимости от величины внешнего поля и магнитной анизотропии частиц, от расстояния между частицами и других геометрических факторов, возможны различные магнитные конфигурации: вихревые, коллинеарные и т.д. Расчёт магнитостатической энергии системы проводился по формуле:

$$W_Z = -\sum_{i=1}^N \vec{m}_i \vec{H}_i; \quad W_{DD} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{\vec{m}_i \vec{m}_j r_{ij}^2 - 3(\vec{m}_i \vec{r}_{ij})(\vec{m}_j \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5}; \quad W_{anis} = -K_{anis} \sum_{i=1}^N \cos^2(\varphi_i),$$

где W_Z , W_{DD} , W_{anis} – различные вклады в полную энергию (зеemanовская, диполь-дипольная и энергия анизотропии, соответственно), r_{ij} – расстояние между i -той и j -той частицами, \vec{m}_i – магнитный момент i -той частицы, \vec{H}_i – действующее на неё локальное поле, φ_i – угол между \vec{m}_i и направлением оси магнитной анизотропии, K_{anis} – константа магнитной анизотропии. Полная энергия $W = W_Z + W_{DD} + W_{anis}$ численно минимизировалась по углам направления магнитных моментов отдельных частиц.

Вычисления показали, что для слабоанизотропных ($W_{anis} \ll W_{DD}$) частиц в малых внешних полях ($H < H_{кр}$) энергетически выгодны вихреподобные кольцевые магнитные структуры, в больших ($H > H_{кр}$) – квазиколлинеарные. На Рисунке 13 показано, как степень дефектности кольцевых наноструктур, их форма и ориентация влияют на величину критического поля $H_{кр}$, при котором меняется тип структуры. Наши расчёты показывают, что для характерных магнитных полей в несколько килоэрстед, используемых в X-диапазоне ЭМР ($\nu \approx 10$ ГГц), для кольцевых структур из небольшого (несколько десятков) числа наночастиц магнетита направления средней намагниченности и внешнего магнитного поля практически совпадают.

Суммарный спектр ЭМР наноструктуры представляет собой суперпозицию спектров отдельных частиц, смещённых друг относительно друга из-за разброса локальных полей. В восьмой главе описано применение этого метода для симуляции спектров ЭМР плоской

системы, содержащей наночастицы магнетита, стабилизированные на кольцевых комплексах ДНК амфифильным поликатионом и осаждённые на кремниевую поверхность.

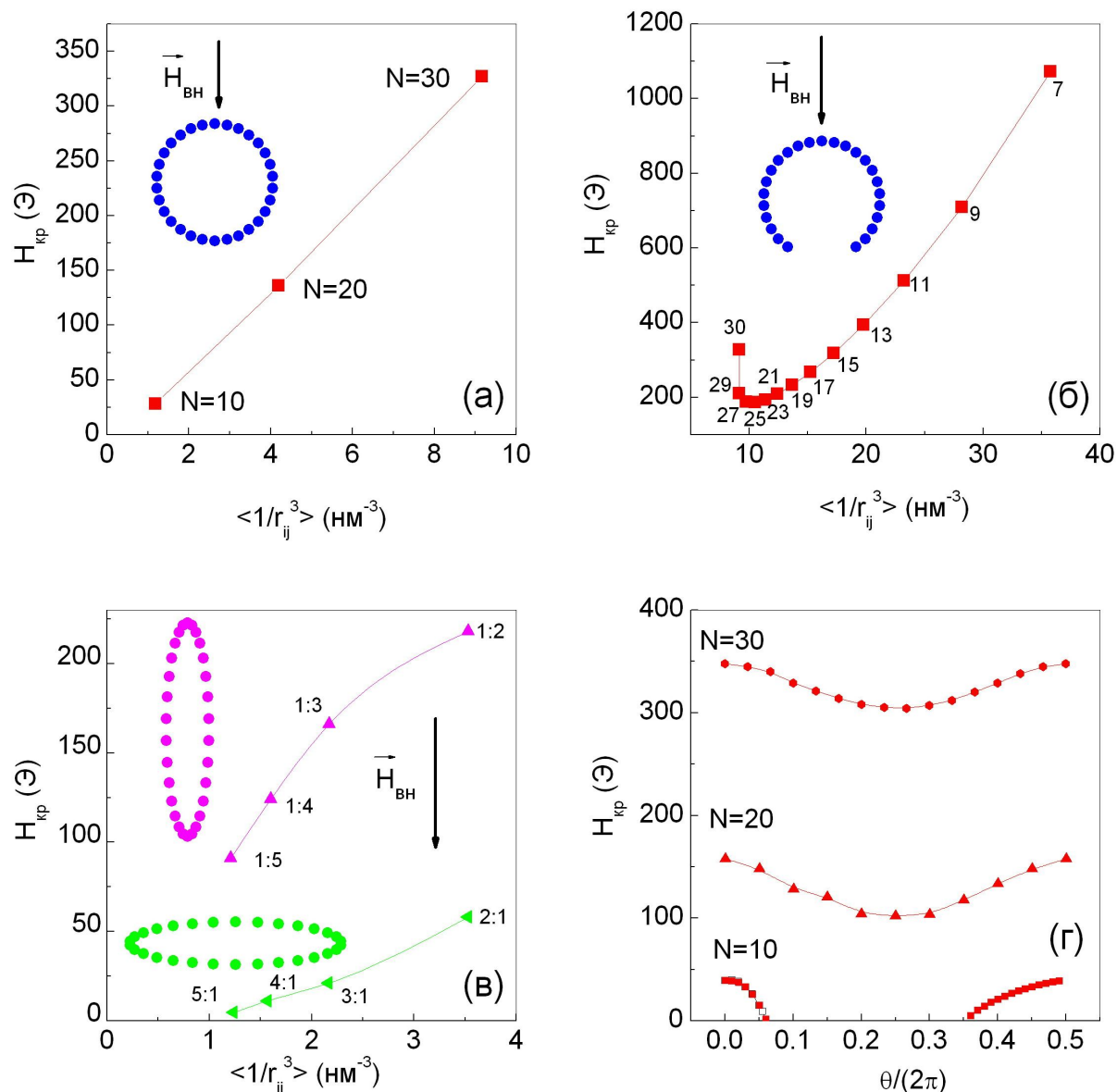


Рис.13. Влияние на величину критического поля $H_{кр}$ количества N частиц магнетита в плоской кольцевой структуре (а), степени дефектности (б), формы и ориентации (в), угла θ направления оси магнитной анизотропии (г). Радиус кольца для (а, б, г) и длины малой оси эллипса для (в) – 10 нм. Диаметр частиц 2 нм. Стрелками указано направление внешнего поля $H_{вн}$. Числа от 30 (отсутствие «щели») до 7 (максимальная «щель») указывают общее число частиц в дефектной структуре (б). Обратный эксцентриситет эллипсов для (в) указан в виде «1:2» и т.п. θ – угол между касательной к окружности и направлением оси магнитной анизотропии ($K_{anis} = 10^5$ эрг/см³); $\langle 1/r_{ij}^3 \rangle$ - среднее значение обратного куба расстояния между частицами в кольцевой структуре.

Микрофотография образца, полученная с помощью ПЭМ, показывает, что частицы магнетита действительно образуют дефектные кольцевые структуры, различающиеся по размеру и форме (Рис.14).

В использованной расчётной модели частицы магнетита расположены в плоскости плёнки, образуя эллипсы, которые могут отличаться друг от друга количеством частиц, расстоянием между ближайшими соседями, величиной эксцентриситета. Эти три параметра однозначно определяют размер главных полуосей эллипса. Кроме того, эллипс может быть различным образом ориентирован относительно внешнего магнитного поля.

На Рисунке 15 показан наилучший результат симуляции в рамках указанной модели как спектров ЭМР (а, б), так и спектров поглощения (в, г), полученных интегрированием спектров ЭМР. Целью процедуры подгонки был поиск минимума разности экспериментальных и теоретических спектров ЭМР, а также их интегралов. Таким образом, одновременно минимизировалась разность расчётной и экспериментальной функции 4-х видов (спектры для двух ориентаций поля и их интегралы). Минимизация проводилась комбинированным алгоритмом, содержащим разновидность метода градиентного спуска и модифицированный сеточный метод с элементами метода Монте-Карло. Для проверки сходимости использовались различные начальные условия. Расчёт проводился для системы, содержащей 4096 частиц с намагниченностью 6 кГс (магнетит). В процессе подгонки проверялось влияние на спектры случайных небольших ($\approx 1\%$ от длины малой оси эллипса) смещений частиц, как в плоскости плёнки, так и перпендикулярно ей. Этот приём позволил существенно улучшить результат подгонки.

Относительное смещение по полю (по отношению к $g \approx 2$) экспериментальных спектров (Рис.15) для двух ориентаций плёнки, качественно можно объяснить влиянием дипольных полей соседних частиц и магнитной анизотропией плёнки как двумерной системы. Когда внешнее поле (спектрометра) перпендикулярно плёнке, размагничивающее поле плёнки компенсирует интегральную намагниченность (размагничивающий фактор $D \approx 1$), и локальное поле складывается из внешнего поля и дипольных полей ближайших соседей, т.е. частиц, входящих в ту же структуру (кольцо), что и рассматриваемая частица. Таким образом, сдвиг спектра ЭМР в область больших полей для этой ориентации плёнки определяется в основном «размагничивающим» полем ближайших соседей. Когда внешнее поле лежит в плоскости плёнки, к «подмагничивающему» (в среднем) полю ближайших соседей добавляется (так как $D \approx 0$) «подмагничивающее» магнитное поле среды. Оба фактора способствуют сдвигу спектра ЭМР в область меньшего внешнего поля.

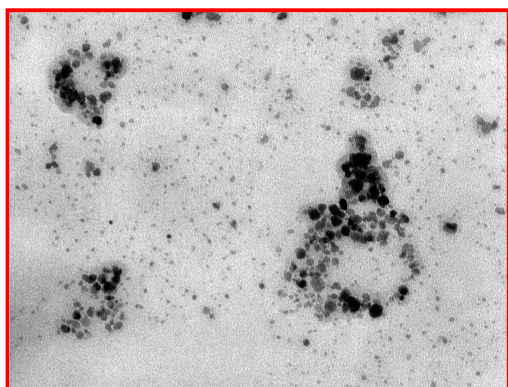
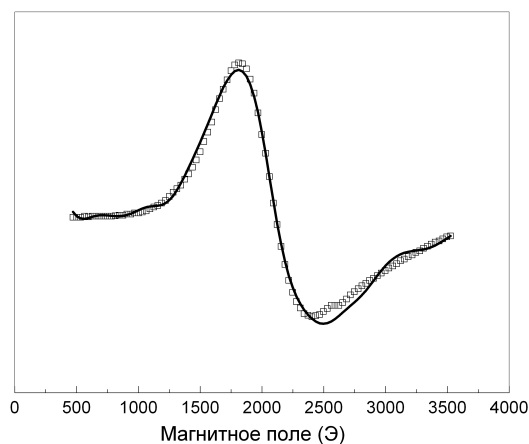
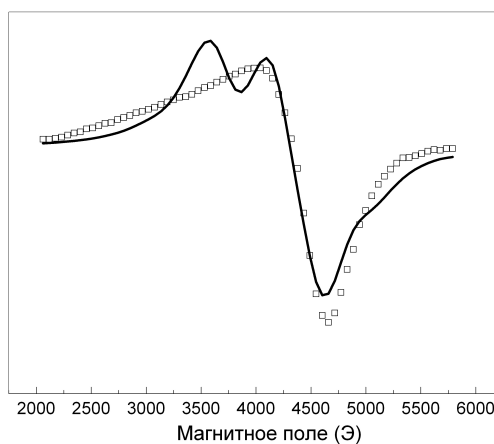


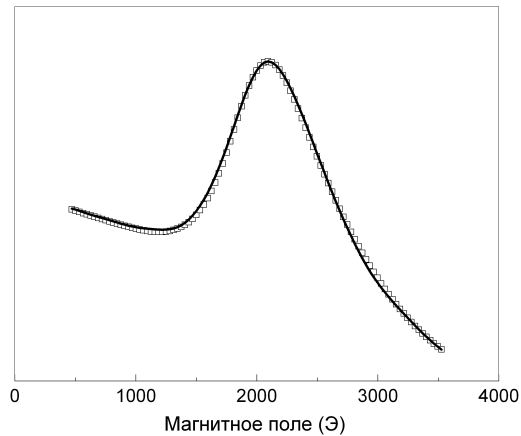
Рис.14. ПЭМ-изображения коллоидных наночастиц магнетита, адсорбированных на иммобилизованных кольцевых комплексах ДНК/ПВП-20. ПВП - амфифильный поликатион поли-4-винилпиридин с 20% цетилпиридиниевых групп. Ширина всей микрофотографии 1 мкм.



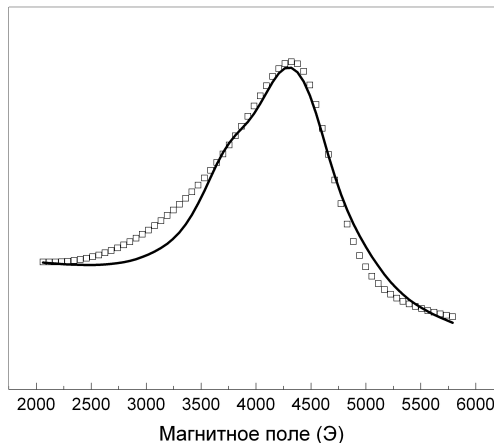
(а)



(б)



(в)



(г)

Рис.15. Спектры ЭМР (а, б) и соответствующие спектры поглощения (в, г) тонкоплёночного образца комплексов коллоидных наночастиц магнетита с ДНК. Вектор внешнего поля параллелен (а, в) и перпендикулярен (б, г) плоскости плёнки. Квадраты – эксперимент, линии – результат компьютерной подгонки.

Учёт дипольных магнитных взаимодействий может оказаться важен также при исследованиях антиферромагнитных систем, в которых сигнал ЭМР обусловлен дефектами магнитной структуры, выступающими в качестве «естественных спиновых зондов»,

чувствительных к изменению магнитного состояния системы. В исследованных нами антиферромагнитных наночастицах гётита и поликристаллическом CuO спектры ЭМР магнитных дефектов имеют особенности вблизи T_N . Также в главе 8 приведены результаты исследования методом ЭМР монокристаллов $R\text{BaCu}_3\text{O}_7$ ($R=Y, \text{Tm}, \text{Sm}$), в которых магнитные дефекты проявляют признаки эффекта Яна-Теллера.

В **приложении** к диссертации приведены основные математические формулы, использованные для компьютерного расчёта спектров ЭМР в нанодисперсных системах с диполь-дипольными взаимодействиями.

В **заключении** сформулированы **основные результаты и выводы** диссертационной работы:

- 1) На основе исследования широкого круга систем пониженной размерности установлены различные виды взаимосвязи между структурными особенностями таких систем и их магниторезонансными характеристиками. Общим свойством всех исследованных систем является существенное влияние неоднородностей и дефектов на ширину спектров ЭМР. Причины уширения, как правило, неоднородного, зависят от конкретной системы. В числе основных таких причин: неоднородность химического состава (многофазность), разброс по размерам областей локализации носителей магнитного момента, разброс эффективных полей магнитной анизотропии, особенности спин-решёточной релаксации (обусловленные, в частности эффектом Яна-Теллера), разброс локальных дипольных магнитных полей.
- 2) Обнаружена сильная чувствительность формы и параметров спектров ЭМР к неоднородности различных типов ферромагнитных наночастиц; для её анализа разработана компьютерная программа, позволяющая осуществлять разложение неразрешённых спектров ЭМР неоднородных систем на компоненты произвольной формы.
- 3) Предложена методика измерения и анализа низкополевого гистерезиса спектров ЭМР в магнитных нанодисперсных системах, основанная на зависимости сигнала ЭМР от величины и направления остаточной намагниченности образца. В диссертации методика была использована для оценки температуры магнитной блокировки в системах суперпарамагнитных наночастиц.
- 4) Предложена усовершенствованная методика для анализа амплитудных кривых насыщения неоднородно уширенных спектров ЭМР с различной степенью неоднородности; показана

возможность её применения к резонансным центрам с различной скоростью магнитной релаксации в системах парамагнитных наночастиц Pd, Au, Re.

5) Впервые обнаружено аномальное уширение спектра ЭМР наночастиц маггемита ниже $T \approx 40$ К. Предложена модель, объясняющая этот эффект особенностями температурного поведения константы обменной магнитной анизотропии при магнитном переходе поверхностной оболочки наночастиц в состояние «спинового стекла».

6) Впервые исследованы методом ЭМР наночастицы манганита $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$. Обнаружено заметное увеличение температурного коэффициента скорости парамагнитной релаксации (\approx в 1.5 раза) в наночастицах по сравнению с объёмным аналогом. Предложено объяснение этого эффекта в рамках модели обменно-связанных спиновых комплексов Mn^{3+} - Mn^{4+} .

7) Впервые проведено исследование методом ЭМР низкоразмерного антиферромагнитного браунмиллерита $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_5$. Анализ спектров ЭМР образцов с разной степенью кислородной нестехиометрии указывает на проявление статического эффекта Яна-Теллера на ионах Mn^{3+} в этом соединении.

8) Впервые методом ЭМР исследовано влияние условий синтеза и средней молекулярной массы на магнитные свойства безметаллических ОФЦ и ПФЦ. Обнаружена тенденция к сужению линии ЭМР при увеличении средней молекулярной массы образцов. Предложена «двухцентровая» модель парамагнетизма в этих соединениях, основанная на представлении о различной степени локализации резонансных центров, обусловленной структурной неоднородностью.

9) Проведены численные оценки характерных магнитных полей в планарных системах с кольцевыми структурами различной степени дефектности, содержащие наночастицы магнетита. Разработаны и опробованы методики компьютерного анализа влияния магнитных диполь-дипольных взаимодействий на спектры ЭМР нанодисперсных систем.

10) Экспериментально показана возможность использования дефектов магнитной структуры как «естественных спиновых зондов» для исследования магнитных свойств низкоразмерных антиферромагнетиков, в которых отсутствует сигнал ЭМР основной фазы. Впервые изучено влияние антиферромагнитного перехода на спектры ЭМР парамагнитных дефектов в поликристаллическом CuO и наночастицах $\alpha\text{-FeOOH}$.

Список **основных публикаций** автора по теме диссертации:

- 1) Юрков, Г.Ю. Синтез и структура композиционных материалов на основе полиэтилена высокого давления и наночастиц состава $Pt@Fe_2O_3$ / Г.Ю. Юрков, М.И.Бирюкова, Ю.А. Кокшаров, Д.А. Панкратов, А.В. Козинкин, В.Г. Власенко, Е.А. Овченков, Л.В. Чурсова, В.М. Бузник // Перспективные материалы. 2013. N. 6. С.51-62.
- 2) Nikiforov, V.N. Magnetism and Verwey transition in magnetite nanoparticles in thin polymer film / V.N. Nikiforov, Yu.A. Koksharov, S.N. Polyakov, A.P. Malakho, A.V. Volkov, M.A. Moskvina, G.B. Khomutov, V.Yu. Irkhin // Journal Alloys and Compounds. 2013. V.569. P. 58-61.
- 3) Юрков, Г.Ю. Композиты на основе микрогранул SiO_2 и кобальтсодержащих наночастиц: синтез, структура и магнитные свойства / Г.Ю. Юрков, А.В. Козинкин, Ю.А. Кокшаров, Е.А. Овченков, А.Н. Волков, Ю.А. Козинкин, В.Г. Власенко, О.В. Попков, С.Н. Ивичёва, Ю.Ф. Каргин // Журнал физической химии. 2013. Т. 87. С.849-856.
- 4) Кокшаров, Ю.А. Электронный магнитный резонанс наночастиц: эффекты структурной неоднородности /Ю.А. Кокшаров // Радиотехника, наносистемы, информационные технологии. 2012. Т.4. №.2. С.50-58.
- 5) Popkov, O.V. Synthesis and magnetic properties of nanodiamond aggregates decorated by cobalt containing nanoparticles / O.V.Popkov, G.Yu. Yurkov, E.A. Ovchenkov, Yu.A. Koksharov, V.V. Matveev, V.M. Bouzник // Rev.Adv.Mater. 2012. V.32. P.7-11.
- 6) Yurkov, G.Yu. Synthesis and physicochemical properties of composites for electromagnetic shielding applications: a polymeric matrix impregnated with iron- or cobalt-containing nanoparticles /G.Yu. Yurkov , A.S. Fionov, A.V. Kozinkin, Yu.A. Koksharov, Y.A. Ovtchenkov, D.A. Pankratov, O.V. Popkov, V.G. Vlasenko, Yu.A. Kozinkin, M.I. Biryukova, V.V. Kolesov, S.V. Kondrashov, N.A. Taratanov, V.M. Bouzник // Journal of Nanophotonics. 2012. V.6. P.061717-1-061717-21.
- 7) Yurkov, G.Yu. Synthesis and properties of rhenium-polyethylene nanocomposite /G.Yu. Yurkov, A.V. Kozinkin, Yu.A. Koksharov, A.S. Fionov, N.A. Taratanov, V.G. Vlasenko, I.V. Pirog, O.N. Shishilov, O.V. Popkov // Composites: Part B. 2012. V.43. P.3192–3197.
- 8) Фионов, А.С. Композиционный материал на основе железосодержащих наночастиц для применения в задачах электромагнитной совместимости / А.С. Фионов, Г.Ю. Юрков, В.В. Колесов, Д.А. Панкратов, Е.А. Овченков, Ю.А. Кокшаров // Радиотехника и электроника 2012. Т.57. С.597–608.
- 9) Lesin, V.I. Viscosity of liquid suspensions with fractal aggregates: Magnetic nanoparticles in petroleum colloidal structures /V.I. Lesin, Yu.A. Koksharov, G.B. Khomutov // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2011. V.392. P.88–94.

- 10) Yurkov, G.Yu. Composites based on poly(tetrafluoroethylene) matrix and iron-containing nanoparticles: synthesis and properties /Yu.G. Yurkov, O.V. Popkov, P.K. Elkin, E.A. Ovchenkov, Yu.A. Koksharov, A.V. Kozinkin, O.N. Shishilov, V.M. Bouzник // *Advances in Chemistry Research*, 2011. V.7. P.171-196.
- 11) Taratanov, N.A. Preparation and Properties of Composite Materials Based on Rhenium Containing Nanoparticles and Micrograins of Polytetrafluoroethylene / N.A. Taratanov, G.Yu. Yurkov, Yu.A. Koksharov, V.M. Bouzник // *Inorganic Materials:Applied Research*. 2011. V.2. P.118–124.
- 12) Ивичева, С.Н. Свойства 3D-композитов на основе опаловых матриц и магнитных наночастиц / С.Н. Ивичева, Ю.Ф. Каргин, Е.А. Овченков, Ю.А. Кокшаров, Г.Ю. Юрков // *Физика твердого тела*. 2001. Т.53. С.1053-1058.
- 13) Шерле, А.И. Сополимеры тетранитрила пиромеллитовой кислоты с мочевиной. Получение, структура, магнитные свойства / А.И. Шерле, Ю.А. Кокшаров, В.К. Имшенник, В.В. Промыслова // *Высокомолек. соед. Серия А*. 2011. Т.53. С.204-212.
- 14) Кокшаров, Ю.А. Электронный магнитный резонанс синтетического гётита в области магнитного перехода / Ю.А. Кокшаров, В.Д. Долженко, С.А. Агазаде // *Физика твердого тела*. 2010. Т.52. С.1798-1803.
- 15) Волков, А.Н. Композит на основе микрогранул SiO₂ и наночастиц кобальта / А.Н. Волков, Г.Ю. Юрков, Е.А. Овченков, Ю.А. Кокшаров, О.В. Попков, С.Н. Ивичева, В.В. Матвеев, Ю.Ф. Каргин // *Перспективные материалы*. 2010. Т.4. С.56-60.
- 16) Таратанов, Н.А. Получение и свойства композиционных материалов на основе рений-содержащих наночастиц и микрогранул политетрафторэтилена / Н.А. Таратанов, Г.Ю. Юрков, Ю.А. Кокшаров, В.М. Бузник // *Перспективные материалы*. 2010. Т.5. С.24-30.
- 17) Лесин, В.И. Магнитные наночастицы в нефти / В.И.Лесин, Ю.А.Кокшаров, Г.Б.Хомутов // *Нефтехимия*. 2010. Т.50. С.114-117.
- 18) Таратанов, Н.А. Молибденсодержащие материалы на основе полиэтилена: получение и физические свойства / Н.А.Таратанов, Г.Ю. Юрков, А.С.Фионов, Ю.А.Кокшаров, О.В.Попков, В.В.Колесов // *Радиотехника и электроника*. 2009. Т.54. С.986-995.
- 19) Koksharov, Yu.A. EMR Spectra of Iron-based Nanoparticles Produced by Dissimilatory Bacteria / Yu.A. Koksharov, N.I. Chistyakova, D.G. Zavarzina, I.A. Treninkov, S.N. Polyakov, V.S. Rusakov // *Solid State Phenomena*. 2009. V.152-153. P.415-418.
- 20) Таратанов, Н.А. Молибденсодержащие наночастицы, стабилизированные на поверхности микрогранул политетрафторэтилена / Н.А.Таратанов, Г.Ю. Юрков, Ю.А.Кокшаров, И.Д.Кособудский // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. 2009. Т.52. С.128-129.

- 21) Лобанов, Н.Н. Дифференциация магнитных композитов, основанная на их наноструктурной организации / Н.Н.Лобанов, В.Н.Никифоров, С.А.Гудошников, В.П.Сиротинкин, Ю.А.Кокшаров, Н.А.Усов, В.Г.Средин, Ю.С.Ситнов, А.В.Гаршев, В.И.Путляев, Д.М.Иткис, О.А.Скоромникова, Г.Н.Федотов // Доклады Академии наук. 2009. Т.426. С.189-193.
- 22) Лесин, В.И. «Магнитные наночастицы в составе агрегатов коллоидных частиц нефти / В.И. Лесин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов // Нефтяное хозяйство. 2009. Т.3. С.95-97.
- 23) Горин, Д.А. Морфология поверхности, оптические и магнитные свойства мультислойных наноразмерных пленок полиэлектролит/наночастицы магнетита / Д.А. Горин, А.М. Ященко, Ю.А. Кокшаров, А.А. Невешкин, А.А. Сердобинцев, Д.О. Григорьев, Г.Б. Хомутов // Журнал технической физики. 2009. Т.79. С.113-119.
- 24) Koksharov, Yu.A. Magnetism of Nanoparticles: Effects of Size, Shape, and Interactions / Yu.A. Koksharov // Magnetic Nanoparticles. S.P.Gubin (Ed). Weinheim. Wiley-VCH. 2009. P.197-254.
- 25) Khomutov, G.B. Organized Ensembles of Magnetic Nanoparticles: Preparation, Structure, and Properties / G.B. Khomutov, Yu.A. Koksharov // Magnetic Nanoparticles. S.P.Gubin (Ed). Weinheim. Wiley-VCH. 2009. P.117-195.
- 26) Никифоров, В.Н. Исследование методом электронного магнитного резонанса разных образцов тонеров, содержащих наночастицы оксида железа / В.Н. Никифоров, Ю.А. Кокшаров, В.Г. Средин // Информация и космос. 2008. Т.4. С.211-215.
- 27) Dulov, A.A. Electric and magnetic characteristics of metal-free polymers containing azaporphine macrocycles / A.A. Dulov, Yu.A. Koksharov, L.A. Abramova, A.I. Sherle // Polymer Science - Series A. 2008. V.50. P.886-892.
- 28) Юрков, Г.Ю. Электрофизические и магнитные свойства наноматериалов, содержащих наночастицы железа или кобальта / Г.Ю. Юрков, А.С. Фионов, Ю.А. Кокшаров, В.В. Колесов, С.П. Губин, // Неорганические материалы. 2007. Т.43. С.936-947.
- 29) Gorin, D.A. Effect of Microwave Irradiation on Composite Iron Oxide Nanoparticle/Polymer Microcapsules /D.A. Gorin, D.G. Shchukin, Yu.A. Koksharov, S.A. Portnov, K. Köhler, I.V. Taranov, V.V. Kislov, G.B. Khomutov, H. Möhwald, G.B. Sukhorukov // Proc. of SPIE. 2007. V.6536. P.653604. (10 pages).
- 30) Gorin, D.A. Fabrication of planar iron oxide nanocomposite films and investigation of their optical and magnetic properties / D.A. Gorin, D.O. Grigorev, A.M. Yashchenok, Yu.A. Koksharov, A.A. Neveshkin, A.V. Pavlov, G.B. Khomutov, H.Möhwald, and G.B. Sukhorukov // Proc. SPIE. 2007. V.6536. P.653607. (8 pages).

- 31) Gubin, S.P. Magnetic nanoparticles fixed on the surface of detonation nanodiamond microgranules / S.P. Gubin, O.V. Popkov, G.Yu. Yurkov, V.N. Nikiforov, Yu.A. Koksharov and N.K. Eremanko. // *Diamond and Related Materials*. 2007. V.16. P.1924-1928.
- 32) Юрков, Г.Ю. Наночастицы меди на поверхности микрогранул ультрадисперсного политетрафторэтилена / Г.Ю. Юрков, Д.А. Баранов, А.В. Козинкин, Т.И. Недосейкина, Ю.А. Кокшаров, С.П. Губин // *Журнал неорганической химии*. 2006. Т.51. С.212–219.
- 33) Кокшаров, Ю.А. Спектры электронного магнитного резонанса в аморфных наночастицах $Fe_{1-x}Mn_x$ / Ю.А. Кокшаров, Г.Ю. Юрков, Д.А. Баранов, А.П. Малахо, С.Н. Поляков, С.П. Губин // *Физика твердого тела*. 2006. Т.48. С.693-700.
- 34) Koksharov, Yu.A. Magnetostatic interactions in planar ring-like nanoparticle structures // Yu.A. Koksharov, G.B. Khomutov, E.S. Soldatov, D. Suyatin, I. Maximov, L. Montelius, P. Carlberg // *Thin Solid Films*. 2006. V.515. P.731–734.
- 35) Юрков, Г.Ю. Железосодержащие наночастицы в матрице силоксановых каучуков / Г.Ю. Юрков, Д.А. Астафьев, Л.Н. Никитин, Ю.А. Кокшаров, Н.А. Катаева, Э.В. Штыкова, К.А. Дембо, В.В. Волков, А.Р. Хохлов, С.П. Губин // *Неорганические материалы*. 2006. Т.42. С.556-562.
- 36) Юрков, Г.Ю. Железосодержащие наночастицы на поверхности микрогранул оксида кремния / Г.Ю. Юрков, О.В. Попков, Ю.А. Кокшаров, Д.А. Баранов, С.П. Губин // *Неорганические материалы*. 2006. Т.42. С.970-975.
- 37) Юрков, Г.Ю. Кобальтсодержащие наночастицы со структурой ядро-оболочка на поверхности гранул политетрафторэтилена / Г.Ю. Юрков, Д.А. Баранов, А.В. Козинкин, Ю.А. Кокшаров, Т.И. Недосейкина, О.В. Швачко, С.П. Губин // *Неорганические материалы*. 2006. Т.46. С.1112-1119.
- 38) Koksharov, Yu.A. Thermo-induced changes in EPR spectra of metal-free oligo- and polyphthalocyanines / Yu.A. Koksharov, A.I. Sherle, and A.N. Tikhonov // *Synthetic Metals*. 2005. V.149. P.19-29.
- 39) Khomutov, G.B. Effects of organic ligands, electrostatic and magnetic interactions in formation of colloidal and interfacial inorganic nanostructures / G.B. Khomutov, Yu.A. Koksharov // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2006. V.122. P.119-147.
- 40) Кокшаров, Ю.А. Влияние температуры на спектры электронного парамагнитного резонанса безметаллических олиго- и полифталоцианинов / Ю.А. Кокшаров, В.В. Промыслова, А.И. Шерле // *Журнал Физической Химии*. 2005. Т.79. С.1067-1072.
- 41) Кокшаров, Ю.А. Особенности магнитных свойств наночастиц магнетита вблизи температуры Вервея / Ю.А. Кокшаров, И.А. Волков, В.Н. Никифоров, С.А. Поляков,

- А.В. Волков, М.А. Москвина, В.Д. Кузнецов, Г.Б. Хомутов // *Нелинейный мир*. 2005. №3. С.101-106.
- 42) Gubin, S.P. Immobilization of metal-containing nanoparticles on the surface of polytetrafluoroethylene nanogranules / S.P.Gubin, G.Yu.Yurkov, M.S.Korobov, Yu.A.Koksharov, A.V.Kozinkin, I.V.Pirog, S.V.Zubkov, V.V.Kitaev, D.A.Sarichev, V.M.Bouznik, A.K.Tsvetnikov // *Acta Materialia*. 2005. V.53. P.1407–1413.
- 43) Koksharov, Yu.A. Magnetic resonance properties of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ small particles / Yu.A. Koksharov, V.N. Nikiforov, V.D. Kuznetsov, and G.B. Khomutov; // *Microelectronic Engineering*. 2005. V.81. P.371-377.
- 44) Губин, С.П. Магнитные наночастицы: методы получения, строение, свойства / С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков // *Успехи Химии*. 2005. Т.74. С.539-574.
- 45) Khomutov, G.B. Effects of Organic Ligands, Electrostatic and Magnetic Interactions in Morphological Control of Inorganic Nanomaterials: a Case of Interfacially-formed Planar Noble Metal and Iron Oxide Nanostructures/ G. B.Khomutov, Yu.A.Koksharov // *Trends in surface science research*. С.Р.Norris (Ed.). New York. USA. NOVA Publisher, 2005. P.55-96.
- 46) Кокшаров, Ю.А., Центры ЭПР в безметаллических аморфных полифталоцианинах / Ю.А.Кокшаров, А.И.Шерле // *Физика твердого тела*. 2004. Т.46. С.1316-1322.
- 47) Gubin, S.P. Magnetic and structural properties of Co nanoparticles in a polymeric matrix / S.P. Gubin, Yu.I. Spichkin, Yu.A. Koksharov, G.Yu. Yurkov, A.V. Kozinkin, T.I. Nedoseikina, M.S. Korobov, A.M. Tishin // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2003. V.265. P.234–242.
- 48) Юрков, Г.Ю. Наночастицы оксида железа (III) в матрице полиэтилена / Г.Ю. Юрков, С.П. Губин, Д.А. Панкратов, Ю.А. Кокшаров, А.В. Козинкин, Ю.И. Спичкин, Т.И. Недосейкина, И.В. Пирог, В.Г. Власенко // *Неорганические материалы*. 2002. Т.38. С.186-195.
- 49) Губин, С.П. Получение, строение и свойства магнитных материалов на основе кобальтсодержащих наночастиц / С.П. Губин, Ю.А.Кокшаров // *Неорган. материалы*. 2002. Т.38. С.1287-1304.
- 50) Koksharov, Yu.A. Radicals as EPR probes of magnetization of gadolinium stearate Langmuir–Blodgett film / Yu.A. Koksharov, I.V. Bykov, A.P. Malakho, S.N. Polyakov, G.B. Khomutov, J. Bohr // *Materials Science and Engineering C*. 2002. V.22. P.201–207.
- 51) Khomutov, G.B. Formation of nanoparticles and one-dimensional nanostructures in floating and deposited Langmuir monolayers under applied electric and magnetic fields / G.B. Khomutov, S.P. Gubin, V.V. Khanin, Yu.A. Koksharov, A.Yu. Obydenov, V.V. Shorokhov, E.S. Soldatov, A.S.Trifonov // *Colloids and Surfaces A*. 2002. V.198-200. P.593-604.
- 52) Koksharov, Yu.A. “Electron-paramagnetic-resonance spectra near spin-glass transition in iron-oxide nanoparticles / Yu.A.Koksharov, S.P. Gubin, I.D. Kosobudsky, G.Yu. Yurkov, D.A. Pankratov,

- L.A. Ponomarenko, M.G. Mikheev, Y. Khodorkovsky, M. Beltran, A.M. Tishin // *Phys.Rev.B.* 2001. V.63. P.12407-12410.
- 53) Koksharov, Yu.A. Electron paramagnetic resonance of ferrite nanoparticles / Yu.A. Koksharov, D.A. Pankratov S.P. Gubin I.D. Kosobudsky, Y. Khodorkovsky, M. Beltran, A.M. Tishin // *J.Appl.Phys.* 2001. V.89. P.2293-2298.
- 54) Khomutov, G.B. Planar synthesis of oblate nanoparticles / G.B. Khomutov, Yu.A. Koksharov, Yu.A. Obydenov, E.S. Soldatov, A.S. Trifonov, S.P. Gubin // *Mat.Res.Soc.Symp.* 2001. V.635. C4.20.1-C4.20.6.
- 55) Abakumov, A.M. Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Properties of a Novel Layered Manganese Oxide $\text{Sr}_2\text{MnGaO}_{5+\delta}$ / A.M. Abakumov, M.G. Rozova, B.Ph. Pavlyuk, M.V. Lobanov, E.V. Antipov, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, O.L. Ignatchik, E.A. Ovchenkov, Yu.A. Koksharov, A.N. Vasil'ev // *J. Solid State Chemistry.* 2001. V.160. P.353-361.
- 56) Koksharov, Yu.A. Low-temperature electron paramagnetic resonance anomalies in Fe-based nanoparticles / Yu.A.Koksharov, S.P.Gubin, I.D.Kosobudsky M.Beltran Y.Khodorkovsky, A.M.Tishin // *J.Appl.Phys.* 2000. V.88. P.587-592.
- 57) Кокшаров, Ю.А. Гистерезис микроволнового поглощения в поликристаллах ферромагнетиков / Ю.А. Кокшаров, Л.А.Блюменфельд, А.Н.Тихонов, А.И.Шерле // *Журнал физической химии.* 1999. Т.73. С.1862-1866.
- 58) Гребенник В.Г. μ -SR и ЭПР – исследования монооксида меди / В.Г. Гребенник, К.И. Грицай, В.Н. Дугинов, В.А. Жуков, Б.Ф. Кириллов, Ю.А. Кокшаров, И.А. Кривошеев, Т.Н. Мамедов, В.Н. Никифоров, Б.А. Никольский, В.Г. Ольшевский, А.В. Пирогов, В.Ю. Помякушин, А.Н. Пономарев, В.А. Суетин // *Ядерная физика.* 1996. Т.59. С.213-216.
- 59) Блюменфельд, Л.А. Эффекты намагничивания безметаллических олиго- и полифталоцианинов, регистрируемые по поглощению СВЧ в магнитном поле / Л.А. Блюменфельд, Ю.А. Кокшаров, В.В. Промыслова, А.Н. Тихонов, А.И. Шерле, В.Р. Эпштейн // *Журнал физической химии.* 1996. Т.70. С.884-888.
- 60) Koksharov, Yu.A. Possible intermediate Jahn-Teller EPR spectra in $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (R=Sm, Tm) single crystals / Yu.A. Koksharov, A.A. Gippius, V.V. Moshchalkov, V.I. Voronkova // *Physica C.* 1991. V.185-189. P.1149-1150.
- 61) Koksharov Yu.A. EPR spectra in R_2BaCuO_5 (R=Y, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho) oxides / Yu.A. Koksharov, A.A. Gippius, V.V. Moshchalkov, B.V. Mill, J. Zoubkova, S.V. Gudenko, A.N. Mezhuev // *Physica C.* 1991. V.185-189. P.1151-1152.