

На правах рукописи



Воронин Денис Викторович

КОГЕРЕНТНЫЕ И НЕКОГЕРЕНТНЫЕ МАГНИТНЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ СВЧ-
ДИАПАЗОНА В НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЯХ, СФОРМИРОВАННЫХ
МЕТОДОМ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ АДСОРБЦИИ ГИДРОФОБНЫХ
НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА И ГИДРОФИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ

01.04.03 – Радиофизика

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Саратов 2014

Работа выполнена на кафедре физики полупроводников
факультета нано- и биомедицинских технологий
ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени
Н.Г. Чернышевского»

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук, доцент
Бегинин Евгений Николаевич

Официальные оппоненты: кандидат физико-математических наук,
старший преподаватель кафедры «Нанотехнология»
ФГАОУ ВПО «Южный федеральный университет»
Тимошенко Павел Евгеньевич

доктор физико-математических наук,
доцент кафедры «Приборостроение»
ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный техни-
ческий университет имени Гагарина Ю.А.»
Купцов Павел Владимирович

Ведущая организация: Саратовский филиал Института радиотехники и
электроники им. В.А. Котельникова Российской ака-
демии наук, г. Саратов.

Защита диссертации состоится 26 декабря 2014 года в 17 часов 30 мин на заседа-
нии ученого совета Д 212.243.01 при Саратовском государственном университете
им. Н.Г. Чернышевского по адресу: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Саратовского госу-
дарственного университета им. Н.Г. Чернышевского (Саратов, ул. Университет-
ская, 42).

Автореферат разослан 10 ноября 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Аникин В.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одной из актуальных задач современной радиофизики является изучение колебательных процессов в сосредоточенных и распределенных системах различного пространственного масштаба (от макро- до нано-) и развитие радиофизических методов исследований, позволяющих установить связь между закономерностями колебательных процессов с эффективными материальными параметрами колебательной среды. В частности, использование особенностей динамики магнитных возбуждений СВЧ-диапазона в магнитоупорядоченных средах позволяет создавать материалы для применения в микроволновой электронике (радиопоглощающие покрытия в СВЧ-диапазоне радиоволн) [1], телекоммуникационных системах (компоненты систем обработки и хранения информации, фильтры, генераторы)[2], медицине (СВЧ-терапия) и т.д. В настоящее время все более широкое применение находят магнитные нанокompозитные среды и покрытия, представляющие собой полимерные матрицы с распределенными в них магнитными наночастицами. Высоочастотными свойствами покрытий можно управлять в широких пределах варьируя величину внешнего магнитного поля, геометрические размеры и материальные параметры покрытий (концентрация магнитных частиц, намагниченность, поле анизотропии) [3]. В связи с этим, развитие радиофизических методов исследования спектров колебаний магнитных моментов (намагниченности) в нанокompозитных покрытиях и установление взаимосвязи их характеристик с эффективными материальными параметрами покрытий представляет интерес, как с точки зрения фундаментальных научных исследований, так и решения прикладных задач по созданию миниатюрных приборов и устройств нового поколения с улучшенными параметрами.

Одним из самых эффективных радиофизических методов изучения динамики колебаний намагниченности является метод на основе резонансного поглощения СВЧ-мощности магнитоупорядоченной средой, помещенной во внешнее постоянное магнитное поле – ферромагнитного резонанса (ФМР). ФМР позволяет получить информацию о магнитной структуре, природе взаимодействия в ферро-, антиферро- и ферримагнетиков, а также об их основных параметрах: резонансных частотах, обменных константах, константах анизотропии и т.п. [4]. ФМР является классическим радиофизическим методом исследования динамики когерентных магнитных колебаний, развиваемым с середины 1950-х годов. Однако, с точки зрения изучения современных микро- и наноразмерных магнитных структур, существенным недостатком ФМР является то, что данный метод позволяет исследовать лишь интегральные (усредненные по всему объему структуры) спектральные характеристики колебательных процессов.

Альтернативной ФМР может служить метод бриллюэновской спектроскопии (БЛС) [5]. В основе БЛС лежит явление мандельштам-бриллюэновского рассеяния света на колебаниях магнитных моментов среды. По сути своей БЛС не является радиофизическим методом, однако, позволяет эффективно исследовать спектры когерентных и некогерентных колебаний (тепловых флуктуаций) намагниченности в СВЧ-диапазоне (1 – 100 ГГц) с высоким пространственным разрешением (до 250 нм) [6]. Эти особенности делают БЛС удобным инструментом для

изучения спектров локальных магнитных колебаний в тонких магнитных пленках различного состава [5-7] и микро- и наноразмерных структурах на их основе [2, 5, 8]. Однако, в современной периодической научной литературе практически отсутствуют данные об исследованиях методом БЛС колебаний намагниченности в нанокompозитных покрытиях. В связи с этим актуальный научный и практический интерес представляет развитие БЛС, как метода исследования колебаний намагниченности в нанокompозитных покрытиях в микронных и субмикронных пространственных масштабах, и выявление связи характерных параметров колебательных спектров с материальными параметрами нанокompозитных покрытий. Поэтому необходимо решение задачи об интерпретации спектров колебаний намагниченности в композитных покрытиях, содержащих магнитные наночастицы, путем построения адекватной теоретической модели, учитывающей специфику исследуемых объектов. Результаты расчета по этой модели могут быть использованы при формировании магнитных нанокompозитных материалов с заданными свойствами (например, с резонансными частотами поглощения СВЧ-излучения в заданном диапазоне).

Перспективным методом формирования магнитных нанокompозитных материалов и покрытий является метод последовательной адсорбции из раствора [9, 10], основанный на попеременном осаждении заряженных полимерных молекул и магнитных наночастиц. Основным преимуществом метода является возможность управлять свойствами получаемых покрытий в процессе их формирования в зависимости от числа циклов адсорбции магнитных наночастиц [11]. Тем не менее, использование магнитных нанокompозитных покрытий, полученных методом последовательной адсорбции из раствора, при создании элементов устройств СВЧ-диапазона требует решения некоторых задач. Прежде всего, необходима модификация метода последовательной адсорбции с целью увеличения массопереноса магнитных наночастиц за единичный цикл осаждения (т.е. уменьшения количества технологических операций – нанесения слоев, сушки и промывки). Увеличение массопереноса возможно осуществить различными способами. Одним из них является предварительная обработка металлических подложек с целью увеличения их сорбционной емкости, например, низкочастотным ультразвуком в водной среде [12, 13]. Другим возможным способом является чередование адсорбции из полярного и неполярного растворителей. В современной периодической научной литературе описаны способы получения нанокompозитных покрытий путем последовательного осаждения из неводных сред [14], однако, отсутствуют данные о формировании покрытий методом последовательной адсорбции с чередованием природы растворителя осаждаемых веществ. В связи с этим, актуальной задачей является исследование процессов адсорбции и массопереноса магнитных наночастиц при формировании композитных покрытий указанным способом, а также состава, структуры (толщины и шероховатости, величины объемной фракции наночастиц) и магнитных свойств (эффективной намагниченности) получаемых нанокompозитных покрытий.

Целью диссертационной работы явилось установление связи характеристик спектров когерентных и некогерентных магнитных возбуждений СВЧ-диапазона с материальными параметрами нанокompозитных покрытий, сформированных ме-

тодом последовательной адсорбции гидрофобных наночастиц магнетита и гидрофильных полимерных молекул на поверхности подложек различного типа.

Основными задачами диссертационного исследования явились:

1. Выявление взаимосвязи между характерными частотами спектров когерентных и некогерентных магнитных возбуждений с материальными параметрами нанокompозитных покрытий (намагниченности насыщения, величины объемной фракции наночастиц, числа циклов адсорбции и т.д.).
2. Изучение особенностей ферромагнитного резонанса (когерентных магнитных возбуждений) композитных покрытий, содержащих наночастицы магнетита, в зависимости от числа циклов их адсорбции.
3. Разработка теоретической модели для описания спектров некогерентных магнитных возбуждений магнитной подсистемы нанокompозитных покрытий.
4. Развитие метода бриллюэновской спектроскопии для экспериментального исследования спектров некогерентных магнитных возбуждений нанокompозитных покрытий.
5. Получение на поверхности подложек различной конфигурации и состава нанокompозитных покрытий, содержащих различное число слоев наночастиц магнетита, методом последовательной адсорбции из раствора с чередованием осаждения из полярного и неполярного растворителей.
6. Исследование процессов адсорбции и массопереноса гидрофобных наночастиц магнетита, а также состава и структуры полученных нанокompозитных покрытий в зависимости от числа циклов адсорбции магнитных наночастиц.

Научная новизна работы

1. Методом бриллюэновской спектроскопии, в области магнитных полей 2,5 – 3 кЭ исследованы спектры некогерентных магнитных возбуждений в композитных покрытиях, содержащих наночастицы магнетита (стабилизированные олеиновой кислотой и диспергированные в гептане) со средним диаметром частиц 20 ± 3 нм, полученных на подложках различного состава (кремний, алюминий).
2. Установлена связь между резонансными частотами спектров некогерентных магнитных возбуждений, магнитным полем и характеристиками нанокompозитного покрытия (величиной объемной фракции и формой наночастиц).
3. Исследования магнитных колебаний в нанокompозитных покрытиях, проведенные методом бриллюэновской спектроскопии, при различных размерах области фокусировки лазерного излучения (250 нм, 30 мкм), показали, что характеристики спектров некогерентных возбуждений (положения частотных максимумов спектров и их ширина) определяются величиной внешнего магнитного поля, значением объемной фракции магнитных наночастиц в покрытии, параметрами диссипации и зависят от числа циклов адсорбции наночастиц.
4. Предложена модификация метода получения нанокompозитных покрытий путем последовательной адсорбции из раствора, включающая в себя предварительную обработку металлических подложек низкочастотным (20 кГц, 57 Вт/см²) ультразвуком и чередование полярного (вода) и неполярного (гептан) растворителей при осаждении слоев магнетита, стабилизированного олеиновой

- кислотой. Обнаружен экспоненциальный рост толщины получаемых нанокompозитных покрытий.
5. Установлено, что в процессе осаждения гидрофобных наночастиц магнетита (стабилизированы олеиновой кислотой и диспергированы в гептане) из полидисперсного коллоидного раствора происходит преимущественная адсорбция наночастиц меньшего размера, как и в случае проведения адсорбции из водной среды.
 6. Методом пьезокварцевого микровзвешивания показано, что при чередовании осаждения наночастиц магнетита из неполярного растворителя (гептан) и промывки полярным растворителем (водой) происходит увеличение в 10 раз массопереноса наночастиц за единичный цикл осаждения по сравнению с традиционным методом последовательной адсорбции.
 7. На примере модели индуктивного элемента, представляющего собой свернутую в спираль алюминиевую проволоку диаметром 1 мм с диаметром витка 10 мм и расстоянием между витками 1 мм, показана возможность практического применения предложенного метода последовательной адсорбции для модификации поверхности металлических проводников. Показана возможность управления электрофизическими свойствами данных индуктивных элементов варьированием числа циклов адсорбции наночастиц магнетита.

Научно-практическая значимость

Предложена теоретическая модель для расчета спектров некогерентных колебаний намагниченности СВЧ-диапазона широкого класса нанокompозитных покрытий на основе сферических наночастиц из различных магнитных материалов с кубической кристаллографической анизотропией. Результаты расчета согласно предложенной модели могут быть использованы для оценки характеристик покрытий (резонансных частот, параметра потерь, величины объемной фракции) и планарных структур микронного и субмикронного размера на их основе по данным, полученным методом бриллюэновской спектроскопии.

Развитый экспериментальный подход, на основе метода бриллюэновской спектроскопии, может быть использован для диагностики, контроля и оптимизации параметров поглощающих нанокompозитных покрытий СВЧ-диапазона радиоволн, пассивных элементов электронных устройств (интегрированных индуктивностей; полоснозаграждающих фильтров различного частотного диапазона, управляемых магнитным полем) и устройств спинтроники.

Предложенный вариант реализации метода последовательной адсорбции из раствора позволяет увеличить массоперенос наночастиц за единичный цикл осаждения, что позволяет уменьшить число технологических операций при получении нанокompозитных покрытий (осаждение слоев, промывка, сушка), и, в то же время, управлять свойствами покрытий, варьируя число циклов адсорбции наночастиц.

Разработана методика получения магнитных нанокompозитных покрытий с управляемыми свойствами на подложках сложной конфигурации (свернутые в спираль алюминиевые проволоки), которая может использоваться при создании

магнитопроводов, применяемых в индуктивных элементах и устройствах на их основе.

Достоверность полученных результатов обусловлена применением стандартных методик характеристики коллоидов магнитных наночастиц и образцов нанокompозитных покрытий, и стандартных установок измерения спектров ферромагнитного резонанса и бриллюэновского рассеяния, и подтверждается воспроизводимостью экспериментальных данных, а также сопоставлением результатов исследований с опубликованными ранее для подобных систем.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Спектральная плотность мощности некогерентных магнитных колебаний в композитном покрытии, содержащем магнитные наночастицы, определяется частотными зависимостями компонент эффективного внешнего тензора высокочастотной магнитной восприимчивости. В случае тонкого нанокompозитного покрытия, намагниченного касательно заданным постоянным магнитным полем до насыщения, компоненты тензора зависят только от величины объемной фракции и магнитных свойств наночастиц (размагничивающих факторов формы, намагниченности насыщения, полей анизотропии, параметра потерь).
2. Частоты, соответствующие положениям максимумов спектров мандельштамбриллюэновского рассеяния света на некогерентных магнитных колебаниях в нанокompозитных покрытиях, содержащих сферические наночастицы магнетита, намагниченные до насыщения, зависят от величины объемной фракции наночастиц и внешнего магнитного поля, приложенного касательно, линейно.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены на российских и международных конференциях:

1. International workshop on Brillouin and microwave spectroscopy of magnetic micro- and nanostructures – BrillMicS 2014, Россия, Саратов, 3.08.2014 – 6.08.2014.
2. IEEE ICMM International Conference on Microwave Magnetics 2014, Япония, Сендай, 29.06 – 2.07 2014 г;
3. VIII всероссийская научная конференция молодых ученых «Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика», Россия, Саратов, 3.09 – 5.09 2013 г;
4. VII всероссийская научная конференция молодых ученых «Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика», Россия, Саратов, 24.09 – 26.09 2012 г;
5. Международная школа для студентов и молодых ученых по оптике, лазерной физике и биофизике «Saratov Fall Meeting 2011», Россия, Саратов, 27.09 – 30.09 2011 г;
6. Международная школа для студентов и молодых ученых по оптике, лазерной физике и биофизике «Saratov Fall Meeting 2012», Россия, Саратов, 25.09 – 28.09 2012 г;
7. Летняя школа Макс Планк Института Коллоидов и Границ раздела фаз, Италия, Порто Чезарио, 5.10 – 13.10 2012 г;
8. IV International Workshop on "Nanoparticles, nanostructured coatings and microcontainers: technology, properties, applications", Германия, Потсдам/Гольм, 5.05 – 9.05 2013 г;

9. V International Workshop on "Nanoparticles, nanostructured coatings and microcontainers: technology, properties, applications", Бельгия, Гент, 9.05 – 12.05 2014 г; а также на объединенных семинарах Образовательно-научного института наноструктур и биосистем и Факультета нано- и биомедицинских технологий СГУ:
1. «Бриллюэновская спектроскопия», 28.01.2013;
 2. «Magnetic composites with embedded hydrophobic magnetite nanoparticles: electrophysical properties and applications», 24.04.2013;
 3. «Preparation and functionalization of metal nanofoams on the substrates with different configuration», 13.09.2011.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 научных работ, в том числе 3 статьи в изданиях, включенных в перечень рекомендованных ВАК при Минобрнауки РФ, и 9 тезисов докладов.

Гранты. Результаты работы использовались при выполнении следующих грантов: «Создание мультифункциональных нанокompозитных структур с возможностью адаптации их физико-химических свойств под воздействием ионизирующего и лазерного излучений» (Проект РФФИ 11-08-12058-офи-м-2011); «Preparation and functionalization of metal nanofoams on the metal surfaces of different configurations» (Совместная стипендиальная программа Германской службы академических обменов (DAAD) и Министерства образования и науки РФ «Михаил Ломоносов», проект А/10/75870); «Preparation of nanofoams on metal wires surface and its functionalization with electrodeposition technique» (Стипендиальная программа Германской службы академических обменов (DAAD) «Научно-исследовательские стипендии для молодых ученых», проект А/11/86090); «Умные материалы на основе тонких пленок, восприимчивые к термическому, электрическому и магнитному воздействию» (Проект РФФИ 13-08-91374); TUBITAK (грант №: 209T054) и РФФИ (10-08-91219-СТ); «Nanocontainerbased active coatings for maritime applications» (EU FP7 Project «NANOMAR»); EU Research project «Photocontrol»; грант Правительства Российской Федерации №14.Z50.31.0004 для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых в российских образовательных учреждениях высшего профессионального образования, научных учреждениях государственных академий наук и государственных научных центрах Российской Федерации.

Личный вклад диссертанта состоит в самостоятельном выполнении представленных в диссертации экспериментов и расчетов, связанных с предварительной ультразвуковой обработкой металлических подложек, получением нанокompозитных покрытий, изучением их физических свойств. Все эксперименты, связанные с изучением статических магнитных свойств нанокompозитных покрытий, а также когерентных и некогерентных магнитных возбуждений методами ферромагнитного резонанса и бриллюэновской спектроскопии, проведены под руководством доцента Бегинина Е.Н. При использовании результатов других авторов или результатов, полученных в соавторстве, приведены ссылки на соответствующие источники.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка цитируемой литературы, включающего 183 источника. Общий объем диссертации составляет 134 страницы, включая 61 рисунок и 4 таблицы.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи, рассмотрена научная новизна и практическая значимость работы, а также содержатся основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава содержит критический анализ публикаций в периодической научной литературе, посвященной теме диссертационной работы.

Проведен обзор методов исследования высокочастотных колебаний намагниченности в магнитоупорядоченных средах и структурах на их основе. Особое внимание уделено методу ферромагнитного резонанса (ФМР), как классическому радиофизическому методу исследования динамики когерентных колебаний намагниченности в СВЧ-диапазоне: представлены теоретические основы метода ФМР и показана связь между основными характеристиками линий ФМР с материальными и геометрическими параметрами магнитной среды. Приведены модели, описывающие особенности когерентных колебаний намагниченности в нанокompозитных материалах, как дискретных магнитных средах, в зависимости от величины объемной фракции магнитных наночастиц. Рассмотрена зависимость вида линии ФМР от направления внешнего магнитного поля в единичной сферической ферромагнитной частице с кубической кристаллографической анизотропией. В рамках классического представления приведено описание явления мандельштам-бриллюэновского рассеяния света, лежащего в основе метода бриллюэновской спектроскопии (БЛС). Показана связь спектра рассеянного света со спектральными характеристиками когерентных и некогерентных колебаний намагниченности в магнитоупорядоченной среде. Проведены особенности колебаний намагниченности и рассеяния света на магнитных возбуждениях в магнитных нанокompозитных структурах. Представлены теоретические основы исследования статических магнитных свойств методом магнитной виброметрии, как составной части решения динамической задачи о магнитных колебаниях.

Рассмотрены две основные группы методов получения магнитных композитных покрытий и тонких пленок – вакуумные методы и невакуумные методы, основанные на процессах самосборки, – и проведен анализ их основных преимуществ и недостатков. Сформулированы основные физико-химические принципы получения нанокompозитных многослойных структур на основе молекул полиэлектролитов и наночастиц магнетита методом последовательной адсорбции из раствора и показана возможность управления свойствами получаемых нанокompозитов в процессе их формирования. Проведен анализ преимуществ и недостатков использования метода последовательной адсорбции при формировании композитных покрытий и тонких пленок, входящих в состав микро- и наноразмерных элементов приборов и устройств. Рассмотрены возможные варианты модификации метода последовательной адсорбции из раствора для преодоления технологических трудностей при его практическом использовании.

Вторая глава посвящена описанию процесса получения нанокompозитных покрытий методом последовательной адсорбции гидрофобных наночастиц магнетита и гидрофильных молекул полиэтиленimina. Проведено исследование процессов адсорбции наночастиц магнетита из неполярного растворителя и свойств получаемых нанокompозитных покрытий в зависимости от числа циклов адсорбции магнитных наночастиц.

Для формирования магнитных нанокompозитных покрытий использовались гидрофобные наночастицы магнетита Fe_3O_4 (Sigma-Aldrich, Германия, концентрация 5,6 мг/мл), стабилизированные олеиновой кислотой и диспергированные в гептане. Размер частиц был определен методом динамического светорассеяния (рисунок 1). Установлено, что исходный коллоид представляет собой полидисперсную суспензию, характеризующуюся бимодальным распределением размера наночастиц: одна фракция имеет средний размер частиц 30 нм, а вторая – порядка 100 нм. Полидисперсный характер распределения наночастиц по размерам также был подтвержден методом просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 2).

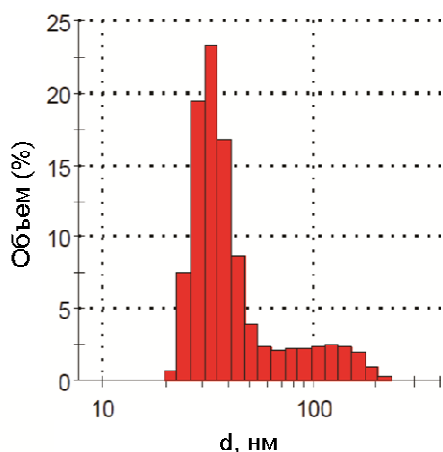


Рисунок 1. Гистограмма распределения наночастиц магнетита по размерам на основе результатов измерений коллоида методом динамического светорассеяния.

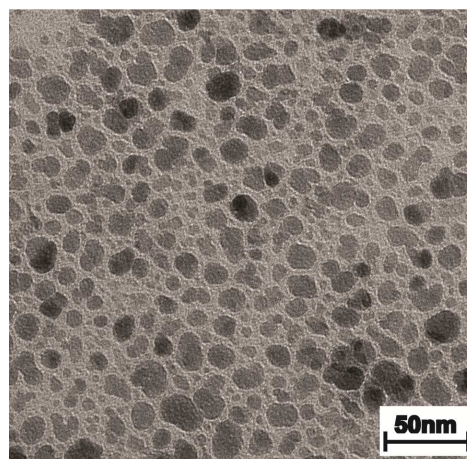


Рисунок 2. Изображение наночастиц магнетита, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии.

В качестве полимерной матрицы использовался катионный полиэлектролит полиэтиленимин (PEI, $[\text{C}_2\text{H}_5\text{N}]_n$) с молекулярной массой порядка 600.000 – 1.000.000 (Fluka, Германия).

Ультразвуковая обработка поверхности металлических подложек проводилась с помощью источника UIP1000 hd (Hielscher Ultrasonics GmbH, Германия) при частоте ультразвука 20 кГц и плотности мощности 57 Вт/см² в течение 10 мин. Подложки помещались в деионизованную воду, температура которой поддерживалась на уровне 50°C. Модификация поверхности под действием ультразвука была подтверждена методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рисунок 3). Показано, что ультразвуковая обработка приводит к образо-

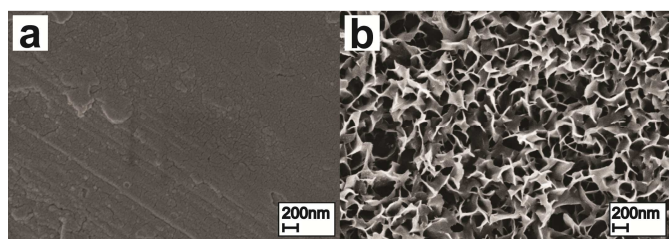


Рисунок 3. СЭМ изображения поверхности Al пластин до (а) и после ультразвуковой обработки (б) [Л1].

рованы методом последовательной адсорбции из раствора. Адсорбция PEI осуществлялась в течение 30 с из водного раствора с концентрацией 2 мг/мл. Далее подложки промывались в деионизованной воде и сушились под струей азота. После этого проводилось осаждение наночастиц магнетита из изначального неразбавленного коллоида в течение 15 мин. Затем подложки снова промывались в деионизованной воде и сушились под струей азота. Далее, чередование осаждения PEI и наночастиц магнетита повторялось до достижения требуемого числа циклов адсорбции. Структура полученных образцов приведена в таблице 1.

Таблица 1. Состав и структура полученных образцов нанокompозитных покрытий.

Число слоев Fe_3O_4	Тип подложки	Структура покрытия
1	Пластины алюминиевого сплава AA2024-T3 размером 1×1 см, обработанные ультразвуком	PEI/ Fe_3O_4
5		(PEI/ Fe_3O_4) ₅
10		(PEI/ Fe_3O_4) ₁₀
15		(PEI/ Fe_3O_4) ₁₅
5	Кремниевые пластины (Silchem, Германия, [111], <i>p</i> -тип, легирован бором, удельное сопротивление 20 мОм/см) размером 5×5 мм, шероховатость R_a порядка 2 нм.	(PEI/ Fe_3O_4) ₅
10		(PEI/ Fe_3O_4) ₁₀
15		(PEI/ Fe_3O_4) ₁₅
20		(PEI/ Fe_3O_4) ₂₀
25		(PEI/ Fe_3O_4) ₂₅

Адсорбция гидрофобных наночастиц происходит по следующему механизму. На первом этапе на поверхности подложки закрепляются молекулы PEI, удерживающие в своем слое молекулы воды. Значение *pH* такого слоя составляет 10. При погружении подложки в суспензию наночастиц свободные молекулы олеиновой кислоты при контакте со слоем PEI диссоциируют (*pKa* [–COOH] = 4,8), и карбоксильная группа олеиновой кислоты –COO[–] электростатически взаимодействует с положительно заряженным слоем PEI. При этом происходит гидрофобизация поверхности молекулами олеиновой кислоты, что снижает энергетический порог для адсорбции гидрофобных наночастиц на поверхности подложки. Далее, при погружении подложки в водный раствор PEI с *pH* = 10, поверхностный слой наночастиц магнетита приобретает отрицательный заряд (изоэлектрическая точка Fe_3O_4 находится при *pH* = 6,5). Молекулы олеиновой кислоты на поверхности частиц также заряжены отрицательно, что приводит к их электроста-

ванию на поверхности алюминия мезопористого слоя, с характерным размером пор порядка 200 нм, что дает большую эффективную поверхность для последующей адсорбции наночастиц магнетита и увеличивает сорбционную емкость подложек.

Нанокompозитные покрытия на поверхности подложек были сформированы методом последовательной адсорбции из раствора.

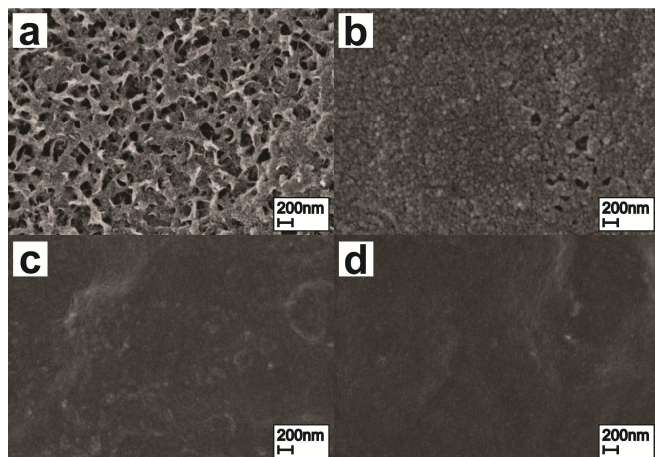


Рисунок 5. СЭМ-изображения пористого слоя на поверхности алюминиевой пластины после адсорбции 1 (а), 5 (b), 10 (c) и 15 (d) слоев наночастиц магнетита [Л1].

тическому отталкиванию от поверхности наночастиц и адсорбции положительно заряженных молекул PEI на поверхность отрицательно заряженных частиц.

Адсорбция наночастиц на обработанных ультразвуком подложках также исследовалась с помощью СЭМ (рисунок 4). Согласно полученным СЭМ-изображениям, с увеличением числа циклов адсорбции наблюдается постепенное заполнение пористого слоя магнитными наночастицами.

На каждом этапе проведения модификации поверхности, ее свойства были охарактеризованы измерением контактного угла (рисунок 5). Установлено, что после ультразвуковой обработки поверхность становится гидрофильной вследствие образования пористого слоя, а после адсорбции гидрофобных наночастиц поверхность становится гидрофобной. Нанесение последующего слоя гидрофильного PEI не полностью компенсирует значение контактного угла, что говорит об островковом покрытии поверхности образцов слоем полиэлектrolита.

Адсорбция наночастиц магнетита также была подтверждена методом рентгенофазового анализа. На дифрактограммах (рисунок 6) четко видны пики, соответствующие магнетиту в кубической фазе, причем их интенсивность увеличивается с увеличением числа циклов адсорбции магнитных наночастиц.

Размер наночастиц магнетита в нанокompозитном покрытии был оценен согласно формуле Дебая – Шеррера:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

где K – коэффициент формы частиц (0,9); λ – длина волны рентгеновского излучения; β – ширина пика на полувысоте; θ – угол дифракции. Оценка проводилась для наиболее интенсивного дифракционного пика магнетита $2\theta = 36^\circ$ композитных покрытий, сформированных с проведением 5, 10 и 15 циклов адсорбции наночастиц, а затем полученные данные были усреднены. Согласно проведенной оценке, средний размер наночастиц в покрытии составляет 20 ± 3 нм, что свидетельствует о преимущественном осаждении наночастиц меньшего размера из полидисперсного коллоидного раствора. Такой характер адсорбции объясняется тем, что наночастицы меньшего размера имеют большую площадь контакта с полиэлектrolитным слоем (большую энергию адгезии) и менее подвержены действию вязкой силы трения со стороны потока жидкости при промывке.

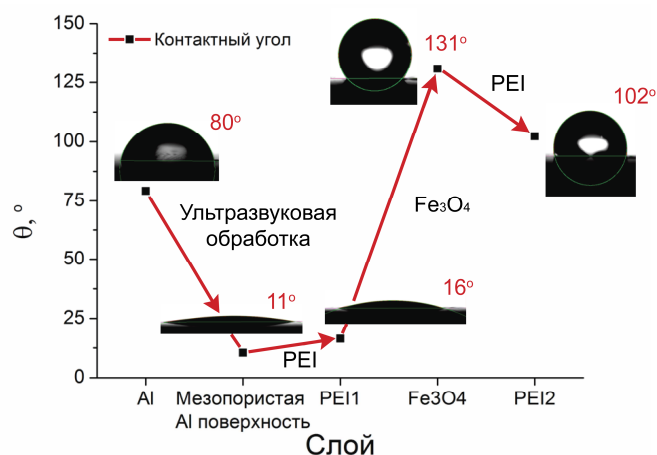


Рисунок 5. Изменение контактного угла в зависимости от этапа поверхностной модификации алюминиевой пластины [Л1].

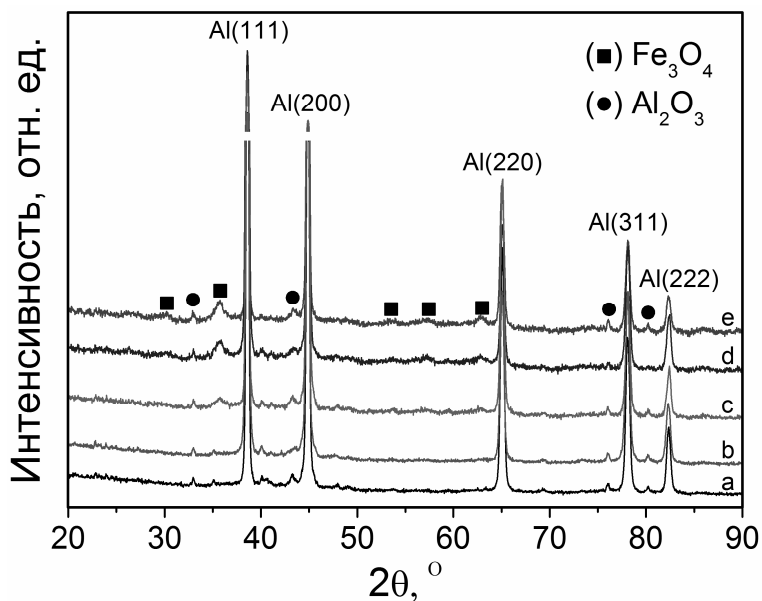


Рисунок 6. Рентгеновские дифрактограммы алюминиевой подложки, обработанной ультразвуком (а), и наноккомпозитных покрытий на поверхности обработанных ультразвуком алюминиевых подложек, содержащих 1 (b), 5 (c), 10 (d), 15 (e) слоев наночастиц магнетита [Л1].

формирования покрытий, приводящий к увеличению сорбционной емкости поверхности. Шероховатость поверхности покрытий рассчитывалась согласно соотношению:

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |z_i - \bar{z}|, \quad (2)$$

где z_i – высота профиля поверхности в данной точке; \bar{z} – средняя высота профиля поверхности; N – число точек профиля поверхности, по которым производится суммирование. Результаты расчетов представлены на рисунке 6.

Исследование процесса последовательной адсорбции гидрофобных наночастиц Fe_3O_4 и гидрофильного PEI проводилось методом пьезокварцевого микро-взвешивания. В ходе формирования наноккомпозитного покрытия на поверхности пьезокварцевого резонатора наблюдалось уменьшение частоты его собственных колебаний, что свидетельствует об успешном осаждении полиэлектролита и наночастиц. Установлено, что зависимость ухода частоты резонатора от числа циклов адсорбции имеет экспоненциальный характер (рисунок 8), что подтверждается линейным ходом данной зависимости в логарифмическом масштабе (рисунок 8 на вставке). По суммарному уходу частоты резонатора при адсорбции наночастиц Fe_3O_4 была проведена оценка массопереноса частиц из коллоидного раствора на подложку согласно уравнению Зауэрбрея

Зависимость толщины наноккомпозитных покрытий от числа циклов адсорбции магнитных наночастиц была исследована на примере покрытий, полученных на гладких кремниевых подложках, с помощью профилометра (рисунок 7). Установлено, что с увеличением числа циклов адсорбции наночастиц магнетита рост средней толщины композитных покрытий происходит по экспоненциальному закону, что подтверждается линейным ходом данной зависимости в логарифмическом масштабе (рисунок 7 на вставке). Экспоненциальный характер роста обусловлен увеличением шероховатости поверхности R_a в процессе формирования покрытий,

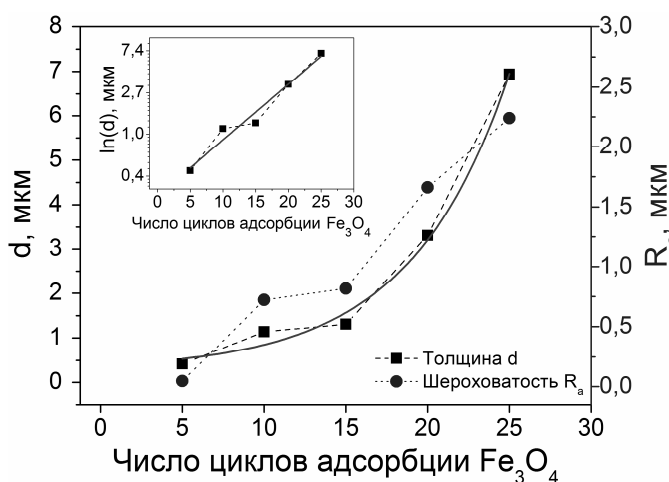


Рисунок 7. Изменение толщины d и шероховатости R_a нанокomпозитных покрытий в зависимости от числа слоев наночастиц Fe_3O_4 . На вставке приведена зависимость d в логарифмическом масштабе.

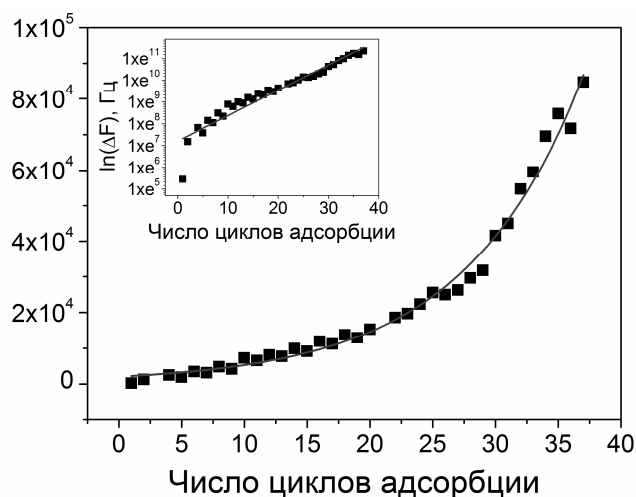


Рисунок 8. Зависимость ухода частоты пьезокварцевого резонатора ΔF от числа циклов адсорбции PEI и наночастиц Fe_3O_4 . На вставке приведена та же зависимость в логарифмическом масштабе.

$$m_{NP} = \frac{\Delta f \cdot A \cdot \sqrt{\mu \cdot \rho}}{2 \cdot f_0^2}, \quad (3)$$

где m_{NP} – масса адсорбированных наночастиц Fe_3O_4 , Δf – уход частоты резонатора, A – площадь поверхности электрода резонатора, μ и ρ – модуль упругости и плотность кварца, соответственно, f_0 – собственная частота колебаний резонатора без нанокomпозитного покрытия. Результаты оценки приведены в таблице 2.

Исходя из геометрических параметров пьезокварцевого резонатора и принимая во внимание результаты рентгенофазового анализа размеров наночастиц Fe_3O_4 в покрытии, можно рассчитать массу монослоя плотноупакованных наночастиц магнетита

$$m_0 = V_m \cdot \rho_m \cdot \frac{A}{S_m \cdot 0,9609}, \quad (4)$$

где V_m – объем наночастицы, ρ_m – плотность магнетита, A – площадь поверхности резонатора, S_m – площадь поперечного сечения наночастицы, 0,9609 – множитель, учитывающий плотность упаковки сферических наночастиц на поверхности.

Таблица 2. Зависимость массопереноса m_{NP} и коэффициента массопереноса k наночастиц Fe_3O_4 от числа их циклов адсорбции.

Число циклов адсорбции Fe_3O_4	Массоперенос Fe_3O_4 m_{NP} , (мг)	Коэффициент массопереноса Fe_3O_4 K
5	0,12	4,1
10	0,28	4,7
15	0,5	5,6
18	0,85	7,8

Для количественного описания характера массопереноса наночастиц Fe_3O_4 можно ввести коэффициент переноса наночастиц из коллоидного раствора на подложку, показывающий количество эквивалентных по массе моносло-

евых наночастиц на поверхности. Для количественного описания характера массопереноса наночастиц Fe_3O_4 можно ввести коэффициент переноса наночастиц из коллоидного раствора на подложку, показывающий количество эквивалентных по массе моносло-

ев наночастиц, приходящихся на один мультислой, адсорбированный за единственный цикл осаждения,

$$k = \frac{m_{NP}}{m_0 \cdot N_{NP}}, \quad (5)$$

где N_{NP} – число циклов адсорбции наночастиц магнетита. (Таблица 2). Согласно проведенным расчетам эквивалентная масса мультислоя наночастиц возрастает от массы 4 до массы 8 монослоев с увеличением числа циклов адсорбции наночастиц Fe_3O_4 с 5 до 18, что связано с ростом шероховатости поверхности, увеличивающим ее сорбционную емкость.

Третья глава посвящена исследованию интегральных магнитных свойств нанокompозитных покрытий, содержащих наночастицы магнетита, методами магнитной виброметрии и ферромагнитного резонанса (ФМР).

Эксперименты проводились с использованием образцов нанокompозитных покрытий, полученных на поверхности кремниевых подложек (см. таблицу 1). Исследования кривых статической намагниченности проводились с помощью автоматизированного вибромагнитометра ВМ-2К при комнатной температуре, магнитное поле было направлено касательно к плоскости образца. Установлено, что с увеличением числа циклов адсорбции наночастиц магнетита происходит увеличение суммарного магнитного момента покрытий (рисунок 9). Из результатов измерений в области слабых магнитных полей (до 200 Э) видно, что у наночастиц Fe_3O_4 в нанокompозитном покрытии отсутствует остаточная намагниченность ($M_r = 0$) при изменении полярности внешнего магнитного поля, а сами кривые характеризуются нулевым гистерезисом ($H_c = 0$) (рисунок 9 на вставке). Такой вид кривых намагниченности характерен для частиц, находящихся в однодоменном суперпарамагнитном состоянии, что подтверждается оценкой размера наночастиц в покрытии методом рентгеновской дифрактометрии (критический размер для наночастиц Fe_3O_4 составляет 29 нм [15]). Таким образом, показана возможность получения магнитомягких нанокompозитных покрытий, содержащих наночастицы магнетита, с возможностью управления их магнитными свойствами, варьируя число циклов адсорбции магнитных наночастиц.

Изучение когерентных магнитных возбуждений в нанокompозитных покрытиях под действием внешнего СВЧ поля методом ФМР проводилось с помощью

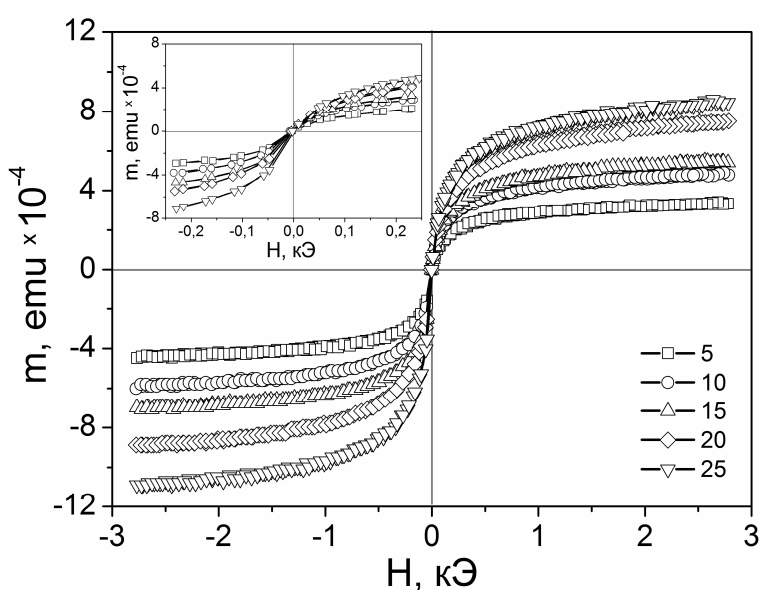


Рисунок 9. Кривые намагниченности нанокompозитных покрытий, сформированных с проведением различного числа циклов адсорбции наночастиц Fe_3O_4 , от внешнего статического магнитного поля. На вставке та же зависимость в области малых магнитных полей.

спектрометра ферромагнитного резонанса СЭПР-2. Образцы помещались в пучность магнитного поля цилиндрического СВЧ-резонатора, размещенного между полюсами электромагнита. Постоянное внешнее магнитное поле H_0 было направлено касательно к плоскости образцов. СВЧ сигнал от генератора, настроенного на частоту 9,2 ГГц, по волноводной линии через циркулятор попадал на резонатор. Так как резонатор с помещенным внутрь образцом не является согласованной нагрузкой, часть мощности отражается и снова через циркулятор попадает на вход детектора. На выходе фиксируется зависимость отраженной мощности $P_{отр}$ от величины внешнего магнитного поля H_0 .

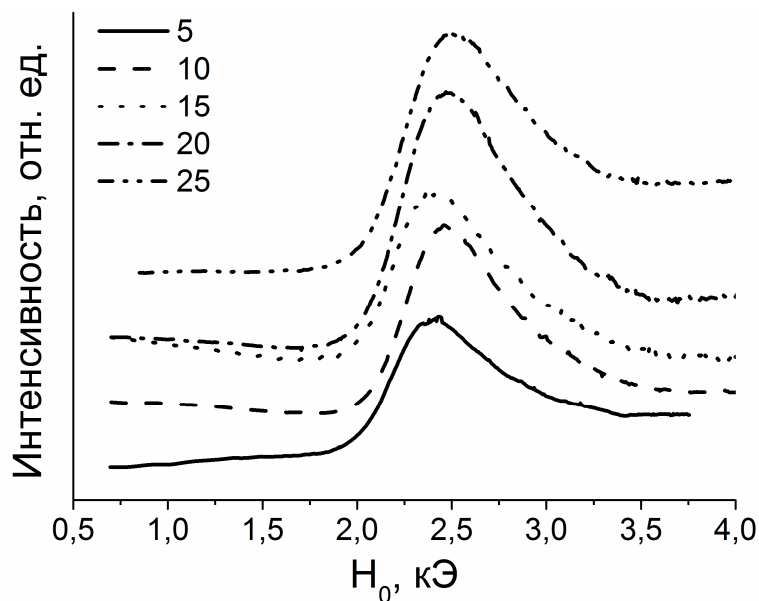


Рисунок 10. Линии ФМР нанокompозитных покрытий, сформированных с проведением различного числа циклов адсорбции наночастиц Fe_3O_4 .

ризна линии ФМР на полувысоте $\Delta H_{1/2}$. Из полученных значений $\Delta H_{1/2}$ и $H_{рез}$ был рассчитан параметр потерь α , характеризующий затухание магнитных возбуждений в среде, согласно соотношению:

$$\alpha = \frac{\Delta H_{1/2}}{2 \cdot H_{рез}} \quad [4]. \quad (6)$$

Результаты оценок основных параметров исследуемых нанокompозитных покрытий приведены в таблице 3.

По полученным значениям $H_{рез}$ была определена объемная фракция наночастиц Fe_3O_4 φ_{NP} в нанокompозитных покрытиях. В общем случае, компоненты тензора размагничивающих факторов для композитных покрытий определяются как

$$N = N_{NP} (1 - \varphi_{NP}) + N_G \varphi_{NP} \quad [16], \quad (7)$$

где N_{NP} – размагничивающий фактор наночастицы, N_G – общий размагничивающий фактор покрытия, определяемый его макроскопической геометрической формой. С учетом экспериментальных параметров и геометрии исследуемых образцов, соответствующие компоненты будут иметь вид

На рисунке 10 приведены линии ФМР образцов исследуемых нанокompозитных покрытий, представляющие собой типичные для магнитных кристаллов с константой кубической кристаллографической анизотропии $K_1 < 0$ несимметричные (с более крутым склоном в области малых магнитных полей) относительно величины резонансного поля $H_{рез}$ лоренцевые кривые (для магнетита $K_1 = -1,3 \cdot 10^5$ эрг/см³). По полученным линиям ФМР были определены величины внешнего резонансного поля $H_{рез}$, соответствующего максимуму поглощаемой мощности, и ширина

$$N_x = \frac{4}{3}\pi(1 - \varphi_{NP}) + 4\pi\varphi_{NP}, N_y = \frac{4}{3}\pi(1 - \varphi_{NP}), N_z = \frac{4}{3}\pi(1 - \varphi_{NP}), \quad (8)$$

а величина φ_{NP} определяется из формулы Киттеля как

$$\varphi_{NP} = \frac{(\omega_0/\gamma)^2 - (H_0 + (\delta H)_a)^2}{(H_0 + (\delta H)_a)4\pi M_s}, \quad (9)$$

где γ – гиромагнитное отношение, M_s – намагниченность насыщения магнетита, а величина $(\delta H)_a$ – сдвиг резонансного магнитного поля, обусловленный влиянием поля кристаллографической анизотропии [4]. Результаты проведенных расчетов также представлены в таблице 3.

Таблица 3. Основные параметры исследуемых нанокompозитных покрытий, определенные методом ФМР.

Число циклов адсорбции Fe_3O_4	$H_{рез}$, кЭ	$\Delta H_{1/2}$, кЭ	α	φ_{NP}
5	2,39	0,81	0,17	0,28
10	2,39	0,61	0,13	0,28
15	2,43	0,57	0,12	0,26
20	2,47	0,73	0,15	0,25
25	2,49	0,89	0,18	0,24

Четвертая глава содержит результаты теоретических и экспериментальных исследований спектров некогерентных (тепловых) магнитных возбуждений в нанокompозитных покрытиях, содержащих наночастицы магнетита.

В первом разделе главы представлена краткая характеристика метода исследования и основные параметры комплекса бриллюэновской спектроскопии (БЛС) магнитных материалов. Комплекс БЛС позволяет проводить исследования когерентных и некогерентных магнитных возбуждений в частотном диапазоне 1 до 100 ГГц с пространственным разрешением от сотен нанометров до десятков микрон [5, 6].

Во втором разделе представлена теоретическая модель, описывающая спектр некогерентных колебаний как отдельных наночастиц, так и композитных покрытий на их основе. Модель строится в рамках классического приближения на основе предположения о том, что наночастицы в композитном покрытии находятся в однодоменном суперпарамагнитном состоянии и намагничены до насыщения. С помощью предложенной модели была установлена связь между спектральной плотностью мощности некогерентных магнитных возбуждений с эффективными материальными параметрами магнитного нанокompозитного покрытия в виде:

$$\langle m^2(\omega) \rangle \sim \chi_{12}^e(\omega)\chi_{12}^{e*}(\omega) + \frac{1}{2}[\chi_{11}^e(\omega)\chi_{11}^{e*}(\omega) + \chi_{22}^e(\omega)\chi_{22}^{e*}(\omega)], \quad (10)$$

где $\chi_{11}^e(\omega)$ и $\chi_{22}^e(\omega)$ – диагональные, а $\chi_{12}^e(\omega)$ – недиагональные компоненты внешнего тензора магнитной восприимчивости $\tilde{\chi}^e(\omega)$. Символом * обозначены соответствующие комплексно сопряженные компоненты. Параметры нанокompо-

зитных покрытий учитываются через величины M_s , φ_{NP} и α , входящие в компоненты $\tilde{\chi}^e(\omega)$.

Также модель позволяет получить выражение, определяющее положение частотных максимумов некогерентных магнитных возбуждений:

$$\omega_0 = \gamma \left(H_0 + (\delta H)_a + \frac{4}{3} \pi M_s \varphi_{NP} \right), \quad (11)$$

Таким образом, предложенная теоретическая модель позволяет рассчитать вид спектра некогерентных магнитных возбуждений и определить характерные материальные параметры нанокompозитных покрытий.

В третьем разделе главы представлены результаты экспериментальных исследований некогерентных магнитных возбуждений в композитных покрытиях в зависимости от числа циклов адсорбции наночастиц Fe_3O_4 и проведено сравнение результатов, полученных в рамках теоретической модели, с экспериментальными данными. Образцы нанокompозитных покрытий, сформированные на подложках различного состава (см. таблицу 1), помещались в однородное внешнее магнитное поле, величина которого достаточна для того, чтобы намагнитить образцы до насыщения ($H_0 = 2,5$ и $3,2$ кЭ).

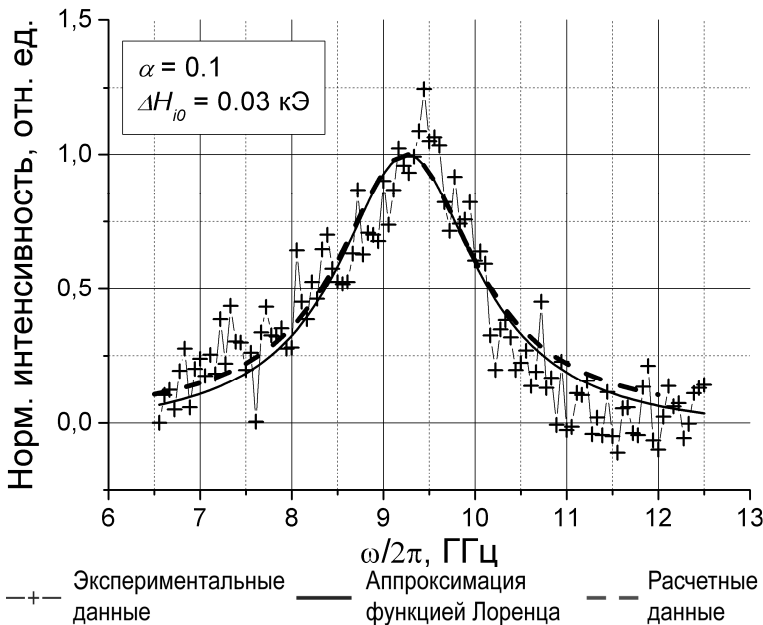


Рисунок 11. Рассчитанный и экспериментальный спектры некогерентных (тепловых) возбуждений намагниченности в нанокompозитном покрытии, сформированном с проведением 20 циклов адсорбции наночастиц Fe_3O_4 .

ден спектр, рассчитанный согласно (10). Величина внешнего магнитного поля, используемая в расчетах, определялась условиями проведения эксперимента и составляла $H_0 = 2,5$ кЭ. Намагниченность насыщения магнетита была определена по литературным данным ($M_s = 480$ Э). Величина $(\delta H)_a = 320$ Э была определена экспериментально методом ФМР. Измеренный экспериментально частотный максимум спектра некогерентных магнитных возбуждений для данного нанокompозитного покрытия составляет $\omega_0 / 2\pi = 9,26$ ГГц. Исходя из этого значения, согласно выражению (11) была определена величина объемной фракции наночастиц

до насыщения ($H_0 = 2,5$ и $3,2$ кЭ). В качестве источника излучения использовался лазер, работающий в непрерывном одномодовом режиме с $\lambda = 532$ нм. Диаметр фокусного пятна лазерного излучения составлял 30 мкм (макро-БЛС) и 250 нм (микро-БЛС). Накопление сигнала рассеянных фотонов проводилось в течение 24 часов.

На Рисунке 11 приведен полученный методом БЛС спектр некогерентных магнитных возбуждений нанокompозитного покрытия, сформированного с проведением 20 циклов адсорбции наночастиц магнетита, аппроксимированный функцией Лоренца. На Рисунке 11 также приве-

$\varphi_{NP} = 0,24$. Ширина и положение частотного максимума рассчитанного спектра некогерентных возбуждений были определены путем оптимизации модели (10) по параметрам α и H_{i0} методом наименьших квадратов. Определенное таким образом значение $\alpha = 0,1$. Из Рисунка 11 видно, что расчетный и аппроксимированный экспериментальный спектры практически полностью совпадают с точностью до поправки к величине внутреннего магнитного поля $\Delta H_{i0} = 0,03$ кЭ.

В таблице 4 приведены основные параметры, характеризующие магнитные нанокompозитные покрытия, определенные методами БЛС и ФМР. Обобщение теоретических и экспериментальных результатов позволяет утверждать, что характеристики покрытий (объемная фракция, параметры потерь), содержащих наночастицы магнетита, полученные различными методами, находятся в количественном и качественном соответствии.

Таблица 4. Зависимость основных параметров, характеризующих магнитные нанокompозитные покрытия, от числа циклов адсорбции наночастиц Fe_3O_4 , полученная методами ФМР, макро-БЛС и микро-БЛС.

Число циклов адсорбции Fe_3O_4	ФМР			Макро-БЛС, ($H_0 = 2,5$ кЭ)			
	$H_{рез}$, кЭ ($f_0 = 9,8$ ГГц)	α	φ_{NP}	$\omega_0 / 2\pi$, ГГц	ΔH_{i0} , кЭ	α	φ_{NP}
5	2,39	0,17	0,3	–	–	–	
10	2,39	0,13	0,3	9,14	0,06	0,14	0,22
15	2,43	0,12	0,28	8,42	0,07	0,14	0,09
20	2,47	0,15	0,27	9,26	0,03	0,1	0,24
25	2,49	0,18	0,25	8,92	0,07	0,15	0,18
				Микро-БЛС, ($H_0 = 3,2$ кЭ)			
5				10,57	0,04	0,11	0,12
10				10,65	0,05	0,11	0,14
15				11,28	0,07	0,13	0,25

В заключении сформулированы основные результаты и выводы, полученные в ходе выполнения диссертационной работы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методом ферромагнитного резонанса проведено исследование динамики когерентных магнитных возбуждений в магнитных нанокompозитных покрытиях, сформированных с проведением различного числа циклов адсорбции наночастиц Fe_3O_4 . Измерены основные параметры магнитных нанокompозитных покрытий (величины резонансных магнитных полей, ширина линий ФМР и параметр потерь) в зависимости от числа циклов адсорбции наночастиц магнетита.
2. Показано, что линия ФМР имеет несимметричную относительно $H_{рез}$ форму с более крутым склоном в области малых магнитных полей, обусловленную полями кристаллографической анизотропии наночастиц магнетита ($K_1 < 0$).

Определена величина смещения резонансного магнитного поля, обусловленного влиянием магнитной кристаллографической анизотропии, $(\delta H)_a \approx 0,32$ кЭ.

3. Установлено немонотонное изменение ширины линии ФМР исследуемых нанокompозитных покрытий с увеличением числа циклов адсорбции наночастиц Fe_3O_4 с 5 до 25 вследствие увеличения шероховатости R_a нанокompозитных покрытий.
4. Проведена оценка параметра потерь α нанокompозитных покрытий при возбуждении когерентных колебаний намагниченности в зависимости от числа циклов адсорбции наночастиц магнетита. Показано, что величина параметра потерь практически не зависит от числа циклов адсорбции наночастиц и составляет величину порядка 0,1.
5. Получено выражение для расчета резонансной частоты ФМР нанокompозитного покрытия с учетом величины объемной фракции наночастиц и влияния полей кристаллографической кубической анизотропии. С помощью этого выражения была проведена оценка объемной фракции наночастиц Fe_3O_4 в исследуемых нанокompозитных покрытиях. Экспериментально показано, что с увеличением числа циклов адсорбции наночастиц с 5 до 25 величина объемной фракции частиц в нанокompозитном покрытии слабо зависит от числа их циклов осаждения и лежит в диапазоне $\varphi_{NP} \approx 0,25 - 0,3$.
6. Получена модель расчета спектров некогерентных (тепловых) магнитных возбуждений в нанокompозитных покрытиях, содержащих магнитные наночастицы. Модель позволяет проводить расчет основных параметров спектров (положение частотных максимумов и ширину спектров) по известным материальным параметрам магнитных наночастиц и композитных покрытий (объемная фракция наночастиц). Сравнение результатов теоретических расчетов с экспериментальными данными показало хорошее соответствие рассчитанных величин характерных частот с экспериментальными данными (с расхождением порядка 10 %).
7. Проведено сравнение теоретических и экспериментальных результатов исследований спектров некогерентных магнитных возбуждений с экспериментальными результатами, полученными методом ферромагнитного резонанса. Показано, что результаты измерения магнитных параметров нанокompозитных покрытий (резонансных магнитных полей $H_{рез}$ и частот, параметра потерь α , ширины линии ферромагнитного резонанса $\Delta H_{1/2}$) различными методами совпадают с расхождением не более 10%.
8. Показано, что метод бриллюэновской спектроскопии может быть использован для измерения основных характеристик и контроля локальных параметров магнитных нанокompозитных покрытий, структур (с геометрическими размерами от сотен нанометров до сотен микрон) и функциональных элементов на их основе.
9. Исследование статических магнитных свойств нанокompозитных покрытий, сформированных с проведением различного числа циклов адсорбции наночастиц Fe_3O_4 (со средним размером 20 нм), показали, что в покрытиях отсутствует остаточная намагниченность ($M_r = 0$) при изменении полярности внешнего

магнитного поля, а сами кривые характеризуются нулевым гистерезисом ($H_c = 0$), что говорит о том, что частицы в покрытиях находятся в однодоменном суперпарамагнитном состоянии.

10. Чередование осаждения гидрофобных наночастиц магнетита из неполярного растворителя (гептана) и гидрофильных молекул полиэтиленimina из полярного растворителя (деионизованной воды) с промывкой в деионизованной воде позволяет получать нанокомпозитные покрытия субмикронной и микронной толщины за минимальное число циклов адсорбции. Так, проведение 5 циклов адсорбции наночастиц магнетита обеспечивает толщину нанокомпозитного покрытия 0,4 мкм, а 25 циклов адсорбции – 7 мкм. При этом наблюдается нелинейный (экспоненциальный) рост толщины формируемых нанокомпозитных покрытий.
11. С увеличением числа циклов адсорбции наночастиц магнетита с 5 до 25 толщина получаемых нанокомпозитных покрытий происходит увеличение шероховатости R_a поверхности покрытий с 0,05 мкм до 2,2 мкм, обусловленное неоднородным ростом покрытий за счет трехмерного разрастания отдельных центров адсорбции наночастиц.
12. Исследования процессов адсорбции наночастиц методом пьезокварцевого микровзвешивания показывают экспоненциальное увеличение массы нанокомпозитного покрытия с увеличением числа циклов адсорбции наночастиц Fe_3O_4 . За единичный цикл осаждения происходит адсорбция мультислой наночастиц магнетита, эквивалентного по массе нескольким монослоям плотно упакованных сферических наночастиц магнетита. При этом, эквивалентная масса мультислой наночастиц возрастает от массы 4 до массы 8 монослоев с увеличением числа циклов адсорбции наночастиц Fe_3O_4 с 5 до 18, что связано с ростом шероховатости поверхности, увеличивающим ее сорбционную емкость.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Valenzuela, R., Alvarez G., Mata-Zamora M.E. // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2008. – Vol. 8. – № 6. – P. 2827-2835.
2. Demokritov, S.O., Hillebrands B. // J. Magn. Magn. Mater. – 1999. – Vol. 200. – № 1–3. – P. 706-719.
3. Ramprasad, R., Zurcher P., Petras M., *et al.* // J. Appl. Phys. – 2004. – Vol. 96. – № 1. – P. 519-529.
4. Гуревич, А.Г. Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках / Гуревич, А.Г. – М.: Наука, 1973. – 592 P.
5. Demokritov, S.O., Hillebrands B., Slavin A.N. // Physics Reports. – 2001. – Vol. 348. – № 6. – P. 441-489.
6. Demokritov, S.O., Demidov V.E. // IEEE Trans. Magn. – 2008. – Vol. 44. – № 1. – P. 6-12.
7. Mendik, M., Frait Z., Wachter P. // Solid State Commun. – 1992. – Vol. 84. – № 10. – P. 951-955.
8. Stashkevich, A.A., Roussigné Y., Djemia P., *et al.* // J. Magn. Magn. Mater. – 2012. – Vol. 324. – № 21. – P. 3406-3409.
9. Пер, R.K. // J. Colloid Interface Sci. – 1966. – Vol. 21. – № 6. – P. 569–594.
10. Decher, G. // Science. – 1997. – Vol. 277. – № 5330. – P. 1232-1237.
11. Grigoriev, D., Gorin D., Sukhorukov G.B., *et al.* // Langmuir. – 2007. – Vol. 23. – № 24. – P. 12388-12396.

12. Shchukin, D.G., Skorb E., Belova V., *et al.* // *Adv. Mater.* – 2011. – Vol. 23. – № 17. – P. 1922-1934.
13. Skorb, E.V., Fix D., Shchukin D.G., *et al.* // *Nanoscale.* – 2011. – Vol. 3. – № 3. – P. 985-993.
14. Kamineni, V.K., Lvov Y.M., Dobbins T.A. // *Langmuir.* – 2007. – Vol. 23. – № 14. – P. 7423-7427.
15. Dunlop, D.J. // *Journal of Geophysical Research.* – 1973. – Vol. 78. – № 11. – P. 1780-1793.
16. Skomski, R., Hadjipanayis G.C., Sellmyer D.J. // *IEEE Trans. Magn.* – 2007. – Vol. 43. – № 6. – P. 2956-2958.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в издания, включенных в перечень рекомендованных ВАК при Минобрнауки РФ:

- Л1. **D.V. Voronin**, D. Borisova, V. Belova, D.A. Gorin, D.G. Shchukin. Effect of Surface Functionalization of Metal Wire on Electrophysical Properties of Inductive Elements // *Langmuir.* – 2012. – Vol. 28, – P. 12275-12281.
- Л2. **Д.В. Воронин**, А.В. Садовников, Д.Г. Щукин, Д.А. Горин, Е.Н. Бегинин, Ю.П. Шараевский, С.А. Никитов. Исследование спектров тепловых магнонов в композитных материалах, содержащих наночастицы магнетита, методом бриллюэновского рассеяния света // *Письма в ЖТФ.* – 2013. – Т. 39. – № 16. – С. 6-13.
- Л3. **Д.В. Воронин**, А.В. Садовников, Е.Н. Бегинин, Д.Г. Щукин, Д.А. Горин. Магнитные композиты с наночастицами магнетита: получение, управление физическими свойствами, применение // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Физика* – 2013. – Т. 13 – № 2 – С. 50-54.

Тезисы докладов:

- Л4. **D. V. Voronin**, D. Borisova, V. Belova, D. A. Gorin, D. G. Shchukin. Preparation and functionalization of metal nanofoams on the substrates with different configuration // *Материалы Международной школы для студентов и молодых ученых по оптике, лазерной физике и биофизике «Saratov Fall Meeting 2011»*, Саратов. – 2011. <http://sfm.eventry.org/report/300>.
- Л5. **D.V. Voronin**, D.A. Gorin, V. Belova, D. Borisova, Dmitry G. Shchukin. Fabrication of nanocomposite coating with embedded hydrophobic magnetite nanoparticles on the surface of aluminum wires // *Материалы Международной школы для студентов и молодых ученых по оптике, лазерной физике и биофизике «Saratov Fall Meeting 2012»*, Саратов. – 2012. <http://sfm.eventry.org/report/483>.
- Л6. **Д. Воронин**, Д. Борисова, В. Белова, Д.А. Горин и Д.Г. Щукин. Влияние магнитного покрытия на электромагнитные свойства индукторов // *Материалы VII научной конференции для молодых ученых «Нанoeлектроника, нанoфотоника и нелинейная физика»*, Саратов, 2012. – С. 44-45.
- Л7. **D. Voronin**, D. Borisova, V. Belova, D.A. Gorin, D.G. Shchukin. Effect of Surface Functionalization of Metal Wire on Electrophysical Properties of Inductive Elements // *Proceedings of Summer School of Max Planck Institute of Colloids and Interfaces, Porto Cesareo, Lecce, Italy, 2012.* – P. 3.
- Л8. **D. Voronin**, D. Borisova, V. Belova, A. Sadovnikov, E. Beginin, D.G. Shchukin, and D.A. Gorin. Magnetic composites with embedded hydrophobic magnetite nanoparticles: electrophysical properties and applications // *Proceedings of IV International Workshop on "Nanoparticles, nanostructured coatings and microcontainers: technology, properties, applications"*, Potsdam/Golm, Germany, 2013. – P. 11.
- Л9. **Д.В. Воронин**, А.В. Садовников, Д.Г. Щукин, Д.А. Горин, Е.Н. Бегинин, Ю.П. Шараевский, С.А. Никитов. Исследование нанокompозитных материалов, содержащих наночастицы магнетита, методом бриллюэновской спектроскопии // *Материалы VIII научной конференции для молодых ученых «Нанoeлектроника, нанoфотоника и нелинейная физика»*, Саратов, 2013. – С. 68-69.

Л.10 **Voronin D.V.**, Grigoriev D., Gorin D.A., Shchukin D.G. LbL assembly of hydrophilic polyelectrolyte molecules and hydrophobic magnetite nanoparticles // Proceedings of V International Workshop on "Nanoparticles, nanostructured coatings and microcontainers: technology, properties, applications", Gent, Belgium, 2014. – P. 19 – 20.

Л.11 **Denis Voronin**, Evgeny Beginin, and Sergey Nikitov. Incoherent Magnetic Excitations In Nanocomposite Coatings With Embedded Magnetite Nanoparticles // Proceedings of IEEE ICMM International Conference on Microwave Magnetics 2014, Sendai, Japan, 2014.

<https://www.conftool.net/icmm2014/sessions.php>

Л.12 **Denis Voronin**, Alexander Sadovnikov, Dmitry Gorin, Evgeny Beginin, and Sergey Nikitov. A Comparative Study of Fe_3O_4 Nanocomposite Coatings by Means of FMR and BLS // Proceedings of International workshop on Brillouin and microwave spectroscopy of magnetic micro- and nanostructures – BrillMicS 2014, Saratov, Russia, 2014. – P. 39.