Письма в ЖЭТФ, том 123, вып. 8, с. 556 – 564

Концентрированные феррожидкости на основе наночастиц гексаферрита стронция в магнитном поле: исследование методом малоуглового рассеяния синхротронного излучения

Н. А. Григорьева[+], *А. А. Елисеев*[*], *П. Е. Казин*[*], *А. А. Семина*[*], *А. П. Чумаков*[×], *А. А. Елисеев*[○], *С. В. Григорьев*[∇1)]

[+]*Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения РАН, 620108 Екатеринбург, Россия*

[*]*Химический факультет, МГУ имени М. В. Ломоносова, 119234 Москва, Россия*

[×]*ESRF – The European Synchrotron, F38043 Grenoble, France*

[○]*Факультет наук о материалах, МГУ имени М. В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия*

[∇]*Петербургский институт ядерной физики, НИЦ "Курчатовский институт", 188300 Гатчина, Россия*

Поступила в редакцию 3 марта 2026 г.
После переработки 18 марта 2026 г.
Принята к публикации 19 марта 2026 г.

Методом малоуглового рассеяния синхротронного излучения исследовано структурное упорядочение концентрированного водного раствора пластинчатых ферримагнитных наночастиц (50×5 нм) гексаферрита стронция $SrFe_{12}O_{19}$ в магнитном поле. Характерной особенностью этих магнитных жидкостей является формирование хаотично ориентированных периодических структур даже в отсутствие магнитного поля. Двумерные карты интенсивности малоуглового рассеяния синхротронного излучения показывают изотропное рассеяние при нулевом поле и рост серии дифракционных отражений вдоль оси приложенного магнитного поля при $Q = n \cdot q_b$, где $q_b \approx 0.226$ нм $^{-1}$ (период ~ 27.8 нм), который обусловлен образованием и ориентацией цепочек нанопластин вдоль поля. На основании анализа уширений дифракционных рефлексов показано, что даже в предельно высоких магнитных полях когерентность цепочек составляет 8–10 периодов, что, однако, не ограничивает длину цепочки, а связано с разориентацией и дисперсией размеров частиц. Степень ориентации сегментов определена по азимутальной ширине и интенсивности брэгговских пиков. Цепочки нанопластин поворачиваются к оси поля с его ростом при $H < 70$ Эрстед (переход изотропная жидкость – 1D нематик), затем они образуют промежуточное состояние при $70 < H < 300$ Э, и далее формируют смектическую (3D) фазу при $H > 300$ Э. Промежуточное состояние характеризуется логарифмической зависимостью интенсивности и ширины брэгговского пика от магнитного поля, что, предположительно, указывает на состояние самоорганизованной критичности магнитного коллоида.

DOI: 10.7868/S3034576626040196

1. Введение. Дисперсные системы (коллоидные растворы), структура которых динамически изменяется под действием слабых магнитных полей, представляют интерес для многих промышленных приложений [1]. Приоритетной задачей является формирование ферромагнитных жидкостей с максимально высокой магнитной восприимчивостью, демонстрирующих спонтанное, равновесное магнитное упорядочение даже в отсутствие внешнего поля. Такая задача может быть решена путем создания феррожидкостей на основе анизотропных однодоменных магнитных частиц с фиксированным направлением вектора намагниченности внутри частицы. Идеальным кандидатом являются пластинчатые наночастицы гексаферрита стронция, бария (и др.), имеющие средний диаметр и толщину 50×5 нм [2–5]. Вследствие высокой магнитокристаллической анизотропии гексаферрита, такие частицы имеют фиксированное направление вектора намагниченности $\mathbf{M}$, перпендикулярное плоскости частицы, и обладают высокой коэрцитивной силой, порядка 5000 Э. Носителями магнитного момента в структуре гексаферрита являются катионы Fe, которые могут находиться в пяти структурно неэквивалентных позициях – в одной тетраэдрической, трех октаэдрических и одной тригональной бипирамидальной позиции [6, 7]. Та-

1)e-mail: grigoryev_sv@pnpi.nrcki.ru

кое расположение атомов Fe в решетке гексаферрита стронция приводит к образованию ферримагнитного порядка с температурой упорядочения 737 K [8] .

При диспергировании наночастиц $SrFe_{12}O_{19}$ в воде они распределяются в пространстве коллоида со случайной ориентацией вектора $\mathbf{M}$, но легко поворачиваются и выстраиваются в нити-цепочки в магнитном поле благодаря анизотропным стерическим, электростатическим и диполь-дипольным взаимодействиям. Конденсацию индивидуальных наночастиц в цепочечные (колончатые) агрегаты в таких системах часто рассматривают как фазовый переход газ-жидкость, а ориентацию частиц под воздействием магнитного поля – как фазовые переходы жидкокристаллических фаз. Аналогичные фазовые переходы могут происходить в любой анизотропной жидкости и в отсутствие внешних полей, но при достаточной (пороговой) концентрации наночастиц. Наличие диполь-дипольного взаимодействия в магнитных жидкостях смещает такие переходы в область меньшей критической концентрации.

Пластинчатая форма наночастиц $SrFe_{12}O_{19}$ и магнитные дипольные взаимодействия между пластинами способствуют параллельной, а не антипараллельной ориентации магнитных моментов соседних частиц, что приводит к формированию периодических структур по типу колончатого дискотика [2–5]. В результате, феррожидкости на основе гексаферрита стронция обладают на порядок более высокой магнитной восприимчивостью по сравнению с феррожидкостями на основе изотропных наночастиц [9]. В совокупности с высокой химической стабильностью наночастиц, долговременной стабильностью и низкой вязкостью дисперсий, это делает феррожидкости на основе нанопластин $SrFe_{12}O_{19}$ идеальными кандидатами на роль индуктивных элементов электромагнитных цепей. Важно отметить, что самоорганизация, или ориентация частиц под воздействием внешних полей, приводит к возникновению анизотропии объемных свойств дисперсной фазы, например, к появлению периодических флуктуаций диэлектрической проницаемости, магнитной анизотропии, анизотропии подвижности носителей заряда. Это позволяет использовать феррожидкости на основе $SrFe_{12}O_{19}$ для специальных приложений в энергетике и медицине [10–12], а нанокомпозиты на основе $SrFe_{12}O_{19}$ – для проектирования микроволновых поглотителей X-диапазона [13], для использования в качестве безэховой камеры для тестирования антенн, экранирования электронного оборудования и устройств связи [14, 15], для электроники субтерагерцового/терагерцового диапазонов частот [16], высокочастотных модуляторов и фазовращателей [17] или в качестве постоянных магнитов [4, 18].

В работе [4] методом малоуглового рассеяния синхротронного излучения наблюдали самопроизвольное упорядочение магнитных нанопластин гексаферрита бария в равновесную нематическую жидкокристаллическую фазу. Было показано, что сильные магнитно-дипольные взаимодействия в отсутствие внешнего магнитного поля приводят к формированию доменной структуры в феррожидкости с замыканием контуров магнитного потока и нематическим упорядочением нанопластин в пределах доменов. Такая же нематическая фаза, обнаруженная в водных коллоидах нанопластин гексаферрита стронция, оказывается необыкновенно чувствительной к переменному магнитному полю малой величины, сравнимой с полем Земли [19]. В работе [20] было обнаружено, что макроскопически однородная магнитная жидкость состоит из динамически-формируемых стопок пластинчатых наночастиц гексаферрита стронция. Оказалось, что расстояние между частицами можно варьировать от 10 до 100 нм, управляя зарядом частиц и его экранированием с помощью двойного электрического слоя. Как показали эксперименты, общая структура агломератов нанопластин медленно релаксирует во внешнем магнитном поле и способна формировать упорядоченные фазы за пределами нематического упорядочения. В частности, указывалось на возможность упорядочения нитей в смектическую фазу с расстояниями между отдельными нитями в несколько сотен нанометров. В работе [20] показано, что теоретическая модель экранированных электростатических взаимодействий между пластинчатыми магнитными частицами обладает хорошей предсказательной способностью и хорошо описывает экспериментальные данные. Из модели была получена энергия стабилизации конденсированной фазы порядка 1–10 k_BT. Предложенный подход позволяет контролировать равновесное межчастичное расстояние за счет регулирования намагниченности и поверхностного заряда частиц, а также ионной силы растворителя. Примечательно, что электростатические взаимодействия позволяют дополнительно контролировать распределение потенциала вокруг частиц с толщиной электрического двойного слоя, изменяющейся в зависимости от заряда поверхности частиц и ионной силы растворителя (см. подробнее в работе [20]).

В настоящей работе метод малоуглового рассеяния синхротронного излучения использован для количественного описания параметров порядка в концентрированных коллоидных растворах анизотропных магнитожестких нанопластин $SrFe_{12}O_{19}$ в зависимости от величины магнитного поля. На основе анализа различных компонентов параметров порядка проиллюстрировано, что магнитное поле двояко влияет на структуру коллоида, как обуславливая процесс поворота цепочечных структур в направлении магнитного поля, так и стимулируя процесс их выстраивания в нематическую фазу в промежуточных полях.

2. Экспериментальные методы и образцы. Пластинчатые частицы $SrFe_{12}O_{19}$ со средними размерами 50×5 нм, коэрцитивной силой 4700 Э и намагниченностью насыщения 51.5 эме/г были синтезированы путем термокристаллизации боратной стеклокерамики состава $4Na_2O \cdot 9SrO \cdot 5.5Fe_2O_3 \cdot 4.5Al_2O_3 \cdot 4B_2O_3$ [2]. Для формирования коллоидных растворов боратную матрицу растворяли в 3 % соляной кислоте, а частицы экстрагировали в дистиллированную воду. Для синтеза концентрированной фазы коллоидный раствор центрифугировали с ускорением 11000 g в течение 30 мин с последующим отстаиванием в градиентном магнитном поле в течение суток. Магнитоупорядоченные коллоиды оставались стабильными при сравнительно большой концентрации (около 30 г/л), в том числе в присутствии внешнего поля.

Анализ размерного распределения наночастиц проводили при помощи просвечивающей электронной микроскопии (Zeiss Libra 200 и Jeol JEM-2100). Подтверждение соответствия фазы коллоидных частиц гексаферриту стронция и степень замещения железа на алюминий производились при помощи РФА с уточнением структуры по методу Ритвельда. Полученные параметры элементарной ячейки $a = 5.872$ Å, $c = 23.038$ Å соответствуют степени замещения $x \sim 0.5$ в формуле $SrFe_{12-x}Al_xO_{19}$. По данным электронной микроскопии частицы имеют нерегулярную пластинчатую форму с дисперсией по латеральному размеру 50 ± 15 нм и по толщине 5 ± 1 нм. Характерные размеры нанопластин так же подтверждаются результатами полнопрофильного анализа дифракционных данных.

Эксперименты по малоугловому рассеянию синхротронного излучения (МУРСИ) проводили на линии ID02 Европейского центра синхротронного излучения (ESRF, Гренобль, Франция), эксперимент SC-4371 [21]. Малоугловое рассеяние с использованием синхротронного излучения обеспечивает высокое разрешение ввиду высокой интенсивности и степени когерентности пучка, что позволяет проводить исследования в широком диапазоне переданных импульсов с высокой точностью. Для эксперимента использовали коллимированный рентгеновский пучок размером 200×400 мкм^2 и длиной волны $\lambda = 0.995$ Å. Центральную часть детектора защищали от прямого пучка поглотителем. Измерения проводили с образцом коллоидного раствора наночастиц гексаферрита стронция в воде (с концентрацией 30 г/л и pH = 2.78). Через кювету толщиной 2 мм со стенками из полиимида (Kapton) пропускали пучок синхротронного излучения, а рассеяние под малыми углами регистрировали на двумерном детекторе Rayonix LX 170HS размером 165 мм с разрешением 3840×3840 пикселей. Магнитное поле прикладывали перпендикулярно направлению распространения синхротронного излучения. Магнитное поле на образце варьировали от 0 до 1000 Э.

Отметим, что даже в слабых магнитных полях величиной порядка поля Земли (~ 0.4 Э) частицы имеют тенденцию к n-частичным корреляциям, а система в целом – к формированию столбцов. При этом, система, находясь в поле Земли, устойчива во времени на протяжении нескольких суток. С приложением магнитного поля система продолжает находиться в равновесии. Это многократно проверялось в экспериментах: малоугловые дифрактограммы во времени не менялись. При этом следует учитывать, что время синхротронного эксперимента составляет минуты.

3. Результаты МУР синхротронного излучения. На рисунке 1 представлены двумерные картины малоуглового рассеяния синхротронного излучения (МУРСИ) на концентрированном коллоидном растворе нанопластин $SrFe_{12}O_{19}$ при $H = 0$ Э и $H = 523$ Э. На рисунке 1a можно выделить три слабых кольца Дебая–Шеррера на фоне диффузного рассеяния. Наблюдаемые кольца указывают на наличие агломератов параллельных нанопластин (стопок с характерным расстоянием между пластинами ~ 28 нм), которые случайным образом ориентированы в растворителе. С приложением магнитного поля кольца Дебая–Шеррера (рис. 1a) схлопываются в брэгговские пятна в направлении $\mathbf{Q} \parallel \mathbf{H} \parallel \mathbf{x}$ (рис. 1b), в то время как рассеяние вдоль $\mathbf{Q} \perp \mathbf{H}$ исчезает. Серия брэгговских отражений вдоль оси приложенного магнитного поля на рис. 1b соответствует дифракции синхротронного излучения на структуре упорядоченного магнитного коллоида, формируемого в результате приложения магнитного поля. Следует отметить овальную форму брэгговских отражений на рис. 1b, вытянутых вдоль направления $\mathbf{Q} \parallel \mathbf{y} \perp \mathbf{H}$. Ширина брэгговских пиков как вдоль Q_x, так и вдоль Q_y значительно превосходит разрешение установки, поэтому может трактоваться как харак-

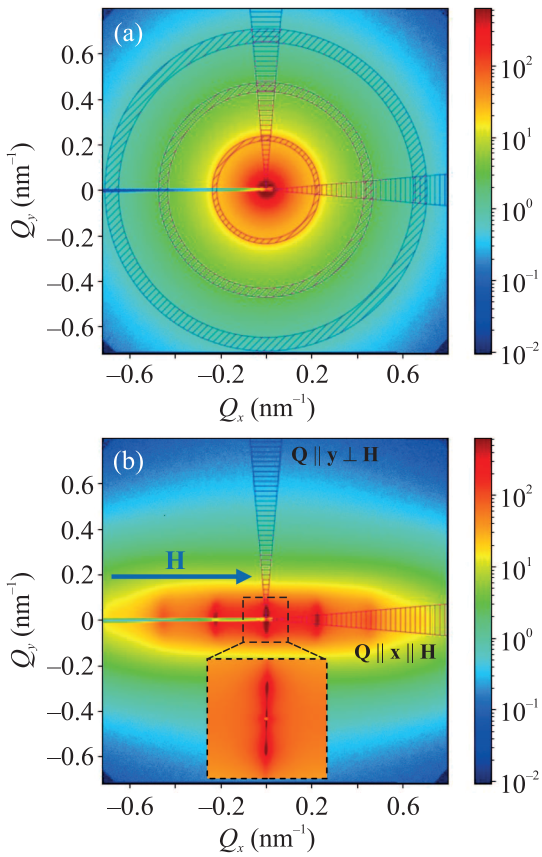

Рис. 1. (Цветной онлайн) Двумерные картины малоуглового рассеяния синхротронного излучения для феррожидкости на основе нанопластин $SrFe_{12}O_{19}$ при: (a) – $H = 0$ Э и (b) – $H = 523$ Э. Окружностями на панели (a) отмечены положения колец Дебая–Шеррера, в пределах которых проводилось интегрирование сигнала для определения азимутального уширения дифракционных рефлексов. Сектора, отмеченные на панелях (a), (b) иллюстрируют области интегрирования для анализа зависимости интенсивности рассеяния от переданного импульса в направлениях $\mathbf{Q} \parallel \mathbf{H}$ и $\mathbf{Q} \perp \mathbf{H}$. Вставка на панели (b) иллюстрирует ультрамалоугловое рассеяние в направлении, перпендикулярном направлению поля, соответствующее смектическому упорядочению нанопластин в колончатой структуре

терная когерентная длина рассеивающего объекта в направлениях x и y соответственно.

Оценку степени упорядочения коллоида проводили по нескольким параметрам, анализируя положение дифракционных максимумов (период колончатой структуры), их интенсивность и радиальное уширение (распределение расстояний между частицами в цепочках и когерентные длины рассеивающих объектов), и азимутальное уширение, отвечающее за распределение ориентаций директора цепей нанопластин по отношению к оси магнитного поля.

На рисунке 2 представлены зависимости интенсивности рассеяния от переданного импульса, азимутально усредненные в секторах по 10 градусов (показаны на рис. 1) в направлениях $\mathbf{Q} \parallel \mathbf{H}$ и $\mathbf{Q} \perp \mathbf{H}$ для различных значений магнитного поля. Интенсивность рассеяния $I(Q)$ увеличивается с увеличением магнитного поля для $\mathbf{Q} \parallel \mathbf{H}$. Напротив, интенсивность рассеяния $I(Q)$ для $\mathbf{Q} \perp \mathbf{H}$ уменьшается во всем диапазоне Q с увеличением поля.

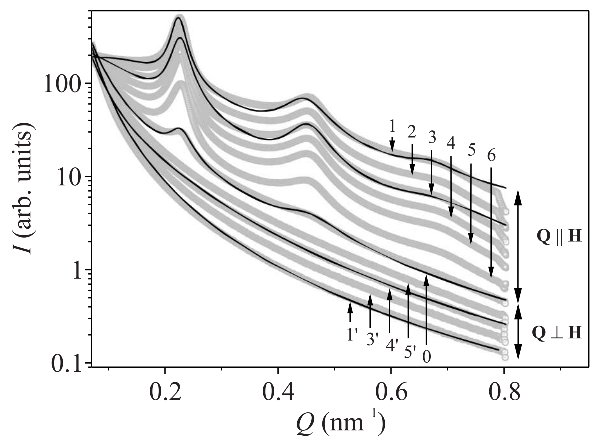

Рис. 2. Зависимости интенсивности малоуглового рассеяния от переданного импульса для феррожидкости при разных значениях поля H (1, 1′ – 523 Э; 2 – 211 Э; 3, 3′ – 103 Э; 4, 4′ – 55 Э; 5, 5′ – 28 Э; 6 – 8 Э; 0 – 0 Э) в направлениях $\mathbf{Q} \parallel \mathbf{H}$ и $\mathbf{Q} \perp \mathbf{H}$. Сплошными линиями показаны кривые аппроксимации экспериментальных данных (ур. (2)) с наилучшими параметрами

Период колончатой структуры в направлении $\mathbf{Q} \parallel \mathbf{H}$ можно охарактеризовать структурным фактором $S(Q)$, описывающим корреляцию расположения наночастиц в колонках функцией следующего вида [22–24]:

$$S(Q) = \frac{\mathrm{sh}(Q\alpha)}{[\mathrm{ch}(Q\alpha) - \cos(Qd)]}, \tag{1}$$

где d – период структуры (среднее расстояние между частицами), а α – среднеквадратичное отклонение этого расстояния от периода d. Два параметра (d и α) показывают периодичность и степень разупорядочения внутри колончатой структуры. Для выделения структурного фактора интенсивность рассеяния на концентрированном коллоиде делили на интенсивность рассеяния на разбавленном коллоиде в направлении $\mathbf{Q} \parallel \mathbf{H}$ при $H = 523$ Э. Интенсивность рассеяния в первом случае трактуется как произведение форм-фактора частицы на структурный фактор всего объекта, а во втором – только как форм-фактор частицы, поскольку в разбавленном коллоиде присутствуют только индивидуальные неагломерировавшие частицы, все же ориентированные сильным магнитным полем. Результат такого деления $I_{\text{conc}}/I_{\text{dis}}(Q)$, представлен на рис. 3.

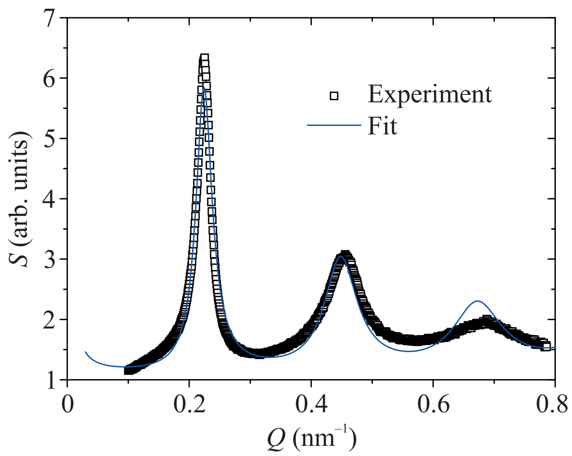

Рис. 3. (Цветной онлайн) Пример структурного фактора $S(Q)$ для феррожидкости на основе нанопластин $SrFe_{12}O_{19}$ коллоида гексаферрита стронция при $H = 211$ Э. Сплошная кривая – аппроксимация ур. (1), моделирующая корреляции взаимного расположения пластинчатых наночастиц в суспензии

Подгонка экспериментальных данных структурной функцией (ур. (1)) дает величину периода $d \approx 27.8(3)$ нм, среднеквадратичное отклонение $\alpha = 3.5(1)$ нм. Можно заключить, что наблюдаемые при рассеянии синхротронного излучения брэгговские максимумы обусловлены колонками пластинчатых частиц гексаферрита стронция, расположенных на расстоянии около 28 нм друг от друга. Параметр α связан с быстрым затуханием экспериментального структурного фактора на рис. 3 и увеличением ширины на половине максимума (FWHM) брэгговских отражений. Его значение, показывает, что корреляции нанопластин гексаферрита стронция имеют ближний порядок, т.е. периодичность внутри колонки сохраняется только для $n \approx d/\alpha = 8$ нанопластин.

Следует отметить, что ограничение на длину когерентности структуры 8 периодами не означает, что длина всей цепочки ограничена этими 8 наночастицами, а означает, что фаза периодической структуры сбилась на $\pm\pi$ на расстоянии в $l_c = 8d$ (8 средних периодов). Поэтому из дифракционного эксперимента мы не можем оценить длину всей цепочки, и нет никаких причин к тому, чтобы цепочки состояли только из 8 частиц. Напротив, в больших магнитных полях длина цепочки может стремиться к "бесконечности", а вся цепочка состоит из сотен или тысяч частиц.

Другой, нематический параметр порядка $\langle\beta\rangle$, описывающий средний угол отклонения между осью отдельной колонки и осью магнитного поля, отражается в ширине дифракционных пиков в азимутальном направлении. Азимутальное распределение интенсивности дифракционного пика хорошо описывается лоренцевской функцией $f(\beta)$, где $\beta(r)$ – угол между анизотропной осью колончатого домена $l(r)$ (усредненным директором $\langle n\rangle$ по отдельным пластинам) и направлением магнитного поля, при этом r – центр масс пластины. Ширина на полувысоте функции Лоренца, равная усредненному значению $\langle\beta\rangle$, представлена на рис. 4. $\langle\beta\rangle$ быстро уменьшается с увеличением магнитного поля от 0 до 70–80 Э, а затем плавно снижается, достигая минимального значения $\beta_{\min} \approx 28.6°$. Значение $\beta_{\min}$, однако, ограничено размером пятна брэгговского пика на карте интенсивности на рис. 1b, которое обусловлено форм-фактором колонки. Отметим, что в направлении, перпендикулярном оси колонки (оси поля при $H > 80$ Э) форм-фактор колонки совпадает с форм-фактором отдельной частицы. Таким образом, мы наблюдаем ориентационное упорядочение колонки пластинок уже в небольшом магнитном поле. Следуя методу, разработанному в [25, 26], азимутальное упорядочение может быть описано параметром порядка второго ранга: $\eta = (3\cos^2\beta' - 1)/2$ где перенормированное $\beta'^2 = (\langle\beta\rangle^2 - \beta_{\min}^2)$ учитывает размер дифракционного пятна, как характерную величину разрешения, $\eta = 0$ описывает состояние беспорядка, а $\eta = 1$ представляет собой идеально ориентированное состояние. Установлено, что η быстро растет в диапазоне полей от 0 до 70 Э и превышает значение 0.85, соответствующее практически ориентированной полем системе, уже при $H > 80$ Э (рис. 4).

О степени упорядоченности системы можно также судить по величине Брэгговских отражений. Зависимости интенсивности рассеяния от переданного импульса (рис. 2) в направлении с $\mathbf{Q} \parallel \mathbf{H}$ для различных значений магнитного поля аппроксимировали суммой функций:

$$I(Q) = \Sigma_{i=1}^{i=3} \frac{A_i W_i^2}{(Q - Q_i)^2 + W_i^2)} + I_{\text{dif}}(Q), \qquad (2)$$

где три лоренцевских функции описывают индивидуальные брэгговские отражения с параметрами A_i – амплитуда брэгговских пиков, W_i – их ширина, Q_i – их положение. Функция $I_{\text{dif}}(Q) = A_{\text{dif}} W_0^2 \times (Q^2 + W_0^2)^{-n/2}$ описывает диффузное рассеяние с центром при $Q = 0$, обусловленное несовершенствами колончатой структуры. Для описания рассеяния в направлении $\mathbf{Q} \perp \mathbf{H}$ амплитуды брэгговских

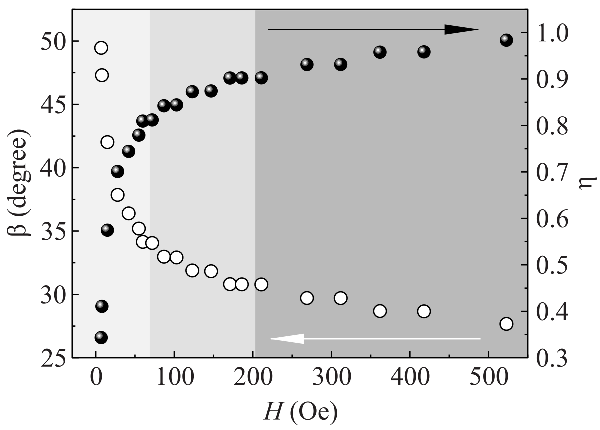

Рис. 4. Экспериментальное азимутальное уширение первого дифракционного рефлекса, $f(\beta)$, и параметр азимутального порядка η как функция магнитного поля H.

рефлексов полагали равными нулю, и рассеяние описывали только членом $I_{\mathrm{dif}}(Q)$. Сплошными линиями на рис. 2 показаны кривые наилучшего совпадения ур. (2) с экспериментальными данными.

Позиции брэгговских пиков практически не меняются с магнитным полем: $Q_1 = 0.226(2)\,\text{нм}^{-1}$, $Q_2 = 0.452(4)\,\text{нм}^{-1}$ и $Q_3 = 0.678(6)\,\text{нм}^{-1}$, что соответствует периодическому расположению нанопластин на расстоянии $d = 27.8 \pm 0.3\,\text{нм}$, в полном соответствии с обработками данных на рис. 2 с использованием формулы ур. (1). Ширина на половине максимума брэгговских отражений линейно возрастает с переданным импульсом Q и составляет 0.043, 0.129, $0.258\,\text{нм}^{-1}$ для 1-го, 2-го и 3-го отражений соответственно при $H = 0$ Э. Ширины пиков уменьшаются до 0.026, 0.078, $0.156\,\text{нм}^{-1}$ при приложении поля ($H = 70$ Э) и не изменяются при дальнейшем увеличении магнитного поля. Из радиальной ширины брэгговского пика низшего порядка следует, что позиционные корреляции наночастиц являются довольно короткодействующими [27]. Они не выходят за пределы $m = Q_1/\Delta Q_1 = 10$ периодов решетки в приложенном поле и в два раза меньше в малых полях. Эти выводы также совпадают с заключением о ближнем порядке в периодичности частиц внутри колонки, сделанным в результате анализа данных на рис. 2 с помощью формулы ур. (1).

Диффузное рассеяние $I_{\mathrm{dif}}(Q)$ обусловлено вкладом от отдельных частиц и несовершенствами периодической структуры колонок, которые определяются большой дисперсией латеральных размеров частиц, имеющих нерегулярную форму. На наш взгляд, именно дисперсия по размерам частиц также приводит к потере когерентности периодической структуры колонок. Диффузное рассеяние анизотропно, оно растет с магнитным полем для $\mathbf{Q} \parallel \mathbf{H}$ и уменьшается для $\mathbf{Q} \perp \mathbf{H}$. При аппроксимации ширину диффузного пика фиксировали $W_0 = 0.2\,\text{нм}^{-1}$, а амплитуду A_{dif} и индекс n варьировали. При этом индекс n уменьшался с ростом поля от 3.66 до 2.8 для $\mathbf{Q} \parallel \mathbf{H}$ и не менялся $n = 3.1$ для $\mathbf{Q} \perp \mathbf{H}$.

Эволюцию структурного (и ориентационного) упорядочения коллоида можно проследить по изменениям амплитуд A_i и A_{dif} с увеличением магнитного поля. На рисунке 5 показана зависимость параметров подгонки ур. (2) от поля: амплитуда брэгговского отражения A_i (рис. 5a), амплитуда диффузного рассеяния A_{dif} (рис. 5b) для $\mathbf{Q} \parallel \mathbf{H}$ и $\mathbf{Q} \perp \mathbf{H}$.

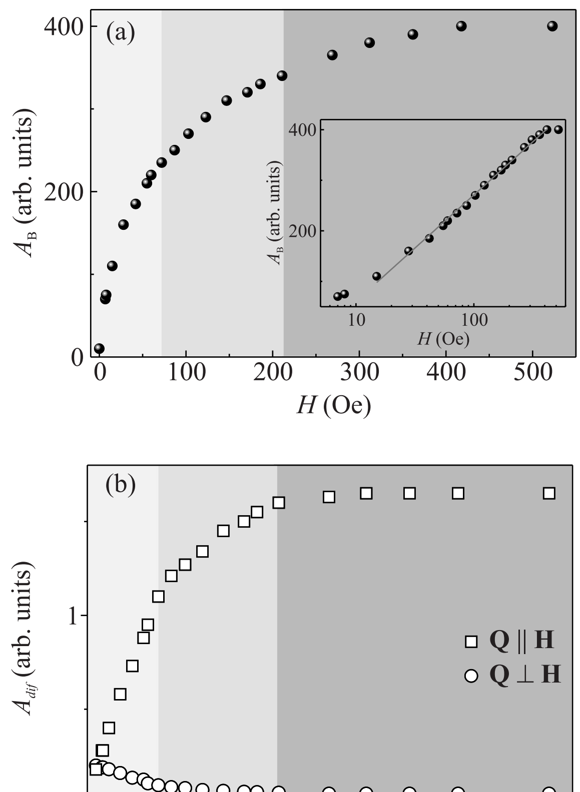

Рис. 5. Параметры описания экпериментальных данных ур. (2). Зависимости амплитуды первого брэгговского максимума A_1 (a) и амплитуды диффузного рассеяния A_{dif} (b) от магниного поля H. На вставке (a) представлены данные $I(H)$ в *lin-log* масштабе

Как видно, амплитуда A_1 плавно возрастает с магнитным полем, стремясь к насыщению при $H_{\mathrm{sat}} \approx 400{-}500$ Э (рис. 5a). Можно выделить три диапазона полей, в которых амплитуда ведет себя по разному: быстрый рост в области малых полей $(0 < H < 70\,Э)$, логарифмическая зависимость $A_1(H)$ в промежуточной области $(70 < H < 300\,Э)$ и насыщение в области больших полей $H > 300\,Э$. На вставке рис. 5а представлены данные $I(H)$ в масштабе *lin-log*. Видно, что в этом представлении зависимость в диапазоне полей $30 < H < 300$ можно описать линейной зависимостью:

$$A_1(H) = a \cdot \log(\frac{H}{H_0}). \qquad (3)$$

Аппроксимация данных ур. (3) дает параметр $H_0 = 5.3(1)\,Э$. Амплитуда диффузного рассеяния A_{dif} различна для направлений $\mathbf{Q} \parallel \mathbf{H}$ и $\mathbf{Q} \perp \mathbf{H}$. Если для $\mathbf{Q} \parallel \mathbf{H}$ амплитуда A_{dif} возрастает аналогично амплитуде брэгговского пика, то для $\mathbf{Q} \perp \mathbf{H}$ амплитуда A_{dif} уменьшается с полем и достигает минимума при $H_{\mathrm{sat}} \approx 70\,Э$.

Зависимости параметров подгонки от магнитного поля ясно указывают на процесс поворота колонок наночастиц $SrFe_{12}O_{19}$ в направлении приложенного магнитного поля в области малых полей, при $H < 70\,Э$. А логарифмическая зависимость амплитуды брэгговского пика от магнитного поля в промежуточном диапазоне свидетельствует о структурной перестройке уже сориентированных цепочек частиц в смектическую фазу, которая окончательно формируется лишь в больших полях при $H > 300\,Э$. Соответствующие три области магнитных полей – малые поля ($H < 70\,Э$), промежуточные поля $(70 < H < 300\,Э)$ и большие поля $(H > 300\,Э)$ – показаны на рис. 4 и 5 различными цветами.

4. Обсуждение и выводы. Теоретические исследования условий агрегации коллоидных частиц с жестко закрепленным магнитным моментом, внутренней структуры этих агрегатов и устойчивости коллоидных систем в целом, базируются на рассмотрении конкуренции между магнитным или молекулярным притяжением, с одной стороны, и их электростатическим отталкиванием и тепловым броуновским движением, с другой стороны [28–30]. Комбинация этих взаимодействий приводит к появлению энергетических ям и разделяющих их барьеров в потенциале взаимодействия. В нашем случае баланс между диполь-дипольным взаимодействием (притяжением) и электростатическим отталкиванием между наночастицами $SrFe_{12}O_{19}$ приводит к образованию периодических цепочек нанопластин. Важно отметить, что структурные превращения в феррожидкостях возможны и в отсутствие внешнего магнитного поля [31]. С приложением магнитного поля на энергетической шкале доминирует взаимодействие "цепочечная структура" – магнитное поле, заставляющее цепочки развернуться вдоль оси магнитного поля, образуя тем самым 1D нематик. Процесс поворота главным образом заканчивается в полях до 70 Э. В то же время диполь-дипольные взаимодействия между колонками "играют" значительную роль, противодействуя внешнему магнитному полю, формируя неоднородности внутреннего магнитного поля. Эта конкуренция диполь-дипольных сил между наночастицами, а также между колонками наночастиц и их взаимодействием с внешним магнитным полем и формирует сложный энергетический ландшафт, создающий в системе состояние самоорганизованной критичности (СОК) [32].

СОК – состояние, характерное для сложных, в том числе магнитных систем, при котором система естественным образом эволюционирует в критическое состояние, характеризующееся масштабной инвариантностью и отсутствием характерного масштаба. Такое состояние предполагает наличие многочисленных точек бифуркации системы во всем диапазоне промежуточных внешних полей (от 70 до 300 Э), определяющих возможность влиять на структуру организованного массива с помощью малых воздействий. Например, внесение точечных дефектов на поверхности, ограничивающей объем феррожидкости, или изменение ее формы будут определять ее внутреннюю структуру. Логарифмическая зависимость амплитуды брэгговского пика от магнитного поля в диапазоне полей 70–300 Эрстед соответствует неизбежной структурной перестройке системы с малым изменением магнитного поля. Эти перестройки, возможно, регулируются лавиноподобным механизмом, где под лавиной понимается количество наночастиц, участвующих в перестройке. Таким образом, можно предположить, что логарифмическая зависимость $A_1(H)$ является специфической особенностью для структур, создаваемых в феррожидкости магнитным полем, реализующих лавиноподобный механизм перестройки. Эта гипотеза требует дополнительных экспериментальных и теоретических исследований.

В то же время, роль внешнего магнитного поля не сводится лишь к созданию выделенной оси для ориентации наночастиц. Предполагается, что с ростом магнитного поля можно наблюдать и фазовый переход 1D-нематика в смектическую фазу. Под последней понимают упорядочение цепочек в преимущественно гексагональные колончатые структуры с периодом, сравнимым или немного превышающим размер частиц в коллоиде [30, 20]. В пользу формирования таких структур свидетельствует появление дифракционного максимума в ультрамалоугловой области, в направлении, перпендикулярном направлению приложенного магнитного поля (см. вставку на рис. 1b). Появление такого максимума наблюдается только для концентрированных феррожидкостей в полях, больших 300 Э. Оценка постоянной решетки смектической гексагональной структуры (на основании положения максимума при $Q = 0.05\,\text{нм}^{-1}$) дает значение ~ 150 нм.

Отметим, что исследованные в рамках настоящей работы коллоидные растворы нанопластин $SrFe_{12}O_{19}$, представляют собой лишь конкретный пример организации структуры феррожидкости с заданным размером частиц и расстоянием между ними. В тоже время, для таких систем возможна вариация целого набора управляющих параметров, включая размеры нанопластин, их зарядовые и магнитные характеристики, свойства растворителя, концентрацию. Все эти параметры будут в значительной степени влиять на межчастичные взаимодействия, определяя структуру и параметры порядка в конкретной системе. В то же время, несмотря на все возможное многообразие подобных систем, мы предполагаем, что все они будут проявлять схожие тенденции в процессах упорядочения и могут быть описанными состоянием самоорганизованной критичности.

5. Заключение. В рамках настоящего исследования с помощью малоугловой дифракции синхротронного излучения нами продемонстрировано наличие трех различных состояний упорядочения концентрированных коллоидных растворов пластинчатых магнитных наночастиц гексаферрита стронция $SrFe_{12}O_{19}$ со средними размерами 50×5 нм с приложением внешнего магнитного поля. Диффузное изотропное рассеяние в отсутствие магнитного поля соответствует разупорядоченному состоянию частиц. Рост брэгговских пиков с ростом магнитного поля до 70 Э обусловлен ориентацией частиц вдоль поля и формированием колонок с периодичностью ~ 27.8 нм. При дальнейшем намагничивании феррожидкости, в промежуточном состоянии, от 70 до 300 Э, колонки остаются сориентированными вдоль поля в нематическиом порядке, при этом система, возможно, находится в состоянии самоорганизованной критичности. В полях от 300 Э и более колонки упорядочиваются между собой, предположительно, в гексагональную смектическую структуру, постоянная решетки которой составляет величину 150 нм.

Мы выражаем благодарность Европейскому центру синхротронного излучения за предоставление времени работы на синхротроне, а также персоналу линии ID-02 за техническую поддержку во время экспериментов.

Финансирование работы. Авторы благодярят за финансовую поддержку Российский научный фонд (грант 23-73-10045). Исследование в Екатеринбурге выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации для Института физики металлов имени М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (тема “Спин” # 122021000036-3).

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. V. Socoliuc, M. V. Avdeev, V. Kuncser, R. Turcu, E. Tombácz, and L. Vékás, “Ferrofluids and bioferrofluids: looking back and stepping forward”, Nanoscale **14**, 4786 (2022).
2. L. A. Trusov, A. V. Vasiliev, M. R. Lukatskaya, D. D. Zaytsev, M. Jansen, and P. E. Kazin, “Stable colloidal solutions of strontium hexaferrite hard magnetic nanoparticles”, Chem. Commun. **50**(93), 14581 (2014).
3. J. Chen, J. Duan, E. O. Anokhin, Z. Xia, R. D. Svetogorov, A. A. Semina, R. R. Nygaard, A. A. Eliseev, E. A. Gorbachev, and L. A. Trusov, “Hard magnetic colloidal nanoplates with tunable size for magneto-optical applications”, J. Mater. Chem. C **12**, 14865 (2024).
4. M. Shuai, A. Klittnick, Y. Shen, G. P. Smith, M. R. Tuchband, C. Zhu, R. G. Petschek, A. Mertelj, D. Lisjak, M. Copic, J. E. Maclennan, M. A. Glaser, and N. A. Clark, “Spontaneous liquid crystal and ferromagnetic ordering of colloidal magnetic nanoplates”, Nat. Commun. **7**, 10394 (2016).
5. A. Mertelj, B. Lampret, D. Lisjak, J. Klepp, J. Kohlbrecher, M. Čopic, “Evolution of nematic and ferromagnetic ordering in suspensions of magnetic nanoplatelets”, Soft Matter **15**, 5412 (2019).
6. J. Smit and H. P. J. Wijn, *Ferrites: Physical Properties of Ferrimagnetic Oxides in Relation to Their Technical Applications* (Philips Technical Library, Eindhoven, The Netherlands, 1959).
7. T. M. H. Dang, V. D. Trinh, D. H. Bui, M. H. Phan, and D. Ch. Huynh, “Sol–gel hydrothermal synthesis of strontium hexaferrite nanoparticles and the relation between their crystal structure and high coercivity properties”, Adv. Nat. Sci. **3**, 025015 (2012).
8. Z. F. Zi, Y. P. Sun, X. B. Zhu, Z. R. Yang, J. M. Dai, and W. H. Song, “Structural and magnetic properties of $SrFe_{12}O_{19}$ hexaferrite synthesized by a modified chemical co-precipitation method”, J. Magn. Magn. Mater. **320**(21), 2746 (2008).

9. D. Borin, R. Müller, S Odenbach, "Magnetoviscosity of a Magnetic Fluid Based on Barium Hexaferrite Nanoplates", Materials (Basel) **14**, 1870 (2021).
10. S. Khabirova, G. Aleshin, E. Anokhin, A. Shchukina, A. Zubenko, O. Fedorova, A. Averin, L. Trusov, and S. Kalmykov, "Novel candidat theranostic radiopharmaceutical based on strontium hexaferrite nanoparticales conjugated with azacrown ligand", Dalton Transactions **52**(6), 1731 (2023).
11. А. Ю. Мусихин, А. Ю. Зубарев, "Магнитоиндуцированные течения в тромбированных каналах со слоем феррожидкости", ЖЭТФ **164**(6), 1120 (2023) [A. Y. Musikhin and A. Y. Zubarev, "Magnetically Induced Flows in Thrombosed Channels with a Ferrofluid Layer", JETP **164**(6), 1120 (2023)].
12. А. Ю. Зубарев, Л. Ю. Искакова, А. Ю. Мусихин, "Влияние амплитуды магнитного поля на кинетику перемагничивания магнитных наночастиц", ЖЭТФ **166**(2), 238 (2024) [A. Y. Zubarev, L. Y. Iskakova, and A. Y. Musikhin, "The influence of magnetic field amplitude on the magnetization reversal kinetics of magnetic nanoparticles", JETP **166**(2), 238 (2024)].
13. V. K. Chakradhary and M. J. Akhtar, "Highly coercive strontium hexaferrite nanodisks for microwave absorption and other industrial applications", Composites Part B: Engineering **183**, 107667 (2020).
14. Ch. Zhao, M. Shen, Z. Li, R. Sun, A. Xia, and X. Liu, "Green synthesis and enhanced microwave absorption property of reduced graphene oxide - $SrFe_{12}O_{19}$ nanocomposites", J. Alloys Compd. **689**, 1037 (2016).
15. W. Widanarto, F. M. Rahayu, S. K. Ghoshal, M. Effendi, and W. T. Cahyanto, "Impact of ZnO substitution on magnetic response and microwave absorption capability of strontium-natural nanoferrites Results in Physics **5**, 253 (2015).
16. E. A. Gorbachev, L. N. Alyabyeva, A. V. Pronin, A. S. Sultanovskaya, E. S. Kozlyakova, O. A. Magdysyuk, I. V. Roslyakov, M. Dressel, B. P. Gorshunov, and L. A. Trusov, "1Tunable Sub-Terahertz Resonant Absorption in High-Coercivity Magnetodielectric Ceramics", Materials Horizons **11**(16), 3844 (2024).
17. M. Zahid, H. M. Khan, A. U. Rehman, A. Waheed, I. Sadiq, E. Mazhar, M. Assiri, M. Imran, M. I. U. Rehman, and M. Mustaqeem, "Structural, morphological, dielectric and magnetic properties of $Ba_{1-x}Cr_xFe_{12}O_{19}$ M-type hexaferrites", Phys. Scr. **96**(12), 125405 (2021).
18. A. I. Kovalev, E. A. Belaya, D. A. Vinnik, D. A. Zherebtsov, and A. M. Kolmogortsev, "Investigating the Magnetic Properties of Strontium Hexagonal Ferrite Nanoparticles", Phys. Atom. Nuclei **87**, 1416 (2024).
19. A. A. Eliseev, A. A. Eliseev, L. A. Trusov, A. P. Chumakov, P. Boesecke, E. O. Anokhin, A. V. Vasiliev, A. E. Sleptsova, E. A. Gorbachev, V. V. Korolev, and P. E. Kazin, "Rotational dynamics of colloidal hexaferrite nanoplates", Appl. Phys. Lett. **113**(11), 113106 (2018).
20. A. A. Eliseev, L. A. Trusov, E. O. Anokhin, A. P. Chumakov, V. V. Korolev, A. E. Sleptsova, P. Boesecke, V. I. Pryakhina, V. Y. Shur, P. E. Kazin, and A. A. Eliseev, "Tunable order in colloids of hard magnetic hexaferrite nanoplatelets", Nano Res. **15**, 898 (2022).
21. T. Narayanan, M. Sztucki, P. van Vaerenbergh, J. Leonardon, J. Gorini, L. Claustre, F. Sever, J. Morse, and P. Boesecke, "A multipurpose instrument for time-resolved ultra-small-angle and coherent X-ray scattering", J. Appl. Cryst. **51**, 1511 (2018).
22. R. Hosemann, "Theorie der Rontgenstrahlenstreuung an partikelhaufen", Z. Phys. **113**, 751 (1939).
23. M. Camara, K. Rishi, G. Beaucage, and S. K. Sukumaran, "A scattering function for correlated lamellae", Polymer **237**, 124281 (2021).
24. N. Stribeck, *X-Ray Scattering of Soft Matter* (Springer, Berlin Heidelberg, 2007).
25. A. J. Leadbetter and E. K. Norris, "Distribution functions in 3 liquid-crystals from X-ray-diffraction measurements", Mol. Phys. **38**, 669 (1979).
26. P. Davidson, D. Petermann, and A. M. Levelut, "The measurement of the nematic order-parameter by X-ray-scattering reconsidered", J. Phys. II **5**, 113 (1995).
27. V. K. Pecharsky and P. Y. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials* (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2003).
28. Г. А. Мартынов, "Проблемы фазовых переходов в статистической механике", Успехи физических наук **169**(6), 595 (1999) [G. A. Martynov, "The problem of phase transitions in statistical mechanics", Phys.-Uspekhi **42**, 517 (1999)].
29. Е. А. Елфимова, А. Ю. Зубарев, А. О. Иванов, "Эволюция ансамбля фрактальных агрегатов в коллоидных системах", ЖЭТФ **130**(6), 1061 (2006) [E. A. Elfimov, A. Ju. Zubarev, and A. O. Ivanov, "Evolution of an ensemble of fractal aggregates in colloidal systems", JETP **103**(6), 917 (2006)].
30. А. Ю. Зубарев, Л. Ю. Искакова, "К теории фазовых переходов в магнитных жидкостях", ЖЭТФ **132**(5), 1160 (2007) [A. Ju. Zubarev and L. Ju. Iskakova, "On the theory of phase transitions in magnetic fluids", JETP **80**(5), 857 (1995)].
31. А. Ю. Зубарев, Л. Ю. Искакова, "Структурирование магнитных жидкостей в отсутствии магнитного поля", ЖЭТФ **143**(2), 329 (2013) [A. Ju. Zubarev and L. Ju. Iskakova, "Structuring of magnetic fluids in the absence of a magnetic field", JETP **116**(2), 286 (2013)].
32. P. Bak, *How Nature Works: The Science of Self-Organized Criticality* (Copernicus, N.Y., 1996).