

На правах рукописи

Волков Иван Александрович

**РЕЛАКСАЦИОННАЯ СКВИД-МАГНИТОМЕТРИЯ АНСАМБЛЕЙ
МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ**

Специальность 01.04.01 – Приборы и методы экспериментальной физики

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2006

Работа выполнена на кафедре атомной физики, физики плазмы и микроэлектроники физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор Снигирев Олег Васильевич.

Официальные оппоненты:

- доктор физико-математических наук, профессор Грановский Александр Борисович (физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова);
- кандидат физико-математических наук Масленников Юрий Васильевич (Институт Радиоэлектроники РАН).

Ведущая организация:

Институт молекулярной физики Федерального Государственного Учреждения Российский Научный Центр “Курчатовский Институт”.

Защита диссертации состоится “21” декабря 2006 г. в 16.00 часов на заседании Диссертационного Совета Д.501.001.66 в Московском Государственном Университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992, Москва, Ленинские Горы, физический факультет МГУ, аудитория 5-19.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физфака МГУ.

Автореферат разослан “ ” ноября 2006 г.

Ученый секретарь

Диссертационного Совета Д.501.001.66

Ершов А.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

За последние 15 лет произошел колоссальный прорыв в области создания и применения материалов со структурой пониженной размерности (наноматериалов). Основная доля научных исследований во всем мире сейчас приходится на тематики, направленные на разработку наноматериалов с уникальными физико-химическими свойствами. Фантастическое многообразие поведения наноматериалов позволяет все с большими темпами создавать на их основе устройства и функциональные компоненты с возможностями, которые нельзя было предсказать еще в недавнем прошлом.

Магнитные наноматериалы – одни из самых интересных и активно изучаемых объектов, среди которых следует выделить магнитные однодоменные наночастицы, нашедшие широкое применение в технологиях записи и хранения информации, производстве постоянных магнитов и некоторых важных задачах биомедицины.

Необходимым условием в анализе поведения магнитных материалов является знание их базовых магнитных параметров. В практически наиболее важном случае одноосной анизотропии такими параметрами являются константа одноосной магнитокристаллической анизотропии K_u и намагниченность насыщения M_s . Так как данные параметры определяют многие важные макроскопические магнитные характеристики материала такие как остаточная и равновесная намагниченности, магнитная восприимчивость, коэрцитивная сила, время перемагничивания и т.д., то их вполне можно называть фундаментальными параметрами. Далее задачу определения фундаментальных параметров мы будем называть диагностикой магнитных материалов.

Эффект разупорядочивания кристаллической структуры вещества, неизбежно возникающий вблизи границы раздела фаз, играет в наночастицах размером менее 10 нм большую роль, поскольку доля приповерхностных атомов в частицах столь малых размеров резко возрастает. При этом масштаб данного эффекта зависит от размера, химического состава и молекулярного окружения наночастиц [1–4]. Как следствие, фундаментальные параметры магнитных наночастиц могут существенно отличаться от параметров соответствующих объемных (bulk) материалов, в связи с чем диагностика магнитных наночастиц представляет собой актуальную задачу как с практической, так и теоретической точек зрения. Определение фундаментальных параметров объемных магнитных материалов не представляет большой сложности [5], однако, данная задача выглядит весьма нетривиально для наночастиц [6–8].

На данный момент существует несколько основных методов диагностики магнитных наночастиц, каждый из которых, тем не менее, имеет свой недостаток. Среди них следует выделить методы анализа мессбауэровских спектров [9], “field-cooled (FC) / zero-field-cooled (ZFC)” кривых [10] и метод анализа кривых намагничивания [11, 12].

Первые два метода применяются для определения константы анизотропии и имеют дело с оценкой так называемой температуры блокировки T_B , при которой наблюдается переход наноматериала из суперпарамагнитного состояния в заблокированное (или наоборот) в масштабе характеристического времени эксперимента. Данные методы хорошо развиты и весьма доступны. Однако, невозможность учета распределения магнитного компонента по размеру частиц не позволяет достигать высокой достоверности результата.

Метод анализа кривых намагничивания является мощным средством диагностики магнитных материалов (и наноматериалов, в частности), не требующим обязательного варьирования температуры исследуемого образца и позволяющим учесть распределение магнитного компонента по размеру частиц. Фундаментальные параметры в этом методе определяются из результатов сопоставления расчетных аппроксимационных кривых намагничивания с экспериментальными. Однако, адекватный алгоритм расчета кривых намагничивания довольно сложен, что затрудняет анализ большого количества экспериментальных данных.

Намагниченность насыщения, как правило, оценивается из кривых намагничивания как значение намагниченности в предельно достижимом поле подмагничивания H . Однако, в случае довольно малых частиц (< 10 нм) и комнатных температур достаточно полное насыщение ($> 95\%$) может быть достигнуто только в очень больших полях подмагничивания (> 5 Тл). Одним из вариантов уточнения величины M_S является построение кривой намагничивания как функции $1/H$ и ее экстраполяция до значения $1/H = 0$. Тем не менее, достоверность получаемых таким способом значений M_S остается под вопросом.

Относительно недавно научной группой под руководством Кёртли была опубликована работа [13], в которой предлагается вариант диагностики магнитных наночастиц, основанный на анализе температурной зависимости их шумовых спектров. Данная методика позволяет эффективно получать информацию о распределении магнитного компонента по величине барьера анизотропии, равного в случае одноосных частиц произведению K_u на объем частицы V . Для измерения шумовых спектров в диапазоне от 4.2 до 100 К авторы использовали низкотемпературный СКВИД-магнитометр.

Цель диссертационной работы состоит в разработке нового релаксометрического метода диагностики магнитных наночастиц, позволяющего с высокой достоверностью определять их константу анизотропии и намагниченность насыщения при достаточно малых временных затратах (порядка часа) на анализ экспериментальных данных. Под термином **релаксометрия** здесь понимается измерение релаксации намагниченности суперпарамагнитного объекта после выключения постоянного поля подмагничивания. Очевидно, что чем в большем временном интервале измеряется релаксационная кривая, тем больше полезной информации об изучаемом объекте она содержит. В рамках сформулированной глобальной цели **конкретными целями** данной работы являются:

1. Создание на базе имеющегося СКВИД-магнитометра релаксометрического устройства, позволяющего измерять релаксационные кривые в беспрецедентно широком временном интервале (8 порядков).

2. Изготовление для вышеуказанного релаксометра высокочувствительных высокотемпературных (ВТСП) СКВИД-сенсоров, функционирующих при температуре кипения жидкого азота (77 К).

3. Измерение с помощью СКВИД-релаксометра релаксационных кривых разбавленных ансамблей магнитных наночастиц Fe_3O_4 , распределенных в стабилизирующей полимерной матрице.

4. Теоретическое описание релаксационных процессов в разбавленных ансамблях однодоменных частиц в рамках закона Нееля–Аррениуса.

5. Сопоставление экспериментальных и расчетных данных по релаксации намагниченности ансамблей исследуемых наночастиц с целью определения их фундаментальных магнитных параметров (константы анизотропии и намагниченности насыщения).

Научная новизна. Следующие результаты получены впервые:

1. Предложена и отработана оригинальная технология воспроизводимого изготовления высокочувствительных ($< 10^{-5} \Phi_0/\Gamma_c^{1/2}$, где $\Phi_0 = 2 \cdot 10^{-15}$ Вб) ВТСП СКВИД-сенсоров, содержащих джозефсоновские переходы субмикронной ширины (0.7–1 мкм).

2. Реализован релаксометр для измерения релаксационных характеристик магнитных объектов на основе сканирующего ВТСП СКВИД-магнитометра с временным диапазоном регистрации полезного сигнала от 6 мкс до нескольких минут.

3. В рамках закона Нееля–Аррениуса реализован алгоритм расчета релаксационных кривых разбавленных ансамблей однодоменных частиц при заданных значениях константы

одноосной магнитокристаллической анизотропии K_u и намагниченности насыщения M_S с учетом функции распределения объемной доли фракций частиц по размеру и функции случайного распределения численной доли фракций частиц по углу ориентации их легких осей.

4. На примере наночастиц Fe_3O_4 продемонстрирована эффективность и адекватность предложенного релаксометрического метода диагностики. В результате аппроксимации экспериментальных данных по релаксации намагниченности теоретическими кривыми, рассчитанными с использованием разработанного алгоритма, определены значения параметров K_u и M_S исследованных наночастиц Fe_3O_4 .

Практическая ценность.

В работе подробно рассмотрены методика сборки СКВИД-релаксометра и техника измерения и калибровки релаксационных кривых. Данная информация, опубликованная в двух известных реферируемых журналах, является руководством для наладки и освоения новой методики СКВИД-релаксометрии, которую можно успешно внедрять в научно-исследовательских институтах и передовых компаниях, занимающихся разработкой и производством высокотехнологичной продукции на основе магнитных наноматериалов.

Также в работе детально описана оригинальная технология эффективного и воспроизводимого изготовления ВТСП СКВИД-сенсоров с высокой чувствительностью по магнитному потоку ($< 10^{-5} \Phi_0/\Gamma c^{1/2}$). Данная технология может быть взята на вооружение многими производителями ВТСП СКВИД-магнитометров, используемых в широком спектре задач: от магнитокардиографии до геомагнитных исследований.

Описанный алгоритм расчета релаксационных кривых является мощным аппаратом аппроксимации измеряемых релаксационных кривых, позволяющим адекватно и эффективно диагностировать магнитный наноматериал, приготавливаемый в виде разбавленного ансамбля однодоменных частиц.

Ориентируясь на передовые исследования в области сверхплотной записи информации (до 1 Тбит/дюйм²), предложенный релаксометрический метод диагностики может быть применен для оценки константы одноосной магнитокристаллической анизотропии K_u магнитных нанообъектов, разрабатываемых для перспективных магнитозаписываемых сред.

Достоверность результатов, приведенных в диссертации, подтверждается тем, что они были получены автором с использованием передового высокотехнологического оборудования, современных методов обработки экспериментальных данных, а также

адекватного математического аппарата построения расчетных данных. Полученные результаты находятся в соответствии с имеющимися литературными данными.

Личный вклад. Автором лично была предложена и развита инновационная идея релаксационной диагностики магнитных наночастиц. Для достижения поставленной цели им на базе имеющегося сканирующего ВТСП СКВИД-магнитометра был разработан и собран уникальный прибор – СКВИД-релаксометр, позволяющий детектировать релаксационный сигнал магнитных наночастиц в беспрецедентно широком временном диапазоне (от 6 мкс до нескольких минут).

Для повышения предельной чувствительности СКВИД-сенсоров по магнитному потоку ($< 10^{-5} \Phi_0/\text{Гц}^{1/2}$) с целью регистрации магнитных полей рассеяния сильноразбавленных (~ 0.2 об.%) ансамблей магнитных наночастиц им была разработана оригинальная технология воспроизводимого изготовления ВТСП СКВИД-сенсоров, содержащих джозефсоновские переходы субмикронной ширины (0.7–1 мкм).

Основная часть экспериментальных данных (релаксационные кривые, гистограммы и функции распределения частиц по размеру), а также расчетные аппроксимационные кривые получены автором лично.

Объекты исследования синтезировались автором совместно с научной группой химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Расчеты начальной намагниченности образцов с целью дальнейшей калибровки измеренных релаксационных кривых выполнялись совместно с сотрудниками института земного магнетизма и распространения радиоволн РАН.

Апробация работы.

Основные материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на научных семинарах Физфака МГУ и ИЗМИРАН. Основные положения и результаты диссертации докладывались на 11 международных конференциях и симпозиумах. А именно: международных конференциях по прикладной сверхпроводимости (Applied Superconductivity Conference, ASC) в 2000, 2002 и 2004 годах; международных европейских конференциях по прикладной сверхпроводимости (European Conference on Applied Superconductivity, EUCAS) в 2001, 2003 и 2005 годах; международных симпозиумах по магнетизму (Moscow International Symposium on Magnetism, MISM) в 2002 и 2005 годах; международных конференциях “Chemistry of Solid State and Modern Micro- and Nanotechnologies” в 2004 и 2005 годах; международном семинаре по проблемам прикладной криоэлектрики (Challenges of Applied Cryoelectrics) в 2006 г.

Публикации.

По результатам вошедших в диссертацию исследований имеется 10 печатных работ, опубликованных в ведущих отечественных и зарубежных реферируемых журналах.

Объем и структура диссертации.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, 2 приложений, списка используемых аббревиатур, списка публикаций автора по теме диссертации и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет 114 страниц, включая 48 рисунков, 3 таблицы, список публикаций автора по теме диссертации из 10 наименований и список цитируемой литературы из 112 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы исследования, сформулированы цели исследования, раскрыты научная новизна, практическая ценность и личный вклад автора.

Глава 1. Обзор проблемы исследования.

В параграфе 1.1 дан обзор наиболее широко распространенных датчиков магнитного поля и задач, в которых они используются. В Таблице 1 приведены наименования этих датчиков, их характерные чувствительности (на уровне белого шума) и размеры.

Таблица 1. Параметры датчиков магнитного поля.

Тип сенсора	СКВИД ($T = 4.2-77$ К)	Индуктивный датчик ($T \sim 300$ К)	ГМС-элемент ($T \sim 300$ К)	Датчик Холла ($T \sim 300$ К)
Чувствительность по магнитному полю, Тл/Гц ^{1/2}	$10^{-11}-10^{-15}$		$10^{-9}-10^{-11}$	$10^{-4}-10^{-7}$
Чувствительность по магнитному моменту, ешт/Гц ^{1/2}		$10^{-5}-10^{-6}$		
Характерный размер сенсора	0.1–10 мм	2–5 см	50–500 нм	50–500 нм

Как видно из Таблицы 1, СКВИДы обладают очень высокой чувствительностью, что позволяет использовать их в задачах регистрации сверхмалых магнитных полей. Так, СКВИД-магнитометры успешно применяются для детектирования магнитных полей, порождаемых токами мозга (магнитоэнцефалография) и сердца (магнитокардиография) человека [14]. С середины 90-х годов СКВИД-магнитометрия стала активно использоваться для изучения фундаментальных свойств магнитных наночастиц [8, 13], в биомедицинских исследованиях на базе магнитных наномаркеров [15], а также в исследовании ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [16]. В настоящей работе был развит метод СКВИД-релаксометрии, позволяющий диагностировать магнитный наноматериал, приготавливаемый в виде разбавленного ансамбля однодоменных частиц.

В параграфе 1.2 кратко рассмотрены особенности высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) и СКВИДов на их основе. Показаны преимущества и недостатки ВТСП СКВИДов. В параграфе 1.3 подробно описаны характеристики джозефсоновских переходов, составляющих основу СКВИДов. Рассмотрены особенности ВТСП джозефсоновских переходов, формируемых на бикристаллических подложках. В параграфе 1.4 подробно описаны характеристики ВТСП СКВИДов постоянного тока, используемых в настоящем исследовании. Приведена базовая схема СКВИДа постоянного тока, представлены типичные вольт-амперные и вольт-полевая характеристики такого СКВИДа. Дано определение чувствительности СКВИДа в единицах эквивалентного шумового потока, составившего в данной работе значение $< 10^{-5} \Phi_0/\text{Гц}^{1/2}$.

Параграф 1.5 посвящен методу СКВИД-релаксометрии, основными приложениями которого являются: 1) импульсная ЯМР-спектроскопия, активно развиваемая группой под руководством Кларка [16]; 2) релаксометрическая диагностика магнитных наночастиц, впервые реализованная в настоящем диссертационном исследовании. В первой части параграфа приведены общие сведения по ЯМР-спектроскопии и некоторые результаты, полученные группой Кларка методом ВТСП СКВИД-релаксометрии. Во второй части параграфа наглядно рассмотрены существующие методы диагностики магнитных наночастиц и кратко описана суть предлагаемого релаксометрического метода диагностики, основанного на анализе кривых релаксации намагниченности ансамблей магнитных наночастиц, измеряемых с помощью ВТСП СКВИД-релаксометра.

Глава 2. Изготовление сенсоров и сборка релаксометра.

В параграфе 2.1 детально описана разработанная автором технологическая схема воспроизводимого изготовления высокочувствительных ВТСП СКВИД-сенсоров на бикристаллических подложках. Показано, что для повышения чувствительности СКВИДов по магнитному потоку необходимо использовать малоугловые подложки; при этом СКВИДы должны содержать джозефсоновские переходы субмикронной ширины. В данной работе использовались бикристаллические подложки SrTiO_3 с углом разориентации границы 24° .

В основе предложенной технологической схемы лежит принцип вторичной электронной литографии с результирующим ионным травлением ВТСП пленки через углеродную маску. Поэтапно данная схема включает в себя: 1) лазерное напыление пленок высокотемпературного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (YBCO); 2) выполнение традиционной фотолитографии с формированием предварительных СКВИДов с джозефсоновскими переходами шириной 10 мкм, 3) последовательное нанесение слоев углерода, германия и электронного резиста; 4) электронную литографию с экспозицией боковых участков переходов предварительных СКВИДов; 5) последовательное травление слоев германия, углерода и ВТСП с результирующим формированием СКВИДов с субмикронными джозефсоновскими переходами. Совмещение поля электронной экспозиции с переходами предварительных СКВИДов выполняется при помощи вспомогательных ВТСП меток с ценой деления 2 мкм, располагающихся по бокам СКВИДа.

Внешний вид ВТСП СКВИД-сенсора с джозефсоновскими переходами шириной 0.8 мкм, изготовленного по указанной технологической схеме, и структура чипа, содержащего два сенсора, представлены на Рис. 1.

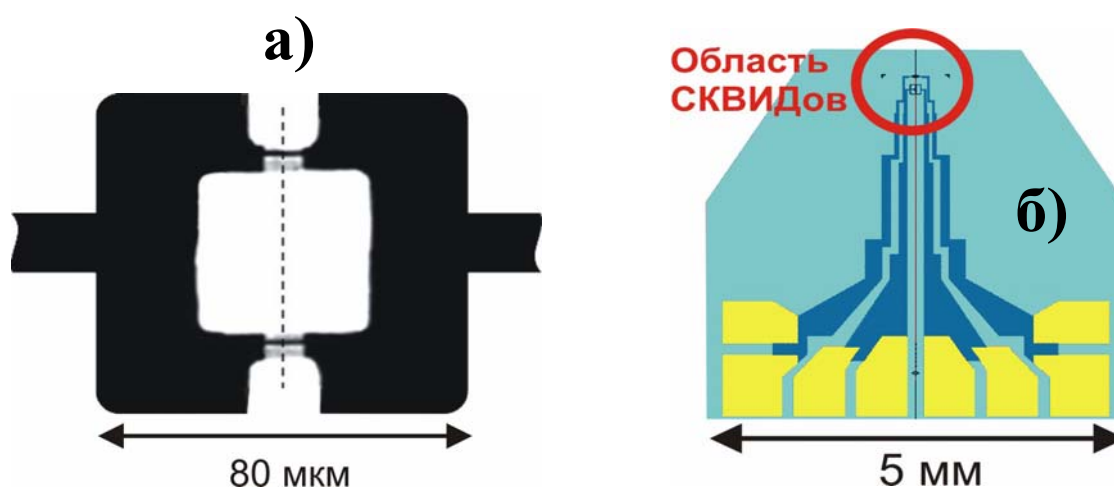


Рис. 1. Изображение ВТСП СКВИД-сенсора, полученное с помощью просвечивающего оптического микроскопа (а) и структура чипа, содержащего два СКВИД-сенсора (б). Положение бикристаллического шва показано вертикальной штриховой линией. Каждый СКВИД имеет четыре контактные площадки.

В параграфе 2.2 подробно изложен принцип сборки СКВИД-релаксометра для задачи измерения релаксационных кривых суперпарамагнитных объектов. СКВИД-релаксометр реализован на базе имеющегося в совместном центре криогенной магнитометрии “Физфак МГУ/ИЗМИРАН” сканирующего ВТСП СКВИД-магнитометра [17]. В состав СКВИД-релаксометра помимо указанного магнитометра входят следующие компоненты: 1) схема электронной коммутации тока смещения через катушку подмагничивания; 2) оптимизированная цепь катушки подмагничивания; 3) усовершенствованная широкополосная СКВИД-электроника. На Рис. 2 представлена схема регистрирующей части разработанного СКВИД-релаксометра.

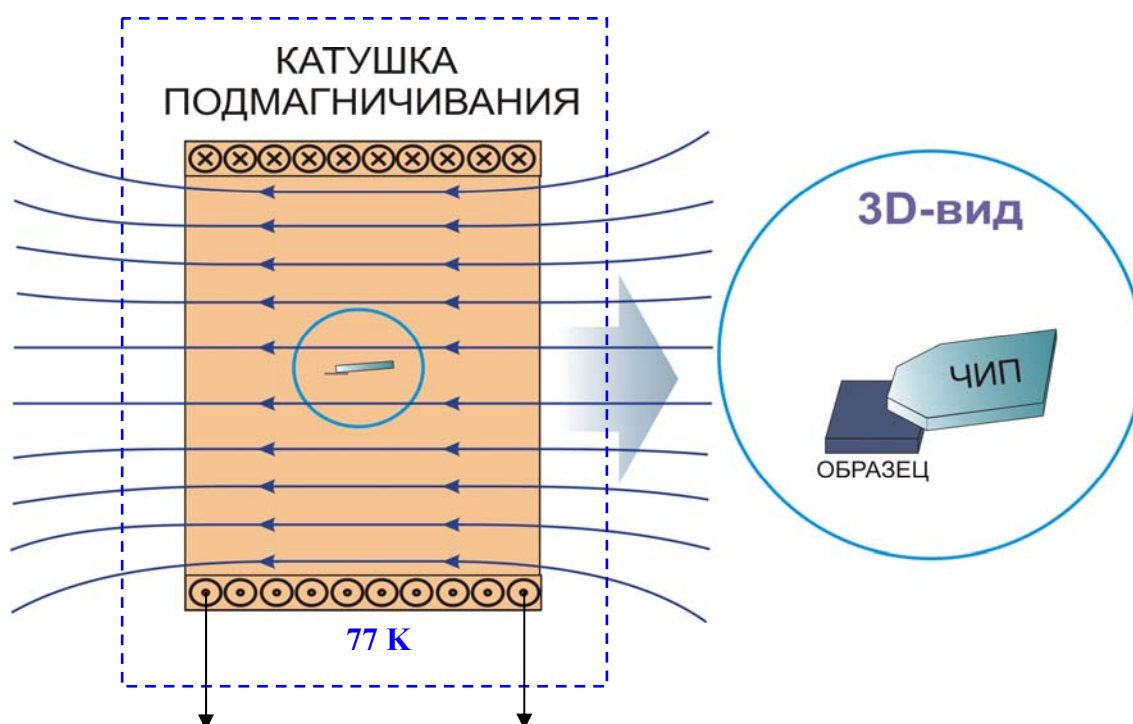


Рис. 2. Схема регистрирующей части СКВИД-релаксометра. СКВИД-сенсор локализован вблизи скошенного края чипа (см. Рис. 1б).

Схема электронной коммутации реализована на твердотельном ключе микросхемы КР590КН4. Максимально допустимый коммутируемый ток данного ключа составлял 20 мА, а время срабатывания – 300 нс. Помимо твердотельного ключа схема коммутации включала в себя схему подавления дребезга управляющей кнопки.

Цель катушки подмагничивания оптимизировалась по критерию наискорейшего затухания остаточного тока в катушке подмагничивания с момента выключения тока смещения через нее. Целью данной оптимизационной задачи являлось достижение беспрецедентно малого (< 100 мкс) в задаче релаксометрии магнитных наноматериалов

времени затухания остаточного поля подмагничивания, статическое значение которого (при фиксированном токе смещения) вместе с тем позволяло бы чувствовать магнитные поля рассеяния образцов со сверхнизким содержанием магнитного компонента (< 1 об.%). Для достижения этой цели автор воспользовался программным комплексом MicroCap 7.0, позволяющим моделировать переходные процессы в электрических цепях, содержащих активные и реактивные элементы. В результате решения данной оптимизационной задачи были достигнуты следующие параметры: индуктивность катушки подмагничивания 0.7 мГн; статическое поле подмагничивания до 50 А/м; время затухания остаточного поля катушки ~ 1.5 мкс.

В данной работе для регистрации сигнала СКВИДа использовалась модуляционная потоково-запирающая электронная схема [17]. Данная схема позволяет подавлять избыточный низкочастотный шум усилительного тракта в выходном сигнале, поскольку усиление происходит на высокой частоте модуляционного сигнала (100–200 кГц). Динамический диапазон работы этой схемы составляет несколько сот квантов магнитного потока $\Phi_0 = 2 \cdot 10^{-15}$ Вб. Частотный диапазон работы стандартной электроники лежит от 0 до 20 кГц. Однако, частотный диапазон полезных релаксационных сигналов, изучаемых в данной работе, лежит от 0 до 200 кГц. В связи с этим в рамках настоящего исследования возникла необходимость расширить полосу пропускания стандартной СКВИД-электроники до уровня 200 кГц, что и было успешно сделано благодаря использованию последних моделей широкополосных интегральных микросхем. Модуляционная частота при этом была увеличена до 4 МГц. Скорость слежения сигнала обратной связи составила $7 \cdot 10^5 \Phi_0/\text{с}$.

Глава 3. Измерения.

В параграфе 3.1 рассмотрена методика химического синтеза объектов исследования – разбавленных ансамблей магнитных наночастиц Fe_3O_4 , однородно распределенных в полимерной матрице. Концентрация частиц в образцах составляла ~ 0.2 об.%. Исследовались три типа ансамблей частиц с разными средним размером и дисперсией распределения. По данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) форма частиц близка к сферической, а гистограммы распределения объемной доли фракций частиц для всех трех типов ансамблей хорошо описываются контурами Гаусса со следующими параметрами: 1) средний размер $D_0 \sim 7.7$ нм, дисперсия $\sigma \sim 45\%$; 2) $D_0 \sim 4.7$ нм, $\sigma \sim 40\%$; 3) $D_0 \sim 4.0$ нм, $\sigma \sim 50\%$. На Рис. 3 представлены данные по ансамблю со средним размером 7.7 нм и дисперсией 45%.

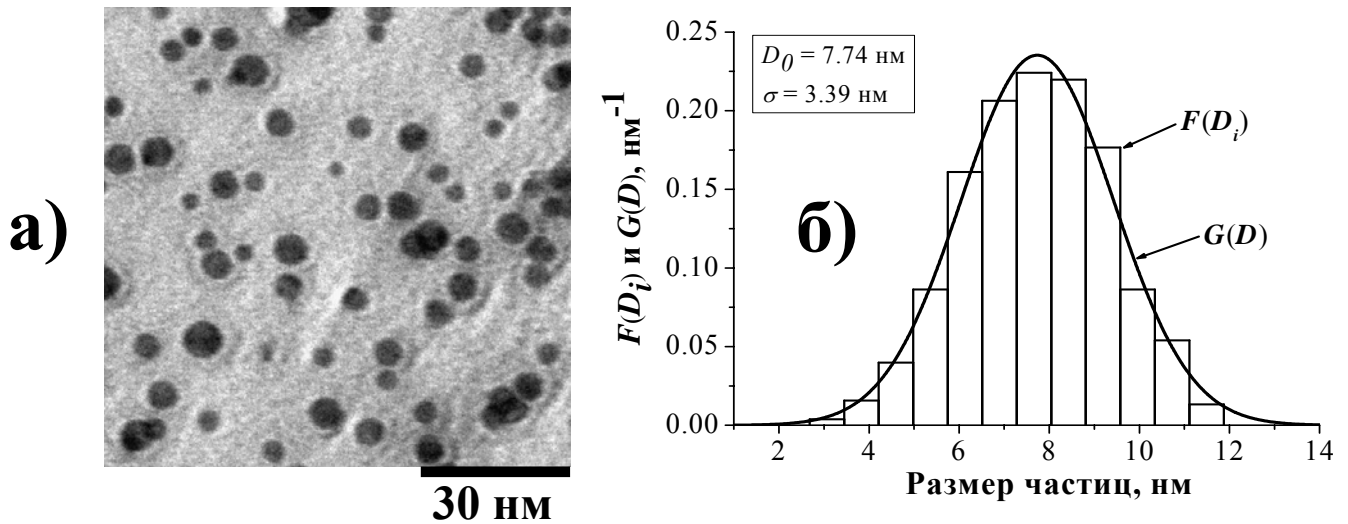


Рис. 3. Ансамбль наночастиц Fe_3O_4 со средним размером 7.7 нм и дисперсией 3.4 нм. Представлены ПЭМ-снимок частиц (а) и гистограмма распределения объемной доли фракций частиц $F(D_i)$, аппроксимированная нормированным контуром Гаусса $G(D)$ (б).

В параграфе 3.2 представлены результаты измерения тестового релаксационного сигнала, создаваемого тонкой (20 мкм) медной проволокой, последовательно соединенной с дросселем и резистором требуемых номиналов, в цепь которых задавался ток смещения, коммутируемый описанной в параграфе 2.2 схемой. Экспериментальные данные по затуханию поля рассеяния от такой проволоки хорошо аппроксимируются теоретической кривой, описываемой классическим выражением для RL-цепи, что подтверждает корректность проводимых измерений релаксации намагниченности наночастиц.

В параграфе 3.3 описана процедура получения релаксационной кривой исследуемого образца. Образец приготавливался из пленочных полимерных нанокомпозиций (см. §3.1) в виде квадратной таблетки с размерами $l_x \times l_y \times l_z$, лежащими в диапазоне: $0.5 < l_x, l_y < 1.5$ мм; $50 < l_z < 100$ мкм. Процедура включала в себя: 1) подмагничивание образца в течение 1 мин; 2) получение распределения поля рассеяния над образцом в единицах выходного напряжения СКВИД-магнитометра $V(x_i, y_j)$; 3) фиксация СКВИД-сенсора в точке экстремума выходного напряжения V^{extr} (на границе образца); 4) выключение поля подмагничивания с последующей регистрацией некалиброванной релаксационной кривой $|V^{extr}|(t)$.

В параграфе 3.4 описана процедура калибровки релаксационной кривой в единицах намагниченности образца. Для преобразования выходного напряжения СКВИД-электроники V в нормальную компоненту B_z магнитного поля, в котором находится СКВИД-сенсор, необходимо:

$$B_z = V / (K_{oc} \cdot A_{eff}). \quad (1)$$

Величина K_{oc} представляет собой коэффициент обратной связи СКВИД-электроники, а A_{eff} есть эффективная площадь СКВИД-сенсора. В нашем эксперименте $K_{oc} = 5 \text{ В}/\Phi_0$,

$A_{eff} = 3200 \text{ мкм}^2$. Таким образом, формула (1) позволяет из распределения $V(x_i, y_j)$ получить распределение $B_z(x_i, y_j)$.

Далее, используя распределение $B_z(x_i, y_j)$, можно определить начальную намагниченность образца $M(0)$, соответствующую $|V^{extr}|(0)$. Тогда калибровку релаксационной кривой в единицах намагниченности образца следует выполнить следующим образом:

$$M(t) = M(0) \cdot |V^{extr}|(t) / |V^{extr}|(0). \quad (2)$$

На Рис. 4 представлена одна из калиброванных релаксационных кривых в линейном и логарифмическом временном масштабах.

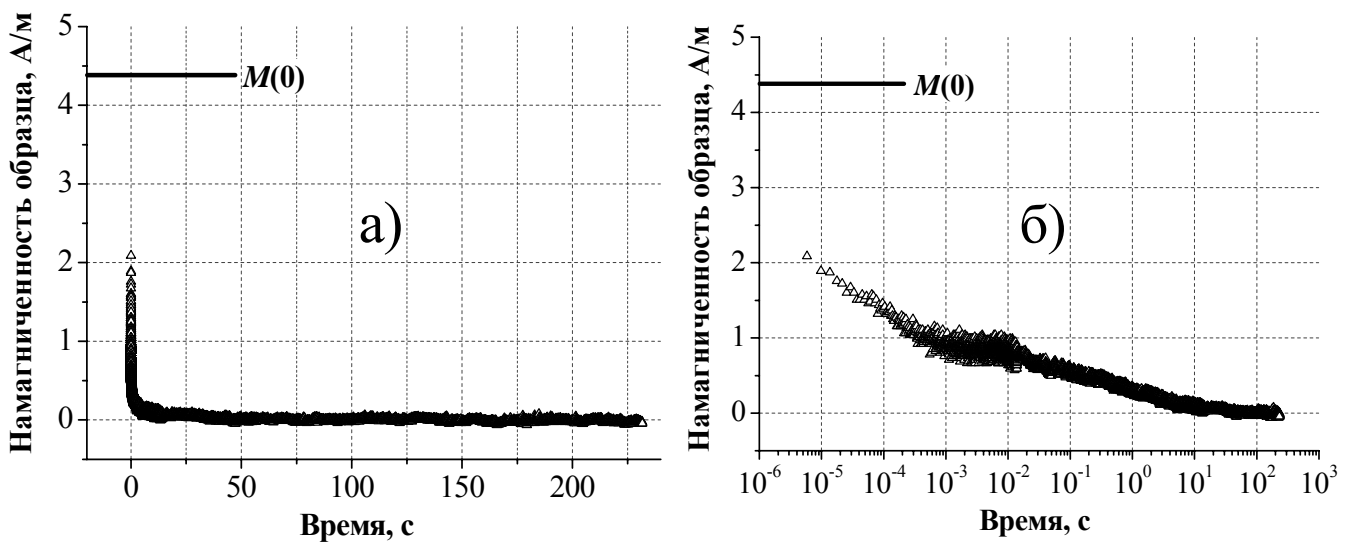


Рис. 4. Релаксация намагниченности ансамбля суперпарамагнитных наночастиц, представленная в линейном (а) и логарифмическом (б) временном масштабах.

В основе процедуры определения $M(0)$ лежит минимизация следующего функционала:

$$\sum_{i,j} [B_z^{theor}(x_i, y_j) - B_z(x_i, y_j)]^2, \quad (3)$$

где $B_z^{theor}(x_i, y_j)$ – теоретические значения поля рассеяния однородно намагниченного образца, итерационно вычисляемые при заданных: 1) намагниченности образца $M(0)$; 2) высоте сканирования; 3) плоскостных размерах образца; 4) толщине образца; 5) координатах одного из четырех вершин образца; 6) угле отклонения нижней границы образца от направления поля подмагничивания. При этом для повышения надежности определяемых значений $M(0)$ все параметры кроме толщины являлись варьируемыми и последовательно подбирались до тех пор, пока стандартное отклонение теоретического поля от наблюдаемого не достигало шумового уровня 10^{-8} Тл.

Глава 4. Теоретическое описание поведения магнитных наночастиц.

Параграф 4.1 посвящен описанию анизотропии магнитных наночастиц. Дано определение однодоменной частицы. Рассмотрены одноосная и кубическая магнитокристаллические анизотропии. Вводятся понятия энергии и констант магнитокристаллической анизотропии. Также кратко описана методика определения энергии анизотропии формы частицы.

Магнитная энергия однодоменной частицы зависит от углового положения ее магнитного момента и может иметь много минимумов, разделенных потенциальными барьерами. В общем случае энергия однодоменной частицы представляет собой сумму энергии магнитокристаллической анизотропии E_a , энергии анизотропии формы частицы E_{sh} , энергии магнитостатического взаимодействия магнитного момента частицы с внешним полем и полем, создаваемым другими частицами. Магнитокристаллическая анизотропия связана с симметрией кристаллической решетки, а анизотропия формы – с формой частицы. Для сферических частиц $E_{sh} = 0$. В случае сильноразбавленных ансамблей можно пренебречь энергией межчастичного дипольного взаимодействия.

Простейшим и практически наиболее важным типом магнитокристаллической анизотропии является одноосный. Упрощенное выражение для энергии одноосной магнитокристаллической анизотропии выглядит следующим образом [5]:

$$E_a = K_u V \cdot \sin^2 \theta, \quad (4)$$

где K_u – константа одноосной магнитокристаллической анизотропии, V – объем частицы, θ – угол между магнитным моментом и кристаллографической осью c частицы, которая при $K_u > 0$ называется осью легкого намагничивания (легкой осью).

В качестве примера одноосного материала следует привести объемный (bulk) кристалл кобальта, имеющий в нормальных условиях гексагональную плотноупакованную кристаллическую решетку. Объемные кристаллы с кубической решеткой, такие как железо и никель, характеризуются кубической магнитокристаллической анизотропией, задаваемой более сложным выражением:

$$E_a = K_I V \cdot (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2), \quad (5)$$

где K_I – константа кубической анизотропии; $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ представляют собой направляющие косинусы магнитного момента однодоменной частицы относительно кристаллографических осей a, b, c .

В параграфе 4.2 дается определение суперпарамагнитных частиц. Детально рассматривается подход Нееля [18], описывающий на кинетическом уровне процессы перемагничивания ансамблей однодоменных частиц. Формулируется закон Нееля–Аррениуса для частоты переходов магнитного момента частицы через потенциальные барьеры магнитной энергии ΔE_i , который был выведен с феноменологических позиций при условии, что ΔE_i много больше тепловой энергии ($\Delta E_i/k_B T > 10$). Вводится в рассмотрение намагниченность насыщения M_S . Выводится (без промежуточных выкладок) расчетная формула (6), описывающая процесс релаксации намагниченности разбавленного ансамбля однодоменных частиц с одноосной анизотропией, характеризуемого функцией $G(D)$ распределения объемной доли фракций частиц по размеру D и функцией $q(\varphi)$ распределения численной доли фракций частиц по углу φ ориентации их легких осей относительно направления прикладываемого поля H :

$$M(t) = \int_0^{\infty} G(D) \exp[-2f \cdot t] \int_0^{\pi/2} \tilde{M}(0) q(\varphi) d\varphi dD, \quad (6)$$

где $f = f_0 \cdot \exp[-K_u V / k_B T]$ есть частота переходов магнитного момента частицы через потенциальный барьер анизотропии $K_u V$; $V = (\pi/6) \cdot D^3$ – объем частицы; $f_0 \sim 10^{10}$ Гц есть частота попыток момента частицы перейти через потенциальный барьер; $\tilde{M}(0)$ – проекция (на направление приложенного поля) начальной намагниченности гипотетического ансамбля идентичных частиц с заданными размером D и углом φ ориентации их легких осей, определяемая следующим выражением:

$$\tilde{M}(0) = \left(\frac{C_V}{100} \right) \cdot M_S \cdot \cos \varphi \cdot \left(\frac{f_{high} - f_{low}}{f_{high} + f_{low}} \right) \cdot \left(1 - \exp[-(f_{high} + f_{low}) \cdot \Delta t] \right), \quad (7)$$

где C_V – объемная концентрация частиц в образце ($[C_V] = \text{об.}\%$); Δt – время приложения поля подмагничивания. Величины f_{high} и f_{low} , определяемые выражениями (8) и (9), представляют собой частоты переходов магнитного момента частицы из одного минимума магнитной энергии в другой через барьеры ΔE_{min} и ΔE_{max} , задаваемые [19] при $\mu_0 H \ll 2K_u/M_S$ выражениями (10) и (11).

$$f_{high} = f_0 \cdot \exp(-\Delta E_{min} / k_B T) \quad (8)$$

$$f_{low} = f_0 \cdot \exp(-\Delta E_{max} / k_B T) \quad (9)$$

$$\Delta E_{min} = K_u V - \mu_0 H M_S V \cdot (\sin \varphi + \cos \varphi) \quad (10)$$

$$\Delta E_{max} = K_u V - \mu_0 H M_S V \cdot (\sin \varphi - \cos \varphi), \quad (11)$$

Глава 5. Сопоставление экспериментальных и расчетных данных: обсуждение результатов.

В Главе 5 приведены результаты аппроксимации измеренных релаксационных кривых трех типов разбавленных (0.2 об.%) ансамблей магнитных наночастиц Fe_3O_4 . Измерения проводились при температуре 77 К. Известно, что при комнатной температуре объемный (bulk) материал Fe_3O_4 имеет кубическую решетку, а при температуре ~ 125 К он претерпевает переход в фазу с более низкой симметрией (по всей вероятности, в моноклинную). Это, в свою очередь, вызывает переход его магнитокристаллической анизотропии из кубического типа в смешанный, задаваемый выражением из шести членов [5]. Температуру перехода называют точкой Вервея.

Известно также [20–23], что переход магнитного вещества в наносостояние может сопровождаться возмущением его кристаллической решетки (некоторым изменением межатомных расстояний) вплоть до появления новых фаз не характерных для объемного материала при нормальных условиях. Следствием этого является нарушение (изменение) симметрии решетки магнитного наноматериала, которое в случае наночастиц Fe_3O_4 может приводить к формированию в них одноосной магнитокристаллической анизотропии.

Данный эффект и наличие так называемой поверхностной одноосной анизотропии, возникающей в ферритах (MeFe_2O_4 , где Me – металл) из-за снижения координационного числа поверхностных ферромагнитных атомов [1–2], позволяют в первом приближении интерпретировать поведение магнитных наночастиц Fe_3O_4 размером менее 10 нм с точки зрения эффективной одноосной анизотропии [24, 25]. Энергия эффективной анизотропии включает в себя энергию магнитокристаллической анизотропии пропорциональную объему частицы V и энергию поверхностной анизотропии пропорциональную площади поверхности частицы S . В связи с этим на данном этапе работы аппроксимация измеренных при 77 К релаксационных кривых ансамблей наночастиц Fe_3O_4 выполнялась именно в предположении эффективной одноосной анизотропии (см. (4)). Под величиной K_u тогда следует понимать константу эффективной одноосной анизотропии.

Расчетные данные были получены в рамках закона Нееля–Аррениуса при заданных значениях K_u и M_S с использованием программного комплекса MathCad 13.0. При этом в расчетной формуле (6) также были учтены: 1) $G(D)$ – функция распределения объемной доли фракций частиц по размеру, определяемая по данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ); 2) $q(\varphi)$ – функция случайного распределения численной доли фракций частиц по углу ориентации их легких осей относительно направления внешнего поля.

На Рис. 5а–б и 6а представлены результаты аппроксимации релаксационных кривых для каждой из трех изученных систем. Для ансамбля со средним размером 7.7 нм и

дисперсией 3.4 нм значения определенных фундаментальных магнитных параметров таковы: $K_u = 3.8 \cdot 10^4$ Дж/м³, $M_S = 4.7 \cdot 10^5$ А/м. Для ансамбля со средним размером 4.7 нм и дисперсией 1.9 нм: $K_u = 2.3 \cdot 10^5$ Дж/м³, $M_S = 4.3 \cdot 10^5$ А/м. Для ансамбля со средним размером 4.0 нм и дисперсией 2.0 нм: $K_u = 2.5 \cdot 10^5$ Дж/м³, $M_S = 4.1 \cdot 10^5$ А/м.

Выбор наилучшей аппроксимирующей кривой выполнялся визуально, принимая во внимание критерий минимальности квадратичного отклонения расчетных данных от экспериментальных. Время итерационного нахождения наилучшей аппроксимирующей кривой занимало порядка 1 ч. Основная погрешность в оценке фундаментальных магнитных параметров была обусловлена ошибками определения параметров функции распределения $G(D)$ вследствие размытости и частичного перекрытия контуров идентифицируемых на ПЭМ-снимке частиц. А именно, ошибкой определения среднего размера D_0 ($\pm 5\%$) и дисперсии σ ($\pm 10\%$) функции $G(D)$.

На Рис. 6б представлены экспериментальные данные и две максимально смещенные расчетные релаксационные кривые, полученные для одновременно максимально смещенных значений среднего размера D_{0X} и дисперсии σ_X : $D_{0X} = D_0 \pm 0.05 \cdot D_0$; $\sigma_X = \sigma \pm 0.1 \cdot \sigma$ ($D_0 = 4.0$ нм, $\sigma = 2.0$ нм). Погрешности оценок фундаментальных магнитных параметров определялись как относительные отклонения значений параметров, полученных в результате аппроксимации при заданных D_{0X} и σ_X , от значений параметров, полученных в результате аппроксимации при заданных D_0 и σ . Погрешность оценки K_u составила $\pm 15\%$, а $M_S \pm 10\%$.

В конце Главы 5 показано, что полученные значения K_u и M_S находятся в соответствии с литературными данными.

В **приложении 1** рассмотрены наиболее активно развиваемые приложения магнитных наноматериалов, такие как магнитная запись информации на жесткие диски и магниторезистивную память MRAM. Также рассмотрены биомедицинские применения магнитных наночастиц (иммунодиагностика и распознавание ДНК). В **приложении 2** кратко описан микромагнитный подход, развитый Брауном [26] с использованием теории стохастических процессов и позволяющий отслеживать динамику магнитного момента индивидуальной частицы [27].

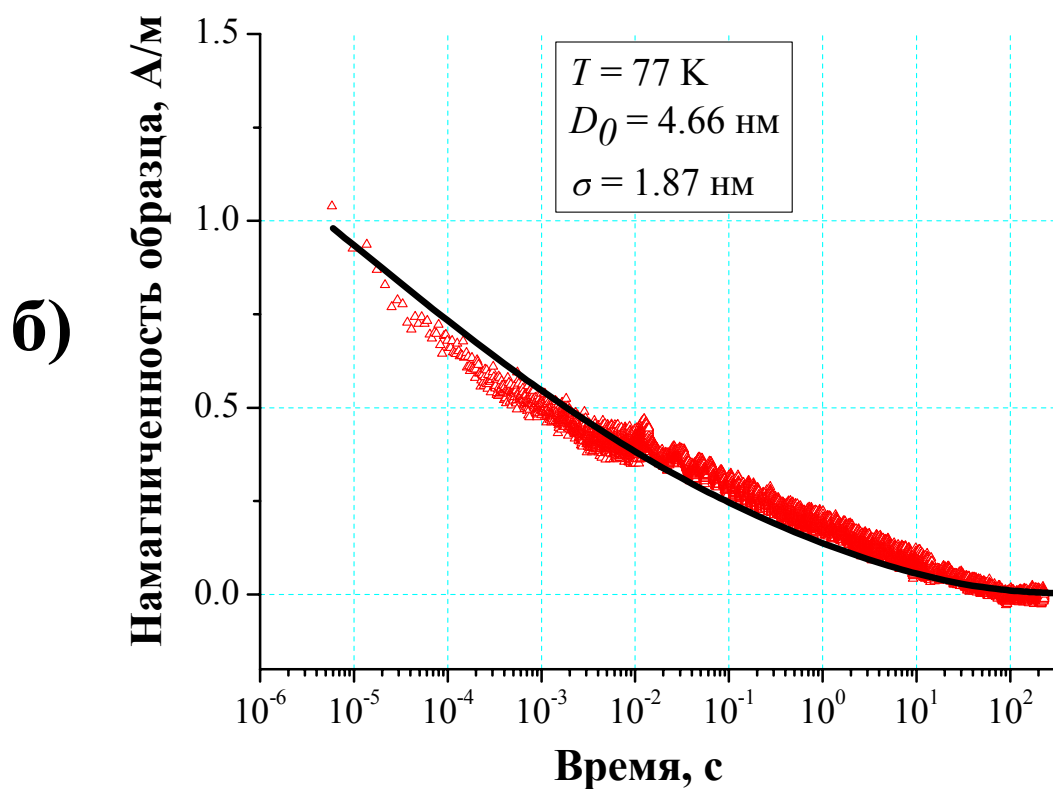
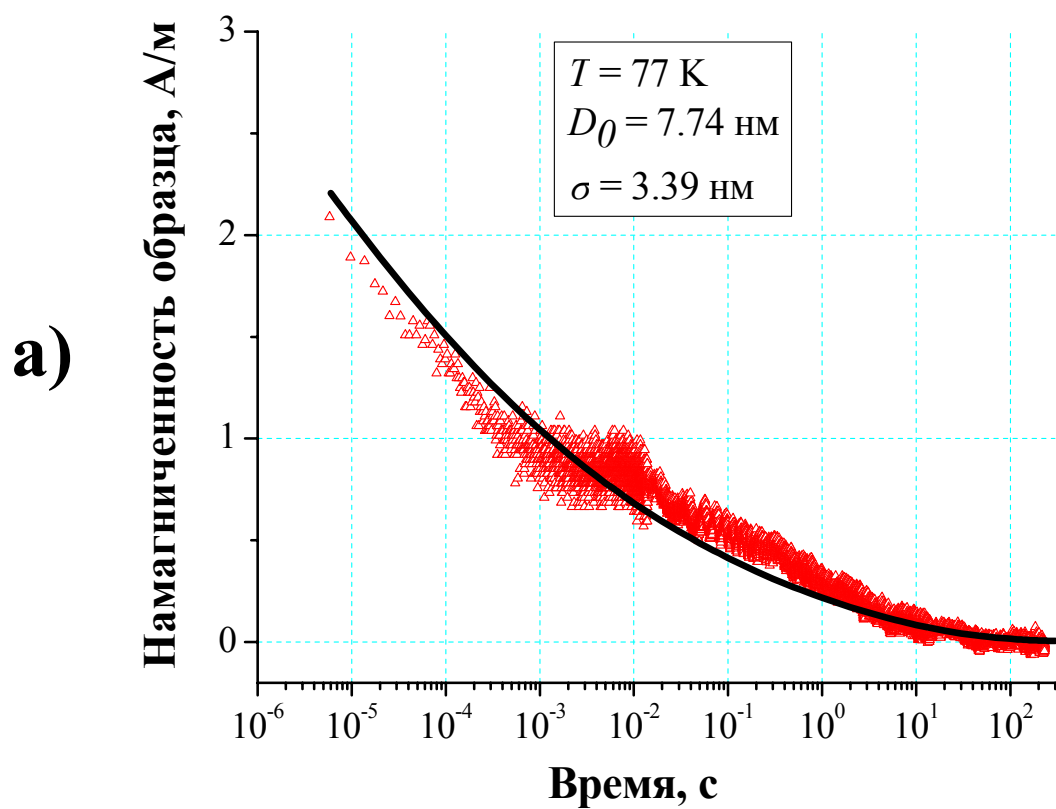


Рис. 5. Сопоставление экспериментальных и расчетных данных по релаксации намагниченности для ансамблей наночастиц Fe_3O_4 со средним размером $D_0 = 7.7 \text{ нм}$ и дисперсией $\sigma = 3.4 \text{ нм}$ (а) и $D_0 = 4.7 \text{ нм}$ и $\sigma = 1.9 \text{ нм}$ (б). Экспериментальные данные представлены в виде точек, а расчетные данные – в виде аппроксимирующей кривой.

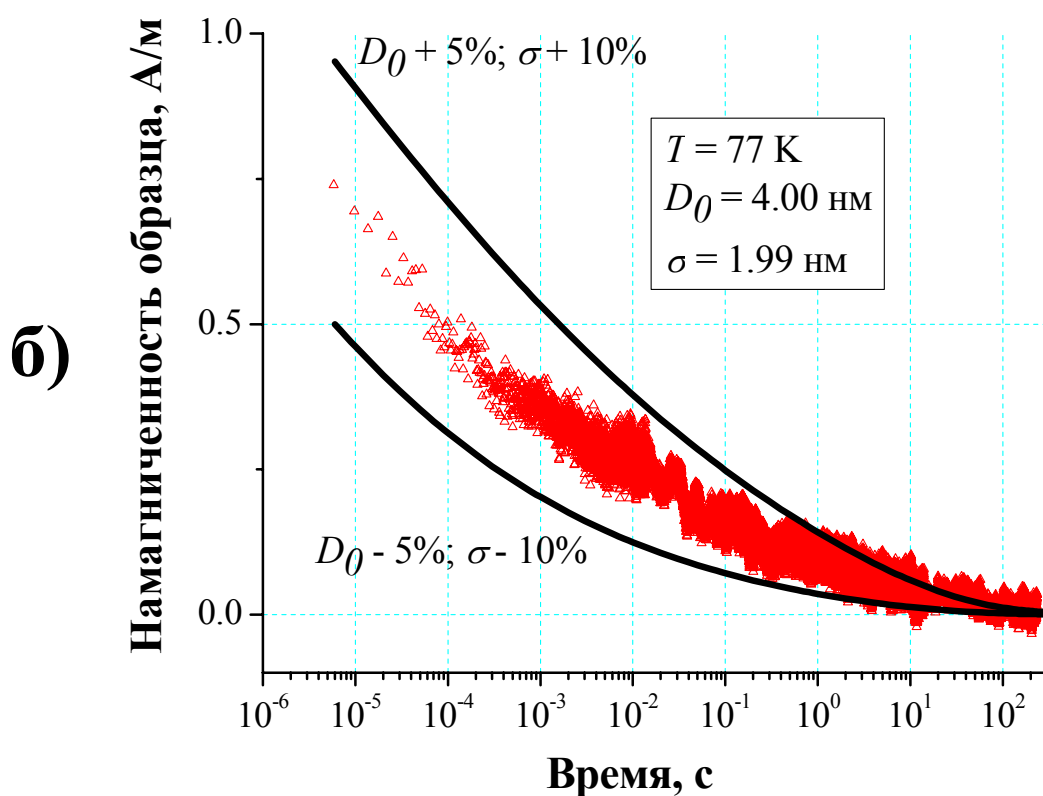
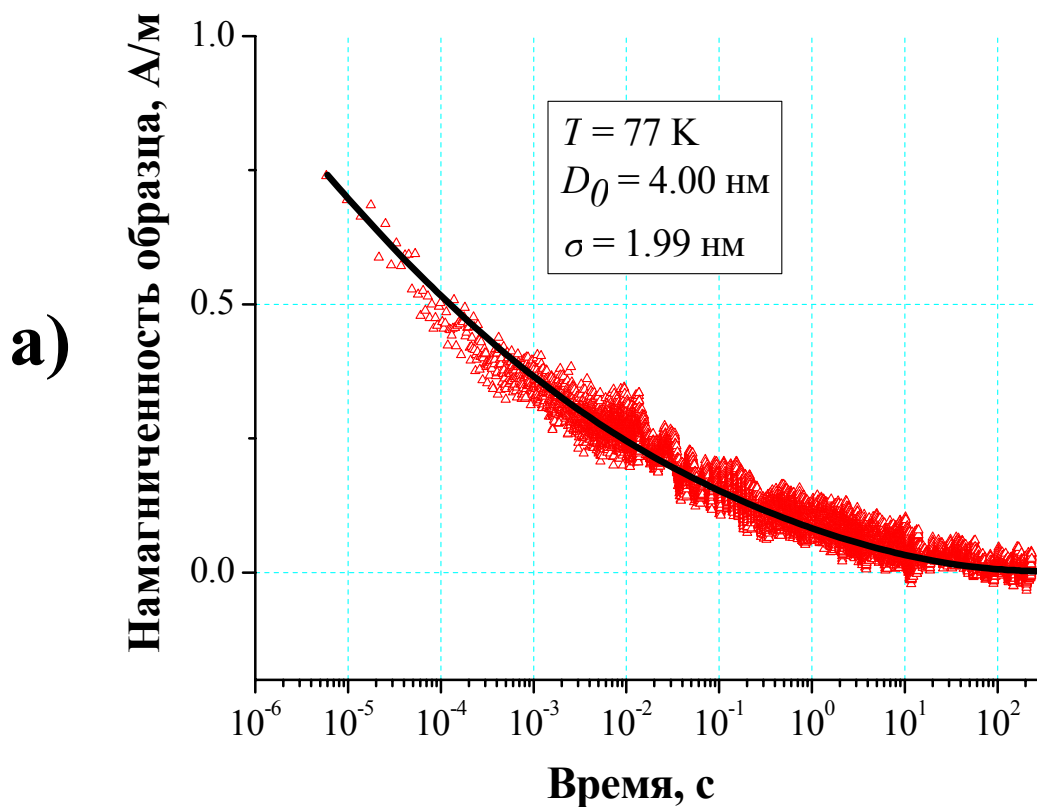


Рис. 6. Сопоставление экспериментальных и расчетных данных по релаксации намагниченности для ансамбля наночастиц Fe_3O_4 со средним размером $D_0 = 4.0$ нм и дисперсией $\sigma = 2.0$ нм (а). На рисунке б) представлены экспериментальные данные (точки) для того же ансамбля и две максимально смещенные расчетные релаксационные кривые, полученные для одновременно максимально смещенных (в соответствии с указанными ошибками) значений среднего размера и дисперсии.

В **выводах** формулируются основные результаты диссертации:

1. Предложена и отработана оригинальная технология воспроизводимого изготовления ВТСП СКВИД-сенсоров с высокой чувствительностью по магнитному потоку ($< 10^{-5} \Phi_0/\text{Гц}^{1/2}$). На бикристаллических подложках с углом разориентации границы 24° изготовлены СКВИДы, содержащие джозефсоновские переходы субмикронной ширины (0.7–1 мкм).

2. Реализован релаксометр для измерения релаксационных характеристик магнитных объектов на основе сканирующего ВТСП СКВИД-магнитометра с временным диапазоном регистрации полезного сигнала от 6 мкс до нескольких минут и величиной постоянного поля подмагничивания до 50 А/м.

3. В рамках закона Нееля–Аррениуса реализован алгоритм расчета релаксационных кривых разбавленных ансамблей однодоменных частиц при заданных значениях константы одноосной анизотропии K_u и намагниченности насыщения M_S , который учитывает:

- 1) $G(D)$ – функцию распределения объемной доли фракций частиц по размеру;
- 2) $q(\varphi)$ – функцию случайного распределения численной доли фракций частиц по углу ориентации их легких осей.

4. При температуре 77 К измерены кривые релаксации намагниченности трех типов разбавленных (~ 0.2 об.%) ансамблей суперпарамагнитных наночастиц Fe_3O_4 , характеризующихся следующими параметрами: 1) средний размер $D_0 \sim 7.7$ нм, дисперсия $\sigma \sim 45\%$; 2) $D_0 \sim 4.7$ нм, $\sigma \sim 40\%$; 3) $D_0 \sim 4.0$ нм, $\sigma \sim 50\%$. Экспериментальные данные по релаксации намагниченности аппроксимированы теоретическими релаксационными кривыми, полученными в результате свертки частных релаксационных кривых, описывающих гипотетические ансамбли идентичных частиц, с функциями $G(D)$ и $q(\varphi)$.

5. Определены значения фундаментальных магнитных параметров (K_u и M_S) исследованных ансамблей наночастиц Fe_3O_4 с погрешностью $K_u \pm 15\%$ и $M_S \pm 10\%$. С уменьшением среднего размера частиц в ансамбле от 7.7 до 4.0 нм наблюдается увеличение значений константы анизотропии и уменьшение значений намагниченности насыщения.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. I. Volkov, A. Kalabukhov, O. Snigirev, and A. Zherikhin, “Carbon Masks for Patterning the YBCO Submicron Josephson Junctions,” *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, vol. 11, no. 1, pp. 292–295, 2001.
2. И. Волков, А. Калабухов, О. Снигирев и А. Жерихин, “ВТСП субмикронные джозефсоновские переходы: технологические аспекты,” *Радиотехника и Электроника*, № 7, стр. 892–896, 2001.
3. I. Volkov, A. Kalabukhov, O. Snigirev, and A. Zherikhin, “Fabrication and Study of YBCO Submicron Josephson Junctions on Bicrystal Substrates,” *Physica C*, vol. 372–376, pp. 72–75, 2002.
4. I. Volkov, M. Chukharkin, and O. Snigirev, “YBCO Submicron Josephson Junctions on Bicrystal Substrates,” *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, vol. 13, no. 2, pp. 861–864, 2003.
5. S. Gudoshnikov, N. Usov, I. Volkov, O. Snigirev, S. Gubin, and G. Yurkov, “Magnetic Properties of Fe-based Nanoparticle Assembly,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 258–259, pp. 54–56, 2003.
6. I. Volkov, S. Gudoshnikov, N. Usov, and O. Snigirev, “High-Resolution Scanning SQUID Microscope for Testing Magnetic Properties of Materials Containing Magnetic Nanoparticles,” *Proceedings of the European Conference on Applied Superconductivity’03 (reviewing journal)*, conference series no. 181, pp. 3258–3263, 2003 (electronic version).
7. А. Волков, М. Москвина, И. Волков, А. Волынский и Н. Бакеев, “Получение, структура и магнитные свойства полимерных наноконпозиций поливинилового спирта– Fe_3O_4 ,” *Высокомолекулярные Соединения*, сер. А, т. 47, № 5, стр. 755–762, 2005.
8. Ю. Кокшаров, И. Волков, В. Никифоров, С. Поляков, А. Волков, М. Москвина и др., “Особенности магнитных свойств наночастиц магнетита вблизи температуры Вервея,” *Нелинейный Мир*, №1–2, 2005.
9. I. Volkov, M. Chukharkin, O. Snigirev, A. Volkov, M. Moskvina, S. Gudoshnikov, and A. Kerimov, “HTS SQUID Microscopy for Measuring the Magnetization Relaxation of Magnetic Nanoparticles,” *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, vol. 15, no. 3, pp. 3874–3878, 2005.
10. I. Volkov, S. Gudoshnikov, N. Usov, A. Volkov, M. Moskvina, A. Maresov, O. Snigirev, and S. Tanaka, “SQUID-Measurements of Relaxation Time of Fe_3O_4 Superparamagnetic Nanoparticle Ensembles,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 300, pp. e294–e297, 2006.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- [1] R. Kodama and A. Berkowitz, “Atomic-scale magnetic modeling of oxide nanoparticles,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, pp. 6321–6336, 1999.
- [2] R. Kodama, “Magnetic nanoparticles,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 200, pp. 359–372, 1999.
- [3] Ю. Кокшаров и С. Губин, “Получение, строение и свойства магнитных материалов на основе кобальтсодержащих наночастиц,” *Неорганические Материалы*, т. 38, стр. 1287–1304, 2002.
- [4] L. Zhang, G. Papaefthymiou, and J. Ying, “Size quantization and interfacial effects on a novel γ -Fe₂O₃/SiO₂ magnetic nanocomposite via sol–gel matrix–mediated synthesis,” *J. Appl. Phys.*, vol. 81, pp. 6892–6900, 1997.
- [5] S. Chikazumi, “Physics of magnetism,” Wiley, New York, 1964.
- [6] Q. Pankhurst, C. Binns, M. Maher, D. Kechrakos, and K. Trohidou, “Magnetic behavior of nanostructured films assembled from preformed Fe clusters embedded in Ag,” *Phys. Rev. B*, vol. 66, pp. 184413-1–184413-12, 2002.
- [7] G. Held, G. Grinstein, H. Doyle, S. Sun, and C. Murray, “Competing interactions in dispersions of superparamagnetic nanoparticles,” *Phys. Rev. B*, vol. 64, pp. 012408-1–012408-4, 2001.
- [8] W. Wernsdorfer, M. Jamet, C. Thirion, D. Mailly, *et al.*, “Magnetic anisotropy of a single cobalt nanocluster,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, pp. 4676–4679, 2001.
- [9] S. Morup, “Mossbauer effect in small particles,” *Hyperfine Interactions*, vol. 60, pp. 959–974, 1990.
- [10] E. Fonda, S. Teixeira, J. Geshev, D. Babonneau, F. Pailloux, and A. Traverse, “Negative differential magnetization for Ni nanoparticles in Al,” *Phys. Rev. B*, vol. 71, pp. 184411-1–184411-9, 2005.
- [11] T. Song, R. Roshko, and E. Dahlberg, “Modelling the irreversible response of magnetically ordered materials: a Preisach-based approach,” *J. Phys.: Condens. Matter.*, vol. 13, pp. 3443–3460, 2001.
- [12] R. Boardman, H. Fangohr, S. Cox, A. Goncharov, A. Zhukov, and P. Groot, “Micromagnetic simulation of ferromagnetic part-spherical particles,” *J. Appl. Phys.*, vol. 95, pp. 7037–7039, 2004.
- [13] S. Woods, J. Kirtley, S. Sun, and R. Koch, “Direct investigation of superparamagnetism in Co nanoparticle films,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, pp. 137205-1–137205-4, 2001.
- [14] K. Sternickel and A. Braginski, “Biomagnetism using SQUIDs: status and perspectives,” *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 19, pp. S160–S171, 2006.

- [15] S. Tanaka, Z. Aspanut, H. Kurita, C. Toriyabe, *et al.*, “Bio-application of high- T_C SQUID magnetic sensor,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 300, pp. e315–e319, 2006.
- [16] J. Clarke, M. Augustine, and D. TonThat, “SQUID detected NMR and NQR,” *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, vol. 11, pp. 139–156, 1998.
- [17] С. Гудошников, Л. Матвеец, В. Мигулин, О. Снигирев и А. Тишин, “Сканирующая магнитометрия высокого разрешения на основе сверхпроводящего квантового интерферометра,” *Радиотехника и Электроника*, т. 46, стр. 793–805, 2001.
- [18] L. Neel, *Ann. Geophys. (C.N.R.S.)*, vol. 5, p. 99, 1949.
- [19] D. Weller and A. Moser, “Thermal effect limits in ultrahigh density magnetic recording,” *IEEE Trans. Magn.*, vol. 35, pp. 4423–4439, 1999.
- [20] Ю. Петров, “Физика малых частиц,” Наука, Москва, 1982.
- [21] N. Nakajima, T. Koide, T. Shidara, H. Miyauchi, *et al.*, “Perpendicular magnetic anisotropy caused by interfacial hybridization via enhanced orbital moment in Co/Pt multilayers: magnetic circular X-ray dichroism study,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, pp. 5229–5232, 1998.
- [22] K. Kadau, M. Gruner, P. Entel, and M. Kreth, “Modeling structural and magnetic phase transitions in iron-nickel nanoparticles,” *Phase Transitions*, vol. 76, nos. 4–5, pp. 355–365, 2003.
- [23] X. Nie, J. Jiang, E. Meletis, L. Tung, and L. Spinu, “Synthesis, structure, and magnetic properties of ϵ -Co nanocrystalline thin films and annealing effects,” *J. Appl. Phys.*, vol. 93, pp. 4750–4755, 2003.
- [24] P. Poddar, T. Telem-Shafir, T. Fried, and G. Markovich, “Dipolar interactions in two- and three-dimensional magnetic nanoparticle arrays,” *Phys. Rev. B*, vol. 66, pp. 060403-1–060403-4, 2002.
- [25] I. Hrianca, C. Caizer, and Z. Schlett, “Dynamic magnetic behavior of Fe_3O_4 colloidal nanoparticles,” *J. Appl. Phys.*, vol. 92, pp. 2125–2132, 2002.
- [26] W. Brown, “Thermal fluctuations of a single-domain particle,” *Phys. Rev.*, vol. 130, pp. 1677–1686, 1963.
- [27] J. Garcia-Palacios and F. Lazaro, “Langevin-dynamics study of the dynamical properties of small magnetic particles,” *Phys. Rev. B.*, vol. 58, pp. 14937–14958, 1998.