

## Об особенностях парапроцесса в системе наночастиц

© В.И. Николаев, И.А. Род

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119992 Москва, Россия

E-mail: rod@phys.msu.ru

(Поступила в Редакцию 26 сентября 2005 г.)

Обсуждаются особенности парапроцесса в магнитоупорядоченных частицах различной дисперсности. Показано, что в случае систем наночастиц анализ парапроцесса будет существенно более полным, если в дополнение к обычной полевой восприимчивости ввести в рассмотрение еще одну восприимчивость — ту, которая связана с ростом релаксирующего магнитного момента частицы, вызванным внешним магнитным полем.

PACS: 75.20.-g, 75.40.Cx, 75.40.Mg, 75.50.Tt

Парапроцесс, или истинное намагничивание, относится к числу тех явлений, изучение которых позволяет понять механизмы формирования магнитных свойств магнитоупорядоченных веществ [1]. Механизм самого парапроцесса связан, как известно, с влиянием внешнего магнитного поля на магнитное упорядочение в спиновой системе на фоне конкуренции между обменным взаимодействием и тепловым движением. Установление закономерностей парапроцесса, качественных и количественных, позволяет получить дополнительные данные при анализе и интерпретации экспериментальных данных о температурно-полевых зависимостях намагниченности магнетика, магнитотепловых явлениях, магнитоотрицательности, фазовых переходах. Все это можно в полной мере отнести и к системам наночастиц, свойства которых столь широко изучаются в последние годы (см., например, [2–4]).

Между тем, как это ни странно, особенности парапроцесса в системах наночастиц остаются до последнего времени почти не изученными. Этот нетривиальный факт можно связывать с двумя обстоятельствами.

Во-первых, интенсивность парапроцесса в наночастицах резко ослаблена по сравнению со случаем обычных (массивных) ферромагнитных частиц из-за релаксационных процессов в спиновой системе, благодаря которым воздействие внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}$  обусловлено не всей величиной поля, а лишь его проекцией на направление релаксирующего магнитного момента наночастицы  $\boldsymbol{\mu}$ . Во-вторых, для реальных систем наночастиц характерен разброс их размеров, что с неизбежностью приводит к размытию измеряемых на опыте величин, описывающих их свойства, в том числе и магнитные. Взятые в совокупности эти два обстоятельства делают задачу экспериментального исследования парапроцесса в системе наночастиц чрезвычайно трудной.

В такой ситуации представляет несомненный интерес исследование парапроцесса в системе наночастиц в рамках достаточно реалистичной модели, которая позволила бы выявить закономерности парапроцесса в отсутствие разброса частиц по размерам. Попытке такого исследования как раз и посвящена настоящая работа.

В качестве основы формализма рассмотрения мы взяли функцию Ланжевена, модифицировав ее при помощи модели молекулярного поля, как это сделано в [5]. В том частном случае, когда атомный спин  $S = 1/2$ , две названные модели позволяют получить систему из следующих двух уравнений, описывающих как повороты момента  $\boldsymbol{\mu}$ , вызванные тепловым движением, так и истинное намагничивание частицы (парапроцесс) [5]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\sigma}{M_0} = \frac{M}{M_0} L\left(\frac{T_C}{T} \frac{H}{H'} \frac{M}{M_0}\right), \\ \frac{\sigma}{M_0} = \frac{M}{M_0} N \frac{H'}{H} \left[ \frac{1}{2} \frac{T}{T_C} \ln \frac{1 + \frac{M}{M_0}}{1 - \frac{M}{M_0}} - \frac{M}{M_0} \right]. \end{array} \right. \quad (1)$$

$$\left. \right\} \quad (2)$$

Здесь  $L$  — функция Ланжевена;  $M_0$  — удельная намагниченность частицы при абсолютном насыщении;  $M (\equiv \mu/m)$  и  $\sigma$  — соответственно удельная намагниченность частицы и средняя ее проекция на направление поля  $\mathbf{H}$  ( $m$  — масса частицы);  $T_C$  — температура Кюри;  $H' \equiv kT_C/\mu_0$  — характеристическое поле;  $N (\equiv \mu_0/\mu_B)$  — номинальный магнитный момент частицы, выраженный в магнетонах Бора.

Среди величин, входящих в уравнения (1) и (2), две величины —  $N$  и  $T_C$  — выступают в роли параметров задачи. Варьируя их вместе с переменными  $T$  и  $H$ , можно моделировать условия, в которых оказываются в ходе экспериментальных исследований частицы магнитоупорядоченных веществ различного состава и дисперсности.

При температурах выше точки Кюри парапроцесс имеет место в магнитных полях, превышающих некоторое критическое значение  $H_{\text{crit}}$ . Действительно, в этой области температур в отсутствие поля наночастицы находятся в парамагнитном состоянии. Внешнее магнитное поле и тепловое движение — два конкурирующих фактора, влияющих на магнитный порядок: магнитное поле стремится восстановить и поддержать его, а тепловое движение — разрушить. При увеличении поля магнитный порядок внутри частицы восстанавливается, и при  $H > H_{\text{crit}}$  частица находится уже в состоянии индуцированного суперпарамагнетизма.

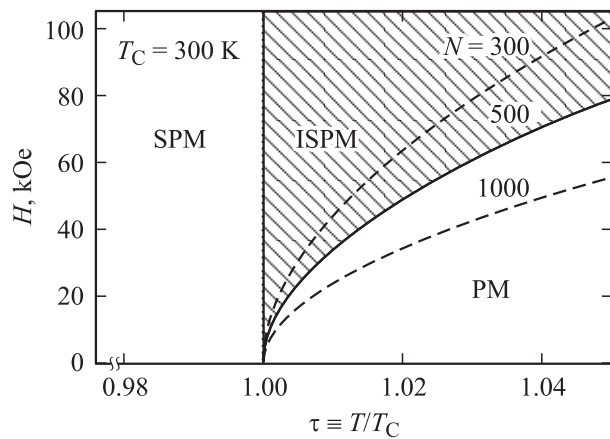


Рис. 1. Магнитная фазовая  $HT$ -диаграмма суперпарамагнетика.

На рис. 1 показана магнитная фазовая  $HT$ -диаграмма суперпарамагнетика, построенная в результате решения системы уравнений (1)–(2) (расчеты проведены для случая наночастиц с  $T_C = 300$  К и  $N = 300, 500, 1000$ ). На диаграмме видны три области температур и полей: суперпарамагнетизма SPM ( $T < T_C$ ), парамагнетизма PM ( $T > T_C, H < H_{crit}$ ) и индуцированного суперпарамагнетизма ISPM ( $T > T_C, H > H_{crit}$ ). Границу раздела фаз ISPM и PM можно трактовать как полевую зависимость критической температуры  $\tau_{crit}$ , при которой происходит температурный фазовый переход из суперпарамагнитного состояния в парамагнитное (при  $H \neq 0$ ) [6].

Наиболее удобной характеристикой парапроцесса в случае „массивных“ частиц принято считать магнитную восприимчивость  $\chi(T, H)$ . В соответствии со смыслом величин, входящих в уравнения (1) и (2), в случае наночастиц приходится ввести взамен восприимчивости  $\chi(T, H)$  две другие магнитные восприимчивости:  $\chi_M(T, H) \equiv (\partial M / \partial H)_T$  и  $\chi_\sigma(T, H) \equiv (\partial \sigma / \partial H)_T$ . Первая из них характеризует собственно парапроцесс внутри наночастицы, вызванный внешним полем  $\mathbf{H}$ , тогда как вторая — его косвенное проявление в виде средней проекции намагниченности  $\sigma$  в направлении поля  $\mathbf{H}$ .

На рис. 2–4 показаны основные результаты моделирования восприимчивостей парапроцесса (для удобства сравнения в виде безразмерных комбинаций величин) в магнитоупорядоченных частицах при помощи системы уравнений (1)–(2).

Рис. 2 соответствует случаю массивных однодоменных частиц (с  $N = 10^6$ ). Как показал анализ зависимостей  $\chi_M(T, H)$  и  $\chi_\sigma(T, H)$  для этого частного случая, это действительно массивные частицы: для них  $\chi_M(T, H) = \chi_\sigma(T, H) \equiv \chi(T, H)$ . Иначе говоря, парапроцесс протекает в таких частицах обычным образом — релаксация магнитных моментов доменов практически отсутствует ( $\sigma = M$ ), а парапроцесс проявляется в возрастании намагниченности домена  $M$  по мере возрастания поля  $\mathbf{H}$ . Весьма показательным, что максимум

на зависимости  $\chi(T, H)_{H=const}$  неограниченно возрастает при  $H \rightarrow 0$ , все более смещаясь в области температур  $T > T_C$  к температуре Кюри, как это и имеет место для ферромагнетиков [1].

Что же касается случая наночастиц, для них зависимости магнитных восприимчивостей  $\chi_M(T, H)$  и  $\chi_\sigma(T, H)$  оказываются совершенно различными (ср. рис. 3 и 4). Эти зависимости действительно относятся к случаю наночастиц. Так, для частиц Co с  $N = 500$  характерный линейный размер составляет  $\sim 1.4$  nm [7].

Обратим внимание на чрезвычайно резкий выброс для зависимости  $\chi_M$  от температуры при фазовом пе-

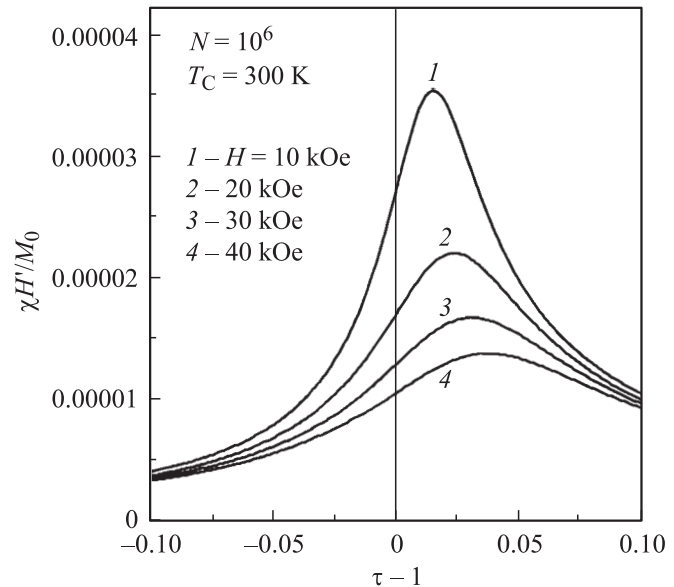


Рис. 2. Температурные зависимости восприимчивости для случая массивных частиц.

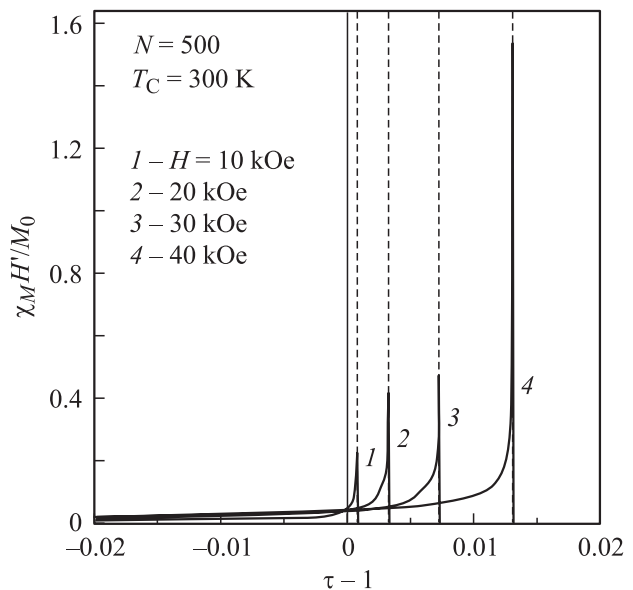
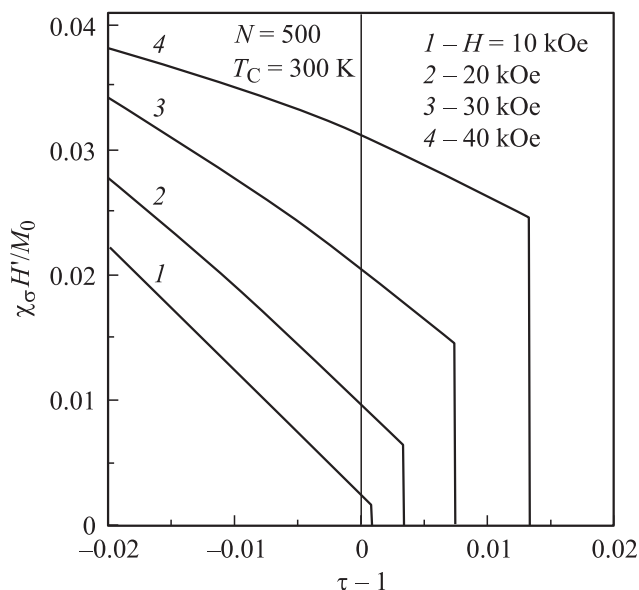


Рис. 3. Температурные зависимости восприимчивости  $\chi_M$  для случая наночастиц.



**Рис. 4.** Температурные зависимости восприимчивости  $\chi_\sigma$  для случая наночастиц.

реходе „суперпарамагнетизм–парамагнетизм“ в случае  $H \neq 0$  (рис. 3). Численный анализ зависимости  $\chi_M(T)$  в этих условиях показал, что этот выброс соответствует критическому индексу (в принятых обозначениях [8])  $\gamma'_M = 1/2$ , тогда как для зависимости  $\chi_\sigma(T)$  индекс равен  $\gamma'_\sigma = -1$  [9].

Сравнивая два семейства зависимостей,  $\chi_M(T, H)$  и  $\chi_\sigma(T, H)$ , и подводя итоги, выделим главные особенности парапроцесса в наночастицах:

1) в отличие от случая массивных частиц парапроцесс в наночастицах следует характеризовать не одной, а двумя магнитными восприимчивостями, имеющими различный физический смысл, —  $\chi_M(T, H)$  и  $\chi_\sigma(T, H)$ ;

2) в области точки Кюри ( $T \leq T_C$ ) первая из них связана лишь с увеличением намагниченности  $M$  внешним полем, тогда как вторая — главным образом с уже имеющейся намагниченностью  $M$ ;

3) парапроцесс в наночастицах обрывается при переходе системы частиц из суперпарамагнитного состояния в парамагнитное при некоторой критической температуре  $T_{\text{crit}} (> T_C)$ , зависящей от величины внешнего магнитного поля (рис. 3 и 4) и от размера частиц;

4) температурный фазовый переход „суперпарамагнетизм–парамагнетизм“ во внешнем магнитном поле  $H = \text{const} \neq 0$  происходит как фазовый переход второго рода: магнитная восприимчивость  $\chi_\sigma$  терпит разрыв при  $T = T_{\text{crit}}$  (рис. 4), тогда как намагниченность  $\sigma$  не имеет разрыва [6];

5) при фазовом переходе „суперпарамагнетизм–парамагнетизм“ восприимчивость  $\chi_M(T, H)$  имеет аномалию, которая соответствует критическому индексу  $\gamma'_M = 1/2$ ;

6) особенности парапроцесса в системе наночастиц могут быть использованы для сепарации частиц по

размеру благодаря тому обстоятельству, что температура фазового перехода „суперпарамагнетизм–парамагнетизм“ зависит от внешнего магнитного поля и от размера частиц.

Заметим в заключение, что выбранная модель описания парапроцесса в системе наночастиц действительно оказалась достаточно реалистичной: с ее помощью удается описать особенности магнитных свойств как ферромагнитных, так и суперпарамагнитных частиц в области температур и внешних магнитных полей, соответствующих условиям существования магнитных фазовых переходов „ферромагнетизм–парамагнетизм“ и „суперпарамагнетизм–парамагнетизм“. Это дает основание надеяться на то, что полученные зависимости могут быть использованы в качестве ориентира и в исследованиях парапроцесса в реальных системах наночастиц.

## Список литературы

- [1] К.П. Белов. Магнитные превращения. Гос. изд-во физико-математической литературы. М. (1959). 260 с.
- [2] D.L. Leslie-Pelecky, R.D. Rieke. Chem. Matter. **8**, 1770 (1996).
- [3] I.M.L. Billas, A. Chatelain, W.A. de Heer. J. Magn. Magn. Mater. **168**, 64 (1997).
- [4] R. Skomski. J. Phys.: Condens. Matter **15**, R841 (2003).
- [5] Ю.С. Авраамов, В.М. Белова, В.И. Николаев, В.М. Стучеников. ФТТ **16**, 10, 3180 (1974).
- [6] V.I. Nikolaev, T.A. Bushina, Kim Eng Chan. J. Magn. Magn. Mater. **213**, 213 (2000).
- [7] M. Respaud, J.M. Broto, H. Rakoto, A.R. Fert, L. Ythomas, B. Barbara, M. Verelst, E. Snoeck, P. Lecante, A. Mossset, J. Osuna, T. Ould Ely, C. Amiens, B. Chaudret. Phys. Rev. B **57**, 5, 2925 (1998).
- [8] Г. Стенли. Фазовые переходы и критические явления. Мир, М. (1980). 419 с.
- [9] В.И. Николаев, И.А. Род. Вестн. МГУ. Сер. 3, Физика, астрономия **3**, 63 (2005).