

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА

---

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи  
УДК 537.621, 537.634.2, 537.638.214,  
537.638.5, 538.955

РОД Ирина Андреевна

**ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ  
СУПЕРПАРАМАГНЕТИКА В ОБЛАСТИ ТОЧКИ КЮРИ**

Специальность 01.04.11 – физика магнитных явлений

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

МОСКВА  
2007

Работа выполнена на кафедре общей физики физического факультета  
Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова

Научный руководитель	доктор физико-математических наук, профессор В.И.Николаев
Официальные оппоненты:	доктор физико-математических наук, профессор С.А.Никитин доктор физико-математических наук, профессор Ю.Г.Рудой
Ведущая организация	Ярославский государственный технический университет

Защита состоится «19» апреля 2007 года в \_\_\_\_\_ часов на заседании  
диссертационного совета К 501.001.02 в Московском государственном  
университете им. М.В.Ломоносова по адресу: 119992 ГСП-2, г. Москва,  
Ленинские горы, МГУ, физический факультет, аудитория \_\_\_\_\_.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета  
МГУ  
им. М.В.Ломоносова.

Автореферат разослан «\_\_» марта 2007 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета К 501.001.02,  
кандидат физико-математических наук

И. А. Никанорова

## 1. Общая характеристика работы

**Актуальность темы.** В последние годы особый интерес у специалистов, занимающихся синтезом и исследованием новых материалов, вызывают физические свойства наночастиц вещества. Среди прочих их особенностей большой интерес представляют магнитные свойства. Интерес к малым частицам мотивирован прежде всего тем, что их свойства могут сильно, даже качественно, отличаться от свойств сплошных макроскопических тел. К примеру, в определенных условиях теплоемкость атомных кластеров может стать отрицательной [1] – явление, не наблюдавшееся в макроскопических телах. Другое качественное изменение при переходе от сплошной среды к наночастицам – появление магнетизма в неферромагнитных материалах [2–6]. Магнитные наночастицы обладают уникальной структурой и свойствами, многие из которых имеют практическую ценность. В таких объектах часто зависят от структуры фундаментальные, обычно «структурно-нечувствительные» в случае «массивных» магнетиков характеристики [7], такие как температура Кюри, намагниченность насыщения и др. Эта особенность дает возможность улучшать существующие и создавать принципиально новые конструкционные и функциональные материалы.

Магнитные свойства наночастиц до сих пор остаются малоизученными. Этот нетривиальный факт можно связывать с тем, что 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. В такой ситуации представляет несомненный интерес исследование магнитных свойств систем наночастиц в рамках достаточно реалистичной модели, которая позволила бы выявить их особенности и закономерности.

**Цель работы.** Основная цель исследований – выявление особенностей и закономерностей магнитных свойств наночастиц в области точки Кюри на основе формализма, использующего модель Ланжевена, модифицированную при помощи теории молекулярного поля.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- 1) изучение основных особенностей магнитной фазовой диаграммы суперпарамагнетика;
- 2) выявление особенностей парапроцесса в суперпарамагнетике на основе анализа температурно-полевых зависимостей его магнитной восприимчивости;
- 3) исследование температурно-полевых зависимостей магнитострикции, теплоемкости и магнетокалорического эффекта в суперпарамагнетике в области точки Кюри;
- 4) исследование магнитных свойств суперпарамагнетика на основе представлений о критических явлениях.

**Научная новизна.** Научная новизна диссертационной работы состоит в том, что впервые в рамках модифицированной модели Ланжевена проведено детальное исследование магнитных свойств (намагниченности, магнитной восприимчивости магнитострикции, магнитной аномалии теплоемкости, магнетокалорического эффекта) суперпарамагнетика в области температур выше точки Кюри. Показано, что при анализе парапроцесса в наночастицах в дополнение к обычной полевой восприимчивости необходимо ввести в рассмотрение восприимчивость, которая связана с ростом релаксирующего магнитного момента частицы. На основе представлений о критических явлениях проведен расчет критических индексов для температурно-полевых зависимостей магнитных свойств суперпарамагнетика. Показано, что для полученных значений критических индексов выполняются известные термодинамические неравенства Рашбрука, Гриффитса, Куперсмита, что подтверждает реалистичность используемой модели описания магнитных свойств суперпарамагнетика. Проведен анализ двух механизмов влияния ангармонизма колебаний поверхностных атомов на температуру Кюри магнитных наночастиц, – обусловленных обрывом обменных связей поверхностных атомов и тепловым расширением наночастиц. Предсказана возможность наблюдения «возвратного» магнетизма в системе наночастиц.

**Практическая ценность работы.** Полученные результаты могут быть использованы при интерпретации экспериментальных данных о температурно-полевых зависимостях магнитных свойств суперпарамагнетика.

### **На защиту выносятся следующие основные положения:**

1. На основе модифицированной модели Ланжевена проведено комплексное исследование магнитных свойств наночастиц в области точки Кюри – магнестрикции, магнитной аномалии теплоемкости, магнетокалорического эффекта. Выявлены характерные особенности этих свойств.

2. Впервые проведен анализ основных механизмов влияния ангармонизма колебаний поверхностных атомов на температуру Кюри магнитных наночастиц.

3. Показано, что вклад в изменение точки Кюри наночастиц, вызванный ангармонизмом колебаний поверхностных атомов, может быть как отрицательным, так и положительным, и его величина может достигать нескольких десятков процентов от величины точки Кюри.

4. Впервые рассмотрен вопрос о возможности возникновения состояния «возвратного» магнетизма наночастиц.

5. Впервые магнитные фазовые переходы в ансамбле наночастиц рассмотрены на основе представлений о критических явлениях.

**Апробация работы.** По результатам работы автором сделаны доклады на следующих конференциях: Международной конференции “Physics of liquid materials: modern problems” (Киев, 31 мая 2001 г.), Международном симпозиуме по магнетизму (Москва, 20–24 июня 2002 г.), 2-й Международной конференции “Physics of liquid matter: modern problems” (Киев, 12–15 сентября 2003 г.), Всероссийской научной конференции ВНКСФ–10 (Москва, 1–7 апреля 2004 г.), Международной конференции “Physics of liquid materials: modern problems” (Киев, 27–31 мая 2005 г.), Международном симпозиуме по магнетизму (Москва, 25–30 июня 2005 г.), Международном форуме по некристаллическим телам “International Workshop on Non-Crystalline Solids” (Gijon, Spain, 20–23 июня 2006 г.), 12-й Международной Плесской конференции по магнитным жидкостям (Плес, 30 августа–2 сентября 2006).

**Публикации.** Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 13 работах, список которых приведен в конце автореферата.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка научных публикаций автора и списка цитируемой литературы из 115 наименований. Общий её объём составляет 124 страницы текста, включая 51 рисунок и 8 таблиц.

## **2. Краткое содержание работы**

**Во Введении** обоснована актуальность проводимых исследований, сформулированы цель и основные задачи работы, охарактеризована научная новизна полученных результатов.

**Глава 1** представляет собой обзор литературных данных по исследованию магнитных свойств наночастиц.

Общие свойства наночастиц как объекта физических исследований обсуждаются в разделе 1.1, где описаны условия, при которых наночастицы проявляют суперпарамагнитные свойства, а также перечислены так называемые экспериментальные критерии суперпарамагнетизма. Описанию характерных магнитных свойств наночастиц посвящен раздел 1.2. В этом разделе обсуждается влияние размеров частиц на намагниченность, точку Кюри наночастиц, их магнитотепловые свойства. В разделе 1.3 дана классификация систем наночастиц по структурным свойствам, которые обуславливают те или иные магнитные их свойства, а также систематизированы литературные данные о возможных типах распределения частиц по размеру. Методы синтеза систем магнитных наночастиц кратко описаны в разделе 1.4. Здесь же обсуждаются возможности контроля основных характеристик систем наночастиц в процессе их синтеза. Раздел 1.5 посвящен основным методам исследования свойств магнитных наночастиц.

Основные модели описания магнитных свойств наночастиц обсуждаются в разделе 1.6. Подробно охарактеризована модель описания температурно-полевых зависимостей намагниченности суперпарамагнетика, сочетающая в себе возможности обычной модели Ланжевена и модели молекулярного поля. Модифицированная таким образом модель Ланжевена позволяет описывать

температурную зависимость намагниченности  $\sigma(T)$  суперпарамагнетика в области температур вблизи точки Кюри  $T_C$ , – как ниже нее, так и выше [8].

В разделе 1.7 обсуждается классификация фазовых переходов по Эренфесту, а также известные экспериментальные данные об особенностях магнитных фазовых переходах в системах магнитных наночастиц.

**В Главе 2** приводятся результаты исследования парапроцесса в системах одинаковых не взаимодействующих магнитных частиц. В качестве основы формализма была выбрана модифицированная модель Ланжевена. Она позволяет получить систему из следующих двух уравнений, описывающих как повороты момента  $\mu$ , вызванные тепловым движением, так и истинное намагничивание частицы (парапроцесс) [8]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\sigma}{M_0} = \frac{M}{M_0} L\left(\frac{\mu_0 H}{kT} \frac{M}{M_0}\right), \end{array} \right. \quad (1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\sigma}{M_0} = \frac{M}{M_0} \frac{kT_C}{\mu_B H} \left[ \frac{1}{2} \frac{T}{T_C} \ln \frac{1 + \frac{M}{M_0}}{1 - \frac{M}{M_0}} - \frac{M}{M_0} \right]. \end{array} \right. \quad (2)$$

Здесь  $M$  и  $\sigma$  – соответственно удельная намагниченность частицы и средняя её проекция на направление поля  $\mathbf{H}$ ,  $M_0$  – удельная намагниченность  $M$  при абсолютном нуле температур,  $L(x)$  – функция Ланжевена,  $H' \equiv kT_C/\mu_0$  – характеристическое поле,  $N (\equiv \mu_0/\mu_B)$  – номинальный магнитный момент частицы, выраженный в магнетонах Бора.

В разделе 2.1 показано, что в области парамагнетизма ( $T > T_C$ ) при наложении магнитного поля, превышающего некоторое критическое значение  $H_{crit}$ , может наблюдаться восстановление магнитного порядка внутри наночастиц, в результате чего для них возможен переход из парамагнитного состояния в состояние индуцированного суперпара-магнетизма. На рис. 1. показана магнитная фазовая HT-диаграмма суперпарамагнетика, построенная в результате решения системы уравнений (1)-(2) (расчёты проведены для случая одинаковых не взаимодействующих наночастиц с  $T_C = 300$  К и  $N = 300, 500, 1000$ ). Наличие области индуцированного суперпарамагнетизма на фазовой диаграмме наночастиц сказывается при изучении парапроцесса в них.

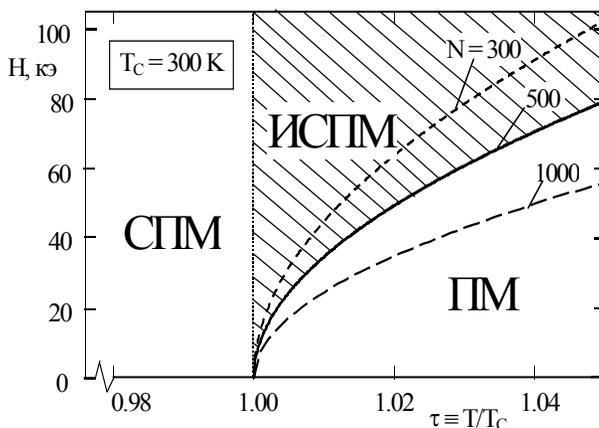


Рис. 1. Магнитная фазовая HT-диаграмма суперпарамагнетика. СПМ – суперпарамагнетизм, ИСПМ – индуцированный суперпарамагнетизм, ПМ – парамагнетизм.

В разделе 2.2 проводится сравнение парапроцесса в наночастицах и в «массивных» частицах – на основе анализа температурно-полевых зависимостей их магнитных восприимчивостей  $\chi(T, H)$  (см. рис. 2 и 3). В соответствии со смыслом величин, входящих в уравнения системы (1)-(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  $\chi_\sigma(T, H) \equiv (\partial \sigma / \partial H)_T$ .

Сравнивая два семейства зависимостей,  $\chi_M(T, H)$  и  $\chi_\sigma(T, H)$ , можно выделить следующие главные особенности парапроцесса в наночастицах.

Во-первых, 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  $\chi_\sigma(T, H)$ . В области точки Кюри ( $T \leq T_C$ ) первая из них связана только лишь с увеличением намагниченности  $M$  внешним полем, тогда как вторая – главным образом с уже имеющейся намагниченностью  $M$ .

Во-вторых, парапроцесс в наночастицах обрывается при переходе системы частиц из суперпарамагнитного состояния в парамагнитное – при не-

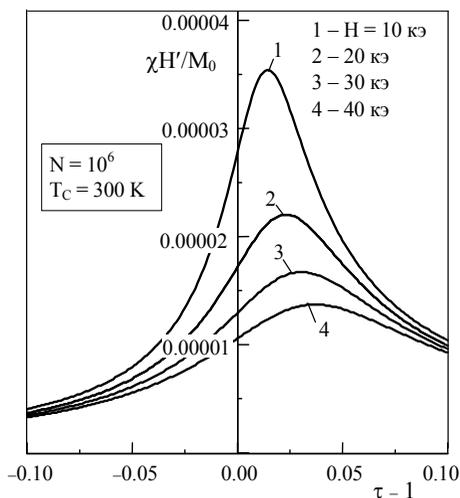


Рис. 2. Температурные зависимости восприимчивости для случая «массивных» частиц.

которой критической температуре  $T_{\text{crit}} (> T_C)$ , зависящей от величины внешнего магнитного поля и от размера частиц.

В-третьих, температурный фазовый переход «индуцированный суперпарамагнетизм – парамагнетизм» во внешнем магнитном поле  $H = \text{const} \neq 0$  происходит как фазовый переход второго рода.

В-четвертых, при фазовом переходе «индуцированный суперпарамагнетизм – парамагнетизм» восприимчивость  $\chi_M(T, H)$  имеет аномалию, которая соответствует критическому индексу  $\gamma'_M = 1/2$ .

В разделе 2.3 рассмотрен вопрос о влиянии разброса частиц по размерам на температурную зависимость магнитной восприимчивости системы наночастиц. При наличие разброса размеров частиц в системе скачок температурной зависимости  $\chi_c(T)$  «размывается» за счет разброса критических температур для частиц разного размера, а фазовый переход из суперпарамагнитного состояния в парамагнитное происходит в некоторой области температур. Однако для узких функций распределений частиц по размерам это «размытие» незначительно.

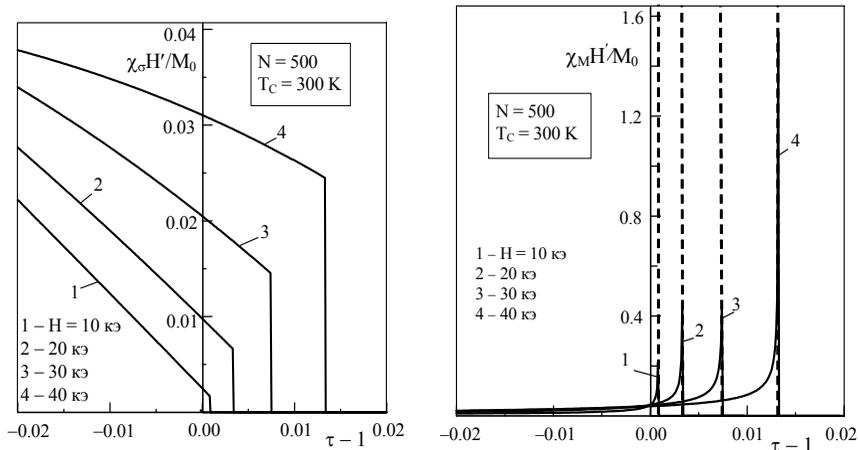


Рис. 3. Температурные зависимости восприимчивостей  $\chi_{\sigma}$  и  $\chi_M$  для случая наночастиц.

**Глава 3** посвящена изучению основных особенностей магнитной фазовой диаграммы наночастиц. В разделе 3.1 представлены результаты исследования магнитных фазовых переходов в системе наночастиц: полевого перехода «парамагнетизм – индуцированный суперпарамагнетизм» (при  $T > T_C$  и  $H \neq 0$ ) и температурного перехода «суперпарамагнетизм – парамагнетизм» (при  $T = T_C$  и  $H = 0$ ). На основе анализа характера изменения первых и вторых производных потенциала Гиббса, в рамках используемого формализма, установлено, что переход «парамагнетизм – индуцированный суперпарамагнетизм» – фазовый переход второго рода, тогда как переход «суперпарамагнетизм – парамагнетизм» является фазовым переходом более «мягким», чем переход второго рода в классификации Эренфеста.

«Мягкость» фазового перехода обусловлена тем, что скачок магнитной восприимчивости  $\Delta\chi_{\sigma}$  уменьшается по величине при продвижении вдоль границы раздела фаз ПМ и ИСПМ к точке Кюри (ср. рис. 1 и рис. 4а), и в пределе, при  $T = T_C$ ,  $\Delta\chi_{\sigma} = 0$ . В связи с этим предложено рассмотрение фазового перехода «суперпарамагнетизм – парамагнетизм» в качестве предельного случая фазового перехода второго рода «индуцированный суперпарамагнетизм – парамагнетизм».

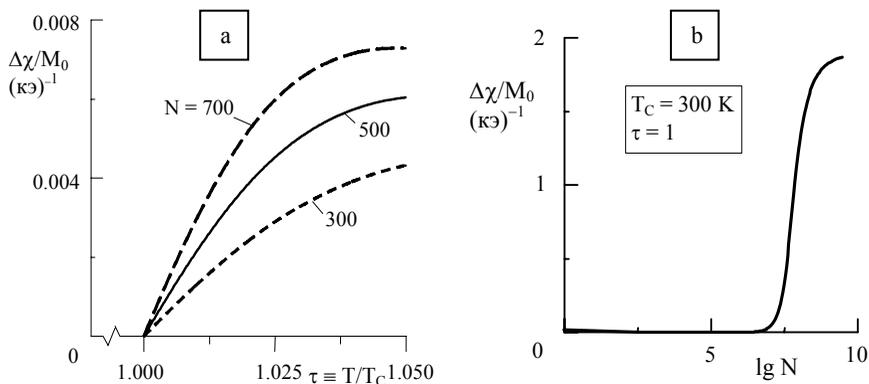


Рис. 4. К вопросу о «мягкости» фазового перехода «суперпара-магнетизм – парамагнетизм».

К выводу о «мягкости» фазового перехода «суперпарамагнетизм – парамагнетизм» приводит и анализ зависимости скачка  $\Delta\chi_c$  от «размера» частиц  $N$  при  $T = T_C$  (рис. 4b). В самом деле, для ферромагнитных частиц ( $N > 10^9$ ) температурный фазовый переход происходит при  $\tau = 1$  как обычный фазовый переход второ-го рода ( $\Delta\chi \neq 0$ ), тогда как для наночастиц ( $N < 10^5$ ) это «мягкий» переход.

В разделе 3.2 рассмотрено влияние ангармонизма колебаний поверхностных атомов в наночастице на ее температуру Кюри. Обсуждаются два механизма такого влияния:

один обусловлен обрывом обменных связей у поверхностных атомов [9], другой – тепловым расширением наночастиц. Дело в том, что у наночастиц аномально велик коэффициент теплового расширения (КТР): он на порядок больше, чем для «массивных» частиц [10, 11]. В случае достаточно большого КТР

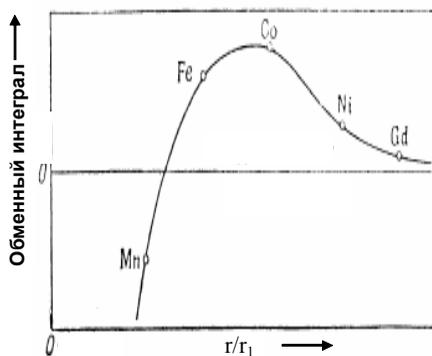


Рис. 5. Кривая Бете–Слетера.

наночастиц оказывается заметным температурное изменение энергии обменного взаимодействия между магнитноактивными атомами, а вместе с ним – и изменение  $T_C$ . Это обстоятельство можно пояснить при помощи известной кривой Бете–Слетера [12] (см. рис. 5, где показана зависимость обменного интеграла  $I$  от межатомных расстояний  $r/r_1$ ,  $r_1$  – радиус первой незаполненной оболочки магнитноактивных атомов).

Поправку к температуре Кюри  $\Delta T_C^{(1)}$ , вызванную обрывом обменных связей, можно оценить в случае сферически-симметричных частиц по приближенной формуле [9]

$$\Delta T_C^{(1)} = -\frac{3}{2} \frac{\Delta R}{R} T_C^{(0)} \quad (3)$$

( $R$  – радиус частицы,  $\Delta R$  – ширина поверхностного слоя с оборванными обменными связями,  $T_C^{(0)}$  – температура Кюри «массивной» частицы). Знак поправки  $\Delta T_C^{(2)}$ , обусловленной КТР, в отличие от  $\Delta T_C^{(1)}$  ( $< 0$ ), может быть как отрицательным, так и положительным – в зависимости от знака производной  $\delta I / \delta r$ . В линейном приближении её можно оценить по формуле

$$\Delta T_C^{(2)} = \text{const} \cdot \frac{\Delta r(T)}{r_1} \quad (4)$$

Обе поправки к точке Кюри были рассчитаны для наночастиц никеля и железа. Показано, что точка Кюри частицы как параметр, описывающий её магнитное состояние, изменяется по мере изменения температуры. Для наночастиц никеля величина температуры Кюри ( $T_C = 440$  К для  $N = 500$  и  $T_C = 415$  К для  $N = 300$ ), рассчитанная с учетом двух механизмов ее изменений, согласуется с величиной точки Кюри наночастиц, экспериментально определенной в работе [13].

**В Главе 4** исследуется вопрос о возможности возникновения при достаточно высоких температурах «возвратного» магнетизма в наночастицах – появления у них магнитного упорядочения, вызванного усилением обменного взаимодействия между магнитноактивными атомами.

В разделе 4.1 обсуждаются условия возникновения «возвратного» магнетизма в наночастицах. На рис. 6 показаны расчетные зависимости  $T_C(T)$

при различных значениях коэффициента теплового расширения  $\alpha$  (в «классическом пределе») для случая, когда «номинальный» магнитный момент наночастиц  $N$  (одинаковых и не взаимодействующих между собой), выраженный в магнетонах Бора, равен 500, а их точка Кюри  $T_C^{\text{nano}}(0 \text{ K})$ , соответствующая температуре 0 K, равна 70 K. Точками отмечены на рисунке значения температур, соответствующие условию возникновения «возвратного» магнетизма у наночастиц в трех рассмотренных случаях. Видно, в частности, что чем выше значение  $\alpha$ , тем легче достигается это условие.

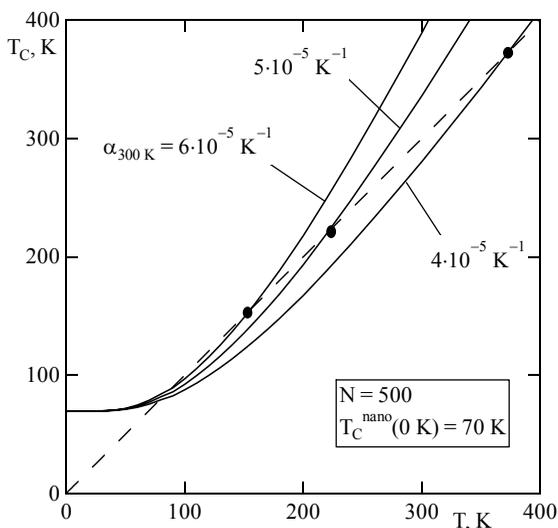


Рис. 6. К вопросу о возможности существования «возвратного» магнетизма у наночастиц.

Раздел 4.2 посвящен исследованию температурного фазового перехода «парамагнетизм – высокотемпературный суперпарамагнетизм» на основе анализа первых и вторых производных потенциала Гиббса. Показано, что он, также как и температурный фазовый переход «суперпарамагнетизм – парамагнетизм», является фазовым переходом более «мягким», чем переход второго рода в классификации Эренфеста.

В Главе 5 изложены результаты моделирования магнитострикции и магнитотепловых свойств суперпарамагнетика (энтропии, теплоемкости и магнетокалорического эффекта) в рамках модифицированной модели Ланжевена. В разделе 5.1 представлены результаты расчетов температурно-полевых зависимостей энтропии магнитных наночастиц. Эти зависимости являются непрерывными функциями в области точки Кюри, а особенности их профиля непосредственно связаны с наличием области индуцированного суперпарамагнетизма на магнитной фазовой диаграмме суперпарамагнетика. В разделе 5.2 приведены результаты расчетов магнитного вклада в теплоемкость суперпарамагнетика. На рис. 7. представлены полевые зависимости магнитной части теплоёмкости для системы одинаковых суперпарамагнитных частиц в области их точки Кюри. Видно, что фазовый переход «парамагнетизм – индуцированный суперпарамагнетизм» (при  $\tau \equiv T/T_C > 1$ ) сопровождается аномалией теплоёмкости. Характер этой аномалии соответствует фазовому переходу второго рода в классификации Эренфеста. В этом же разделе обсуждается влияние разброса частиц по размерам на температурно-полевые зависимости теплоемкости наночастиц. Показано, что даже и при значительном разбросе частиц по размерам сохраняются основные отличительные признаки аномалии теплоёмкости, соответствующей полевому фазовому переходу «парамагнетизм – индуцированный суперпарамагнетизм».

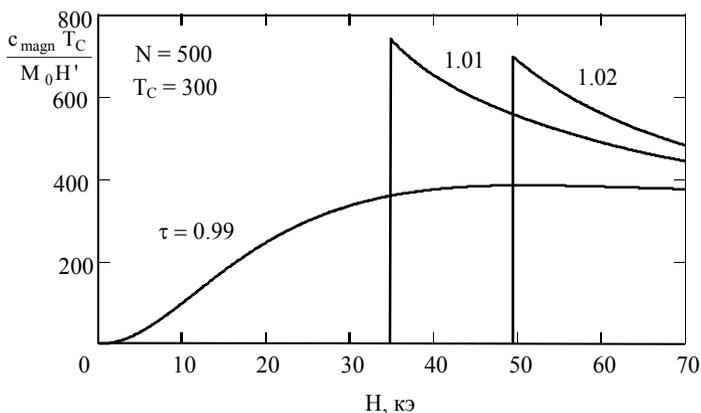


Рис. 7. Полевые зависимости магнитной теплоемкости системы одинаковых суперпарамагнитных частиц.

Раздел 5.3 посвящен изучению магнетокалорического эффекта в системе наночастиц. Этот эффект давно уже относят к числу наиболее эффективных и чувствительных средств диагностики магнитных материалов, что хорошо видно из следующего термодинамического соотношения для магнетокалорического эффекта:

$$\Delta T(T, H) = - \int_0^H \frac{T}{c_{p,H}} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{p,H} dH. \quad (5)$$

Здесь  $T$  – исходная температура образца,  $c_{p,H}$  – теплоёмкость магнетика. Согласно (5), величина и знак эффекта зависят от особенностей температурно-полевых зависимостей важнейших характеристик исследуемого вещества – прежде всего его намагниченности  $\sigma(T, H)$  и теплоёмкости  $c_{p,H}(T, H)$ .

Расчеты проводились для случая одинаковых суперпарамагнитных частиц (с  $T_C = 300$  К и  $N = 500$ ). При учёте фононного вклада в теплоёмкость  $c_{p,H}$  был выбран, для определённости, случай магнетита  $Fe_3O_4$ . Полевая зависимость магнетокалорического эффекта показывает характерную «ступеньку» при фазовом переходе «парамагнетизм – индуцированный суперпарамагнетизм» (рис. 8). Величина эффекта при фиксированной температуре зависит от величины магнитного поля: чем больше прикладываемое поле, тем большее изменение энтропии оно вызывает.

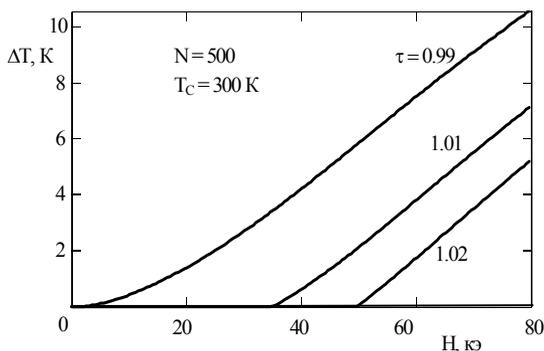


Рис. 8. Полевые зависимости величины магнетокалорического эффекта системы одинаковых наночастиц.

В реальной суперпарамагнитной системе разброс размеров частиц должен приводить к «размытию» характерных ступенек температурной и полевой зависимостей магнетокалорического эффекта, соответствующих фазовому переходу «парамагнетизм – индуцированный суперпарамагнетизм». Однако, как показали наши исследования, в малых полях даже при значительном разбросе размеров частиц «размытие» невелико, и фазовый переход «парамагнетизм – индуцированный суперпарамагнетизм» мог бы быть обнаружен при помощи исследований температурно-полевых зависимостей магнетокалорического эффекта.

В разделе 5.4 изложены результаты исследования температурно-полевых зависимостей магнитострикции суперпарамагнитных частиц при температурах в области их точки Кюри. Расчеты магнитострикции были проведены на примере наночастиц никеля Ni. Исходные параметры, которыми определяются магнитные свойства наночастиц, были выбраны в соответствии с известными результатами экспериментальных исследований магнитных свойств наночастиц никеля.

Термодинамическая теория фазовых переходов второго рода дает возможность установить общие соотношения для зависимости линейной магнитострикции парапроцесса ферромагнетика  $\lambda$  вблизи его точки Кюри от удельной намагниченности  $M$  (при условии, что упругие напряжения в рассматриваемой системе отсутствуют) [14]:

$$\lambda = \frac{\gamma}{6} M^2. \quad (6)$$

Здесь  $\gamma \equiv 2e/M_0$  ( $e$  – магнитострикционная постоянная,  $M_0$  – «номинальная» удельная намагниченность).

Результаты оценочных расчётов линейной магнитострикции  $\lambda$  в зависимости от температуры  $T$  для выбранного нами модельного случая приведены на рис. 9. Показанная на рис. 9а зависимость спонтанной магнитострикции от температуры  $\lambda_s(T)$  рассчитывалась на основе равенства (6), в котором в роли спонтанной намагниченности  $M_s(T)$  выступали значения  $M(T)$ , найденные в результате решения системы уравнений (1)-(2) для случая весьма малого поля

( $H = 1$  э). Значения полевой магнитострикции  $\lambda_i$  были найдены путём вычитания величин  $\lambda_s(T)$  из значений  $\lambda(T, H)$ .

Очевидно, что интерес представляют в данном случае оба вклада в магнитострикцию  $\lambda$  – как спонтанный  $\lambda_s$ , так и полевой  $\lambda_i$ . Эти вклады имеют отрицательный знак, как того требует равенство (6), где  $\gamma < 0$ . Хотя они оказываются несколько меньшими по величине, чем для обычных ферромагнитных частиц Ni в области точки Кюри, их можно, тем не менее, попытаться обнаружить на опыте.

Второй вклад в магнитострикцию  $\lambda_i$  (рис. 9b), представляет особый интерес, что связано с областью температур выше точки Кюри, где возможно состояние индуцированного суперпарамагнетизма. Полевой фазовый переход «парамагнетизм – индуцированный суперпарамагнетизм», ещё не наблюдавшийся на опыте, может быть обнаружен не только методами магнитометрии – путём измерения полевой намагничённости  $\sigma$  и соответствующей ей магнитной восприимчивости  $\chi_\sigma$ . Его можно обнаружить и в исследованиях магнитострикции – по возникновению полевой магнитострикции  $\lambda_i$ , вызванной намагничённостью парапроцесса.

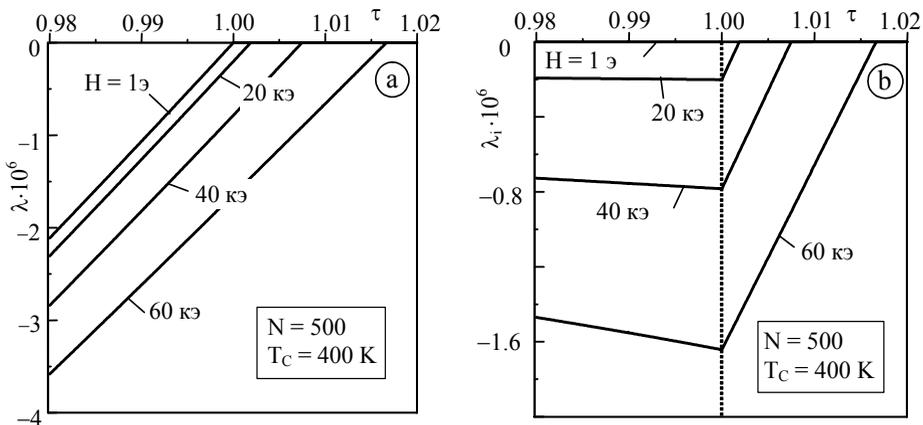


Рис. 9. Температурные зависимости магнитострикции  $\lambda$  (а) и полевой магнитострикции  $\lambda_i$  (б) для наночастиц никеля Ni ( $N = 500$ ,  $T_C = 400$  K,  $M_0 = 66$  гс/г) для нескольких значений полей.

**Глава 6** посвящена изучению фазовых переходов «суперпара-магнетизм – парамагнетизм» и «парамагнетизм – индуцированный супер-парамагнетизм» на основе формализма критических индексов. В разделе 6.1 описана методика расчета критических индексов для суперпарамагнетика, и представлены его результаты. В таблице даны определения критических индексов и их найденные значения. Используются следующие традиционные обозначения:  $\varepsilon \equiv T/T_C - 1$ ,  $\tilde{\varepsilon} \equiv T/T_{\text{crit}} - 1$ ,  $\pi \equiv H/H_{\text{crit}} - 1$ . Индексы  $\alpha'$ ,  $\beta$  и  $\gamma'$  соответствуют температурным зависимостям теплоёмкости  $c_H$ , намагниченности  $\sigma$  и восприимчивости  $\chi$ , индексы  $\delta$  и  $\varphi$  – полевым зависимостям намагниченности  $\sigma$  и теплоёмкости  $c_H$ , индексы  $\psi$  и  $\zeta$  – зависимостям магнитной энтропии системы от поля  $H$  и намагниченности  $\sigma$ .

В разделе 6.2 обсуждается вопрос о соотношениях между критическими индексами. Показано, что для полученных значений критических индексов выполняются известные неравенства Рашбрука, Гриффитса, Куперсмита, причём для фазового перехода «парамагнетизм – индуцированный суперпарамагнетизм» они выполняются в виде равенств.

Влияние разброса частиц по размерам на критические индексы суперпарамагнетика рассмотрено в разделе 6.3. Показано, что для системы наночастиц с разбросом по размерам критические индексы существенно «трансформируются».

### Критические индексы для суперпарамагнетика

Переход СПМ – ПМ			Переход ПМ – ИСПМ		
Величина	Индекс	Значение	Величина	Индекс	Значение
$c_H \sim (-\varepsilon)^{-\alpha'}$	$\alpha'$	1	$c_H \sim (-\tilde{\varepsilon})^{-\alpha'}$	$\alpha'$	0
$\sigma \sim (-\varepsilon)^\beta$	$\beta$	1	$\sigma \sim (-\tilde{\varepsilon})^\beta$	$\beta$	1
$\chi \sim (-\varepsilon)^{-\gamma'}$	$\gamma'$	-1	$\chi \sim (-\tilde{\varepsilon})^{-\gamma'}$	$\gamma'$	0
$\sigma \sim H^{1/\delta}$	$\delta$	1	$\sigma \sim \pi^{1/\delta}$	$\delta$	1
$c_H \sim H^{-\varphi}$	$\varphi$	-2	$c_H \sim \pi^{-\varphi}$	$\varphi$	0
$\Delta s \sim -H^\psi$	$\psi$	2	$\Delta s \sim -\pi^\psi$	$\psi$	1
$\Delta s \sim -\sigma^{\zeta+1}$	$\zeta$	1	$\Delta s \sim -\sigma^{\zeta+1}$	$\zeta$	0

**В Заключении** формулируются основные результаты и выводы:

1. В рамках модели Ланжевена, модифицированной при помощи теории молекулярного поля, впервые проведено комплексное исследование магнитных и магнитотепловых свойств систем суперпарамагнитных частиц в области их точки Кюри: температурных и полевых аномалий магнитной восприимчивости парапроцесса, магнитной аномалии теплоемкости, магнетокалорического эффекта, магнитострикции.

2. В случае систем наночастиц анализ парапроцесса будет существенно более полным, если, в дополнение к обычной полевой восприимчивости, ввести в рассмотрение восприимчивость, которая связана с ростом релаксирующего магнитного момента частицы, вызванным внешним магнитным полем.

3. Впервые показано, что в случае наночастиц ангармонизм колебаний поверхностных атомов привносит поправку к температуре Кюри частиц, величина которой может быть сопоставима с самой температурой Кюри.

4. Дано термодинамическое обоснование трактовки фазового перехода «суперпарамагнетизм – парамагнетизм» как предельного случая перехода «индуцированный суперпарамагнетизм – парамагнетизм».

5. На основе анализа температурно-полевых зависимостей магнитотепловых свойств систем суперпарамагнитных частиц показано, что исследования этих свойств могут служить эффективным дополнением к данным о магнитных свойствах при диагностике фазовых переходов в системах наночастиц.

6. Установлено, что для суперпарамагнитных частиц величина магнитострикции, как полевой, так и спонтанной, может оказаться вполне измеримой на опыте.

7. На основе формализма описания критических явлений рассчитаны значения критических индексов для температурных и полевых зависимостей магнитных и магнитотепловых свойств суперпарамагнетика: намагниченности, восприимчивости, теплоемкости, энтропии.

8. Для полученных значений критических индексов выполняются известные неравенства Рашбрука, Гриффитса, Куперсмита, причём для

фазового перехода «парамагнетизм – индуцированный суперпарамагнетизм» – в виде равенств.

9. Впервые показано, что для наночастиц можно ожидать при достаточно высоких температурах возникновения «возвратного» магнетизма – восстановления магнитного упорядочения в наночастицах, вызванного их тепловым расширением (и зависимостью энергии обменного взаимодействия от межатомных расстояний).

10. Разброс частиц по размерам приводит к «размытию» характерных особенностей температурно-полевых зависимостей магнитных и магнитотепловых свойств наночастиц, причем в достаточно малых полях даже при значительном разбросе размеров частиц основные особенности сохраняются.

**Основные результаты диссертации опубликованы в работах:**

1. V.I.Nikolaev, I.A.Rod. On the peculiarities of paraprocess in the system of nanoparticles. // Book of abstracts of the Moscow International Symposium on Magnetism. – 2005, June 25–30. – Moscow. – P. 441–442.

2. T.A.Bushina, V.I.Nikolaev, I.A.Rod. On the magnetocaloric effect in a superparamagnet near the Curie point // Book of abstracts of the International Conference “Physics of liquid materials: modern problems”. – 2001, May 31. – Kiev. – P. 66.

3. T.A.Bushina, V.I.Nikolaev, I.A.Rod. On the heat capacity of nanoparticles system in the Curie point region” // Book of abstracts of the Moscow International Symposium on Magnetism. – 2002, June 20–24. – Moscow. – P. 272–273.

4. T.A.Bushina, V.I.Nikolaev, I.A.Rod. On the magnetic anomaly of heat capacity for superparamagnet near the Curie point // Book of abstracts of the 2<sup>nd</sup> International Conference “Physics of liquid matter: modern problems”. – 2003, Sept. 12–15. – Kiev. – P. 64.

5. В.И.Николаев, И.А.Род. О магнетокалорическом эффекте в системе наночастиц // Информационный бюллетень. Сборник тезисов ВНКСФ-10, ч.1. – 2004, 1–7 апреля. – Москва. С. 508–510.

6. А.Ю.Калядин, В.И.Николаев, И.А.Род. О критических индексах для фазового перехода «суперпарамагнетизм – парамагнетизм» // Информационный бюллетень. Сборник тезисов ВНКСФ-10, ч.1. – 2004, 1–7 апреля. – Москва. – С. 470–472.

7. V.I.Nikolaev, I.A.Rod. On critical exponents for a superparamagnet. // Book of abstracts of the 3<sup>rd</sup> International Conference “Physics of liquid matter: modern problems”. – 2005, May. 27–31. – Kiev. – P. 54.

8. В.И.Николаев, И.А.Род. О критическом поведении магнитных наночастиц. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физика. Астрономия. – 2005. – № 3. – С. 63–65.

9. В.И.Николаев, И.А.Род. Об особенностях парапроцесса в системе наночастиц. // ФТТ – 2006. – 48 (вып. 9). – С. 1690–1692.

10. V.I.Nikolaev, I.A.Rod The soft phase transition – what is it? Book of abstracts of the IWNCS 2006, June 20–23. Gijon, Spain. P. 31.

11. V.I.Nikolaev, I.A.Rod On the temperature dependence of nanoparticles Curie point. Book of abstracts of the IWNCS 2006, June 20–23. Gijon, Spain. P. 42.

12. В.И.Николаев, И.А.Род Основные особенности магнитной фазовой диаграммы системы наночастиц. Сборник научных трудов 12-ой Международной Плесской конференции по магнитным жидкостям. 2006. 30 августа–2 сентября. Плѣс, Россия. С. 147–152.

13. В.И.Николаев, И.А.Род О «возвратном» магнетизме наночастиц. // Вестн. Моск. ун-та, Сер. 3. Физика. Астрономия. – 2006. – № 6. – С. 63–64.

### **Список литературы:**

1. M.Schmidt, R.Kusche, T.Hippler, J.Donges, W.Kronmeuller. Negative heat capacity for a cluster of 147 sodium atoms // Phys. Rev. Lett. – 2001. – **86**, № 7. – P. 1191–1194.

2. A.J.Cox, J.G.Louderback, S.E.Apsel, L.A.Bloomfield. Magnetism in 4d-transition metal clusters // Phys. Rev. B – 1994. – **49**, № 17. – P. 12 295–12 298.

3. Y.Nakae, Y.Seino, T.Teranishi, M.Miyake et al. Anomalous spin polarization in Pd and Au nano-particles // Physica B. – 2000. – **284–288**. – P. 1758–1759.

4. Y.Yamamoto, T.Miura, T.Teranishi, M.Miyake et al. Direct evidence for ferromagnetic spin polarization in gold nanoparticles // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – **93**. – P. 116801–116804.
5. M.R.Pederson, F.Reuse, S.N.Khanna. Magnetic transition in  $Mn_n$  ( $n = 2-8$ ) clusters // *Phys. Rev. B* – 1998. – **58**, № 9. – P. 5632–5636.
6. M.B.Knickelbein. Experimental observation of superparamagnetism in manganese clusters // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – **86**, № 23. – P. 5255–5257.
7. Р.З.Валиев, И.В.Александров. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Логос, 2000. – 272 с.
8. В.М.Белова, В.И.Николаев, В.М.Стучебников. Магнетокалорический эффект в суперпарамагнетике // *Журнал экспериментальной и теоретической физики.* – 1973. – **64**. – С. 1746–1749.
9. В.И.Николаев, А.М.Шипилин. О влиянии обрыва обменных связей на точку Кюри // *ФТТ.* – 2003. – **45**, вып. 6. – С. 1029–1030.
10. Ю.И.Петров Кластеры и малые частицы. // М.: Наука, 1986. – 368 с.
11. В.И.Николаев, А.М.Шипилин. О тепловом расширении наночастиц // *ФТТ.* – 2000. – **42**, 1. – 109–110.
12. Р.Бозорт. Ферромагнетизм. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1956. – 784 с.
13. A.Chatelain. Stern – Gerlach deflection of ferromagnetic cluster beams // *Philos. Magazine B.* – 1999. – **79**, № 9. – P. 1367-1378.
14. К.П.Белов. Магнитные превращения. – М.: Гос. издат. физ.-мат. лит-ры. – 1959. – 260 с.