

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 537.61; 537.638.214

О «ВОЗВРАТНОМ» МАГНЕТИЗМЕ НАНОЧАСТИЦ

В. И. Николаев, И. А. Род

(кафедра общей физики)

E-mail: rod@phys.msu.ru

Обсуждается вопрос о возможности существования «возвратного» магнетизма наночастиц — возникновения суперпарамагнитного упорядочения, вызванного тепловым расширением наночастиц в области температур выше их точки Кюри.

Изучение магнитных фазовых переходов в системах наночастиц — одна из наиболее трудных задач физики магнитных явлений. Главная трудность их исследования обусловлена практически неизбежным разбросом наночастиц по размерам и составу. Между тем понимание механизмов формирования физических свойств систем наночастиц, в том числе и магнитных, непосредственно связано с разработкой рекомендаций по их практическому использованию. В такой ситуации в качестве «ориентиров» могут служить результаты расчетов температурно-полевых зависимостей основных магнитных характеристик систем наночастиц в рамках достаточно реалистичных моделей.

Мы хотели бы обратить внимание на одну необычную особенность температурного изменения магнитных свойств наночастиц: для наночастиц можно ожидать при достаточно высоких температурах возникновения так называемого «возвратного» магнетизма — появления у них магнитного упорядочения, вызванного усилением обменного взаимодействия между магнитноактивными атомами.

Температура Кюри T_C наночастиц, вообще говоря, существенно ниже, чем для обычных (массивных) частиц того же вещества [1, 2]. Это принято объяснять обрывом обменных связей для поверхностных атомов, доля которых у наночастиц может быть значительно большей, чем для массивных частиц [3]. Есть, однако, и второй механизм влияния размеров частиц на их точку Кюри. Он связан с тепловым расширением частиц, вызванным ангармонизмом колебаний поверхностных атомов. Поскольку коэффициент теплового расширения α может быть для наночастиц на порядок больше [4, 5], чем для обычных частиц, этот второй механизм влияния размеров частиц на их T_C также может оказаться существенным. Знак соответствующей второй поправки $\Delta T_C''$, в отличие от знака первой $\Delta T_C'$ (< 0), может быть как положительным, так и отрицательным. Это хорошо видно из кривой Бете–Слетера [6] (рис. 1), где показана зависимость

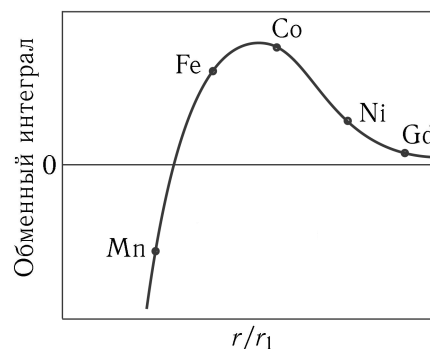


Рис. 1. Кривая Бете–Слетера

обменного интеграла I для двух соседних магнитоактивных атомов, определяющего их обменную энергию

$$W_{\text{exch}} = -2I(S_1 S_2), \quad (1)$$

от расстояния r между ними (r_1 — радиус первой незаполненной электронной оболочки атома, S_1 и S_2 — спины атомов).

Оценить поправку $\Delta T_C''$, соответствующую увеличению температуры на ΔT , можно при помощи приближенной формулы

$$\Delta T_C'' = -\frac{(\partial T_C / \partial p)_T}{\beta_T} \alpha_{\text{nano}} \Delta T, \quad (2)$$

где $(\partial T_C / \partial p)_T$ — барический коэффициент для точки Кюри, β_T — коэффициент сжимаемости, α_{nano} — объемный коэффициент теплового расширения наночастиц. Из формулы (2) видно, что на величину поправки $\Delta T_C''$ существенно влияют как знак, так и величина коэффициента $(\partial T_C / \partial p)_T$, который для некоторых магнетиков может достигать больших значений (ср. таблицу с рис. 1).

Если для исследуемой системы наночастиц поправка $\Delta T_C''$ окажется положительной, то это может дать основание ожидать возникновения в системе при достаточно высоких температурах «возвратного» магнетизма.

Барический коэффициент для точки Кюри (Нееля) некоторых магнетиков

Вещество	T_C , К	T_N , К	$\Delta T_C/\Delta p$ ($\Delta T_N/\Delta p$), 10^{-8} К/Па	Литература
Fe	1043	—	$-(5 \div 10)$	[6]
Co	1400	—	0 ± 0.1	[7]
Ni	633	—	0.35	[7]
Gd	292	—	$1.46 \div 1.63$	[8]
Dy	—	179	-0.66	[8]
Tb	—	227	-1.07 -0.82	[8]
Cr	—	312	-5.1	[8]

Пусть исходное состояние системы частиц соответствует температурной области суперпарамагнетизма. Постепенное повышение температуры приведет сначала к переходу наночастиц в область парамагнетизма. Это произойдет при некоторой температуре T_1 , которая и будет служить точкой Кюри $T_C^{(1)}$, разделяющей магнитную фазовую диаграмму рассматриваемой системы на области суперпарамагнетизма и парамагнетизма [9, 10]. Учтем теперь, что в случае суперпарамагнитных наночастиц точка Кюри выступает в роли «материальной константы», меняющейся с изменением температуры. Если коэффициент теплового расширения наночастиц α аномально велик (как это и имеет место для достаточно малых частиц [5]), то увеличение точки Кюри, вызванное повышением температуры (при $I > 0$ и $\Delta T_C/\Delta p < 0$), может оказаться столь большим, что при некоторой температуре T_2 будет выполнено условие $T_C^{(2)} = T_2$. Иначе говоря, в системе наночастиц восстановится суперпарамагнитное упорядочение начиная с этой температуры. Это и есть «возвратный» магнетизм.

Эти качественные рассуждения можно проиллюстрировать расчетными зависимостями $T_C(T)$ при различных значениях α (в «классическом пределе»). На рис. 2 показаны такие зависимости для случая, когда «номинальный» магнитный момент наночастиц N (одинаковых и не взаимодействующих между собой), выраженный в магнетонах Бора, равен 500, а их точка Кюри $T_C^{(0)}$, соответствующая температуре 0 К, равна 70 К. Необходимый для расчетов «профиль» температурной зависимости $r(T)$ при тепловом расширении был взят таким же, как у обычных частиц железа [11]. Точками отмечены на рисунке значения температур, соответствующие условию возникновения «возвратного» магнетизма у наночастиц в трех рассмотренных случаях. Видно, в частности, что чем выше значение α , тем легче достигается это условие.

Заметим в заключение, что для опытов, в которых можно было бы обнаружить возникновение «возвратного» магнетизма, необходимы системы наночастиц, удовлетворяющие весьма жестким требованиям — тем, о которых, по существу, и говорилось выше.

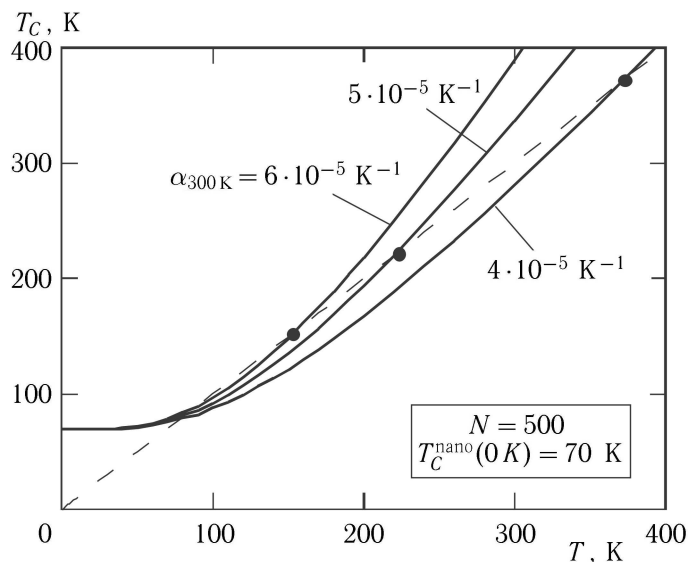


Рис. 2. К вопросу о возможности существования «возвратного» магнетизма у наночастиц

Литература

1. Chatelain A. // Philos. Mag. B. 1999. **79**, N 9. P. 1367.
2. Sadeh B., Doi M., Shimizu T., Matsui M. // J. Magn. Soc. Japan. 2000. **24**. P. 511.
3. Николаев В.И., Шипилин А.М. // ФТТ. 2003. **45**, № 6. С. 1029.
4. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. М., 1986.
5. Николаев В.И., Шипилин А.М. // ФТТ. 2000. **42**, № 1. С. 109.
6. Бозорт Р. Ферромагнетизм. М., 1956.
7. Patrick L. // Phys. Rev. 1954. **93**, N 3. P. 384.
8. Белов К.П. Магнитострикционные явления и их технические приложения. М., 1987.
9. Николаев В.И., Бушина Т.А., Ким Енг Чан // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1996. № 4. С. 107 (Moscow University Phys. Bull. 1996. N 4. P. 93).
10. Nikolaev V.I., Bushina T.A., Kim Eng Chan // J. Magn. and Magn. Mater. 2000. **213**, N 1–2. P. 213.
11. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М., 1974.