

УДК 05.20-у, 75.75. Jn

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КАЛЛОРИМЕТРИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАГНИТНОГО МОМЕНТА НАНОЧАСТИЦ

А. Угулава¹, З. Токликишвили¹, С. Чхаидзе¹, З. Ростомашвили²¹Тбилисский государственный университет им. И. Джавахишвили, 0179, Тбилиси, пр. И. Чавчавадзе, 3.²Телавский государственный университет им. Я. Гогебашвили, 2200, Телави, ул. Университетская, 1.

Аннотация

При низких температурах, теплоемкость суперпарамагнитного “идеального газа”, обусловленная магнитными степенями свободы, может значительно превысить решеточную теплоемкость. При этом, энергию анизотропии одноосных магнитных наночастиц можно представить в виде суммы энергий двух термодинамических подсистем, одна из которых состоит из наночастиц, ориентированных преимущественно вдоль оси анизотропии, а другая – из частиц противоположной ориентаций. Возникает аналогия между магнитной энергией суперпарамагнетика и квантовой двухуровневой системой. На основе этой аналогии можно сказать, что при наличии внешнего магнитного поля, температурная зависимость магнитной части теплоемкости будет обладать двумя максимумами. Получены соотношения, связывающие температуры достижения этих максимумов с магнитным моментом наночастиц и константой магнитной анизотропии. Измеряя температуры достижения максимумов теплоемкости с помощью методов низкотемпературной калориметрии, можно получить численные значения, как магнитного момента наночастиц, так и константы магнитной анизотропии.

Ключевые слова: суперпарамагнетизм, магнитные наночастицы, наноматериалы

1. Введение

За последние десятилетия, в области разработки и исследования физических характеристик магнитных наноматериалов произошли большие изменения. Это связано как с разработкой эффективных методов получения и стабилизации магнитных частиц нанометровых размеров (наночастиц), так и с развитием физических методов их исследований [1-3]. При уменьшении размеров частиц до однодоменных, начинает расти влияние тепловых флуктуаций на вращательную динамику магнитного момента m наночастицы. Такой тип случайного движения магнитного момента называют суперпарамагнетизмом, а саму систему, состоящую из макроскопического количества такого рода наночастиц, суперпарамагнетиком.

Одним из отличительных черт суперпарамагнетиков от обычных парамагнетиков состоит в том, что элементарными носителями магнитных свойств содержащихся в них частиц являются не отдельные атомы (или молекулы), как в обычных парамагнетиках, а магнитные наночастицы, содержащие большое количество атомов (или молекул) в магнитоупорядоченном состоянии. Магнитные моменты наночастиц по величине намного превосходят магнитные моменты отдельных частиц обычного парамагнетика, имеющих порядок лишь нескольких магнетонов Бора. Другая отличительная черта суперпарамагнетиков связана с наличием энергии магнитной анизотропии у содержащихся в них частиц.

Магнитные характеристики массивных образцов – коэффициент анизотропии A и величина магнитного момента m - зависят от объема образца V и представляются в виде $A = KV$ и $m = M_s V$, где K плотность энергий магнитной анизотропии, а M_s - намагниченность насыщения [4]. Однако, в наноструктурированных магнитных частицах A и m

характеристики помимо объема зависят еще и от площади поверхности наночастицы [5]. Появление поверхностного вклада существенно усложняет разработку теоретических методов вычисления этих характеристик. Известные численные значения магнитных характеристик получены с помощью измерения температуры блокировки [6], или известны из опытов с кластерными пучками [7] и исследований релаксации суммарной намагниченности [8].

За последние годы, для определения макроскопических характеристик веществ (в том числе и суперпарамагнетиков) успешно применяется адиабатическая калориметрия, позволяющая с большой точностью определить температурную зависимость теплоемкости [9-18]. В работе [19] была выдвинута идея об определении константы магнитной анизотропии, с помощью измерений высокоточной низкотемпературной калориметрии. В настоящей работе разработана методика определения магнитных характеристик (коэффициента анизотропии и магнитного момента) наночастицы с помощью измерения низкотемпературной теплоемкости.

2. Магнитная энергия наночастицы и уравнения вращения

Если наночастицы находящиеся в составе суперпарамагнетика получены наноструктуризацией ферромагнетика типа легкая ось, то и наночастицы будут обладать легкой осью намагничивания (осью анизотропии). Энергию частиц с одноосной магнитной анизотропией можно представить в виде [1-4]:

$$H_A(\theta) = A \sin^2 \theta, \quad (1)$$

где A - константа анизотропии, зависящая от размеров наночастиц, θ - угол между направлением вектора магнитного момента \mathbf{m} наночастицы и осью анизотропии \mathbf{n} (рис. 1). Обычно коэффициент анизотропии и величину магнитного момента наночастицы представляют в виде [1-4] $A = KV_m$ и $m = |\mathbf{m}| = M_S V_m$, где K и M_S - плотности соответствующих величин. Будем полагать, что наночастица имеет сферическую форму, состоит из центральной магнитной сферы диаметром d_m (магнитный диаметр частицы) и немагнитной оболочки.

$V_m = \frac{\pi}{6} d_m^3$ - объем центральной магнитной сферы.

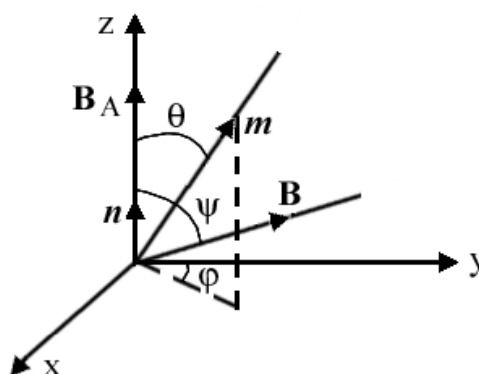


Рис.1. Ориентация векторов магнитного момента \mathbf{m} и магнитной индукции \mathbf{B} относительно оси легкого намагничивания, \mathbf{B}_A - магнитная индукция поля анизотропии, ψ - угол между легкой осью \mathbf{n} и вектором магнитной индукции \mathbf{B} , θ и φ - полярный и азимутальный углы вектора \mathbf{m} , соответственно. Углы θ и φ при $\varphi \neq 0$ лежат в разных плоскостях.

Наличие энергии анизотропии той или иной формы присуще всем магнитным наночастицам. Наибольшее его значение ($K = 4.5 \cdot 10^5$ Дж/м³) наблюдаются в кобальте с

гексогональной структурой [20], а в наночастицах магнетита (Fe_3O_4) она на порядок меньше ($K = 4.8 \cdot 10^4$ Дж/м³) [21].

Функция Гамильтона частицы с одноосной магнитной анизотропией, находящейся в магнитном поле, имеет вид [1]

$$H(\theta, \psi, \varphi) = A \sin^2 \theta - E(\cos \theta \cos \psi + \sin \theta \sin \psi \cos \varphi), \quad E = mB, \quad A > 0, \quad (2)$$

Первое слагаемое в формуле (2) выражает энергию одноосной магнитной анизотропии (1), а второе соответствует взаимодействию магнитного момента частицы с магнитным полем. В суперпарамагнетиках углы θ и ψ являются случайными переменными. Случайность переменной θ обусловлена тепловыми флуктуациями, а случайный характер переменной ψ вызван изначальным разбросом осей анизотропии наночастиц. Поэтому, в состоянии равновесия углы θ и ψ , определяющие направление магнитного момента, находятся из условия минимума энергии (2) по переменной φ

$$\frac{\partial H}{\partial \varphi} = E \sin \theta \sin \psi \sin \varphi = 0. \quad (3)$$

Для наночастиц в порошке, оси анизотропии ψ ориентированы случайным образом и лишены возможности вращения, а угол θ в процессе намагничивания меняется в интервале $0 < \theta \leq \pi$. Поэтому, ни один из этих углов тождественно не равен нулю и условие минимума (3) сводится к тождественному равенству $\varphi \equiv 0$, означающему, что в равновесии углы θ и ψ лежат в одной плоскости. Применяя это условие к энергии (2), для функции Гамильтона магнитной наночастицы порошка, получим

$$H(\theta, \psi, \varphi = 0) = A \sin^2 \theta - E \cos(\theta - \psi). \quad (4)$$

Как следует из анализа [1] функции Гамильтона (4), энергия наночастицы в интервале $0 < \theta \leq \pi$ имеет два минимума (или две потенциальные ямы) разной глубины с энергетическим барьером между ними порядка A . Для поворота магнитного момента (перехода из одной потенциальной ямы в другую) требуется преодолеть этот энергетический барьер. При температурах ниже температуры блокировки ($T < T_B$) магнитные моменты заблокированы в потенциальных ямах и, следовательно, не меняют ориентацию. При температурах $T > T_B$ происходят надбарьерные флуктуационные переходы и спустя определенное время τ_N , вся совокупность наночастиц образует единую магнитотермодинамическую систему. Формула для характерного времени флуктуационных надбарьерных переходов при условии $a = A/kT \geq 1$ была получена Неелем [1,3]. Неелевский процесс релаксации связан с процессами, протекающими внутри частицы. В результате этой релаксации направление меняет магнитный момент частицы, в то время как сама частица может оставаться неподвижной. Поэтому, неелевский процесс релаксации особенно важен для магнитных наночастиц в порошковой форме.

В случае магнитных жидкостей наряду с неелевским, существует и другой механизм релаксации, связанный с возможностью вращения самой частицы (изменения переменной ψ). Этот механизм характеризуется броуновским временем релаксации (или временем вращательной диффузии)

$$\tau_B = \frac{3V\eta}{kT}, \quad (5)$$

η - коэффициент вязкости базовой жидкости. Благодаря возможности вращения частицы, становится выполнимым условие минимума энергии (2) по θ

$$\frac{\partial H}{\partial \theta} = A \sin 2\theta - E(-\sin \theta \cos \psi + \cos \theta \sin \psi \cos \varphi) = 0 \quad (6)$$

Учитывая условие минимума (3) ($\varphi = 0$), из условия (6) получим

$$A \sin 2\theta = E \sin(\psi - \theta). \quad (7)$$

На наночастицу магнитной жидкости в магнитном поле, наряду с релаксационными силами, пропорциональными скорости $\dot{\psi}$, действует также момент магнитной силы

$$\partial H(\theta, \psi) / \partial \psi = E \sin(\psi - \theta), \quad (8)$$

В результате, уравнение для угловой переменной ψ с учетом соотношении (7), в двух различных предельных случаях можно записать в виде

$$\begin{aligned} I\ddot{\psi} + 6V\eta\dot{\psi} + E \sin \psi &= 0, \quad \theta \approx 0, \quad E \ll A, \\ I\ddot{\psi} + 6V\eta\dot{\psi} + A \sin 2\psi &= 0, \quad \theta \approx \psi, \quad E \gg A, \end{aligned} \quad (9)$$

где I - момент инерции наночастицы.

3. Состояние механической анизотропии

Анализ вращательного движения наночастицы магнитной жидкости под действием отмечанных выше сил, проведенный на основе уравнений (9) показал [21], что при достаточно сильных магнитных полях оси анизотропии могут устанавливаться параллельно индукции магнитного поля ($\psi = 0$). Полученное таким образом состояние называют состоянием механической анизотропии. Характерные времена поворота оси частицы, или установления этого состояния, задаются формулами

$$\tau_r = \frac{V}{V_m} \cdot \frac{6\eta}{M_s B_A}, \quad \text{при } B \gg B_A, \quad (10)$$

$$\tau'_r = \frac{V}{V_m} \cdot \frac{6\eta}{M_s B} = \tau_r \frac{B_A}{B}, \quad \text{при } B \ll B_A, \quad (11)$$

где $B_A \equiv 2K/M_s = 2A/m$ - магнитная индукция поля анизотропии.

Необходимое условие реализации состояния механической анизотропии состоит в том, что процесс выстраивания осей анизотропии происходит быстрее, чем ее разрушение вращательно-диффузионными процессами, т.е. $\tau_r/\tau_B \ll 1$, при $B \gg B_A$, или $\tau'_r/\tau_B \ll 1$, при $B \ll B_A$. Подставляя значения величин, входящих в эти выражения, получим $\tau_r/\tau_B = 1/a \ll 1$ при $B \gg B_A$, и $\tau'_r/\tau_B = (1/a)(B_A/B) \ll 1$, при $B \ll B_A$. Очевидно, что выполнение второго условия значительно сложнее.

Пологая, что выполнено условие реализации механической анизотропии, подставим $\psi = 0$ в выражение энергии (4). Тогда, для функции Гамильтона имеем

$$H_f(\theta) = H(\theta, 0, 0) = A \sin^2 \theta - E \cos \theta. \quad (12)$$

Создание состояния механической анизотропии возможно как в магнитных жидкостях, так и в порошковых суперпарамагнетиках. Для этого достаточно встряхнуть (shake off) контейнер с порошком наночастиц в достаточно сильном магнитном поле. За короткий промежуток времени встряхивания, наночастицы освобождаются от сил трения между соприкасающимися поверхностями наночастиц, не дающими им возможность вращения и наряду с неелевским, вступает в силу и броуновский механизм релаксации (5), зависящий от коэффициента вязкости воздуха. Однако, если выполняется условие (10), то вращательная диффузия не в состоянии противостоять магнитным силам, вызывающим состояние механической анизотропии и однажды достигнутое это состояние будут удерживаться теми же силами трения и после отключения магнитного поля.

Согласно (5) и (10), для сферических частиц кобальта ($d_m = 1.2$ нм, $d = 2.4$ нм, и $I = \frac{5}{8} \rho V d^2 \approx 2,3 \cdot 10^{-40}$ кг·м²), находящихся в воздухе ($\eta = 1.72 \cdot 10^{-5}$ кг/м·с) в магнитном поле

$B = B_A \approx 0.6$ т, времена релаксаций будут $\tau_s \approx 3 \cdot 10^{-10}$ с и $\tau_r \approx 8 \cdot 10^{-10}$ с. Для тех же наночастиц кобальта при температуре $T = 5$ К броуновское время релаксации $\tau_B \approx 4.5 \cdot 10^{-9}$ с, а безразмерный коэффициент анизотропии $a \approx 5.8$ и необходимое условие реализации состояния механической анизотропии $\tau_r/\tau_B = 1/a \ll 1$ при $B \gg B_A$, выполняется.

На рис.2 приведены графики частных решений второго из уравнений (9), построенные численным методом.

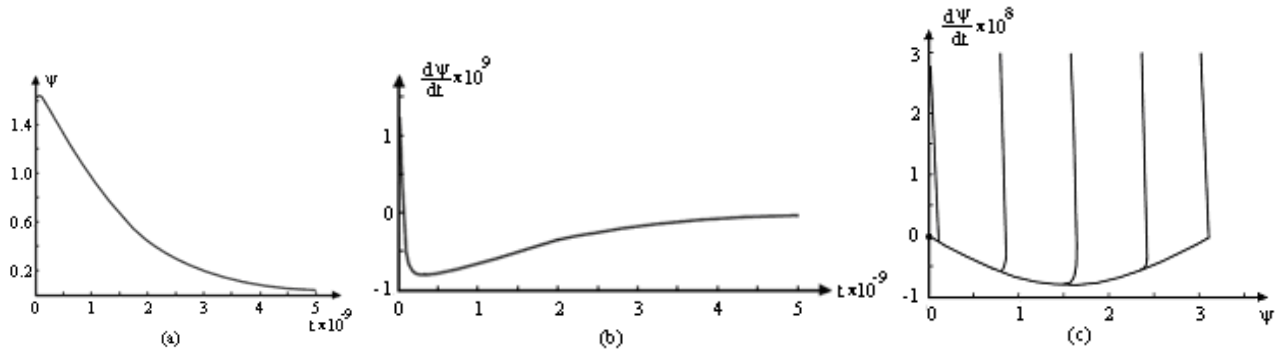


Рис. 2. Графики зависимости фазы (а) и угловой скорости вращения (b) от времени при начальных условиях $\psi(0) = \pi/2$ и $\dot{\psi}(0) = 3 \cdot 10^8$ рад/с. Семейство фазовых траекторий (с), построенные при различных начальных условиях.

Из рисунков 2а и 2b видно, что по истечении времени $\tau_r \sim 10^{-9}$ с устанавливается состояние механической анизотропии $\psi(t \gg \tau_r) \approx \dot{\psi}(t \gg \tau_r) \approx 0$, а из рис.2с следует, что фазовая точка $\psi = \dot{\psi} = 0$ является аттрактором семейства фазовых траекторий. Таким образом, расчеты проведенные численным методом подтверждают результаты анализа вращательного движения [21].

4. Магнитокалорические свойства порошковых суперпарамагнетиков в состоянии механической анизотропии

В состоянии равновесия магнитные наночастицы, вообще говоря, взаимодействуют между собой. Однако при определенных условиях этим взаимодействием можно пренебречь и воспользоваться моделью „идеального газа“. Выясним условия, при которых допустимо такое приближение.

Обычно магнитными свойствами обладает только центральная часть наночастицы, которая покрыта оболочкой, не имеющей магнитных свойств. Поэтому, считая частицу сферической, целесообразно наряду с „магнитным“ диаметром d_m ввести и полный диаметр частицы d .

Для магнитных частиц характерно диполь-дипольное взаимодействие, которое имеет порядок $\sim (\mu_0/4\pi)(m^2/d^3)$, где μ_0 - магнитная постоянная, а m зависит от „магнитного“ диаметра. Тогда, условие пренебрежения магнитным взаимодействием между частицами можно записать в виде

$$(\mu_0/4\pi)(m^2/d^3 kT) \ll 1.$$

При выполнении этого условия можно считать, что магнитные частицы не взаимодействуют между собой и образуют „идеальный газ“ парамагнитных частиц. С помощью непосредственной подстановки можно убедиться, что например для сферических наночастиц кобальта при гелиевых температурах, это условие выполняется при $d_m = 1.2$ нм, $d = 2.4$ нм,

$m = 1.3 \cdot 10^{-21} \text{ А} \cdot \text{м}^2$ и $A = 4.0 \cdot 10^{-22} \text{ Дж}$. Ниже мы будем пользоваться моделью „идеального газа“ наночастиц полагая, что исследуемая система содержит частицы кобальта таких размеров.

Предположим, что в порошковом суперпарамагнетике создано состояние механической анизотропии. Тогда, энергию наночастицы можно представить в виде (12), а магнитокалорические свойства системы можно описать с помощью одночастичного статистического интеграла

$$z = 4\pi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \exp\left[-H_f(\theta)/kT\right], \quad (13)$$

Интегрируя выражения (13) получим

$$z = \frac{4\pi}{\sqrt{a}} \left\{ e^b D\left(\sqrt{a} + \frac{b}{2\sqrt{a}}\right) + e^{-b} D\left(\sqrt{a} - \frac{b}{2\sqrt{a}}\right) \right\}, \quad (14)$$

где $D(x) = e^{-x^2} \int_0^x e^{t^2} dt$ - функция Доусона [22].

Магнитокалорические эффекты суперпарамагнетика можно описать с помощью макроскопических параметров магнитной термодинамики [24], приходящихся на одну частицу:

$$\begin{aligned} E &= -k_B T A \frac{d \ln z}{dA} && \text{- внутренней энергией,} \\ W &= k_B T^2 \frac{d \ln z}{dT} && \text{- энтальпией и} \\ M &= k_B T d \ln z / dB && \text{- намагниченностью,} \end{aligned} \quad (15)$$

связанных между собой соотношением $E = W - MB$.

Намагниченность. С помощью третьего соотношения (15) и статистического интеграла (14), можно получить выражение для магнитной поляризации $P_f = M/m$ при наличии механической анизотропии

$$P_f(a, b) = -\frac{b}{2a} + \frac{1}{2\sqrt{a}} \frac{2 \cdot sh b}{e^b D\left(\sqrt{a} + b/2\sqrt{a}\right) + e^{-b} D\left(\sqrt{a} - b/2\sqrt{a}\right)}. \quad (16)$$

Рассмотрим некоторые предельные случаи этого выражения. Применяя асимптотическое разложение функции Доусона $D(x \gg 1) \approx \frac{1}{2x} + \frac{1}{4x^3} + \dots$, из (16) легко получить значение поляризации насыщенного состояния намагниченности $P_f(a, b \gg a) = 1$. В пределе „глубоких ям“ ($a \gg 1$), с помощью того же асимптотического разложения функции Доусона, из соотношения (16) получаем поляризацию в форме гиперболического тангенса - $P_f(a \gg 1, b) \equiv P_h(b) = \tanh b$. Последний результат имеет простую физическую интерпретацию. В пределе “глубоких ям” $a \gg 1$, наночастицы сильно „скованы“ в двух потенциаль-

ных ямах и возникает аналогия с двухуровневой системой. Как известно, в состоянии теплового равновесия разность населенностей уровней двухуровневой системы имеет форму гиперболического тангенса.

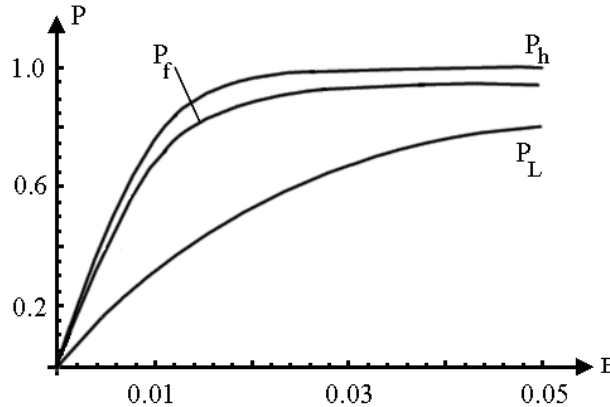


Рис.3. Кривые магнитной поляризации суперпарамагнетиков.

- а) Кривые поляризации: ланжевеновская P_L , порошка в состоянии механической поляризации P_f , и формы гиперболического тангенса P_h .

Выражение (16), описывающая процесс намагничивания суперпарамагнетиков, состоящих из магнитно-анизотропных наночастиц в состоянии механической анизотропии, имеет оригинальную форму, отличную от ранее известных выражений. Как видно из рис.3, кривая P_f , построенная на основе этого выражения расположена между известной ланжевеновской кривой и кривой гиперболического тангенса и отличается от них только количественно.

Теплоемкость. В физике конденсированного состояния удельная теплоемкость является одной из наиболее исследуемых термодинамических характеристик, как экспериментально, так и теоретически [23,24]. Обычно полагают, что суммарная теплоемкость суперпарамагнетика состоит из двух слагаемых: первая из них связана с колебательным движением, происходящим внутри наночастиц, а вторая – с изменением ориентации их магнитных моментов. Так как при низких температурах теплоемкость от коле-

бательных степеней свободы $C^F = 234nk_B \left(\frac{T}{T_D}\right)^3$ мала (n - количество атомов в наночастице,

T_D - температура Дебая), то в полную теплоемкость существенный вклад будет вносить ее магнитная часть.

Различают магнитные теплоемкости двух типов $C_B = \left(\frac{dW}{dT}\right)_B$ и $C_M = \left(\frac{dE}{dT}\right)_M$ – теплоемкости при постоянном магнитном поле и постоянной намагниченности соответственно. Однако, для использования на практике первая из них C_B считается более удобной и поэтому мы на нем и сосредоточим наше внимание.

Ниже, при вычислении теплоемкости, мы будем интересоваться магнитными полями, удовлетворяющими условию $b \ll 2a$. В этом предельном случае для функции Доусона имеем $D\left(\sqrt{a}\left(1 \pm \frac{b}{2a}\right)\right) \approx D(\sqrt{a})$. Тогда, для статистического интеграла (14) получим

$$z = \frac{16\pi}{\sqrt{a}} D(\sqrt{a}) \cosh b.$$

Для энтальпии, представляемой согласно [24] в виде $W = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln z$, с применением статистического интеграла (14), получим

$$W = W_a + W_b \tag{17}$$

где

$$W_a = k_B T \left[\frac{1}{2} + a - \frac{\sqrt{a}}{2D(\sqrt{a})} \right], \quad W_b = -mB \tanh b .$$

С помощью (17) получим

$$C_B = C_B^a + C_B^b \tag{18}$$

где

$$C_B^a = k_B \left[\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{a}(1-2a)}{4D(\sqrt{a})} - \frac{a}{4D^2(\sqrt{a})} \right], \quad C_B^b = k_B \frac{b^2}{\cosh^2 b} .$$

Как видно из (17) и (18) энтальпия, а следовательно и теплоемкость суперпарамагнетика состоят из двух частей, одна из которых связана с энергией анизотропии наночастиц, впервые полученное в [19], а другая - с энергией их взаимодействия с магнитным полем. На рис.3 представлены графики зависимостей теплоемкостей от температуры в состоянии механической анизотропии, построенные по этим формулам. Как видно, C_B обладает

максимумами по обоим переменным a и b . Приравнявая производные $\left. \frac{dC_B}{da} \right|_{a=a_0}$ и $\left. \frac{dC_B}{db} \right|_{b=b_0}$ к

нулю и решая численным методом полученные уравнения относительно точек максимумов a_0 и b_0 , находим

$$a_0 = 6.13 \text{ и } b_0 = 1.20 . \tag{19}$$

Эти значения a_0 и b_0 справедливы для суперпарамагнетиков, состоящих из одноосных наночастиц (Co , Fe_3O_4 и др.) и в этом смысле они универсальны.

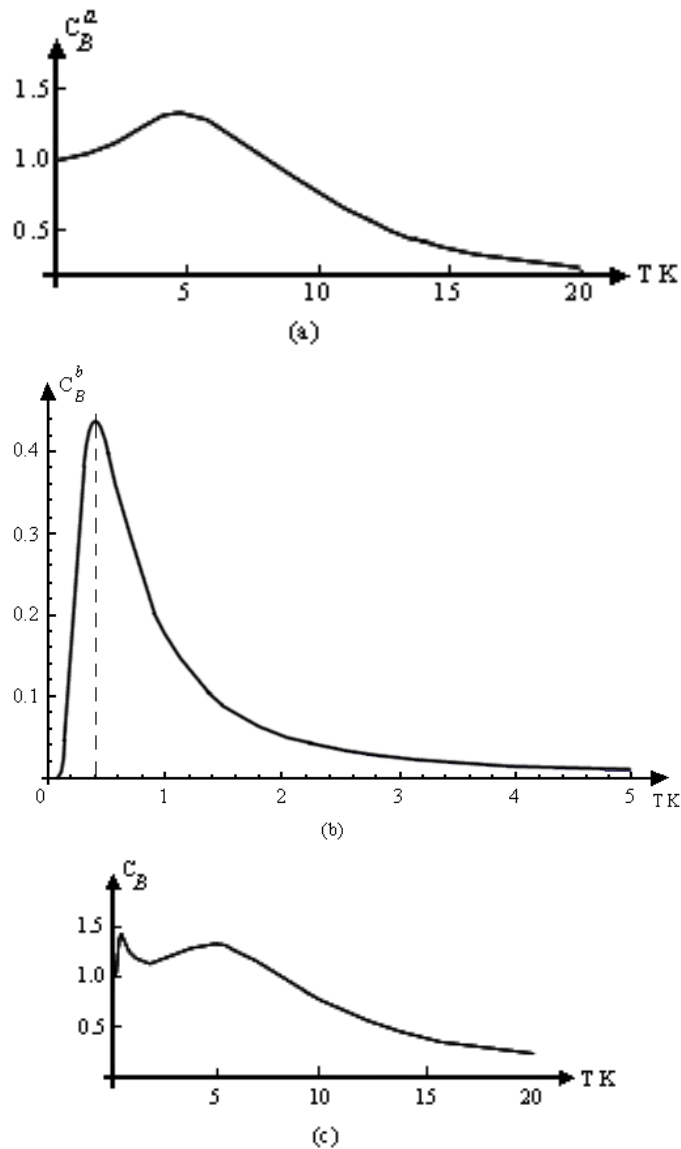


Рис.4. Графики зависимости теплоемкостей суперпарамагнетика от температуры в состоянии механической анизотропии: а) C_B^a , б) C_B^b и в) суммарной C_B , построенные для значений $B = 10^{-3}$ Т, $A = 29k_B$ и $m = 144\mu_B$.

Легко заметить, что зависимость теплоемкости C_B от температуры (рис.4с) имеет определенное сходство (максимум, переходящий в нуль при высоких температурах) с теплоемкостью, которое часто называют аномалией Шоттки [4]. Теплоемкость такого типа характерна для квантовых систем с ограниченным энергетическим спектром. Сходство это вызвано тем, что магнитная часть энергии наночастицы (12) также меняется в ограниченной области. Отличие состоит в том, что вблизи абсолютного нуля теплоемкость для систем с аномалией Шоттки, согласно требованию третьего закона термодинамики, удовлетворяет условию $C_B(T \rightarrow 0) \rightarrow 0$. Рассматриваемый же нами суперпарамагнетик является классической системой и не подчиняется третьему закону термодинамики. Поэтому для него допустимо представленное на рис. 2b значение $C_B(T \rightarrow 0) \rightarrow 1$.

Допустим, что кривая зависимости теплоемкости от температуры (рис.4с) получена экспериментально и измерены численные значения температур достижения максимумов теплоемкости C_B . Это означает, что эти значения температур можно определить с большей точностью. Как видно из рис.4, зависимость теплоемкости от температуры обладает

максимумами в окрестностях точек $T_{\max}^b = 0.38$ К и $T_{\max}^a = 4.7$ К и, следовательно, измерения следует проводить методами низкотемпературной калориметрии. Измеряя T_{\max}^a и T_{\max}^b , и пользуясь численными значениями a_0 и b_0 (19), с помощью соотношений $A = a_0 k_B T_{\max}^a$ и $m = b_0 k_B T_{\max}^b / B$ можно определить характеристики наночастиц – коэффициент анизотропии A и магнитный момент m .

При небольшом увеличении размеров частиц d_m , наличие максимумов кривой теплоемкости сохраняется, однако, температура образования максимума увеличивается. Например, для наночастиц кобальта с $d_m = 18 \text{ \AA}$ максимум теплоемкости возникает при $T_{\max} = 18.5$ К. При таких температурах решеточная часть теплоемкости становится больше магнитной части и применение предложенного выше метода становится затруднительным.

5. Заключение

При низких температурах вклад от магнитных степеней свободы в теплоемкость суперпарамагнетика может значительно превосходить вклад от колебательных (решеточных) степеней свободы. При наличии внешнего магнитного поля магнитная теплоемкость обусловлена двумя частями энергии – энергией магнитной анизотропии и энергией взаимодействия наночастицы с магнитным полем и, соответственно, зависит от параметров $a = A/k_B T$ и $b = mB/k_B T$. С помощью теретической формулы теплоемкости численным методом получены значения a_0 и b_0 , при которых теплоемкость достигает своих максимумов. При экспериментальном исследовании магнитной теплоемкости методами низкотемпературной калориметрии, следует ожидать появления этих максимумов. Измеряя температуры их появления T_{\max}^a и T_{\max}^b , по выражениям $A = a_0 k_B T_{\max}^a$ и $m = b_0 k_B T_{\max}^b / B$ можно определить магнитные характеристики наночастиц – коэффициент анизотропии и намагниченность.

Литература

1. X. Battle, A. Labarta. *J. Phys. D. Appl. Phys.* (2002)Б **35**, R15-R42.
2. R. Skomski. *J. Phys: Condens. Matter.* (2003),**15**, R841-R896.
3. S. P. Gubin, Yu. A. Koksharov, G. B. Khomutov, G. Yu. Yurkov. *Russian Chemical Reviews*, (2005), **74 (6)**, 489-520.
4. Ch. Kittel. *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley and Sons, Inc. New York, London, Sydney, Toronto, 1971).
5. M.Respaud,J.M.Broto,H.Rakoto et al. *Phys. Rev. B*,(1988), vol. 57, pp. 2925-2935 .
6. J.P.Chen,C.M.Sorensen,K.J.Klabunde,G.C.Hadjipanayis. *Phys. Rev. B*,(1995), vol. 51, pp. 11527- 11532 .
7. I. M. L. Billas, A. Chatelain, W. A. deHeer. *J. Magn. Magn. Mater.* (1997), vol. 168, 64,.
8. Volkov, M. Chukharkin, O. Snigirev, A. Volkov, S. Tanaka, C. Fourie. *J. Nanopart.Res .* (2008),**10**, 487-497.
9. Robert D. Chirico, Juliana Boerio-Goates, Edgar F.,Westrum Jr. *J.Chem. Thermodynamycs.* a. (1981),13, pp.1087-1094.
10. Juliana Boerio-Goates. *J.Cem. Thermodynamics.* (1991), 23, pp.403-409.
11. N. X. Sun, K. Lu. *Phys. Rev. B*, (1996), 54, 6058.
12. J. Majzlan, A. Navrotsky, B. F. Woodfield, B. E. Lang, J. Boerio-Goates, R. A. Fisher. *J. a. Low Temp. Phys.* (2003), **130**, 69.
13. A. Navrotsky. *J. Chem. Thermodyn.* (2006), **39**, 2.
14. J. Boerio-Goates, G. Li, L. Li, T. F. Walker, T. Parry, B. F. Woodfield. *NanoLetters*, a. (2006),6, 750.
15. A. Navrotsky, L. Mazeina, J. Majzlan. *Science* (Washington, DC, US)(2008), **319**, 1635.
16. Zhi-Cheng Tan, Lan Wang, Quan Shi. *Pure Appl. Chem.*, (2009). vol.81, No 10, pp.1871-1880.
17. S. J. Smith, B. E. Lang, S. Liu, J. Boerio- Goates, B. F. Woodfield. *J. Chem.* a. *Thermodynamics*, (2007), **39**, 712.
18. C. L. Snow, C. R. Lee, Quan Shi, J. Boerio-Goates, B. F. Woodfield. *J. Chem.* a. *Thermodynamics*, **42**, 1142-1151 (2010).
19. A. Ugulava, S. Chkhaidze, Sh. Kekutia, M. Verulashvili, *Physica B*, (2014), 454, pp. 249-252.
20. S. P. Gubin and Yu. A. Koksharov. *Inorganic Materials*, **38**, 1085-1099 (2002).
21. M. I. Shliomis. *Sov. Phys. JETP*, (1972) **34**, 1291.
22. *Handbook of Mathematical Functions* edited by M.Abramovitz and I.A.Stegun (New York, 1964).
23. A. Tari. *Specific heat of matter at low temperatures*. Imperial College Press, London.
24. D. Gatteschi, R. Sesoli, J. Villain. *Molecular Nanomagnets*. Oxford, University Press, 2006.

Article received on: 2016-01-18