

УДК 05.20-у, 75.75. Jn

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА НАМАГНИЧИВАНИЯ СИЛЬНО АНИЗОТРОПНЫХ НАНОЧАСТИЦ В ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ МАТРИЦЕ

¹А.Угулава, ¹С.Чхаидзе, ²М.Верулашвили

¹Тбилисский государственный университет им. И. Джавахишвили, 0179, Тбилиси, пр. И. Чавчавадзе, 3.

²Кутаисский государственный университет им. А. Церетели, 4600, Кутаиси, ул. Царицы Тамар, 59 .

Аннотация

Внутренняя энергия магнитной анизотропии наночастиц в ряде случаев преобладает над тепловой энергией даже при комнатной температуре. Наличие сильной анизотропии наночастиц, поэтому, должно существенно сказаться на процесс их намагничивания, однако практически этот процесс хорошо описывается функцией Ланжевена, характерной для парамагнетиков. В данной работе показано, что независимость процесса намагничивания от коэффициента анизотропии можно объяснить подавлением магнитной анизотропии хаотичностью ориентаций осей анизотропии наночастиц.

Ключевые слова: ферромагнетизм, суперпарамагнетизм, наночастицы

1. Введение

За последние десятилетия в области разработки и исследования 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 исследования [1-4]. Повышенный интерес специалистов различного профиля к нанообъектам вызвано различными практическими применениями наноматериалов. Они используются в системах записи и хранения информации, в новых постоянных магнитах, в системах магнитного охлаждения, в качестве магнитных сенсоров и т.п.

При уменьшении размеров частиц до однодоменных (наноструктуризация), и при сохранении в них самопроизвольной намагниченности ($T < T_c$, T_c - температура Кюри), начинает расти влияние тепловых флуктуаций на вращательную динамику магнитного момента m наночастицы. Такой тип случайного движения магнитного момента называют суперпарамагнетизмом [1-4], а саму систему, состоящую из макроскопического количества магнитных 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 в магнитоупорядоченном состоянии. Магнитные моменты наночастиц m по величине намного превосходят магнитные моменты отдельных частиц обычного парамагнетика, имеющих порядок лишь нескольких магнетонов Бора. Другая отличительная черта суперпарамагнетиков от обычных парамагнетиков связана с наличием энергии магнитной анизотропии у содержащихся в них частиц.

Если наночастицы находящиеся в составе суперпарамагнетика получены наноструктуризацией ферромагнетика типа легкая ось, то и наночастицы будут обладать легкой осью намагничивания (осью анизотропии). Энергию анизотропии одноосных наночастиц можно представить в виде:

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

где A - зависящая от размеров наночастиц константа анизотропии, 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,

$V_m = \frac{\pi}{6} d_m^3$ - объем центральной магнитной сферы, а d_m - „магнитный диаметр“ частицы.

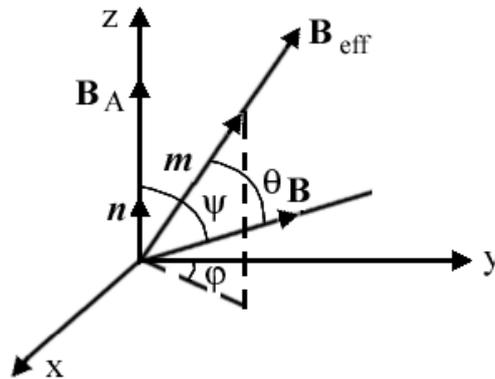


Рис.1. Ориентация векторов магнитного момента \mathbf{m} и магнитной индукции \mathbf{B} относительно оси легкого намагничивания, \mathbf{B}_A - магнитная индукция поля анизотропии, $\mathbf{B}_{eff} = \mathbf{B} + \mathbf{B}_A$ - магнитная индукция эффективного поля. Углы θ и ψ при $\phi \neq 0$ лежат в разных плоскостях.

Процесс намагничивания обычного „идеального газа“ парамагнитных частиц, не обладающих внутренней энергией магнитной анизотропии, хорошо описывается классической теорией Ланжевена. Согласно этой теории, макроскопическая намагниченность системы частиц с магнитным моментом μ задается выражением $M = N\mu L(B\mu/kT)$, где $L(x) = \text{cth } x - 1/x$ - функция Ланжевена, B - магнитная индукция внешнего магнитного поля, k - постоянная Больцмана, T - абсолютная температура. Однако, 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 [5]. Тем не менее, формулу для макроскопической намагниченности суперпарамагнетика, состоящую из магнитных наночастиц, по аналогии с обычным парамагнетиком пишут в ланжевенской форме, заменив в ней μ на магнитный момент наночастицы m . Заметим, что полученная по такой схеме намагниченность суперпарамагнетика не зависит от коэффициента A , которая является отнюдь не малой величиной для суперпарамагнитных частиц. Насколько правомерно распространение формулы Ланжевена на ансамбль магнитноанизотропных наночастиц? При каких условиях это допустимо? К каким видоизменениям приводит строгий и последовательный учет энергии анизотропии? – вот перечень вопросов на которые пытается ответить данная работа.

2. Общие свойства магнитных наночастиц

Ансамбль однодоменных магнитных наночастиц в суперпарамагнитном состоянии на практике используются в виде: а) совокупности магнитных наночастиц (порошок или пудра [6-12]), б) магнитных наночастиц в твердотельной матрице или в биологических объектах [13-16], и в) жидкой суспензии магнитных наночастиц (магнитная жидкость или феррофлюиды [16-26]). В первых двух случаях оси магнитной анизотропии наночастиц направлены хаотически и неподвижны („заморожены“). В третьем случае же наночастицы могут вра-

щаться. В дальнейшем мы будем говорить о них как о наночастицах в твердой (случаи а) и б)) и жидкой матрице (случай с)) соответственно.

Функция Гамильтона одноосной магнитной наночастицы, находящейся в магнитном поле имеет вид [1]

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

где ψ - угол между легкой осью \mathbf{n} и вектором магнитной индукции \mathbf{B} , θ и φ - полярный и азимутальный углы вектора \mathbf{B} соответственно. Первое слагаемое в формуле (2) выражает энергию одноосной магнитной анизотропии (1), а второе соответствует взаимодействию магнитного момента частицы \mathbf{m} с магнитным полем \mathbf{B} .

В состоянии равновесия углы θ и φ , определяющие направление магнитного момента, находятся из условия минимума энергии (2)

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

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

Так как θ и φ необязательно равны нулю, то из второго уравнения системы (3) получим условие $\varphi = 0$, означающее, что в равновесии углы θ и ψ лежат в одной плоскости (рис. 1). Тогда, первое уравнение системы примет вид

$$A \sin 2\theta = E \sin(\psi - \theta). \quad (4)$$

Наночастицы в твердой матрице, лишенные возможности вращаться, направлены хаотически. Поэтому угол ψ в них может принимать любые значения, а соответствующие углы θ можно будет найти из уравнения (4). В предельных случаях, для момента сил $\partial H(\theta, \psi)/\partial \psi = E \sin(\psi - \theta)$, действующего на частицу в магнитном поле, из соотношения (4) получим:

$$\begin{aligned} \theta \approx 0 \quad \text{и} \quad E \sin(\psi - \theta) \approx E \sin \psi, \quad \text{при} \quad A \gg E, \\ \theta \approx \psi \quad \text{и} \quad E \sin(\psi - \theta) \approx A \sin 2\psi, \quad \text{при} \quad A \ll E. \end{aligned} \quad (5)$$

Неравенства присутствующие в (5) имеют простой физический смысл. Действительно, вводя магнитную индукцию поля анизотропии $B_A \equiv 2K/M_S = 2A/E$, они могут быть записаны в виде $B_A \gg B$ и $B_A \ll B$.

Как следует [1,4] из анализа функции Гамильтона (2), 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. Важным параметром, характеризующим макроскопическую систему магнитных наночастиц, является температура блокировки T_B . При температурах $T < T_B$ 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

$$\tau_N = \tau_c e^a, \quad (6)$$

где множитель τ_c зависит от многих параметров [27, 28]: температуры, константы анизотропии, намагниченности насыщения магнитной наночастицы и др. Однако, для простоты τ_c часто считают постоянной величиной [29], лежащей в пределах $10^{-9} - 10^{-13}$ с.

При изучении магнитных свойств макросистем наночастиц, важную роль играет также время продолжительности измерения τ_m . Если $\tau_m \gg \tau_N$, то система за время эксперимента успевает перейти в суперпарамагнитное состояние для заданных значений внешнего поля и температуры. При достаточно медленном (квазистатическом) изменении магнитного поля или температуры

$$\frac{\dot{B}}{B} \ll \frac{1}{\tau_N}, \quad \frac{\dot{T}}{T} \ll \frac{1}{\tau_N}, \quad (7)$$

система успевает релаксировать к новому состоянию равновесия, соответствующего измененным значениям магнитного поля и температуры. В итоге формула Ланжевена $M = NmL(Bm/kT)$ при выполнении условий квазистатичности (7) применимо как для всего процесса намагничивания, так и для исследования температурной зависимости намагниченности.

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, а сама частица 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. Тогда условие пренебрежения магнитным взаимодействием между частицами можно записать в виде

$$(\mu_0/4\pi)(m^2/d^3 kT) \ll 1. \quad (8)$$

При выполнении условия (8) можно полагать, что магнитные частицы не взаимодействуют между собой и образуют „идеальный газ“ парамагнитных частиц. Это условие существенно ограничивает размеры наночастиц для использования модели „идеального газа“. С помощью непосредственной подстановки можно убедиться, что условие (8) выполняется например для сферических наночастиц кобальта (Co) при комнатной температуре, если $d_m = 7$ нм и $d = 12$ нм ($M_s = 1.4 \cdot 10^6$ А/м). Ниже мы будем пользоваться моделью „идеального газа“ наносиц полагая, что исследуемая магнитная жидкость содержит частицы кобальта таких размеров.

Неелевский процесс релаксации связан с релаксационным процессом, протекающим внутри частицы. В результате неелевской 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 твердой матрице. Для наночастиц в жидкой матрице появляется и другой механизм релаксации, который связан с возможностью вращения самой частицы.

3. Вычисление средней намагниченности макроскопической системы наночастиц в твердой матрице

Следуя общим принципам статистической физики, проведем стандартную процедуру [30] вычисления средней намагниченности. Составим одночастичный статистический интеграл для функции Гамильтона $H(\theta, \psi)$:

$$z = (4\pi)^2 \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^\pi d\psi \sin \psi e^{-H(\theta, \psi)/kT}, \quad (9)$$

где

$$H(\theta, \psi) = A \sin^2 \theta - E \cos(\theta - \psi), \quad (10)$$

а затем многочастичный статистический интеграл $Z = z^N/N!$. Вычислив статистический интеграл Z , легко получить выражение для свободной энергии

$$F = -kT \ln Z, \quad (11)$$

и с его помощью среднюю макроскопическую намагниченность суперпарамагнетика

$$M = -\frac{\partial F}{\partial B}. \quad (12)$$

Можно заметить, что энергия рассматриваемой системы (10) зависит от двух случайных, не зависящих друг от друга угловых переменных θ и ψ . Для случая магнитных наночастиц в твердой матрице источником случайности переменной θ являются тепловые флуктуации, а переменная ψ хаотически меняется от частицы к частице. Исходя из случайного характера изменения угловых переменных θ и ψ функция Гамильтона (10) допускает существенное упрощение. Действительно, вторая слагаемая функции Гамильтона (10) зависит от разности двух независимых случайных переменных $\psi - \theta$. Очевидно, что эта разность также является случайной величиной, причем не зависящей по отдельности ни от θ , ни от ψ и поэтому во втором слагаемом (10) можно произвести замену $\psi - \theta$ на новую случайную функцию ξ . Тогда, гамильтониан (10) представляется в виде

$$H(\theta, \psi) = A \sin^2 \theta - E \cos \xi, \quad (13)$$

а соответствующий статистический интеграл z представляется в виде произведения двух сомножителей, одна из которых зависит только от безразмерной энергии анизотропии $a = A/kT$, а другая только от больцмановского фактора $b = Bm/kT$:

$$z = z_A z_B, \quad (14)$$

где

$$z_A = 4\pi \int_0^\pi e^{-a \sin^2 \theta} \sin \theta d\theta = 8\pi \frac{e^{-a}}{\sqrt{a}} \operatorname{Erfi}(\sqrt{a}),$$

$$z_B = 4\pi \int_0^\pi e^{b \cos \psi} \sin \psi d\psi = 8\pi \frac{\sinh b}{b}, \quad (15)$$

$$Z = \frac{(z_A)^N (z_B)^N}{N!}, \quad (16)$$

$Erfi(x) = \int_0^{\pi} \exp(y^2) dy$ - одна из разновидностей интеграла вероятности, z_A - статистический

интеграл системы наночастиц с внутренней магнитной анизотропией в нулевом магнитном поле [31], z_B - статистический интеграл ланжевеновского парамагнитного „газа“, а Z - многочастичный статистический интеграл двух объединенных подсистем.

Легко видеть, что свободная энергия системы (11), определяемая через статистический интеграл (14), распадается на две слагаемые

$$F = -kT \ln Z = F_A + F_B, \quad (17)$$

где

$$F_A = -kTN \ln z_A, \quad F_B = -kTN \ln z_B. \quad (18)$$

Тогда, с учетом статистических интегралов (15) и (16), средняя намагниченность системы, определяемая с помощью формулы (12) оказывается зависящей только от второго слагаемого F_B свободной энергии (17). После несложных вычислений находим:

$$M = -\frac{\partial F_B}{\partial B} = NmL\left(\frac{mB}{kT}\right). \quad (19)$$

Итак, для системы магнитных наночастиц в твердой матрице мы получили известный [3,4] результат состоящий в том, что несмотря на анизотропный характер энергии наночастиц (10), намагниченность системы (19) не зависит от константы анизотропии A и выражается через функцию Ланжевена. Этот результат был достигнут совместным действием двух случайных процессов – хаотическим распределением осей анизотропии наночастиц и температурными флуктуациями магнитных моментов. Можно полагать, что хаотическое распределение осей анизотропии наночастиц подавляет их магнитную анизотропию.

Заключение

Процесс намагничивания макросистемы наночастиц существенно зависит от ориентаций осей анизотропии наночастиц. В порошковых образцах или в образцах в виде твердой матрицы они направлены хаотически и „заморожены“. Строгий учет магнитной анизотропии показал, что ее подавление происходит хаотичностью направлений осей наночастиц. В результате этого, форма кривой намагничивания в таких образцах приобретает форму ланжевеновской кривой, не зависящей от константы анизотропии.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Национальному Научному Фонду им. Ш. Руставели (грант № AR/96/3-250/13) за финансовую поддержку.

Литература

- [1] X. Batlle, A. Labarta. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2002, **35**, R15-R42 .
- [2] R. Skomski. *J. Phys: Condens. Matter.* 2003, **15**, R841-R896 .
- [3] M.I. Shliomis, *Sov. Phys. Uspekhi.* 1974, **112**, 153-169 .
- [4] S. P. Gubin, Yu. A. Koksharov, G. B. Khomutov, G. Yu. Yurkov. *Russian Chemical Reviews*, 2005, **74 (6)**, 489-520 .
- [5] S. P. Gubin and Yu. A. Koksharov. *Inorganic Materials*, 2002, **38**, 1085–1099.
- [6] J. F. Löffler, J. P. Meier, B. Doudin, J. P. Ansermet, W. Wagner. *Phys. Rev., B*, 1998, **57**, 2915-2924.
- [7] U. Gonser, C. J. Meechan, A. H. Muir, H. Wiedersich. *J. Appl. Phys.*, 1963, **34**, 2373-2378.
- [8] S. C. Abrahams, L. Guttman, J. S. Kasper. *Phys. Rev.*, 1962, **127**, 2052-205.
- [9] N. Saegusa, M. Kusunoki. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1990, **29**, 876-877.
- [10] T. Majima, T. Ishii, Y. Matsumoto, M. Takami. *J. Am. chem. Soc.*, 1989, **111**, 2417-2426.
- [11] K. Haneda, Z. X. Zhou, A. H. Morrish, T. Majima, T. Miyahara. *Phys. Rev., B*, 1992, **46**, 13832-13837.
- [12] S. Gangopadhyay, G. C. Hadjipanayis, B. Dale, c. M. Sorensen, k. J. Klabunde, V. Papaefthymiou, A. Kostikas. *Phys. Rev., B*, 1992, **45**, 9778-9887.
- [13] V. Dupuis, J. Tuaille, B. Prevel, A. Perez, P. Melinon, G. Guiraud, F. Parent, L. B. Steren, R. Morel, A. barthelemy, A. Feri, S. Mangin, L. Thomas, W. Wernsdorfer, B. Barbara. *J. Magn. Mater.*, 1997, **165**, 42-45.
- [14] S. Honda, F. A. Modine, A. A. Meldrum, J. d. Budai, T. E. Haynes, L. A. Boatner. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**, 711-713.
- [15] S. Sun, S. Anders, H.F. Hamana, J. U. Thiele, J. E. E. Baglin, T. Thomson, E. E. Fullerton, C. B. Murray, B. D. Terris. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 2884-2885.
- [16] R. B. Frankel, R. P. Blakemore, R. S. Wolfe. *Science*, 1979, **203**, 1355.
- [17] S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, E. Duguet. *J. Mater Chem.* 2004, **14**, 2116-2164.
- [18] T. Upadhyay, R. V. Upadhyay, R. V. Mehta, V. K. Aswal, P. S. Goyal. *Phys. Rev. B*, 1997, **55**, 5585-5588.
- [19] J. van Wonterghem., S. Morup, S. W. Charles, S. Wells. *J. Colloid Interface Sci.*, 1988, **121**, 558-563.
- [20] I. Volkov, M. Chukharkin, O. Snigirev, A. Volkov, S. Tanaka, C. Fourie. *J. Nanopart. Res.*, 2008, **10**, 487-497.
- [21] S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Eist, R. N. Muller. *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 2064-2110.
- [22] S. Laurent, S. Duts, U. O. Hafeli, M. Mahmoudi. *Advances in Colloid and interface science*, 2011, **166**, 8-23.
- [23] Q. Song, Z. J. Zhang. *J. Am. Chem. Sos.* 2004, 126(19), 6164-6168.
- [24] J. P. Chen, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, G. C. Hadjipanayis. *Phys. Rev. B.* 1995, **51**, 17, 11527-11532.
- [25] J. P. Wilcoxon, E. L. Venturini, P. Provencio. *Phys. Rev. B.* 2004, **69**, 172402-172406.
- [26] S. Taketomi, S. Chikazumi. *Magnetic Fluids – principle and Application*, (Tokio, Nokkan Kogyo Shinbun,) 1988, 272 p.
- [27] W.T. Coffey, D. S. Crothers, J. L. Dorman, L. J. Geoghegan, Y. P. Kalmykev, J. T. Woldron, A. W. Wiokstead. *Phys. Rev/ B*, 1995, **52**, 15951.
- [28] W.T. Coffey. *Adv. Chem. Phys.* 1998, **103**, 259.
- [29] D. Leslie-Pelecky, R. D. Rieke. *Chem. Mater.* 1996, **8**, 1770.
- [30] S. J. Blundell, R. M. Blundell. *Concept in termal Physics.* (Oxford, New York. 2010), 493 p.
- [31] A. Ugulava, S. Chkhaidze, Sh. Kekutia, M. Verulashvili. *Physica B, Cond. Mater.*, 2014, **454**, 249-252.

Article received: 2014-12-23