

УДК 05.20-у, 75.75. Jn

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА НАМАГНИЧИВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ НИЖЕ ТЕМПЕРАТУРЫ БЛОКИРОВАНИЯ

А. И. Угулава, С. Г. Чхаидзе, Г. В. Мchedlishvili, Р. Г. Абрамишвили,

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

Энергию магнитной анизотропии наночастиц можно представить в виде двух потенциальных ям, расположенных симметрично. В отсутствие магнитного поля частицы равномерно распределяются по ямам и ориентируются в противоположных направлениях. В случае порошковых соединений, выше температуры блокировки, между частицами разных ям происходят надбарьерные переходы и может образоваться суперпарамагнитное состояние, а ниже этой температуры частицы «заблокированы» в ямах, сохраняя равномерное распределение частиц в них. В магнитном поле, контуры потенциальных ям теряют симметричность – сдвигаются как местонахождение барьера, так и дна ям относительно друг друга. При сдвиге барьера вправо, в левой яме, где в отсутствие поля обычно попадают частицы ориентированные вдоль поля, появляется некоторая область и для частиц ориентированных против поля, которая заполняется частицами из этой же ямы. В итоге, включение магнитного поля приводит к уменьшению, а не к увеличению как обычно, намагниченности от левой ямы. Правая же яма (в которой в отсутствие поля попадают наночастицы ориентированные против поля) сужается и, поэтому, частицы из периферийных областей переместятся в сторону центра правой ямы. Этот процесс приводит к увеличению отрицательной намагниченности частиц правой ямы. Как видим, «заблокирование» наночастиц в потенциальных ямах может существенно изменить процесс намагничивания. Средняя намагниченность системы есть сумма намагниченностей наночастиц, расположенных в обеих ямах. Исследование процесса намагничивания порошковых соединений показало, что ниже температуры блокировки происходит уменьшение коэффициента Кюри по сравнению с его обычным значением, получаемым из ланжевеновской теории, приблизительно в 0,66 раза, а при переходе через температуру блокировки в суперпарамагнитное состояние, происходит приблизительно его трехкратное увеличение.

Ключевые слова: ферромагнетизм, суперпарамагнетизм, наночастицы

1. Введение

Температура блокировки. При уменьшении размеров частиц до однодоменных, и при сохранении в них спонтанной намагниченности, 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 большого 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, а магнитные наночастицы, содержащие большое количество атомов 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 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 одноосной наночастицы, находящегося под действием магнитного поля, можно представить в виде [1-5]:

$$E(\theta, \psi) = A \sin^2 \theta - mB \cos(\theta - \psi), \quad A > 0, \quad (1)$$

где A - константа анизотропии, зависящая от размеров наночастиц, θ - угол между направлением вектора магнитного момента \mathbf{m} наночастицы и осью анизотропии, ψ - угол между направлением оси анизотропии и направлением магнитного поля. Обычно коэффициент анизотропии и величину магнитного момента наночастицы представляют в виде [1-4]

$$A = KV_m \text{ и } m = |\mathbf{m}| = M_s V_m, \text{ где } K \text{ и } M_s - \text{плотности соответствующих величин, } V_m = \frac{\pi}{6} d_m^3 -$$

объем центральной магнитной сферы, а d_m - так называемый «магнитный» диаметр частицы, B - индуктивность магнитного поля. Наличие энергии анизотропии той или иной формы присуще всем магнитным наночастицам. Наибольшее его значение ($K = 4.5 \cdot 10^5 \text{ Дж/м}^3$) наблюдаются в кобальте с гексогональной структурой [5,6], а в наночастицах магнетита (Fe_3O_4) она на порядок меньше [2]. Как известно [7,8], магнитная анизотропия оказывает значительное количественное влияние на процесс намагничивания суперпарамагнетика.

Энергия анизотропии, определяемая формулой (1), обладает двумя минимумами (или двумя потенциальными ямами). Для поворота магнитного момента (перехода из одной ямы в другую) требуется преодолеть энергетический барьер высоты A . Формула для характерного времени флуктуационных надбарьерных переходов при условии $a = A/kT \geq 1$ была получена Неелем $\tau_N = \tau_0 \exp(A/kT)$, где предэкспоненциальный множитель τ_0 лежит [5] в диапазоне $10^{-9} - 10^{-3}$ сек, k - постоянная Больцмана T - абсолютная температура. Неелевский процесс релаксации связан с релаксационными 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 твердой матрице.

Важным параметром, характеризующим порошковые системы наночастиц, является температура блокировки T_B . При температурах $T > T_B$ надбарьерные флуктуационные переходы за определенное время $t \gg \tau_N$ из частиц обоих ям образуют единую магнитотермодинамическую систему. При температурах ниже температуры блокировки ($T < T_B$) магнитные моменты, имеющие преимущественно противоположную ориентацию, заблокированы в разных потенциальных ямах, образуя две независимые магнитотермодинамические подсистемы. Температура блокировки определяется с помощью соотношения [5] $\tau_m/\tau_0 = \exp(A/kT_B)$, где τ_m - время измерения.

Механическая анизотропия. Понятие о состоянии механической анизотропии магнитной наножидкости впервые было введено Шлиомисом [2]. В случае магнитных наножидкостей, наряду с неелевским, существует и другой механизм релаксации, связанный с возможностью вращения самой частицы. Этот механизм характеризуется броуновским вре-

менем релаксации (или временем вращательной диффузии) $\tau_B = \frac{3V\eta}{kT}$, где η - коэффициент вязкости базовой жидкости, V - полный объём частицы. На наночастицу, находящейся в магнитном поле, наряду с релаксационными силами действует также момент магнитной силы, вызывающий вращение оси анизотропии, определяемое углом ψ . На основе анализа вращательного движения частицы было показано [2], что при достаточно сильных магнитных полях ось анизотропии может устанавливаться параллельно индукции магнитного поля ($\psi = 0$). Получаемое таким образом состояние называют состоянием механической анизотропии. Характерное время поворота частицы при $B \gg B_A$, имеет вид

$$\tau_r = \frac{V}{V_m} \cdot \frac{6\eta}{M_s B_A}, \quad (2)$$

где $B_A \equiv 2K/M_s = 2A/m$ - магнитная индукция поля анизотропии. Для того чтобы могла проявиться индуцированная магнитным полем механическая анизотропия, необходимо чтобы время поворота τ_r было меньше времени вращательной диффузии τ_B ($\tau_r \ll \tau_B$). Это условие с учетом (2) приводится к виду

$$B \gg B_A \gg B_r, \quad (3)$$

где $B_r = \frac{kT}{M_s V_m}$.

Состояние механической анизотропии можно создать и в порошковых суперпарамагнетиках. Заметим, что в таких системах хаотическое направление осей анизотропии удерживается силами трения между поверхностями частиц. Предположим, что производим встряхивание контейнера с порошком в сильном магнитном поле, удовлетворяющем условию (3). При встряхивании, в течение короткого времени Δt частицы порошка освобождаются от сил трения и приобретают возможность свободного вращения. Предположим, что выполняются условия

$$\Delta t \gg \tilde{\tau}_B \gg \tau_r. \quad (4)$$

где $\tilde{\tau}_B$ - время вращательной диффузии наночастицы в воздухе. Тогда, за время Δt в системе установится состояние механической анизотропии, которое сохранится и по истечении этого времени. Время поворота наночастицы можно оценить с помощью формулы (2) полагая в ней, что η - вязкость воздуха. Тогда, для рассматриваемого случая $\tau_r \approx 2.1 \cdot 10^{-9}$ сек. Поэтому можно полагать, что удовлетворение условия (4) не представляет особого труда. Подставив в (1) $\psi = 0$, для энергии в состоянии механической анизотропии получим

$$E(\theta) \equiv E(\theta, 0) = A \sin^2 \theta - mB \cos \theta. \quad (5)$$

С помощью функции Гамильтона (5) была получена [7] формула, описывающая процесс намагничивания суперпарамагнетиков ($T > T_B$) в условиях механической анизотропии. В данной работе также изучается процесс намагничивания, но при условии $T < T_B$.

2. Особенности энергии наночастицы в состоянии механической анизотропии.

Изучим теперь зависимость энергии (5) от угла θ . Условие для нахождения экстремумов функций $E(\theta)$ имеет вид

$$E'(\theta) = \sin \theta (2A \cos \theta + mB) = 0. \quad (6)$$

Отсюда следует, что в области $0 < \theta < \pi$ функция $E(\theta)$ имеет три точки экстремумов: $\theta_1 = 0$, $\theta_2 = \pi$ и $\theta_0 = \arccos\left(-\frac{mB}{2A}\right)$ (рис.1).. Легко показать, что

$$E''(0) = 2A + mB > 0, \quad E''(\pi) = 2A - mB > 0, \quad E''(\theta_0) = 2A\left(\frac{mB}{2A} - 1\right)\left(\frac{mB}{2A} + 1\right) < 0, \quad (7)$$

и, следовательно, при $2A > m|B|$ функция $E(\theta)$ имеет два минимума (или две потенциальные ямы) в точках 0 и π и один максимум (барьер) в точке θ_0 . Дно этих ям $E(0) = A - mB$ и $E(\pi) = A + mB$ сдвинуты на расстоянии $2mB$ относительно друг друга. С увеличением магнитной индукции B левая яма опускается вниз, а правая поднимается вверх. Этот процесс может продолжаться до значений индуктивности $B < \frac{2A}{m}$.

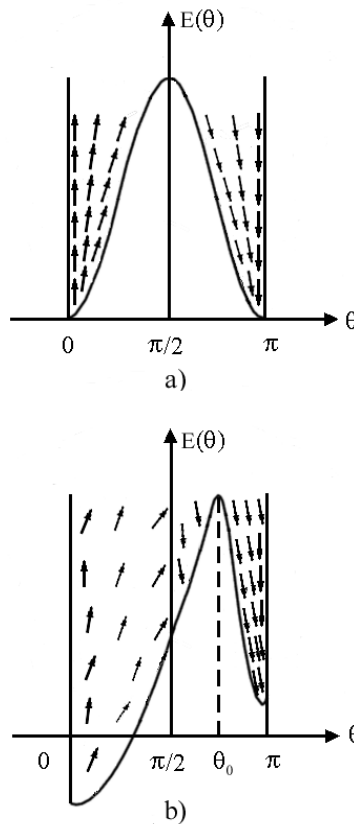


Рис.1. Зависимость энергии магнитной наночастицы порошка, находящегося в состоянии механической анизотропии от угла θ при $T < T_b$: а) в отсутствии магнитного поля и б) при его наличии.

Функция $\theta_0 = \arccos\left(-\frac{mB}{2A}\right)$ определяет сдвиг максимума, который в зависимости от знака B , происходит влево или вправо. При выполнении условия $m|B| = 2A$, происходит слияние точки максимума θ_0 с одной из точек минимума (при $B < 0$ - с точкой $\theta_1 = 0$, а при $B > 0$ - с точкой $\theta_2 = \pi$). Ниже температуры блокировки и в отсутствии магнитного поля, потенциальные ямы расположены симметрично (рис.1а). В них находятся одинаковое количество частиц, равное $N/2$. В левой яме частицы направлены преимущественно вдоль

поля, а в правой – против поля. Тепловые флуктуации вызывают хаотические отклонения магнитных моментов от указанных выше направлений.

При включении слабого магнитного поля точка максимума θ_0 сдвигается вправо (рис.1б) и график энергии становится асимметричным. При этом левая яма расширяется (её граница справа отодвигается от значения $\pi/2$ до θ_0) и поэтому в ней появляется область для частиц с моментами против поля. Так как мы предполагаем, что система находится ниже температуры блокировки в течение всего эксперимента и количество частиц в ямах не меняется, то появившаяся область в левой яме заполняется частицами этой же ямы. В итоге намагниченность левой ямы уменьшится. В результате сдвига максимума, правая яма, напротив, сужается. Частицы, находившиеся ранее на периферии этой ямы, перемещаются вправо. При этом хаотические отклонения направлений магнитных моментов против поля уменьшается. Следовательно, намагниченность частиц от правой ямы против поля увеличится. Средняя намагниченность системы есть сумма намагниченностей наночастиц, расположенных в обеих ямах..

3. Магнито термодинамические характеристики системы в состоянии ниже температуры блокировки

Приступим теперь к вычислению магнитотермодинамических величин для состояний механической анизотропии. Следуя стандартной процедуре [9] составления одночастичного статистического интеграла, напомним:

$$z = 4\pi \int_0^{\pi} d\theta \sin \theta \cdot \exp[-E(\theta)/kT], \quad (6)$$

где $b = \frac{Bm}{kT}$. Наличие двух потенциальных ям (рис.1) дает возможность представить статистический интеграл (6) рассматриваемой системы в виде суммы статистических интегралов двух термодинамических подсистем $z_{1,2}$:

$$z = z_1 + z_2, \quad (7)$$

где

$$\begin{aligned} z_1 &= 4\pi \int_0^{\theta_0} d\theta \sin \theta \exp[-a \sin^2 \theta + b \cos \theta], \\ z_2 &= 4\pi \int_{\theta_0}^{\pi} d\theta \sin \theta \exp[-a \sin^2 \theta + b \cos \theta]. \end{aligned} \quad (8)$$

Проводя интегрирование в (8), получим

$$z_{1,2} = (4\pi) \frac{\exp[-(a + b^2/4a)]}{\sqrt{a}} \operatorname{Erfi} \left(\sqrt{a} \pm \frac{b}{2\sqrt{a}} \right), \quad a \neq 0, \quad (9)$$

где $\operatorname{Erfi}(x) = \int_0^x \exp t^2 dt$ - одна из разновидностей интеграла вероятности [10].

Для N -частичного статистического интеграла получим

$$Z = \frac{(z_1)^{N_1} (z_2)^{N_2}}{N_1! N_2!}, \quad (10)$$

где N_1 и N_2 число частиц в первой и во второй ямах соответственно. Зная их численные значения, можно вычислить свободную энергию $F = -kT \ln Z$, а затем и среднее значение намагниченности всей системы

$$M = -\frac{\partial F}{\partial B}. \quad (11)$$

При температурах $T < T_b$ две упомянутые выше термодинамические подсистемы полностью изолированы друг от друга, а число частиц в них такое же, что и до включения магнитного поля ($N_1 = N_2 = N/2$). Тогда, с помощью (8)-(11) можно получить выражение для приведенной намагниченности ($P_f = M/Nm$) при наличии механической анизотропии

$$P(T < T_b) = \frac{1}{2} \left\{ -\frac{b}{a} + \frac{\exp\left(\frac{b^2}{4a}\right)}{2\sqrt{a}} \left[\frac{\exp(a+b)}{\operatorname{Erfi}\left(\sqrt{a} + b/2\sqrt{a}\right)} - \frac{\exp(a-b)}{\operatorname{Erfi}\left(\sqrt{a} - b/2\sqrt{a}\right)} \right] \right\}. \quad (12)$$

Заметим, что функция ошибок $\operatorname{Erfi}(x)$ является расходящейся функцией. Однако, с помощью соотношения $D(x) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \exp(-x^2) \operatorname{Erfi}(x)$ можно образовать функцию, называемую функцией Доусона [10], которая является ограниченной и гладкой функцией. С его помощью выражение (12) можно записать в виде

$$P(T < T_b) = \frac{1}{2} \left\{ -\frac{b}{2a} + \frac{1}{2\sqrt{a}} \left[\frac{1}{D\left(\sqrt{a} + b/2\sqrt{a}\right)} - \frac{1}{D\left(\sqrt{a} - b/2\sqrt{a}\right)} \right] \right\}, \quad (13)$$

Рассмотрим высокотемпературное приближение ($b \ll 1, a \geq 1$) выражения (13). Применим разложение функции Доусона в ряд [10] по малому параметру $b/2a$

$$D\left(\sqrt{a} + b/2\sqrt{a}\right) \approx D\left(\sqrt{a}\right) \pm D'\left(\sqrt{a}\right)b/2\sqrt{a}, \quad (14)$$

где производная $D'\left(\sqrt{a}\right)$ имеет вид

$$D'\left(\sqrt{a}\right) = 1 - 2\sqrt{a}D\left(\sqrt{a}\right). \quad (15)$$

Подставляя (14) и (15) в (13), для приведенной намагниченности в высокотемпературном приближении и вблизи температуры блокировки ($a = a_0$) получим:

$$P(T < T_b) = \left[-\frac{1}{2a_0} - \frac{1}{4a_0 D^2\left(\sqrt{a_0}\right)} + \frac{1}{2\sqrt{a_0} D\left(\sqrt{a_0}\right)} \right] b. \quad (16)$$

В случае наночастиц Fe_3O_4 с магнитным диаметром $d_m = 8$ нм ($V_m = 2.1 \cdot 10^{-24}$ м³), для константы анизотропии имеем $A = KV_m = 9.5 \cdot 10^{-20}$ Дж. Оценивая температуру блокировки по

формуле [5] $T_b = A/k \ln(\tau_m/\tau_0)$, где $\tau_m \approx 100$ сек, $\tau_0 \approx 10^{-9}$ сек, получим $T_b \approx 37K$, а для безразмерного барьера – $a_0 = A/kT_b \approx 25.3$.

Теперь приступим к оценке константы Кюри по формуле (16). Полагая в ней, что $\sqrt{a} \approx 5$, $D(5) \approx 0.15$, получим $P(T \rightarrow -T_b) = 0.22b$. Для намагниченности получим

$$M = C \frac{B}{T},$$

где $C \approx \frac{0.22Nm^2}{k}$ – константа Кюри для состояния механической анизотропии ниже температуры блокировки.

Сравнивая полученную константу Кюри с ее обычным значением, полученным на основе теории Ланжевена ($C_L = Nm^2/3k$) можно заключить, что в результате встряхивания в сильном магнитном поле и, тем самым, образования состояния механической анизотропии, величина константы уменьшается в 0,66 раза ($C/C_L \approx 0.66$).

Как известно [7], выше температуры блокировки (суперпарамагнитного состояние) для магнитной поляризации в случае слабых полей имеем

$$P(T > T_b) = \left[-\frac{1}{2a} + \frac{1}{2\sqrt{a} D(\sqrt{a})} \right] b.$$

Тогда, оценивая поляризацию вблизи температуры блокировки получим $P(T \rightarrow +T_b) = 0.66$. Таким образом можно заключить, что при переходе через температуру блокировки с низу в верх ($P(T \rightarrow +T_b)/P(T \rightarrow -T_b) \approx 3$) происходит приблизительно трёхкратное увеличение коэффициента Кюри.

Заключение

В состоянии механической анизотропии энергия магнитной анизотропии наночастицы образует две потенциальные ямы, с одним барьером между ними. В ямах магнитные моменты частиц ориентированы в противоположных направлениях. При температурах ниже температуры блокировки и в отсутствии магнитного поля в каждой яме «заблокированы» половина от полного числа частиц. После включения магнитного поля, обуславливающего сдвиг барьера и изменяющего форму ям, левая яма (рис.1) расширяется и в ней образуется возможность появления частиц с противоположно ориентированными моментами. При сдвиге максимума, правая яма, напротив, сужается. Частицы, находящиеся ранее на периферии этой ямы перемещаются в сторону центра. Как видим, заблокирование наночастиц в потенциальных ямах может существенно изменить процесс намагничивания. Исследование порошковых соединений показало, что ниже температуры блокировки происходит уменьшение коэффициента Кюри по сравнению с его обычным значением, полученным по ланжевенской теории приблизительно в 0,66 раза, а при переходе через температуру блокировки снизу вверх в суперпарамагнитное состояние, происходит приблизительно его трехкратное увеличение.

Литература

1. Вонсовский С. В.. Магнетизм. Москва: Наука, 1971.
2. Шлиомис М. И. Магнитные жидкости. УФН, 1974, 112, 3, 427-457.
3. Batlle X., Labarta A. Finite-size effect in the fine particles: magnetic and transport properties. J. Phys. D. Appl. Phys. 2002, 35, R15-R42.
4. Skomski R. Nanomagnetism. J. Phys: Condens. Matter., 2003, 15, R841-R896.
5. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства. Успехи химии, 2005, 74, 6, 539-574.
6. Губин С. П., Кокшаров Ю. А. Приготовление, структура и свойства магнитных материалов, состоящих из наночастиц Co. Неорганические материалы, 2002, 38, 11, 1287-1304.
7. Угулава А. И., Чхаидзе С. Г., Ростомашвили З. Г. Намагничивание суперпарамагнетиков, находящихся в состоянии механической анизотропии. Физика металлов и металловедение, 2017, 118, 4, 2017-2014.
8. Ugulava A., Chkhaidze S., Toklikishvili Z., Kekutia Sh. Determination of the Magnetic characteristic of Nanoparticles by Low-temperature calorimetry methods. Physica B, 2017, 513, 77-81.
9. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Москва: Наука, 1964.
10. Справочник по специальным функциям. Пол редакцией Абрамовица М. и Стиган И. Москва: Наука, 1979.

Количество рисунков -1

Article received: 2018-07-01