

## 1.2 Суперпарамагнетизм

Эффективный момент ферромагнитной частицы определяется ее размером. Образец одноосного ферромагнетика, обладающий объемом, превышающим некоторое критическое значение, разбивается на множество магнитных доменов, каждый из которых намагничен вдоль оси анизотропии, но оси эти имеют разные направления. Однако такая доменная структура энергетически невыгодна, если объем ферромагнетика меньше некоторого критического значения; в этом случае частица становится однодоменной и все ее моменты ориентированны вдоль одного и того же направления (направления легкого намагничивания). На микроскопическом уровне существуют тепловые флуктуации моментов, но для изменения направления однодоменной намагниченности требуется энергия  $\Delta E$ , превышающая анизотропию, обусловленную кристаллическим полем. Величина  $\Delta E$  пропорциональна объему частиц. Уменьшение размера частиц освобождает магнитные моменты от удерживающих их сил и позволяет намагниченности однодоменной частицы флуктуировать от одного направления оси легкого намагничивания к другому так же, как и в идеальном парамагнетике. Вероятность таких флуктуаций за счет термической активации пропорциональна  $\exp(-\Delta E/kT)$  (рис. 8). Это явление отличается от обычного парамагнетизма тем, что эффективный момент однодоменной частицы представляет собой сумму магнитных моментов входящих в нее ионов, а их в частице может быть несколько тысяч. В связи с этим для описания указанного явления применяется термин суперпарамагнетизм. Эта важная для практики ветвь магнетизма сама по себе не нова, но в последнее время она нашла чисто научное применение при интерпретации некоторых новейших типов магнетизма.

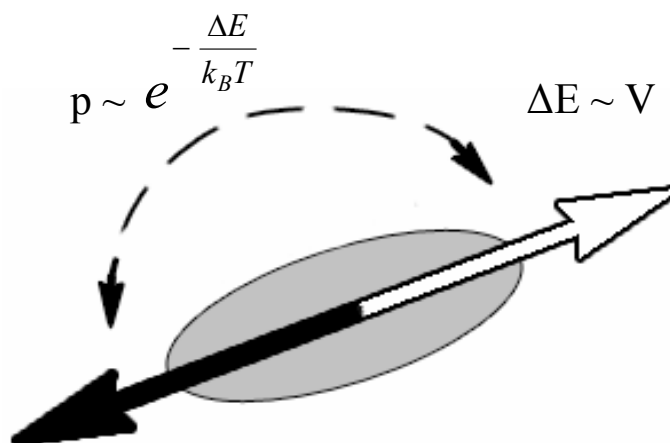


Рис. 8 – Магнитный момент суперпарамагнитной частицы.

С экспериментальной точки зрения суперпарамагнетизм характеризуют две особенности [10]: на кривой зависимости намагниченности от поля  $\sigma(H)$  отсутствует гистерезис (рис. 9а) (зависимость  $\sigma$  от  $H$  при данной температуре однозначна) и  $\sigma$  является универсальной функцией от  $H/T$  (см. рис. 9б). Важно заметить, что суперпарамагнетизм можно разрушить путем охлаждения. Это следует из того, что характеристическое время флуктуаций момента частицы экспоненциально меняется с температурой, и намагниченность быстро приходит в устойчивое состояние при понижении температуры. Температура, при которой это происходит, называется температурой блокировки  $T_B$ : она линейно зависит от объема частиц и величины анизотропии. Примеры суперпарамагнетизма обнаруживаются при изучении систем, содержащих в объеме мелкие ферромагнитные частицы, например, шарики  $Co$  в  $Hg$  или частицы  $Fe$  в аморфных гелях, а также при исследовании независимых кластеров магнитных ионов в твердых растворах.

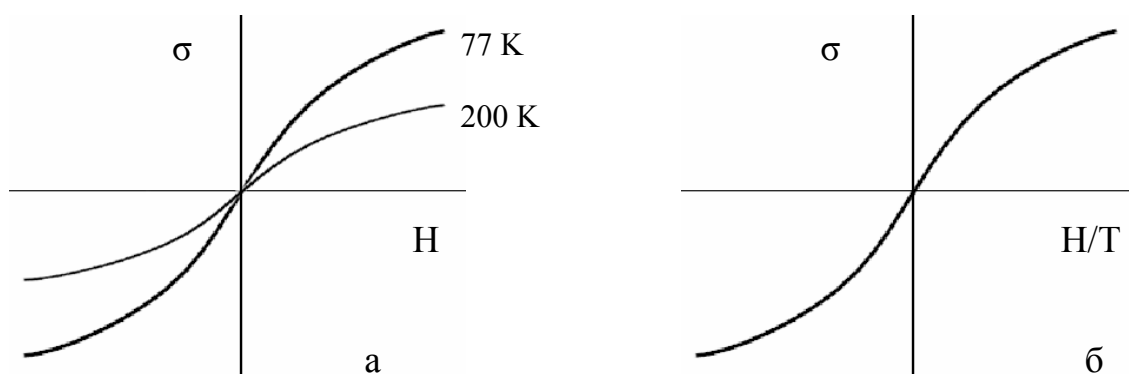


Рис. 9 – Зависимости  $\sigma = f(H)$  (а) и  $\sigma = f(H/T)$  (б) для суперпарамагнитных частиц.

При исследовании магнитных свойств магнетиков в метастабильном состоянии, какими являются суперпарамагнетики при температурах ниже температуры блокировки  $T_B$ , как правило, измеряют кривую намагниченности вплоть до достижения намагниченности насыщения (рис. 9а). Для определения температурной зависимости намагниченности проводят два типа измерений – охлаждение в нулевом магнитном поле (zero-field cooling, ZFC) и охлаждение в ненулевом магнитном поле (field cooling, FC). В методике ZFC образец охлаждают (обычно до температуры жидкого гелия) в отсутствии магнитного поля, а затем включают небольшое постоянное магнитное поле (1 – 100 Э) и начинают медленно увеличивать температуру, регистрируя значение намагниченности. Методика FC отличается от ZFC только тем, что образец охлаждают в ненулевом магнитном поле. Для магнитно-неоднородных магнетиков кривые FC и ZFC обычно совпадают при высоких температурах, но начинают различаться ниже некоторой температуры  $T_H$  (температура необратимости). При этом кривая ZFC имеет максимум при некоторой температуре  $T_{max}$ , а кривая FC, как правило, монотонно возрастает вплоть до самых низких температур (рис. 10).

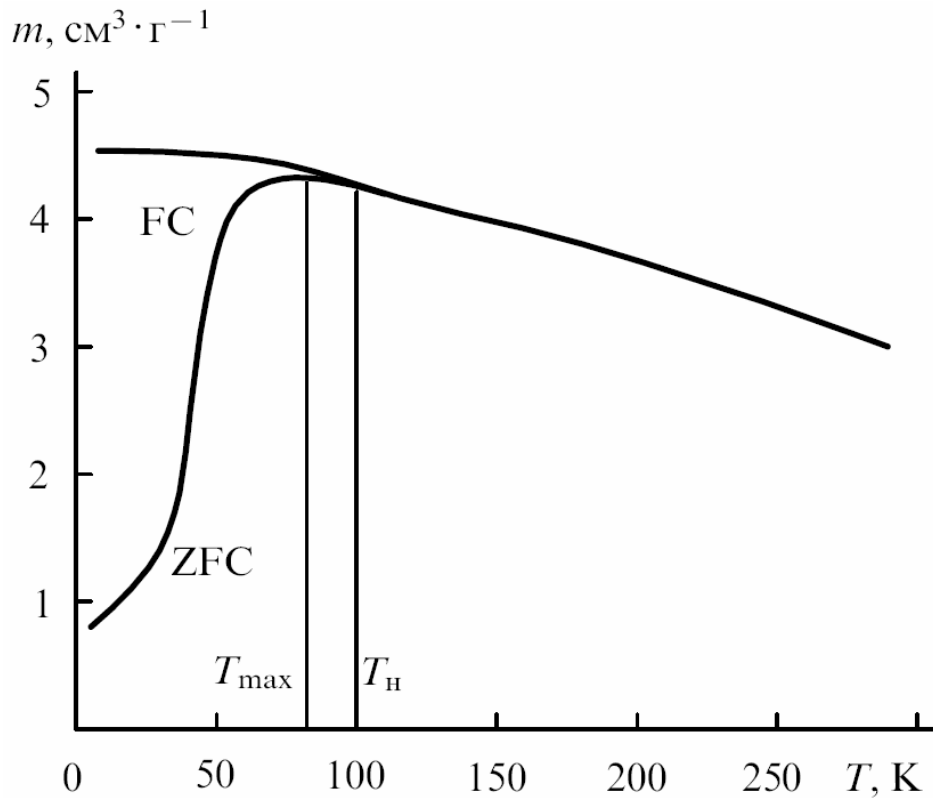


Рис. 10 – Кривые температурной зависимости магнитного момента (ZFC- и FC-измерения) для образца, содержащего наночастицы  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в полиэтиленовой матрице [11].

Для идеализированной системы, содержащей одинаковые частицы с одноосной анизотропией и случайной ориентацией осей легкого намагничивания, различие хода температурных зависимостей ZFC и FC на качественном уровне объясняется существованием энергетического барьера:

$$\Delta E = K \cdot V,$$

где  $K$  – константа магнитной анизотропии,  $V$  – объем магнитной частицы, который требуется преодолеть магнитному полю для изменения ориентации магнитного момента частиц. В случае нулевого поля при охлаждении ниже температуры блокировки магнитные моменты частиц ориентируются вдоль их осей легкого намагничивания случайным образом, при этом общий магнитный момент системы равен нулю, как в начале, так и в конце процесса охлаждения. При включении внешнего поля  $H$  магнитным моментам, для которых угол между направлением внешнего поля и направлением магнитного момента меньше  $90^\circ$ , не нужно преодолевать энергетический

барьер, и они поворачиваются в положение с минимальной энергией, создавая ненулевую намагниченность системы. Напротив, магнитные моменты, для которых в момент включения магнитного поля угол между направлением внешнего поля и направлением магнитного момента больше  $90^\circ$ , оказываются отделенными от минимума энергии потенциальным барьером, преодолеть который они могут лишь за очень большое время, которое рассчитывается по формуле (з. Аррениуса):

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right),$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура, предэкспоненциальный множитель  $\tau_0$  зависит от многих параметров – температуры, гиромагнитного отношения, намагниченности насыщения, констант анизотропии, величины энергетического барьера и др. Однако для простоты  $\tau_0$  часто считают постоянной величиной, лежащей в диапазоне  $10^{-9} - 10^{-13}$  с. [12]. Поэтому в случае ZFC-измерений при  $T < T_B$  система оказывается в метастабильном состоянии с небольшим суммарным магнитным моментом  $M_S^2 H / 3K$ , не зависящим от температуры. При  $T = T_B$  система скачком переходит в стабильное суперпарамагнитное состояние с магнитным моментом

$$m_{ZFC} = \frac{M_S^2 VH}{3 k_B T}.$$

При  $M_S VH \ll k_B T$  и случайной ориентации осей легкого намагничивания частиц эта формула справедлива и для  $T > T_B$  [13].

При FC-измерениях охлаждение образца происходит в ненулевом магнитном поле и намагниченность при всех температурах выше  $T_B$  определяется формулой для  $m_{ZFC}$ , приведенной выше. При  $T < T_B$  система уже не может изменить свою намагниченность за время измерений. Поэтому магнитный момент в FC-методике при  $T < T_B$  равен

$$m_{FC} \approx \frac{M_S^2 VH}{3 k_B T} = \text{const}.$$

Для системы, состоящей из однодоменных частиц с разбросом по размерам, форме и т.д., кривые ZFC и FC разделяются не при  $T = T_B$ , а при более высокой температуре  $T_H > T_B$  [14]. Другой характерной точкой на кривой ZFC является температура  $T_{\max}$ , которую часто отождествляют со средней температурой блокировки системы  $\langle T_B \rangle$ . При температуре ниже  $\langle T_B \rangle$  наблюдается увеличение FC, которое обычно сменяется участком насыщения, а иногда максимумом [13]. Величину  $T_H$  можно отождествить с температурой блокировки для частиц максимального размера, а  $T_{\max}$  – с температурой блокировки частиц минимального размера. Однако следует иметь в виду, что все эти характерные температуры (а также их связь с распределением частиц по объему) могут зависеть от скорости охлаждения и последующего нагревания образца, а так же от силы межчастичных взаимодействий. Если скорость нагрева образца много меньше скорости его охлаждения, на кривой FC при  $T < \langle T_B \rangle$  может возникнуть максимум [13].

Различие между кривыми FC и ZFC наблюдается не только в системах магнитных частиц, но и в макроскопических магнетиках с элементами неупорядоченности (фрустрацией обменных связей, топологическим беспорядком, дефектами структуры), и даже в упорядоченных ферромагнетиках со значительной магнитной анизотропией [15].

В последнее время предпринимаются попытки исследовать влияние внутреннего строения (микроструктуры) наночастиц на магнитные характеристики реальных наноматериалов. Даже если наночастица имеет бездефектную кристаллическую структуру, разное локальное окружение атомов на границе частицы и внутри нее приводит к неоднородной намагниченности в частице и к искажению идеальной магнитной структуры.

Качественная изотермическая зависимость коэрцитивной силы  $H_c$  от характерного размера магнитных частиц показана на рисунке 11.

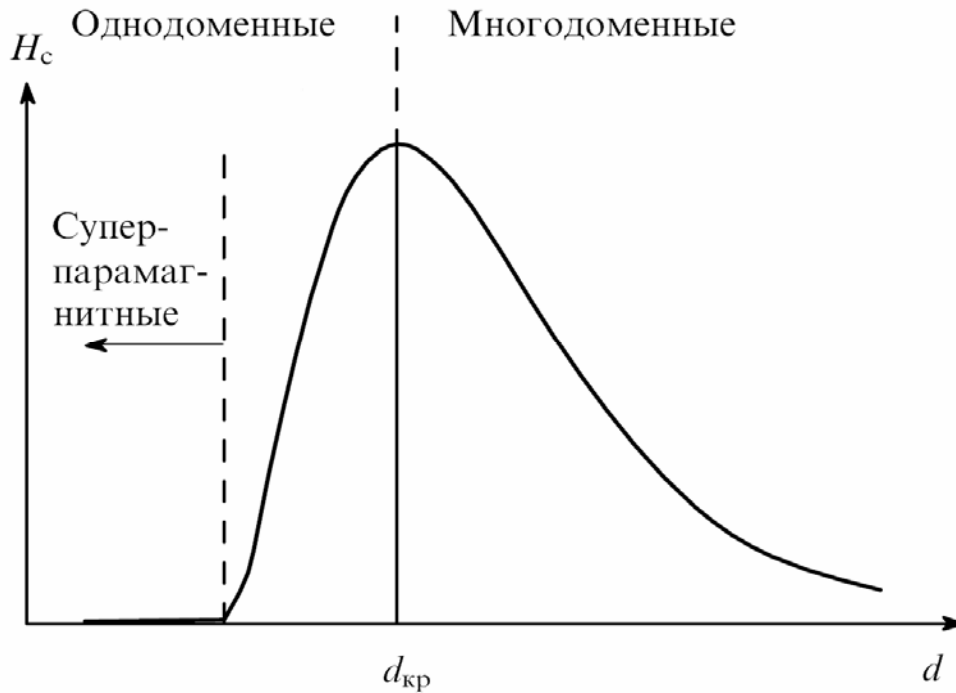


Рис. 11 – Качественная зависимость коэрцитивной силы  $H_c$  от диаметра частицы.

Одной из причин роста  $H_c$  при уменьшении размера частиц является то, что коэрцитивная сила должна быть тем меньше, чем больше имеется возможностей (механизмов) поворота спинов в направлении, противоположном исходному. В многодоменных частицах такой поворот может быть дополнительно связан со смещением границ доменов. При уменьшении размера частиц количество доменов уменьшается, и роль междоменных границ в процессах перемагничивания становится менее заметной. Поэтому вплоть до критического размера частиц  $d_{кр}$  коэрцитивная сила растет с уменьшением  $d$ . Однако при дальнейшем уменьшении размеров частиц при переходе к однодоменным частицам возрастает роль тепловых флуктуаций. Этим объясняется уменьшение  $H_c$  при  $d < d_{кр}$  (рис. 11).

## Литература

1. Вонсовский С.В. Магнетизм. Магнитные свойства диа-, пара-, ферро-, антиферро- и ферримагнетиков / С.В.Вонсовский. – М.: Наука, 1971. – 1032с.
2. Королева Л.И. Магнитные полупроводники / Л.И.Королева. – М.: Физический факультет МГУ, 2003. – 312с.
3. Чечерников В.И. Магнитные измерения / В.И.Чечерников. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1969, 388 с.
4. Кринчик Г.С. Физика магнитных явлений / Г.С.Кринчик. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1967. – 367с.
5. Боровик Е.С. Лекции по магнетизму / Е.С.Боровик, В.В.Еременко, А.С.Мильнер – ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 512с.
6. Губин С.П. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С.П.Губин, Ю.А.Кокшаров, Г.Б.Хомутов, Г.Ю.Юрков // Успехи химии. – 2005. – Т.74, №6. – С.3-36.
7. Мурашов С.В. Электронное строение магнитных полупроводников  $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$  и  $Cu_{1-x}Mn_xGaTe_2$ . / С.В.Мурашов, В.Г.Яржемский, В.И.Нефедов, Э.Н.Муравьев // Журнал неорганической химии. – 2007. – Т.52, №8. – С.1-5.
8. A.J. Freeman, Y.-J. Zhao / Journal of Physics and Chemistry of Solids, 64 (2003), 1453-1459.
9. Агекян В.Ф. Полупроводники с сильными магнитными свойствами / В.Ф.Агекян // Соросовский образовательный журнал. – 2004. – Т.8, №2. – С.85-91.
10. Херд К.М. Многообразие видов магнитного упорядочения в твердых телах / К.М.Херд // УФН. – 1984. – Т.142, №2. – С.331-355.
11. Г.Ю.Юрков, С.П.Губин, Д.А.Панкратов, Ю.А.Кокшаров, А.В.Козинкин, Ю.И.Спичкин, Т.И.Недосейкина, И.В.Пирог, В.Г.Власенко. // Неорганические материалы, 2002, 38, 186.



12. D.Leslie-Pelecky, R.D.Rieke. *Chem. Mater.*, 8, 1770 (1996).
13. J.L.Dormann, D.Fiorani, E.Tronc. // *Adv. Chem. Phys.*, 98, 283 (1997).
14. M.F.Hansen, S.Mùrup. // *J. Magn. Magn. Mater.*, 203, 214 (1999).
15. W.T.Coffey, D.S.Crothers, J.L.Dormann, L.J.Geoghegan, Yu.P.Kalmykov, J.T.Waldron, A.W.Wickstead. // *J. Magn. Magn. Mater.*, 145, 623 (1995).
16. H.Munekata, H.Ohno, S.von Molnar, L.Change, L.Esaki. // *Phys. Rev. Lett.*, **63**, 1849 (1986).
17. H.Ohno, H.Munekata, S.von Molnar, L.Change. // *J. Appl. Phys.*, **69**, 6103 (1991).
18. H.Munekata, S.Zaslavsky, P.Fumagalli, R.J.Gambino. // *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 2929 (1993).
19. K.E.Drexler. // *Proc. Natl.Acad.Sci. USA, Chemistry section*, **78**, 5275 (1981).
20. K.E.Drexler. *Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation*. Jon Wiley & Sons, New York, 1992.
21. НИКИТИН. С.А. Гигантское магнитосоротивление / С.А.НИКИТИН // Соросовский образовательный журнал. – Т.8, №2. – 2004. – С.92-98.
22. M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, and F. Petroff. // *Phys. Rev.Lett.*,1988,61, 2472.
23. G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. // *Phys. Rev.*, B, 1989, 39, 4828.
24. W.Weber, S.Riesen, H.C.Siegmann. // *Science*, 291, 1015 (2001).
25. Иванов В.А. Современные проблемы общей и неорганической химии / В.А.Иванов. – М., 2004. – 150с.