

УДК 537.622.6:546.723

Е.А. Калиниченко

Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семеново НАН Украины
03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Палладина, 34
E-mail: kalinichenko@igmr.gov.ua

ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ И РАЗМЕРОВ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА НА ВРЕМЯ РЕЛАКСАЦИИ МАГНИТНОГО МОМЕНТА

Проведен теоретический анализ магнитных свойств наночастиц магнетита в зависимости от их размера и формы. Установлено выполнение условия однодоменности и рассчитано время релаксации в температурном диапазоне $T = 0 - T_C$ (T_C — температура Кюри магнетита) для синтезированных наночастиц магнетита, различающихся формой, размерами (d), полимерным покрытием и намагниченностью насыщения (M_s) при $T = 300$ К. Для рассмотренных наночастиц магнетита определены температура блокировки T_b и диапазоны ферромагнитного (ФМ) и суперпарамагнитного (СПМ) поведения при исследованиях методом мессбауэровской спектроскопии (МС). Показано, что диапазоны характерного магнитного поведения кубических наночастиц магнетита при МС-исследованиях определяются в основном их размером: наночастицы с $d = 30$ нм должны проявлять ФМ поведение при $T < 420$ К, с $d = 25$ нм — при $T < 325$ К, исключая узкий диапазон при $T \approx 130$ К, при остальных значениях T — переходная область. Температура блокировки для кубических частиц составляет $T_b \approx 130$ К и, кроме того, для частиц с $d = 25$ нм, отличающихся от других полимерным покрытием и незначительно — значениями $M_s - T_b = 625 - 635$ К. В узком диапазоне $T \approx 130$ К (вблизи перехода Вервея) возможно СПМ поведение. Наночастицы магнетита иглообразной формы ($d = 100$ нм) в МС-исследованиях должны проявлять ФМ поведение при $T < 650$ К, переходная область — $650 \text{ К} < T < 800$ К. При $T > 800$ К, вероятнее всего, существенными становятся процессы некогерентного перемагничивания. Температура блокировки составляет $T_b \approx 750$ К.

Введение. В связи с развитием био- и наноминералогии значительно возрастает объем исследований свойств минеральных наночастиц, имеющих размеры в нанометровом диапазоне. Особый интерес к изучению магнитоупорядоченных наночастиц обусловлен следующими факторами. Магнитные наночастицы являются одним из наиболее важных объектов биоминералогии, поскольку они играют существенную роль в механизмах хранения и обработки информации в биологических объектах. Кроме того, магнитные наночастицы присутствуют в качестве включений во многих минералах (например в железистых кварцитах). Изучение свойств и характеристик таких наночастиц открывает новые возможности для решения минералогических задач. Исследованию систем магнитных наночастиц уделяется значительное внимание и в связи с разработкой технологий создания магнитных носителей информации высокой

плотности, магнитных сенсоров, изучением влияния магнитных полей на биологические организмы [1–3, 6, 7, 9, 11].

Магнитные свойства наночастиц заметно отличаются от свойств объемной фазы: для наночастиц характерно повышение константы анизотропии, изменение намагниченности насыщения и температуры Кюри T_C и др. [1, 6, 7]. Это обусловлено поверхностными и квантово-размерными эффектами, взаимодействием между частицами. Существенные изменения физических характеристик материала возникают, если размер наночастиц много меньше максимального радиуса однодоменности $r_0 \ll R_c$ [1].

При уменьшении размеров частиц влияние тепловых флуктуаций на их магнитные свойства усиливается, в частности магнитный момент частицы может переориентироваться через барьеры вследствие термофлуктуационной активации [1–3, 6, 7]. Магнитное поведение наночастиц определяется временем релаксации τ_{relax} , приблизительно равным времени, в

течение которого магнитный момент частицы преодолевает энергетический барьер, обусловленный анизотропией [1, 6, 7].

При экспериментальных исследованиях существенное значение имеет длительность измерений τ_m : при магнитостатических измерениях $\tau_m \sim 100$ с, при исследованиях методом мессбауэровской спектроскопии (МС) $\tau_m \approx 10^{-8} - 10^{-9}$ с [6, 7]. Магнитное поведение системы наночастиц определяется температурой (T_b) и объемом (V_b) блокировки, при которых $\tau_{relax} = \tau_m$. При суперпарамагнитном (СПМ) состоянии системы магнитных наночастиц ($\tau_{relax} \ll \tau_m$) ориентация магнитных моментов частиц меняется спонтанно вследствие тепловых флуктуаций. При ферромагнитном (ФМ) состоянии ($\tau_m \ll \tau_{relax}$) — магнитные моменты частиц за время измерения не достигают состояния термодинамического равновесия и блокируются вдоль оси анизотропии. Тонкая структура МС-спектра наблюдается при ФМ состоянии магнитных наночастиц [6]: при $\tau_I \ll \tau_{relax}$ магнитное поле на ядрах ^{57}Fe , обусловленное системой спинов наночастицы, $H_I \approx const$ в течение τ_I , где τ_I — период ларморовской прецессии спина ядра ^{57}Fe .

Значительный объем исследований посвящен магнитным свойствам наночастиц магнетита — самого распространенного материала магнитных включений в биологических системах (в основном в однодоменном состоянии) и распространенного минерала горных пород [1, 4, 5, 11].

Магнетит представляет собой простой феррит со структурой обращенной шпинели, тетраэдрические (A) и октаэдрические (B) пустоты которой частично заняты ионами железа: $\text{Fe}^{3+}_{IV}[\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}]_{VI}\text{O}_4$, элементарная ячейка (параметр $a = 8,396$ Å) содержит восемь структурных единиц [5]. Магнитные моменты ионов $\text{Fe}^{3+}(A)$ и $\text{Fe}^{3+}(B)$ компенсируются, так что суммарный магнитный момент обусловлен магнитными моментами иона $\text{Fe}^{2+}(B)$. Температурная зависимость намагниченности насыщения магнетита относится к нормальному типу — не имеет изгибов и точки компенсации [5]. При $T_m = 119$ К происходит структурный фазовый переход первого рода (переход Вервея), что сопровождается аномалиями, в частности изменением вблизи точки перехода знака константы магнитокристаллической анизотропии K_1 [5, 8, 11]. Температур-

ная зависимость константы $K_1(T)$ магнетита имеет сложный вид [8].

Цель данной работы — определение диапазонов характерного магнитного поведения синтезированных наночастиц магнетита в зависимости от их формы, размеров и намагниченности насыщения при исследованиях МС-методом. Для этого было рассмотрено выполнение условия однодоменности и рассчитано время релаксации в температурном диапазоне $T = 0 - T_C$ (T_C — температура Кюри магнетита) для рассматривавшихся наночастиц.

Методика исследования. *Критерий однодоменности магнитных частиц.* При снижении размеров частиц энергетически выгодно образование однодоменных частиц [1, 5–7]. Условие однородности намагниченности M магнитной частицы имеет вид [7]: $\Delta F > 0$, где F — свободная энергия. Максимальный размер однодоменного кубического или одноосного кристалла, учитывая составляющие разных видов энергии в F , можно определить из уравнения [7]:

$$\frac{N_B M_s^2 R_c^2}{6A} = \ln \left(4 \frac{R_c}{a_0} \right) - 1, \quad (1)$$

где $N_B = H^{eff}/M_s$ — размагничивающий фактор, H^{eff} — эффективное внутреннее поле, $M_s = |M_s|$ — намагниченность насыщения, R_c — максимальный радиус однодоменности, A — эффективная константа обменного взаимодействия, a_0 — параметр элементарной ячейки.

Эффективное внутреннее поле H^{eff} однодоменной частицы при отсутствии внешнего поля определяется размагничивающим полем H_d и эффективным полем анизотропии H_A . Намагниченность M такой частицы направлена вдоль легкой оси [5]. Это поле определяет собственную частоту прецессии M частицы: $\omega_0 = \gamma \cdot H^{eff}$, где γ — гиромагнитное отношение, $H^{eff} = \{[H_z + (N_x - N_z)M_s] \cdot [H_z + (N_y - N_z)M_s]\}^{1/2}$, N_x, N_y, N_z — размагничивающие факторы вдоль соответствующих осей. Эффективное внутреннее поле одноосного кристалла (легкая ось — ось кристалла, вектор M направлен вдоль легкой оси) равно: $H^{eff} = 2K^{eff}/M_s = N_B \cdot M_s$, где $K^{eff} = (N_B/2)M_s^2$ — эффективная константа одноосной анизотропии [5].

Постоянную обмена для ферромагнетика, в котором спины расположены в узлах решетки, приблизительно можно определить следующим образом [5]: $A = A'(M/M_0)^2$, где $A' \approx$

$\approx k_B T_C / a_0$, M — намагниченность, $M_0 = M$ при $T = 0$ К, T_C — температура Кюри.

Время релаксации однодоменных магнитных частиц. Приблизительно время релаксации намагниченности M однодоменной наночастицы можно определить по формуле [1, 6, 7]:

$$\tau_{relax} \approx \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta U_b}{k_B T}\right), \quad (2)$$

где $\tau_0 = f_0^{-1}$, $f_0 \approx 10^9 - 10^{10} \text{ с}^{-1} \approx$ частота прецессии магнитного момента частицы, ΔU_b — барьер, обусловленный анизотропией $\Delta U_b = \kappa \cdot V$ — при одноосной анизотропии, κ — константа одноосной анизотропии, $\Delta U_b = (1/12)|K_1| \cdot V$ — при кубической анизотропии и $K_1 < 0$, V — объем частицы, k_B — постоянная Больцмана, T — температура.

При рассмотрении релаксационных процессов в системе магнитных наночастиц обычно используют диффузионную модель Брауна [2, 3]: динамика M однодоменной магнитной частицы описывается уравнением Фоккера-Планка для функции распределения $W(M, t)$ при условиях: M однородна, $|M| = M_s = const$, межчастичные эффекты не учитываются. Плотность свободной энергии однодоменной ферромагнитной частицы, обусловленная анизотропным потенциалом при отсутствии внешнего магнитного поля, имеет несколько минимумов, разделенных барьерами [2, 9]. Переориентации M между метастабильными состояниями обусловлены низкочастотными релаксационными модами. Динамика M в общем характеризуется (интегральным) временем релаксации, которое определяется собственными значениями оператора Фоккера-Планка при заданной плотности свободной энергии.

Интегральное время релаксации M сферических частиц с кубической анизотропией при $K_1 < 0$ при умеренном и сильном затухании ($\alpha \geq 1$) во всем температурном диапазоне (при $\forall \delta$) можно определить по формуле [3]:

$$\tau_{relax} \approx 3\tau_N \frac{\exp(\delta/3) - 1}{\delta} \times \left[\frac{\pi}{4\sqrt{2}} + \left(1 - \frac{\pi}{4\sqrt{2}}\right) 2^{-\delta/3} \right], \quad (3)$$

где $\tau_N = \beta \cdot M_s (\alpha + \alpha^{-1}) / 2\gamma$ — характеристическое (диффузионное) время, $\beta = V/k_B T$, $\delta = \beta \cdot |K_1| / 4$, $\alpha = \gamma \cdot \eta \cdot M_s$ — безразмерный коэффициент затухания, характеризующий интен-

сивность тепловых флуктуаций, η — коэффициент диссипации.

Время релаксации кристаллов с кубической анизотропией при $K_1 < 0$ и $\forall \alpha$ в низкотемпературном пределе ($\Delta U_b / k_B T = \delta/4 \gg 1$) определяется по формуле [2]:

$$\tau_{relax} = \frac{3\pi \tau_N \exp(\delta/3)}{2\sqrt{2}\delta \left[\sqrt{9 + 8/\alpha^2} - 1 \right] G(\alpha \cdot \delta \cdot 8\sqrt{2}/9)}, \quad (4)$$

где

$$G(\rho) = \exp \left[\frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{\ln \left[1 - \exp(-\rho(\lambda^2 + 1/4)) \right]}{\lambda^2 + 1/4} d\lambda \right],$$

$G(\rho) = 1$ при $\alpha \geq 1$.

В таком температурном диапазоне ($\delta > 3$) полученные величины τ_{relax} практически совпадают с результатами, полученными при численном решении уравнения Фоккера-Планка [2].

Для аксиально-симметричного потенциала (интегральное) время релаксации равно [3]:

$$\tau_{relax} = \frac{1}{Z} \frac{2\tau_N}{\langle \cos^2 \theta \rangle_0 - \langle \cos \theta \rangle_0^2} \times \int_{-1}^1 \int_{-1}^z (q - \langle \cos \theta \rangle_0) e^{-\beta f(q)} dq \left[\frac{\exp(\beta f(z))}{1 - z^2} dz \right], \quad (5)$$

где

$$\langle \cos^n \theta \rangle_0 = \frac{1}{Z} \int_{-1}^1 x^n e^{-\beta f(x)} dx, \quad n = 1, 2,$$

$$Z = \int_{-1}^1 e^{-\beta f(x)} dx = \int_{-1}^1 \exp(\sigma x^2) dx -$$

нормировочная постоянная $W(\theta)$, θ — полярный угол M относительно лабораторной системы координат, скобки $\langle \dots \rangle$ обозначают усреднение по системе частиц, индекс 0 обозначает равновесное значение, $f(\theta) = -\kappa \cdot \cos^2(\theta)$ — плотность свободной энергии, $\sigma = \kappa \cdot V/k_B T$.

Время релаксации M одноосных кристаллов в низкотемпературном пределе ($\Delta U_b / k_B T = \sigma \gg 1$) при $\forall \alpha$ приблизительно определяется по формуле Брауна [9]:

$$\tau_{relax} \approx \frac{\pi^{1/2} \beta M_s (\alpha + \alpha^{-1})}{2} \sigma^{-3/2} \exp(\sigma). \quad (6)$$

Необходимо отметить, что формулы (4) и (6), полученные при условии $\Delta U_b / k_B T \gg 1$ при $\forall \alpha$ представляют собой упрощенную формулу

(2) при соответствующих значениях τ_0 и показателя экспоненты $\Delta U_b/k_B T = \delta/4 = \beta \cdot |K_1|/12$ и $\sigma = \beta \cdot \kappa$ соответственно.

Методика вычислений. Заметные изменения магнитных характеристик магнетита наблюдаются при размере наночастиц $r_0 < 20 \text{ \AA}$ [1]. Поэтому было предположено использовать для образцов большого размера (таблица) температурные зависимости относительной намагниченности насыщения $\mu(T) = M_s/M_{s,0}$ ($M_{s,0} = M_s$ при $T = 0 \text{ К}$) [5] и $K_1(T)$ [8] для объемного магнетита.

Зависимость $\mu(T)$ магнетита [5] была аппроксимирована кривыми: $\mu(T) = -1,3746 \times (1 - T/T_C) + 2,9055 \cdot (1 - T/T_C)^{1/2} - 0,5298$ в диапазоне $T/T_C = 0-0,6$ и $\mu(T) = 1,245 \cdot (1 - T/T_C)^{1/2} -$ при $T/T_C = 0,6-1$. В диапазоне $T = 0-T_C$ рассмотрены значения T для известных значений K_1 [8], кроме того, при $T = 500-635 \text{ К}$ было рассмотрено несколько дополнительных точек, значения K_1 в которых определены по аппроксимации $K_1(T) = -1,12412 \cdot 10^5 \cdot (T/T_C)^2 + 4,43398 \cdot 10^5 \cdot (T/T_C) - 2,74489 \cdot 10^5$ в диапазоне $T/T_C = 0,3-1$, где $T_C = 847 \text{ К}$ — температура Кюри магнетита [4, 5].

В магнетите (кубическая анизотропия, $K_1 < 0$) восемь легких осей [111] [4, 5]. Чтобы определить H^{eff} исследуемых наночастиц, было предположено, что M направлена вдоль легкой оси [111]: в кубической частице — вдоль диагонали куба (это диаметр сферы, которой можно аппроксимировать такую частицу), в цилиндрической частице — вдоль оси цилиндра (поскольку цилиндрические частицы биомагнетита кристаллизуются вдоль легкой оси [4]). Размагничивающие факторы для сферы $N_x = N_y = N_z = (4/3)\pi$, для цилиндра, M кото-

рого параллельна оси — $N_x = N_y = 2\pi$, $N_z = 0$, при условиях: ось z — легкая ось, M направлена вдоль z , внешнее поле $H_0 = 0$ [5]. При кубической анизотропии и $K_1 < 0$ эффективный размагничивающий фактор $N_z^A = -(4/3)K_1/M_s^2$ вдоль оси [111] [5]. Тогда величину H^{eff} можно определить по формуле для поля, обуславливающего собственную прецессию M частицы. Соответственно, для частиц магнетита кубической формы размагничивающий фактор $N_B = H^{eff}/M_s = -(4/3)K_1/M_s^2$, для частиц цилиндрической формы $N_B = -(4/3)K_1/M_s^2 + 2\pi$, эффективная константа одноосной анизотропии $K^{eff} = (H^{eff}/2)M_s = -(2/3)K_1 + \pi \cdot M_s^2$.

Выражение для параметра A было получено для ферромагнетика, в котором спины расположены в узлах решетки, то есть параметр элементарной ячейки a_0 равен расстоянию между спинами [5]. Поэтому было предположено, что для магнетита необходимо рассматривать в качестве параметра a_0 расстояние между спинами: $a_0 = (v_0/n)^{1/3}$, где v_0 — объем элементарной ячейки, n — количество ионов в элементарной ячейке. Были рассмотрены варианты: $n = n(\text{Fe}) = 24$ — количество атомов железа и $n = n(\text{Fe}^{2+}) = 8$ — количество ионов Fe^{2+} (нескомпенсированные спины) в элементарной ячейке.

При определении максимального радиуса однодоменности исследуемых частиц уравнение (1) решали графически для каждого значения T . Необходимо отметить, что значение M_s кубических наночастиц не влияет на величину R_C , поскольку $N_B \cdot M_s^2 = -(4/3)K_1$.

Учитывая иглообразную форму цилиндрических частиц ($d_p/d \ll 1$, где d_p — диаметр основания), рассматривали цилиндрические

Характеристики рассматривавшихся наночастиц магнетита при $T = 300 \text{ К}$, температурный диапазон ФМ поведения и температура блокировки

The parameters of considered magnetite nanoparticles at $T = 300 \text{ К}$, the temperature range of FM behavior and the blocking temperature

Номер образца	Форма наночастиц	Оболочка	d ($d_{[111]}$), нм	$M_s^{\text{эксп}}$, Эмю/г	M_s , Эмю/см ³	N_B	ФМ, $\tau_{relax}/\tau_I > 10$	T_b , К, $\tau_{relax}/\tau_I = 1$
1	Куб	ДС	30 (52,0)	81	424,3	1,0	$\neq 130, < 420 \text{ К}$	≈ 130
2		γ -АПС	25 (43,3)	79	413,8	1,1	$\neq 130, < 325 \text{ К}$	$\approx 130, 635$
3		ГЭК	25 (43,3)	74	387,6	1,2	$\neq 130, < 325 \text{ К}$	$\approx 130, 625$
4	Цилиндр	Хитозан	100 $d_p = 10 \text{ нм}$	32	167,6	12,7	$< 650 \text{ К}$	750

П р и м е ч а н и е. ДС — декстран, γ -АПС — 3-аминопропилтриэтоксисилан, ГЭК — гидроксиэтилкрахмал.

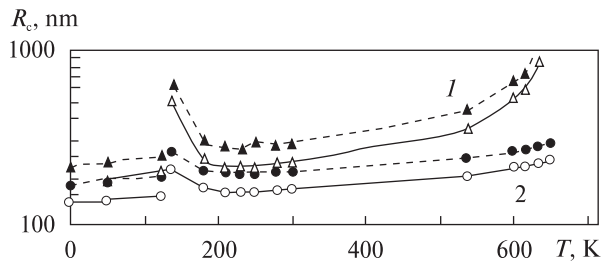


Рис. 1. Максимальный радиус однодоменности рассматривавшихся наночастиц магнетита: 1 — кубические частицы, 2 — цилиндрические частицы. Количество спинов в элементарной ячейке n_s : пунктирные кривые — $n_s = 24$ (ионы Fe^{2+} , Fe^{3+}), $a_0 = 2,9 \text{ \AA}$, $A' = 4,02 \cdot 10^{-6} \text{ эрг/см}$; сплошные кривые — $n_s = 8$ (ионы Fe^{2+}), $a_0 = 4,2 \text{ \AA}$, $A' = 2,78 \cdot 10^{-6} \text{ эрг/см}$

Fig. 1. The maximum single-domain radius of considered magnetite nanoparticles: 1 — cubic particles, 2 — cylindrical (needle-like) particles. The spin number of n_s in the elementary cell: dotted lines — $n_s = 24$ (Fe^{2+} , Fe^{3+} ions), $a_0 = 2.9 \text{ \AA}$, $A' = 4.02 \cdot 10^{-6} \text{ erg/cm}$; solid lines — $n_s = 8$ (Fe^{2+} ions), $a_0 = 4.2 \text{ \AA}$, $A' = 2.78 \cdot 10^{-6} \text{ erg/cm}$

частицы с максимально возможным диаметром $d_p = 10 \text{ нм}$ при длине $d = 100 \text{ нм}$.

Результаты и обсуждение. В таблице приведены характеристики рассматривавшихся наночастиц магнетита: форма, полимерная оболочка, размеры магнитного ядра, намагниченность насыщения $M_s^{\text{эскп}}$ при $T = 300 \text{ К}$ и соответствующее значение M_s (эмю/см³) — намагниченность насыщения с учетом плотности магнетита $5,238 \text{ г/см}^3$ [5]. Для кубических частиц указаны значения $d_{[111]}$ — размер частицы вдоль оси [111] (диагональ куба) — направления намагниченности M . Приведены значения размагничивающего фактора, полученные с помощью приведенных выше соотношений при $T = 300 \text{ К}$.

Необходимо отметить, что заметно меньшие значения M_s исследованных образцов (таблица) относительно объемного магнетита (471 Гс при $T = 300 \text{ К}$ [4]), по-видимому, в значительной мере обусловлены наличием полимерных оболочек разного типа, для цилиндрических частиц могут проявляться и другие поверхностные эффекты [1]. Различиями во взаимодействии полимерных оболочек разного типа с магнитным ядром можно объяснить и небольшое различие M_s кубических наночастиц 2 и 3 одинакового размера (таблица).

Из полученных данных следует, что в диапазоне $T = 0 - T_c$ частицы магнетита всех рассмотренных образцов являются однодоменными: $d_{[111]} < R_c$ при $\forall T$ (таблица; рис. 1). Пред-

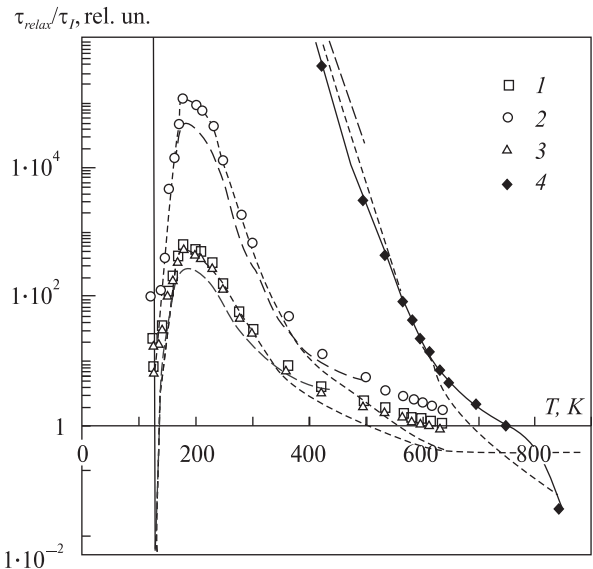


Рис. 2. Температурные зависимости относительного времени релаксации τ_{relax}/τ_J для рассматривавшихся наночастиц магнетита: 1—3 — кубические частицы 1—3 (см. таблицу), τ_{relax} — по формуле (3) при $\alpha = 1$; 4 — цилиндрические частицы, τ_{relax} — по формуле (5) при $\alpha = 0,11$. Приведены кривые (вблизи соответствующих символов), для которых τ_{relax} вычисляли с определенными упрощениями. Штриховые кривые — в низкотемпературном пределе ($\Delta U_b/k_B T \gg 1$) при $\alpha = 0,11$, τ_{relax} по формуле: (4) — кубические частицы, (6) — цилиндрические частицы. Пунктирные кривые — τ_{relax} по формуле (2): кубические частицы — при $\tau_0 = 1 \cdot 10^{-9} \text{ с}$, $\Delta U_b = |K_1| \cdot V/12$, цилиндрические частицы — при $\tau_0 = 2,1 \cdot 10^{-10} \text{ с}$, $\Delta U_b = K^{eff} \cdot V$

Fig. 2. The temperature dependencies of the relative relaxation time of τ_{relax}/τ_J of considered magnetite nanoparticles: 1—3 — cubic particles 1—3 (table), τ_{relax} — by the formula (3) at $\alpha = 1$; 4 — cylindrical (needle-like) particles, τ_{relax} — by the formula (5) at $\alpha = 0.11$. The curves are drawn near the corresponding symbols: the τ_{relax} values have been calculated under the certain simplifications. The touch lines — in the low temperature limit ($\Delta U_b/k_B T \gg 1$) at $\alpha = 0.11$, τ_{relax} by the formula: (4) — cubic particles, (6) — cylindrical (needle-like) particles. The dotted lines — τ_{relax} by the formula (2): cubic particles — at $\tau_0 = 1 \cdot 10^{-9} \text{ s}$, $\Delta U_b = |K_1| \cdot V/12$, cylindrical (needle-like) particles — at $\tau_0 = 2.1 \cdot 10^{-10} \text{ s}$, $\Delta U_b = K^{eff} \cdot V$

почтительным представляется использование в качестве параметра a_0 расстояния между некомпенсированными спинами в элементарной ячейке ($n = n(\text{Fe}^{2+}) = 8$ — количество ионов Fe^{2+}), поскольку полученные значения R_c лучше соответствуют известным данным о максимальном радиусе однодоменных сферических наночастиц магнетита $R_c \approx 50 - 70 \text{ \AA}$ [1, 4].

Таким образом, можно было определить время релаксации M рассматривавшихся на-

ночастиц используя приведенные формулы, учитывая, что для магнетита по экспериментальным данным $\alpha = 0,11$ [10].

На рис. 2 приведены температурные зависимости относительного времени релаксации τ_{relax}/τ_I рассматривавшихся наночастиц магнетита, где $\tau_I = 1/\omega_I$, $\omega_I = 3,95 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ — частота прецессии спина ядра ^{57}Fe в магнитном поле $H_I(B) = 458 \text{ кЭ}$ — магнитное поле на ионах железа в структурных позициях B рассматривавшихся образцов ($H_I(A) \approx 490 \text{ кЭ}$).

Исходя из данных $\tau_{relax}/\tau_I(T)$ (рис. 2) были определены диапазоны ФМ поведения и температура блокировки наночастиц магнетита (таблица).

Необходимо отметить, что небольшое различие M_s образцов 2 и 3 (таблица) мало влияет на величину τ_{relax} (рис. 2, зависимости 2 и 3) вследствие одинаковых значений параметра $\delta = |K_1| \cdot V/4k_B T$, поэтому результаты вычислений по формуле (4) приведены для обр. 2. При значениях параметра $\delta > 3$ (температурные диапазоны $T < 500$ и $< 420 \text{ К}$ для образцов 1 и 2 (3) соответственно) значения τ_{relax} , полученные по формуле (4), практически совпадают с величинами, полученными при решении уравнения Фоккера-Планка [2]. Кроме того, при $\delta > 3$ практически одинаковые результаты дают и формулы (3) и (4) (рис. 2, символы $I-3$ и штриховые кривые). При $\delta < 3$ величины τ_{relax} кубических наночастиц магнетита определяли по формуле (3). Таким образом, в температурном диапазоне $T = 0-T_C$ время релаксации кубических наночастиц магнетита следует определять по формуле (3) при $\alpha = 1$.

Исходя из полученных данных, можно предположить, что кубические наночастицы магнетита могут проявлять СПМ поведение при МС-исследованиях ($\tau_{relax}/\tau_I < 0,1$) в узком диапазоне $T \sim 130 \text{ К}$ (рис. 2). Однако закономерности релаксации намагниченности магнетита при этой температуре могут существенно отличаться от таковых в других температурных диапазонах, поскольку вблизи температуры перехода Вервея происходят существенные малоизученные изменения в структуре, что проявляется в заметном изменении большинства физических характеристик магнетита [8, 11].

Диапазон применения формулы (6) для цилиндрических наночастиц ограничивается значениями параметра $\sigma > 10$: $T < 500 \text{ К}$ (рис. 2). Можно предположить, что цилиндрические наночастицы магнетита могут проявлять СПМ

поведение при МС-исследованиях ($\tau_{relax}/\tau_I < 0,1$) при $T > 800 \text{ К}$ (рис. 2). Однако при таких значениях температуры, при приближении к $T = T_C$, процессы перемагничивания цилиндрических наночастиц, особенно ферромагнетиков, становятся некогерентными [5–7]. Характеристики процессов переориентации вектора M наночастиц при этих значениях температуры будут существенно отличаться от полученных при приведенных выше предположениях [7].

Величины τ_{relax} , определенные по упрощенной формуле (2) при соответствующем выборе параметров τ_0 и ΔU_b , позволяют в общем правильно оценить диапазоны характерного магнитного поведения рассмотренных наночастиц магнетита (рис. 2, пунктирные кривые).

Выводы. 1. В температурном диапазоне $T = 0-T_C$ все рассмотренные наночастицы магнетита являются однодоменными.

2. Кубические наночастицы магнетита в МС-исследованиях должны проявлять ФМ поведение при $T < 420 \text{ К}$ ($d = 30 \text{ нм}$) и $T < 325 \text{ К}$ ($d = 25 \text{ нм}$), исключая узкий диапазон при $T \approx 130 \text{ К}$, при остальных значениях T — переходная область. Температура блокировки $T_b \approx 130 \text{ К}$ и для частиц размером $d = 25 \text{ нм}$, отличающихся природой полимерной оболочки — при $T_b = 625-635 \text{ К}$. В узком диапазоне $T \approx 130 \text{ К}$ возможно СПМ поведение.

3. Игольчатые наночастицы ($d = 100 \text{ нм}$) магнетита в МС-исследованиях должны проявлять ФМ поведение при $T < 650 \text{ К}$, переходная область — при $650 \text{ К} < T < 800 \text{ К}$. При $T > 800 \text{ К}$, вероятнее всего, существенными становятся процессы некогерентного перемагничивания, хотя возможно и СПМ поведение. Температура блокировки $T_b \approx 750 \text{ К}$.

Работа выполнена в рамках научного проекта 7/11-Н целевой комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины "Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій".

Автор выражает благодарность профессору А.Б. Брику за постановку задачи и обсуждение результатов и профессору А.Н. Платонову за полезные критические замечания.

1. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии. — 2005. — 74, № 6. — Р. 539–574.
2. Калмыков Ю.П., Коффи В.Т., Титов С.В. О зависимости времени релаксации намагниченности одно-

- доменных ферромагнитних частиц от коэффициента затухания в модели Брауна // ФТТ. — 2005. — 47, № 2. — С. 260—267.
3. *Калмыков Ю.П., Титов С.В.* К расчету продольной восприимчивости суперпарамагнитных частиц // Там же. — 2003. — 45, № 11. — С. 2037—2042.
 4. *Киривинк Дж., Джонс Д., Мак-Фадден Б.* Биогенный магнетит и магниторецепция. Т. 1. — М.: Мир, 1989. — 352 с.
 5. *Крупичка С.* Физика ферритов. Т. 2. — М.: Мир, 1976. — 384 с.
 6. *Петров Ю.И.* Физика малых частиц. — М.: Наука, 1982. — 328 с.
 7. *Фролов Г.И., Бачина О.И., Завьялова М.М., Равочкин С.И.* Магнитные свойства наночастиц 3d-металлов // ЖТФ. — 2008. — 78, № 8. — С. 101—106.
 8. *Abe K., Miyamoto Y.* Magnetocrystalline Anisotropy of Low Temperature Phase of Magnetite // J. Phys. Soc. Japan. — 1976. — 41. — P. 1894—1902.
 9. *Coffey W.T., Dejardin P.-M., Kalmykov Y.P.* Reversal time of the magnetization of single-domain ferromagnetic particles with mixed uniaxial and cubic anisotropy // Phys. Rev. B. — 2009. — 79. — 054401 (9 pages).
 10. *Fannin P.C., Marin C.N.* Determination of the Landau Lifshitz damping parameter by means of complex susceptibility measurements // J. Magn. Magn. Mater. — 2008. — 299, No 2. — P. 425—429.
 11. *Prozorov R., Prozorov T., Mallapragada S.K. et al.* Magnetic irreversibility and the Verwey transition in nanocrystalline bacterial magnetite // Phys. Rev. B. — 2007. — 76. — 054406 (10 pages).

Поступила 05.04.2011

О.А. Калиніченко

ВПЛИВ ФОРМИ І РОЗМІРІВ НАНОЧАСТИНОК МАГНЕТИТУ НА ЧАС РЕЛАКСАЦІЇ МАГНІТНОГО МОМЕНТУ

Проведено теоретичний аналіз магнітних властивостей наночастинок магнетиту в залежності від їх розмірів і форми. Встановлено виконання умов однодоменності і розраховано час релаксації в температурному діапазоні $T = 0 - T_c$ (T_c — температура Кюрі магнетиту) для синтезованих наночастинок магнетиту, які відрізняються формою, розмірами (d), полімерним покриттям і намагніченістю насичення (M_s) за $T = 300$ К. Для наночастинок магнетиту, які розглядалися, визначені температура блокування T_b і діапазони феромагнітної (ФМ) і супермагнітної (СПМ) поведінки під час досліджень методом мессбауерівської спектроскопії (МС). Показано, що діапазони характерної магнітної поведінки кубічних наночастинок магнетиту під час МС-досліджень визначені переважно їх розмірами: наночастинки з $d = 30$ нм повинні виявляти ФМ поведінку за $T < 420$ К, з $d = 25$ нм — за $T < 325$ К за винятком вузького діапазону близько 130 К, за інших значень T — перехідний діапазон. Температура блокування для кубічних частинок складає $T_b \approx 130$ К і, крім того, для частинок з

$d = 25$ нм, що відрізняються полімерним покриттям і дещо значеннями $M_s - T_b = 625-635$ К. У вузькому діапазоні $T \approx 130$ К (поблизу переходу Вервея) можлива СПМ поведінка. Наночастинки магнетиту голкоподібної форми ($d = 100$ нм) в МС-дослідженнях повинні виявляти ФМ поведінку за $T < 650$ К, перехідний діапазон — $650 \text{ К} < T < 800 \text{ К}$. За $T > 800$ К, імовірноше всього, суттєвими стають процеси некогерентного перемагнічування. Температура блокування складає $T_b \approx 750$ К.

Е.А. Kalinichenko

THE EFFECT OF FORM AND DIMENSIONS OF MAGNETITE NANOPARTICLES ON THE RELAXATION TIME OF THE MAGNETIC MOMENT

The magnetic properties of magnetite nanoparticles in dependence of their dimensions and form were analyzed theoretically. The single-domain condition has been examined and relaxation time has been calculated in the temperature range of $T = 0 - T_c$ (T_c — the Curie temperature of magnetite) for synthesized magnetite nanoparticles differed by forms, dimensions (d), polymeric coverage and saturation magnetizations (M_s) at $T = 300$ K. The blocking temperature T_b and the ranges of ferromagnetic (FM) and supermagnetic (SPM) behavior under Mossbauer spectroscopy (MS) investigations have been established for considered magnetite nanoparticles.

The considered nanoparticles have been shown to be single-domain in this temperature range.

The relaxation time of cubic magnetite nanoparticles was calculated by the approximate formula for the cubic anisotropy with the magnetic anisotropy constant of $K_1 < 0$ and the dissipation constant $\alpha = 1$. The obtained τ_{relax} values have been shown are closed to that calculated by the more precisely formula in the low temperature limit with $\alpha = 0.11$ (by experimental data). The ranges of magnetic behavior of cubic magnetite nanoparticles were shown to be determined by their dimensions: nanoparticles with the magnetic nucleus dimension of $d = 30$ nm must demonstrate FM behavior at $T < 420$ K, with $d = 25$ nm — at $T < 325$ K, except the narrow range at $T \approx 130$ K, at other T — the transition range. The blocking temperature of the cubic nanoparticles is $T_b \approx 130$ K, and, above that, of the particles with $d = 25$ nm, differed by polymeric coverage (and M_s values) — $T_b = 625-635$ K. The SPM behavior is possible in the narrow range of $T \approx 130$ K (near the Verwey transition).

The relaxation time of needle-like (cylindrical) magnetite nanoparticles was calculated, assuming that the nanoparticle axis is the "easy" axis, by the formula for the axial anisotropy with the effective constant of $K^{eff} = -(2/3)K_1 + \pi \cdot M_s^2$ and $\alpha = 0.11$. The considered needle-like magnetite nanoparticles (with the magnetic nucleus dimension of $d = 100$ nm) under MS investigations must demonstrate FM behavior at $T < 650$ K, the transition range — at $650 \text{ К} < T < 800 \text{ К}$. The processes of incoherent remagnetization must be essential at $T > 800$ K. The blocking temperature is $T_b \approx 750$ K.