

**МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА, ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ
РЕВОЛЮЦИИ И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА**

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

УДК 537.621, 537.622, 538.955

Бушина Татьяна Андреевна

**ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ
В СУПЕРПАРАМАГНЕТИКЕ**

Специальность 01.04.11 – физика магнитных явлений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

МОСКВА

2000

Работа выполнена на кафедре общей физики физического факультета
Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор В.И.Николаев

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор С.А.Никитин,
доктор физико-математических наук,
профессор С.С.Якимов


Ведущая организация: Ярославский государственный
технический университет

Защита состоится 20 апреля 2000 г. в 16 час. 30 мин. на заседании
диссертационного совета К 053.05.77 физического факультета Московского
государственного университета им. М.В.Ломоносова по адресу: 119899, Москва,
Воробьевы Горы, МГУ, физический факультет, ЮФА.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета
МГУ.

Автореферат разослан 16 марта 2000 года.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат физико-математических наук,
доцент

 О.А.Котельников

Актуальность темы. В последнее время в физике магнитных явлений много внимания уделяется исследованию свойств однодоменных частиц. Это связано главным образом с тем, что магнитные и структурные свойства таких частиц существенно отличаются от свойств «массивных» образцов. Исследования кластеров и малых частиц, свойства которых являются «промежуточными» между свойствами отдельных атомов и протяженных объектов, позволяют выяснить, как изменяются свойства частицы по мере увеличения в ней числа атомов и как формируются свойства «массивного» магнетика. Малые магнитные частицы используются и на практике – в качестве катализаторов, для создания приборов магнитного охлаждения, а также в медицине, в авиационной, космической и военной технике.

Однако, несмотря на большое число экспериментальных и теоретических работ, посвященных малым магнитным частицам, к настоящему времени этот класс магнетиков все еще недостаточно изучен. В частности, слабо исследованными остаются вопросы о характере фазовых переходов в системах таких частиц, об их магнитных свойствах при температурах выше точки Кюри во внешнем магнитном поле, об особенностях парапроцесса в частицах и целый ряд других. Для сравнения можно отметить, что для случая ферромагнетиков эти вопросы к настоящему времени изучены гораздо более полно.

Целью настоящей работы являются:

- 1) исследование температурно-полевых зависимостей намагниченности и магнитной восприимчивости суперпарамагнетика в области точки Кюри на основе формализма, использующего модель Ланжевена в сочетании с теорией молекулярного поля;
- 2) изучение, на основе этого формализма, магнитных фазовых переходов в системе ультрамалых частиц в области температур, близких к точке Кюри, а также закономерностей парапроцесса в суперпарамагнетике;
- 3) исследование, на основе двухуровневой модели релаксации, влияния внешнего магнитного поля на форму огибающей мессбауэровского спектра суперпарамагнитных частиц в области точки Кюри.

Научная новизна. Новизна работы в том, что детально исследуются магнитные свойства систем ультрамалых магнитных частиц при температурах вблизи точки Кюри при наложении внешнего магнитного поля. На основе формализма, использующего модель Ланжевена и теорию молекулярного поля, исследованы магнитные фазовые переходы в системе ультрамалых частиц: полевой переход «парамагнетизм – индуцированный суперпарамагнетизм» (при температурах выше точки Кюри) и температурный переход «суперпарамагнетизм – парамагнетизм» (при температуре Кюри). Получена формула, выражающая в аналитическом виде зависимость критического поля фазового перехода «парамагнетизм – индуцированный суперпарамагнетизм» от температуры и основных параметров, определяющих магнитные свойства ультрамалых частиц, их температуры Кюри и величины «номинального» магнитного момента. Исследованы особенности парапроцесса суперпарамагнитного типа. Для области малых магнитных полей получены аналитические зависимости намагниченности и восприимчивости парапроцесса при температуре Кюри от напряженности магнитного поля. На основе двухуровневой модели релаксации проведено численное моделирование мессбауэровских спектров частиц в области фазового перехода «парамагнетизм – индуцированный суперпарамагнетизм». Показано, что характер изменения формы огибающей спектра (появление характерных релаксационных «крыльев») коррелирует с особенностями фазовых переходов.

Практическая ценность. Полученные результаты могут быть полезны при интерпретации экспериментальных данных о температурно-полевых зависимостях намагниченности и магнитной восприимчивости суперпарамагнетика, а также способствовать более глубокому пониманию особенностей релаксационных мессбауэровских спектров малых магнитных частиц в области точки Кюри.

Основные результаты работы, выносимые на защиту:

1. На основе формализма, использующего модель Ланжевена и теорию молекулярного поля, выявлен характер магнитных фазовых переходов в системе

ультрамалых частиц при температурах в области точки Кюри. Показано, что полевой переход «парамагнетизм – индуцированный суперпарамагнетизм» (происходящий при температуре выше точки Кюри) соответствует фазовому переходу второго рода, а температурный переход «суперпарамагнетизм – парамагнетизм» (при температуре Кюри) происходит более «мягко», чем фазовый переход второго рода (в классификации Эренфеста).

2. Исследованы особенности парапроцесса в суперпарамагнетике. Показано, что, в отличие от случая ферромагнетика, «измеряемые на опыте» удельная намагниченность σ суперпарамагнетика и соответствующая ей дифференциальная магнитная восприимчивость χ_d лишь косвенным образом отражают зависимость магнитного момента частицы от температуры и магнитного поля; для более полного описания парапроцесса необходимо рассматривать также намагниченность частицы M и соответствующую ей магнитную восприимчивость χ_M . Дано аналитическое описание полевых зависимостей намагниченности и магнитной восприимчивости парапроцесса при температуре Кюри (для области малых полей).

3. На основе двухуровневой модели релаксации показано, что в парамагнитной области температур по характеру изменения формы огибающей спектра при изменении магнитного поля (расщепление крайних компонент спектра или появление характерных релаксационных «крыльев», перераспределение интенсивности в спектре) можно судить о переходе частиц из парамагнитного состояния в состояние индуцированного суперпарамагнетизма.

Апробация работы. По результатам работы автором сделаны доклады на Русско-японском объединенном семинаре «The Physics and Modeling of Intelligent Materials and their Applications» (Москва, 1996), на 8-й Плесской конференции по магнитным жидкостям (Плес, 1998), на Всероссийской конференции «Применение ядерно-физических методов в магнетизме и материаловедении» (Ижевск, 1998), на Международном симпозиуме по магнетизму «Moscow International Symposium on Magnetism MISM'99» (Москва, 1999), а также на Ломоносовских чтениях в МГУ в 1996 и 1998 гг.

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 12 работах, список которых приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы из 203 наименований. Общий ее объем составляет 137 страниц текста, включая 27 рисунков и 4 таблицы.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проводимых исследований, их научная новизна, сформулированы основные цели работы. Кратко описана структура диссертации.

В первой главе дается обзор литературы по исследованию свойств малых магнитных частиц. Общие свойства однодоменных частиц, а также явление суперпарамагнетизма обсуждаются в § 1.1. В § 1.2 описаны магнитные и структурные свойства материалов, содержащих однодоменные частицы и проявляющих суперпарамагнитные свойства, перечислены методы их синтеза.

Описанию характерных магнитных свойств однодоменных частиц посвящен § 1.3. Систематизируются известные экспериментальные данные о распределении малых магнитных частиц по размерам, сопоставляются данные об основных магнитных свойствах малых частиц и «массивных» ферромагнетиков. Обсуждаются вопросы, касающиеся влияния размеров частиц на их магнитные свойства, в том числе вопрос об изменении температуры Кюри малых частиц при уменьшении их размеров. Приводятся данные об особенностях магнитных фазовых переходов в системах малых магнитных частиц по сравнению со случаем «массивного» ферромагнетика.

Уникальные возможности для изучения магнитных свойств малых магнитных частиц дают методы, основанные на эффекте Мессбауэра. В § 1.4 обсуждается вопрос об исследованиях систем малых магнитных частиц методами мессбауэровской спектроскопии.

Кроме методов, основанных на эффекте Мессбауэра, для исследования свойств малых магнитных частиц в настоящее время применяется и много других. Среди них электронно-микроскопические, дифракционные и спектроскопические методы, а также методы, основанные на явлениях магнитного резонанса. Эти методы, а также некоторые их возможности при изучении суперпарамагнетиков кратко описаны в § 1.5.

Во второй главе изложены результаты исследований явления «индуцированного суперпарамагнетизма» – восстановления магнитного порядка в системе малых магнитных частиц в парамагнитной области температур в результате наложения достаточно сильного магнитного поля. В § 2.1 обсуждается формализм описания температурно-полевых зависимостей намагниченности суперпарамагнетика при температурах в области точки Кюри [1]. В рамках этого формализма «измеряемая на опыте» удельная намагниченность суперпарамагнетика $\sigma(T, H)$ описывается функцией Ланжевена, а учет зависимости магнитного момента μ частицы от температуры и магнитного поля проводится на основе теории молекулярного поля.

Температурно-полевые зависимости намагниченности системы суперпарамагнитных частиц в широком интервале температур, включая и область T_C , можно получить в результате решения системы уравнений

$$\begin{cases} \frac{\sigma}{M_0} = \frac{M}{M_0} L\left(\frac{\mu_0 H M}{kT M_0}\right), \\ \frac{\sigma}{M_0} = \frac{M}{M_0} \frac{kT_C}{\mu_B H} \left[\frac{1}{2} \frac{T}{T_C} \ln \frac{1 + \frac{M}{M_0}}{1 - \frac{M}{M_0}} - \frac{M}{M_0} \right]. \end{cases} \quad (1)$$

Здесь L – функция Ланжевена, μ_0 – магнитный момент частицы массы m при абсолютном насыщении, $M_0 = \mu_0/m$ – ее удельный магнитный момент, T_C – температура Кюри. Приводятся расчетные температурно-полевые зависимости намагниченности суперпарамагнетика в широком интервале температур

(включая область T_C) как для систем одинаковых частиц, так и для систем, в которых частицы распределены по размерам (по логарифмически нормальному закону).

В § 2.2 показывается, что в парамагнитной области температур при наложении достаточно сильного поля (превышающего некоторое критическое значение H_{crit}) может наблюдаться восстановление магнитного упорядочения внутри частиц, в результате чего может наблюдаться их переход в суперпарамагнитное состояние («индуцированный суперпарамагнетизм»). Дается анализ температурно-полевых зависимостей намагниченности суперпарамагнетика в области $T > T_C$, полученных на основе описанного формализма (для одинаковых частиц и для частиц, имеющих «разброс» по размерам). Температурно-полевые зависимости намагниченности, рассчитанные для системы одинаковых суперпарамагнитных частиц, показаны на рис. 1 ($\tau = T/T_C$ – приведенная температура, $N = \mu_0/\mu_B$ – «номинальный» магнитный момент суперпарамагнитной частицы, выраженный в магнетонах Бора).

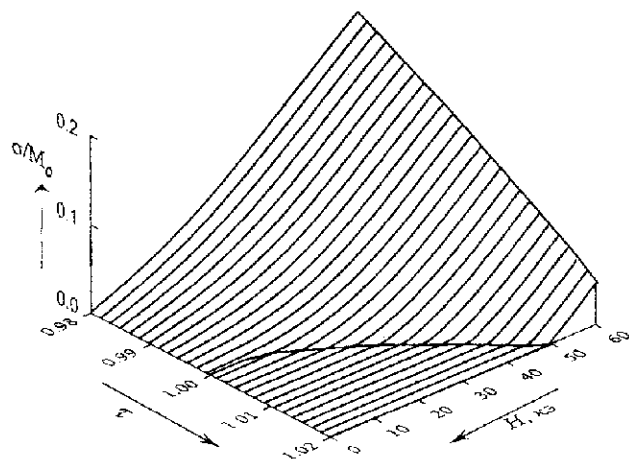


Рис. 1. Температурно-полевые зависимости приведенной намагниченности σ/M_0 для ансамбля одинаковых суперпарамагнитных частиц в области точки Кюри ($T_C = 300$ К, $N = 500$).

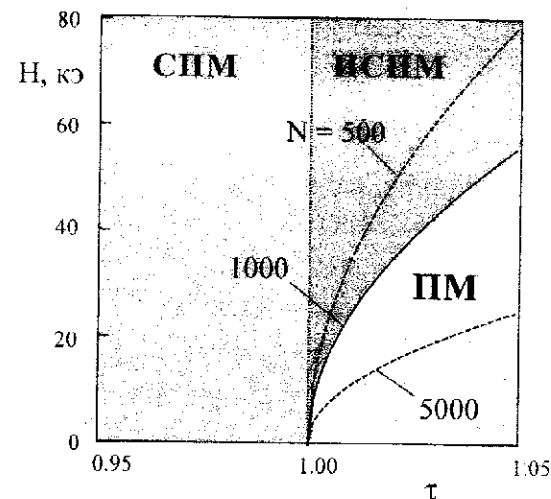


Рис. 2. Магнитная фазовая диаграмма для случая суперпарамагнитных частиц с $T_C = 300$ К. ПМ – парамагнетизм, СПМ – суперпарамагнетизм, ИСП – индуцированный суперпарамагнетизм.

В § 2.3 анализируется магнитная фазовая диаграмма суперпарамагнетика. Температурную зависимость критического поля можно трактовать как границу раздела двух фаз на этой фазовой диаграмме (рис. 2). Область ниже кривой $H_{crit}(\tau)$ соответствует парамагнитному состоянию, выше нее – состоянию индуцированного суперпарамагнетизма.

В § 2.4 обсуждаются условия для постановки опыта по обнаружению индуцированного суперпарамагнетизма. Показывается, что критическое поле фазового перехода «парамагнетизм – индуцированный суперпарамагнетизм» можно описать аналитически:

$$H_{crit} = \left(\frac{kT_C}{\mu_B} \right) \sqrt{\frac{3\tau(\tau-1)}{N}} \quad (2)$$

Даются оценки величины критического поля, которое необходимо превысить, чтобы можно было наблюдать переход ультрамалых частиц в состояние индуцированного суперпарамагнетизма. Согласно этим оценкам, для частиц, используемых в экспериментальных исследованиях, состояние индуцированного

суперпарамагнетизма можно наблюдать в полях, вполне достижимых в лабораторных условиях.

В третьей главе излагаются результаты исследования парапроцесса в системе малых магнитных частиц. В § 3.1 кратко описаны основные особенности парапроцесса в «массивных» ферромагнетиках [2]. Отмечается, что в системе суперпарамагнитных частиц, ввиду малости их размеров, своеобразие конкуренции теплового движения, с одной стороны, и упорядочивающего влияния обменных взаимодействий и внешнего поля, с другой, может привести к таким закономерностям парапроцесса, которые могут существенно отличаться от соответствующих закономерностей для обычных ферро- или ферримагнетиков.

В § 3.2 изложены результаты анализа механизма парапроцесса суперпарамагнитного типа. В связи с описанием механизма парапроцесса в системе малых магнитных частиц особо отмечается то обстоятельство, что, в сравнении со случаем «массивного» ферромагнетика, магнитное поле значительно менее эффективно участвует в формировании намагниченности – в роли «подмагничивающего» поля выступает его средняя по времени проекция на направление релаксирующего момента частицы. Это обстоятельство отражается и в формуле для суммарного эффективного поля, действующего на магнитоактивные атомы, входящие в состав суперпарамагнитной частицы:

$$H_{\text{эфф}} = \lambda M + \frac{\sigma}{M} H \quad (3)$$

(λ – константа обменного взаимодействия спинов).

Измеряемые на опыте удельная намагниченность σ и соответствующая ей дифференциальная магнитная восприимчивость $\chi_{\sigma} = \partial(\sigma / M_0) / \partial H$ суперпарамагнетика не могут служить количественной мерой парапроцесса, а лишь косвенным образом отражают зависимость магнитного момента частиц от температуры и магнитного поля. Для более полного описания парапроцесса в системе суперпарамагнитных частиц следует рассматривать также намагниченность частицы M и соответствующую ей магнитную восприимчивость

$\chi_M \equiv \partial(M / M_0) / \partial H$. Результаты моделирования парапроцесса в суперпарамагнитной и в «массивной» ферромагнитной частицах представлены на рис. 3.

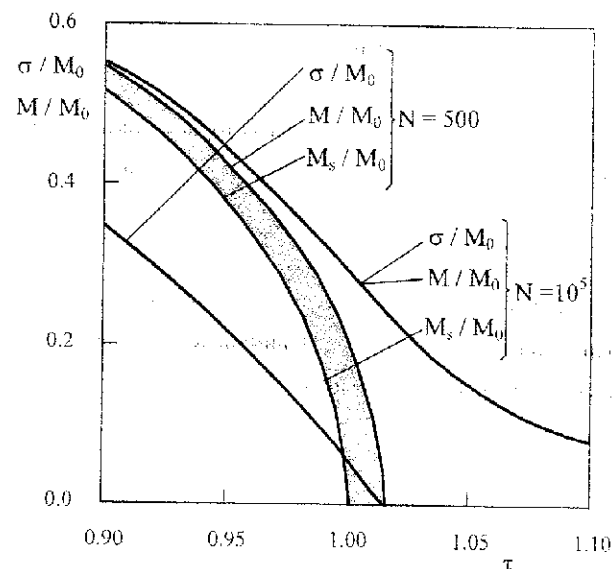


Рис. 3. К вопросу о парапроцессе суперпарамагнитного типа. Температурные зависимости намагниченностей σ / M_0 , M / M_0 и спонтанной намагниченности M_s / M_0 для ансамбля суперпарамагнитных частиц. Область парапроцесса заштрихована.

Можно выделить следующие отличительные особенности парапроцесса суперпарамагнитного типа. Во-первых, средний по ансамблю вклад в σ от каждой частицы в измеряемый на опыте суммарный магнитный момент меньше прироста величины удельного момента M отдельной частицы, индуцированного внешним магнитным полем. Во-вторых, существенно ослабленной оказывается «интенсивность» парапроцесса, которая в рамках теории молекулярного поля определяется вкладом от внешнего поля H в суммарное эффективное поле. В-третьих, «полевая» намагниченность σ для системы суперпарамагнитных частиц возникает одновременно с намагниченностью парапроцесса, количественной мерой которого является разность $M(T, H) - M_s(T)$. При этом полевая

намагниченность σ всегда оказывается меньше величины намагниченности M , тогда как в случае однодоменной ферромагнитной («массивной») частицы эти две величины совпадают. И в-четвертых, зависимости σ и M от температуры при $H = \text{const}$ для суперпарамагнетика не имеют «хвостов», характерных для ферромагнетика: обе они обрываются при некоторой температуре, соответствующей фазовому переходу «парамагнетизм – индуцированный суперпарамагнетизм».

В § 3.3 изложены результаты исследования парапроцесса в суперпарамагнетике при температуре Кюри. В области малых полей полевые зависимости намагниченностей и магнитных восприимчивостей парапроцесса можно описать с помощью следующих формул (при $T = T_C$):

$$\left. \begin{aligned} \frac{M}{M_0} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{H}{H'}, \\ \frac{\sigma}{M_0} &= \frac{1}{3N} \left(\frac{H}{H'} \right)^3, \\ \chi_M &= \frac{1}{NH'}, \\ \chi_\sigma &= \frac{1}{NH'} \left(\frac{H}{H'} \right)^2 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

($H' \equiv kT_C / \mu_0$ – так называемое «характеристическое поле»). В случае же ферромагнетика при температуре Кюри намагниченность σ , как известно, пропорциональна $H^{1/3}$ [2]. Полевые зависимости намагниченностей и восприимчивостей, характеризующих парапроцесс в системе суперпарамагнитных частиц при $T = T_C$, показаны на рис. 4 и 5 (штриховые линии – расчеты по формулам (4)).

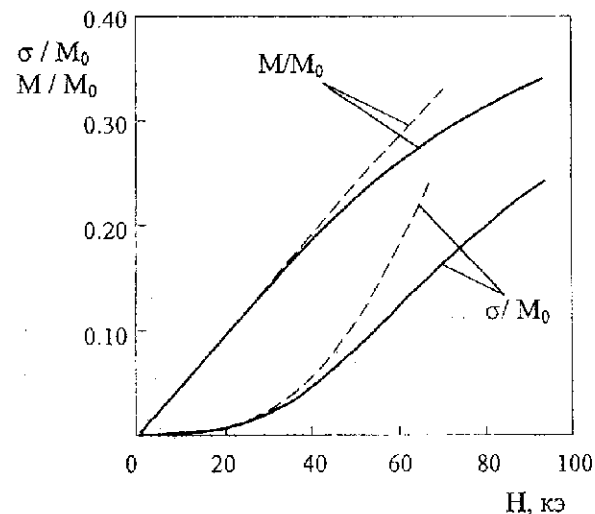


Рис. 4. Полевые зависимости σ/M_0 и M/M_0 при $T = T_C$ для ансамбля суперпарамагнитных частиц ($N = 500$, $T_C = 300$ К).

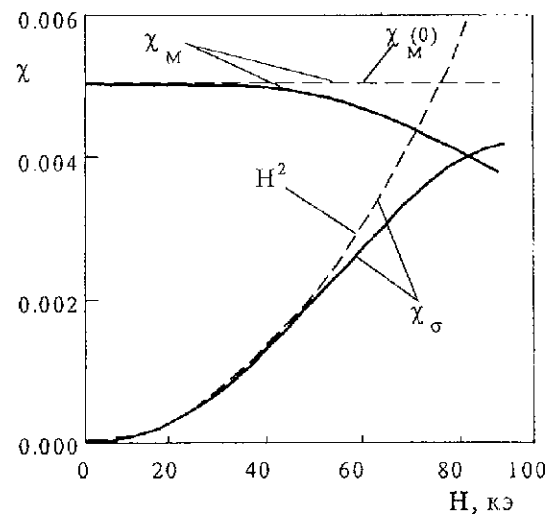


Рис. 5. Полевые зависимости магнитных восприимчивостей χ_σ и χ_M при $T = T_C$ для ансамбля суперпарамагнитных частиц ($N = 500$, $T_C = 300$ К).

Четвертая глава посвящена исследованиям магнитных фазовых переходов в системе малых магнитных частиц: полевого перехода «парамагнетизм - индуцированный суперпарамагнетизм» при температурах выше точки Кюри и температурного перехода «суперпарамагнетизм - парамагнетизм» при температуре Кюри. В § 4.1 обсуждается классификация фазовых переходов по Эренфесту [3].

В § 4.2, на основании анализа характера изменения первых и вторых производных термодинамического потенциала Гиббса, исследуется полевой фазовый переход «парамагнетизм - индуцированный суперпарамагнетизм» (при $T > T_C$). Показывается, что намагниченность σ/M_0 (она с точностью до множителя соответствует первой производной термодинамического потенциала Гиббса) изменяется непрерывным образом при переходе через критическое поле, а магнитная восприимчивость χ_σ (соответствующая его второй производной) испытывает скачок. На основании этого делается вывод о том, что данный переход, в рамках используемого формализма, соответствует фазовому переходу второго рода.

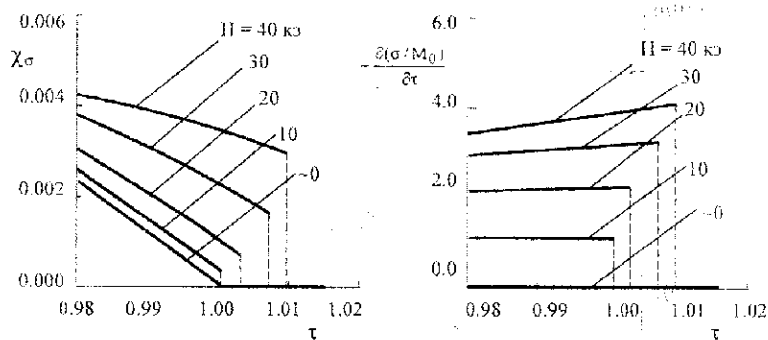


Рис. 6. Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ_σ и производной $\partial(\sigma/M_0)/\partial\tau$ при различных значениях магнитного поля H (для $N=500$, $T_C=300$ K).

До сих пор предметом острой дискуссии остается вопрос о существовании фазовых переходов третьего и более высокого рода [4]. В связи с этим

представляют несомненный интерес исследования температурного перехода «суперпарамагнетизм - парамагнетизм», который происходит весьма необычным образом. Описанию его особенностей посвящен § 4.3. В «нулевом» поле, при переходе температуры через точку Кюри, непрерывным образом изменяется не только намагниченность σ/M_0 , но также восприимчивость χ_σ и величина $\partial(\sigma/M_0)/\partial\tau$, которая, как и χ_σ , с точностью до множителя представляет собой вторую производную потенциала Гиббса (рис. 6). Это обстоятельство дает основание утверждать, что в рамках выбранного формализма фазовый переход «суперпарамагнетизм - парамагнетизм» происходит более «мягко», чем переход второго рода.

В пятой главе излагаются результаты исследований релаксационных мессбауэровских спектров суперпарамагнитных частиц, содержащих железо (и изотоп ^{57}Fe), в области фазового перехода «парамагнетизм - индуцированный суперпарамагнетизм». В § 5.1 обсуждается двухуровневая модель релаксации. Эта модель была предложена А.Абрагамом [5] для описания структуры линий ЯМР и использована впоследствии Ф. ван дер Вудом и А.Деккером [6] для описания релаксационных мессбауэровских спектров. В рамках этой модели предполагается, что спин суперпарамагнитной частицы может быть направленным либо в одну сторону вдоль оси легчайшего намагничивания, либо в противоположном направлении. Флуктуации направления спина частицы передаются на ядро в виде флуктуаций направления соответствующего эффективного спинового поля \vec{H}_S . В рамках двухуровневой модели предполагают, что процесс изменения частоты излучения (или поглощения) от одного значения к другому (происходящий в результате флуктуаций направления вектора \vec{H}_S) представляет собой стационарный марковский процесс. Кривую поглощения можно найти по формуле

$$I(\omega) = \text{Re}\{\bar{W}\bar{A}^{-1}\bar{I}\}. \quad (5)$$

Здесь \bar{W} – матрица-строка, содержащая вероятности нахождения системы в состоянии с частотой ω_α , \bar{I} – единичная матрица-столбец, \bar{A}^{-1} – матрица, обратная матрице

$$\bar{A} = i(\bar{\omega} - \omega\bar{E}) + \bar{\pi}, \quad (6)$$

в которой $\bar{\omega}$ – диагональная матрица с собственными значениями ω_α , \bar{E} – единичная матрица, $\bar{\pi}$ – матрица, содержащая частоты переходов системы из одного состояния в другое.

В § 5.2 обсуждается вопрос о влиянии температуры и внешнего магнитного поля на величину сверхтонкого поля на ядре ^{57}Fe . В случае суперпарамагнитных частиц магнитное поле на ядре атомов железа, как обычно, является векторной суммой внешнего магнитного поля \bar{H} и спинового эффективного поля \bar{H}_S , направленного параллельно спину частицы. Очевидно, что в результате тепловых флуктуаций магнитного момента суперпарамагнитной частицы спиновое поле изменяет направление, так что суммарное поле на ядре можно представить в виде двух возможных комбинаций:

$$\bar{H}_n^{(1)} = \bar{H} - \bar{H}_S, \quad (7)$$

$$\bar{H}_n^{(2)} = \bar{H} + \bar{H}_S. \quad (8)$$

Для учета температурной и полевой зависимости величины спинового поля можно предположить, что оно пропорционально намагниченности M частицы.

С учетом внешнего магнитного поля матрица \bar{A} , в соответствии с (6), принимает следующий вид:

$$\bar{A} = \begin{pmatrix} \pm \delta_{ij}^{(1)} - (i\omega + \Gamma) - \Omega & \Omega \\ \Omega \frac{1+\eta}{1-\eta} & \pm \delta_{ij}^{(2)} - (i\omega + \Gamma) - \Omega \frac{1+\eta}{1-\eta} \end{pmatrix}. \quad (9)$$

Здесь $\pm \delta_{ij}^{(1)}$ и $\pm \delta_{ij}^{(2)}$ – частоты ядерных переходов, соответствующие зеемановскому расщеплению ядерных уровней ^{57}Fe в полях $\bar{H}_n^{(1)}$ и $\bar{H}_n^{(2)}$, η –

параметр упорядочения, пропорциональный намагниченности, Ω – частота опрокидывания спина, Γ – естественная ширина линии.

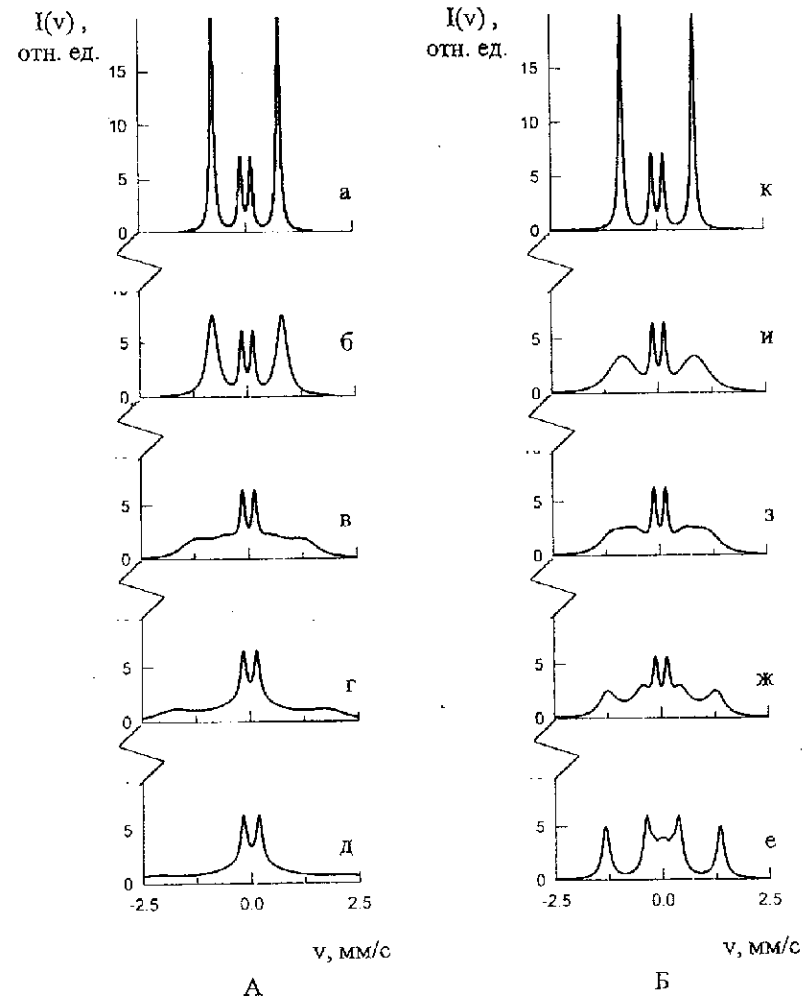
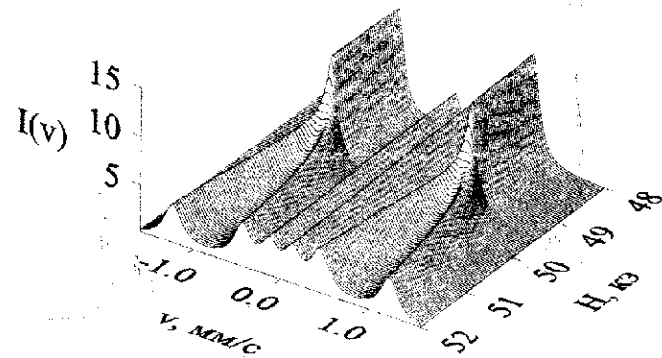
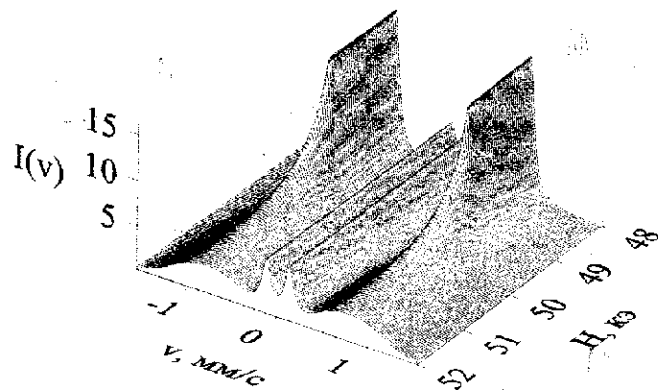


Рис. 7. Мессбауэровские спектры малых частиц в области фазового перехода «парамагнетизм – индуцированный суперпарамагнетизм». $H_{crit} \approx 49$ кэ (для $N = 500$ и $T_C = 300$ К). А ($\Omega/\delta_{1,6}^{(2)} = \text{const} = 0.2$): а – $H = 48$ кэ, б – 50 кэ, в – 55 кэ, г – 65 кэ, д – 80 кэ; Б ($H = \text{const} = 53$ кэ): е – $\Omega/\delta_{1,6}^{(2)} = 0.01$, ж – 0.1, з – 0.2, и – 0.3, к – 100.



а



б

Рис. 8. Трансформация спектра суперпарамагнитных частиц при фазовом переходе «парамагнетизм – индуцированный суперпарамагнетизм»: а – случай медленной релаксации, $\Omega / \delta_{1,6}^{(2)} = 0.02$; б – случай «промежуточных» частот релаксации, $\Omega / \delta_{1,6}^{(2)} = 0.2$ ($N = 500$, $T_C = 300$ К).

В качестве параметра, характеризующего скорость релаксации, служила величина $\Omega / \delta_{1,6}^{(2)}$ [6]. Условие $\Omega / \delta_{1,6}^{(2)} \gg 1$ соответствует случаю быстрой релаксации, а $\Omega / \delta_{1,6}^{(2)} \ll 1$ – медленной. При $\Omega / \delta_{1,6}^{(2)} \cong 1$ спектр имеет «релаксационный вид».

В § 5.3 описываются основные случаи трансформации спектра в области полевого перехода «парамагнетизм – индуцированный суперпарамагнетизм». Приводятся расчетные спектры, соответствующие релаксации с различными частотами. Для случая «продольного» поля расчетные спектры приведены на рис. 7. Кривые из серии А соответствуют условию $\Omega / \delta_{1,6}^{(2)} = \text{const}$, из серии Б – условию $H = \text{const}$ ($> H_{\text{crit}}$). Показывается, что в случае медленной релаксации на переход системы из парамагнитного состояния в состояние индуцированного суперпарамагнетизма непосредственно указало бы «расщепление» крайних компонент спектра, а в случае промежуточных частот релаксации – возникновение в спектре характерных релаксационных «крыльев». В обоих случаях в спектре происходит перераспределение интенсивности. Трансформация спектра при фазовом переходе «парамагнетизм – индуцированный суперпарамагнетизм» для случаев медленной релаксации и промежуточных частот релаксации показана на рис. 8.

В заключении формулируются основные результаты и выводы:

1. На основе теории молекулярного поля в сочетании с моделью Ланжевена проведено моделирование магнитных свойств системы не взаимодействующих суперпарамагнитных частиц при температурах в области их точки Кюри.

2. Проведен расчет температурно-полевых зависимостей намагниченности суперпарамагнетика с учетом распределения частиц по размерам. Показано, что в системе суперпарамагнитных частиц при температуре выше их точки Кюри может наблюдаться индуцированный внешним полем магнитный фазовый переход «парамагнетизм – суперпарамагнетизм». Показано, что в рамках теории

молекулярного поля, дополненной моделью Ланжевена, этот переход соответствует фазовому переходу второго рода в классификации Эренфеста.

3. Получена в аналитическом виде зависимость критического поля фазового перехода «парамагнетизм – индуцированный суперпарамагнетизм» от температуры и параметров, определяющих магнитные свойства ультрамалых частиц, – их температуры Кюри и величины «номинального» магнитного момента.

4. Показано, что фазовый переход в системе малых магнитных частиц из суперпарамагнитного состояния в парамагнитное имеет ряд особенностей. В частности, в отличие от фазового перехода «ферромагнетизм – парамагнетизм» в ферромагнетике, он не удовлетворяет формальным требованиям классификации Эренфеста для фазовых переходов второго рода.

5. Проведен анализ условий опыта по обнаружению индуцированного суперпарамагнетизма. Построена магнитная ТН-диаграмма суперпарамагнетика с учетом области, соответствующей состоянию индуцированного суперпарамагнетизма.

6. Выявлены отличительные особенности парапроцесса в системе малых суперпарамагнитных частиц по сравнению со случаем ферромагнетика. На основе использованного формализма получены полевые зависимости намагниченности и восприимчивости парапроцесса в системе суперпарамагнитных частиц при температуре Кюри.

7. На основе двухуровневой модели спиновой релаксации в сочетании с моделью Ланжевена и теорией молекулярного поля проведено численное моделирование релаксационных мессбауэровских спектров суперпарамагнитных частиц при температурах в области точки Кюри.

8. Исследовано влияние внешнего магнитного поля на форму мессбауэровских спектров суперпарамагнитных частиц для случая перехода «парамагнетизм – индуцированный суперпарамагнетизм». Показано, что на переход частиц из парамагнитного состояния в состояние индуцированного суперпарамагнетизма непосредственно указало бы возникновение в спектре характерных релаксационных «крыльев».

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. В.И.Николаев, Т.А.Бушина, Ким Ен Чан. О возможности наблюдения индуцированного суперпарамагнетизма. // Вестн. Моск. Ун-та. 1996. Сер. 3, физика, астрономия. № 4. С. 107 – 109.

2. V.I.Nikolaev, T.A.Bushina, Kim Eng Chan. On the phase transition «paramagnetism – induced superparamagnetism». // Proc. of the Russian-Japanese joint seminar РММА. Moscow, 1996. P. 122 – 125.

3. V.I.Nikolaev, T.A.Bushina, Kim Eng Chan. Induced superparamagnetism and relaxation Mössbauer spectra. // Proc. of the Russian-Japanese joint seminar РММА. Moscow, 1996. P. 126 – 132.

4. В.И.Николаев, Т.А.Бушина. О парапроцессе суперпарамагнитного типа. // Вестн. Моск. Ун-та. 1998. Сер. 3, физика, астрономия. № 2. С. 48 – 51.

5. Т.А.Бушина, В.И.Николаев. О выборе условий опыта для обнаружения индуцированного суперпарамагнетизма. Сборник научных трудов 8-й Плесской конференции по магнитным жидкостям. 1998. С. 78.

6. Т.А.Бушина, В.И.Николаев. О магнитной фазовой диаграмме суперпарамагнетика. Сборник научных трудов 8-й Плесской конференции по магнитным жидкостям. 1998. С. 79.

7. Т.А.Бушина, В.И.Николаев. О релаксационных мессбауэровских спектрах малых частиц в состоянии индуцированного суперпарамагнетизма. Тезисы докладов Всеросс. конф. «Применение ядерно-физич. методов в магнетизме и материаловедении». 28 сент. – 2 окт. 1998. Ижевск. С. 48.

8. Т.А.Бушина, В.И.Николаев. О механизме парапроцесса в системе малых магнитных частиц. Тезисы докладов Международной конференции «Фазовые переходы и критические явления». 8 – 11 сент. 1998. Махачкала. С. 86.

9. Т.А.Бушина, В.И.Николаев. О характере фазового перехода «суперпарамагнетизм – парамагнетизм». Тезисы докладов III Международного семинара «Магнитные фазовые переходы». 8 – 11 сент. 1998. Махачкала. С. 32.

10. Т.А.Бушина, В.И.Николаев. О мессбауэровской диагностике фазового перехода «парамагнетизм – индуцированный суперпарамагнетизм». Тезисы докладов III Международного семинара «Магнитные фазовые переходы». 8 – 11 сент. 1998. Махачкала. С. 57.

11. В.И.Николаев, Т.А.Бушина. О влиянии внешнего магнитного поля на релаксационные мессбауэровские спектры малых частиц. Вестн. Моск. Ун-та. 1999. Сер. 3, физика, астрономия. № 4. С. 33 – 35.

12. V.I.Nikolaev, V.I.Bushina. On two magnetic phase transitions in the system of ultrafine particles. Proc. of Moscow International Symposium on Magnetism MISM'99, June 1999. Moscow. P. 141 – 144.

Список литературы:

1. Ю.С.Авраамов, В.М.Белова, В.И.Николаев, В.М.Стучебников. Температурная зависимость намагниченности суперпарамагнетика. // ФТТ. 1974. 16, № 10. С. 3180 – 3181.

2. К.П.Белов. Магнитные превращения. М., Физматгиз. 1959.

3. P.Ehrenfest. Phase changes in the usual and wider senses classified according to the corresponding singularities of the thermodynamic potential. // Proc. Royal Acad. Amsterdam. 1933. XXXVI. P. 153 – 157.

4. И.П.Базаров, В.В. Бондаренко. О невозможности фазовых переходов третьего и более высокого рода. // Журнал физ. химии. 1996. 70, № 7. С. 1198 – 1200.

5. А.Абрагам. Ядерный магнетизм. М., ИЛ. 1963.

6. F. van der Woude, A.J.Dekker. The relation between magnetic properties and the shape of Mössbauer spectra. // Phys. Status Solidi. 1965. 19. P. 775 - 786.