

## О влиянии обрыва обменных связей на точку Кюри

© В.И. Николаев, А.М. Шипилин\*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119899 Москва, Россия  
E-mail: vnik@cs.msu.su

\* Ярославский государственный технический университет,  
150023 Ярославль, Россия  
E-mail: shipilin@polytech.yaroslavl.su

(Поступила в Редакцию 11 апреля 2002 г.)

Обсуждается вопрос о влиянии размеров магнитоупорядоченных наночастиц на их точку Кюри. На примере систем наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  различной дисперсности показано, что чем меньше частицы по размерам, тем больше толщина поверхностного слоя, в котором имеются значительные нарушения регулярной структуры.

В последние годы резко возрос интерес исследователей к изучению структуры и свойств ультрамалых частиц. Такой интерес обусловлен не только широкими возможностями практического применения физико-химических свойств систем наночастиц, но и необычностью самих этих свойств [1,2]. Так, для наночастиц аномально большим оказался коэффициент теплового расширения, что указывает на значительную роль ангармонизма колебаний атомов в поверхностных слоях частиц [3]. Чем меньше размер частиц, тем более заметным оказывается влияние различных факторов на состояние поверхностных слоев, а следовательно, и на свойства частицы в целом [4].

Среди проблем общего характера, касающихся свойств ультрамалых частиц, одной из наиболее важных можно считать задачу установления взаимосвязей между особенностями строения поверхностных слоев и макроскопическими характеристиками частицы как целого. В настоящей работе мы хотели бы обратить внимание на сравнительно простую возможность получения количественной информации об особенностях строения поверхностного слоя наночастиц по данным об их точке Кюри. Идея предлагаемого подхода основана на том очевидном утверждении, что чем большая доля атомов в составе частицы относится к поверхностному слою, тем больше обменных связей между атомами окажутся оборванными (по сравнению со случаем „массивной“ частицы).

Рассмотрим сначала случай, когда структура поверхностных областей частицы кристаллическая и магнитная (такая же как и для „глубинных“ ее частей). Сами частицы будем считать сферическими (и имеющими одинаковый радиус  $r$ ). Если размер частиц не слишком мал (например,  $r \geq 10$  nm), можно считать приближенно, что у поверхностных магнитно-активных атомов оказалась оборванной половина обменных связей, благодаря которым существует магнитное упорядочение внутри частицы ниже ее точки Кюри  $T_C(r) \equiv T'_C$ .

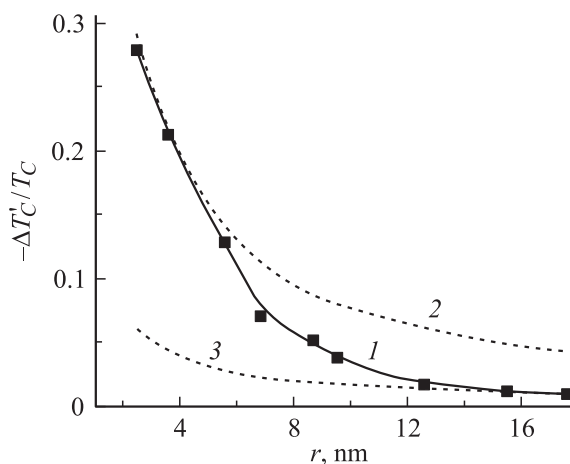
Пусть для „массивной“ частицы число обменных связей в расчете на единицу объема равно  $n$ . Тогда, со-

гласно вышесказанному, для поверхностных магнитно-активных атомов наночастицы это число составит  $n/2$ . Если, как в нашем приближении, температура Кюри для наночастицы пропорциональна среднему для нее числу обменных связей, приходящихся на единицу объема, то нетрудно показать, что отношение температур Кюри для ультрамалой и „массивной“ частиц можно выразить простой формулой

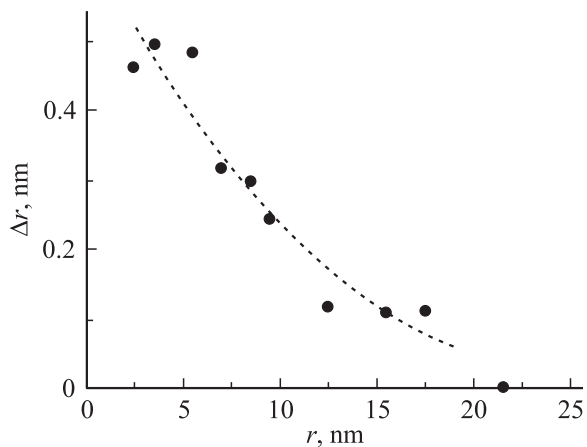
$$\frac{T'_C}{T_C} = 1 - \frac{3\Delta r}{2r}, \quad (1)$$

где  $\Delta r$  — толщина слоя, наполовину обедненного обменными связями.

Величина  $\Delta r$  — удобный усредненный параметр, характеризующий особенности дефектной структуры наночастиц. Если  $\Delta r$  не зависит от радиуса частиц  $r$ , то, согласно (1), относительная поправка к температуре Кюри, вызванная измельчением, меняется с изменением  $r$



**Рис. 1.** Зависимость поправки к температуре Кюри  $\Delta T'_C/T_C$ , вызванной измельчением, от радиуса  $r$  наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . 1 — данные работы [5], 2, 3 — варианты аппроксимации экспериментальных данных с помощью уравнения (2) соответственно при  $\Delta r = 0.5$  и  $0.1$  nm.



**Рис. 2.** Зависимость „параметра дефектности“  $\Delta r$  для наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  от их радиуса  $r$ .

по гиперболическому закону

$$\frac{\Delta T'_C}{T_C} = -\frac{3\Delta r}{2r}. \quad (2)$$

Отклонение от этого закона однозначно указало бы на то, что  $\Delta r$  — параметр, характеризующий влияние поверхностного слоя на температуру Кюри, а не просто толщина слоя, обедненного обменными связями. Характер зависимости  $\Delta r(r)$  для конкретных систем магнитоупорядоченных наночастиц позволил бы выяснить в таком случае, как меняется этот параметр по мере измельчения.

В качестве примера можно воспользоваться данными работы [5], в которой приводятся результаты экспериментальных исследований зависимости  $T'_C(r)$  для наночастиц магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Как видно из рис. 1, попытки аппроксимации данных [5] с помощью формулы (2) при  $\Delta r = \text{const}$  оказываются безуспешными; используя величину  $\Delta r$  в качестве подгоночного параметра, не удается добиться согласования расчетной зависимости с полученной экспериментально.

На примере систем наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  различной дисперсности, таким образом, можно показать, что величины  $\Delta r$  и  $r$ , связанные с поправкой к температуре Кюри  $\Delta T'_C/T_C$  посредством формулы (2), характеризуют взаимосвязь дефектности магнитной структуры с размером частиц. Показанная на рис. 2 зависимость  $\Delta r(r)$  для наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , соответствующая формуле (2) (и данным работы [5]), указывает на значительное возрастание роли поверхностного слоя по мере измельчения. Другими словами, чем меньше частицы по размерам, тем на большую эффективную глубину  $\Delta r$  простираются нарушения их регулярной структуры. Следовательно, величину  $\Delta r$  действительно можно считать „параметром дефектности“ магнитной структуры наночастиц.

Зависимость  $\Delta r(r)$ , приведенная на рис. 2, позволяет уточнить количественную характеристику, соответствующую понятию „массивные частицы“. В случае

магнетита „массивными“ можно считать частицы, для которых  $r \geq 20$  nm: для них „параметр дефектности“  $\Delta r$  практически равен нулю.

## Список литературы

- [1] J.L. Dormann, D. Fiorani. Magnetic properties of fine particles. North-Holland, Amsterdam (1992).
- [2] А.И. Гусев. УФН **168**, 1, 55 (1998).
- [3] В.И. Николаев, А.М. Шипилин. ФТТ **42**, 1, 109 (2000).
- [4] В.И. Николаев, А.М. Шипилин, И.Н. Захарова. ФТТ **43**, 8, 1455 (2001).
- [5] B. Sadeh, M. Doi, T. Shimizu, M.J. Matsui. Magn. Soc. Jap. **24**, 4 (Pt 2), 511 (2000).