

Магнітні фазові переходи першого роду в нанокластерних системах в рамках наближення Ландау

О.В. Ющенко, А.Ю. Бадалян

Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, 40007 Суми, Україна

(Одержано 23.04.2017, у відредагованій формі – 25.07.2017, опубліковано online 27.07.2017)

У роботі було представлено феноменологічну модель переходу між парамагнітним та магнітвпорядкованим станами нанокластерної системи за механізмом фазового переходу першого роду. При цьому окрім основних термодинамічних складових в залежності вільної енергії було враховано міжкластерну взаємодію та дію зовнішнього тиску. Знайдена температурна залежність стаціонарного значення відносної намагніченості та критичне значення тиску, за якого можливий перехід.

Ключові слова: Намагніченість, Вільна енергія, Параметр порядку, Наближення Ландау.

DOI: [10.21272/jnep.9\(4\).04022](https://doi.org/10.21272/jnep.9(4).04022)

PACS numbers: 75.30.Kz, 23.20. – g

1. ВСТУП

Відомо, що для структур нанометрового діапазону властивості речовини істотно змінюються. Наприклад, нанокластери в конденсованому стані мають інші параметри кристалічної решітки, температуру плавлення, нові оптичні, магнітні та електронні характеристики, ніж відповідні макрокристали [1-4]. При цьому властивості наноструктур визначаються не тільки розміром нанокластера, але й способами їх організації в нанокластерні системи.

У зв'язку з цим основними напрямками у вивченні нанокластерів та наносистем є методи отримання та класифікації нанокластерів [1]; властивості ізольованих нанокластерів [5]; методи організації (самоорганізації) кластерних наносистем [5, 6]; властивості нанокластерних систем [7].

У даній роботі ми зупинимось більш детально на магнітних властивостях нанокластерних систем та переходах між різними станами речовини. Найбільш відомим у нас час є явище супермагнетизму – зміна напрямку магнітного моменту кластера як цілого за рахунок теплових флуктуацій без втрати магнітного впорядкування [8, 9]. До нових ефектів у нанокластерах і нанокластерних системах можна віднести фазові переходи першого роду, коли намагніченість стрибкоподібно зникає при збільшенні температури та структурних змінах кластера [1]. Великий інтерес викликають також фазові структурні перетворення в наносистемах. Знайдено, що нанометрові розміри призводять до стабілізації багатьох нерівноважних структур. Так, відомі нанокластери з розмірами в декілька нанометрів, побудовані з нестабільних фаз Fe(C) і γ -Fe. Вони стійкі навіть при кімнатній температурі, тоді як в масивних матеріалах ці фази стійкі лише при температурах 800 °C і 1000 °C відповідно [10]. Відомі також стабільні нанокластери CdS зі структурою кам'яної солі, в той час, як масивний CdS стабілізується лише при високому тиску [11]. Стабілізація нерівноважних при даній температурі структур за рахунок утворення невеликих кластерів може бути пояснена дією поверхневої енергії і тиску, що створює поверхневий натяг [1].

Ще одним прикладом фазових переходів у нанокристалічних системах є сегнетоелектричний пере-

хід, що супроводжується структурним фазовим переходом першого роду, наприклад, у кристалах BaTiO₃ [12] і PbTiO₃ [13]. Цей перехід характеризується температурою T_c (подібно точці Кюрі для феромагнетиків), вище якої речовина переходить у параелектричний стан. Спонтанна поляризація в сегнетоелектриках відбувається в результаті фазових переходів першого роду за рахунок тетрагонального спотворення кристалічної решітки. Слід зазначити, що на величину T_c впливає також міжкластерна взаємодія, яка не тільки визначає саму величину T_c , але і її розкид. Структурно-магнітні властивості нанокластерних систем в значній мірі залежать від наявності дефектів і дислокацій [14,15].

У ізольованих нанокластерах і наносистемах спостерігаються магнітні фазові переходи, які зазвичай носять характер фазових переходів другого роду (ці переходи подібні тим, які спостерігаються у масивних магнетиках). Магнітні фазові переходи характеризуються ланжевенівськими залежностями намагніченості [1], зникненням магнітного порядку і спонтанної намагніченості при температурах Кюрі (T_c) і Нееля (T_N) відповідно, і плавними кривими змінами намагніченості з температурою.

Для ряду кластерів оксидів металів крім магнітних фазових переходів другого роду спостерігалися магнітні фазові переходи першого роду, коли наносистема втрачала спонтанну намагніченість стрибком при деякій температурі T_c або при деякому критичному розмірі кластера, менше якого кластер переходив у парамагнітний стан. Магнітні фазові переходи першого роду в кластерах важко спостерігати за допомогою вимірювань намагніченості через розкид кластерів за розмірами (цей розкид неминуче веде до плавних змін намагніченості у наносистемі, і його важко відрізнити від суперпарамагнітної поведінки). Однак за допомогою мессбауерівської спектроскопії можна розділити парамагнітний і магнітвпорядкований стани, тому вона широко використовується при вивченні магнітних фазових переходів.

Стрибкоподібні магнітні фазові переходи спостерігалися у нанокластерах і наносистемах на основі оксидів заліза [16, 17]. Відзначимо, що магнітні фазові переходи першого роду відбуваються також у деяких масивних оксидах і сплавах перехідних і рід-

коземельних металів [1]. Для їх інтерпретації використовують термодинамічну модель [18, 19].

Магнітні переходи першого і другого роду спостерігали, наприклад, для кластерів феррігідрита $Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$, що утворилися в порах полісбора [1]. Метричний метод дозволяє отримувати дві системи кластерів: систему з ізольованими одна від одної кластерами і з взаємодіючими один з одним кластерами (при знаходженні в порі декількох кластерів). Результати дозволяють припустити, що в кластерах феррігідрита відбувається стрибкоподібний магнітний фазовий перехід першого роду в області температур 4.2-6 К. Ефекти, подібні магнітному фазовому переходу першого роду, спостерігалися також у білках - ферритині і гемосидерині, що включають магнітне ядро $(FeOOH)_8 \cdot (FeOOR_3)_8$ [20].

Магнітні фазові переходи першого роду, стимульовані межкластерними напруженнями і дефектами, виникають і в наносистемах, що містять нанокластери розміром 20-50 нм. Такі системи утворюються в твердотільних хімічних реакціях [1], наприклад при спіканні кластерів, і характеризуються значними міжкластерними взаємодіями. Переходи, які в них спостерігаються, подібні переходам в кластерах феррігідрита (1-3 нм) в полімерній матриці. Мессбауєрські спектри наносистем $\alpha-Fe_2O_3 \cdot \gamma-Fe_2O_3$ свідчать про наявність в цій системі стрибкоподібних магнітних переходів з магнітовпорядкованого стану в парамагнітний. Ці магнітні переходи відбуваються при розподілених критичних температурах $T_{c0} = 120-300$ К, знижених в порівнянні з температурами T_{c0}

$$F = -HM_S\sigma - Nk_B T_c \frac{\sigma^2}{2} + \frac{1}{2K} \left(\frac{V-V_0}{V_0} \right)^2 + P \frac{V-V_0}{V_0} - Nk_B T \left(\ln 2 - \frac{1}{2} \ln(1-\sigma^2) - \sigma \tanh^{-1} \sigma \right). \quad (2)$$

Тут перший доданок в правій частині описує польовий внесок до зміни вільної енергії (M_S - намагніченість насичення, H - напруженість зовнішнього магнітного поля, $\sigma \equiv M / M_S$ - відносна намагніченість).

Другий доданок описує явища, пов'язані з обмінною взаємодією (де N - число атомів зі спіном 1/2, k_B - стала Больцмана) яка в даному випадку залежить лише від абсолютної величини намагніченості.

Третя складова задає зміну вільної енергії за рахунок дисторсії, де K - коефіцієнт стиснення.

Четвертий доданок враховує дію тиску $P = 2a / R$, який у випадку нанокластерів визначається поверхневим натягом (a) та розміром кластера (R) [1].

Остання складова визначає ентропійний внесок, який задає температурну залежність намагніченості [19]. Але математична форма цієї складової не дає можливості отримати повний аналітичний опис магнітного переходу, тому для спрощення такого опису розглянемо вільну енергію (2) в рамках наближення Ландау.

Згідно теорії Ландау [21] магнітний фазовий перехід описувався розкладом зміни вільної енергії за степенями параметра порядку:

$$\Delta F = \frac{A}{2} (T - T_c) \eta^2 + \frac{B}{4} \eta^4, \quad (3)$$

для масивних зразків α - та $\gamma-Fe_2O_3$ (856 та 965 К відповідно).

2. ВИЗНАЧЕННЯ ГУСТИНИ ВІЛЬНОЇ ЕНЕРГІЇ

Модель магнітних фазових переходів у нанокластерах була розглянута в огляді [1] на основі термодинамічного підходу, що був запропонований в роботі [18].

На основі експериментів відомо [1, 18], що при таких переходах матеріал виявляє сильні магнітострикційні ефекти (тобто змінює свій об'єм при переході з магнітовпорядкованого до парамагнітного стану). При цьому вільна система (яка може змінювати свій об'єм) втрачає намагніченість повільніше ніж незмінна (з фіксованим об'ємом), а стрибкоподібна зміна намагніченості відбувається при температурі $T_c > T_0$. В результаті основним припущенням для попередніх моделей є співвідношення між температурами Кюрі для вільної (T_c) та незмінної (T_0) системи:

$$T_c = T_0 \left(1 + \beta \frac{V - V_0}{V_0} \right). \quad (1)$$

Тут β - константа зв'язку, яка може бути як позитивною, так і негативною; $(V - V_0)/V_0$ - відносна зміна об'єму.

Далі розглянемо випадок частинок, що мають спин 1/2. Згідно [18] для фазових переходів із магнітовпорядкованого стану до парамагнітного вільна енергія одиниці об'єму речовини може бути представлена декількома складовими:

де $A, B > 0$ - константи зв'язку, η - параметр порядку, що відрізняє стани системи: у неупорядкованому стані $\eta = 0$, у впорядкованому - $0 < |\eta| \leq 1$. Не важко зрозуміти, що у випадку досліджуваного магнітного фазового переходу роль параметру порядку відіграє відносна намагніченість σ . Тоді парамагнітному стану відповідає ситуація $\sigma = 0$, а магнітовпорядкованому - $\sigma \leq 1$ (максимальне значення визначається співвідношенням $\sigma_{max} \equiv M_S / M_S = 1$).

При цьому теорія Ландау у багатьох випадках добре узгоджується з експериментом [21] за умови

$$|T - T_c| \ll T_c, \quad (4)$$

що відповідає вузькій області поблизу точки переходу.

Використовуючи основні принципи розкладу (3) та умову (4), представимо вільну енергію (2) у більш зручному для аналізу вигляді.

Спочатку слід пригадати [19, 21], що при отриманні для магнітних переходів феноменологічної схеми Ландау із мікроскопічної моделі Ізінга в рамках наближення середнього поля також була отримана математична конструкція (3) з вказанням фізичного змісту коефіцієнтів зв'язку A, B . Але при цьому доданок $\propto T \ln 2$ не враховувався, оскільки він визначає зміну вільної енергії за рахунок зростання безладу та пов'язаний з різними початками

відліку енергій впорядкованого та невпорядкованого станів. Тому надалі, щоб не втрачати інформацію, ми будемо розглядати не саму вільну енергію, а її зміну ΔF без врахування доданку $\propto T \ln 2$.

Для подальшого аналізу рівняння (2) зручно позбавитися великої кількості констант. Для цього спершу розділимо ліву та праву частину рівняння на енергію $E_0 = Nk_B T_0$ та введемо безрозмірні величини:

$$\Delta f \equiv \frac{\Delta F}{E_0}, \quad \theta \equiv \frac{T}{T_0}, \quad v \equiv \frac{V}{V_0}, \quad p \equiv \frac{P}{Nk_B T_0},$$

$$\kappa \equiv K \cdot Nk_B T_0, \quad h \equiv \frac{H}{(Nk_B T_0 / M_S)} \quad (5)$$

для зміни внутрішньої енергії одиниці об'єму речовини, температури, об'єму, тиску, коефіцієнту стискування та напруженості зовнішнього магнітного поля.

В результаті зміна внутрішньої енергії при впорядкуванні магнітної системи набуває безрозмірного вигляду:

$$\Delta f = -h\sigma - [1 + \beta(v-1)] \frac{\sigma^2}{2} + \frac{1}{2\kappa} (v-1)^2 + p(v-1) + \frac{1}{2} \theta \left(\ln(1-\sigma^2) + \sigma \ln \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right) \quad (6)$$

$$\Delta f = -h\sigma + [\theta - 1 - \beta(v-1)] \frac{\sigma^2}{2} + \frac{1}{2\kappa} (v-1)^2 + p(v-1) + \frac{5}{24} [1 + \beta(v-1)] \sigma^4. \quad (8)$$

Слід відмітити, що початково взятий нами за основу розклад Ландау (3) описував магнітні переходи лише за механізмом фазового переходу 2-го роду [21]. Але у наступному розділі ми доведемо, що навіть такий спрощений підхід з урахуванням обмінних та деформаційних ефектів дозволяє описати фазові переходи першого роду в нанокластерних системах.

3. СТАЦІОНАРНЕ ЗНАЧЕННЯ НАМАГНІЧЕНОСТІ

Для знаходження рівноважних станів системи знайдемо мінімуми вільної енергії за умови відсутності зовнішнього поля ($h = 0$). Для цього необхідно розв'язати систему рівнянь

$$\frac{\partial \Delta f}{\partial v} = 0, \quad \frac{\partial \Delta f}{\partial \sigma} = 0. \quad (9)$$

Розв'язуючи перше рівняння отримуємо відносну зміну об'єму, що характерна для впорядкованого стану

$$(v-1)_{st} = \frac{\beta\kappa}{2} \sigma^2 - \frac{5\beta\kappa}{24} \sigma^4 - \kappa p. \quad (10)$$

У невпорядкованому (парамагнітному) стані відносна зміна об'єму $(v-1)_{c0} = -\kappa p$ задається тиском та коефіцієнтом стискування речовини, а відповідна температура визначається співвідношенням

$$\theta_{c0} = 1 - \beta\kappa p \quad (11)$$

та відповідає температурі переходу тільки за рахунок стискування.

У рівнянні (6) було використано перетворення для зворотних гіперболічних функцій, а саме $\tanh^{-1} \sigma = \frac{1}{2} \ln \frac{1+\sigma}{1-\sigma}$.

Аналогічно розкладу Ландау (3) проведемо розкладання в ряд за степенями параметру порядку (відносної намагніченості) останніх логарифмічних доданків залежності (6), також обмежувачись при цьому доданками четвертої степені.

При дослідженні мікроскопічної моделі [19] було виявлено, що за умови наближення Ландау (4) коефіцієнт при 4-ій степені параметра порядку буде пропорційним критичній температурі T_c . Тому використаємо вказане наближення при перетворенні формули (6), а саме температурний коефіцієнт для доданку $\propto \sigma^4$ замінимо на граничне значення

$$\theta_c \equiv \frac{T_c}{T_0} = 1 + \beta(v-1). \quad (7)$$

В результаті рівняння, що задає зміну густини вільної енергії для магнітних переходів у нанокластерних системах в рамках наближення Ландау набуває кінцевого вигляду:

Підставляючи відносну зміну об'єму (10) до розв'язку другого рівняння (9) отримуємо температурну залежність стаціонарного значення відносної намагніченості (див. рис. 1)

$$\frac{\theta}{\theta_{c0}} = 1 - \frac{5}{6} \sigma^2 + \delta \sigma^2 \left(1 - \frac{15}{12} \sigma^2 \right), \quad (12)$$

де введено позначення $\delta = \beta^2 \kappa / (2\theta_{c0})$.

Як видно з рис. 1 характер фазового переходу визначається параметром δ , що задається коефіцієнтом стискування нанокластерної системи.

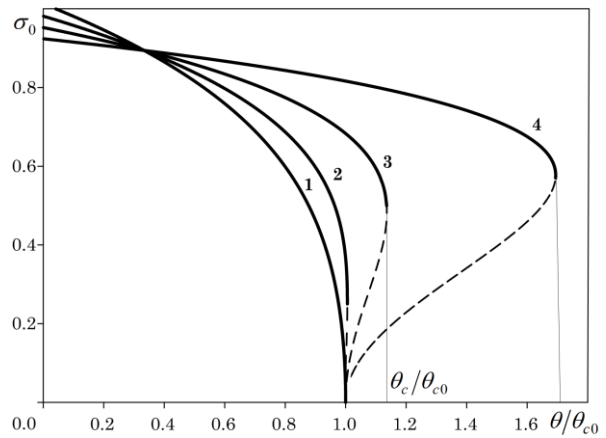


Рис. 1 – Температурна залежність стаціонарного значення відносної намагніченості для різних значень коефіцієнта стискування δ , 1 \rightarrow $\delta = 0.5$, 2 \rightarrow $\delta = 1$, 3 \rightarrow $\delta = 2$, 4 \rightarrow $\delta = 5$

Для значень $\delta > 2/3$ перехід між магнітними станами нанокластерної системи відбувається за механізмом фазового переходу першого роду (криві 2, 3, 4 на рисунку 1). При $0 < \delta \leq 2/3$ – магнітному переходу другого роду.

Залежність критичної температури θ_c від параметра δ задається рівнянням

$$\frac{\theta_c}{\theta_{c0}} = \frac{2}{3} + \frac{\delta}{5} + \frac{5}{36\delta} \quad (13)$$

та зображена на рис. 2.

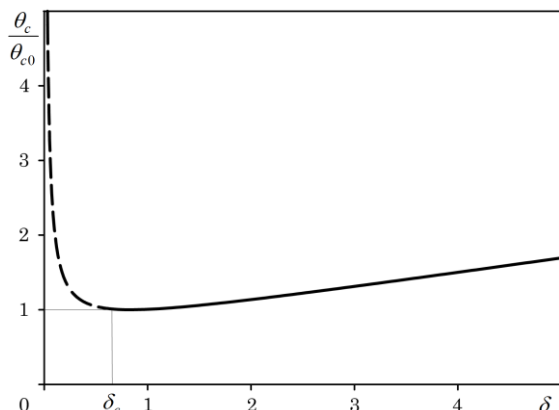


Рис. 2 – Залежність критичної температури θ_c від параметра δ . Суцільна лінія відповідає параметрам, що характеризує перехід першого роду

Таким чином ще одним параметром (окрім температури), що визначає характер магнітного переходу є зовнішній надлишковий тиск. Як видно із рис. 2, критична температура фазового переходу зменшується при збільшенні тиску (зменшенні параметра δ) за рахунок зміни поверхневого натягу.

При цьому зміна тиску на ΔP призводить до зміни температури магнітного переходу на величину

$$\frac{\Delta T_{c0}}{T_0} = -\beta K \Delta P .$$

В результаті фазовий перехід першого роду реалізується для тиску, що перевищує критичне значення

$$P_c = \frac{1}{\beta K} - \frac{3}{4} \beta N k_B T_0. \quad (14)$$

При $P < P_c$ перехід буде реалізовуватися за механізмом другого роду, тобто намагніченість буде змінюватися повільно, як на кривій 1 (рис. 1).

4. ВИСНОВКИ

Надзвичайні властивості нанокластерних систем привертають до себе все більше уваги вчених. Останнім часом значного прогресу в цій області досягнуто за рахунок зростання рівня сучасного експерименту, що дозволяє отримувати окремі наночастинки та вивчати їх властивості.

Магнітні фазові переходи першого роду в деяких наносистемах пов'язані з сильними міжкластерними взаємодіями, що призводять до великих напружень у наносистемах. Ці напруження викликають появу значного тиску. Також в таких системах тиск може виникнути за рахунок спікання нанокластерів, або під дією дефектів.

Окрім цього, обмінна взаємодія між кластерами також може призвести до впорядкування магнітного стану системи за рахунок фазового переходу першого роду.

Нами були враховані усі вказані можливості та представили в молекулярно-польовому наближенні властивості нанокластерної системи, де температура переходу залежить від відносної зміни об'єму кластеру. При цьому механізм переходу між парамагнітним та магнітовпорядкованим станами визначається не тільки температурою, а й тиском. Також в рамках наближення Ландау було доведено, що, навіть, спрощена модель розкладу (четвертої степені) може охарактеризувати перехід за механізмом першого роду при врахуванні деформації решітки та тиску, що задається поверхневим натягом.

Подальший прогрес в області нанотехнологій полягає у синтезі нових наноструктур, створенні та розвитку теоретичних та експериментальних підходів до вивчення механічних, оптичних і магнітних властивостей нанокластерів та наносистем.

ПОДЯКИ

Робота виконана за підтримки державного проекту 0115U000692 «Нерівноважна термодинаміка фрагментації металів і тертя просторово-неоднорідних межових мастил між поверхнями з нанорозмірними нерівностями».

Magnetic First-order Phase Transitions in Nano-cluster Systems within the Framework of Landau Approximation

O.V. Yushchenko, A.Yu. Badalyan

Sumy State University, 2, Rimsky Korsakov Str., 40007 Sumy, Ukraine

The phenomenological model of the first-order phase transition between the paramagnetic and magneto-ordered states of the nanocluster system was presented in the paper. In addition to the main thermodynamic components, intercluster interaction and the effect of external pressure were included into the dependence of the free energy. The temperature dependence of the stationary value of relative magnetization and the critical value of pressure, at which a transition is possible, were found.

Keywords: Magnetization, Free energy, Order parameter Landau approximation.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. И.П. Суздалев, П.И. Суздалев, *Усп. Хим.* **70**, 3 (2001) (I.P. Suzdalev, P.I. Suzdalev, *Usp. Khim.* **70**, 3 (2001)) [In Russian].
2. I. Prigogine, S. Rice, *Evolution of Size Effect in Chemical Dynamics. Part 2* (New York: Wiley: 1988).
3. H. Haberland, *Clusters of Atoms and Molecules* (Berlin: Springer-Verlag: 1994).
4. А.Д. Помагайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд, *Наночастицы металлов в кластерах* (Москва: Химия: 2000) (A.D. Pomagaylo, A.S. Rozenberg, I.Ye. Uflyand, *Nanochastitsy metallor v klasterakh* (Moskva: Khimiya: 2000)) [In Russian].
5. O.V. Yushchenko, A.Yu. Badalyan, *J. Nano-Electron. Phys.* **4** N3, 03009 (2013).
6. О.І. Олемскої, О.В. Ющенко, Т.І. Жиленко, *Металлофіз. і нов. технолог.* **32** No 12, 1555 (2010) (O.I. Olyemskoy, O.V. Yushchenko, T.I. Zhylenko, *Metallofiz. i nov. tekhnoloh.* **32** No 12, 1555 (2010)) [In Ukrainian].
7. O.V. Yushchenko, T.I. Zhylenko, *Condens. Matter Phys.* **16** No 1, 13605 (2013).
8. C. Echevarria-Bonet, D.P. Rojas, J.I. Espeso, J. Rodríguez Fernández, L. Rodríguez Fernández, P. Gorria, J.A. Blanco, M.L. Fdez-Gubieda, E. Bauer, G. André, L. Fernández Barquín, *Phys. Rev. B* **87**, 180407 (2013).
9. D.W. Rench, P. Schiffer, N. Samarth, *Phys. Rev. B* **84**, 094434 (2011).
10. L.H. Schwartz, *Application of Mossbauer Spectroscopy of Atoms and Molecules* (New York: Academic Press: 1976).
11. J. Lin, E. Cates, P.A. Bianconi, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 4738 (1997).
12. K. Uchino, E. Sadanaga, T. Hirose, *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 1555 (1989).
13. S. Chettopadhyay, P. Ayyub, V.R. Palkar, M. Multani, *Phys. Rev. B* **52**, 13177 (1995).
14. C.T. Wolowiec, Y. Fang, C.A. McElroy, J.R. Jeffries, R.L. Stillwell, E. Svanidze, J.M. Santiago, E. Morosan, S.T. Weir, Y.K. Vohra, M.B. Maple, *Phys. Rev. B* **95**, 214403 (2017).
15. F. Hellman, *Rev. Mod. Phys.* **89**, 025006 (2017).
16. И.П. Суздалев, Ю.В. Максимов, В.Н. Буравцев, В.К. Имшенник, А.Г. Казакевич, С.В. Новичихин, *Коллоид. журн.* **32**, 257 (2000) (I.P. Suzdalev, Yu.V. Maksimov, V.N. Buravtsev, V.K. Imshennik, A.G. Kazakevich, S.V. Novichikhin, *Koloid. zhurn.* **32**, 257 (2000)) [In Russian].
17. И.П. Суздалев, В.Н. Буравцев, Ю.В. Максимов, В.К. Имшенник, В.В. Матвеев, С.В. Новичихин, *Хим. физ.* **19**, 105 (2000) (I.P. Suzdalev, V.N. Buravtsev, Yu.V. Maksimov, V.K. Imshennik, V.V. Matveyev, S.V. Novichikhin, *Khim. fiz.* **19**, 105 (2000)) [In Russian].
18. C.V. Bean, D.S. Rodbell, *Phys. Rev.* **126**, 104 (1962).
19. O.V. Yushchenko, A.Yu. Badalyan, *Ukr. J. Phys.* **58** No 5, 497 (2013).
20. S.H. Bell, H.P. Meir, D.P.E. Dicson, J.P. Gibson, G.A. Sharp, T.V. Peters, *Biochem. Biophys. Acta* **787**, 227 (1984).
21. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Статистическая физика. Часть 1* (Москва: Физматлит: 2002) (L.D. Landau, Ye.M. Lifshits, *Statisticheskaya fizika. Chast' 1* (Moskva: Fizmatlit: 2002)).