Зависимость магнитных состояний гетерофазных суперпарамагнитных частиц от механических напряжений

Афремов Л.Л., Ильюшин И.Г., Иванова Е.Б.

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток

Сформулирована система уравнений, позволяющая построить распределение магнитных моментов ансамбля суперпарамагнитных двухфазных частиц по каждому из определенных выше четырех состояний. Полученные соотношения могут быть использованы для анализа влияния механических напряжений на магнитные состояния системы суперпарамагнитных двухфазных частиц.

Гетерофазность магнитных материалов может быть обусловлена различными факторами. Так, титаномагнетиты, являющиеся основными носителями магнитных свойств природных материалов, могут подвергаться процессам распада [1] или окисления [2, 3]. Примером многофазных искусственных магнитных материалов могут служить системы наночастиц, используемые в устройствах магнитной памяти. Носителями магнитных свойств элементов магнитной памяти могут быть подверженные поверхностному окислению частицы железа [4, 5] или покрытые другими материалами магнитные наночастицы, например, частицы $\gamma - Fe_2O_3$ покрытые кобальтом [6 – 7]. К многофазным можно также отнести особым образом полученные аморфные магнетики. Процесс образования фаз в таких магнетиках связан с переходом аморфного материала из метастабильного в равновесное состояние (см., например, [9]). Здесь особый интерес представляют нанокристаллические сплавы, в магнитной матрице которых распределены зерна другого ферромагнетика.

Достаточно подробное теоретическое исследование магнитных состояний и процессов намагничивания системы гетерофазных частиц представлено в работах [9 – 12]. Отметим, что в работе [12] нами проведено расширения модели [10, 11] на многоосные двухфазные частицы размер которых превосходит размер суперпарамагнитного перехода и исследовано влияние механических напряжений на магнитные состояния таких частиц. В данной статье предлагается метод позволяющий оценить влияние механических напряжений на степень метастабильности магнитных состояний гетерофазных суперпарамагнитных наночастиц.

<u>Описание модели</u> Воспользуемся моделью двухфазной наночастицы (см. Рис. 1) подробно описанной в работе [12] исключив положение об ограничении объема частицы снизу объемом суперпарамагнитного перехода. В отличие от плоскопараллельной модели [10, 11] в данной работе нами используется более правдоподобная модель «включения» представленная на Рис. 1.



Рис. 1. Иллюстрация модели двухфазных наночастиц.

Согласно работе [12] в пренебрежении тепловыми флуктуациями в отсутствие внешнего магнитного поля двухфазная частица может находиться в одном из четырех состояний:

• в первом «($\uparrow\uparrow$)-состоянии» магнитные моменты обеих фаз параллельны и направлены вдоль оси Oz;

• во втором «(↑↓)-состоянии» фазы намагничены антипараллельно, а магнитный момент первой фазы направлен по оси *Oz*;

• *третье* «(↓↓)-состояние» отличается от первого антипараллельной относительно оси *Oz* ориентацией намагниченностей фаз;

• *в четвертом* «(↓↑)-состоянии» магнитный момент второй фазы направлен вдоль, а первый – против оси *Oz*.

Если пренебречь тепловыми флуктуациями нельзя, то магнитные моменты фаз могут переходить из одного состояния в другое. При этом вероятность перехода в единицу времени определяется высотой потенциального барьера $E_{ik} = E_{ik max} - E_{i min}$ перехода из *i*-го состояния в *k*-е: $W_{ik} = f_0 \exp(-E_{ik} / k_B T)$, где $f_0 \sim 10^8 \div 10^{10} c^{-1}$ – характерная частота «попыток» преодоления барьера, k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, $E_{ik max}$ – максимальное значение энергии, разделяющей *i*-е и *k*е состояния, $E_{i min}$ – энергия равновесного *i*-го состояния.

Подробный расчет потенциальных барьеров представлен в Приложении В работы [10]. Высота потенциального барьера E_{ik} определяется критическим полем перехода из -го состояния в k-е $H_c^{(i\to k)}$, которое можно определить из условия минимума плотности полной энергии двухфазной наночастицы. Эта энергия складывается из плотности энергии кристаллографической анизотропии кристалла кубической симметрии E_A , плотности энергии магнитостатических напряжений E_{σ} , плотности энергии межфазного обменного взаимодействия E_{ex} и плотности энергии магнитного момента зерна во внешнем магнитном

поле *E_H*. Как было показано в работе [12] плотность полной энергии двухфазной наночастицы равна:

$$E = E_A + E_\sigma + E_m + E_{ex} + E_H = = \left\{ -\frac{(I_s^{(1)})^2}{4} K^{(1)} \cos 2\vartheta^{(1)} - \frac{(I_s^{(2)})^2}{4} K^{(2)} \cos 2\vartheta^{(2)} + I_s^{(1)} I_s^{(2)} \left[-\mathcal{U}_1 \sin \vartheta^{(1)} \sin \vartheta^{(2)} + \mathcal{U}_2 \cos \vartheta^{(1)} \cos \vartheta^{(2)} \right] - H \left[I_s^{(1)} (1 - \varepsilon) \cos \vartheta^{(1)} + I_s^{(2)} \varepsilon \cos \vartheta^{(2)} \right] \right\} V,$$
(1)

В соотношении (1) $K^{(1)} = (1 - \varepsilon) \left(k_A^{(1)} + k_{\sigma}^{(1)} \right) + (1 - 2\varepsilon) k_N^{(1)} + \varepsilon k_N^{(2)},$ $K^{(2)} = \varepsilon \left(k_A^{(2)} + k_{\sigma}^{(2)} + k_N^{(2)} \right), \qquad \mathcal{U}_1 = \varepsilon \left(\frac{\left(k_N^{(1)} - k_N^{(2)} \right)}{3} + \frac{2sA_{in}}{\nu \delta I_s^{(1)} I_s^{(2)}} \right), \qquad \mathcal{U}_2 = \varepsilon \left(\frac{k_A^{(2)} + k_{\sigma}^{(2)}}{3} + \frac{2sA_{in}}{\nu \delta I_s^{(1)} I_s^{(2)}} \right),$

 $\varepsilon \left(\frac{2(k_N^{(1)}-k_N^{(2)})}{3} - \frac{2SA_{in}}{v \,\delta \, I_s^{(1)} \, I_s^{(2)}}\right)$, величина ε – относительный объем второй фазы, $k_{A1}^{(1,2)}$ и $k_{A2}^{(1,2)}$ – безразмерные константы кристаллографической анизотропии первого или второго порядка 1-й либо 2-й фазы соответственно, $k_{\sigma}^{(1,2)} = \Lambda^{(1,2)}\sigma$, $\Lambda^{(1,2)} = 3\lambda_{100}^{(1,2)} / (I_s^{(1,2)})^2$ при $k_{A1}^{(1,2)} > 0$ и $\Lambda^{(1,2)} = 3\lambda_{111}^{(1,2)} / (I_s^{(1,2)})^2$ при $k_{A1}^{(1,2)} > 0$ и $\Lambda^{(1,2)} = 3\lambda_{111}^{(1,2)} / (I_s^{(1,2)})^2$ при $k_{A1}^{(1,2)} < 0$, $\lambda_{100}^{(1,2)}$ и $\lambda_{111}^{(1,2)}$ – константы магнитострикции фаз, константа анизотропии формы $k_N = 2\pi (1 - 3N_z)$ выражается через размагничивающий коэффициент вдоль длинной оси N_z , зависящий только от вытянутости эллипсоида q: $N_z = [qln(q + \sqrt{q^2 - 1}) - \sqrt{q^2 - 1}]/(q^2 - 1)^{3/2}$, A_{in} – константа межфазного обменного взаимодействия, δ – ширина переходной области, имеющая порядок постоянной решетки, s и v площадь поверхности и объем

второй фазы соответственно.

Минимизация плотности полной энергии $E = E_A + E_\sigma + E_m + E_{ex} + E_H$ наночастицы приводит выражениям критических полей, которые несколько отличаются от полученных в работе [11]. Так критическое поле перехода из первого состояния в четвертое (из четвертого в первое) и симметричного относительно направления магнитного поля H из третьего во второе (из второго в третье) равны:

$$H_{c}^{(\frac{1-4}{4})} = H_{c}^{(\frac{3-2}{2-3})} = \frac{|\kappa^{(1)}| \, I_{s}^{(1)} \mp \, u_{2} I_{s}^{(2)}}{1-\varepsilon}.$$
(2)

Аналогичным образом можно определить критические поля перехода из первого во второе (из второго в первое) из третьего в четвертое (четвертого в третье) состояние:

$$H_{c}^{(\frac{1-2}{2\to1})} = H_{c}^{(\frac{3-4}{4\to3})} = \frac{|K^{(2)}| I_{s}^{(2)} \mp \mathcal{U}_{2} I_{s}^{(1)}}{\varepsilon},$$
(3)

из третьего состояния в первое (из второго в четвертое) и обратно:

$$H_{c}^{(\frac{3\rightarrow1}{2\rightarrow4})} = H_{c}^{(\frac{1-3}{4\rightarrow2})} = \frac{|K^{(1)}| (I_{s}^{(1)})^{2} + |K^{(2)}| (I_{s}^{(2)})^{2} \pm 2(k_{N}^{(2)} - k_{N}^{(1)}) I_{s}^{(1)} I_{s}^{(2)}}{(1-\varepsilon) I_{s}^{(1)} + \varepsilon I_{s}^{(2)}}.$$
(4)

Знание спектра критических поле, позволяет рассчитать вероятности перехода из одного состояния в другое, а, следовательно, и вектор заселенности состояний двухфазной частицы $\boldsymbol{n}(t) = \{N_1(t), N_2(t), N_3(t), N_4(t)\} = \{N(t), N_4(t)\}$. Как было показано в работах [10, 11]

$$\boldsymbol{N}(t) = \boldsymbol{N}_0 exp(\widetilde{\boldsymbol{W}}t) + \boldsymbol{V} \int_0^t exp\{\widetilde{\boldsymbol{W}}(t-\tau)\}d\tau,$$
(5)

где
$$N_4 = 1 - N_1(t) - N_2(t) - N_3(t),$$

 $\mathbf{N} = \begin{pmatrix} N_1(t) \\ N_2(t) \\ N_3(t) \end{pmatrix}, \mathbf{V} = \begin{pmatrix} W_{41} \\ W_{24} \\ W_{43} \end{pmatrix}, \mathbf{N}_0 = \begin{pmatrix} N_1(0) \\ N_2(0) \\ N_3(0) \end{pmatrix}, \widetilde{\mathbf{W}} = \begin{cases} -\sum_{j \neq i}^4 W_{ij} - W_{4i}, i = k \\ W_{ki} - W_{4i}, i \neq r \end{cases}.$ (6)

Соотношения (2) – (6) полностью определяют заселенность магнитных состояний суперпарамагнитных двухфазных частиц. Они позволяют исследовать зависимость от механических напряжений метастабильность магнитных состояний таких частиц.



Рассмотрим систему одинаковых двухфазных наночастиц различающихся объемом єV и вытянутостью q внедрения. На диаграмме {є,q} каждой такой частице можно сопоставить точку. Тогда линии п(є,q)=0 определят области диаграммы, в которых реализуется то или иное магнитное состояние. В таблице представлены диаграммы основных и метастабильных состояний двухфазных частиц (Fe₃O₄ – Fe_{2,44}Ti_{0.56}O₄), различающихся величиной межфазного обменного взаимодействия A_{in} , и подверженных сжимающим ($k_{\sigma} < 0$) или растягивающим ($k_{\sigma} > 0$) напряжениям ($k_{\sigma} = 3\lambda_{100}^{(1)}\sigma/k_{A1}^{(1)}(I_s^{(1)})^2$, $k_{A1}^{(1)} < 0$). Частицы, изображающие точки которых попали на фазовой диаграмме { ε, q } в область, выделенную темным цветом, могут находиться в основном или метастабильном состояниях, попавшие в светлую закрашенную область – находятся в основном состоянии.

Степень метастабильности системы наночастиц α_m определим как отношение площадей: темной части диаграммы к общей – темной и светлой. Очевидно, что наночастицы могут находиться в метастабильном состоянии лишь в ограниченном диапазоне значений константы межфазного обменного взаимодействия (см. Рис. 2).



Рис. 2. Зависимость степени метастабильности α_m систем наночастиц (Fe₃O₄ – Fe_{2,44} Ti_{0.56} O₄) от величины межфазного обменного взаимодействия A_{in} , относительных механических напряжений k_{σ} и размеров наночастиц b (слева – b = 15 nm, справа – b = 30 nm). Кривые 1, 2 и 3 рассчитаны при $k_{\sigma} = 0.8$, $k_{\sigma} = 0$ и $k_{\sigma} = -0.8$ соответственно.

Из таблицы и Рис. 2 следует, что растяжение увеличивает как степень метастабильности, сжатие приводит к обратному эффекту. Описанная зависимость метастабильности от механических напряжений вполне ожидаема. Так как рост растягивающих напряжений приводит к увеличению магнитной анизотропии и, следовательно, к расширению области метастабильных состояний, в то время как сжимающие напряжения – уменьшают анизотропию.

- 1. Гапеев А.К., Цельмович В.А. Состав гетерофазноокисленных природных и синтетических титаномагнетитов // Физика Земли. 1988. № 10. С. 42–48.
- 2. Гапеев А.К., Цельмович В.А. Микроструктура природных гетерофазноокисленных титаномагнетитов // Изв. АН СССР. Физика Земли. 1986. № 4. С. 100–101.
- 3. Артемова Т.Г., Гапеев А.К. О распаде твёрдых растворов в системе магнетитульвошпинель // Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли. 1988. № 12. С. 82–87.
- 4. *Haneda K., Morrish A.H.* Mössbauer study of Fe-oxide surface layers formed on small Fe particles //Surface Science. _1978. Vol. 77, no. 3. Pp. 584–590.
- 5. Papaefthymiou V., Kostikas A., Simopoulos A., Niarchos D., Gangopadyay S., Hanjipanayis G., Sorensen C.M., Klabunde K.J. //J. Appl. Phys., 1990, **67** (9), p. 4487.
- Yang J.- S., Chang C.- R. Magnetization curling in elongated heterostructure particles // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 49, no. 17. Pp. 11877–11885.
- GrigorovaM., Bluthe H.J., Blaskov V., Rusanov V., Petkov V., Masheva V., Nihtianova D., MarinezL.M., Munoz J.S., Mirhov M. Magnetic properties and Mössbauer spectra of nanosized CoFe₂O₄ powders. // Journal of magnetism and magnetic materials. _1998. Vol. 183, no. 1-2. Pp. 163–172.
- Хандрих К., Кобе С. Аморфные ферро и ферримагнетики: Пер. с нем. М.: Мир, 1982, 296 с.