

# Магнитные свойства нанодисперсных магнетиков

Монография

Владивосток

Издательство Дальневосточного федерального  
университета

2010

УДК 537.6

ББК 22.334

M12

**Магнитные свойства нанодисперсных магнетиков :**  
М 12 монография / Л. Л. Афремов, В. И. Белоконь, Ю. В. Кириенко, К. В. Нефедев. — Владивосток : Изд-во Дальневост. федер. ун-та, 2010. — 120 с.  
ISBN 978-5-7444-2487-9

В монографии представлены результаты исследований магнитного упорядочения, магнитных и концентрационных фазовых переходов, как в «массивных», так и представленных конечным числом атомов наночастицах. Метод случайного поля взаимодействия (прямого и РККИ), используемый при изучении магнитных состояний отдельных наночастиц, перенесен на систему магнито-статически взаимодействующих частиц. Особое внимание уделено влиянию межчастичного магнитостатического взаимодействия на различные виды остаточной намагниченности системы наночастиц.

Издание представляет интерес для специалистов в области физики магнитных явлений, аспирантов и студентов.

УДК 537.6

ББК 22.334

ISBN 978-5-7444-2487-9

- © Афремов Л. Л., Белоконь В. И.,  
Кириенко Ю. В., Нефедев К. В., 2010
- © Оформление. Издательство  
Дальневосточного федерального  
университета, 2010

# Оглавление

<b>Введение</b>	<b>6</b>
<b>1 Магнитное упорядочение в наночастицах</b>	<b>9</b>
1.1 Прямое обменное взаимодействие в решёточных одномерных системах в модели Изинга . . . . .	9
1.2 Магнитное упорядочение в 2D-модели системы конечного числа спинов Изинга . . . . .	14
1.3 Метод случайного поля. Кристаллический и аморфный магнетики . . . . .	19
1.3.1 Приближение «нормального распределения» .	20
1.3.2 Параметры порядка и магнитные состояния .	21
1.3.3 Спиновое стекло с конечным радиусом взаимодействия в модели Изинга . . . . .	22
1.3.4 Ферромагнетик вблизи точки Кюри . . . . .	25
1.3.5 Макроспиновое стекло и температура блокирования . . . . .	26
1.4 Упорядочение при РККИ-взаимодействии . . . . .	29
1.4.1 Параметры функции распределения . . . . .	29
1.4.2 РККИ-взаимодействие и концентрационные переходы . . . . .	30
1.5 Монте-Карло-моделирование разбавленных кристаллических магнетиков . . . . .	32
1.6 Влияние конечности размеров наночастицы на магнитные и концентрационные фазовые переходы .	40
1.6.1 Модель . . . . .	41
1.6.2 Ультратонкие плёнки . . . . .	43
1.6.3 Наночастицы конечных размеров . . . . .	43

<b>2 Магнитостатическое взаимодействие в системе наночастиц</b>	<b>48</b>
2.1 Магнитостатическое взаимодействие в одномерной, двумерной и трёхмерной системах наночастиц . . . . .	48
2.1.1 Малые концентрации . . . . .	49
2.1.2 Большие концентрации . . . . .	52
2.2 Магнитостатическое взаимодействие в системе двухфазных частиц . . . . .	54
2.3 Особенности магнитостатического взаимодействия в ансамбле растущих наночастиц . . . . .	59
2.4 Представление полей взаимодействия системы магнитных зёрен диаграммами Прейзаха – Нееля . .	65
<b>3 Магнитные свойства системы взаимодействующих наночастиц</b>	<b>68</b>
3.1 Нормальная остаточная намагниченность в системе взаимодействующих наночастиц . . . . .	68
3.2.1 Магнитный порядок в бинарном сплаве . . . . .	73
3.2.2 Вязкая намагниченность в системе взаимодействующих наночастиц . . . . .	75
3.2.3 Диффузия и магнитное последействие . . . . .	77
3.2.4 Макроспиновое стекло, суперпарамагнетизм и магнитная вязкость горных пород . . . . .	79
3.2.5 Долговременная релаксация и необратимость .	80
3.3 Особенности процесса намагничивания в ансамблях разной конфигурации . . . . .	85
3.3.1 Остаточная намагниченность «цепочки» наночастиц . . . . .	85
3.3.2 Намагниченность системы наночастиц, распределённых в монослое . . . . .	86
3.4 Анизотропия остаточной намагниченности как результат магнитостатического взаимодействия частиц	88
3.5 Влияние магнитостатического взаимодействия на осадочную намагниченность . . . . .	91
3.6 Химическая (кристаллизационная) намагниченность	96
3.7 Некоторые диагностические признаки химической и термоостаточной намагниченности . . . . .	102
3.7.1 Термоостаточная намагниченность . . . . .	104
3.7.2 Химическая остаточная намагниченность . . .	106

3.7.3	Идеальная намагниченность . . . . .	106
3.7.4	Сравнение отношений $R_t$ и $R_c$ . . . . .	107

# Введение

Научный, промышленный и коммерческий интерес к магнитным нанодисперсным материалам вызван их широким использованием в различных технических устройствах, и особенно в устройствах вычислительной техники. К ультрадисперсным материалам (УДМ), ультрадисперсным системам (УДС), или, как их называют за рубежом, нанокристаллическим иnanoструктурным (НСМ) материалам относят материалы с размером морфологических элементов не более 100 нм. Структурными элементами нанодисперсных магнетиков могут быть атомарные кластеры и наночастицы, одно- и двухмерные (кластерные) мультислои, покрытия, трехмерные объемные нанокристаллические и нанофазные (нанокластерные) материалы. К НСМ относятся как искусственно сконструированные, так и природные материалы, в которых один или более размеров структурных элементов лежат в диапазоне нанометров.

Необходимость создания новых магнитных наноматериалов для сверхплотной записи и хранения информации является серьезным стимулом для интенсивных экспериментальных и теоретических исследований нанодисперсных систем. Принципиальными ограничениями плотности записи являются магнитостатическое взаимодействие частиц и значительные термические флуктуации. Последние имеют существенную специфику для малых ферромагнитных частиц, которая проявляется в экспоненциальном росте вероятности распада намагниченного состояния с уменьшением размера частицы (суперпарамагнетизм). Это так называемая проблема «суперпарамагнитного предела», существование которого ограничивает размеры наночастиц. В магнитных массивах однодоменных ферромагнитных наночастиц может наблюдаться переход в суперпарамагнитное состояние, когда термодинамические флуктуации превышают порог перемагничивания, задаваемый магнитной анизотропией. Таким образом, выше определенной температуры блоки-

рования ансамбль однодоменных частиц ведет себя подобно газу парамагнитных молекул с большим магнитным моментом. Размещение их в массивах за счет магнитостатического взаимодействия может как повышать температуру блокирования, так и понижать ее. Для наночастицы энергия обменного взаимодействия играет существенную роль в общей энергии системы, и, соответственно, состояние такой частицы является близким к «однодоменному». Влияние магнитостатического взаимодействия может быть существенным для того, чтобы произвести хаотизацию направлений магнитных моментов наночастицы, но еще не достаточным для генерации доменной стенки. Поэтому понятие «однодоменной частицы» является весьма условным, и в настоящее время большинство исследователей под такой частицей понимают частицу, в которой отсутствуют доменные стенки.

Особенность внутреннего устройства и существенное влияние границ определяет уникальные свойства наночастиц. Так, намагниченность в расчете на один атом и магнитная анизотропия наночастицы могут быть заметно больше, чем у массивного кристаллического образца, а отличия в температурах Кюри ( $T_c$ ) или Нееля ( $T_N$ ), т.е. температурах перехода к ферромагнетизму и антиферромагнетизму наночастиц и соответствующих макроскопических фаз достигают сотен градусов. Уменьшение размера структурных элементов НСМ приводит к увеличению соотношения между поверхностью и объемом, а также к увеличению вклада поверхности в магнитную анизотропию зерна. Кроме того, в случае близкорасположенных элементов влияние полей рассеяния, которые являются причиной магнитных поверхностных зарядов, становится существенным. С уменьшением расстояния между соседними элементами магнитостатическое взаимодействие становится все более и более важным. В этом случае нужно вести речь о переходе от индивидуального поведения элементов к коллективному поведению всего ансамбля. Наносистема сильно взаимодействующих магнитных диполей может претерпевать спинстеклообразный переход в случае если энергия термодинамических флуктуаций ниже энергии дипольного взаимодействия, и случайные поля взаимодействия между макроскопическими магнитными моментами приводят к так называемому «замороженному беспорядку». Для таких кластерных спиновых стекол характерен заметный температурный и магнитный гистерезис, большая остаточная намагниченность, другие эффекты необратимости магнитных свойств. В случае нерегулярного расположения частиц в пространстве взаимодействия при некоторо-

рой температуре  $T_g$  должны перевести систему в состояние «спинового стекла». Причем соотношение между температурой перехода в спинстекольное состояние  $T_g$  и средней температурой блокирования  $\langle T_b \rangle$  зависит от расстояний между наночастицами, локальной анизотропии и от дисперсии размеров. Определение природы перехода в спинстекольное состояние представляет собой нетривиальную задачу, поскольку кривые температурных зависимостей магнитного момента (ZFC-FC) для системы невзаимодействующих частиц и спиновых стекол похожи.

В данной монографии мы пытаемся с единых позиций, используя функцию распределения случайных полей взаимодействия, исследовать как магнитное состояние отдельных наночастиц, так и магнитные состояния системы частиц в целом, включая и состояние спинового стекла.

# Глава 1

## Магнитное упорядочение в наночастицах

### 1.1 Прямое обменное взаимодействие в решёточных одномерных системах в модели Изинга

Одномерная ( $1D$ ) модель, предложенная Изингом в 1925 году, одна из немногих моделей, допускающих точное решение, является простейшей моделью магнитной системы.  $1D$  модель Изинга остаётся привлекательной и сегодня, поскольку существует большое число различных прикладных областей, где она может оказаться полезной. В частности она может быть использована для исследования свойств мономерных магнитных наноструктур [1, 2]. Очевидно, что использование моноатомной цепочки как элемента памяти за счёт уменьшения размера и за счёт усечения размерности может кардинально повлиять на увеличение максимально возможного объёма хранимой информации. Экспериментально было показано, что по сравнению с трёхмерным кристаллом и двухмерной плёнкой, одномерная цепочка атомов «обладает очень большим орбитальным магнитным моментом и гигантской энергией магнитной анизотропии» [2]. Это определяет заманчивые перспективы использования таких моноатомных структур для хранения данных.

Точное аналитическое решение для бесконечного количества спинов ( $N \rightarrow \infty$ ) было получено достаточно давно и показано, что магнитное упорядочение в такой системе отсутствует [3–5]. Однако,

в случае конечных размеров, такая система при наличии сильной магнитной анизотропии действительно может находиться в упорядоченном состоянии. Очевидно, что в силу симметрии гамильтониана Изинга для любого конечного числа спинов средний по времени (при  $t \rightarrow \infty$ ) магнитный момент системы равен нулю. Тем не менее, фазовые переходы парамагнетик-ферромагнетик в системах хотя и большого, но конечного числа частиц экспериментально наблюдаются повсеместно, поскольку в реальных системах число частиц конечно. В отличие от модели Гейзенберга [6], в модели Изинга энергию анизотропии нельзя непосредственно включить в гамильтониан, поскольку в ней направления спинов ориентируются вдоль лёгкой оси. Однако, для исследования процесса перехода системы в состояние равновесия, можно «включить» в рассмотрение отличную от нуля работу по перевороту магнитного момента. (По существу, поворот магнитного момента однодоменной частицы означает синхронный поворот магнитных моментов «ферромагнитных» атомов, и работа  $A$ , необходимая для такого поворота, пропорциональна их числу.) Для такой частицы работа  $A \cong I_s V H_c / 2$ , где  $I_s$  — спонтанная намагниченность,  $V$  — объём частицы,  $H_c = K I_s$ ,  $K$  — безразмерная константа магнитной анизотропии,  $I_s V = N |\bar{M}|$ ,  $N$  — число спинов,  $|\bar{M}|$  — модуль среднего значения магнитного момента атома. Понятно, что для большого количества частиц  $N$  вероятность  $P$  смены знака магнитного момента  $N |\bar{M}|$  в единицу времени будет определяться высотой барьера, и при большом значении  $N |\bar{M}|$  может иметь очень маленькое значение,

$$P = f_0 e^{-\frac{A}{kT}} = f_0 \exp \left\{ -\frac{K N^2 |\bar{M}|^2}{2V kT} \right\}, \quad (1.1)$$

где  $f_0$  — частотный фактор. В этом случае длительное время  $\tau \sim 1/P$  система спинов с точки зрения наблюдателя будет выглядеть ферромагнитно упорядоченной. Уменьшение числа атомов или увеличение температуры переводит частицу в разряд суперпарамагнитных.

Ниже будет показано, что в системе конечным числом частиц отсутствует фазовый переход второго рода в точном смысле этого слова, однако переход в состояние, где магнитный момент системы изменяется синхронно, может иметь место.

Для одномерной модели Изинга с гамильтонианом

$$\hat{H} = - \sum_i^N J \sigma_i \sigma_{i+1} - H \sum_i^N \sigma_i, \quad (1.2)$$

где  $\sigma_i$  — оператор спина,  $H$  — внешнее поле,  $J$  — обменный интеграл, статистическая сумма  $N$  спинов есть

$$Z_N(B, T) = \sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} \cdots \sum_{\sigma_N} \exp \left[ \sum_i (K \sigma_i \sigma_{i+1} + B \sigma_i) \right], \quad (1.3)$$

$$Z_N = \text{Trace} \left[ \begin{pmatrix} \lambda_+ & 0 \\ 0 & \lambda_- \end{pmatrix}^N \right] = \lambda_+^N + \lambda_-^N, \quad (1.4)$$

где

$$\lambda_{\pm} = e^K \cosh B \left( e^{2K} \sinh^2 B \pm e^{-2K} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (1.5)$$

$\sigma_1, \dots, \sigma_N$  принимают значения  $\pm 1$ ,  $K = \beta J$ ,  $B = \beta H$  и  $\beta = 1/kT$ . Средняя намагниченность на один спин при  $B = 0$

$$\overline{M}(T) = \frac{1}{N} \frac{kT}{Z_N} \left( \frac{\partial Z_N}{\partial B} \right)_{B \rightarrow 0} = \frac{1}{\lambda_+^N + \lambda_-^N} \left( \lambda_+^{N-1} \frac{\partial \lambda_+}{\partial B} + \lambda_-^{N-1} \frac{\partial \lambda_-}{\partial B} \right) = 0, \quad (1.6)$$

что находится в согласии с симметричной структурой статистической суммы, где каждая энергия дважды вырождена по спиновому избытку. В то же время в отсутствие внешнего поля для любого конечного числа частиц отлично от нуля значение среднеквадратичной намагниченности

$$\overline{M^2}(T) = \frac{1}{N^2} \frac{(kT)^2}{Z_N} \left( \frac{\partial^2 Z_N}{\partial B^2} \right)_{B \rightarrow 0} = \frac{1}{N} \frac{1 - \text{th}^N K}{1 + \text{th}^N K} e^{2K}. \quad (1.7)$$

Причем  $\overline{M^2}(T) \rightarrow 1$  при конечных  $T$  для любого  $N$ . Окончательное упорядочение наступает при температуре  $T_s$ , для которой приращение свободной энергии при разупорядочении становится положительным  $\Delta F = 2J - kT \ln N > 0$ , при этом переход от  $\overline{M^2} \approx 0$  к  $\overline{M^2} \approx 1$  осуществляется на очень узком интервале температур, рис. 1.1.

Температура  $T_s(N)$ , приведённая на рис. 1.2, определялась как температура, при которой  $\overline{M^2}(T) = 0.99$ , т.е. температура, при которой 99% процентов магнитных моментов в узлах цепочки упорядочены. Эту зависимость можно представить как  $T_s^{-1}(N) \sim [0.87 + 1.15 \ln N] k/J$ . В свою очередь, вся система спинов как целое может изменить направление магнитного момента приводит к возникновению барьера между энергетическими минимумами, которые соответствуют противоположным ориентациям магнитного момента.

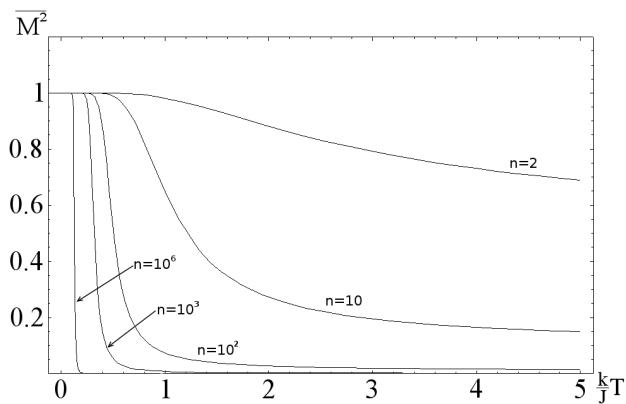


Рис. 1.1.  $\overline{M^2}(T)$  для конечного  $N$  в отсутствие внешнего магнитного поля

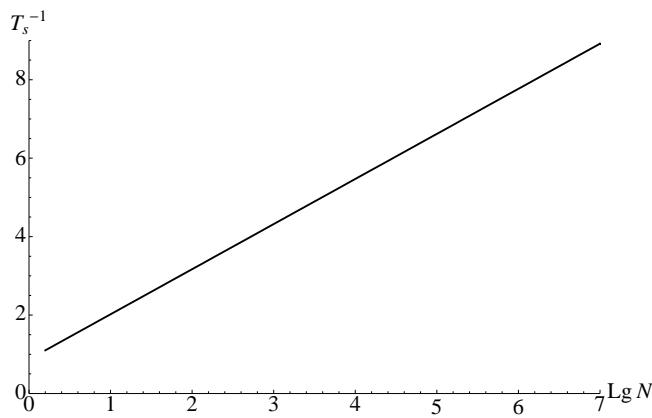


Рис. 1.2. Критические температуры для заданного числа частиц

В качестве иллюстрации рассмотрим модель суперпарамагнитной пары спинов Изинга, взаимодействующих посредством прямого обмена. Возможны четыре конфигурации, каждая из которых характеризуется определённой энергией и определённой работой, необходимой для смены магнитного состояния. Соответствующие конфигурации обозначим цифрами  $(\uparrow\downarrow)-1$ ,  $(\uparrow\uparrow)-2$ ,  $(\downarrow\downarrow)-3$ ,  $(\downarrow\uparrow)-4$ . Вероятность переходов  $\lambda_{ik}$  определяется работой  $R_{ik}$  по перевороту спина

$$\lambda_{ik} = f_0 e^{-\frac{R_{ik}}{kT}}. \quad (1.8)$$

Легко увидеть, что для соответствующих переходов имеют место равенства

$$\begin{aligned} R_{14} &= R_{23} = R_{32} = R_{41} = 2A, \\ R_{12} &= R_{13} = R_{42} = R_{43} = A - JM^2, \\ R_{21} &= R_{31} = R_{34} = R_{24} = A + JM^2. \end{aligned}$$

Соответственно,  $\lambda_{14} = \lambda_{23} = \lambda_{32} = \lambda_{41} = \lambda_1$

$$\lambda_1 = f_0 e^{-\frac{2A}{kT}}, \quad \lambda_2 = f_0 e^{\frac{-A+JM^2}{kT}}, \quad \lambda_3 = f_0 e^{\frac{-A-JM^2}{kT}}$$

Если  $n_k$  есть вероятность частицы оказаться в состоянии  $k$ , то, с учётом  $\sum_{k=1}^4 n_k = 1$  легко получить условия

$$\begin{cases} \frac{dn_1}{dt} = -2(\lambda_2 + \lambda_1)n_1 + (\lambda_3 - \lambda_1)(n_2 + n_3) + \lambda_1, \\ \frac{d(n_2 + n_3)}{dt} = -2(\lambda_3 + \lambda_2)(n_2 + n_3) + 2\lambda_2, \\ \frac{d(n_2 - n_3)}{dt} = -2(\lambda_3 + \lambda_1)(n_2 - n_3), \end{cases} \quad (1.9)$$

и очевидны три времени релаксации, из которых максимальным является время установления равновесия между состояниями 2 и 3, причём  $n_2 = n_3 \approx 1/2$ :

$$\tau = \frac{1}{2(\lambda_3 + \lambda_1)} \approx f_0^{-1} \exp\left(\frac{2A}{kT}\right), \quad (1.10)$$

$(\lambda_1 \gg \lambda_3)$ , поскольку обменная энергия при  $\overline{M^2} \approx 1$  существенно больше энергии анизотропии. Из (1.10) следует, что  $\tau$  экспоненциально растет с увеличением  $A$ . Время релаксации системы с большим числом частиц при наличии анизотропии может быть очень большим, намного больше, чем время эксперимента, поэтому система конечного числа частиц может быть заблокирована в одном из

состояний, и в течение эксперимента будет проявлять свойства ферромагнетика. Очевидно, что для системы конечного числа спинов этот вывод не зависит от размерности системы: симметрия модели Изинга не выделяет преимущественного направления намагченности.

Наличие энергии анизотропии, поддерживающей знак спинового избытка, противоположный знаку внешнего поля, может служить одной из причин магнитного гистерезиса в случае, когда время эксперимента меньше времени установления равновесия. Одна и та же цепочка в разных экспериментах при одной и той же относительно низкой температуре будет проявлять совершенно разные свойства. Так, если время релаксации  $\tau > t_{ex}$ , то в эксперименте она будет вести себя как ферромагнетик, при  $\tau \approx t_{ex}$  — суперпарамагнетик. При изменении температуры можно наблюдать переход ферромагнетик — суперпарамагнетик — парамагнетик.

Таким образом, магнитные состояния одномерной конечной системы могут быть описаны с помощью среднеквадратичной намагченности, которая отлична от нуля при конечной температуре. Величина  $\bar{M}^2(T) \approx 1$  при средней намагченности  $\bar{M} = 0$  для  $T \neq 0$ , означает, что практически все спины в системе упорядочены относительно друг друга при конечной температуре. Равная вероятность знаков «+» и «-» спинового избытка, объясняется флуктуациями среднего магнитного момента системы относительно его энергетически выделенной ориентации и когерентной сменой знака всех спинов в узлах решётки, т.е. 1D-система спинов Изинга обладает суперпарамагнитным поведением. Теплоёмкость пары спинов Изинга, отнесённая к одному спину, точно совпадает с теплоёмкостью бесконечной одномерной цепочки.

## 1.2 Магнитное упорядочение в 2D-модели системы конечного числа спинов Изинга

Для плоской решётки и конечного, но достаточно большого числа спинов  $L L'$  ( $L$  и  $L'$  — число спинов вдоль каждой из сторон прямоугольной решётки), можно воспользоваться формулой, при-

ведённой в работе [7]. Из неё следует

$$U = \frac{dF}{dK} = 2 \operatorname{th} 2K + \frac{1}{2L L'} \sum_{m=1}^{L-1} \sum_{n=1}^{L'-1} \frac{(\operatorname{ch} 4K - 3)(\cos(2m\pi/L) + \cos(2n\pi/L'))}{\operatorname{ch}^2 4K - \operatorname{sh} 2K(\cos(2m\pi/L) + \cos(2n\pi/L'))} \sec 2K, \quad (1.11)$$

где  $U$  — внутренняя энергия системы,  $F$  — свободная энергия,  $K = \beta J$ . Суммирование в (1.11) следует проводить от  $n, m = 1$  до  $L - 1, L' - 1$ , чтобы исключить разрыв первого рода в  $U$  при суммировании от 0 до  $L, L'$ . К сожалению, точное выражение для статистической суммы при  $B \neq 0$  отсутствует, однако в данном случае можно ориентироваться на температуру фазового перехода, в которой теплоёмкость для конечного числа частиц должна иметь резкий максимум. Для малого числа спинов задача также может быть решена численно точно. Результаты расчётов представлены на рис. 1.3, где изображено поведение среднего модуля магнитного момента  $|\bar{M}|$  двумерной решётки для  $N = 16; 25; 36$ . Ограничение по размеру решётки в  $N = 36$  связано с ограничением по времени для счета, т.к. для данной системы имеется количество конфигураций равное  $2^{36}$ , и, соответственно, увеличение размера системы ведёт к серьезным времененным затратам, необходимым для вычислений. Имеет место достаточно резкий рост магнитного момента вблизи температуры фазового перехода, вычисленной Онзагером:  $T_c = 2.269$ .

Наблюдается хорошее совпадение результатов, полученных строгим расчётом и результатов, полученных с помощью метода Монте-Карло моделирования. Таким образом, двумерная система из  $6 \times 6$  атомов железа должна иметь спиновый избыток, практически равный единице уже при температуре  $T \approx 2$ . Кроме того, как видно из рисунка, конечная система будет всегда находиться в суперparamагнитном состоянии, поскольку ниже температуры перехода вероятность конфигураций с ненулевым спиновым избытком больше, чем вероятность конфигурации с нулевой намагниченностью.

Средняя намагниченность  $\bar{M}$  и средний модуль намагниченности  $|\bar{M}|$  как функция температуры, полученные в результате численного моделирования плоской решётки  $100 \times 100$  для  $2 \times 10^5$  Монте-Карло проходов, приводятся на рис. 1.4. На вкладке для сравнения показано поведение намагниченности, вычисленное точно ( $J=k=1$ )

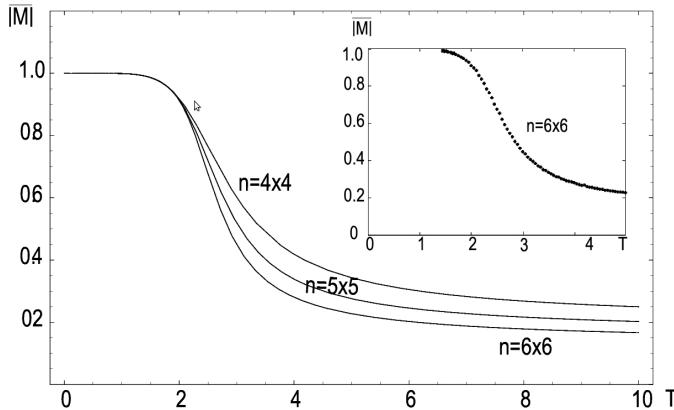


Рис. 1.3. Зависимость среднего модуля магнитного момента в 2D модели Изинга для решёток из  $4\times 4$ ,  $5\times 5$  и  $6\times 6$  спинов. На вставке приведена зависимость среднего модуля, полученная численным моделированием решётки  $6\times 6$  для  $10^5$  Монте-Карло проходов

по известной формуле

$$M = \left( 1 - \sinh^2 \frac{2}{T} \right)^{1/8}. \quad (1.12)$$

Температурное поведение теплоёмкости  $c_m(T)$  дано на рис. 1.5, где кривая 1 соответствует теплоёмкости плоской системы с линейными параметрами  $L = L' = 10^2$ , кривая 2 соответствует  $L = 10$  и  $L' = 10^3$ .

Уменьшение одного из линейных размеров плоской решётки приводит к «размазыванию» пика теплоёмкости. Очевидно, что система таких спинов при  $M^2 \rightarrow 1$  будет обладать свойствами суперпарамагнитной частицы, время релаксации для которой будет зависеть от магнитной анизотропии.

Результаты строгого расчёта температур, соответствующих максимуму теплоёмкости, соответствующему температуре Кюри  $T_c$  и максимуму скорости роста модуля намагниченности  $T_f$ , представлены в таблице 1.1.

Отметим, что температура максимума теплоёмкости системы  $6\times 6$ ,  $T=2.385$  очень близка к температуре  $T_c = 2.269$  сингулярности теплоёмкости, предсказанной точным методом Онзагера для системы бесконечного числа спинов. Это значение является даже более

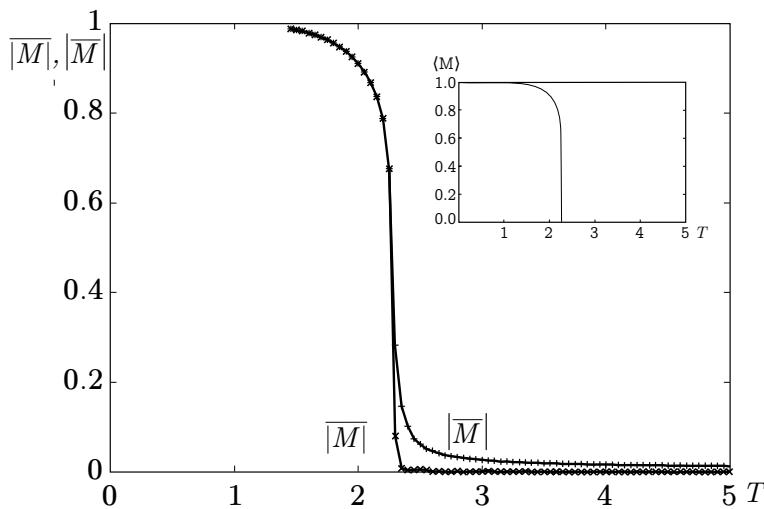


Рис. 1.4. Зависимость модуля средней намагниченности и среднего модуля намагниченности от температуры. Численный и теоретический (вкладка) результаты

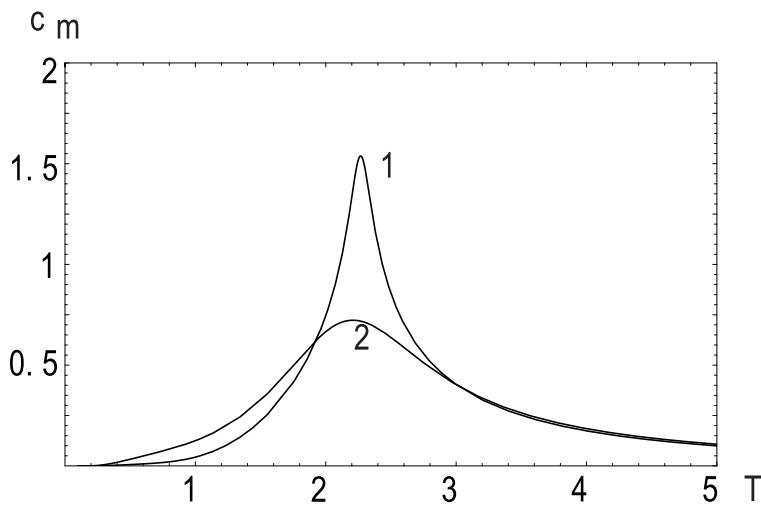


Рис. 1.5. Зависимость теплоёмкости для конечных систем спинов Изинга. Пояснения в тексте

**Таблица 1.1 Теоретические значения температуры Кюри  $T_c$  и температуры  $T_f$ , определяющей максимум скорости роста модуля намагниченности в 2D модели**

N	$T_c$	$T_f$	$1-T_c/T_f$
$16 = 4 \times 4$	2.437	2.515	0.031
$25 = 5 \times 5$	2.411	2.482	0.028
$36 = 6 \times 6$	2.385	2.455	0.028

точным, чем значения, полученные с использованием общепринятых приближенных подходов. Для сравнения Крамерс-Ванье предсказывают для плоской решётки ( $z = 4$ )  $T_c = 2.426$ , Бете-Пайерлс —  $T_c = 2.885$ .

С точки зрения статистической механики для конечного числа частиц, состояния системы «все вверх» и «все вниз» в отсутствие внешнего поля при температуре ниже критической температуры (если она существует) равновероятны. Но они разделены менее вероятными нулевыми состояниями и состояниями с небольшим спиновым избытком. Выбор знака для спинового избытка происходит при температуре, соответствующей максимуму теплоёмкости. Во время численного эксперимента генерируются наиболее вероятные конфигурации. Если время эксперимента не достаточно велико, то будут генерироваться конфигурации со спиновым избытком одинакового знака, и, соответственно, средняя по конфигурациям намагниченность будет отлична от нуля. С течением времени может произойти смена знака спинового избытка. Чем больше система, тем больше времени необходимо для возникновения флуктуации, которая приведёт к нулевой намагниченности.

Магнитные состояния системы частиц, близких к суперпарамагнитным, можно описать, используя подход, изложенный ниже.

### 1.3 Метод случайного поля. Кристаллический и аморфный магнетики

К сожалению, для 3D-систем точных решений найти не удалось, и были развиты различные приближенные методы, основанные на идеи эффективного поля обменного взаимодействия. В данном разделе мы рассмотрим подход, развитый в наших работах и основанный на вычислении функции распределения случайных полей взаимодействия.

Плотность распределения случайных полей обменного взаимодействия  $W(h)$  можно определить следующим образом [8, 9]:

$$W(h) = \int \int \delta \left( h - \sum_k \varphi_k(\mathbf{m}_k, \mathbf{r}_k) \right) \prod_k \Phi(\mathbf{m}_k, \mathbf{r}_k) d\mathbf{m}_k d\mathbf{r}_k, \quad (1.13)$$

где  $\delta(h - \sum_k \varphi_k)$  — плотность распределения поля  $h$  при известном распределении частиц по координатам  $\mathbf{r}_k$  и магнитным моментам  $\mathbf{m}_k$ ,  $\sum_k \varphi_k(\mathbf{m}_k, \mathbf{r}_k)$  — суммарное поле от этих частиц,  $\varphi_k = \varphi_k(\mathbf{m}_k, \mathbf{r}_k)$  — поле, создаваемое в начале координат частицами, расположенными в точках с координатами  $\mathbf{r}_k$  и обладающими магнитными моментами  $\mathbf{m}_k$ ,  $\Phi(\mathbf{m}_k, \mathbf{r}_k)$  — плотность распределения частиц по координатам и магнитным моментам,

$$\Phi_k(\mathbf{m}_k, \mathbf{r}_k) = f(\mathbf{r}_k) \tau(\mathbf{m}_k). \quad (1.14)$$

Здесь  $f(\mathbf{r}_k)$  и  $\tau(\mathbf{m}_k)$  — плотности распределения частиц по координатам и магнитным моментом соответственно. Для кристаллических ферромагнетиков

$$f(\mathbf{r}_k) = \delta(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k,0}), \quad (1.15)$$

где  $\mathbf{r}_{k,0}$  — координаты узлов решётки; в случае аморфного вещества

$$f(\mathbf{r}_k) = \frac{dV_k}{V}. \quad (1.16)$$

В модели Изинга кристаллического ферромагнетика по  $N$  его узлам равномерно распределены  $N_0$  ферромагнитных частиц (атомов, спинов). В случае одинаковых частиц с моментом  $m_0$  справедливо следующее равенство

$$\begin{aligned} \tau(m_k) dm_k d\theta_k &= [\alpha_k \delta(\theta_k) + \beta_k \delta(\theta_k - \pi)] \times \\ &\times \left[ \frac{N - N_0}{N} \delta(m_k) + \frac{N_0}{N} \delta(m_k - m_0) \right] dm_k d\theta_k, \end{aligned} \quad (1.17)$$

где  $\alpha_k$  — относительная вероятность ориентации спина «вверх» ( $\theta_k = 0$ );  $\beta_k$  — относительная вероятность ориентации спина «вниз» ( $\theta_k = \pi$ );  $\theta_k$  — угол между  $m_k$  и осью  $Z$ ;  $m_0$  — магнитный момент, приходящийся на одну частицу. В случае аморфного ферромагнетика имеем:

$$\tau(m_k) = \delta(m_k - m) [\alpha_k \delta(\theta_k) + \beta_k \delta(\theta_k - \pi)]. \quad (1.18)$$

Далее заменим  $\alpha_k$  и  $\beta_k$  их средними значениями  $\bar{\alpha}$  и  $\bar{\beta}$ . В этом приближении характеристическая функция для кристаллического ферромагнетика

$$A(\rho) = \int W(h) \exp\{i\rho h\} dh$$

принимает вид:

$$A(\rho) = \prod_k [(1-\rho) + \rho(\bar{\alpha} \exp\{i\rho\varphi_k(m_0, r_{k,0})\} + \bar{\beta} \exp\{-i\rho\varphi_k(m_0, r_{k,0})\})]. \quad (1.19)$$

Последнее выражение записано с учётом того, что смена направления  $m$  приводит к смене знака  $\varphi_k$ .

Для аморфного ферромагнетика

$$A(\rho) = \exp(-na(\rho)), \quad (1.20)$$

где  $n = N/V$  — число частиц в единице объёма,

$$a(\rho) = \int [1 - \bar{\alpha} \exp(i\rho\varphi(r)) - \bar{\beta} \exp(-i\rho\varphi(r))] dV. \quad (1.21)$$

### 1.3.1 Приближение «нормального распределения»

Из формулы (1.19) следует, что

$$\ln A(\rho) = \sum_k \ln[(1 - p) + \bar{\alpha}p \exp(i\rho\varphi_k) + \bar{\beta}p \exp(-i\rho\varphi_k)], \quad (1.22)$$

где  $p = N_0/N$  — концентрация магнитных атомов.

Если ограничиться первыми тремя членами разложения экспонент в ряд, можно получить

$$\ln A(\rho) \approx i(\bar{\alpha} - \bar{\beta})p\rho \sum_k \varphi_k - \frac{1}{2!}p [1 - (\bar{\alpha} - \bar{\beta})^2 p] \rho^2 \sum_k \varphi_k^2. \quad (1.23)$$

Отсюда

$$W(h) = \frac{1}{\sqrt{\pi B}} \exp \left[ \frac{h - H_0(\bar{\alpha} - \bar{\beta})}{B} \right]^2, \quad (1.24)$$

где

$$\begin{aligned} H_0 &= p \sum_k \varphi_k, \\ B^2 &\approx p \left[ 1 + (\bar{\alpha} - \bar{\beta})^2 p \right] \sum_k \varphi_k^2. \end{aligned} \quad (1.25)$$

Заметим, что, если бы мы ограничились линейными членами разложения, плотность распределения была бы  $\delta$ -функцией вида  $\delta[h - H_0(\bar{\alpha} - \bar{\beta})]$ , что соответствовало бы приближению среднего поля.

Аналогичный приём в применении к аморфному ферромагнетику [8] приводит к той же функции распределения, где математическое ожидание и дисперсия равны, соответственно

$$H_0 = n \int \varphi_k dV, \quad B^2 = 2n \int \varphi_k^2 dV, \quad (1.26)$$

$n$  — число взаимодействующих частиц в единице объёма.

### 1.3.2 Параметры порядка и магнитные состояния

Средний магнитный момент  $M$  частицы и средний квадрат магнитного момента  $M^2$ , приходящийся на один спин могут быть вычислены следующим образом:

$$\begin{aligned} M &= \int \tanh \left[ \frac{m h}{k T} \right] W(h) dh, \\ M^2 &= \int \tanh^2 \left[ \frac{m h}{k T} \right] W(h) dh. \end{aligned} \quad (1.27)$$

Эти уравнения аналогичны предложенным ранее Шеррингтоном и Киркпатриком [10], где параметр  $M^2$  аналогичен параметру Эдвардса-Андерсона  $q$ . Преимущество системы (1.27) состоит в том, что основные характеристики плотности распределения связаны между собой и определяются законом взаимодействия  $\varphi(m, r)$ .

Прежде чем перейти к исследованию системы (1.27), заметим, что максимальные возможные внутренние поля (особенно если речь идет о взаимодействии  $z$  ближайших соседей) ограничены значением  $\sum_{k=1}^z \varphi_k$ . В связи с этим представляется разумным заменить функцию распределения (1.24) «ступенчатой» функцией:

$$W(h) = \begin{cases} 1/2B, & -B \leq h \leq B \\ 0, & h < -B, h > B \end{cases} \quad (1.28)$$

Сравнение результатов вычислений с использованием точной и приближенной функций, показывает, что в области малых  $B$  и  $M$ , то есть в области фазовых переходов, ошибка в вычислениях незначительна. При этом из первого уравнения (1.27) следует, что отличное от нуля  $M$  может появиться лишь в случае

$$\gamma(T) \operatorname{th} \frac{mB}{kT} > 1, \quad \gamma(T) = \frac{H_0}{B}. \quad (1.29)$$

Таким образом, существует некоторая предельная концентрация ферромагнетика  $p_c$ , для которой  $\gamma = 1$ . Ниже этой концентрации невозможен переход к ферромагнетизму даже при  $T = 0$  и она получается из условия  $\gamma(0) = 1$ .

Для прямого обмена отношение  $H_0/B$  в точке перехода ( $M = 0$ ) даёт  $\sqrt{z}/2p$ , откуда вытекает существование критической концентрации  $p_c = 2/z$ , близкой к результатам теории протекания. Очевидно также, что при  $z = 2$  фазовый переход возможен только в точке  $T = 0$ .

### 1.3.3 Спиновое стекло с конечным радиусом взаимодействия в модели Изинга

Проблеме теоретического описания спиновых стёкол посвящено большое число монографий (например, [13]–[19]), огромное число публикаций, в том числе и обзорных. Однако, теория спин-стёколного (СС) состояния, в которое переходят некоторые материалы, содержащие малую концентрацию магнитного вещества, до сих пор находится на стадии разработки, и исследования в этой области являются до сих пор актуальными.

Разбавленные магнетики, например, металлические сплавы  $AuFe$ ,  $CuMn$ ,  $CuCo$ , полумагнитные полупроводники  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  и даже диэлектрики (в частности,  $Eu_xSr_{1-x}S$ ), имеющие магнитные

Таблица 1.2 Значения порогов протекания по связям  $x_c^{(site)}$  или узлам  $x_c^{(bond)}$  и критических концентраций  $p_c$ , рассчитанных методом случайного поля для разных кристаллических решёток

	тип решётки	$z$	$p_c$	$x_c^{(site)} [11]$	$x_c^{(bond)} [12]$
1	ГЦК	12	0.167	0.198	0.119
2	ОЦК	8	0.25	0.246	0.180
3	Простая кубическая	6	0.333	0.312	0.249
4	Структура алмаза	4	0.5	0.43	0.388
5	Медовые соты	3	0.667	0.696	0.653

включения невысокой концентрации, при температуре ниже некоторой  $T_f$  начинают проявлять характерные спин-стекольные свойства. На рис. 1.6 представлена известная экспериментальная фазовая диаграмма. Видно, что сплав  $AuFe$  в зависимости от концентрации и температуры может находиться в трёх основных состояниях: парамагнетик (para), ферромагнетик (ferro) и спиновое стекло (spin glass). При некоторой концентрации магнитного вещества  $p$  ниже критической  $p_c = 16\%$  исчезает возможность существования ферромагнитного упорядочения, и парамагнетик может переходить только в СС-состояние, причём фазовый переход возможен даже для очень малого содержания магнитных примесей.

Основные широко известные в настоящее время концепции упорядочения типа спинового стекла опираются на абстрактное предположение о бесконечном радиусе взаимодействия (все атомы взаимодействуют со всеми); следовательно, предполагается возможность существования плотной упаковки с координационным числом  $z = \infty$  (например, модель Шеррингтона — Киркпатрика). Подобные модели, по мнению некоторых исследований, «допускают аналитическое решение лишь в частном и нереалистическом случае, т.е. в теории среднего поля». Попытки построить термодинамику СС-фазы в рамках этого подхода приводят к использованию метода реплик, строгого обоснования которого, по мнению многих авторов, нет, и «... сколько-нибудь убедительные доказательства правильности метода реплик пока не найдены».

Другой класс моделей СС-состояния представлен моделями ко-

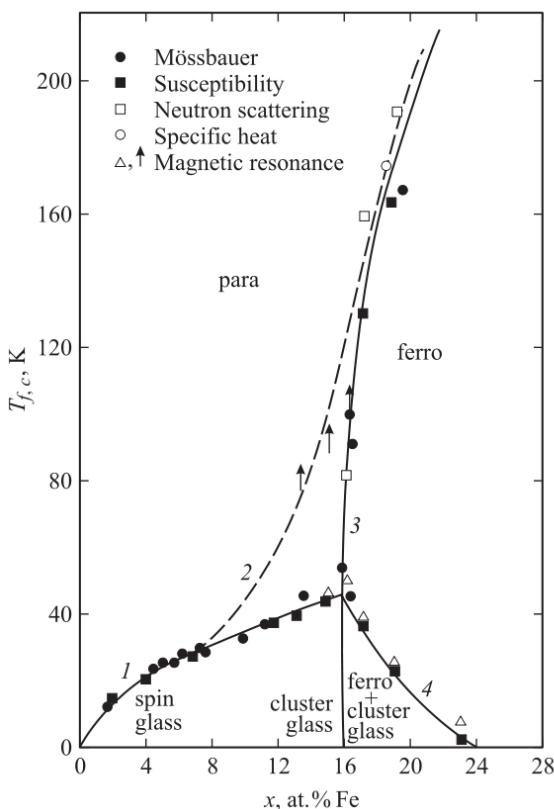


Рис. 1.6. Экспериментальная магнитная фазовая диаграмма сплава AuFe [20]. Сплошные линии: 1 — экспериментальные данные по температуре замерзания  $T_f$  (spin glass и cluster glass), данные по мёссбауэровскому рассеянию электронов и восприимчивости; 3 — температура Кюри  $T_c$ , данные по рассеянию нейтронов, восприимчивости, мёссбауэровскому рассеянию электронов; 4 — температура замерзания мелких кластеров  $T_f$  для концентрации магнетика выше порога протекания (ferro + cluster spin glass), данные по магнитному резонансу, восприимчивости, мёссбауэровскому рассеянию электронов. Штриховая линия 2 — температура фазового перехода парамагнетик-суперпарамагнетик, данные по нейтронному рассеянию, теплоёмкости, магнитному резонансу

нечного радиуса. В таких моделях обменное взаимодействие между спинами является короткодействующим и обычно распространяется до первой координационной сферы. Для модели Эдвардса — Андерсона и других моделей короткого радиуса действия пока нет определённого ответа на вопрос о существовании фазового перехода в спиновое стекло.

Центральным пунктом этих теорий является предположение о существовании конкурирующих взаимодействий типа взаимодействия Рудермана — Киттеля — Касуи — Иосиды (РККИ), которые приводят к тому, что обменный интеграл, характеризующий взаимодействия любой пары спинов, представляет собой случайную величину, функция распределения которой  $f(J)$  является гауссовой. Среднее значение и дисперсия  $f(J)$  считаются заданными.

Рассмотрим этот вопрос, опираясь на результаты п. 1.3.2. При  $p < p_c$  имеем  $M = 0$ . Квадрат момента  $M^2$  можно определить из соотношений (1.27) и (1.28):

$$M^2 \approx 1 - \frac{kT}{mB} \operatorname{th} \left( \frac{mB}{kT} \right) \quad (1.30)$$

Таким образом, при  $M = 0$  возможно «замораживание» магнитного момента в кластерах. Отметим, что в теории среднего поля отличные от нуля средняя намагниченность  $M$  и локальная намагниченность  $M^2$  появляются при одной и той же температуре, т.е. температура Кюри совпадает с температурой «замораживания», а состояние спинового стекла отсутствует.

Итак, при понижении температуры в случае разброса кластеров по размерам имеет место постепенный переход системы из парамагнитного состояния в состояние кластерного «суперпарамагнетизма», которое характеризуется хаотическим изменением направления вектора суммарного магнитного момента как отдельного кластера под воздействием термодинамических флуктуаций, так и изменением направления магнитного момента при переходе от одного кластера к другому. Флуктуации магнитных моментов кластеров при повышении температуры могут привести к уменьшению  $M^2$ .

### 1.3.4 Ферромагнетик вблизи точки Кюри

В случае, когда концентрация магнетика  $p$  относительно велика и порог протекания  $p_c$  пройден, основная часть магнитного вещества сосредоточена в «бесконечном» кластере. При температуре  $T \gg T_c$  магнетик находится в парамагнитном состоянии, при  $T \geq T_c$  —

суперпарамагнитном, а при  $T = T_c$  возникает намагниченность  $M \neq 0$ , причём для указанных выше параметров функции распределения выполняется неравенство  $\gamma = H_0/B > 1$ . Изучение этого перехода требует решения системы уравнений (1.27) с учётом того, что  $M \neq 0$ . Как уже отмечалось в 1.3.2, критические концентрации магнетика  $p_c$ , определяющие условие существования ферромагнетика при прямом обмене для решёток с различным числом ближайших соседей  $z$ , равно  $2/z$ . Результаты оценки  $p_c$  приведены в таблице 1.2.

Для оценки зависимости температуры Кюри от концентрации магнитных атомов необходимо воспользоваться условием (1.29)

$$\frac{H}{B} \operatorname{th} \left( \frac{mB}{kT} \right) = 1. \quad (1.31)$$

Таким образом, в данной модели переход из парамагнитного состояния в ферромагнитное состояние происходит через суперпарамагнитное.

### 1.3.5 Макроспиновое стекло и температура блокирования

Как было показано выше, для материалов с прямым обменным взаимодействием «спин-стёкольное» поведение системы можно наблюдать при низкой температуре, когда время релаксации  $\tau$  в системе кластеров сопоставимо с характерным временем измерения  $t$ . Иначе говоря, в эксперименте фиксируется температура блокирования  $T_b$  наиболее крупных кластеров, которая зависит от числа частиц в них, т.е. от объёма кластера, критического поля  $H_c$ , препятствующего изменению магнитного момента кластера, а также от случайных полей магнитостатического взаимодействия в системе кластеров.

При этом замораживание магнитных моментов кластеров может быть связано как с их диполь-дипольным магнитным взаимодействием (СС-упорядочение в системе взаимодействующих частиц, которое можно описать в рамках той же модели), так и с влиянием магнитной кристаллографической анизотропии или анизотропии формы в кластерах. Для частиц железа даже при незначительной их вытянутости критическое поле перемагничивания  $H_c$  практически полностью контролируется анизотропией формы. При этом  $H_c \sim I_s$ , а характерное поле диполь-дипольного взаимодействия пропорционально концентрации ферромагнетика пропорционально  $pI_s$ . Поэтому решающую роль в блокировании будет играть

магнитная анизотропия (критическое поле перемагничивания  $H_c$ ). В этом случае время релаксации  $\tau$ , магнитный момент кластера  $m$  и его критическое поле  $H_c$  будут связаны простым соотношением

$$\ln f_0 \tau \cong \frac{m H_c}{k T_b} \quad (1.32)$$

где  $f_0 = 10^9 \div 10^{10}$  Гц — частотный фактор (или частота «попыток флюктуации»). Величина  $\ln f_0 \tau$  при большом  $f_0$  слабо зависит от  $\tau$ , поэтому мы выбрали интервал времени  $\tau = 1$  секунде, который естественным образом может быть выбран в эксперименте. При фиксированном времени измерения  $t$  можно заметить реакцию системы на внешнее магнитное поле  $H$  лишь тех частиц, для которых  $H_c < H$  или  $\tau < t$ . Критическое поле магнитной частицы пропорционально намагниченности насыщения  $H_c \sim I_s$ . Для расчёта  $T_b$  необходимо вычислить распределение кластеров по размерам.

Вопросам распределения кластеров по числу частиц в них (или по объёмам кластеров) посвящено большое число работ — как теоретических (см., например, [21]–[23]), так и экспериментальных [24, 25], причем приведённое в последней работе значение порога протекания  $15.0\% < p_c < 17.5\%$  также совпадает с нашими теоретическими оценками для ГЦК-решётки. Общее выражение для функции распределения кластеров по числу частиц  $\eta$  в случае решётки с бесконечным числом узлов, занятых с вероятностью  $p < p_c$ , имеет следующий вид:

$$C(\eta) = \eta^{-\varepsilon} F \left[ (p_c - p)^\Delta \eta \right], \quad (1.33)$$

где  $\varepsilon$  и  $\Delta$  — критические индексы, связываемые с переходом протекания [26]. Для оценок в области  $p \approx p_c$  в случае конечных решёток размером  $N$  мы воспользовались приближенным выражением  $C(\eta, p_c, N)$ , которое было приведено в работе [27], изменив коэффициенты так, чтобы удовлетворить условию нормировки

$$\sum_{\eta=1}^{\infty} \eta C(\eta, p_c, N) = p_c N \approx \frac{2N}{z} \quad (1.34)$$

$$C(\eta, p_c, N) = \frac{0.2z^{-1}N}{\eta^{2.11}} \quad (1.35)$$

Для  $p < p_c$  условие нормировки выглядит аналогично:

$$\sum_{\eta=1}^{\infty} \eta C(\eta, p_c, N) = p N. \quad (1.36)$$

Экспериментальные данные, приведённые в работе [23], показывают, что средний размер кластера в точке протекания не уходит в бесконечность, не обнаруживает особенности при  $p = p_c$  и линейно растет с увеличением концентрации при  $p < p_c$ . Поэтому с учётом (1.36) мы предполагаем, что функция распределения кластеров по числу частиц имеет вид

$$C(\eta, p, N) = \frac{p}{p_c} C(\eta, p_c, N), \quad (1.37)$$

что означает линейную зависимость  $T_B$  от концентрации.

Для оценки наиболее вероятного числа частиц в соединяющем кластере можно воспользоваться следующими рассуждениями: изучаемый образец можно условно разделить на отдельные области, размеры которых таковы, что число узлов  $N$  внутри области существенно превышает число частиц на границах (легко проверить, что  $N$  имеет порядок  $10^9$ ). Величина порога протекания в каждой из областей с  $N \approx 10^9$  будет мало отличаться от величины для всего образца в целом.

Численные оценки показывают, что максимальный (или соединяющий) кластер будет содержать  $5 \times 10^3$  магнитных атомов для указанного выше  $N$ , при этом количество кластеров с числом частиц  $10^3$  будет на порядок больше. Температура блокирования кластеров с числом атомов  $10^3$  может быть получена из (1.32):

$$T_b \approx \frac{\tilde{m}H_c}{k \ln(f_0\tau)} \quad (1.38)$$

Наиболее сложным для количественных оценок представляется определение критического поля  $H_c$  кластера. Хорошо известно, что уменьшение плотности кластера (частицы), т.е. увеличение неоднородности в атомной структуре, одновременное уменьшение концентрации магнитного вещества в кластере и как следствие увеличение неоднородности в распределении магнитных полей приводят к уменьшению критического поля. Но понятно, что критическое поле перемагничивания кластера должно быть существенно меньше  $H_c \sim I_s$  однодоменной частицы, для которой в случае присутствия малой анизотропии формы, т.е. небольшой вытянутости,  $H_c = \hat{N}I_s$ , где  $\hat{N}$  — размагничивающий фактор. Для выполнения предварительных оценок (согласования теоретически рассчитанной температуры блокирования  $T_b$  с соответствующей точкой на экспериментальной фазовой диаграмме) нами были сделаны следующие предположения:  $f_0 = 10^{10}$  Гц [28], критическое поле кластера  $H_c \approx 0.5I_s$ , где

$I_s$  — намагниченность насыщения чистого железа, а магнитный момент  $\tilde{m} \approx 2\mu\eta$ . При этом температура блокирования при  $p \rightarrow p_c$  приблизительно равна 50 К.

Относительно сплава  $AuFe$ , экспериментальная фазовая диаграмма для которого представлена на рис. 1.6, можно сделать следующие, укладывающиеся в рамки кластерной модели, предположения:

1. При очень малых концентрациях железа в матрице золота СС-фаза данного сплава состоит из мелких конечных кластеров и множества отдельных атомов. Основная доля магнитного вещества сосредоточена в мелких конечных кластерах.
2. Вблизи порога протекания, при концентрациях железа  $p \rightarrow p_c$  имеются большие, но конечные кластеры, так что температура перехода в макроспиновое стекло приближается к  $T_b$ .

При концентрациях  $Fe$  выше порога протекания имеется «бесконечный» ферромагнитный кластер, обеспечивающий протекание, в пустотах которого присутствуют кластеры, способные замораживаться при  $T = T_g$ , т.е. имеет место сосуществование ферромагнетизма и макроспинового стекла. Основная доля вещества находится в «бесконечном» кластере. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к уменьшению размера конечных кластеров за счёт стягивания пустот и увеличения соединяющего кластера

## 1.4 Упорядочение при РККИ-взаимодействии

### 1.4.1 Параметры функции распределения

Применим развитый нами подход (см. параграф 1.3) к системе атомов, связанных взаимодействием Рудермана – Киттеля – Касуи – Иосиды (РККИ)

$$\varphi(R) = b \frac{k_f R \cos(k_f R) - \sin(k_f R)}{(k_f R)^4}, \quad (1.39)$$

где  $b$  — некоторый коэффициент, имеющий размерность поля  $\varphi(R)$ ,  $k_f$  — импульс Ферми.

Воспользовавшись соотношениями (1.26), можно получить сле-

дующие выражения для  $H_0$  и  $B^2$ :

$$H_0 = \frac{4\pi nb}{k_f^3} \frac{\sin(k_f R) - 0.84 \sin k_f R}{k_f R},$$

$$B^2 \approx \frac{4nb^2}{k_f^3} \left\{ -5k_f^2 R^2 + 6k_f R \sin(2k_f R) - 3 + 3 \cos(2k_f R) - k_f^2 R^2 \cos(2k_f R) + k_f^3 R^3 \sin(2k_f R) + 2k_f^4 R^4 \cos(2k_f R) + 4k_f^5 R^5 \sin(2k_f R) - 3k_f^5 R^5 \right\} / 15k_f^5 R^5 \quad (1.40)$$

Переходя к пределу при  $k_f R \rightarrow \infty$ , имеем

$$H_0 = \frac{10 \pi nb}{k_f^3}, \quad B^2 \approx \frac{2.5 nb^2}{k_f^3}, \quad \frac{H}{B} \approx 6 \sqrt{\frac{n}{k_f^3}}. \quad (1.41)$$

Последнее соотношение позволяет построить теоретическую магнитную фазовую диаграмму. Очевидно, что РККИ-взаимодействие может приводить как к ферромагнетному, так и СС-упорядочению.

#### 1.4.2 РККИ-взаимодействие и концентрационные переходы

Поскольку для «стандартных» металлов  $k_f^3 = 3\pi^2 n_s$ , где  $n_s$  — концентрация электронов проводимости, то результаты суммирования в формулах (1.25) для  $H$  и  $B$  в кристаллических магнетиках могут существенно зависеть от взаимного расположения взаимодействующих атомов, т.е. от типа кристаллической решётки. Известно, что расстояние между атомами для различных решёток может быть вычислено так:

для простой кубической решётки (ПК)

$$R_{n_1, n_2, n_3} = a \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2},$$

для гранецентрированной решётки (ГЦК)

$$R_{n_1, n_2, n_3} = \frac{a}{2} \sqrt{(n_1 + n_2)^2 + (n_1 + n_3)^2 + (n_3 + n_2)^2},$$

для объёмноцентрированной решётки (ОЦК)

$$R_{n_1, n_2, n_3} = \frac{a}{2} \sqrt{(n_1 + n_2 - n_3)^2 + (n_1 + n_3 - n_2)^2 + (n_3 + n_2 - n_1)^2},$$

Таблица 1.3 Значения  $H_0$ ,  $B$  и  $H_0/B$  для трёхмерных (3D) и двумерной (2D) решёток

тип решётки	$H_0/(pb)$	$B/(\sqrt{pb})$	$(H/B)/\sqrt{p}$
3D ПК	0.0162	0.016	0.98
3D ГЦК	0.037	0.012	3.08
3D ОЦК	0.032	0.011	2.91
2D ПК	0.168	0.121	1.38

где  $n_1$ ,  $n_2$  и  $n_3$  — целые числа. Число атомов, находящихся на определенных одинаковых расстояниях  $R$ , равно числу целочисленных корней уравнений  $R_{n_1, n_2, n_3} = \text{const}$ .

Параметры функции распределения  $H_0$  и  $B^2$  для кристаллических магнитных сплавов, имеющих заданный тип упаковки рассчитывались для случая пятисот корней уравнений.

$$H_0 = p \sum_{n_1, n_2, n_3}^{500} \varphi(k_F R_{n_1, n_2, n_3})$$

$$B^2 = 2p \sum_{n_1, n_2, n_3}^{500} \varphi^2(k_F R_{n_1, n_2, n_3})$$

При вычислении  $H_0$  и  $B$  было принято, что концентрация свободных электронов для простой кубической решётки  $n_s = 1/a^3$  (каждый атом отдает один электрон в зону проводимости).

Численные оценки параметров функции распределения  $W(h)$ , проведенные с учётом первых 500 корней уравнений, когда суммы выходят на насыщение, для ГЦК, ОЦК и простой кубической решётки представлены в таблице 1.3.

Из этих данных следует, что в случае РККИ-взаимодействия в стандартных металлах для ГЦК-решётки возможно как ферромагнитное упорядочение при  $p_c \cong 0.32$ , так и упорядочение типа спинового стекла при  $p < p_c$ . Для ОЦК ферромагнетизм существует при  $p_c < 0.32$ . Для ПК возможно лишь спиновое стекло при низких и парамагнетизм при высоких температурах.

На рис. 1.7 приведено отношение  $\gamma = H_0/B$  как функция концентрации свободных электронов  $n_s$  для ГЦК, ОЦК, 3D ПК и 2D

ПК, соответственно. Обозначения на рисунках: FM — область ферромагнетизма, AFM — область антиферромагнетизма. FSG — ферромагнитное спиновое стекло, ASG — антиферромагнитное спиновое стекло.

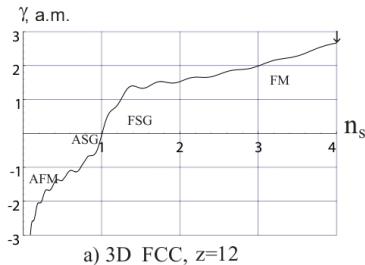
Как видно из рисунков, изменение концентрации свободных электронов может приводить к магнитному упорядочению типа ферромагнетизма, антиферромагнетизма или спинового стекла. Так, в одновалентном случае для ГЦК решётки при уменьшении концентрации магнитной примеси, металлический сплав может испытать концентрационный магнитный переход ферромагнетик-спиновое стекло при концентрации магнитного вещества приблизительно равной 32 ат.%. Уменьшение концентрации свободных электронов может привести к ситуации, когда РККИ обмен в этого типа кристаллической матрице уже будет не способен привести к ферромагнитному упорядочению даже при 100% заполнении решётки магнитными атомами.

В области очень малых  $n_s$  для всех типов кристаллических решёток с косвенным дальнодействующим обменным взаимодействием возможно только антиферромагнитное состояние.

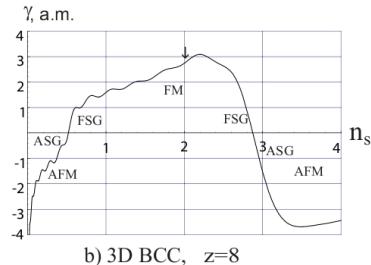
## 1.5 Монте-Карло-моделирование разбавленных кристаллических магнетиков

Соотношение  $p_c = 2/z$  позволяет сопоставить критические концентрации магнитного упорядочения, обусловленного прямым обменным взаимодействием между спинами в кристаллических решётках, с результатами теории протекания [11, 12]. Для сравнения было проведено численное моделирование разбавленных магнетиков.

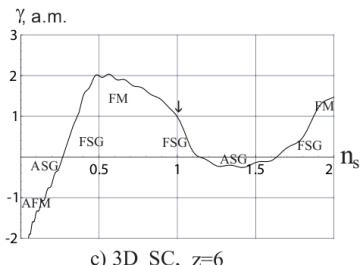
Используя численное моделирование, можно, помимо определения порогов протекания, получить информацию о таких важных характеристиках частично неупорядоченных сред, как средний размер кластера, плотность максимального кластера, доля частиц, находящихся в кластерах заданного размера. С точки зрения применения результатов численного эксперимента чрезвычайно интересно (например для задачи о релаксации намагниченности для магнитно-разбавленных кристаллических материалов) получить сведения о том, как для заданной концентрации распределены частицы по кластерам, т.е. построить график зависимости вероятности попадания в кластер заданного размера от концентрации.



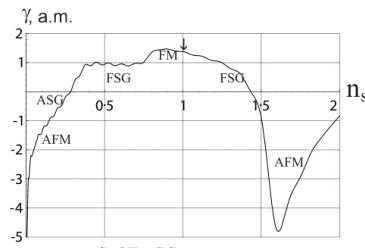
a) 3D FCC,  $z=12$



b) 3D BCC,  $z=8$



c) 3D SC,  $z=6$



d) 2D SS,  $z=4$

Рис. 1.7. зависимость отношения параметров функции распределения  $\gamma = H_0/B$  от среднего числа свободных электронов  $n_s$ , приходящихся на одну элементарную кристаллическую ячейку,  $z$  — количество ближайших соседей для выбранных типов решёток. Стрелками указаны значения  $n_s$  для каждого типа решётки, соответствующие одновалентному приближению. Область низких концентраций свободных электронов (до стрелки) относится к полупроводникам или слабопроводящим магнетикам, область высоких  $n_s$  (после стрелки) относится к металлическим сплавам, в том числе и к сплавам с валентностью атомов примеси больше единицы

Не составляет большого труда смоделировать кубические решётки с разбавлением. В этой связи нами было проведено Монте-Карло моделирование 2D и 3D кубических решёток.

Первым шагом программы является моделирование решётки заданного типа, а именно, создание двумерного (моделирование 2D решёток) либо трёхмерного (3D решёток) массива. Элементам такого массива случайным образом присваиваются значения 1 — «узел занят» или 0 — «узел свободен». Число занятых узлов определяет концентрацию «вещества» и задаётся в начале программы. После случайного распределения нулей и единиц, в задаваемом нами массиве начинается проверка его элементов. Проверка осуществляется следующим образом: программа ищет первый элемент массива, значение которого равно единице и который автоматически принадлежит первому кластеру. После этого выполняется проверка «соседей», т.е поиск ближайших элементов массива, значения которых равны 1. Для каждого нового найденного «соседа» операция поиска повторяется пока все ближайшие «соседи» и следующие за ними не будут найдены. Все найденные «соседи» (элементы массива значения которых равны единице) суммируются, полученная сумма даёт нам число рядом стоящих элементов массива со значением 1 или число частиц в кластере. Когда операция поиска для первого узла завершена, выполняется поиск следующего занятого узла и т.д.

Результаты численного моделирования распределения кластеров по размерам в зависимости от концентрации атомов  $P$  вблизи порога протекания для ПК, ОЦК и ГЦК решётки  $100 \times 100 \times 100$  приведены на (рис. 1.8).

С помощью гистограмм показано, как изменяется доля атомов, находящихся в кластерах заданного размера  $N_s$  при подходе к точке протекания ( $p < p_c$ ), в точке протекания ( $p = p_c$ ) и за порогом протекания ( $p > p_c$ ). Гистограммы позволяют сделать вывод о том, какой вид имеет функция распределения кластеров по размерам для конечных решёток. Протекание характеризуется резким увеличением доли атомов в максимальном кластере. Так, при изменении концентрации всего на 1% (т.е. от 15% до 16%) для ГЦК решётки при общем количестве узлов  $10^6$  размер максимального кластера увеличивается приблизительно на порядок. На рис. 1.9 представлена зависимость доли атомов, находящихся в максимальном кластере, от их концентрации в сплаве.

Обозначения на рисунке: *FCC* — гранецентрированная кубическая решётка ( $p_c = 16\%$ ), *BCC* — объёмоцентрированная ку-

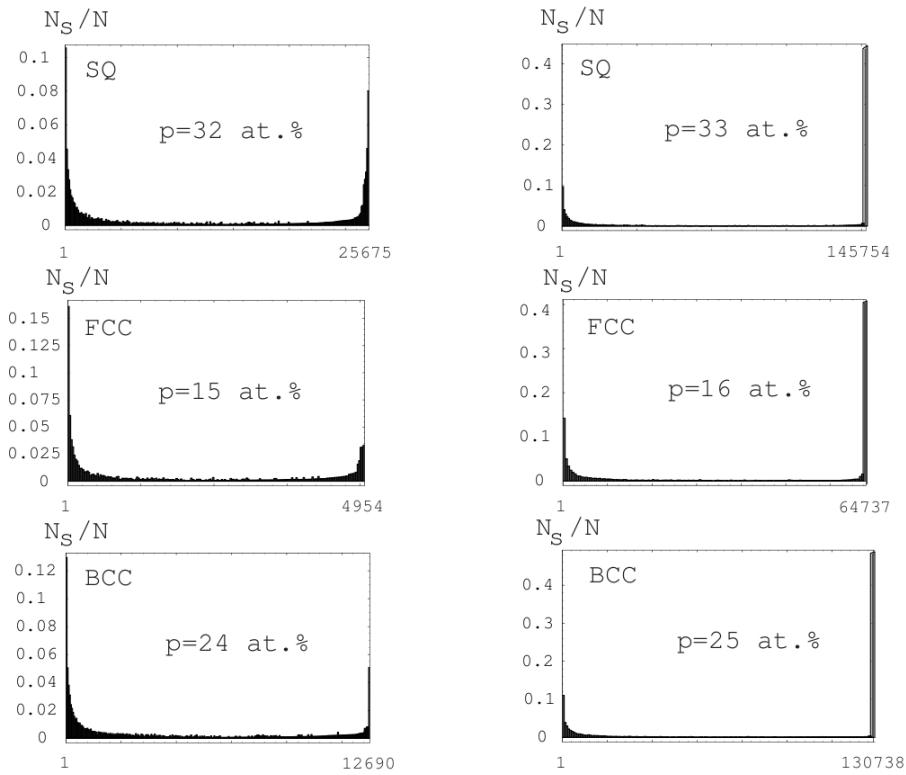


Рис. 1.8. Распределение атомов по кластерам для различных концентраций  $p$  вблизи порога протекания для ПК, ОЦК и ГЦК решётки с числом узлов  $10^6$  штук. По горизонтальной оси отложены размеры кластеров

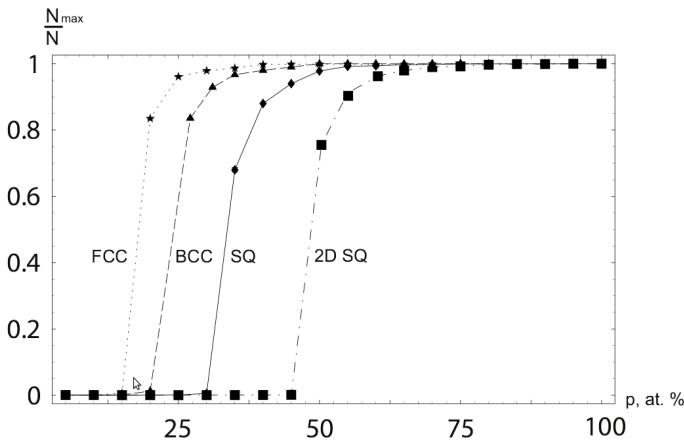


Рис. 1.9. Доля атомов в максимальном кластере в зависимости от концентрации  $p$  примеси. Для всех решёток — ГЦК, ОЦК, ПК и 2D ПК число узлов  $10^6$

бическая решётка ( $p_c = 25\%$ ),  $SQ$  — простая кубическая решётка ( $p_c = 33\%$ ),  $2D\ SQ$  — простая плоская квадратная решётка ( $p_c = 50\%$ ). Размер максимального кластера резко увеличивается при  $p \rightarrow p_c$ , означая возникновение протекания — т.е. объединение индивидуальных атомов и разрозненных кластеров в один переколиционный кластер, охватывающий практически весь размер образца. Результаты численного эксперимента для решёток с количеством узлов  $10^6$ , проведенного для каждой концентрации 5 раз, показывают хорошую повторяемость — интервал ошибок для значений размеров максимального кластера, полученных в эксперименте, минимален, т.е. меньше размеров точек, представленных на рисунке.

Таким образом, формула  $2/z$  достаточно точно позволяет рассчитать критическую концентрацию, необходимую для протекания.

Что касается средней плотности максимального кластера  $\langle p \rangle$ , то с увеличением концентрации примеси она уменьшается, достигая минимума при  $p \rightarrow p_c$ , (рис. 1.9). Когда происходит объединение кластеров, протекающий кластер имеет очень «пористую» структуру и, соответственно, очень низкую плотность.

Расчеты плотности выполнялись также для пяти численных экспериментов, после чего производилось усреднение и вычислял-

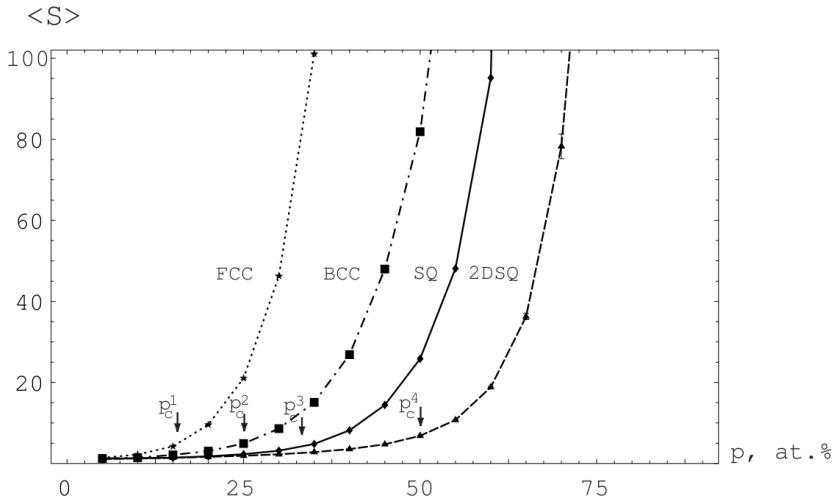


Рис. 1.10. Зависимость среднего размера кластера для пяти численных экспериментов от концентрации атомов

ся интервал ошибок. Способ вычисления плотности максимального кластера состоял в следующем: сначала находился максимальный кластер, затем производился поиск минимальных и максимальных координат по осям ( $x, y, z$  — в трёхмерном случае), по которым вычислялась площадь параллелепипеда в объёмном случае и прямоугольника в двумерном случае. После чего  $p$  вычислялось как отношение размера кластера к его площади или объёму.

Известные результаты теории протекания говорят о том, что средний размер кластера ( $S$ ) для бесконечных решёток расходится при  $p \rightarrow p_c$ . Средний размер кластера  $\langle S \rangle$  вычислялся нами по известной формуле:

$$\langle S \rangle = \frac{\sum_{i=1} N_i S_i}{\sum_{i=1} N_i}.$$

Видно, что для конечных решёток, в частности для решёток размерами  $10^6$ , средний размер кластера нелинейно возрастает с увеличением концентрации, а скорость роста кластера существенно возрастает после перехода через порог протекания (рис 1.10).

Описанный выше подход можно применять для исследования двумерных кристаллических разбавленных систем. Критическая кон-

центрация ферромагнетика для прямого обмена между ближайшими соседями в бесконечной  $2D$  квадратной решётке  $p_c = 0.5$ .

Как было показано в [29], косвенное взаимодействие РККИ между магнитными атомами через электроны проводимости в  $2D$  структурах описывается функцией вида

$$F(2k_F R_{n_1, n_2}) = b \frac{\sin [2k_F R_{n_1, n_2}]}{(2k_F R_{n_1, n_2})^2},$$

где  $b$  — некоторая константа, определяющая интенсивность обменного взаимодействия. Для двумерного случая ферми-импульс электрона проводимости  $k_F = \sqrt{2\pi n_S}$ , плотность свободных электронов на элементарную кристаллическую ячейку  $2D$  ПК решётки в случае металлической матрицы  $n_S = 1/a$ . Численные расчёты показывают, что критическая концентрация ферромагнетика для плоской квадратной решётки при РККИ-взаимодействии между спинами  $p_c \sim 0.52$ .

Для моделирования методом Монте-Карло была написана программа, которая позволяет рассчитать матрицу взаимодействий  $J_{ij}$  между атомами с учётом периодических граничных условий. Алгоритм программы состоит в следующем: первоначально с помощью генератора случайных чисел задаются координаты магнитных атомов, затем вычисляются расстояния между каждым магнитным атомом и его репликой с учётом граничных условий

$$R = a \sqrt{(n_1 \pm n_x)^2 + (n_2 \pm n_y)^2}, \quad (1.42)$$

где  $n_x$  и  $n_y$  — линейные размеры решётки. По сути (1.42) означает построение реплик (в нашем случае для простой квадратной  $2D$  ПК мы будем иметь 9 реплик) для исходной решётки. Далее из полученных девяти расстояний выбирается минимальное, которое используется далее для вычисления обменного взаимодействия

$$J_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & \cdots & J_{1m} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ J_{1n} & \cdots & 0 \end{pmatrix} \quad (1.43)$$

Полученная матрица взаимодействий (1.43) использовалась для нахождения нижайшего энергетического состояния в системе спинов. Метод комбинаторной оптимизации, предназначенный для поиска основного энергетического состояния, в частности метод ветвей и границ, был неоднократно описан в литературе. Кроме энергии, соответствующей основному состоянию, программа также позволяла

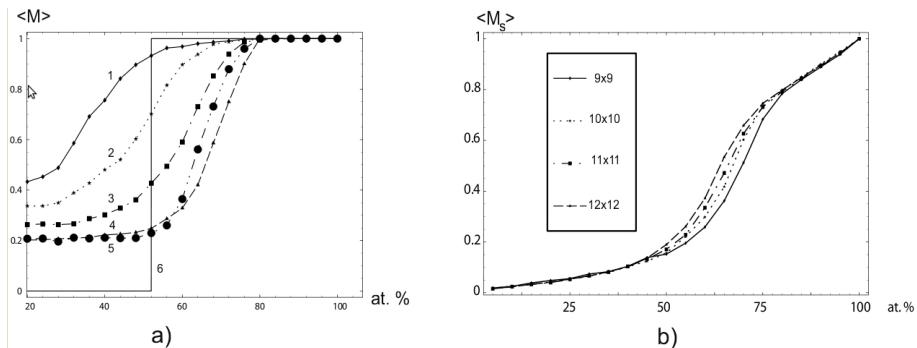


Рис. 1.11. Средняя намагниченность на один спин (а) и на один узел (б) для 2D ПК, 1000 итераций. Обозначения в тексте. На вкладке представлены размеры моделируемых решёток

вычислять намагниченность на один спин и степень фruстрированности в исследуемой системе, т.е. так называемый «мисфит» параметр. «Мисфит» параметр выходит на насыщение при больших концентрациях магнетика для всех исследованных систем.

На рисунке 1.11а представлены результаты численного моделирования (для 1000 итераций) и теоретических расчётов методом случайных полей обменного взаимодействия для простой кубической решётки. Кривые 1–6 представляют собой изменение намагниченности в зависимости от концентрации магнетика для систем  $8 \times 8$ ,  $9 \times 9$ ,  $10 \times 10$ ,  $11 \times 11$ ,  $12 \times 12$ , частиц соответственно. Ступенчатый вид кривой 6 при  $p = 52\%$ , означает переход к ферромагнетизму в случае бесконечной решётки. На рис. 1.11б приведена зависимость относительной намагниченности на один узел решётки. Как видно из рисунка, после 50 ат. % наблюдается заметный рост намагниченности для всех систем.

Сравнение результатов численного моделирования и результатов, полученных методом случайного поля обменного взаимодействия, показывает, что переход в ферромагнитное состояние системы спинов Изинга, взаимодействующих посредством косвенного обмена РККИ на простой квадратной решётке для 2D случая наблюдается в районе концентраций магнитных атомов от 50 до 60 атомных процентов.

Из результатов, приведённых в данном разделе, можно отметить, что:

1. Метод Монте-Карло подтверждает наше предположение о соот-

- вествии появления «протекающего» кластера с фазовым переходом системы к ферромагнитному упорядочению по крайней мере для случая прямого обмена между ближайшими соседями.
2. Интересный результат состоит в том, что и прямое обменное взаимодействие и косвенный РККИ обмен между спинами, распределенными на 2D ПК решетке, дают нам одинаковые критические концентрации магнитного вещества, необходимые для возникновения ферромагнетизма, т.е.  $p_c \sim 0.5$  и в первом и во втором случае. Причиной этого может быть наличие положительного знака в первой осцилляции РККИ обмена.
  3. Оценки критических концентраций, соответствующих переходу разбавленного кристаллического магнетика в ферромагнитное состояние, полученные двумя независимыми методами, находятся в согласии, что подтверждает правомерность применения метода случайных полей обменного взаимодействия.

## 1.6 Влияние конечности размеров наночастицы на концентрационные и магнитные фазовые переходы

Принято считать (см., например, [30]), что значимые изменения магнитных свойств малых частиц начинаются при уменьшении их размеров до такого состояния, когда число поверхностных атомов становится сравнимым или большим половины полного числа атомов в частице. Другой характеристикой, позволяющей оценить малость частиц, может служить длина спин-спиновой корреляции  $\xi$ , используемая при описании спиновых флуктуаций в окрестности критической температуры. В случае, когда размеры частицы меньше, чем корреляционная длина, физические границы, фактически ограничивая  $\xi$ , влияют на магнитные свойства наночастицы. В таких, малых, частицах проявляются размерные эффекты, которые находят отражение в зависимости параметра порядка, критической температуры магнитного и критической точки концентрационного фазового переходов от размеров наночастицы.

Так, например, в работах [31, 32] представлены измерения зависимости удельного магнитного момента  $\langle m \rangle$  от количества атомов в наночастицах железа, никеля и кобальта; показано, что по мере уменьшения числа атомов удельный магнитный момент возрастает; в то время как намагниченность насыщения наночастиц  $\alpha - Fe$  с размерами 7 нм значительно меньше, чем у массивного образца [33].

Зависимость удельного магнитного момента от количества атомов у частиц редкоземельных элементов, в отличие от наночастиц  $3d$ -металлов, имеет обратный ход: момент падает с уменьшением числа атомов [31, 34].

Наряду с изменением параметра порядка с падением числа атомов в наночастице может уменьшаться и температура фазового перехода (см., например, [35]). Подобным образом меняется критическая температура ультратонких плёнок:  $T_c$  падает с уменьшением толщины плёнки (см., например, измерения на плёнках железа, никеля и кобальта [36–43]). Одной из причин такого изменения критической температуры может служить уменьшение (по сравнению с «массивными» частицами) числа ближайших соседей, а следовательно, и ослабление взаимодействия между спиновыми магнитными моментами.

### 1.6.1 Модель

1.  $N^3$  «магнитных» атомов с вероятностью  $p = N^3/N_0^3$  распределены по  $N_0^3$  узлам простой кубической решётки, где  $N_0$  число атомов на ребре наночастицы кубической формы;
2. поля взаимодействия  $h$  между спиновыми магнитными моментами частиц распределены случайным образом, причём взаимодействие реализуется лишь между ближайшими соседями;
3. спиновые магнитные моменты ориентированы вдоль оси, параллельной ребру куба, оси  $Oz$  (приближение модели Изинга).

Функцию распределения случайных полей взаимодействия  $h$  на частице, находящейся в начале координат (см., параграф 1.3) в приближении ближайших соседей и прямого обменного взаимодействия между «магнитными» атомами можно привести к виду:

$$W_j(h) = \sum_{n=0}^z p^{z-n} (1-p)^n \sum_{\nu=1}^{C_z^{z-n}} \sum_{l_\nu \in L(C_z^n(k_j))}^{2^n} \omega_{l_\nu} \delta(h - M_{l_\nu} J), \quad (1.44)$$

где  $k_j$  — множество ближайших соседей магнитного атома с номером  $j$ ,  $z = \dim k_j$  — его координационное число;  $C_z^n(k_j)$  — подмножество  $n$  атомов из полного числа атомов  $z$  ближайших соседей  $j$ -го атома;  $L(\Omega)$  — множество двоичных перестановок элементов произвольного множества  $\Omega$  с количеством элементов, равным  $2^{\dim \Omega}$ . Вводя обозначение  $\alpha_{-n} \equiv 1 - \alpha_n$ , получаем  $\omega_{l_\nu} = \prod_{\nu=1, l_\nu \in k_j}^z \alpha_{\pm l_\nu}$  и  $M_{l_\nu} = \sum_{n \in k_j} \pm m_n = m_0 \sum_{n \in k_j} \pm |2\alpha_n - 1|$ . Наконец, через  $J$  обозначена константа обменного взаимодействия. Воспользовавшись

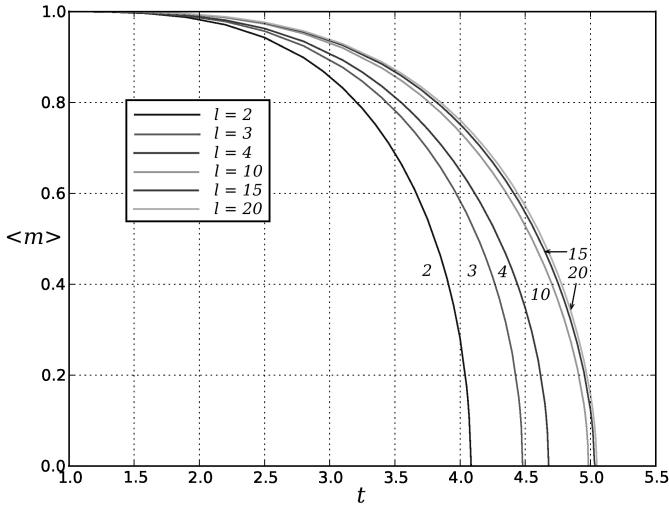


Рис. 1.12. Температурная зависимость безразмерного удельного магнитного момента от толщины плёнки  $l$

выражением для функции распределения полей взаимодействия (1.44), нетрудно получить уравнения, определяющие средние относительные магнитные моменты на каждом узле решётки:

$$\begin{aligned}
 \langle \mu_j \rangle &= \int \operatorname{th} \left( \frac{m_j h}{k_B T} \right) W_j(h) dh = \\
 &= \sum_{n=0}^z p^{z-n} (1-p)^n \sum_{\nu=1}^{C_n^{z-n}} \sum_{l_\nu \in L(C_z^n(k_j))}^{2^n} \omega_{l_\nu} \operatorname{th} \left( \frac{M_{l_\nu} J}{k_B T} \right). \tag{1.45}
 \end{aligned}$$

Соотношение (1.45) позволяет исследовать зависимость магнитного момента системы  $M = \sum_{j=1}^{N^3} \langle \mu_j \rangle$  от размеров наночастицы, температуры и концентрации  $p$ , а также определить зависимость температуры фазового перехода и порога протекания от размеров наночастиц.

Таблица 1.4 Теоретические и экспериментальные значения аргумента  $\lambda$  и критического показателя  $\nu$

Плёнка	$l$ (монослои)	$\lambda$	$\nu$	Ссылка
Ni/Cu(111)	1 – 8	$1.48 \pm 0.2$	$0.68 \pm 0.09$	[46]
Ni/Cu(111)	1 – 10	$1.44 \pm 0.2$	$0.70 \pm 0.10$	[47]
Ni(111)/W(110)	7.5 – 20	$1.42 \pm 0.3$	$0.70 \pm 0.15$	[48]
Ni(111)/W(110)	5 – 20	$1.4 \pm 0.2$	$0.70 \pm 0.10$	[40]
Расчёт	2 – 15	1.25	0.8	

## 1.6.2 Ультратонкие плёнки

На рис. 1.12 представлены графики температурной зависимости безразмерного удельного (приходящегося на один атом) магнитного момента  $\langle m \rangle = \sum_j^{N^3} \langle \mu_j \rangle / N_0^3$  плёнок разной толщины  $l$ , измеряемой в монослоях, при концентрации магнитных атомов  $p = 1$ . Как и следовало ожидать, уменьшение числа монослоев приводит к сокращению среднего числа ближайших соседей и, как следствие, к понижению температуры Кюри.

Относительное изменение температуры Кюри с ростом толщины можно описать с помощью соотношения, введённого в работах [41, 42]:

$$\epsilon_l = 1 - \frac{T_C(l)}{T_C(l \rightarrow \infty)} = c_0 l^{-\lambda} \quad (5) \quad (1.46)$$

где  $T_C(l \rightarrow \infty)$  — температура массивного образца,  $l$  — число монослоев,  $c_0$  — постоянная, аргумент  $\lambda$  связан с критическим показателем корреляции спиновых магнитных моментов  $\nu$  как  $\lambda = 1/\nu$ . Зависимость  $\epsilon_l = \epsilon_l(l)$ , представленная на рисунке 1.13, аппроксируется соотношением (1.46) с  $\lambda = 1.25$ . Данное значение соответствует экспериментальным, полученным на плёнках Ni/Cu(111) и Ni(111)/W(110) (см. таблицу 1.4). Критический показатель корреляции  $\nu = \frac{1}{\lambda} = 0.8$  близок значению  $\nu = 0.71$ , полученному в рамках трёхмерной модели Гейзенберга с помощью ренормгрупповых расчётов [44, 45].

## 1.6.3 Наночастицы конечных размеров

Уменьшение размеров наночастицы, также как уменьшение толщины в ультратонких плёнках, приводит к усилению роли поверхности, что выражается в уменьшении числа ближайших соседей

и, следовательно, к падению температуры фазового перехода (см. рис. 1.14). Понижение концентрации магнитных атомов приводит к уменьшению не только удельного магнитного момента, но и критической температуры. Отметим, что в наночастице, все узлы кристаллической решётки которой заполнены «магнитными» атомами, относительное изменение температуры Кюри с увеличением её размера, измеряемого количеством атомов на ребре  $N_0$  (см. рис. 1.15), неплохо описывается линейной функцией от  $1/N_0$ :

$$\epsilon(N_0) = \frac{T_c(N_0 \rightarrow \infty) - T_c(N_0)}{T_c(N_0 \rightarrow \infty)} \sim \frac{1}{N_0} \quad (1.47)$$

что согласуется с результатами эксперимента [35]. Здесь  $T_c(N_0 \rightarrow \infty)$  — температура Кюри «массивной» частицы.

Зависимость температуры Кюри  $T_C$  от размера частицы (числа атомов на ребре) при различной концентрации магнитных атомов представлена на рис. 1.16. Падение  $T_C$  связано как с уменьшением концентрации «магнитных» атомов, так и ослаблением взаимодействия (уменьшением числа ближайших «магнитных» соседей).

Уменьшение концентрации магнитных атомов, и, следовательно, взаимодействия между ними, приводит при достижении критической концентрации  $p_c$  к потере упорядочения — концентрационному фазовому переходу (см. рис. 1.17). Нетрудно заметить, что кривая  $p_c = p_c(N)$  асимптотически стремится к  $p_c(N \rightarrow \infty) = 0.31$  [11, 49], порогу протекания простой кубической решётки с шестью соседями.

Резюмируя результаты данной работы, отметим, что предлагаемая модель случайно взаимодействующих атомных магнитных моментов позволила провести анализ влияния поверхности, ограничивающей наночастицу, на процесс упорядочения в разбавленных магнетиках.

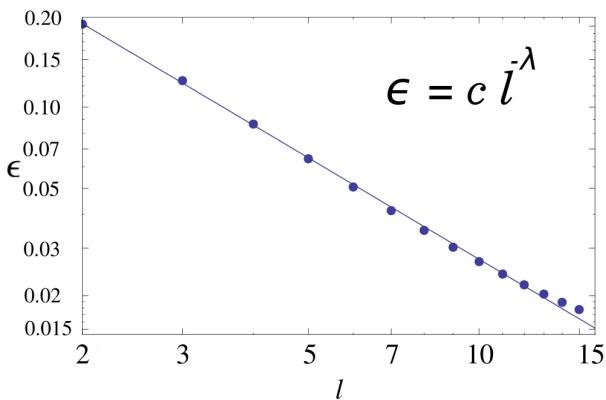


Рис. 1.13. Логарифмическая зависимость относительного изменения температуры Кюри  $\epsilon_l$  от толщины плёнки  $l$  (в монослоях)

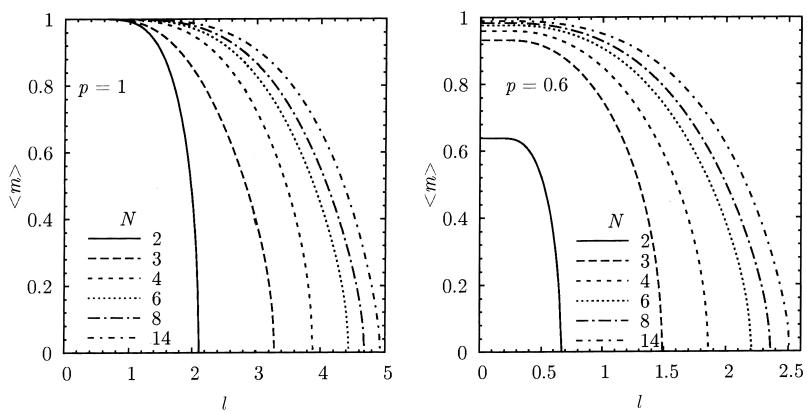


Рис. 1.14. Зависимость удельного магнитного момента наночастиц разного размера от приведённой температуры  $t$  и концентрации магнитных атомов  $p$

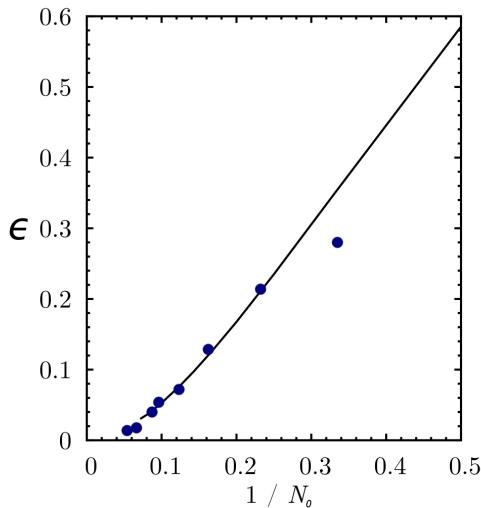


Рис. 1.15. Зависимость относительного изменения температуры Кюри  $\epsilon (N_0)$  от обратного размера наночастицы, измеряемого количеством атомов на ребре  $N_0$ . Точками отмечены результаты эксперимента [35]

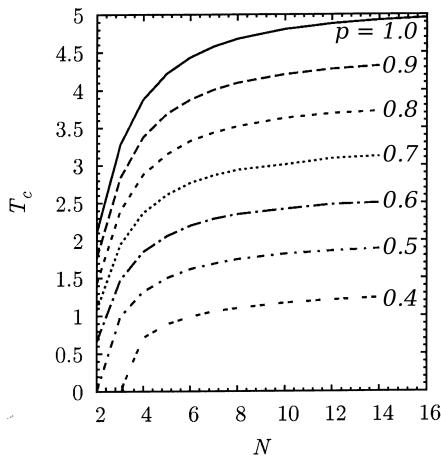


Рис. 1.16. Зависимость температуры Кюри от числа атомов на ребре  $N_0$  при различной концентрации «магнитных» атомов  $p$

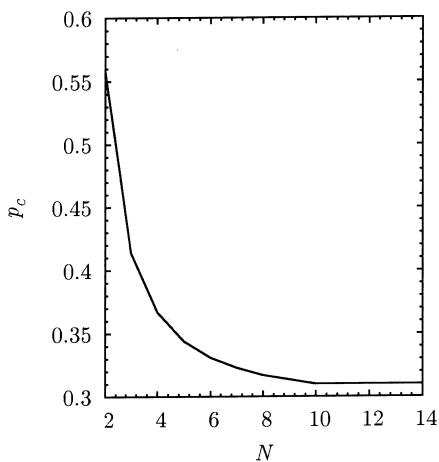


Рис. 1.17. Зависимость критической концентрации  $p_c$  от размеров наночастицы

## Глава 2

# Магнитостатическое взаимодействие в системе наночастиц

### 2.1 Магнитостатическое взаимодействие в одномерной, двумерной и трёхмерной системах наночастиц

Физико-химические условия образования магнитного минерала определяют не только структуру и размеры ферромагнитных зёрен, но и их пространственное распределение. Наряду с наиболее распространённым однородным распределением зёрен магнитного минерала по объёму немагнитной матрицы могут существовать поверхностное и линейное распределения. Например, при окислении пирита частицы магнетита возникают и растут в тонком поверхностном слое образца [50]. В осадках, в той или иной мере, магнитная фракция может быть представлена железобактериями, составляющими во многих водоёмах более половины бактериопланктона [51]. При своих незначительных размерах  $10^{-5} \div 10^{-6}$  м железобактерия содержит несколько десятков однодоменных зёрен магнетита, расположенных в виде цепочки.

Рассмотрим  $N + 1$  однодоменных наночастиц, которые хаотически распределены в немагнитной матрице и взаимодействуют между собой как точечные диполи. Тогда, воспользовавшись методом

случайного поля (см. параграф 1.3), характеристическую функцию проекции случайного поля магнитостатического взаимодействия  $h$  на частице, находящейся в начале системы координат, можно представить в виде:

$$F(\rho) = \frac{1}{\Gamma_k^N} \left\{ \int \exp(i\rho h) \tau(\mathbf{m}) d\mathbf{m} d\Gamma_k \right\}^N \quad (2.1)$$

где  $\Gamma_k$  — объём  $k$ -мерного ансамбля ( $k = 1, 2, 3$ ),  $\tau(\mathbf{m})d\mathbf{m}$  — функция распределения по магнитным моментам  $\mathbf{m}$  частиц,

$$h = (\mathbf{h}, \mathbf{l}) = \frac{m}{r^3} [3(\mathbf{e}_m, \mathbf{e}_r)(\mathbf{l}, \mathbf{e}_r) - (\mathbf{e}_m, \mathbf{l})] \quad (2.2)$$

где  $\mathbf{e}_m$ ,  $\mathbf{e}_r$  и  $\mathbf{l}$  — единичные векторы магнитного момента  $\mathbf{m}$ , радиус-вектора  $\mathbf{r}$  и произвольного направления, на которое проектируется вектор  $\mathbf{h}$  соответственно. Приближение точечного диполя, которое используется для расчета случайного поля взаимодействия, с большой степенью точности выполняется на расстояниях, вдвое превышающих размеры частицы, что соответствует объёмной концентрации ферромагнетика  $c < 2^{-k}$ .

Если при достаточно больших  $N$  ( $N \rightarrow \infty$ ) концентрация частиц  $n_k = N/\Gamma_k$  конечна, то характеристическая функция может быть определена следующим образом:

$$F(\rho) = \exp \left\{ n_k \int (1 - e^{i\rho h}) \tau(\mathbf{m}) d\mathbf{m} d\Gamma_k \right\} \quad (2.3)$$

Соотношения (2.1) и (2.3) являются результатом обобщения метода построения  $F(\rho)$ , используемого в работе [52].

Наглядный и легко интерпретируемый результат можно получить лишь в двух предельных случаях: малых и больших (но не более  $c \approx 2^{-k}$ ) концентраций.

### 2.1.1 Малые концентрации

Замена в (2.3)  $r$  на  $y = 1/r^3$  и интегрирование по  $y$  позволяет привести характеристическую функцию к виду:

$$F(\rho) = \exp \left\{ i(A_k \rho)^{k/3} (\text{sign } \rho)^{k+1} - (B_k |\rho|)^{k/3} \right\} \quad (2.4)$$

Отметим, что при  $k = 3$  выражение (2.4) является характеристической функцией распределения Коши:

$$W(h) = \frac{1}{\pi} \frac{B_3}{B_3^2 + (h - A_3)^2} \quad (2.5)$$

Соотношение (2.5) и свойства магнитостатического взаимодействия трёхмерного ансамбля довольно подробно исследовались в работе [52]. Там же дана оценка параметра  $A_3$ , имеющего смысл наиболее вероятного значения проекции поля  $\mathbf{h}$ , и  $B_3$  определяющего эффективную ширину распределения по полям взаимодействия.

Функция распределения  $W(h)$  для одно- и двухмерного ансамбля может быть найдена стандартным способом:

$$\begin{aligned} W(h) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\rho) \exp(-i\rho h) d\rho = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \exp\left[-(B_k \rho)^{k/3}\right] \cos\left[\rho h + (\text{sign } D)^{k+1}\right] (\rho A_k)^{k/3} d\rho, \end{aligned} \quad (2.6)$$

где параметры функции распределения  $A_k$  и  $B_k$  находятся из следующих соотношений:

$$\begin{aligned} A_k &= \left\{ \frac{3\pi n_k}{2k \cos \frac{\pi k}{6} \Gamma\left(\frac{k}{3}\right)} \int (D \text{sign } \rho)^{k/3} [\text{sign}(\rho D)]^{k+1} \tau(\mathbf{m}) d\mathbf{m} d\varphi^{k-1} \right\}^{3/k}, \\ B_k &= \left\{ \frac{3\pi n_k}{2k \sin \frac{\pi k}{6} \Gamma\left(\frac{k}{3}\right)} \int (D \text{sign } \rho)^{k/3} \tau(\mathbf{m}) d\mathbf{m} d\varphi^{k-1} \right\}^{3/k}, \end{aligned} \quad (2.7)$$

$D = m [3(\mathbf{e}_m, \mathbf{e}_r) (\mathbf{l}, \mathbf{e}_r) - (\mathbf{e}_m, \mathbf{l})]$ ,  $\Gamma(n)$  — гамма-функция,  $\varphi$  — полярный угол.

В наиболее простом варианте, когда магнитные моменты  $\alpha N$  ориентированы по  $\mathbf{l}$ , а  $\beta N$  — против  $\mathbf{l}$ , нетрудно провести расчет параметров распределения (2.6):

$$A_k = H_{0k}(\alpha - \beta)^{3/k}, \quad H_{0k} = a_k I_s c^{3/k} \quad (2.8)$$

$$B_k = b_k I_s c^{3/k}. \quad (2.9)$$

Коэффициенты  $a_k$ , и  $b_k$ , зависящие от ориентации вектора  $\mathbf{l}$  и размерности ансамбля, проведены в таблице 2.1,  $c$  — объёмная концентрация ферромагнетика.

Таблица 2.1 Коэффициенты, входящие в параметры распределений по полям взаимодействия [52, 53],  $N_{dem}$  – размагничивающий фактор.

	$k = 1$		$k = 2$		$k = 3$
	вектор 1 перпендикулярен оси цепочки	вектор 1 параллелен оси цепочки	вектор 1 перпендикулярен тонкому слою	вектор 1 параллелен тонкому слою	объём
$a_k$	-4.6	9.2	27.4	9.4	$3.4 - N_{dem}$
$b_k$	22.8	45.6	11.9	10.4	5.0
$d_k$	-1.6	1.6	-6.2	3.1	4.2
$e_k$	0.4	0.8	0.9	1.1	1.3

Результаты численного расчета функции распределения случайных полей взаимодействия одно- и двухмерного ансамблей показаны на рисунках 2.1 и 2.2. В выбранных координатах вид кривых одинаков для любых характерных полей  $B$ . Сравнивая распределения полей взаимодействия в размагниченнном состоянии (кривые 1) с распределением Коши (кривые 2), можно убедиться, что при малых концентрациях частицы в цепочке взаимодействуют значительно слабее, нежели в двух-, а тем более в трёхмерном ансамбле. Физически этот результат вполне понятен, так как с уменьшением размерности ансамбля уменьшается число ближайших соседей, а следовательно, и интенсивность взаимодействия. Именно изменением числа ближайших соседей обусловлена различная зависимость характерного поля  $B$  от концентрации ( $B_k \sim c^{3/k}$ ).

Отметим также несимметричность распределения случайных полей по отношению к направлению намагниченности системы частиц, расположенных в тонком слое (кривые 3 и 4 на рис. 2.1). Несимметричность  $W(h)$  связана с двухмерностью задачи, так как при намагничивании перпендикулярно плоскости слоя поля  $h$  ориентированы перпендикулярно этой плоскости, причем антипараллельно намагниченности. Если же намагничивание частиц происходит в плоскости слоя, то направление вектора  $\mathbf{h}$  в этой плоскости произвольно, что и определяет отличие кривых 3 и 4 на рис. 2.1.

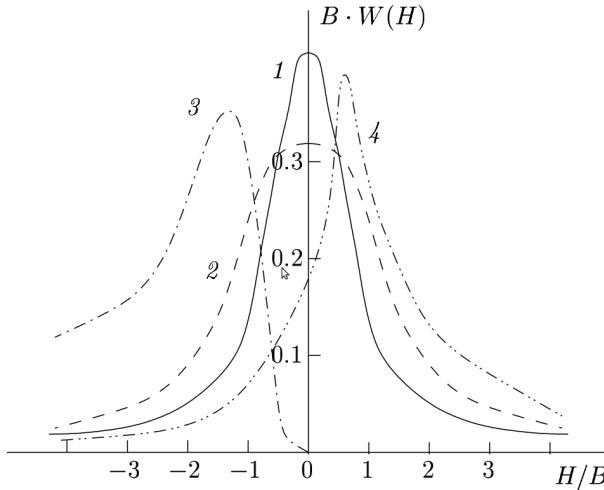


Рис. 2.1. Функции распределения проекции поля взаимодействия  $W(h)$  для тонкого слоя. Кривая 1 — распределение по  $h$  в размагниченном состоянии, кривая 2 — распределение Коши. Кривые 3 и 4 — распределения при намагничивании до насыщения

### 2.1.2 Большие концентрации

С увеличением концентрации магнитных зёрен все большую роль во взаимодействии между ними будут играть ближайшие соседи, поэтому при достаточно больших  $c$  распределение случайных полей может быть нормальным.

Воспользуемся методом, изложенным в работе [53], согласно которому распределение случайной величины подчиняется нормальному закону, если в разложении характеристической функции пренебречь членами выше второй степени, т. е. выполняются условия:

$$\frac{\lambda_3(k)}{3\lambda_2^{3/2}(k)} \ll 1, \frac{\lambda_4(k)}{12\lambda_2^2(k)} \ll 1, \quad (2.10)$$

где  $\lambda_n(k)$  — моменты  $n$ -го порядка —

$$\lambda_n(k) = n_k \int (\mathbf{h}, \mathbf{l})^n \tau(\mathbf{m}) d\mathbf{m} d\Gamma_k. \quad (2.11)$$

Расчет по формулам (2.10), (2.11) показывает, что при концентрации ферромагнетика  $c \gg 0.01$  в одномерном и при  $c \gg 0.03$  в

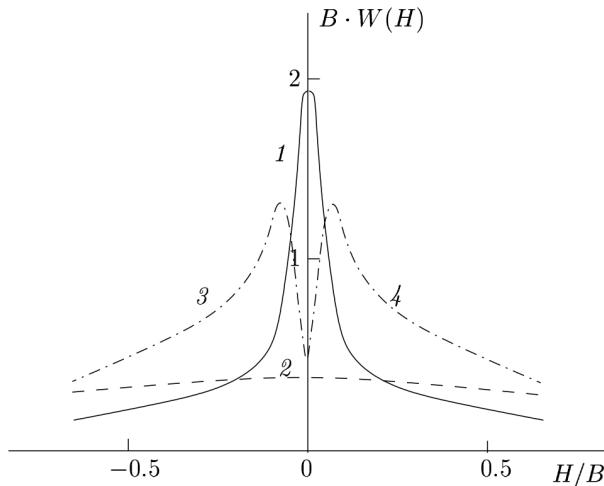


Рис. 2.2. Функции распределения проекции поля взаимодействия  $W(h)$  для цепочки. Кривая 1 — распределение по  $h$  в размагниченном состоянии, кривая 2 — распределение Коши. Кривые 3 и 4 — распределения по  $h$  при намагничивании до насыщения перпендикулярно и параллельно цепочке соответственно

двуухмерном ансамбле поля взаимодействия распределены по нормальному закону с параметрами  $A_k = d_k c I_s(\alpha - \beta) = H_{0k}(\alpha - \beta)$  и  $B_k = e_k \sqrt{c} I_s$ , которые являются средним и характерным полем взаимодействия.

В заключение параграфа отметим:

1. Магнитное взаимодействие между частицами существенно зависит от их пространственного распределения в образце и объёмной концентрации ферромагнетика. В случае малых концентраций для двухмерного ансамбля  $W(h)$  близка к функции распределения Коши, реализуемого для системы зёрен, рассеянных по объёму немагнитной матрицы. Функция  $W(h)$  для длинной цепочки резко отличается от распределения Коши.
2. При концентрациях  $c \gg 0.06, 0.03$  и  $0.01$  для одно-, двух- и трёхмерного ансамблей соответственно распределение  $W(h)$  описывается нормальным законом. Так как приближение взаимодействия точечных диполей выполняется при  $c < 2^{-k}$ , где  $k$  — размерность ансамбля, то приведённые выше условия могут

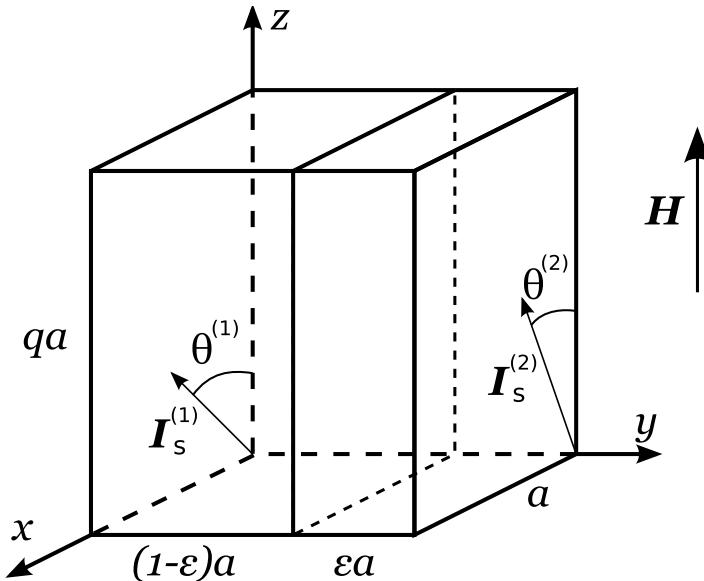


Рис. 2.3. Иллюстрация к модели двухфазной частицы

быть выполнены лишь для трёхмерного ансамбля.

3. Характерное поле магнитостатического взаимодействия зависит от размерности ансамбля:  $B \sim c^{3/k} I_s$  если концентрация мала, и  $B \sim \sqrt{c} I_s$  для любого ансамбля с большой концентрацией ферромагнетика.

## 2.2 Магнитостатическое взаимодействие в системе двухфазных частиц

Достаточно детальное исследование магнитных свойства двухфазных суперпарамагнитных частиц представлено работах [54,55]. В них при моделировании процесса намагничивания гетерогенной наночастицы использовалась следующая модель:

1. Частица имеющая форму параллелепипеда с основанием  $a^2$  (в плоскости  $xOy$ ) и высотой  $qa$  (вдоль оси  $Oz$ ) представлена двумя соседствующими однородно намагниченными ферромагнитными фазами размерами вдоль короткой оси  $εa$  и  $(1 - ε)a$  соответственно (см. рис. 2.3).

- Считается, что векторы спонтанной намагниченности фаз  $\mathbf{I}_s^{(1)}$  и  $\mathbf{I}_s^{(2)}$  расположены в плоскости одной из граней (плоскости  $xOz$ ), а оси кристаллографической анизотропии  $\langle k_A \rangle^{(1)}$  и  $\langle k_A \rangle^{(2)}$  обоих многоосных ферромагнетиков параллельны ребру, принадлежащему выбранной грани (оси  $Oz$ ).
- Внешнее магнитное поле  $H$  приложено вдоль оси  $Oz$ .

Анализ полной энергии двухфазной частицы  $E = E_A + E_m + E_{ex} + E_H$  включающей — энергию кристаллографической анизотропии ( $E_A$ ), энергию магнитостатического взаимодействия ( $E_m$ ), энергию межфазного обменного взаимодействия ( $E_{ex}$ ) и энергию магнитного момента зерна во внешнем магнитном поле показал, что в пренебрежении тепловыми флуктуациями магнитного момента и в отсутствие внешнего магнитного поля двухфазная частица может находиться в одном из перечисленных ниже состояний:

- *в первом « $(\uparrow\uparrow)$ -состоянии»* магнитные моменты обеих фаз параллельны и направлены вдоль оси  $Oz$ ;
- *во втором « $(\uparrow\downarrow)$ -состоянии»* фазы намагничены антипараллельно, а магнитный момент первой фазы  $\mathbf{m}^{(1)}$  направлен по оси  $Oz$ ;
- *третье « $(\downarrow\downarrow)$ -состояние»* отличается от первого антипараллельной относительно оси  $Oz$  ориентацией намагниченостей фаз;
- *в четвертом « $(\downarrow\uparrow)$ -состоянии»* магнитный момент второй фазы направлен вдоль, а первый — против оси  $Oz$ .

Причем, если магнитостатическое взаимодействие между фазами преобладает над обменным, то первое и третье состояния метастабильны, так как свободная энергия зерна в этих состояниях больше, нежели во втором и четвертом. В противном случае метастабильны второе и четвертое состояния. Во внешнем магнитном поле переход из метастабильного состояния в основное реализуется при достижении поля некоторого критического. Спектр (шести) критических полей определяет потенциальные барьеры и, соответственно, вероятности перехода из одного состояния в другое  $W_{ik}$ . Нормированный на единицу вектор заселенности состояний двухфазной частицы

$$\mathbf{n}(t) = \{N_1(t), N_2(t), N_3(t), N_4(t) = 1 - [N_1(t) + N_2(t) + N_3(t)]\},$$

являющийся решением релаксационного уравнения, выражается через  $W_{ik}$  следующим образом:

$$\mathbf{N}(t) = \mathbf{N}_0 \exp\left(\widetilde{\mathbf{W}}t\right) + \mathbf{V} \int_0^t \exp\left\{\widetilde{\mathbf{W}}(t-\tau)\right\} d\tau, \quad (2.12)$$

где

$$\widetilde{\mathbf{W}} = \begin{cases} -\sum_{j \neq i}^4 W_{ij} - W_{4i}, & i = k \\ W_{ki} - W_{4i}, & i \neq r \end{cases}, \quad (2.13)$$

$$\mathbf{N} = \begin{pmatrix} N_1(t) \\ N_2(t) \\ N_3(t) \end{pmatrix}, \quad \mathbf{V} = \begin{pmatrix} W_{41} \\ W_{24} \\ W_{43} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{N}_0 = \begin{pmatrix} N_1(0) \\ N_2(0) \\ N_3(0) \end{pmatrix}.$$

Соотношения (2.12), (2.13) определяют распределение по магнитным состояниям системы невзаимодействующих между собой двухфазных суперпарамагнитных наночастиц.

Для анализа магнитного взаимодействия в ансамбле химически неоднородных суперпарамагнитных частиц воспользуемся описанным выше методом случайного поля (см. параграф 1.3). Также как и предыдущем параграфе рассмотрим ансамбль из  $N + 1$  двухфазных частиц, хаотически рассеянных в немагнитной матрице, взаимодействующих между собой как точечные диполи. При известном распределении частиц по объёму, когда в каждом элементарном объеме  $dV$ ; можно найти частицу с магнитным моментом  $\mathbf{m}_i$ , вероятность обнаружить в начале координат проекцию поля взаимодействия  $h$  на выделенное внешним полем  $\mathbf{H}$  на направление 1 в интервале от  $h$  до  $h + dh$  равна:

$$\delta \left[ h - \sum_{i=1}^N \varphi_i(\mathbf{m}_i, \mathbf{r}_i) \right] dh,$$

где ( $\varphi_i$  — проекция на направление 1 поля, создаваемого частицей с магнитным моментом  $\mathbf{m}_i$ , расположенной в точке  $\mathbf{r}_i$ . Тогда полная вероятность того, что поле лежит в интервале от  $h$  до  $h + dh$  определяется следующим образом:

$$W(h) dh = \frac{1}{V^N} \int \delta \left( h - \sum_{i=1}^N \varphi_i(\mathbf{m}_i, \mathbf{r}_i) \prod_{i=1}^N \tau(\mathbf{m}_i) d\mathbf{m}_i dV_i \right) dh, \quad (2.14)$$

где  $\tau(\mathbf{m}_i) d\mathbf{m}_i dV_i / V_i$  — вероятность частицы с магнитным моментом от  $\mathbf{m}_i$  до  $\mathbf{m}_i + d\mathbf{m}_i$  попасть в элемент объёма  $dV_i$ ,  $\tau(\mathbf{m}_i)$  —

функция распределения частиц в образце по величине и направлению магнитного момента  $\mathbf{t}$ , которая в случае, когда магнитный момент зерна ориентирован по или против направления, выделяемого внешним полем, может быть выражена через заселенности магнитных состояний  $\mathbf{N} = \{N_1, N_2, N_3, N_4\}$  (см. (2.12), (2.12)):

$$\begin{aligned}\tau(\mathbf{m}_i) d\mathbf{m}_i = & N_{1i} \delta(m_i - m_1) \delta(\gamma_i) + N_{2i} \delta(m_i - m_2) \delta(\gamma_i) + \\ & N_{3i} \delta(m_i - m_1) \delta(\pi - \gamma_i) + N_{4i} \delta(m_i - m_2) \delta(\pi - \gamma_i),\end{aligned}\quad (2.15)$$

где  $m_1 = a^3 q [I_{s1}(1 - \varepsilon) + I_{s2}\varepsilon]$ ,  $m_2 = a^3 q [I_{s1}(1 - \varepsilon) - I_{s2}\varepsilon]$  — магнитные моменты соответствующих частиц с параллельной и антипараллельной ориентацией намагниченностей фаз,  $\gamma_i$  — угол между направлением  $\mathbf{m}_i$  и  $\mathbf{l}$ . Характеристическая функция

$$A(\rho) = \int W(h) \exp(i\rho h) dh,$$

представляющая собой преобразование Фурье функции  $W(h)$ , имеет вид:

$$A(\rho) = \frac{1}{V^N} \int \cdots \int \exp(i\rho \sum_{i=1}^N \varphi_i(\mathbf{m}_i, \mathbf{r}_i)) \prod_i \tau(\mathbf{m}_i) d\mathbf{m}_i dV_i. \quad (2.16)$$

Используя условие нормировки  $\int \tau(\mathbf{m}_i) d\mathbf{m}_i = 1$ , а также полагая что при  $N \rightarrow \infty$ ,  $n$  — число частиц в единице объёма — остаётся неизменным (приближение малых концентраций), выражение (2.16) можно записать:

$$A(\rho) = \left[ 1 - \frac{n}{N} \int \exp(i\rho\varphi) \tau(\mathbf{m}) d\mathbf{m} dV \right]^N \rightarrow \exp\{-c(\rho)\}, \quad (2.17)$$

$$c(\rho) = n \int \exp(i\rho\varphi) \tau(\mathbf{m}) d\mathbf{m} dV, \quad (2.18)$$

$$\varphi = -\frac{m \cos \gamma (1 - 3 \cos^2 \theta)}{r^3}, \quad (2.19)$$

где  $\theta$  — угол между направлением  $\mathbf{l}$  и радиусом-вектором частицы. Интегрирование в выражении (2.18) приводит к следующему результату:

$$c(\rho) = n \int \{N_1 I_-(m_1, \rho) + N_2 I_-(m_2, \rho) + N_3 I_+(m_1, \rho) + N_4 I_+(m_2, \rho)\}, \quad (2.20)$$

где

$$I_{\pm}(m, \rho) = \int \left\{ 1 - \exp \left[ \pm \frac{i\rho m}{r^3} (1 - 3\cos^2\theta) \right] \right\} dV. \quad (2.21)$$

Учитывая, что  $I_{\pm}(m, \rho) = bm|\rho| \pm iam\rho$ , где  $b \approx 5$ ,  $a = \hat{N} - 4\pi/3 - 4\pi/15$ ,  $\hat{N}$  – размагничивающий коэффициент, приходим к функции распределения, описываемой законом Коши:

$$W(h) dh = \frac{B}{\pi} \frac{dh}{B^2 + (h - aI)^2}, \quad (2.22)$$

где параметр распределения  $B$  и намагниченность  $I$  определяются с помощью системы уравнений

$$\begin{aligned} B &= \frac{cb}{qa^3} \int [(N_1(H+h) + N_3(H+h))m_1 + \\ &\quad + (N_2(H+h) + N_4(H+h))|m_2|] W(h) dh, \\ I &= \frac{c}{qa^3} \int \{(N_1(H+h) - N_3(H+h))m_1 + \\ &\quad + (N_2(H+h) - N_4(H+h))m_2\} W(h) dh, \end{aligned} \quad (2.23)$$

здесь  $c = N qa^3/V$  – объёмная концентрация ферромагнетика.

Как отмечалось выше, в случае больших концентраций ( $c > 0.1$ ) распределение случайного поля взаимодействия подчиняется нормальному закону:

$$W(h) dh = \frac{1}{\sqrt{2\pi}B} \exp \left\{ -\frac{(h - \langle h \rangle)^2}{2B^2} \right\} dh, \quad (2.24)$$

где согласно (2.11)

$$\begin{aligned} \langle h \rangle &= \frac{c}{qa^3} \int \left\{ \int \left( \frac{3(\mathbf{m}, \mathbf{r})\mathbf{r}}{r^5} - \frac{\mathbf{m}}{r^3}, \mathbf{l} \right) \tau(\mathbf{m}) d\mathbf{m} dV \right\} W(h) dh = \\ &= \frac{c}{qa^3} \int [(N_1(H+h) - N_3(H+h))m_1 + \\ &\quad + (N_2(H+h) - N_4(H+h))m_2] W(h) dh, \end{aligned} \quad (2.25)$$

$$\begin{aligned}
B &= \left( \frac{c}{qa^3} \int \left\{ \int \left( \frac{3(\mathbf{m}, \mathbf{r}) \mathbf{r}}{r^5} - \frac{\mathbf{m}}{r^3}, \mathbf{l} \right)^2 \tau(\mathbf{m}) d\mathbf{m} dV \right\} W(h) dh \right)^{1/2} = \\
&= \left( \frac{c}{qa^3} \int \left[ (N_1(H+h) + N_3(H+h))m_1^2 + \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + (N_2(H+h) + N_4(H+h))m_2^2 \right] W(h) dh \right)^{1/2}
\end{aligned}$$

Полученные системы самосогласованных уравнений (2.22) – (2.25) вместе с соотношениями, определяющими вектор заселенности  $\mathbf{N} = \{N_1, N_2, N_3, N_4\}$  (см. [55]), позволяют оценить не только характерное поле взаимодействия  $B$ , но и рассчитать величину намагниченности  $I$  системы взаимодействующих суперпарамагнитных двухфазных наночастиц, образованной во внешнем магнитном поле  $H$ .

## 2.3 Особенности магнитостатического взаимодействия в ансамбле растущих наночастиц

В ансамбле растущих суперпарамагнитных частиц существенным магнитным моментом будут обладать лишь те, для которых высота энергетического барьера  $\Delta E$  разделяющего два равновесных состояния, превзойдет характерную энергию термических флюктуаций  $kT$ . Как следует из модели Нееля, в силу экспоненциальной зависимости времени перехода из одного равновесного состояния в другое от отношения  $\Delta E/kT$  объём блокирования  $v_b$  магнитного момента невзаимодействующих частиц логарифмически зависит от времени измерения

$$v_b = \frac{2kT_b}{I_s(T_b)H_c(T_b)} \ln(f_0 t), \quad (2.26)$$

где  $I_s(T_b)$ ,  $H_c(T_b)$  – намагниченность насыщения и критическое поле перемагничивания однодоменной частицы при блокирующей температуре  $T_b$ ,  $f_0 \sim 10^{9 \div 10}$  Гц.

Предполагая, что «легкие» оси частиц, как и поля магнитостатического взаимодействия, ориентированы хаотически, выражение

(2.26) можно обобщить на случай магнитостатически взаимодействующего ансамбля [56]

$$v_b(\mathbf{h}) = \begin{cases} v_b \left(1 + \frac{|\mathbf{h} + \mathbf{H}|}{H_c}\right)^{-2}, & |\mathbf{h} + \mathbf{H}| \leq H_c \\ v_b \left(1 + \frac{|\mathbf{h} + \mathbf{H}|}{H_c}\right)^{-1}/2, & |\mathbf{h} + \mathbf{H}| \geq H_c \end{cases} \quad (2.27)$$

При этом эффективный магнитный момент подсистемы, находящейся в суммарном поле  $\mathbf{h} + \mathbf{H}$  определяется соотношением:

$$m_{ef} = \begin{cases} m(T) \operatorname{th} \{v I_s |\mathbf{h} + \mathbf{H}| / kT\}, & v < v_b(\mathbf{h}) \\ m(T) \operatorname{th} \{v_b(\mathbf{h}) I_s(T_b) |\mathbf{h} + \mathbf{H}| / kT\}, & v \geq v_b(\mathbf{h}) \end{cases} \quad (2.28)$$

Для частиц с одинаковым объёмом  $v$  усредненный по ансамблю модуль магнитного момента  $\langle m_{ef} \rangle$  в нулевом внешнем поле равен

$$\langle m_{ef} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} m \left| \operatorname{th} \frac{mh}{kT} \right| W(h) dh \quad (2.29)$$

где  $m = v I_s$ ,  $W(h)$  — распределение Коши, если объёмная концентрация ферримагнетика  $c < 0.1$ , или распределение Гаусса, если  $c > 0.1$  (см. параграф 2.1). В [57] показано, что в данной системе может возникать упорядочение типа «дипольное стекло». Как будет показано ниже, в ансамбле растущих суперпарамагнитных частиц такое упорядочение возможно лишь при достижении ими некоторого объёма  $w$ .

Пусть функция распределения  $W(h) = 1/2B$ , если  $-B \leq h \leq B$  и  $W(h) = 0$ , если  $|h| > B$ . Здесь  $B$  — характерное поле взаимодействия, которое в зависимости от концентрации ферримагнетика равно:

$$B = \begin{cases} \frac{5}{V} \int_0^{v_m} \langle m_{ef} \rangle g(v) dv, & c < 0.1, \\ 1.32 \left[ \frac{1}{V} \int_0^{v_m} \frac{\langle m_{ef} \rangle^2}{v} g(v) dv \right]^{1/2}, & c > 0.1, \end{cases} \quad (2.30)$$

где  $g(v)$  — функция распределения по  $v$ ,  $V$  — объём, занимаемый ансамблем. Соотношение (2.30) является обобщением выражений для характерного поля системы одинаковых по объёму частиц [57] на случай, когда они распределены по  $v$  от нуля до максимального

объёма  $v_m$ . В дальнейшем будем считать, что  $g(v) = g_0 = \text{const}$ . Тогда число частиц  $N(v_m) = \int_0^{v_m} g(v) dv = g_0 v_m$ , а объёмная концентрация  $c = g_0 v_m^2 / 2V$ . Отметим, что если  $V$  увеличивается пропорционально приросту объёма ферримагнитного вещества, то концентрация остаётся постоянной. Такое может быть, например, при образовании слоя ферримагнетика на поверхности немагнитного образца [50].

Уравнения (2.30) имеют ненулевое решение при следующих условиях:

$$\begin{aligned} \lim_{B \rightarrow 0} \left[ \frac{\partial}{\partial B} \left( \frac{5}{V} \int_0^{v_m} \langle m_{ef} \rangle g(v) dv \right) \right] &> 1, \quad c < 0.1, \\ \lim_{B \rightarrow 0} \left[ \frac{1}{2B} \frac{\partial}{\partial B} \left( \frac{1.75}{V} \int_0^{v_m} \frac{\langle m_{ef} \rangle^2}{v} g(v) dv \right) \right] &> 1, \quad c > 0.1. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Из (2.31) следует, что при  $v_m = w$ , где

$$w = \begin{cases} \frac{3 kT}{I_s B_s}, & B_s = 5c I_s, \quad c < 0.1, \\ \frac{\sqrt{6} kT}{I_s B_s}, & B_s = 1.32\sqrt{c} I_s, \quad c > 0.1, \end{cases} \quad (2.32)$$

в ансамбле осуществляется концентрационный переход в упорядоченное состояние типа «макроспиновое стекло». При этом поля взаимодействия увеличиваются по мере роста  $v_m$ . Если же объём  $w > v_m \approx 50kT/I_s H_c$ , то процесс роста поля  $B$  начинается с  $v_m = v_b$ . Это верно при концентрациях

$c \leq 3kT/5I_s^2 v_b \approx 10^{-2}(H_c/I_s)$ , если  $c < 0.1$  и  $c \leq (\sqrt{6} kT/1,32I_s^2 v_b)^2 \approx 10^{-3}(H_c/I_s)^2$ , если  $c > 0.1$ . Последнее условие, очевидно, выполняется только для слабомагнитных минералов с  $(H_c/I_s) > 10$ .

Точное решение интегральных уравнений (2.30) можно получить лишь численно, поэтому для простоты вычислений примем, что

$$m_{ef} = m \operatorname{th} \frac{mh}{kT} \approx \begin{cases} m \frac{mh}{kT}, & h \leq \frac{kT}{m} \\ m, & h \geq \frac{kT}{m} \end{cases} \quad (2.33)$$

Рассмотрим ансамбль суперпарамагнитных частиц, концентрация которых мала ( $c < 0.1$ ). Если характерное поле взаимодействия

$B < H^*$  и  $c < 10^{-2}(H_c/I_s)$ ,  $H^* = kT / I_s v_b \approx H_c/50$ , то

$$B = \frac{5}{V} \int_0^B \frac{dh}{B} \left( \int_0^{v_b} m \frac{mh}{kT} g(v) dv + \int_{v_b}^{v_m} m g(v) dv \right).$$

Откуда

$$B = B_s \left[ 1 - \left( \frac{v_b}{v_m} \right)^2 \right] / \left( 1 - \frac{B_s v_b^2}{3H^* v_m^2} \right). \quad (2.34)$$

При  $B > H^*$  и  $c < 10^{-2}(H_c/I_s)$  имеем

$$B = \frac{5}{V} \left[ \int_0^{H^*} \frac{dh}{B} \left( \int_0^{v_b} m \frac{mh}{kT} g(v) dv + \int_{v_b}^{v_m} m g(v) dv \right) \right. \\ \left. + \int_{H^*}^B \frac{dh}{B} \left( \int_0^{kT/I_s h} m \frac{mh}{kT} g(v) dv + \int_{kT/I_s h}^{v_m} m g(v) dv \right) \right].$$

После интегрирования приходим к уравнению

$$B = B_s \left[ 1 - \frac{H^*}{B} \left( 1 - \frac{H^*}{3B} \right) \left( \frac{v_b}{v_m} \right)^2 \right]. \quad (2.35)$$

Из (2.35) получаем, что при  $B \gg H^*$  характерное поле стремится к  $B_s$  следующим образом

$$B \approx B_s \left[ 1 - \frac{H^*}{B_s} \left( \frac{v_b}{v_m} \right)^2 \right]. \quad (2.36)$$

В случае концентраций  $10^{-2}(H_c/I_s) < c < 0.1$  поля взаимодействия возникают при  $v_m < v_b$ . Согласно (2.30), поле  $B$  равно

$$B = \frac{5}{V} \left[ \int_0^{kT/I_s v_m} \frac{dh}{B} \int_0^{v_m} m \frac{mh}{kT} g(v) dv + \right. \\ \left. + \int_{kT/I_s v_m}^B \frac{dh}{B} \left( \int_0^{kT/I_s h} m \frac{mh}{kT} g(v) dv + \int_{kT/I_s h}^{v_m} m g(v) dv \right) \right] = \\ = B_s \left[ 1 - \frac{B_s w}{B v_m} + \frac{1}{3} \left( \frac{B_s}{3B} \right)^2 \left( \frac{w}{v_m} \right)^2 \right]. \quad (2.37)$$

Решением уравнения (2.37) является

$$B = \frac{1}{3} B_s \left[ 1 + \left( 1 - \frac{w}{v_m} \right)^{1/3} + \left( 1 - \frac{w}{v_m} \right)^{2/3} \right]. \quad (2.38)$$

Как видно из (2.38), в момент упорядочения ( $v_m = w$ ) поле  $B = B_s/3$ . Формула (2.38) справедлива вплоть до  $v_m = v_b$ , а при  $v_m > v_b$  характерное поле взаимодействия определяется из выражения (2.35).

Если частицы сильномагнитны ( $H_c/I_s < 10$ ) и их концентрация велика ( $c > 0.1$ ), то уравнения для поля  $B$  имеют вид

$$B = B_s \left[ 1 - \frac{4}{3\sqrt{6}} \frac{B_s w}{B v_m} + \frac{1}{12} \left( \frac{B_s w}{B v_m} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad w \leq v_m \leq v_b, \quad (2.39)$$

$$B = B_s \left[ 1 - \frac{2}{9} \frac{B_s^2}{B H^*} \left( 1 - \frac{3}{8} \frac{H^*}{B} \right) \left( \frac{w}{v_m} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad v_m > v_b. \quad (2.40)$$

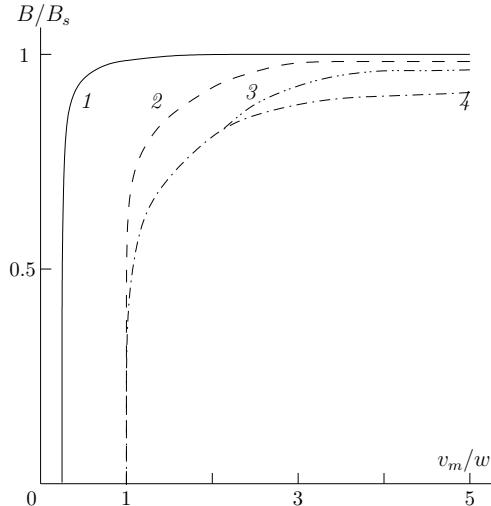
Эти соотношения получены аналогично (2.35), (2.37). Кроме того, уравнения (2.39) и (2.40) определяют характерное поле системы слабомагнитных зёрен ( $H_c/I_s > 10$ ). При концентрациях  $c > 10^{-3}(H_c/I_s)^2$  необходимо использовать формулу (2.39), при  $0.1 < c < 10^{-3}(H_c/I_s)^2$  и  $B > H^*$  — (2.40), если же  $B < H^*$ , то

$$B = B_s \sqrt{\frac{1 - (v_b/v_m)^2}{1 - \left( B_s / \sqrt{6} H^* \right)^2 v_b^2/v_m^2}}. \quad (2.41)$$

Ввиду громоздкости аналитических решений уравнений (2.35), (2.39) и (2.40) приведем графическую зависимость характерного поля взаимодействия от максимального объёма системы при различных концентрациях  $c$  и отношениях  $H_c/I_s$ . На рис. 2.4 и 2.5 показана зависимость  $B/B_s$  от приведённого объёма  $v_m/w$  для малой ( $c = 0.1$ ) и большой ( $c = 0.2$ ) концентраций соответственно. Как видно из графиков, с увеличением отношения  $H_c/I_s$  поля взаимодействия возникают при меньших значениях  $v_m/w$  и поле  $B$  быстрее стремится к насыщению, что связано с уменьшением объёма блокировки. Для сильномагнитных минералов, например магнетита, в случае  $v_m = w < v_b$  характерное поле нарастает скачком до  $B_s/3$  (кривые 2–4 на рис. 2.4) и до  $B_s/\sqrt{6}$  (кривые 2 и 3, рис. 2.5). Точки разветвления кривых соответствуют переходу  $v_m$

Рис. 2.4. Зависимость характерного поля взаимодействия  $B$  от приведённого объёма  $v_m/w$  при малой концентрации  $c = 0.1$  и  $H_c/I_s = 5$ ,  $H_c/I_s = 1$  и  $H_c/I_s = 1$  для кривых 1, 2 и 3 соответственно.

Кривая 4 определяет рост  $B$  при  $v_m = v_b$



через объём блокировки. С уменьшением концентрации характерная область изменения  $B(v_m)$  уменьшается, так как  $w \sim 1/c$  или  $1/\sqrt{c}$  (см. (2.32))

Таким образом,

- магнитное упорядочение в ансамбле растущих однодоменных суперпарамагнитных частиц возможно лишь при достижении ими некоторого объёма  $w$ , величина которого зависит от концентрации ферримагнитных зёрен. В момент упорядочения характерное поле  $B$  скачком нарастает до  $B_s/3$ , если  $c < 0.1$ , и до  $B_s/\sqrt{6}$ , если  $c > 0.1$ . Необходимо помнить, что такой скачок является следствием приближения (см. (2.32)), выбранного в настоящей работе. На самом деле характерное поле должно нарастать непрерывно, но в данном случае важно, что этот рост происходит достаточно быстро;
- при  $c < 10^{-2}(H_c/I_s)$  и  $0.1 < c < 10^{-3}(H_c/I_s)$  ростом объемов частиц вплоть до объёма блокировки  $v_b$  поле  $B$  равно нулю, а затем оно увеличивается непрерывно;
- скорость нарастания характерного поля взаимодействия существенно зависит от концентрации  $c$  и отношения  $H_c/I_s$ . В случае больших концентраций или больших значений  $H_c/I_s$  поле  $B \rightarrow B_s$  при незначительном изменении объёмов частиц.

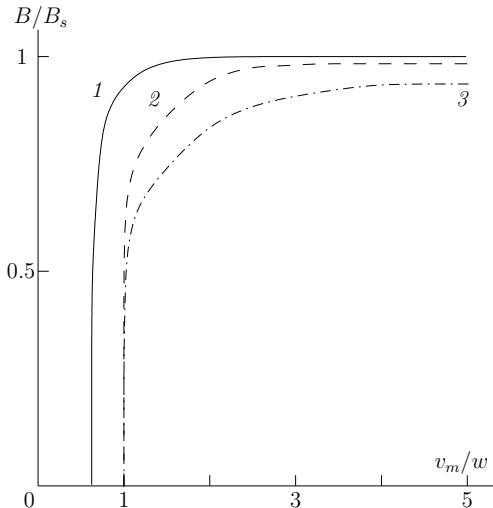


Рис. 2.5. Зависимость характерного поля взаимодействия  $B$  от приведённого объёма  $v_m/w$  при большой концентрации  $c = 0.2$  и  $H_c/I_s = 20$  и  $H_c/I_s = 10$  для кривых 1 и 2 соответственно. Кривая 5 определяет рост  $B$  при  $v_m = v_b$

## 2.4 Представление полей взаимодействия системы магнитных зёрен диаграммами Прейзаха – Нееля

Рассмотрим систему ферромагнитных наночастиц, рассеянных в немагнитной матрице. Оценим возможность ферромагнитного упорядочения в этой системе. Для этого воспользуемся критерием (1.29):

$$\frac{H_0(T)}{B(T)} \operatorname{th} \frac{mB}{kT} > 1.$$

Согласно (2.8) и (2.9)

$$H_0 = \left( \hat{N} - \frac{4\pi}{3} \right) I_s c, \quad B = \begin{cases} 5cI_s, & c < 0.1, \\ 1.3\sqrt{c}I_s, & c > 0.1, \end{cases}$$

где  $\hat{N}$  – размагничивающий фактор вдоль направления, параллельного ориентации магнитных моментов. Откуда при  $T \rightarrow 0$

$$\frac{H_0(0)}{B(0)} = \begin{cases} \frac{\hat{N} - 4\pi/3}{5}, & c < 0.1, \\ \frac{\hat{N} - 4\pi/3}{1.3} \sqrt{c}, & c > 0.1, \end{cases} \quad (2.42)$$

Из (2.42) следует, что ферромагнитное упорядочение может быть реализовано в системе магнитостатически взаимодействующих частиц лишь в случае очень большой вытянутости системы при

$$\hat{N} \geq \begin{cases} 4\pi/3 + 5 \approx 9, & c < 0.1, \\ 4\pi/3 + \frac{1.3}{\sqrt{c}} \approx 6, & c > 0.1. \end{cases} \quad (2.43)$$

В противном случае ( $\hat{N} < 9$  при  $c < 0.1$  и  $\hat{N} < 6$  при  $c > 0.1$ ) ферромагнитное упорядочение невозможно.

В то же время переход в спин-стекольное состояние (макроспиновое стекло) возможен, если время релаксации, которое в первую очередь зависит от критического поля и объёма ферромагнитной частицы, достаточно мало. Поскольку система однодоменных частиц позволяет наглядно интерпретировать явление долговременной релаксации в макроспиновом стекле, рассмотрим переход в равновесное состояние более подробно.

Прежде всего, для анализа магнитных свойств такой системы необходимо знать их распределение по магнитным моментам  $m$  и критическим полям перемагничивания  $H_c$ . Поле перемагничивания однодоменной частицы определяется её формой, кристаллографической анизотропией и анизотропией напряжений, которые неизбежно должны возникать при взаимодействии частицы с немагнитной матрицей. Для одноосной частицы условие перемагничивания состоит в следующем:

$$|\mathbf{H} + \mathbf{h}| \left( \sin^{2/3} \theta + \cos^{2/3} \theta \right)^{-3/2} > H_c,$$

где  $\theta$  — угол между полем  $\mathbf{H} + \mathbf{h}$  и легкой осью,  $\mathbf{h}$  — случайное поле взаимодействия,  $\mathbf{H}$  — внешнее приложенное поле.

Для малых по сравнению с  $H_c$  полей  $H$  эти соотношения приближённо могут быть записаны в виде:

$$H > H_c - |\mathbf{h}|, \quad \text{если } \cos(\mathbf{h}, \mathbf{H}) > 0, \quad (2.44)$$

$$H > H_c + |\mathbf{h}|, \quad \text{если } \cos(\mathbf{h}, \mathbf{H}) < 0, \quad (2.45)$$

В соответствии с этим для каждой частицы из подмножества (2.44) индивидуальная петля гистерезиса будет характеризоваться полями  $a = H_c - |\mathbf{h}|$  и  $b = H_c + |\mathbf{h}|$  — для частиц из подмножества (2.45). При известном распределении частиц по модулю поля взаимодействия (см. параграф 3.1) легко вычислить плотность числа частиц на фазовой диаграмме (a, b) Прейзаха-Нееля [58]. Условия нормировки для частиц подмножества (2.44) выглядят так:

$$\int_0^\infty \int_0^\infty f(H_c) \omega(|\mathbf{h}|) dH_c d|\mathbf{h}| = \frac{1}{2}$$

Переходя к новым переменным  $a = H_c - |\mathbf{h}|$ ,  $b = H_c + |\mathbf{h}|$ , получим

$$\int_0^\infty \int_0^\infty f\left(\frac{a+b}{2}\right) \omega\left(\frac{a-b}{2}\right) \Delta(a, b) da db = \frac{1}{2}$$

где якобиан  $\Delta(a, b) = 1/2$ . Таким образом,

$$p(a, b) = \frac{1}{2} f\left(\frac{a+b}{2}\right) \omega\left(\frac{a-b}{2}\right) \quad (2.46)$$

является плотностью точек па диаграмме Прейзаха-Нееля, соответствующих частицам с критическими полями  $a, b$ . Ось  $a = b$  является осью симметрии, поэтому в дальнейшем можно ограничиться рассмотрением области  $a > b$ .

## Глава 3

# Магнитные свойства системы взаимодействующих наночастиц

### 3.1 Нормальная остаточная намагниченность в системе взаимодействующих наночастиц

В последние годы вопросы о влиянии магнитостатического взаимодействия на процессы намагничивания в системе однодоменных частиц рассматривался многими исследователями [57, 59–62]. Обобщим полученные результаты и рассмотрим возможность включения взаимодействия в схему, основанную на диаграмме  $\{k_N, \psi\}$  [63, 64].

Напомним, что перемагничивание отдельной однодоменной частицы происходит при достижении внешним полем  $H$  значения  $H_c$ , которое в общем случае зависит от соотношений констант анизотропии, взаимной ориентации главных осей тензоров анизотропии различной природы, а также от угла между эффективной осью анизотропии и внешним полем [63, 65]. Процесс намагничивания системы взаимодействующих частиц определяется вектором случайного поля взаимодействия  $\mathbf{h}$ , так как в условие перемагничивания вхо-

дит векторная сумма  $\mathbf{H} + \mathbf{h}$ :

$$H_c \leq \frac{|\mathbf{H} + \mathbf{h}|}{\left(\cos^{2/3}\theta + \sin^{2/3}\theta\right)^{3/2}}, \quad (3.1)$$

где  $\theta$  — угол между суммарным полем  $\mathbf{H} + \mathbf{h}$  и эффективной осью анизотропии.

Если известна функция распределения вектора случайного поля взаимодействия  $F(\mathbf{h})d\mathbf{h}$ , определяющая относительное число частиц, находящихся в поле взаимодействия от  $\mathbf{h}$  до  $\mathbf{h} + d\mathbf{h}$ , то вычисление остаточной намагниченности заключается в определении числа частиц, для которых выполняется условие (3.1) с последующим суммированием проекций магнитных моментов перемагниченных частиц.

Если эффективные оси анизотропии частиц распределены хаотично, величину нормальной остаточной намагниченности можно подсчитать следующим образом:

$$I_r(H) = \frac{1}{4\pi V} \int m \cos \beta f(k_N, \psi) dk_N d\psi F(\mathbf{h}) d\mathbf{h} \sin \beta d\beta d\gamma, \quad (3.2)$$

где  $\beta$  и  $\gamma$  — полярный и азимутальный углы, определяющие ориентацию эффективной оси относительно внешнего поля  $\mathbf{H}$ ,  $f(k_N, \psi)$  — функция распределения по константе анизотропии формы эллипсоидальных частиц  $k_N$  и  $\psi$  — удвоенному углу между длинной осью эллипсоида и осью, выделяемой кристаллографической анизотропией. Пределы интегрирования по  $k_N, \psi$  определяются условием (3.1) и  $H_c$ .

Функция распределения случайных полей взаимодействия может быть найдена с использованием функции распределения  $W(h)dh$  проекций случайного поля на направление  $\mathbf{l}$  в приближении хаотичности направлений  $\mathbf{h}$  [52]:

$$F(\mathbf{h}) d\mathbf{h} = \frac{1}{4\pi} \omega(\tilde{h}) \sin \alpha d\alpha d\varepsilon d\tilde{h}, \quad (3.3)$$

$\omega(\tilde{h})$  — функция распределения модуля  $\mathbf{h}$ ;  $\alpha, \varepsilon$  определяют ориентацию  $\mathbf{h}$  относительно внешнего поля  $\mathbf{H}$ . Интегрируя (3.3) по  $\varepsilon$ , а также считая, что все векторы с одинаковым значением  $\tilde{h} \cos \alpha$  имеют одинаковую проекцию на поле  $\mathbf{H}$  (при  $H > 0$ ), можно определить число частиц, которые на фазовой плоскости  $\{h, \cos \alpha\}$  лежат

в области, ограниченной гиперболами  $\tilde{h} \cos \alpha = h + dh$ ,  $h \cos \alpha = h$  и линией  $\cos \alpha = 1$ . Это означает, что

$$W(h)dh = \int_{\tilde{h}}^{\infty} \frac{1}{2}\omega(x) \frac{dx}{x} \quad (3.4)$$

или

$$\omega(\tilde{h}) = -h \frac{dW(h)}{dh} \Big|_{h=\tilde{h}}, \quad (3.5)$$

где, как отмечалось в разделе 2.1, в зависимости от концентрации ферромагнетика функция распределения  $W(h)$  описывается законом Коши или Гаусса:

$$W(h) = \begin{cases} \frac{B}{\pi(B^2 + h^2)}, & c < 0.1 \\ \frac{1}{\sqrt{\pi}B} \exp\left(-\frac{h^2}{B^2}\right), & c > 0.1 \end{cases}. \quad (3.6)$$

Тогда:

$$F(\mathbf{h}) d\mathbf{h} = \begin{cases} \frac{1}{4\pi^2} \frac{4Bh^2 d\tilde{h}}{(B^2 + \tilde{h}^2)^2} \sin \alpha d\alpha d\varepsilon, & c < 0.1 \\ \frac{1}{4\pi (\sqrt{\pi}B)^3} \exp\left(-\frac{\tilde{h}^2}{B^2}\right) \tilde{h}^2 d\tilde{h} \sin \alpha d\alpha d\varepsilon, & c > 0.1 \end{cases} \quad (3.7)$$

Оценку интеграла (3.2) можно получить следующим образом. Сперва заменим соотношение (3.1) усреднённым по углу  $\theta$ :

$$0.7 H_0 \leq |\mathbf{H} + \mathbf{h}|$$

Затем перейдём в (3.2) к интегрированию по  $\mathbf{H} + \mathbf{h}$ .

$$I_r(H, B) = \frac{m}{4\pi V} \int f(k_N, \psi) dk_N d\psi \Phi(\hat{\mathbf{h}}) d\hat{\mathbf{h}} \cos \beta \sin \beta d\beta d\gamma. \quad (3.8)$$

Здесь сделана замена  $\mathbf{h}$  на  $\hat{\mathbf{h}} = \mathbf{H} + \mathbf{h}$ , так что функция распределения (3.7) переходит в:

$$\Phi(\hat{\mathbf{h}}) d\hat{\mathbf{h}} = \begin{cases} \frac{1}{4\pi^2} \frac{4B\hat{h}^2 d\hat{h} \sin \varphi d\varphi d\xi}{(B^2 + H^2 + \hat{h}^2 - 2H\hat{h} \cos \varphi)^2}, & c < 0.1, \\ \frac{\hat{h}^2 d\hat{h} \sin \varphi d\varphi d\xi}{4\pi(\sqrt{\pi}B)^3} \exp\left(-\frac{H^2 + \hat{h}^2 - 2H\hat{h} \cos \varphi}{B^2}\right), & c > 0.1 \end{cases} \quad (3.9)$$

где  $\varphi$  и  $\xi$  — углы, определяющие ориентацию вектора  $\hat{h}$  относительно направления внешнего поля  $\mathbf{H}$ .

Оценим (3.8) методом перевала [66] в приближении малых концентраций ферромагнетика ( $c < 0.1$ ):

$$I_r(H, B) \approx \frac{\sqrt{2}}{\pi} \tilde{I}_r(\tilde{H}) \frac{\tilde{H}}{H} \left\{ \sqrt{1 + \frac{H}{\tilde{H}}} + \sqrt{1 - \frac{H}{\tilde{H}}} - \frac{2B}{\tilde{H}} \right\}, \quad \tilde{H} = \sqrt{B^2 + H^2}, \quad (3.10)$$

где  $\tilde{I}_r(H)$  — остаточная намагниченность системы невзаимодействующих частиц. При  $\tilde{H} \ll k_A I_s$  величина  $\tilde{I}_r(\tilde{H})$  пропорциональна  $\tilde{H}^2$ , если безразмерные константы кристаллографической анизотропии  $k_A$  и формы  $k_N$  положительны, и  $\tilde{I}_r(\tilde{H}) \sim \sqrt{\tilde{H}}$ , если одна или обе константы отрицательны [67, 68]. Отметим, что при «слабом» взаимодействии ( $B \ll H$ )

$$I_r(H, B) \approx \frac{\sqrt{2}}{\pi} \tilde{I}_r(H) \left[ 1 - \left( \sqrt{2} - \frac{1}{2} \right) \frac{B}{H} \right] \sim \tilde{I}_r(H). \quad (3.11)$$

В другом предельном случае «сильного» взаимодействия ( $B \gg H$ )

$$I_r(H, B) = \frac{\sqrt{2}}{\pi} \tilde{I}_r(B) \frac{H}{B} \sim H. \quad (3.12)$$

Если  $c > 0.1$ , то интегрирование (3.9) методом перевала приводит к следующим соотношениям:

$$I_r(H, B) \approx \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \tilde{I}_r(H) \frac{H}{B} \exp \left\{ \left( \frac{H}{B} \right)^2 \right\}, & H \leq B/\sqrt{2}, \\ \sqrt{\frac{2}{\pi}} \tilde{I}_r(H) \frac{1 - \exp \left\{ \left( \frac{H}{B} \right)^2 \right\}}{\sqrt{2}(\sqrt{e} - 1)}, & H \geq B/\sqrt{2}. \end{cases} \quad (3.13)$$

В приближениях «слабого» и «сильного» взаимодействий соотношения (3.13) переходят в (3.11) и (3.12) соответственно. Как видно из соотношений (3.10) — (3.13), магнитостатическое взаимодействие существенно влияет на нормальную остаточную намагниченность.

## 3.2 Магнитное последействие в системах взаимодействующих частиц. Магнитная вязкость

Система однодоменных взаимодействующих частиц представляет собой одну из простейших моделей, позволяющих в рамках единого формализма описывать различные виды остаточной намагниченности. В рамках этой модели легко рассчитывать, например, вязкую остаточную намагниченность  $I_{rv}$ , возникающую в результате термически-активационного «переворота» магнитного момента зерна в направлении приложенного поля, много меньшего критического поля  $H_c$ . Несколько более сложно, хотя и возможно, оценить другие эффекты магнитного последействия, такие, как стабилизация остаточной намагниченности и дезаккомодация магнитной восприимчивости — здесь значительно нагляднее модель многодоменных частиц.

В своё время изучению магнитного последействия, особенно естественных ферромагнетиков, уделялось большое внимание, и в печати велась оживлённая дискуссия (см., например, работы [6, 58, 69–71] и соответствующие ссылки в них). В последние годы интерес к этим явлениям существенно упал: так, например, для определения древнего геомагнитного поля влияние  $I_{rv}$  можно практически исключить температурной чисткой и усреднением по большому количеству образцов с различными магнитными свойствами. Однако определение палеонапряженности геомагнитного поля требует точной оценки первичной остаточной намагниченности  $I_{r0}$ , и в этой связи важно понимать, какая часть  $I_{r0}$  теряется в процессе температурной чистки естественной остаточной намагниченности  $I_{rn}$ . Кроме того, появились новые взгляды на эту проблему при попытке описать свойства так называемых спиновых стёкол (СС) [8, 10, 72–74]. Поэтому имеет смысл повторно вновь обратиться к проблеме магнитного последействия.

Заметим, что большинство материалов с СС-упорядочением — твёрдые сплавы замещения, концентрация «ферромагнитных» атомов в которых ниже некоторой критической — в этом смысле они аналогичны многим ферромагнетным (ферримагнитным) материалам горных пород. Нельзя исключить, что механизм магнитного последействия в некоторых горных породах и спиновых стёколах имеет общую природу.

В данном разделе приведено исследование влияние тех или иных

физических процессов на магнитное последействие в системе взаимодействующих наночастиц. Здесь будет рассмотрен процесс магнитного упорядочения в отдельно взятой частице, его развитие во времени, а также изменение магнитного момента и критического поля каждого зерна наряду с изменением магнитного момента системы в целом.

### 3.2.1 Магнитный порядок в бинарном сплаве

Рассмотрим простейшую модель зерна, в котором по  $N_0$  узлам кристаллической решётки равномерно распределены  $N$  «ферромагнитных» атомов (атомов, принимающих участие в обменном взаимодействии, приводящем к ферромагнитному упорядочению) и  $N - N_0$  «немагнитных». И те, и другие, находясь в узлах кристаллической решётки, имеют, в зависимости от типа решётки,  $z$  ближайших соседей, а «магнитные» могут иметь только два направления магнитного момента. Как, нами было показано в параграфе 1.3, плотность распределения случайных полей обменного взаимодействия на отдельном атоме в этом случае в некотором приближении имеет вид

$$W(h) = \frac{1}{\sqrt{\pi B}} \exp \left\{ - \frac{(h - (\bar{\alpha} - \bar{\beta})H_0)^2}{B^2} \right\},$$

где  $\bar{\alpha}$  — относительная ориентация магнитного момента «вверх»,  $\bar{\beta}$  — «вниз»,  $(\bar{\alpha} - \bar{\beta}) = M$  есть относительный магнитный момент, приходящийся на один магнитный атом, математическое ожидание  $H_0$  и дисперсия  $B$  которой определены формулами (1.25) и (1.26):

$$H_0 = p \sum_k \varphi_k, \quad \left( H_0 = n \int \varphi dV \right),$$

$$B^2 = 2p \sum_k \varphi_k^2, \quad \left( B^2 = 2n \int \varphi^2 dV \right),$$

$p = N/N_0$  — концентрация «ферромагнитных» атомов в решётке,  $\varphi_k$  — модуль поля, создаваемого на выбранном узле атомом, находящимся в узле  $k$ , черта над  $\alpha$  и  $\beta$  означает термодинамическое усреднение.

В случае прямого обмена суммирование проводится с учётом ближайших соседей, и в этом случае  $W(h)$  можно вычислить точно, случайное поле изменяется дискретно, приведенная выше функция

имеет смысл огибающей. Принимая во внимание, что реально случайное поле ограничено, для оценок можно использовать другой вариант «размазанной» функции

$$W(h) = \begin{cases} 0, & h < -(B - MH_0) \\ 1/2B, & -(B - MH_0) < h < B + MH_0 \\ 0, & h > B + MH_0 \end{cases} \quad (3.14)$$

Анализ системы самосогласованных уравнений для  $M$ ,  $H_0$  и  $B$ , приведённый в параграфе 1.3.2, приводит к выводу о том, что спонтанный магнитный момент может возникнуть лишь при условии (1.29):

$$\frac{H_0}{B} \operatorname{th} \frac{mB}{kT} > 1 ,$$

где  $m$  — магнитный момент атома. Поэтому даже при  $T = 0$  отношение  $H_0/B$  должно превышать единицу. В случае прямого обмена это означает, что концентрация «ферромагнитных» атомов должна быть выше критической  $p_c = 2/z$ ; этот результат достаточно хорошо согласуется с критическими концентрациями, соответствующими протеканию, если предполагать случайное распределение «ферромагнитных» атомов в кристаллической решётке. Однако, если существенна диффузия атомов, то в некоторой области температур и концентраций возможно разделение системы частиц на две фазы с различной плотностью «ферромагнитных» атомов — этот результат отражает борьбу обменного взаимодействия, стремящегося понизить энергию за счёт сближения и ориентации ферромагнитных атомов и диффузии, выравнивающей концентрации. Естественно, что эти процессы растянуты во времени и могут существенно изменить магнитные свойства отдельно взятого зерна, особенно при относительно высоких температурах. В свою очередь, это может отразиться на ходе кривых намагничивания, например, после приведения образца в исходное нулевое состояние (НС), когда за счёт переменного магнитного поля большой амплитуды будет нарушено термодинамическое равновесие в системе магнитных атомов. В дальнейшем мы попытаемся учесть возможные изменения магнитного момента и критического поля за счёт диффузионных процессов.

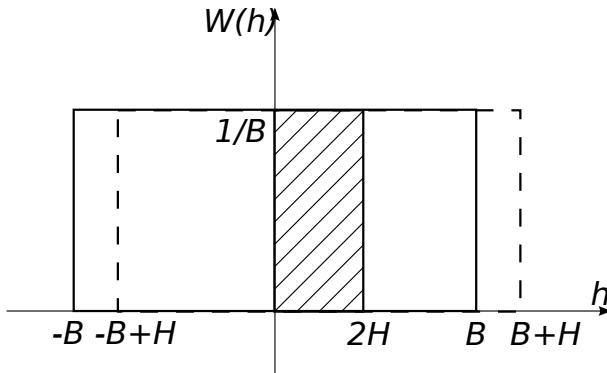


Рис. 3.1. Изменение функции распределения полей взаимодействия во внешнем поле. Закрашенная площадь соответствует полям на нескомпенсированных частицах

### 3.2.2 Вязкая намагниченность в системе взаимодействующих наночастиц

Рассмотрим систему однодоменных частиц, случайным образом распределенных в немагнитной матрице и взаимодействующих диполь-дипольно. На первом этапе возникшую диффузионную перестройку «ферромагнитных» атомов учитывать не будем. Примем, что средний магнитный момент частицы равен  $m$ , а критические поля  $H_c$  равномерно распределены в интервале от  $H_{c0}$  до  $H_{c1}$ . Внешнее поле  $H \ll H_{c0}$ . Как было показано в параграфе 1.3, в такой системе в отсутствие внешнего поля возможно лишь СС-упорядочение. Так как внешнее поле мало, функция распределения (3.14) практически не изменяется при появлении малого  $M$  ( $M$  — средний магнитный момент на одно зерно в системе), она лишь смещается на величину внешнего поля  $H$  (см. рис. 3.1).

Таким образом, нарушается равновесие между частицами намагниченными «вверх» (в сторону приложенного поля) и «вниз» (против поля). Доля нескомпенсированных частиц есть  $H/B$ , при чём наиболее сильно нарушена симметрия петель гистерезиса у частиц с полем взаимодействия, близким к нулю. Именно за счёт этих частиц в основном и будет происходить образование  $I_{rv}$ . В слабом внешнем поле время релаксации определяется критическим полем

$H_c$  [75]:

$$\frac{1}{\tau} = f_0 \exp \left\{ -\frac{mH_c}{2kT} \right\}, \quad (3.15)$$

где  $f_0 \sim 10^{11} \div 10^{12} \text{ c}^{-1}$ , так что к моменту времени  $t$  в процесс образования намагниченности будут вовлечены частицы с критическими полями

$$H_{c,t} = \frac{2kT}{m} \ln f_0 t. \quad (3.16)$$

В свою очередь, к моменту измерения  $\bar{t}$  часть намагниченности в интервале от  $H_{c,0}$  до  $H_{c,\bar{t}}$  будет разрушена. Это означает, что в остаточную намагниченность будет вовлечена малая часть зёрен  $\Delta$

$$\Delta = \frac{H}{B} \frac{2kT}{m} \frac{[\ln f_0 t - \ln f_0 \bar{t}]}{H_{c,1} - H_{c,0}}, \quad (3.17)$$

которые определяют вязкую намагниченность

$$I_{rv}(t) = \frac{2kT}{m} \frac{I_s}{B} \frac{\ln t/\bar{t}}{H_{c,1} - H_{c,0}} H. \quad (3.18)$$

Итак, при  $t \gg \bar{t}$  вязкая намагниченность  $I_{rv} \approx S \ln t$ , причём  $S \sim T$  и  $S \sim H$ , так как согласно результатам параграфа 2.1  $B(T) \sim I_s(T)$ . В целом соотношение (3.18) достаточно хорошо соответствует многим экспериментальным данным и позволяет оценить результат температурной чистки. Дело в том, что распределение частиц по критическим полям определяет спектр времен релаксации:

$$\begin{aligned} \ln f_0 \tau_{min} &= \frac{mH_{c,0}}{2kT}, \\ \ln f_0 \tau_{max} &= \frac{mH_{c,1}}{2kT}. \end{aligned} \quad (3.19)$$

К моменту измерения  $I_{rv}(t)$  в процесс вовлекаются частицы, для которых критические поля определяются соотношением

$$\ln f_0 t = \frac{mH_c}{2kT}. \quad (3.20)$$

Если выключить внешнее поле, то процесс разрушения  $I_{rv}$  при той же температуре  $T$  будет закончен через время  $t^* = t$  (теоретически коэффициент вязкости  $S$  образования  $I_{rv}$  равен коэффициенту разрушения  $S'$ ; причины, по которым  $S'$  может быть меньше  $S$ , будут рассмотрены ниже). «Мгновенное» повышение температуры

до  $T_1 > T$ , приведёт к тому, что время  $t^*$  будет определяться из соотношения

$$\ln f_0 t^* = \frac{m(T_1) H_{c,t}(T_1)}{2kT_1} \quad (3.21)$$

или в привычных десятичных логарифмах

$$\lg f_0 t^* = \frac{m(T_1) H_{c,t}(T_1) T_0}{m(T_0) H_{c,t}(T_0) T_1} \lg f_0 t. \quad (3.22)$$

Этот результат показывает, что смещение спектра времен релаксации в результате повышения температуры существенным образом влияет на время разрушения  $I_{rv}$ . Например, для частиц с температурой Кюри  $T_c \approx 850 \text{ K}$ ,  $T_0 \approx 300 \text{ K}$ ,  $T_1 \approx 450 \text{ K}$ ,  $f_0 \approx 10^{10} \text{ c}^{-1}$ , с учётом того, что

$$\frac{m(T_1) H_{c,t}(T_1)}{m(T_0) H_{c,t}(T_0)} \approx \frac{T_c - T_1}{T_1 - T_0}, \quad (3.23)$$

из (3.22) получим

$$\lg f_0 t^* \approx 0.5 \lg f_0 t. \quad (3.24)$$

Если  $t = 10^{14} \text{ c}$ , то  $\lg t^* = 2$ . Таким образом, при повышении температуры от  $T_0 = 300 \text{ K}$  до  $T_1 = 450 \text{ K}$  время разрушения уменьшится с  $10^{14} \text{ c}$  до  $10^2 \text{ c}$ .

Соотношение (3.22) можно использовать для оценки времени образования  $I_{rv}$  с учётом, естественно, конечной скорости прогрева исследуемого образца (образец должен прогреется раньше, чем закончится разрушение  $I_{rv}$ ).

### 3.2.3 Диффузия и магнитное последействие

Описание эффектов магнитного последействия, связанного с диффузией «ферромагнитных» атомов, на микроскопическом уровне, провести чрезвычайно сложно. Однако из общих соображений очевидно, что любая перестройка будет направлена на понижение свободной энергии системы. В частности, если изначально магнитный момент зерна эллипсоидальной формы контролировался энергией анизотропии формы

$$E_{A0} = -\frac{1}{2} k_N I_s^2 \quad (3.25)$$

и был ориентирован вдоль оси легкого намагничивания, то через время, равное характерному времени диффузии

$$\tau_D \sim v^{2/3} D^{-1}, \quad (3.26)$$

где  $v$  — объем зерна,  $D$  — коэффициент диффузии, к энергии  $E_{A0}$  анизотропии формы добавляется энергия наведенной диффузионной анизотропии с безразмерной константой  $k_D$ :

$$E_{A\tau} = -\frac{1}{2}(k_N + k_D)I_s^2. \quad (3.27)$$

Очевидным эффектом такого процесса будет рост критического поля зерна  $H_c$  от  $k_N I_s$  до  $(k_N + k_D) I_s$  и уменьшение магнитной восприимчивости. Включение внешнего магнитного поля  $H$ , направленного под углом  $\varphi$  к легкой оси, приведет к отклонению магнитного момента на угол  $\theta_0$ , который определяется из минимума энергии

$$E_0 = -\frac{1}{2}(k_N + k_D)I_s^2 \cos^2 \theta_0 - H I_s \cos(\varphi - \theta_0). \quad (3.28)$$

Окончательное отклонение  $\theta$ , в свою очередь, будет определяться энергией

$$E_\infty = -\frac{1}{2}k_N I_s^2 \cos^2 \theta - H I_s \cos(\varphi - \theta), \quad (3.29)$$

легко показать, что если  $H \ll k_N I_s$ ,  $k_D \ll k_N$ , приращение магнитного момента  $M$  зерна за счёт его поворота от  $\theta_0 = (H/(k_N + k_D)I_s) \sin \varphi$  до  $\theta = (H/k_N I_s) \sin \varphi$  составит

$$\Delta M_v(\varphi) = I_s v \cos(\varphi - \theta) - I_s v \cos(\varphi - \theta_0) \approx I_s v \frac{k_D}{k_N} \frac{H}{k_N I_s} \sin^2 \varphi. \quad (3.30)$$

Аналогично можно рассчитать остаточный магнитный момент  $\Delta M_{rv}(\varphi)$ , он оказывается равным  $\Delta M_v(\varphi)$ . В приближении хаотического распределения «лёгких» осей интегрированием по  $\varphi$  можно получить:

$$\Delta M_{rv}(\varphi) = \Delta M_v(\varphi) = \frac{2}{3} I_s v \frac{k_D}{k_N} \frac{H}{k_N I_s} = \Delta \chi H. \quad (3.31)$$

Естественно, что эти расчёты относятся к стабильным частицам, время релаксации для которых многое больше  $\tau_D$ .

Появление константы диффузионной анизотропии, естественно, повлияет на изменение начальной восприимчивости и приведёт к стабилизации остаточной намагниченности, если под влиянием переменного поля большой амплитуды в случае приведения ферромагнетика в НС произойдёт нарушение равновесия в системе частиц, ответственных за создание  $k_D$ . Если непосредственно после приведения в НС начальная магнитная восприимчивость  $\chi_0$  определяется суммой  $k_N + \hat{k}_D$ , где  $\hat{k}_D < k_D$ , то по прошествии времени

$t > \tau_D$  магнитная восприимчивость  $\chi$  определяется результирующей  $k_N + k_D$ , причём  $\chi_0 > \chi$ . Образовавшаяся во внешнем поле  $H$  остаточная намагниченность, в свою очередь будет стабилизироваться за счёт роста  $H_c$  частиц, связанного с увеличением  $\hat{k}_D > k_D$ . Подобные эффекты должны быть выражены существенно слабее, если создаётся абсолютно нулевое состояние (АНС), поскольку при высокой температуре равновесие наступает значительно быстрее. Все эти особенности наблюдаются в экспериментах.

### 3.2.4 Макроспиновое стекло, суперпарамагнетизм и магнитная вязкость горных пород

Как уже было отмечено выше, при описании свойств, так называемых спиновых стёкол (СС) в качестве важнейшего признака спин-стёкольного упорядочения обычно приводят ярко выраженные процессы магнитного последействия, очень напоминающие те, которые характерны для горных пород. Нам представляется, что причина такого подобия заключается в общности механизмов последействия в том и в другом случае, о чём и пойдёт речь в данном параграфе. Действительно, как было показано в первой главе, при  $p < p_c$  возможно лишь упорядочение по типа спинового стёкла, а система представляет собой набор кластеров различного объёма, взаимодействующих магнитостатически. К системе этих кластеров можно применить подход, описанный в параграфе 1.3, заметив, что однодоменная частица может рассматриваться как компактный кластер. В этом смысле система однодоменных взаимодействующих частиц и ферромагнетик при  $p < p_c$  подобны.

Понятно, что любой кластер при  $p < p_c$  достаточно неоднороден и его перемагничивание во внешнем поле  $H$  определяется множеством причин (степенью вытянутости, неоднородностью, изрезанностью границ и т.д.). Согласно результатам параграфа 3.1, процесс перемагничивания в системе взаимодействующих частиц определяется вектором случайного поля взаимодействия  $\mathbf{h}$ , т. е. реализуется при выполнении соотношения (3.1). Поэтому для исследования магнитных свойств системы взаимодействующих частиц воспользуемся ступенчатым аналогом функции распределения по модулю случайного поля (3.6):

$$\omega(\tilde{h}) = \begin{cases} \frac{1}{2B}, & 0 \leq \tilde{h} \leq 2B \\ 0, & \tilde{h} > 2B \end{cases} \quad (3.32)$$

Для определения температуры перехода в СС-состояние необходимо рассмотреть уравнение для  $B^2$  вблизи  $B \approx 0$ :

$$\begin{aligned} B^2 &= \frac{B_0^2}{2B} \int_0^{2B} \left[ \operatorname{cth} \left( \frac{m\tilde{h}}{kT} \right) - \frac{kT}{m\tilde{h}} \right]^2 \omega(\tilde{h}) d\tilde{h} \\ &\approx \frac{B_0^2}{2B} \left[ \frac{8}{27} \left( \frac{m}{kT} \right)^2 B^3 - \frac{64}{675} \left( \frac{m}{kT} \right)^4 B^5 \right], \end{aligned} \quad (3.33)$$

где  $B_0 = B(T = 0)$ .

Откуда

$$B^2 \approx \frac{675}{32} \left( \frac{kT}{m} \right)^2 \left[ \frac{4}{27} - \frac{1}{B_0^2} \left( \frac{m}{kT} \right)^2 \right], \quad (3.34)$$

Видно, что отличное от нуля  $B$  появляется лишь при  $T < T_f \approx \frac{2}{3\sqrt{3}} \frac{mB_0}{k}$ ; температура  $T_f$  соответствует «замерзанию» магнитного момента зерна в поле магнитостатического взаимодействия (без учета  $H_c$ !). Такую систему частиц можно назвать макроспиновым стеклом, если  $T_f$  существенно выше температуры блокирования  $T_b \cong mH_c/50k$  магнитного момента зерна в поле анизотропии  $H_A = H_c$ . Таким образом, система взаимодействующих кластеров обладает как свойствами классического СС ( $T_f \gg T_b$ ), так и свойствами системы суперпарамагнитных частиц ( $T_f \ll T_b$ ).

### 3.2.5 Долговременная релаксация и необратимость

Оценка времени релаксации для однодоменных одноосных частиц, имеющих элементарный гистерезисный цикл с критическими полями  $a$  и  $b$ , помещенных во внешнее поле  $H$  (при условии  $H < a, b$ ) основывается на том, что вероятность флюктуации определяется минимальной работой, которую следует затратить для того, чтобы повернуть магнитный момент на угол, необходимый для дальнейшего самопроизвольного необратимого переброса. Если  $H < a, b$ , то время релаксации определяется приближённой формулой

$$\frac{1}{\tau_{a,b}} = f_0 \left\{ \exp \left[ -\frac{m(a-H)}{2kT} \right] + \exp \left[ -\frac{m(b+H)}{2kT} \right] \right\}, \quad (3.35)$$

где  $f_0 \sim 10^{10 \div 12} \text{с}^{-1}$  — частотный фактор.

Уравнение (3.35) определяет линии равного времени релаксации на фазовой диаграмме Прейзаха-Нееля  $\{a, b\}$ . Легко видеть,

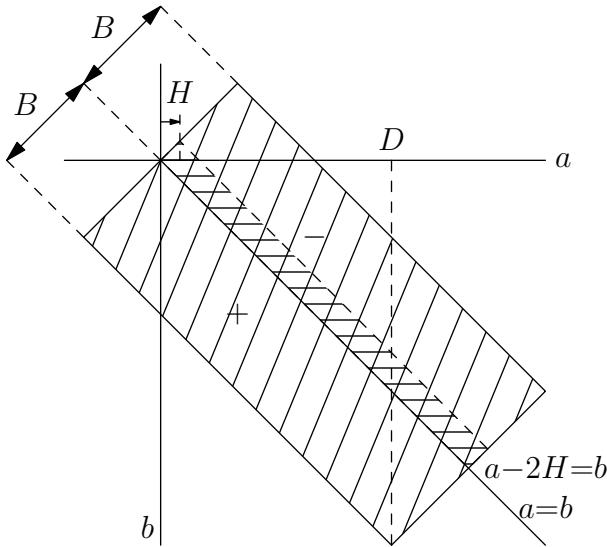


Рис. 3.2. Диаграмма Прейзаха-Нееля  $\{a, b\}$

что в процесс установления равновесия постепенно вовлекаются частицы с всё большими  $a$  и  $b$ . Возрастание времени релаксации на порядок соответствует изменению  $a$  либо  $b$ , на величину

$$\Delta a = \frac{\ln 10}{\alpha}, \quad \alpha = m/2kT.$$

Естественно, что разброс частиц по критическим полям и объёмам приводит к долговременной релаксации и процесс установления равновесия в системе в принципе может не закончиться в разумное время. В самом деле, при  $H \ll a$  имеем  $\tau \approx 2f_0 \exp(ma/2kT)$ . Если при заданных  $m$  и  $a$  время релаксации  $\tau \approx 1$ , то при увеличении  $m$  или  $a$  в два раза время релаксации увеличивается до величины порядка  $10^{10}$  с при  $f_0 \sim 10^{10}$  с<sup>-1</sup>.

Принципиально важным является вопрос о возможности независимого установления равновесия в подсистеме частиц с различными значениями  $a$  и  $b$ , поскольку в этом случае можно достаточно просто рассчитать магнитную восприимчивость, остаточную намагниченность и другие характеристики системы в ситуации, когда в целом она ещё далека от равновесия. Для упрощения расчётов будем предполагать, что функция  $p(a, b) = p$  постоянная в области,

заштрихованной на рис. 3.2,  $B$  по порядку величины совпадает с максимальными полями взаимодействия,  $D$  — максимальные критические поля частиц в системе. Величину  $p$  можно определить из условия нормировки:

$$2p BD = N/2,$$

где  $N$  — число частиц.

В качестве начальных условий будем рассматривать систему в так называемом *нулевом состоянии*, которое достигается воздействием убывающего по амплитуде от  $\hat{h}_{max} > D$  до нуля переменного поля  $\hat{h}$ . При этом все частицы, которые на фазовой диаграмме изображаются в области  $a > b$  окажутся в состоянии, намагниченном в условно отрицательном направлении, в области  $a < b$  — положительном. Суммарный магнитный момент равен нулю. После выключения поля будет постепенно происходить процесс установления термодинамического равновесия, который на диаграмме  $\{a, b\}$  будет отображаться появлением положительно намагниченных частиц, критические поля которых соответствуют области  $a > b$  и отрицательно области  $a < b$  при сохранении общего нулевого магнитного момента системы. Для частиц с заданным магнитным моментом  $m$  ко времени  $t$ , такой процесс займёт область

$$a, b \leq \frac{2kT}{m} \ln (f_0 t), \quad (3.36)$$

причём для частиц с критическими полями  $a$  и  $b$  ( $a > b$ ) степень «перемешивания» знаков «минус» и «плюс» определяется отношением вероятностей перехода:

$$\gamma = \frac{n_+}{n_-} = \frac{\exp \{-\alpha a\}}{\exp \{-\alpha b\}}$$

Очевидно, в области  $a > b$  в силу симметрии относительно линии  $a = b$  аналогичное перемешивание приведёт к компенсации появившегося магнитного момента. При включении внешнего поля  $H$  линия симметрии смешена в область  $a - H = b + H$ , т.е. компенсация нарушается. В количественном отношении результат эквивалентен смене знака магнитного момента частиц, изображающие точки которых расположены в области, обозначенной на рис. 3.2 более плотной штриховкой

$$H < a < \frac{1}{\alpha} \ln (f_0 t), a - 2H \leq b \leq a.$$

Это обстоятельство, на наш взгляд, чрезвычайно важно, так как в процессе образования намагниченности в малом поле  $H$  принимают участие лишь некоторая малая доля частиц, причём именно тех частиц, поля взаимодействия на которых близки к нулю и, соответственно, изменение ориентации магнитного момента которых слабо влияет на состояние всей системы в целом. Таким образом, для малых полей

$$H \ll \frac{1}{\alpha} \ln(f_0 t)$$

за счёт термических флуктуаций возникает дополнительный магнитный момент

$$M_v = 4mpH \left[ \frac{1}{\alpha} \ln(f_0 t) - H \right] \approx 4mpH \frac{1}{\alpha} \ln(f_0 t). \quad (3.37)$$

Насыщение при заданном значении  $\alpha$  будет достигнуто тогда, когда  $(1/\alpha) \ln(f_0 t) \cong D$ . К моменту первого измерения  $t^*$ , который определяется возможностями прибора

$$M^* = M_0 + 4mpH \left[ \frac{1}{\alpha} \ln(f_0 t^*) - H \right], \quad M_0 = mpH^2. \quad (3.38)$$

Относительно высокое значение  $M_0$  возможно в том случае, если существуют частицы с достаточно большим магнитным моментом, таким что

$$\frac{1}{\alpha} \ln(f_0 t^*) < H. \quad (3.39)$$

Поскольку нас в основном интересует долговременная релаксация, будем в дальнейшем полагать

$$M_0 \ll M_v \cong M, \quad M \approx 4mpH \frac{1}{\alpha} \ln(f_0 t). \quad (3.40)$$

Рассмотрим теперь температурную зависимость магнитной восприимчивости:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = 4mp \frac{1}{\alpha} \ln(f_0 t) = N \frac{kT}{4BD} \ln(f_0 t^*), \quad (3.41)$$

при условии что  $[1/\alpha(T)] \ln(f_0 t^*) < D(T)$  и  $B(T) < H$ .

При дальнейшем повышении температуры возможны два сценария изменения восприимчивости:

1. При некоторой температуре  $T_B$  эффективное поле  $B(T = T_B)$  становится равным  $H$ , но при этом  $[1/\alpha(T_B)] \ln(f_0 t^*) < D(T_B)$ .

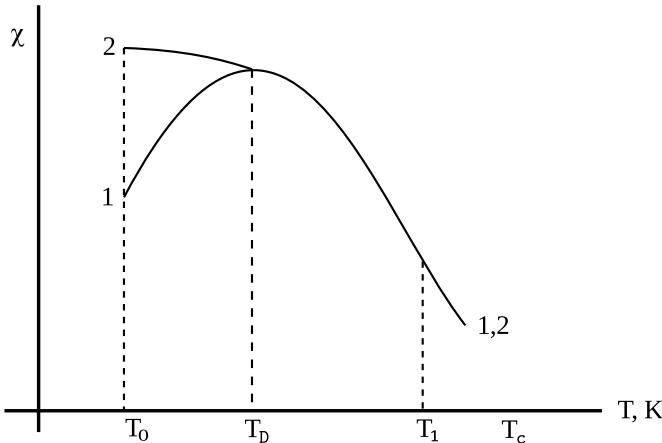


Рис. 3.3. Теоретическая кривая зависимости восприимчивости от температуры: 1 — режим нагрева без поля, 2 — режим нагрева в магнитном поле

В этом случае, когда  $T > T_B$ , восприимчивость растёт, так как  $\chi = \frac{NkT}{4HD(T)} \ln(f_0 t^*)$ ,  $D(T) \rightarrow 0$  при  $T \rightarrow T_c$  ( $T_c$  — точка Кюри). При достижении температуры  $T_D$ , при которой  $[1/\alpha(T_D)] \ln(f_0 t^*) = D(T_D)$  восприимчивость достигает максимального значения, поскольку все частицы включены в процесс:  $\chi_{max} = Nm(T_D)/H$ . Дальнейшее уменьшение  $\chi$  при уменьшении  $T > T_D$  связано с уменьшением  $m$  при  $T \rightarrow T_c$ .

2.  $T_D < T_B$ . В этом случае при  $T = T_D$  восприимчивость  $\chi = \frac{Nm(T_D)}{2B(T_D)}$  и остается постоянной до температуры  $T = T_B$  ( $B(T_B) = H$ ) и далее уменьшается вместе с  $m(T)$ . В общих чертах поведение восприимчивости как функции температуры отражено на рис. 3.3.

Эти формулы остаются справедливыми и при охлаждении, если это охлаждение происходит в отсутствие поля. Если же поле не выключается, частицы, магнитные моменты которых блокируются при охлаждении, даже после «выхода» соответствующих точек диаграммы  $\{a, b\}$  из области  $a - 2H < b < a$  сохраняют магнитный момент, увеличивая тем самым восприимчивость, что схематически показано на рис. 3.3. Поскольку доля частиц, принимающих участие в намагниченности при данной температуре  $T$ , приближенно равна отношению  $H/B(T)$ , то усредняя это отношение при охла-

ждении от  $T$  до  $T_0$  в поле  $H$  получим:

$$\left\langle \frac{H}{B(T)} \right\rangle = \frac{1}{T_1 - T_0} \int_{T_0}^{T_1} \frac{H}{B(T)} dT > \frac{H}{B(T_0)}.$$

В случае, когда  $T_1$  близко к  $T_c$ , и  $B(T)/B(T_0) = \sqrt{(T_c - T)/(T_c - T_0)}$ , получим

$$\left\langle \frac{H}{B(T)} \right\rangle = \frac{H}{2B(T_0)} \frac{T_c - T_0}{T_1 - T_0} \left( 1 - \sqrt{\frac{T_c - T_1}{T_c - T_0}} \right).$$

Таким образом, в отношении необратимости и долговременной релаксации система магнитостатически взаимодействующих однодоменных частиц иллюстрирует свойства присущие спиновому стеклу. По-видимому, аналогичными свойствами должно обладать и кластерное спиновое стекло, в котором взаимодействие между магнитными моментами включений осуществляется, например, посредством косвенного обмена РККИ [76]. Заметим, что широкий спектр времен релаксации в этом случае обусловлен распределением частиц по критическим полям и объёмам, а установление равновесия во всех подсистемах с равными временами релаксации предполагается независимым.

### 3.3 Особенности процесса намагничивания в ансамблях разной конфигурации

#### 3.3.1 Остаточная намагниченность «цепочки» наночастиц

В приближении малого внешнего поля ( $H \ll H_c$ ) намагничивание одномерного ансамбля возможно лишь за счёт полей взаимодействия  $h$ , сравнимых или больших критического поля  $H_c$ . Причём магнитные моменты частиц, на которых  $h \geq H_c - H$ , ориентируются по внешнему полю  $\mathbf{H}$ , а частицы, находящиеся в полях  $h \leq H_c + H$ , намагничиваются против  $\mathbf{H}$ . Зная функцию распределения по полям взаимодействия наночастиц  $W(h)dh$ , можно рассчитать число частиц, магнитный момент которых параллелен ( $N_+$ ), или антипараллелен ( $N_-$ ) внешнему полю:

$$N_+ = N \int_{H_c - H}^{\infty} W(h)dh, N_- = N \int_{-\infty}^{-(H_c + H)} W(h)dh. \quad (3.42)$$

Разность  $(N_+ - N_-)$  и определяет нормальную остаточную намагниченность ансамбля

$$I_r(H) = \frac{m}{V} (N_+ - N_-) = \frac{mN}{V} \int_{-(H_c+H)}^{H_c-H} W(h)dh, \quad (3.43)$$

где  $V$  — объем ансамбля. В силу малости намагниченности в слабых полях ( $H \ll H_c$ ), распределение полей взаимодействия почти симметрично, поэтому соотношение (3.43) можно привести к виду

$$I_r(H) = cI_s \int_{H_c-H}^{H_c-H} W(h)dh \approx 2cI_s W(H_c)H. \quad (3.44)$$

Понятно, что максимальное поле взаимодействия не может быть больше  $I_s$ , поэтому данную задачу имеет смысл рассматривать при  $H_c \leq I_s$ .

### 3.3.2 Намагниченность системы наночастиц, распределённых в монослое

В случае двухмерного ансамбля при ориентации магнитных моментов частиц перпендикулярно плоскости слоя процесс намагничивания не отличается от намагничивания цепочки. Если же моменты частиц ориентированы параллельно плоскости или распределены по объёму, то вектор поля взаимодействия  $\mathbf{h}$  направлен под углом к оси частицы, что занижает критическое поле [77] и, следовательно, увеличивает намагниченность. Однако, хаотизация магнитных моментов частиц в больших полях взаимодействия ( $B > H_c$ ) должна привести к уменьшению остаточной намагниченности. Поэтому с точностью до коэффициента, учитывающего хаотичность распределения полей взаимодействия, для двух- и трёхмерного ансамблей можно пользоваться формулой (3.44). Естественно, что при этом функция распределения  $W(h)dh$  должна соответствовать рассматриваемой задаче.

Из соотношения (3.44) следует, что остаточная намагниченность существенно зависит от интенсивности магнитостатического взаимодействия, которое определяется концентрацией магнитных зёрен. На рис. 3.4 видно, что с увеличением концентрации ферромагнетика  $I_r(H)$  растёт нелинейно, причём наиболее существенные изменения претерпевает намагниченность одномерного ансамбля. Естественно, что намагниченность высококоэрцитивных частиц меньше, чем низкокоэрцитивных. В случае больших концентраций поля взаимодействия распределены по нормальному закону

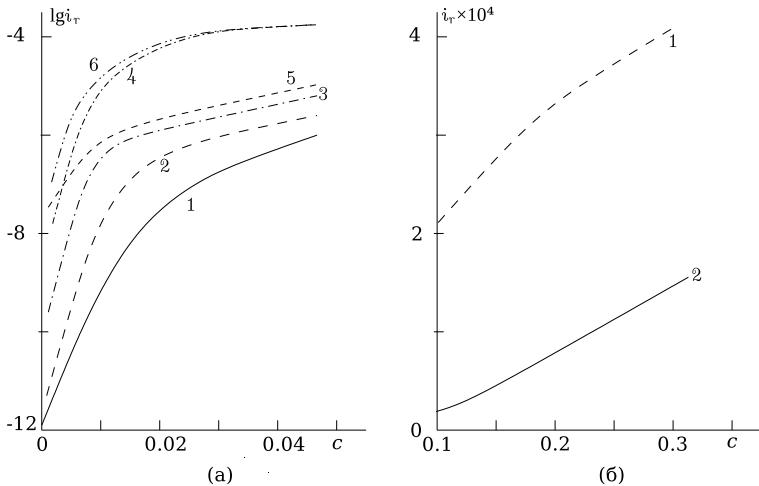


Рис. 3.4. Зависимость  $i_r = I_r/I_s$  от концентрации с ферромагнетика: а — малые концентрации. Кривые 1 и 2 отвечают одномерному, кривые 3 и 4 — двухмерному, 5 и 6 — трёхмерному ансамблям;  $H_c = 100 \text{ Э}$  и  $H_c = 400 \text{ Э}$  соответственно для каждого случая; б — большие концентрации. Кривая 1 — при  $H_c = 100 \text{ Э}$ , кривая 2 — при  $H_c = 400 \text{ Э}$

и, в соответствии с формулой (3.44),

$$I_r(H) = 2cI_s \frac{H}{\sqrt{2\pi} B} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left( \frac{H_c}{B} \right)^2 \right\}. \quad (3.45)$$

Так как распределение Гаусса для полей взаимодействия выполняется, в основном, в трёхмерном случае, то формула (3.45) определяет намагниченность только трёхмерного ансамбля (см. рис. 3.4(б)). В указанном интервале концентраций нормальная остаточная намагниченность практически пропорциональна концентрации ферромагнетика. Отметим также, что при концентрациях  $c$  от 0.01 до 0.05 и критическом поле  $H_c = 400 \text{ Э}$  относительная намагниченность  $I_r/I_s$  одномерного ансамбля меняется в пределах  $0.5 \cdot 10^{-9} \div 10^{-6}$ , двухмерного —  $0.5 \cdot 10^{-6} \div 10^{-5}$ , трёхмерного —  $10^{-5} \div 10^{-4}$ . Это не противоречит результатам измерений  $I_r/I_s$  [78].

Таким образом:

1. Нормальную намагниченность ансамбля однодоменных частиц в малом внешнем поле определяют лишь те частицы, критические поля которых меньше поля взаимодействия.

2. Концентрационная зависимость  $I_r (H)$  практически линейна в области больших и существенно нелинейна при малых концентрациях ферромагнитной фазы.

### 3.4 Анизотропия остаточной намагнченности насыщения как результат магнитостатического взаимодействия

Анизотропию магнитных свойств естественных и искусственных ферромагнетиков, представленных системой однодоменных частиц, обычно связывают с упорядочением длинных осей магнитных наночастиц (см., например, [79]). Основной причиной такого упорядочения чаще всего называют наличие направленных давлений в процессе кристаллизации минералов [80, 81]. Вместе с тем возникновение анизотропии может быть связано с формой тела, так как намагничивание идёт не только во внешнем поле, но и в поле, создаваемом самим телом [82]. Если ферримагнитные частицы распределены в тонком слое (например, ансамбль сферических зёрен магнетита, образующихся на поверхности пирита [50]), то их магнитостатическое взаимодействие анизотропно, и это должно привести к анизотропии измеряемых магнитных характеристик.

В данном разделе теоретически исследуется анизотропия остаточной намагнченности насыщения  $I_{rs}$  диполь-дипольно взаимодействующих наночастиц, расположенных в немагнитной матрице, представляющей собой монослой. Предполагается, что оси  $1/3$  частиц ориентированы в заданном направлении  $\mathbf{l}$ , остальные в плоскости, перпендикулярной  $\mathbf{l}$ .

Взаимодействие приводит к тому, что после снятия постоянного поля насыщения магнитные моменты частиц, на которых поле взаимодействия больше критического ( $h > H_c$ ), ориентируются по полю  $\mathbf{h}$ . Следовательно, остаточная намагнченность насыщения равна

$$\begin{aligned} I_{rs} &= \frac{cI_s}{3} \left( \int_{-H_c}^{\infty} W(h) dh - \int_{-\infty}^{-H_c} W(h) dh \right) = \\ &= \frac{cI_s}{3} \left( 1 - 2 \int_{-\infty}^{-H_c} W(h) dh \right). \end{aligned} \quad (3.46)$$

Введем безразмерные величины  $\mu = 3I_{rs}/cI_s$ ,  $h_c = H_c/I_s$ ,  $h_i = h/I_s$  и, учитывая результаты параграфа 2.1, запишем выражения для

остаточной намагниченности насыщения:

$$\mu = Erf \left( \frac{h_c + d_c \mu}{e \sqrt{2c}} \right), \quad c > 0.1, \quad (3.47)$$

$$\mu = 1 - \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{h_c} dh_i \int_0^{\infty} \exp \left\{ -c(b\rho)^{2/3} \right\} \cos \left\{ \rho h_i \pm (a\rho)^{2/3} c\mu \right\} d\rho, \quad c < 0.1. \quad (3.48)$$

В соотношении (3.47)  $Erf(x)$  — интеграл ошибок. Решая интегральные уравнения (3.47) и (3.48) относительно  $\mu$  можно рассчитать остаточную намагниченность, которую приобретает монослой в поле насыщения. Как видно из рисунка 3.5, взаимодействие по-разному влияет на процесс намагничивания. С одной стороны, оно хаотизирует магнитные моменты, с другой поле взаимодействия может способствовать либо препятствовать процессу намагничивания. При намагничивании параллельно слою это приводит как бы к «эффективному» увеличению критического поля частиц и, следовательно, уменьшает хаотичность магнитных моментов. Если же намагничивать монослой в перпендикулярном направлении, то «эффективное» критическое поле частицы занижается за счёт того, что среднее поле взаимодействия противоположно внешнему. Поэтому остаточная намагниченность насыщения  $\mu$  с ростом концентрации ферромагнетика в случае «перпендикулярного» намагничивания монотонно убывает, а при намагничивании параллельно слою имеет минимум в области  $c \sim 0.05 \div 0.10$ .

Мерой анизотропии, возникающей за счёт взаимодействия ферромагнитных частиц в тонком слое, может служить отношение (см. [79, 83]):

$$A_{rs} = I_{rs \ min} / I_{rs \ max} = \mu_{\perp} / \mu_{||}, \quad (3.49)$$

где  $\mu_{\perp}$  и  $\mu_{||}$  определяются выражениями (3.47) и (3.48). На рисунке 3.6 показана зависимость параметра  $A_{rs}$  от концентрации  $c$  и критического поля  $h$ . Как и предполагалось, анизотропия магнитного взаимодействия приводит к анизотропии намагниченности насыщения, что особенно выражено в случае больших концентраций ( $c > 0,05$ ) и низкокоэрцитивных частиц ( $h_c = 0,1$ ). Но даже в случае концентраций  $c < 0,05$  параметр  $A_{rs}$  может быть значительно меньше единицы для ансамблей, состоящих из зёрен магнетита или титаномагнетита, критические поля которых преимущественно меньше половины намагниченности насыщения. Для высококоэрцитивных частиц с  $h_c > 1$  (например, гематит, титаномагнетит с

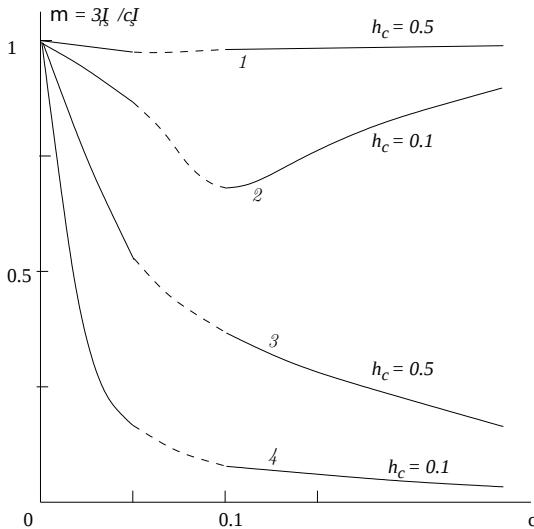


Рис. 3.5. Остаточная намагниченность насыщения  $p$  монослоя как функция концентрации ферромагнетика  $c$  и критического поля  $h_c$ . Кривые 1 и 2 соответствуют намагничиванию параллельно слою, 3 и 4 — перпендикулярно слою

большим содержанием титана, гидрогетит) анизотропия  $I_{rs}$ , связанная с магнитным взаимодействием, практически отсутствует, т.е.  $A_{rs} \sim 1$ .

Учет хаотичного распределения легких осей, конечно же, приведет к изменению параметров магнитостатического взаимодействия и, как следствие, остаточной намагниченности. Понятно, что в этом случае намагниченность  $\mu_{\perp}$  может только уменьшаться по сравнению с  $\mu_{\parallel}$ , т. е. анизотропные свойства  $I_{rs}$  тонкого слоя проявятся еще резче, чем следует из рисунка 3.6. Кроме того, необходимо отметить, что величина  $\mu$  при хаотичном распределении осей даже для невзаимодействующих частиц должна стать меньше единицы (теоретические оценки дают значение  $\mu = 0,5$  [6]).

Подводя итоги параграфа, отметим:

1. Анизотропия остаточной намагниченности может определяться не только текстурой легких осей частиц, но и анизотропией магнитостатического взаимодействия. В случае плоскостной текстуры взаимодействие уменьшает параметр  $A_{rs}$ .

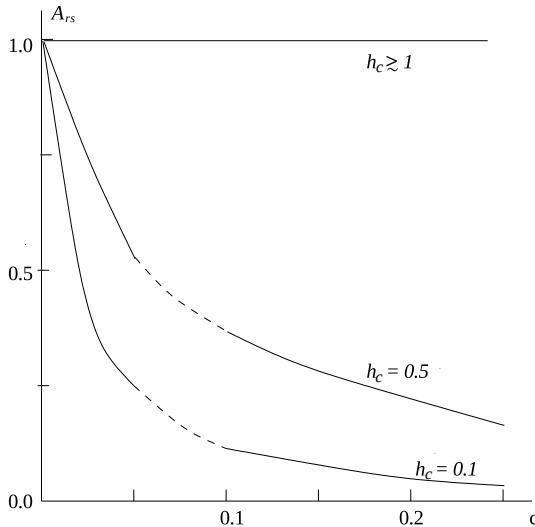


Рис. 3.6. Зависимость параметра анизотропии  $A_{rs}$  от концентрации  $c$  и критического поля  $h_c$

2. Анизотропия, наведенная магнитостатическим взаимодействием, должна сильнее проявляться в образцах, представленных низкокоэрцитивными ферромагнитными зёрами.
3. Магнитостатическое взаимодействие в процессе намагничивания играет двоякую роль: хаотизирует магнитные моменты частиц и изменяет их «эффективные» критические поля. Поэтому при намагничивании перпендикулярно слою  $\mu_{\perp}$  монотонно убывает в увеличении концентрации, а при намагничивании параллельно слою  $\mu_{||}$  имеет минимум в области  $c \approx 0,05 \div 0,10$ .

### 3.5 Влияние магнитостатического взаимодействия на осадочную намагниченность

Осадочной намагниченностью  $I_{ro}$  называют остаточную намагниченность, возникающую в результате осаждения магнитных частиц во внешнем магнитном поле  $\mathbf{H}$  в вязкой (жидкой) среде.

Из самых общих соображений следует, что магнитостатическое взаимодействие осаждающихся частиц должно приводить не только к изменению их взаимной ориентации, но и к их сближению (взаимному слипанию), особенно если речь идёт об искусственных осадках. Поэтому предположение о том, что осаждённые частицы могут собираться в группы (кластеры), достаточно правдоподобно, тем более что экспериментальные данные указывают на заметное среднее поле взаимодействия, не соответствующее малой средней концентрации частиц.

Будем считать, что при осаждении магнитных частиц в немагнитном пространстве поля магнитостатического взаимодействия распределены случайным образом. Включение внешнего поля  $\mathbf{H}$  приводит к тому, что вектор  $\mathbf{m}$ , ранее имевший угловую координату  $\alpha$ , соответствующую случайному полю  $\mathbf{h}$ , отклоняется в сторону приложенного поля и даёт вклад в результирующую ориентационную намагниченность  $I_{ro}$ . Эту намагниченность можно определить, усредняя  $m \cos \theta$ , где  $\theta$  — угол между направлением векторов  $\mathbf{h}$  и  $\mathbf{m}$ . Из простых геометрических построений следует связь между углами  $\theta$  и  $\alpha$ :

$$\frac{\sin(\alpha - \theta)}{\sin \theta} = \frac{H}{\tilde{h}}, \quad (3.50)$$

где  $\tilde{h}$  — модуль случайного поля магнитостатического взаимодействия, функция распределения которого была определена ранее в параграфе 3.1:

$$\omega(\tilde{h}) = \frac{4\pi}{(\sqrt{\pi}B)^3} \exp\left\{-\frac{\tilde{h}^2}{B^2}\right\} \tilde{h}^2. \quad (3.51)$$

Усреднение  $\cos \theta$  по углам  $\alpha$  приводит к результату

$$\langle \cos \theta \rangle_\alpha = \begin{cases} \frac{2}{3} \frac{H}{\tilde{h}}, & \text{если } \frac{H}{\tilde{h}} < 1 \\ 1 - \frac{1}{3 \left( \frac{H}{\tilde{h}} \right)^2}, & \text{если } \frac{H}{\tilde{h}} > 1 \end{cases} \quad (3.52)$$

Вычисление намагниченности  $I_{ro}$ , сводится к усреднению  $\langle \cos \theta \rangle_\alpha$  по полям взаимодействия  $\tilde{h}$ . В приближении малых полей  $H \ll B$ ,

имеем:

$$\begin{aligned}
 I_{ro} &= nm \int_0^\infty \langle \cos \theta \rangle_\alpha \omega(\tilde{h}) d\tilde{h} \cong \\
 &\cong nm \left\{ \frac{16}{15\pi} \left( \frac{H}{B} \right)^3 + \frac{4}{3\pi} \frac{H}{B} - \frac{4}{3\pi} \left( \frac{H}{B} \right)^3 \right\} \approx nm \frac{4}{3\pi} \frac{H}{B}.
 \end{aligned} \tag{3.53}$$

В соотношении (3.53) первое слагаемое обеспечивается частицами, для которых случайное поле мало. Именно эти частицы ответственны за наведённую внешним полем слабую магнитную анизотропию осадка, которая по нашему предположению, обнаруживается методом ступенчатого перемагничивания [84]. Заметим, что в этой формуле величина  $3\pi B/4$  играет роль хаотизирующего фактора, заменяя  $kT$ . Известно, что для случая очень мелких не взаимодействующих частиц  $I_{ro} \approx nm (mH/kT)$ .

Прежде всего отметим, что сам факт изменения формы кластера не может привести к появлению существенной анизотропии в распределении направлений случайного поля. Даже в рамках модели Изинга, когда все зерна ориентированы вдоль единственной оси, отклонение от хаотичности связано лишь с появлением намагнченности. Поскольку в осадках намагнченность  $I_{ro}$  мала по сравнению с намагнченностью насыщения, это отклонение не может быть заметным. Причина этого достаточно очевидна: силовые линии магнитного поля отдельного диполя имеют направление, меняющееся на 180 градусов в зависимости от положения точки относительно этого диполя, поэтому случайное поле как сумма взаимодействия случайно распределённых частиц может иметь любое направление практически с одинаковой вероятностью. Однако появление одноосной анизотропии может быть связано с механическим выравниванием в ходе уплотнения осадка магнитных моментов частиц, не имеющих сферической формы. Допустим, что их доля  $P$  достаточно заметна. Тогда намагнченность за счёт частиц, близких к сферическим, будет направлена вдоль поля  $\mathbf{H}$  и иметь величину

$$\frac{4}{3\pi} (1 - P) mn \frac{H}{B},$$

а вклад частиц, магнитные моменты которых оказались в горизонтальной плоскости, необходимо подсчитать отдельно.

Пусть поле  $\mathbf{H}$  составляет угол  $\theta_0$  с осью  $Z$ , направленной вертикально вниз (см. рис. 3.6).

Доля нескомпенсированных магнитных моментов, распределенных

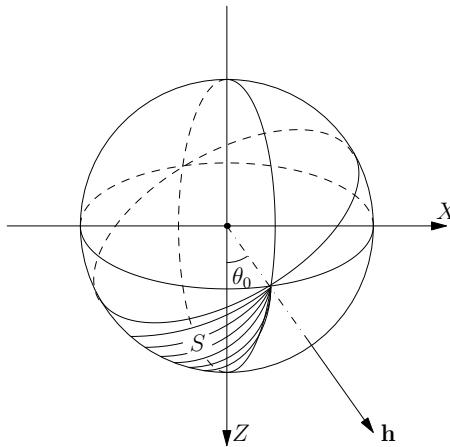


Рис. 3.7. Ось  $X$  и поле  $\mathbf{h}$  лежат в одной плоскости. В результате «выравнивания» осей магнитных частиц магнитные моменты, изображающие точки которых лежат в заштрихованной области, после выравнивания дают суммарный магнитный момент, ориентированный противоположно направлению оси  $X$

на поверхности единичной полусферы и составляющих

$$\frac{4}{3\pi} Pnm \frac{H}{B},$$

окажется в горизонтальном положении, причём вклад частиц, изображающие точки которых находятся в заштрихованной области, будет направлен в сторону, противоположную оси  $X$ . Поскольку заштрихованная площадь равна

$$S = 2 \left( \frac{\pi}{2} - \theta_0 \right),$$

среднее значение  $\cos \theta$  на полусфере равно  $1/2$ , а на полуокружности  $2/\pi$ , «положительная» часть намагниченности будет составлять

$$\frac{4}{\pi} \frac{[2\pi - 2(\frac{\pi}{2} - \theta_0)]}{2\pi} \frac{4}{3\pi} Pnm \frac{H}{B}. \quad (3.54)$$

Таким образом, после «выравнивания» магнитных моментов

$$\tilde{I}_{ro,X} = \frac{4}{3\pi} (1 - P) nm \frac{H}{B} \sin \theta_0 + \frac{4}{\pi} \frac{2\theta_0}{\pi} P \frac{4}{3\pi} nm \frac{H}{B}, \quad (3.55)$$

$$\tilde{I}_{ro,Z} = \frac{4}{3\pi} (1 - P) nm \frac{H}{B} \cos \theta_0, \quad (3.56)$$

$$\tan \tilde{\theta}_0 = \tan \theta_0 + \frac{8\theta_0}{\pi^2} \frac{P}{1 - P}. \quad (3.57)$$

Формула (3.57) определяет изменение направления вектора ориентационной намагниченности в процессе уплотнения осадка. Значение  $P$  можно найти, сравнивая остаточную намагниченность насыщения вдоль осей  $X$  и  $Z$ :

$$I_{rs,Z} = \frac{1}{2} nm (1 - P),$$

$$I_{rs,X} = \frac{1}{2} nm (1 - P) + \frac{2}{\pi} P nm,$$

$$\frac{I_{rs,X}}{I_{rs,Z}} = 1 + \frac{4}{\pi} \frac{P}{1 - P}; \frac{P}{1 - P} = \frac{\pi}{4} \left( \frac{I_{rs,X}}{I_{rs,Z}} - 1 \right).$$

Окончательно,

$$\tan \tilde{\theta}_0 = \tan \theta_0 + 2 \frac{\theta_0}{\pi} \left( \frac{I_{rs,X}}{I_{rs,Z}} - 1 \right). \quad (3.58)$$

Эта формула может использоваться для вычисления ошибки наклонения  $J = \pi/2 - \theta_0$ .

Таким образом, в рамках модели сильно взаимодействующих и достаточно крупных частиц можно получить соотношения, позволяющие оценить как величину и направление ориентационной намагниченности, так и ошибку наклонения, связанную с гравитационным уплотнением осадка. Заметим также, что приведенные здесь рассуждения во многом перекликаются с кластерной теорией осадочной намагниченности. Во-первых, существенным является предположение о кластеризации частиц, которое позволяет объяснить заметное поле взаимодействия зёрен, не соответствующее их малой концентрации. Во-вторых, и в нашей схеме часть вертикальной компоненты  $I_{ro}$  преобразуется в горизонтальную, а процедура исправления ошибки наклонения не зависит от механизма этой трансформации. Отличие состоит лишь в том, что появление магнитной анизотропии не связывается с изменением «магнитной обстановки» внутри кластера, а проведенные вычисления дают возможность количественной проверки теории.

### 3.6 Химическая (кристаллизационная) намагниченность

Для описания процесса образования магнитного минерала из немагнитного Г. Хайгом [85] была предложена теоретическая модель, рассматривающая химическую реакцию как процесс образования зародышей магнитного минерала и использующая теорию тепловых флуктуаций однодоменных невзаимодействующих частиц, разработанную Неелем [69]. На основе этого механизма Ф. Стейси [86] получил выражение для остаточной намагниченности однодоменных зёрен, растущих при  $T < T_c$ , названной Р. Доллом [87] *кристаллизационной*:

$$I_{rc} = cI_s \operatorname{th} \frac{v_b I_s H}{kT}. \quad (3.59)$$

Здесь объём блокирования  $v_b$  определяется соотношением (2.26).

Формула (3.59) позволяет оценить намагниченность лишь в частном случае невзаимодействующих частиц, одинаковых по объёму и критическим полям. Но при образовании магнитного минерала его концентрация в определённых областях (например, на поверхности образца, где происходит реакция окисления) может быть велика, т.е. нельзя пренебречь магнитостатическим взаимодействием частиц. В этой связи представляется полезным обобщить подход, развитый Хайгом, на случай сильновзаимодействующих частиц.

Как следует из результатов параграфа 2.3, кристаллизационная намагниченность определяется зёrnами с  $v > v_b(h)$  (см. (2.27)). Пусть ансамбль представляет собой совокупность  $N$  однодоменных однородных по химическому составу магнитостатически взаимодействующих частиц, оси лёгкого намагничивания которых параллельны малому внешнему полю **H** ( $H \ll H_c$ ). Будем считать, что в приближении малой намагниченности функция распределения полей взаимодействия имеет ступенчатый вид (см. соотношение (3.14)):

$$W(h) = \begin{cases} 1/2B, & -B < h < B \\ 0, & h < -B, \quad h > B \end{cases}, \quad (3.60)$$

а распределение частиц по объёмам равномерно:

$$g(v) = \begin{cases} N/v_m, & 0 \leq v \leq v_m \\ 0, & v > v_m \end{cases}.$$

На диаграмме  $\{v, h\}$  (рис. 3.8) каждой точке сопоставляется зерно с магнитным моментом  $\mathbf{m}_{ef}$  определяемым соотношением (2.28).

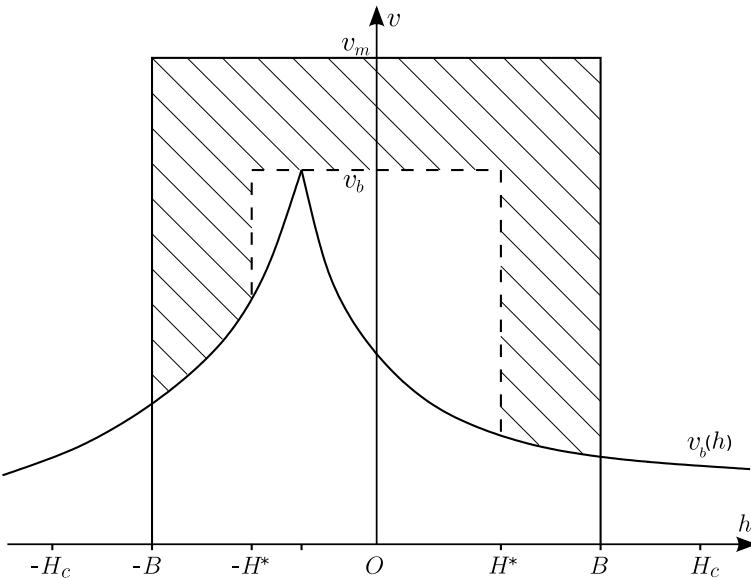


Рис. 3.8. Диаграмма  $\{v, h\}$ , каждой точке которой сопоставляется частица с моментом  $\mathbf{m}_{ef}$ . Частицы, изображающие точки которых находятся в закрашенной области, определяют  $I_{rc}$ . Обозначения см. в тексте

Таким образом, расчёт  $I_{rc}$  сводится к суммированию по магнитным моментам частиц, изображающие точки которых расположены в заштрихованной области диаграммы:

$$I_{rc} = \frac{1}{V} \int \frac{dh}{2B(\tilde{v}_m)} \int (m_{ef+} - m_{ef-}) g(v) dv, \quad (3.61)$$

где  $\tilde{v}_m$  — меняющийся с ростом зёрен объём  $v_m$ ,  $m_{ef\pm}$  также определяется соотношением (2.28) при параллельной и антипараллельной ориентациях  $\mathbf{H}$  и  $\mathbf{h}$  соответственно. Следует обратить внимание на то, что поле взаимодействия на каждой частице может меняться как по величине, так и по направлению, потому что процесс рождения ферромагнитных зёрен продолжается постоянно, пока идёт реакция. Отсюда ясно, что вклад в остаточную намагниченность вносят только те частицы, объёмы которых  $v > v_b \approx 50kT/I_s(T_b)H_c(T_b)$ .

Вычисления по формуле (3.61) значительно упрощаются, если разделить ансамбль на частицы, моменты которых блокируются

в «слабых» ( $h \ll kT_b/v_b I_s = H^*$ ) и сильных ( $h \gg H^*$ ) полях, и считать, что соотношения

$$m_{ef+} - m_{ef-} = \begin{cases} 2m \operatorname{th}(H/H^*), & h \leq H^*, \\ 0, & h > H^* \end{cases} \quad (3.62)$$

выполняются точно вплоть до  $H^*$ . В выбранном приближении зерна, моменты которых блокируются в сильных полях, вообще не участвуют в создании остаточной намагниченности. Отметим также, что для подсистемы с  $h < H^*$  блокирующий объем почти не зависит от  $h$ . Действительно, из выражения (2.27) имеем, что при  $h = H^* \approx H_c/50$  блокирующий объем  $v_b$  ( $h = H^*$ ) =  $0.98v_b$ . То есть, в дальнейшем для подсистемы с  $h < H^*$  примем, что  $v_b(h) \approx v_b$ .

Если при  $v_m > v_b$ , характерное поле взаимодействия  $B$  не превышает  $H^*$ , то согласно (3.61) и (3.62)

$$I_{rc} = \frac{1}{V} \int_{v_b}^{v_m} g(v) dv \int_0^{B(\tilde{v}_m)} m \operatorname{th} \frac{H}{H^*} \frac{dh}{B(\tilde{v}_m)} = c I_s \left[ 1 - \frac{v_b^2}{v_m^2} \right] \operatorname{th} \frac{H}{H^*}, \quad (3.63)$$

где  $c = N v_m / 2V$ . Так как во время роста частиц характерное поле  $B = B(v_m)$ , то для более точного расчёта необходимо учитывать изменение  $B$  с ростом объёма (см. параграф 2.3). Но для достаточно больших концентраций, например,  $c > 0.1$ , характерное поле взаимодействия быстро нарастает до максимального значения (см. рис. 2.4, 2.5), поэтому можно принять, что при  $v_b > v_m$  поле  $B \approx B_s$ . Тогда, если  $H^* < B_s \leq H_c - H$ , то

$$I_{rc} = \frac{1}{V} \int_{v_b}^{v_m} g(v) dv \int_0^{H^*} m \operatorname{th} \frac{H}{H^*} \frac{dh}{B_s} = c I_s \left[ 1 - \frac{v_b^2}{v_m^2} \right] \frac{H^*}{B_s} \operatorname{th} \frac{H}{H^*}. \quad (3.64)$$

В интервале  $H_c - H < B_s \leq H_c$  процесс намагничивания связан уже не только с блокированием магнитных моментов в слабых полях, но и с перемагничиванием частиц в полях  $H_c - H < h \leq B_s$ . Добавочная намагниченность  $\Delta I_{rc}$ , обусловленная вторым процессом, равна:

$$\Delta I_{rc} = \frac{1}{V} \int_{v_b}^{v_m} g(v) dv \int_{H_c - H}^{B_s} m \frac{dh}{B_s} = \frac{1}{2} c I_s \left[ 1 - \frac{v_b^2}{v_m^2} \right] \left( 1 - \frac{H_c - H}{B_s} \right). \quad (3.65)$$

Если  $B_s > H$ , то

$$\Delta I_{rc} = \frac{1}{2} c I_s \left[ 1 - \left( \frac{v_b}{v_m} \right)^2 \right] \frac{H}{B_s}. \quad (3.66)$$

Понятно, что в процессе кристаллизации в зависимости от того, каким образом изменяется объем ансамбля  $V$ , концентрация ферромагнетика  $c$  может возрастать или оставаться постоянной. На самом деле, так как  $V \sim v_m^\varepsilon$  [61], то  $c \sim v_m^{2-\varepsilon}$ , где показатель степени может принимать значения в пределах от 0 до 2. Если концентрация постоянна, что соответствует увеличению  $V$  пропорционально приросту объема ферромагнитного вещества, то, согласно (3.63) – (3.66), намагниченность довольно быстро нарастает до максимальной величины, определяемой критическим полем  $H_c$  и объемной концентрацией  $c$ . Когда же объем, занимаемый ферромагнетиком, не меняется, то  $c \sim v_m^2$ . В этом предельном случае рост намагниченности будет продолжаться до тех пор, пока не закончится химическая реакция. В отличие от  $I_{rc}$  ансамбля слабовзаимодействующих частиц ( $B < H^*$ ), которая пропорциональна  $c$ , намагниченность системы сильновзаимодействующих частиц ( $B > H^*$ ), как видно из (3.64) – (3.66) вообще не зависит от объемной концентрации, если  $c < 0.07$ , и  $I_{rc} \sim \sqrt{c}$  если  $c > 0.07$ .

Если известна функция распределения  $f(H_c)$  частиц по критическим полям, то кристаллизационная намагниченность рассчитывается следующим образом:

$$I_{rc} = \int_{H_m}^{H_2} I_{rc}(H_c) f(H_c) dH_c. \quad (3.67)$$

Здесь  $H_2$  – максимальное критическое поле,  $H_m = 50kT/v_m I_s(T_b)$  – минимальное критическое поле частиц, вовлекаемых в процесс намагничивания,  $I_{rc}(H_c)$  определяется выражениями (3.63) – (3.66). Расчет проводим в приближении равномерной функции распределения

$$f(H_c) = \begin{cases} 1/(H_2 - H_1), & H_1 \leq H_c \leq H_2 \\ 0, & H_c < H_1, H_c > H_2 \end{cases} \quad (3.68)$$

и  $H_c > 50H$ , т. е.  $H^* > H$ . Последнее условие почти всегда выполняется при внешнем поле  $H$  порядка геомагнитного для большинства ферромагнитных минералов в широком диапазоне температур.

В случае слабовзаимодействующих частиц (характерное поле  $B < H_1^* \approx H_1/50$ ) из формул (3.67) и (3.63) с учётом принятых

предположений, имеем:

$$I_{rc} = cI_s \frac{1}{H_2 - H_1} \int_{H_m}^{H_2} \frac{50H}{H_c} \left[ 1 - \left( \frac{H_m}{H_c} \right)^2 \right] dH_c. \quad (3.69)$$

Если параметр  $H_m$  становится меньше минимального критического поля  $H_1$ , то нижний предел интегрирования в (3.69) следует заменить на  $H_1$ , так как весь спектр критических полей охвачен и далее  $I_{rc}$  изменяется только за счёт роста объёмов зёрен, участвующих в создании намагниченности.

Итак, при  $B < H_1^*$  имеем:

$$I_{rc} = \begin{cases} cI_s \frac{H^*}{H_2 - H_1} \left\{ \ln \frac{H_2}{H_m} - \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{H_m^2}{H_2^2} \right] \right\}, & H_1 \leq H_m \leq H_2, \\ cI_s \frac{H^*}{H_2 - H_1} \left\{ \ln \frac{H_2}{H_1} - \frac{1}{2} \left( \frac{H_m}{H_1} \right)^2 \left[ 1 - \frac{H_1^2}{H_2^2} \right] \right\}, & H_m < H_1 \end{cases}. \quad (3.70)$$

В том же приближении для сильновзаимодействующих частиц ( $H_2^* = H_2/50 \leq B \leq H_1$ ) получим (см. (3.64) и (3.67)):

$$I_{rc} = \begin{cases} cI_s \frac{H_2}{H_2 - H_1} \left[ 1 - \left( \frac{H_m}{H_2} \right)^2 \right] \frac{H}{B}, & H_1 \leq H_m \leq H_2, \\ cI_s \frac{H_2}{H_2 - H_1} \left( 1 - \frac{H_m^2}{H_1 H_2} \right) \frac{H}{B}, & H_m < H_1 \end{cases}. \quad (3.71)$$

Ясно, что при  $B > H_2$  намагниченность  $I_{rc}$ , как это следует из (3.65) и (3.66), будет в полтора раза больше, чем следует из (3.71). Аналогичным образом можно рассчитать кристаллизационную остаточную намагниченность для промежуточных вариантов  $H_m < B < H_1$  и  $H_1 < B < H_2$ .

Анализ соотношений (3.70) и (3.71) для широкого спектра критических полей позволяет сделать следующие выводы. При достаточно большом объёме  $v_m$ , удовлетворяющем условию  $H_m < B \ll H_2$ , намагниченность сильновзаимодействующих зёрен достигает максимального значения  $(1 \div 1.5)cI_s/HB$ , которое не зависит от ширины спектра критических полей. В то же время максимальная намагниченность слабовзаимодействующих частиц равна  $cI_s H/H^*$  для узкого и  $cI_s(H/H_2^*) \ln(H_2/H_1)$  для широкого спектра  $H_c$ . Следовательно, при равномерном распределении по критическим полям основной вклад в  $I_{rc}$  ансамбля слабовзаимодействующих частиц дают низкокоэрцитивные зёра.

Полученные результаты можно обобщить на случай хаотического распределения «лёгких осей» намагничивания. Используя полученную нами в работе [88] функцию распределения магнитных моментов взаимодействующих наночастиц:

$$\psi(\theta) = \begin{cases} 1 + \frac{H}{H^*} \cos \theta, & B \leq H^*, \\ 1 + \frac{H}{B} \left[ 1 + 2 \ln \left( 1 + \frac{B}{H_c} \right) \right] \cos \theta, & H^* < B \leq H_c, \end{cases}$$

рассчитаем  $I_{rc}$  ансамбля частиц с узким спектром критических полей:

$$I_{rc} = \frac{1}{V} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_{v_b}^{v_m} v I_s (n_+ - n_-) g(v) dv \cos \theta \sin \theta d\theta. \quad (3.72)$$

Здесь разность  $(n_+ - n_-)$  относительного числа частиц, магнитные моменты которых составляют острый и тупой угол с полем  $\mathbf{H}$ , определяется следующим образом:

$$(n_+ - n_-) = \frac{1}{2} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \psi(\theta) \sin \theta d\theta - \frac{1}{2} \int_{\frac{\pi}{2}}^{\pi} \psi(\theta) \sin \theta d\theta. \quad (3.73)$$

Тогда в зависимости от интенсивности взаимодействия имеем:

$$I_{rc} = \begin{cases} \frac{1}{4} c I_s \frac{H}{H^*} \left[ 1 - \frac{v_b^2}{v_m^2} \right], & B \leq H^*, \\ \frac{1}{4} c I_s \frac{H}{B} \left[ 1 - \frac{v_b^2}{v_m^2} \right] \left[ 1 + 2 \ln \left( 1 + \frac{B}{H_c} \right) \right], & H^* < B \leq H_c. \end{cases} \quad (3.74)$$

Следует обратить внимание на то, что формула (3.74) с точностью до членов второго порядка малости верна и при  $B > H_c$ . Сравнивая выражение (3.74) с (3.64)–(3.65) видим, что они отличаются не только коэффициентом, но и зависимостью от критического поля. При слабом взаимодействии зависимость  $I_{rc}$  от  $H_c$  остаётся прежней (см. (3.63) и (3.74)).

Для ансамбля сильновзаимодействующих частиц с широким спектром критических полей, распределённых равномерно (см. соотношение (3.68)), химическую намагниченность  $I_{rc}$  можно рассчитать интегрированием по  $H_c$  и  $\theta$  выражения (3.72). Наиболее простые соотношения получим в случае очень широкого спектра, когда  $H_m < B \ll H_2$

$$I_{rc} = \begin{cases} \frac{1}{4}cI_s \frac{H}{B} \left\{ 1 + \frac{2B}{H_2} \left[ 1 + \ln \left( \frac{H_2}{H_1} \right) - \left( 1 + \frac{H_1}{B} \right) \ln \left( 1 + \frac{B}{H_1} \right) \right] \right\}, & H_2^* \leq B \leq H_1, \\ \frac{1}{4}cI_s \frac{H}{B} \left\{ 1 + 2 \left[ \left( 1 + \frac{B}{H_2} \right) \ln \left( 1 + \frac{B}{H_2} \right) - \frac{B}{H_2} \left( \ln \left( \frac{B}{H_2} \right) + \frac{H_1}{B} \ln \left( \frac{B}{H_1} \right) \right) \right] \right\}, & B > H_2 \end{cases} \quad (3.75)$$

Таким образом, учёт распределения осей лёгкого намагничивания приводит к следующим результатам. Если объём  $v_m$  достаточно велик, т.е.  $H_m < H_1 \ll H_2$  (широкий спектр), то максимальная величина  $I_{rc}$  системы сильновзаимодействующих частиц тем больше, чем меньше критические поля зёрен, участвующих в образовании намагниченности (см. 3.75). Из (3.72) следует, что максимальное значение кристаллизационной намагниченности

$$I_{rc} = cI_s H [1 + 2 \ln (1 + B/H_c)]/4B$$

больше для низкокоэрцитивных зёрен, хотя зависимость от критического поля здесь слабее, чем в предыдущем варианте. Для ансамбля слабовзаимодействующих частиц остаётся в силе вывод, сделанный ранее: основной вклад в  $I_{rc}$  дают низкокоэрцитивные зерна.

### 3.7 Некоторые диагностические признаки термоостаточной и химической намагниченности

Успешное решение задач палеомагнетизма во многом определяется достоверностью диагностики первичной компоненты естественной остаточной намагниченности  $I_n$ , которая генетически связана с условиями образования горной породы. Обычно при выделении первичной компоненты  $I_n$  используют различие величин и стабильностей, а также коэрцитивных спектров основных видов остаточной намагниченности (см., например, [82]). Другие авторы [89, 90] предлагают в качестве одного из диагностических признаков использовать отношение остаточной намагниченности  $I_{rx}$  к идеальной  $I_{ri}$ .

Оценки отношения термоостаточной намагниченности к идеальной  $R_t = I_{rt}/I_{ri}$  проведённые для ансамбля одинаковых [57] и различающихся по коэрцитивности [58] однодоменных частиц, показывают, что  $R_t < 1$  для системы слабовзаимодействующих зёрен и  $R_t > 2$ , если взаимодействие велико. Приведённые значения  $R_t$  не противоречат результатам измерений [91, 92].

Экспериментальное исследование химической намагниченности  $I_{rc}$  и сравнение её с идеальной проводилось на различных объектах [89, 93, 94]. Оказалось, что отношение  $R_c = I_{rc}/I_{ri}$  зависит от типа химической реакции, в результате которой образовалась  $I_{rc}$ . Так, если ферромагнетик образуется из немагнитного минерала, например, магнетит из пирита [89], то  $R_c = 1.0 \div 1.4$ . В случае преобразования одного ферромагнетика в другой  $R_c = 0.6 \div 0.9$  (при распаде титаномагнетита [93]) и  $R_c \ll 1$  (превращение гидрогетита в гематит [94]). В целом, качественные оценки  $R_c$  ансамбля одинаковых однодоменных зёрен [95] согласуются с указанными выше значениями.

Сравнение отношений  $R_t$  и  $R_c$ , рассчитанных разными авторами, затруднено из-за обилия упрощающих предположений, используемых при оценке термоостаточной и химической намагниченностей. В данном разделе расчёт  $R_t$  и  $R_c$  проводится в рамках модели неодинаковых по объёму и коэрцитивности однодоменных взаимодействующих частиц, основные положения которой излагались выше. Перечислим эти положения.

1. Рассматривается система однородных по химическому составу однодоменных взаимодействующих частиц, изменение магнитного момента которых осуществляется за счёт однородного вращения.
2. В силу хаотичного распределения магнитных осей зёрен принимается, что оси  $1/3$  общего числа частиц ориентированы по направлению внешнего поля  $\mathbf{H}$ , а оси остальных перпендикулярны  $\mathbf{H}$ .
3. Считается, что проекция поля взаимодействия  $h$  распределена равномерно (см. (3.60)).
4. Взаимодействие частиц в ансамбле является слабым, если  $B < H^*$ . В случае  $B > H^*$  ансамбль сильновзаимодействующий.
5. Распределения частиц по объёмам  $v$  и критическим полям счи-

таются равномерными:

$$g(v) = \begin{cases} 1/v_m, & 0 \leq v \leq v_m \\ 0, & v > v_m \end{cases}, \quad (3.76)$$

$$f(H_c) = \begin{cases} 1/H_{max}, & 0 \leq H_c \leq H_{max} \\ 0, & H_c > H_{max} \end{cases}.$$

здесь  $v_m$  и  $H_{max}$  — максимальный объем и максимальное критическое поле частиц соответственно.

### 3.7.1 Термоостаточная намагниченность

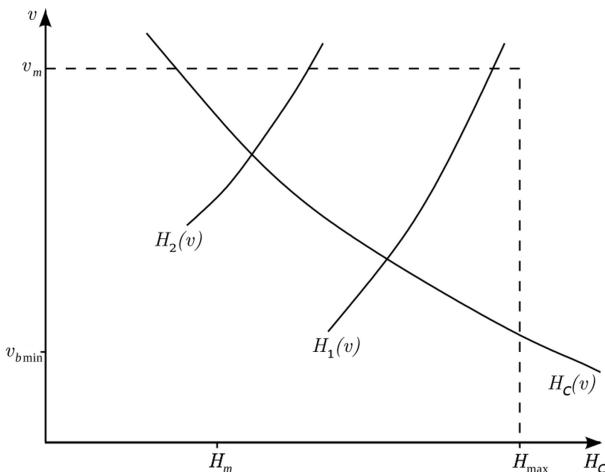


Рис. 3.9. Диаграмма Нееля  $\{v, H_c\}$ .  $H_c(v)$  — кривая постоянного времени релаксации, кривые  $H_1(v)$  и  $H_2(v)$  разделяют области, соответствующие частицам, которые блокируются в слабых и сильных полях взаимодействия

Для расчёта воспользуемся диаграммой Нееля  $\{v, H_c\}$ , каждой точке которой сопоставлена частица с объёмом  $v$  и критическим полем  $H_c$  [69] (см. рис. 3.9). Зёрнам, магнитные моменты которых блокированы, соответствует область, расположенная выше кривой постоянного времени релаксации —

$$H_c(v) = \frac{v_{b\min}}{v} H_{max}, \quad (3.77)$$

где  $v_{b\min} = 50kT/(I_s H_{\max})$  — минимальный объем блокирования. Частицам, блокирующими в слабых полях взаимодействия, соответствует область, расположенная правее кривой  $H_1(v)$ , а сильно-взаимодействующим частицам — между кривыми  $H_1(v)$  и  $H_2(v)$ . И, наконец, если частицы блокируются при  $B > H_c$ , то изображающие их точки попадут в область левее кривой  $H_2(v)$ . Вид  $H_1(v)$  и  $H_2(v)$  нетрудно установить, если известна температурная зависимость намагниченности насыщения и критического поля. Воспользуемся теоретической зависимостью  $I_s(T)$  и  $H_c(T)$ :

$$I_s(T) = I_s(T_0) \sqrt{\frac{T_c - T}{T_c - T_0}}, \quad H_c(T) \sim I_s^\alpha(T), \quad (3.78)$$

здесь  $T_c$  — температура Кюри,  $T_0$  — конечная температура,  $\alpha = 1$  и  $\alpha = 2$  для вытянутых и сферических частиц соответственно. Если при температуре блокирования  $T_b$  ансамбль слабовзаимодействующий, то

$$B(T_b) \leq H^*(T_b), \quad (3.79)$$

где  $T_b$  определяется из уравнения

$$v = v_b \equiv \frac{50kT_b}{I_s(T_b) H_c(T_b)}. \quad (3.80)$$

С учётом (3.78) условие блокирования (3.80) можно переписать в виде:

$$j_b^{\alpha-1} (j_b^2 + t - 1) - \frac{v}{v_{b\min}} \frac{H_c}{H_{\max}} t = 0. \quad (3.81)$$

Здесь  $j_b = I_s(T_0)/I_s(T_b)$ ,  $t = T_0/T_c$ . Из соотношений (3.79) и (3.81) следует, что уравнение кривой, определяющей на диаграмме  $\{v, H_c\}$  границу между сильно- и слабовзаимодействующими частицами, имеет вид:

$$H_1(v) = 50B(T_0) \left\{ 1 + t \left[ \frac{50B(T_0)v}{v_{b\min}(T_0) H_{\max}(T_0)} - 1 \right] \right\}^{(\alpha-1)/2}, \quad (3.82)$$

аналогично находится  $H_2(v)$ :

$$H_2(v) = B(T_0) \left\{ 1 + t \left[ \frac{50B(T_0)v}{v_{b\min}(T_0) H_{\max}(T_0)} - 1 \right] \right\}^{(\alpha-1)/2}. \quad (3.83)$$

Воспользуемся результатами работы [96], где было показано, что средний магнитный момент совокупности одинаковых по объё-

му и коэрцитивности блокированных частиц, наведённый во внешнем поле, равен:

$$\langle M(T, v, H_c) \rangle = \begin{cases} m(T) \operatorname{th} \frac{H}{H^*}, & B \leq H^*, \\ m(T) \frac{H^*(T_b)}{B(T_b)} \operatorname{th} \frac{H}{H^*(T_b)}, & H^* < B \leq H_c, \\ m(T) \left[ \frac{H^*(T_b)}{B(T_b)} \operatorname{th} \frac{H}{H^*(T_b)} + \frac{H}{2B(T_b)} \right], & B \geq H_c. \end{cases} \quad (3.84)$$

Таким образом, расчёт термоостаточной намагниченности сводится к суммированию по магнитным моментам частиц, изображающие точки которых на диаграмме  $\{v, H_c\}$  окажутся в области  $v_{b \min} \leq v \leq v_m$  и  $H_c(v) \leq H_c \leq H_{\max}$ :

$$I_{rt} = \frac{N}{3V} \int \int \langle M(T, v, H_c) \rangle g(v) f(H_c) dv dH_c. \quad (3.85)$$

Если спектр критических полей узок, т.е. распределён вблизи некоторого поля  $H_c$ , то выражение для  $I_{rt}$  значительно упрощается:

$$I_{rt} = \frac{N}{3V} \int \langle M(T, v, H_c) \rangle g(v) dv. \quad (3.86)$$

### 3.7.2 Химическая остаточная намагниченность

Расчёт химической намагниченности, образующейся в результате роста объёмов зёрен в приближении малого внешнего поля  $H \ll H_c$  проводился нами в предыдущем параграфе. Поэтому для сравнения  $I_{rc}$  с  $I_{rt}$  воспользуемся полученными аналитическими соотношениями, определяющими химическую намагниченность.

### 3.7.3 Идеальная намагниченность

Оценка идеальной намагниченности упрощается, если пренебречь термическими флуктуациями магнитных моментов частиц в переменном поле, величина которого сравнима с критическим. Расчёт  $I_{ri}$ , проведённый в [56], показывает, что при  $B \geq H$ .

$$I_{ri} = \begin{cases} \frac{1}{3} c I_s \frac{H}{B} \left[ 1 - \left( \frac{H_m}{H_{\max}} \right)^2 \right], & \text{если спектр } H_c \text{ узок,} \\ \frac{1}{3} c I_s \frac{H}{B} \left( 1 - \frac{H_m}{H_{\max}} \right)^2, & \text{если спектр } H_c \text{ широк,} \end{cases} \quad (3.87)$$

где  $H_m = 50kT/(I_s v_m)$  — минимальное критическое поле заблокированных частиц. Соотношениями (3.87) можно воспользоваться и при  $B < H$ , положив в них  $H/B = 1$ .

### 3.7.4 Сравнение отношений $R_t$ и $R_c$

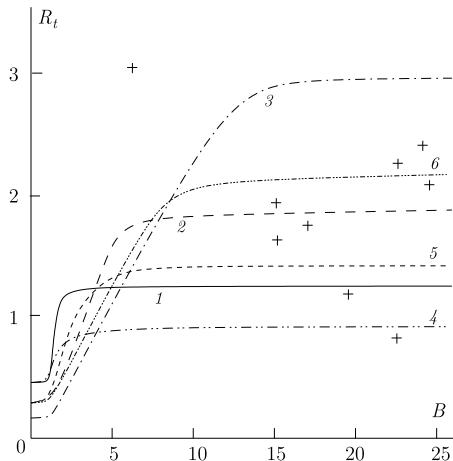


Рис. 3.10. Зависимость  $R_t$  от поля взаимодействия  $B$ . Кривые 1, 2, 3 соответствуют узкому спектру с  $H_c = 100, 400$  и  $1600$  Э. Кривые 4, 5, 6 — широкому спектру с  $H_{\max} = 100, 400$  и  $1600$  Э. Крестиками обозначены экспериментальные данные [92]

Расчёт отношений  $R_t$  и  $R_c$  проводится для ансамбля частиц магнетита, находящихся во внешнем поле  $H = 0.5$  Э. Зависимость  $R_t$  от коэрцитивности частиц и интенсивности магнитостатического воздействия представлена на рис. 3.10. Выделим основные закономерности поведения  $R_t$ . В случае узкого спектра  $H_c$  в полях взаимодействия  $B < H < H^*$  идеальная и термоостаточная намагниченности не зависят от  $B$ , поэтому  $R_t$  постоянна и равна  $0.1 \div 0.4$ , причём меньшим критическим полям соответствует большее значение  $R_t$ . При  $H \leq B \leq H^*$  намагниченность  $I_{ri} \sim 1/B$ , а  $I_{rt}$  не зависит от  $B$ , т.е.  $R_t \sim B$ . Если же  $H < H^* \leq B$ , то  $I_{ri} \sim 1/B$  и  $I_{rt} \sim 1/B$ . Таким образом, как и при  $H \leq B$ , отношение  $R_t$  не зависит от взаимодействия, возрастая с увеличением коэрцитивности от 1.2 при  $H_c = 100$  Э до 3.0 при  $H_c = 1600$  Э. Зависимость  $R_t = R_t(B)$  ансамбля частиц с широким спектром (рис. 3.10) каче-

ственno не отличается от рассмотренной выше, хотя значения  $R_t$  в области  $B > H_{\max}/50$  занижаются в  $0.8 \div 2.2$  раз по сравнению с  $R_t$  ансамбля, спектр  $H_c$  которого узок. Результаты измерений [92], отмеченные на рис. 3.10 крестиками, достаточно хорошо укладываются в область рассчитанных значений  $R_t$ .

На рис. 3.11 приведена зависимость отношений  $R_t$  и  $R_c$  от фактора  $F$  (см. [58]), рассчитанных для ансамбля с широким спектром критических полей. Ход кривых  $R_t = R_t(F)$  подобен  $R_t = R_t(B)$ , что вполне естественно, так как при  $F \ll 1$  фактор  $F \sim B/H_{\max}$ . Сравнивая  $R_t$  и  $R_c$ , нетрудно заметить, что с увеличением  $H_{\max}$  параметр  $R_c$  достигает предельного значения при больших  $F$  (или  $B$ ), чем  $R_t$ .

В этом нашёл отражение тот факт, что химическая намагниченность в основном обусловлена низкокоэрцитивными, а термоостаточная — высококоэрцитивными зёрами. Отметим также, что в указанном диапазоне полей взаимодействия, наблюдаемо экспериментально ( $B \approx 3 \div 30$  Э) [91, 92], максимальное значение  $R_c \approx 1$ , в то время как  $R_t$  зависит от коэрцитивности.

Таким образом, при диагностике термоостаточной и химической намагниченностей однодоменных частиц знания величины отношений  $R_t$  и  $R_c$  недостаточно. Необходима дополнительная информация о коэрцитивности и интенсивности взаимодействия зёрен.

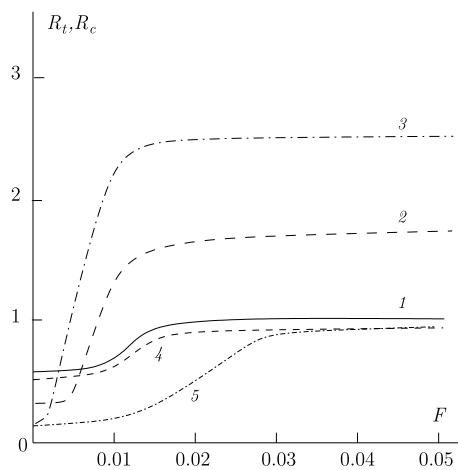


Рис. 3.11. Зависимость  $R_t$  и  $R_c$  от фактора  $F$ . Кривые 1, 2, 3 показывают зависимость  $R_t$  от  $F$  при  $H_{\max} = 100, 400$  и  $1600$  Э. Кривые 4, 5, —  $R_c$  от  $F$  при  $H_{\max} = 100$  и  $400$  Э

# Литература

1. Giant magnetic anisotropy of single cobalt atoms and nanoparticles / P. Gambardella, S. Rusponi, M. Veronese и др. // *Science*. — 2003. — Т. 300, № 5622. — С. 1130.
2. Ferromagnetism in one-dimensional monatomic metal chains / P. Gambardella, A. Dallmeyer, K. Maiti и др. // *Nature*. — 2002. — Т. 416, № 6878. — С. 301–304.
3. *Бэкстер, Р.* Точно решаемые модели в статистической механике / Р. Бэкстер. — М. : Мир, 1985. — С. 488.
4. *Займан, Дж.* Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем / Дж. Займан. — М. : Мир, 1982. — С. 592.
5. *Кубо, Р.* Статистическая механика / Р. Кубо. — М. : Мир, 1967. — С. 452.
6. *Вонсовский, С.В.* Магнетизм / С.В. Вонсовский. — М. : Наука, 1971.
7. *Фейнман, Р.* Статистическая механика / Р. Фейнман. — М. : Мир, 1975.
8. *Белоконь, В. И.* Функция распределения случайных полей взаимодействия в неупорядоченных магнетиках. Спиновое и макроспиновое стекло / В. И. Белоконь, Нефедев К. В. // *ЖЭТФ*. — 2001. — Т. 120, № 1(7). — С. 1–8.
9. *Белоконь, В. И.* Магнитные фазовые переходы в аморфных системах с конкурирующими обменными взаимодействиями / В. И. Белоконь, К. В. Нефедев // *Физика твердого тела*. — 2002. — Т. 44, № 9. — С. 1632–1634.

10. Коренблит, И. Я. Спиновые стекла и неэргодичность / И. Я. Коренблит, Е. Ф. Шендер // Успехи физических наук. — 1989. — Т. 157, № 2. — С. 267–310. <http://ufn.ru/ru/articles/1989/2/b/>.
11. Эфрос, А. Л. Физика и геометрия беспорядка / А. Л. Эфрос. — М. : Наука, 1982. — Р. 175.
12. Stauffer, D. Introduction to percolation theory / D. Stauffer, A. Aharony. — Taylor & Francis, 1992. — С. 179.
13. Гинзбург, С. Л. Необратимые явления в спиновых стеклах / С. Л. Гинзбург. — М. : Наука, 1989. — С. 152.
14. Mydosh, J.A. Spin glasses: an experimental introduction / J.A. Mydosh, Inc ebrary. — London : Taylor & Francis, 1993. — С. 256.
15. Fischer, K. H. Spin glasses / K. H. Fischer, J. Hertz. — Cambridge : Cambridge University Press, 1993. — С. 408.
16. Dotsenko, V. An introduction to the theory of spin glasses and neural networks / V. Dotsenko. — Singapore : World Scientific, 1994. — С. 156.
17. Young, A. P. Spin glasses and random fields / A. P. Young. — Singapore : World Scientific, 1998. — С. 443.
18. Nishimori, H. Statistical physics of spin glasses and information processing: an introduction / H. Nishimori. — Oxford : Oxford University Press, 2001. — С. 243.
19. Talagrand, M. Spin glasses: a challenge for mathematicians: cavity and mean field models / M. Talagrand. — Berlin : Springer, 2003. — С. 586.
20. Mookerjee, A. Magnetic behaviour of spin-glass alloys beyond the percolation concentration / A. Mookerjee, S. B. Roy // Journal of Physics F: Metal Physics. — 1983. — Т. 13. — С. 1945.
21. Абрикосов, А. А. Спиновое стекло с немагнитными дефектами / А. А. Абрикосов, С. И. Мухин // Письма в ЖЭТФ. — Т. 27, № 9. — С. 477–480.
22. Абрикосов, А. А. Спиновое стекло с короткодействием в окрестности "перехода- / А. А. Абрикосов // Письма в ЖЭТФ. — Т. 27, № 12. — С. 696–699.

23. Абрикосов, А. А. Уравнения для распределения кластеров в перколяционной теории / А. А. Абрикосов // *Письма в ЖЭТФ*. — Т. 29, № 1. — С. 72–76.
24. Magnetic and structural properties of isolated and assembled clusters / J. Bansmann, S.H. Baker, C. Binns и др. // *Surface Science Reports*. — 2005. — Т. 56, № 6-7. — С. 189 – 275.
25. Атомное и магнитное упорядочение в сплавах NiMn – Ni<sub>2</sub>Cr / В. И. Гоманьков, С. М. Третьякова, А. Д. Газалиян и др. // *Физика металлов и металловедение*. — 1994. — Т. 77. — С. 72–77.
26. Lubensky, T. C. Cluster size distribution above the percolation threshold / T. C. Lubensky, A. J. McKane // *Journal of Physics A: Mathematical and General*. — 1981. — Т. 14. — С. L157–L161.
27. Quinn, G. D. On the cluster size distribution for critical percolation / G. D. Quinn, G. H. Bishop, R. J. Harrison // *Journal of Physics A: Mathematical and General*. — 1976. — Т. 9. — С. L9–L14.
28. Петров, Ю. И. Кластеры и малые частицы / Ю. И. Петров, М. Я. Ген. — М. : Наука, 1986. — С. 369.
29. Fischer, B. Magnetic and nonmagnetic impurities in two-dimensional metals / B. Fischer, M. W. Klein // *Physical Review B*. — 1975. — Т. 11, № 5. — С. 2025–2029.
30. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С. П. Губин, Ю. А. Кокшаров, Г. Б. Хомутов, Г. Ю. Юрков // *Успехи химии*. — 2005. — Т. 74, № 6. — С. 539–574.
31. Billas, I. M. L. Magnetism of Fe, Co and Ni clusters in molecular beams / I. M. L. Billas, A. Châtelain, W. A. de Heer // *Journal of magnetism and magnetic materials*. — 1997. — Т. 168, № 1–2. — С. 64–84.
32. Billas, I. M. L. Magnetism in Transition-Metal Clusters from the Atom to the Bulk / I. M. L. Billas, A. Châtelain, W. A. de Heer // *Surface Review and Letters*. — 1996. — Vol. 3, no. 1. — Pp. 429–434.
33. Magnetically textured  $\gamma$ -FeO nanoparticles in a silica gel matrix: Structural and magnetic properties / F. Bentivegna, J. Ferré, M. Nàvila et al. // *Journal of applied physics*. — 1998. — Vol. 83. — P. 7776.

34. Physics and chemistry of finite systems: from clusters to crystals / D. C. Douglass, J. P. Bucher, D. B. Haynes, L. A. Bloomfield / Ed. by P. Jena, S. N. Khanna, B. K. Rao. — Amsterdam : Kluwer Academic Publishers, 1992. — Vol. 1. — P. 759.
35. Николаев, В. И. О влиянии обрыва обменных связей на точку Кюри / В. И. Николаев, А. М. Шипилин // Физика твердого тела. — 2003. — Т. 45, № 6.
36. Liu, C. Two-dimensional magnetic phase transition of ultrathin iron films on Pd (100) / C. Liu, S. D. Bader // *Journal of Applied Physics*. — 1990. — Vol. 67, no. 9. — Pp. 5758–5760.
37. Liu, C. Magnetic properties of ultrathin epitaxial films of iron / C. Liu, S. D. Bader // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 1991. — Vol. 93. — Pp. 307–314.
38. Rau, C. Magnetic order and critical behavior at surfaces of ultrathin Fe (100) p (1× 1) films on Pd (100) substrates / C. Rau, P. Mahavadi, M. Lu // *Journal of applied physics*. — 1993. — Vol. 73, no. 10. — Pp. 6757–6759.
39. Qiu, Z. Q. Magnetic phase transition of ultrathin Fe films on Ag(111) / Z. Q. Qiu, J. Pearson, S. D. Bader // *Phys. Rev. Lett.* — 1991. — Vol. 67, no. 12. — Pp. 1646–1649.
40. Li, Yi. Dimensional crossover in ultrathin Ni(111) films on W(110) / Yi Li, K. Baberschke // *Phys. Rev. Lett.* — 1992. — Vol. 68, no. 8. — Pp. 1208–1211.
41. Finite-size scaling behavior of ferromagnetic thin films / F. Huang, G. J. Mankey, M. T. Kief, R. F. Willis // *Journal of applied physics*. — 1993. — Vol. 73, no. 10. — Pp. 6760–6762.
42. Magnetism in the few-monolayers limit: A surface magneto-optic Kerr-effect study of the magnetic behavior of ultrathin films of Co, Ni, and Co-Ni alloys on Cu(100) and Cu(111) / F. Huang, M. T. Kief, G. J. Mankey, R. F. Willis // *Phys. Rev. B*. — 1994. — Vol. 49, no. 6. — Pp. 3962–3971.
43. Power laws of magnetization in ferromagnetic monolayers and the two-dimensional Ising model / J. Kohlhepp, H. J. Elmers, S. Cordes, U. Gradmann // *Phys. Rev. B*. — 1992. — Vol. 45, no. 21. — Pp. 12287–12291.
44. Le Guillou, J. C. Critical exponents from field theory / J. C. Le Guillou, J. Zinn-Justin // *Phys. Rev. B*. — 1980. — Vol. 21. — Pp. 3976–3998.

45. *Le Guillou, J. C.* Critical Exponents for the  $n$ -Vector Model in Three Dimensions from Field Theory / J. C. Le Guillou, J. Zinn-Justin // *Phys. Rev. Lett.* — 1977. — Vol. 39, no. 2. — Pp. 95–98.
46. Exploring magnetic properties of ultrathin epitaxial magnetic structures using magneto-optical techniques / C. A. Ballentine, R. L. Fink, J. Araya-Pochet, J. L. Erskine // *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. — 1989. — Vol. 49. — Pp. 459–466.
47. Magnetic phase transition in a two-dimensional system:  $p(1\times 1)$ -Ni on Cu(111) / C. A. Ballentine, R. L. Fink, J. Araya-Pochet, J. L. Erskine // *Phys. Rev. B*. — 1990. — Vol. 41, no. 4. — Pp. 2631–2634.
48. *Li, Yi.* Critical spin fluctuations and Curie temperatures of ultrathin Ni(111)/W(110): A magnetic-resonance study in ultrahigh vacuum / Yi Li, M. Farle, K. Baberschke // *Phys. Rev. B*. — 1990. — May. — Vol. 41, no. 13. — Pp. 9596–9599.
49. *Stauffer, D.* Introduction to percolation theory / D. Stauffer, A. Aharony. — London : Taylor and Francis, 1994.
50. *Нгуен, Т. К. Т.* Экспериментальное изучение кристаллизационной остаточной намагниченности магнетита, образующегося при окислении пирита / Т. К. Т. Нгуен, Д. М. Печерский // *Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли*. — 1984. — Т. 5. — С. 48–62.
51. *Паркинсон, У.* Введение в геомагнетизм / У. Паркинсон. — М. : Мир, 1986. — С. 527.
52. *Щербаков, В. П.* / В. П. Щербаков, В. В. Щербакова // *Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли*. — 1975. — № 9. — С. 101.
53. *Щербаков, В. П.* О функции распределения молекулярных полей в системах со случайно распределенными центрами взаимодействия / В. П. Щербаков // *ФММ*. — 1979. — Т. 48, № 6. — С. 1134–1137.
54. *Афремов, Л. Л.* Теория намагниченности двухфазных суперпарамагнитных частиц. I. Магнитные состояния / Л. Л. Афремов, А. В. Панов // *ФММ*. — 1996. — Т. 82, № 5. — С. 5–16.
55. *Афремов, Л. Л.* Теория намагниченности двухфазных суперпарамагнитных частиц. II. Моделирование процессов / Л. Л. Афремов, А. В. Панов // *ФММ*. — 1996. — Т. 82, № 5. — С. 17–23.

56. *Харитонский, П. В.* Некоторые свойства кристаллизационной намагниченности системы однодоменных взаимодействующих частиц / П. В. Харитонский, Л. Л. Афремов // В. сб. «Палеонапряжённость: физические основы и методы исследования» / Под ред. В. И. Белоконя. — Владивосток, 1986. — С. 11–17.
57. *Щербаков, В. П.* / В. П. Щербаков, В. В. Щербакова // *Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли.* — 1977. — № 6. — С. 69.
58. *Белоконь, В. И.* О соотношении некоторых видов остаточной намагниченности ансамбля однодоменных взаимодействующих частиц / В. И. Белоконь // *Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли.* — 1985. — № 2. — С. 55–64.
59. *Шолло, Л. Е.* : Автореф. д-ра физ.-мат. наук. — 1970.
60. *Зверева, В. И.* / В. И. Зверева, О. Е. Иванов, А. Е. Ермаков // *ФММ.* — 1975. — Т. 39, № 4. — С. 763.
61. *Белоконь, В. И.* / В. И. Белоконь // *Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли.* — 1980. — № 2. — С. 106.
62. *Щербаков, В. П.* / В. П. Щербаков // *ФТТ.* — 1978. — № 12. — С. 3721.
63. *Афремов, Л. Л.* / Л. Л. Афремов, В. И. Белоконь // *Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли.* — 1979. — № 4. — С. 122.
64. *Афремов, Л. Л.* Магнитные состояния однодоменных ферромагнитных зерен с учётом различных видов анизотропии / Л. Л. Афремов, В. И. Белоконь // Магнетизм горных пород. — Владивосток : Изд-во ДВГУ, 1974. — С. 10.
65. *Ландау, Л. Д.* Электродинамика сплошных сред / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. — М. : Наука, 1982.
66. *Свешников, А. Г.* Теория функций комплексной переменной / А. Г. Свешников, А. Н. Тихонов. — М. : Наука, 1967.
67. *Афремов, Л. Л.* / Л. Л. Афремов, В. И. Белоконь // *Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли.* — 1977. — № 3. — С. 104.
68. *Абрамов, Г. Ф.* Постоянное геомагнитное поле, магнетизм горных пород и палеомагнетизм / Г. Ф. Абрамов, В. И. Белоконь. — Тбилиси, 1984. — Т. 2. — С. 3.
69. *Néel, L.* Some theoretical aspects of rock magnetism / L. Néel // *Adv. Phys.* — 1955. — no. 4. — Pp. 191–242.

70. Тропин, Ю.Д. Теория магнитной вязкости горных пород в спин-волновом приближении / Ю.Д. Тропин // *Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли.* — 1969. — № 3. — С. 81–88.
71. Шолпо, Л.Е. Температурная зависимость временного спада вязкой намагниченности и её магнитной стабильности / Л.Е. Шолпо, В.И. Белоконь // *Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли.* — 1969. — № 8. — С. 70–73.
72. Доценко, В.С. Физика спин-стекольного состояния / В.С. Доценко // *Успехи физических наук.* — 1993. — Т. 163, № 6. — С. 1–37.
73. Белоконь, В.И. Спиновое стекло с конечным радиусом взаимодействия в модели Изинга / В.И. Белоконь, К.В. Нефедев, М.А. Савунов // *Физика твердого тела.* — 2006. — Т. 48, № 9. — С. 1649–1656.
74. Макроспиновое стекло, суперпарамагнетизм и магнитная вязкость горных пород / В.И. Белоконь, К.В. Нефедев, М.А. Савунов, И.В. Дзюба // *Известия Российской академии наук. Серия физическая.* — 2007. — Т. 71, № 11. — С. 1557–1559.
75. Neel, L. Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites / L. Neel // *Ann. Géophys.* — 1949. — Vol. 5. — Pp. 99–136.
76. Золотухин, И. В. Аморфные металлические сплавы / И. В. Золотухин, Ю. Е. Калинин // *Успехи физических наук.* — 1990. — Т. 160, № 9. — С. 75–110. <http://ufn.ru/ru/articles/1990/9/b/>.
77. Афремов, Л. Л. Методы палеомагнетизма в решении геологических задач (на примере Дальнего Востока) / Л. Л. Афремов, В. И. Белоконь. — Владивосток, 1982. — С. 179.
78. Борисова, Г. П. / Г. П. Борисова, Л. Е. Шолпо // *Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли.* — 1985. — № 7. — С. 71.
79. Шолпо, Л. Е. Использование магнетизма горных пород для решения геологических задач / Л. Е. Шолпо. — Л. : Недра, 1977.
80. Fuller, M. D. Anisotropy of susceptibility and the natural remanent magnetization of some Welsh slates / M. D. Fuller // *Nature.* — 1960. — no. 186. — Pp. 791–792.
81. Печерский, Д. М. Настоящее и прошлое поля Земли / Д. М. Печерский. — М., 1956. — С. 143.

82. Палеомагнитология / Под ред. А. Н. Храмова. — Л. : Недра, 1982. — С. 312.
83. Шолпо, Г. П. / Г. П. Шолпо, Л. Е. Шолпо // *Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли*. — 1976. — № 5. — С. 48.
84. Шашканов, В. А. Определение напряженности древнего магнитного поля Земли методом ступенчатого перемагничивания переменным магнитным полем / В. А. Шашканов, В. В. Металлова, В. В. Смирнов // *Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли*. — 1975. — № 11. — С. 79–84.
85. Хайг, Г. Возникновение остаточной намагниченности при химических изменениях / Г. Хайг // *Палеомагнетизм*. — 1962. — С. 67–86.
86. Stacey, F. D. The physical principles of rock magnetism. / F. D. Stacey, S. K. Banerjee. — New-York : Elsevier, 1974.
87. Doell, R. R. Crystallization magnetization / R. R. Doell // *Adv. Phys.* — 1957. — Vol. 6, no. 23. — Pp. 327–332.
88. Афремов, Л. Л. Кристаллизационная намагниченность системы взаимодействующих однодоменных частиц / Л. Л. Афремов, В. И. Белоконь, П. В. Харитонский // *Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли*. — 1988. — № 5. — С. 116–119.
89. Нгуен, Т. К. Т. О стабильности и соотношении величин кристаллизационной, идеальной и термоостаточной намагниченностей магнетита, образующегося при окислении пирита / Т. К. Т. Нгуен // *Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли*. — 1985. — Т. 7. — С. 100.
90. Петрова, Г. Н. Лабораторные методы при палеомагнитных исследованиях / Г. Н. Петрова // *Геомагнитные исследования*. — 1977. — Т. 19. — С. 40–49.
91. Иванов, В. А. Количественные критерии одно- и многодоменного состояний ферромагнитных минералов горных пород / В. А. Иванов, Л. Е. Шолпо // *Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли*. — 1982. — № 8. — С. 84–90.
92. Иванов, В. А. Использование диаграммы Прейзаха для диагностики одно- и многодоменных зерен в образцах горных пород / В. А. Иванов, И. А. Хабурзания // *Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли*. — 1981. — № 1. — С. 55–65.

93. *Нгуен, Т.К. Т. Химическая остаточная намагниченность магнетита, образующаяся при распаде титаномагнетита / Т. К. Т. Нгуен // Деп. ВИНИТИ 5.07.1985. — 1985. — № 4886-85. — С. 17.*
94. *Авилова, Т. Е. Химическая остаточная намагниченность и структурно-чувствительные характеристики гематита / Т. Е. Авилова, В. И. Багин, Т. С. Гендлер // Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли. — 1985. — Т. 4. — С. 67–77.*
95. *Афремов, Л. Л. О соотношении химической и термоостаточной намагниченностей / Л. Л. Афремов, В. И. Белоконь // Постоянное геомагнитное поле, магнетизм горных пород и палеомагнетизм: Тезисы докладов. — Тбилиси, 1981 : 1981.*
96. *Харитонский, П. В. К расчету кристаллизационной намагниченности системы однодоменных взаимодействующих частиц / П. В. Харитонский, Л. Л. Афремов // В. сб. «Палеонастяжённость: физические основы и методы исследования» / Под ред. В. И. Белоконя. — Владивосток, 1986. — С. 3–10.*

Для заметок:

Научное издание

**Афремов** Леонид Лазаревич  
**Белоконь** Валерий Иванович  
**Кириенко** Юрий Владимирович  
**Нефедев** Константин Валентинович

## Магнитные свойства нанодисперсных магнетиков

Монография

В авторской редакции  
Технический редактор *А. А. Лядичева*  
Компьютерная вёрстка *Ю. В. Кириенко*

Подписано в печать 20.12.2010  
Формат 60 × 84  $\frac{1}{16}$  Уч.-изд. л. 7,5. Усл. печ. л. 7,09.  
Тираж 500 экз. Заказ 186.

Издательство Дальневосточного федерального университета  
690950, г. Владивосток, ул. Октябрьская, 27

Отпечатано в типографии  
Издательско-полиграфического комплекса ДВФУ  
690950, г. Владивосток, ул. Алеутская, 56