

Многоуровневая релаксационная модель для описания кривых намагничивания наночастиц

А. В. Лобачев¹⁾, М. А. Чуев

Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт” –
Отделение физико-технологических исследований имени К. А. Валиева, 117218 Москва, Россия

Поступила в редакцию 23 октября 2024 г.

После переработки 6 ноября 2024 г.

Принята к публикации 10 ноября 2024 г.

Разработана теория для описания кривых намагничивания ансамбля однодоменных частиц, которая учитывает их температурные возбуждения и фактически является обобщением двухуровневой модели Стонера–Вольфарта и ее релаксационного варианта, а также многоуровневой релаксационной модели для описания мессбауэровских спектров. Принципиально новым моментом этой теории является решение системы дифференциальных уравнений для неравновесных заселенностей стохастических состояний. Результирующая модель включает в рассмотрение физические механизмы формирования кривых намагничивания наночастиц в реальной ситуации и самосогласованно описывает качественные особенности трансформации этих кривых в зависимости от температуры, направления и напряженности внешнего поля.

DOI: 10.31857/S0370274X24120191, EDN: JYVKPL

Стандартные магнитные методики обеспечивают получение богатой информации о неравновесной магнитной динамике благодаря измерениям как температурной, так и магнитополевой зависимостей намагниченности ансамбля наночастиц (см., например, [1–5]). Для описания процессов перемагничивания в ряде магнитных сплавов широко используется модель, предложенная еще в 1948 г. Стонером и Вольфартом (СВ) [6]. Согласно этой модели, ферромагнетик рассматривается как совокупность отдельных частиц или кластеров, внутри которых действует сильное обменное взаимодействие, так что каждую частицу можно считать однородно намагниченной с намагниченностью M . При этом предполагается, что каждая частица имеет форму вытянутого эллипсоида вращения с хаотическим распределением осей в пространстве, так что энергия каждой частицы в магнитном поле \mathbf{H} имеет вид:

$$E = -KV \cos^2 \theta - \mathbf{HM}V, \quad (1)$$

где V – объем частицы, а K – положительная константа магнитной анизотропии, θ – угол между направлением вектора \mathbf{M} и осью легчайшего намагничивания частицы.

В модели СВ предполагается, что при заданной температуре T

$$KV/k_B T \gg 1, \quad (2)$$

так что в отсутствие внешних полей, магнитный момент каждой частицы занимает одно из двух положений вдоль оси легчайшего намагничивания. Перескоки между двумя этими состояниями считаются вследствие соотношения (2) очень медленными, так что за время измерения ими можно пренебречь. Для слабых магнитных полей сохраняются два минимума энергии разной глубины, разделенных максимумом. Если же внешнее поле превышает некоторое критическое поле $H_C(\Theta)$, зависящее от угла Θ между внешним магнитным полем и осью анизотропии [6], один из минимумов мгновенно исчезает, и реализуется один минимум энергии. Здесь $H_C(\Theta) = \alpha(\Theta)H_C(0)$, где $H_C(0) = 2K/M_0$, $0.5 \leq \alpha(\Theta) \leq 1$, M_0 – намагниченность насыщения частицы. Из-за такого приближенного описания релаксационного процесса, модель СВ может оказаться неадекватной для описания процесса перемагничивания в реальных ситуациях.

Более точное описание релаксационного процесса было реализовано в обобщенной модели СВ [7–9], в которой предполагается, что резкая переориентация магнитного момента частицы будет происходить не только при магнитных полях, превышающих критическое поле, но и при меньших полях, когда энергия анизотропии KV не слишком велика по отношению к температуре. Такое обобщение модели СВ приводит к резкому изменению магнитных свойств частиц СВ [7–9]. Эта модель была успешно использована для

¹⁾e-mail: andrew_lv_91@mail.ru

анализа кривых намагничивания наночастиц [10–14] и нанопроволок, которые фактически представляют собой упорядоченный ансамбль наночастиц [15–18]. При этом были получены ключевые физические параметры, необходимые для технических приложений наночастиц и нанопроволок, а также установлена их зависимость от условий синтеза этих материалов.

Успешное использование этой модели в случае нанопроволок было обусловлено высокой магнитной анизотропией этих материалов по сравнению с температурой. Однако, как показывают результаты [18], даже в случае столь сильной магнитной анизотропии хорошее (с математической точки зрения) описание экспериментальных кривых достигается только в случае, когда оси нанопроволок (магнитных наночастиц) совпадают с направлением внешнего магнитного поля. С увеличением же угла отклонения вектора магнитного поля от оси проволоки качество описания экспериментальных кривых существенно ухудшается. Этот факт во многом обусловлен основным недостатком обобщенной модели, которая учитывает лишь два низколежащих энергетических состояния наночастиц. С увеличением угла отклонения барьер между двумя состояниями магнитной наночастицы становится несимметричным: для состояния с более низкой энергией он повышается, а для состояния с более высокой энергией он понижается (рис. 1). Это приводит к тому, что для более высокого состояния величина эффективного энергетического барьера становится сравнимой или даже меньше температуры, и использование двухуровневой модели становится неадекватным.

Это обстоятельство настоятельно требует развития более общего подхода для описания кривых намагничивания в рамках модели, которая учитывает температурные возбуждения магнитных наночастиц. Отметим, что такого рода модель для описания мессбауэровских спектров наночастиц в магнитном поле уже была разработана [19] и реализована в конкретном численном анализе экспериментальных спектров [10, 20–22], которая фактически является обобщением как двухуровневой модели СВ [6–9], так и многоуровневой модели [19]. В настоящей работе будет проведено обобщение всех этих моделей для описания кривых намагничивания наночастиц.

В полной аналогии с преимуществом использования квантово-механического подхода для описания мессбауэровских спектров наночастиц по сравнению с континуальной моделью, вместо энергии (1) запишем гамильтониан наночастицы в следующем виде [19]:

$$\hat{H} = -KV(\hat{S}_z^2/S^2 + 2h \cos \Theta \hat{S}_z/S + 2h \sin \Theta \hat{S}_x/S). \quad (3)$$

Здесь S – спин наночастицы, \hat{S}_z – оператор проекции этого спина на направление оси анизотропии, \hat{S}_x – оператор проекции спина на ось x , $h = M_0H/2K$ – нормированная напряженность внешнего магнитного поля. Квази-стационарные состояния, соответствующие прецессионным орбитам в континуальной модели, такой частицы описываются собственными функциями гамильтониана (3)

$$|\psi_k(H, \Theta)\rangle = \sum_m c_{km} |m\rangle, \quad (4)$$

т.е. удовлетворяют секулярному уравнению

$$\hat{H}|\psi_k\rangle = E_k|\psi_k\rangle, \quad (5)$$

где $|\psi_k\rangle \equiv |\psi_k(H, \Theta)\rangle$, $E_k \equiv E_k(H, \Theta)$ – собственные значения энергии для каждого состояния (см. рис. 1).

Оставаясь в рамках предположения исходной модели [19] о медленной по сравнению с характерной частотой прецессии диффузии вектора намагниченности, состояния (4) можно характеризовать квантовыми характеристиками, т.е. средним спином для каждого состояния

$$\begin{aligned} \bar{S}_k(H, \Theta) &\equiv \bar{S}_{zk}\mathbf{n}_z + \bar{S}_{xk}\mathbf{n}_x = \\ &= \langle \psi_k^* | \hat{S}_z \mathbf{n}_z + \hat{S}_x \mathbf{n}_x | \psi_k \rangle, \end{aligned} \quad (6)$$

где \mathbf{n}_i – орты соответствующих осей,

$$\bar{S}_k(\theta)\mathbf{n}_y = 0 \quad (7)$$

из условия симметрии задачи [19]. При этом, например, равновесное состояние группы частиц с заданными значениями H , Θ и E_k описываются дискретным набором заселенностей квантовых состояний

$$W_k(H, \Theta) = C e^{-E_k/k_B T}, \quad (8)$$

где C – нормировочная константа, удовлетворяющая условию

$$\sum_k W_k(H, \Theta) = 1. \quad (9)$$

Тогда равновесные значения намагниченности группы наночастиц с заданными значениями H и Θ можно рассчитать по формуле:

$$M_{eq}(H, \Theta) = \sum_k S_k(H, \Theta) W_k(H, \Theta), \quad (10)$$

где

$$S_k(H, \Theta) = \bar{S}_{zk} \cos \Theta + \bar{S}_{xk} \sin \theta. \quad (11)$$

Описанная выше равновесная ситуация реализуется в случае предельно быстрой релаксации намагниченности наночастиц или в пределе высоких

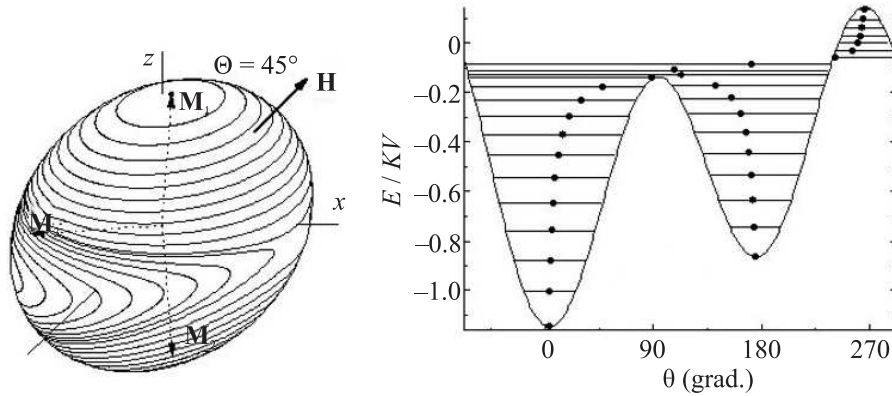


Рис. 1. Траектории прецессии вектора \mathbf{M} частицы (слева), а также схема энергетических уровней (справа) с энергиями $E_k(\Theta)$ и направлениями среднего спина $\bar{S}_k(\Theta)$ (точки) для каждого уровня в слабом магнитном поле ($h = H/H_C(0) = 0.1$) для $\Theta = 45^\circ$

температур. В этом случае кривые намагничивания для группы наночастиц с заданными значениями Θ и $KV/k_B T$ рассчитываются по формулам (6)–(11), а намагниченность ансамбля наночастиц с хаотической ориентацией осей анизотропии определяется выражением:

$$\bar{M}_{eq}(H) = \int M_{eq}(H, \Theta) \sin \Theta d\Theta. \quad (12)$$

На рисунке 2 представлены равновесные кривые намагничивания, рассчитанные в многоуровневой модели для групп частиц с разными Θ и ансамбля хаотически ориентированных наночастиц в зависимости от параметра $KV/k_B T$. Как видно на этом рисунке, с уменьшением $KV/k_B T$, т.е. с ростом температуры или уменьшением размера частиц кривые намагничивания для всех ориентаций внешнего магнитного поля становятся более пологими.

Теперь рассмотрим случай предельно медленной релаксации, которая соответствует исходной модели СВ. Тогда, оставаясь в рамках парадигмы СВ, будем считать, что если внешнее магнитное поле превышает по модулю критическое поле $H_C(\Theta)$, частица характеризуется одним минимумом энергии и намагниченность ансамбля частиц описывается формулами (6)–(12). В слабых магнитных полях $|H| < H_C(\Theta)$ реализуются два минимума энергии, а переходы между состояниями в разных энергетических ямах (см. рис. 1) отсутствуют. В этом случае при изменении напряженности внешнего поля от значений по модулю выше $H_C(\Theta)$ к значениям $|H| < H_C(\Theta)$ заселенными окажутся только состояния в одной из энергетических ям, и для расчета кривых намагничивания наночастиц по формулам (6)–(12) при суммировании в формулах (9) и (10) надо исключить состояния “незаселенной” ямы.

На рисунке 3 показаны типичные кривые намагничивания для групп частиц с разными Θ и ансамбля хаотически ориентированных наночастиц, рассчитанные в исходной модели СВ и в многоуровневой модели в пределе медленной релаксации для двух значений $KV/k_B T$, удовлетворяющих условию (2). Как видно на этом рисунке, при $\Theta = 0^\circ$ наблюдаются лишь слабые отличия формы петель гистерезиса в двух моделях: (1) небольшое закругление прямоугольной формы, характерной для модели СВ, для напряженностей магнитного поля в окрестности критических полей и (2) слабое изменение самого значения $H_C(0)$. Первое обстоятельство, очевидно, обусловлено небольшой заселенностью возбужденных состояний наночастиц даже при довольно высоких значениях $KV/k_B T$, тогда как второе является следствием чисто квантового эффекта для конечной величины спина частиц. Кривые намагничивания групп наночастиц для других характерных значений Θ , а также результирующая кривая для хаотического ансамбля наночастиц демонстрируют более существенные изменения формы петель гистерезиса в многоуровневой модели в виде их сужения по сравнению с кривыми в модели СВ. И это сужение растет по мере уменьшения параметра $KV/k_B T$, т.е. либо с уменьшением размера частиц, либо с ростом температуры. Такое поведение объясняет, в частности, результаты анализа экспериментальных кривых намагничивания нанопроволок [15–18].

Для описания магнитной динамики и кривых намагничивания ансамбля однодоменных частиц в общем случае необходимо в том или ином виде рассматривать непрерывный релаксационный процесс. В нашем случае наиболее естественно строить модель релаксации в предположении, что релаксация

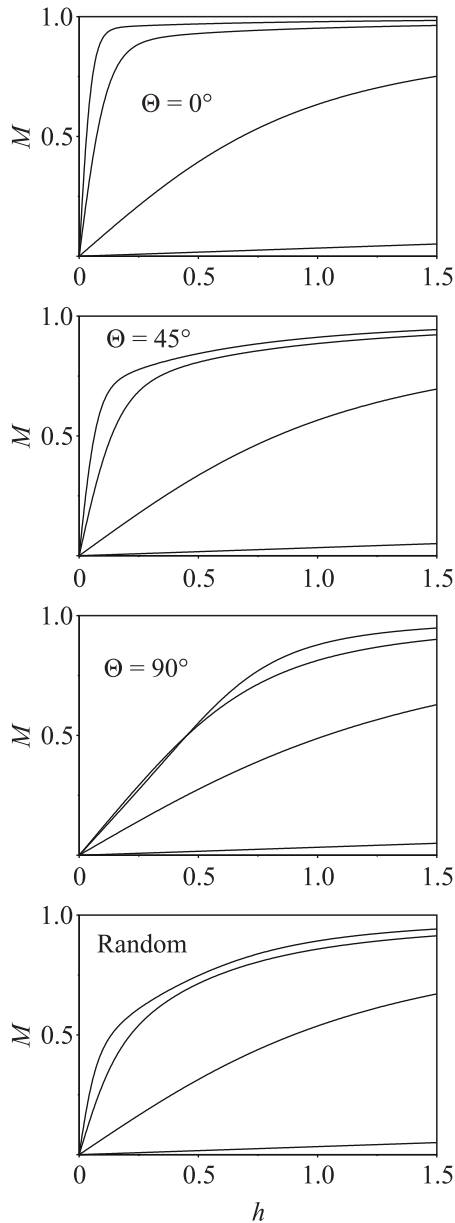


Рис. 2. Равновесные кривые намагничивания групп наночастиц с разными Θ и результирующие кривые для хаотического ансамбля наночастиц в многоуровневой модели для $KV/k_B T = 10, 5, 1, 0.05$ (от верхних кривых к нижним)

вектора \mathbf{M} носит диффузионный характер, т.е. происходит путем бесконечно малых вращений [19]. В квантово-механическом представлении (3)–(8) этому предположению соответствуют стохастические переходы только между соседними квази-стационарными состояниями (4). Конкретные значения вероятности переходов в единицу времени между стохастическими состояниями можно определить по аналогии с моделью [19], где релаксационная модель для наночастиц строилась в предположении, что стохастические

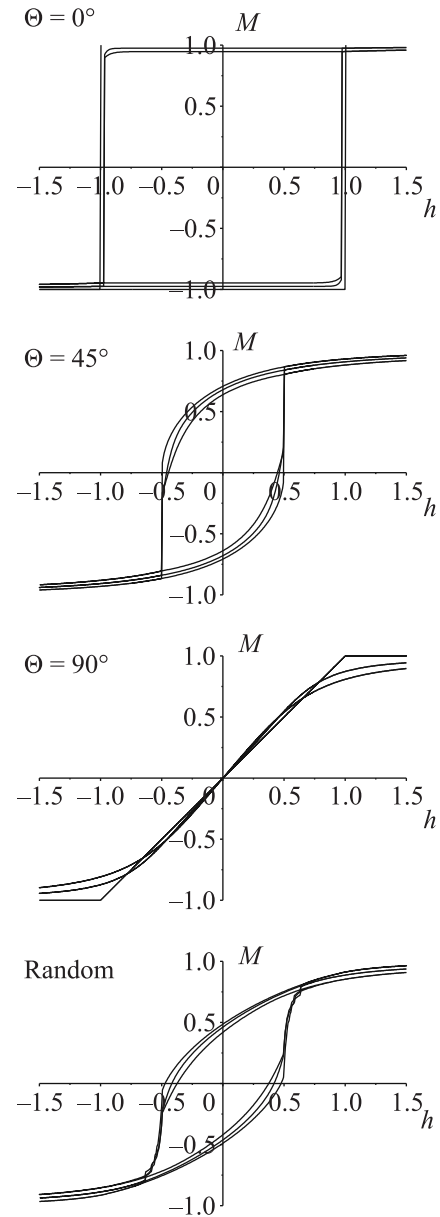


Рис. 3. Кривые намагничивания для разных углов Θ и кривые для хаотического ансамбля наночастиц в модели СВ (внешние кривые) и в многоуровневой модели для $KV/k_B T = 10$ (промежуточные кривые), 5 (внутренние кривые)

переходы между состояниями (4) обусловлены компонентами хаотического магнитного поля, перпендикулярными направлению среднего спина для каждого состояния. Тогда скорость релаксации или вероятность перехода в единицу времени между соседними состояниями (4) определяются следующим выражением:

$$P_{k,k\pm 1}(H, \Theta) = D[S(S+1) - \bar{\mathbf{S}}_k \bar{\mathbf{S}}_{k\pm 1}] f_{k,k\pm 1}, \quad (13)$$

где D – коэффициент диффузии,

$$f_{ij} \equiv f_{ij}(H, \Theta) = \begin{cases} \exp[-(E_j - E_i)/k_B T], & E_j > E_i \\ 1 & E_j < E_i. \end{cases} \quad (14)$$

Наиболее простое описание магнитной динамики группы частиц с заданным значением Θ реализуется в случае, когда $|H| > H_C(\Theta)$. Для каждой частицы из этой группы существует лишь один минимум энергии (1), так что стационарные состояния частицы можно упорядочить по возрастанию энергии от уровня с энергией E_1 , соответствующего абсолютному минимуму энергии (1), до уровня с E_N , соответствующего абсолютному максимуму энергии ($N = 2S + 1$ – число состояний). При этом релаксационная матрица в полной аналогии с моделью [19] является трехдиагональной с ненулевыми недиагональными элементами (13) и диагональными:

$$P_{kk} = -P_{k,k-1} - P_{k,k+1}. \quad (15)$$

Тогда при изменении внешнего магнитного поля истинные заселенности локальных состояний будут отличаться от равновесных значений (8) в зависимости от релаксационных параметров (13) и скорости изменения внешнего поля. В каждый момент времени неравновесные заселенности стохастических состояний можно задать вектором $\langle W(t) \rangle$, а их изменение во времени можно описать системой дифференциальных уравнений (см. [7–9]):

$$\frac{d\langle W(t) \rangle}{dt} = (\langle W(t) \rangle - \langle W_0(t) \rangle) \hat{P}(t). \quad (16)$$

Здесь $\langle W_0(t) \rangle$ – вектор равновесных заселенностей (8) для значения напряженности поля $H(t)$ в момент времени t .

В слабом магнитном поле, когда $|H(t)| < H_C(\Theta)$, для каждой частицы из группы с заданным Θ реализуются два локальных минимума энергии (1) (рис. 1), и в соответствии с (13) релаксационную матрицу в этом случае нельзя представить в трехдиагональной форме [19]. Стационарные состояния частицы можно упорядочить сначала по возрастанию энергии от уровня с энергией E_1 , соответствующего абсолютному минимуму энергии (1), до уровня с E_{l-1} , соответствующего абсолютному максимуму энергии, а затем по убыванию энергии от уровня с E_l до уровня с E_N , соответствующего локальному минимуму энергии (см. рис. 6 в [19]). Для всех стационарных состояний, за исключением состояний с энергией E_1 , E_{l-1} , E_N и состояния с энергией E_k , соответствующего наиболее низкому надбарьерному уровню энергии (рис. 1), реализуются два перехода на соседние уровни энергии. Для состояний с энергией E_1 , E_{l-1} ,

E_N реализуются только по одному переходу с повышением или понижением энергии, а для состояния с энергией E_k – три перехода, один с повышением энергии и два с понижением энергии. В такой ситуации, в релаксационной матрице, помимо трехдиагональных элементов, появляется два дополнительных элемента P_{kl} и P_{lk} , которые фактически описывают переход с наиболее низкого надбарьерного уровня энергии на соседний уровень в яме с локальным минимумом энергии и ему обратный [19].

Следует отметить, что в последнем случае ($|H(t)| < H_C(\Theta)$) число уровней в каждой из потенциальных ям и надбарьерных уровней будет меняться во времени в зависимости от величины $H(t)$. В соответствии с этим будут меняться не только элементы релаксационной матрицы, но и сама ее форма в связи с изменением индексов k и l . Тогда для решения уравнения (16) необходимо провести перестановки в векторах заселенностей $\langle W(t) \rangle$ и $\langle W_0(t) \rangle$ для того, чтобы они соответствовали новой форме релаксационной матрицы в текущий момент времени t .

На рисунке 4 представлены результаты расчета кривых намагничивания для групп частиц с разными Θ и ансамбля хаотически ориентированных наночастиц в многоуровневой модели $KV/k_B T = 5$ и разных значений релаксационного параметра $D_0 T_H$ (T_H – полное время прохода петли гистерезиса). При фиксированных значениях D_0 представленные кривые можно также рассматривать как зависимость намагниченности соответствующих ансамблей наночастиц от времени измерения. Из графиков (рис. 4) видно, что чем большее значение принимает величина $D_0 T_H$, тем более узкой становится каждая петля гистерезиса. Такое поведение вполне естественно объясняется тем, что при больших значениях константы диффузии или времени измерения увеличивается вероятность перескока из одной потенциальной ямы в другую, что приводит к ускорению движения системы наночастиц к равновесному состоянию.

Таким образом, в настоящей работе на основе обобщения двухуровневой модели СВ [6] и ее расширенного варианта на случай более точного описания релаксационного процесса [7–9], а также многоуровневой релаксационной модели для описания мессбауэровских спектров [19] разработана общая теория кривых намагничивания ансамбля наночастиц, которая может быть эффективно использована для анализа экспериментальных спектров. Результирующая модель легко реализуется на персональном компьютере, включает в рассмотрение физические механизмы формирования кривых намагничивания наноча-

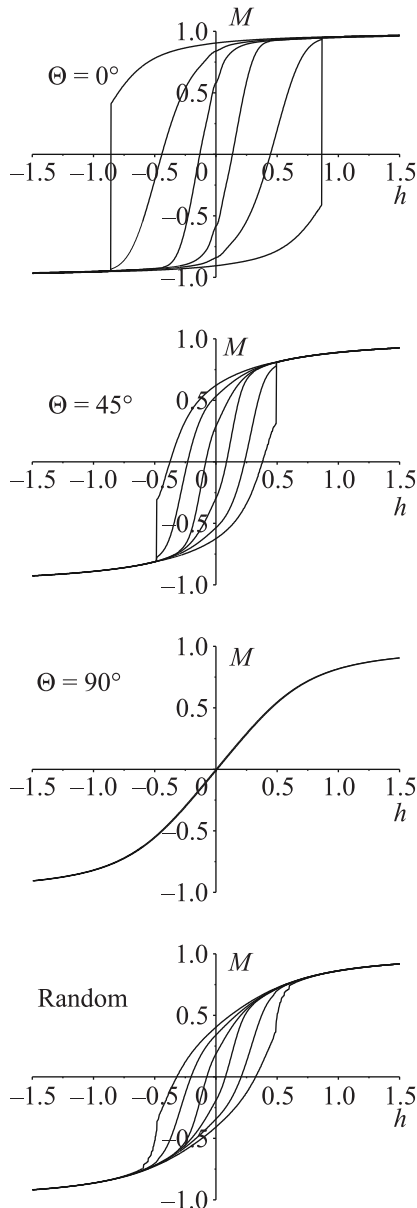


Рис. 4. Кривые намагничивания для разных углов Θ и кривые для хаотического ансамбля наночастиц в многоуровневой модели для $KV/k_B T = 5$ и $D_0 T_H = 2, 20, 200$ (от внешних кривых к внутренним)

стиц в реальной ситуации и самосогласованно описывает качественные особенности трансформации этих кривых в зависимости от температуры, направления и напряженности внешнего поля, которая в течение полувека наблюдается в экспериментах на магнитных наночастицах.

Финансирование работы. Работа выполнена в рамках Государственного задания Физико-технологического института им. К.А.Валиева Российской академии наук Минобрнауки Российской Федерации по теме FFNN-2022-0019.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. J. Hesse, H. Bremers, O. Hupe, M. Veith, E.W. Fritscher, and K. Valtchev, *J. Magn. Magn. Mater.* **212**, 153 (2000).
2. P. Jonsson, M.F. Hansen, and P. Nordblad, *Phys. Rev. B* **61**, 1261 (2000).
3. B. Rellinghaus, S. Stappert, M. Acet, and E.F. Wassermann, *J. Magn. Magn. Mater.* **266**, 142 (2003).
4. O. Michele, J. Hesse, H. Bremers, E.K. Polychroniadis, K.G. Efthimiadis, and H. Ahlers, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 427 (2004).
5. J. Du, B. Zhang, R.K. Zheng, and X.X. Zhang, *Phys. Rev. B* **75**, 014415 (2007).
6. E. C. Stoner and E.P. Wohlfarth, *Phil. Trans. Royal Soc. London A* **240**, 599 (1948).
7. А.М. Афанасьев, М.А. Чуев, Ю. Гесце, *ЖЭТФ* **116**, 1001 (1999).
8. М.А. Чуев, *Письма в ЖЭТФ* **85**, 744 (2007).
9. М.А. Chuev and J. Hesse, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 506201 (2007).
10. М.А. Chuev, *J. Magn. Magn. Mater.* **470**, 12 (2019).
11. Н.И. Снегирёв, И.С. Любутин, С.В. Ягупов, М.А. Чуев, Н.К. Чумаков, О.М. Жигалина, Д.Н. Хмеленин, М.Б. Стругацкий, *Журнал неорганической химии* **66**, 1114 (2021).
12. М.А. Chuev, *Proc. SPIE* **12157**, 121571C (2022).
13. I. A. Burmistrov, M. M. Veselov, A. V. Mikheev, T. N. Borodina, T. V. Bukreeva, M. A. Chuev, S. S. Starchikov, I. S. Lyubutin, V. V. Artemov, D. N. Khmelenin, N. L. Klyachko, and D. V. Trushina, *Pharmaceutics* **14**, 65 (2022).
14. Н.И. Снегирёв, А.В. Богач, И.С. Любутин, М.А. Чуев, С.В. Ягупов, Ю.А. Могиленец, К.А. Селезнева, М.Б. Стругацкий, *ФММ* **124**, 141 (2023).
15. К.В. Фролов, Д.Л. Загорский, И.С. Любутин, М.А. Чуев, И.В. Перунов, С.А. Бедин, А.А. Ломов, В.В. Артёмов, С.Н. Сульянов, *Письма в ЖЭТФ* **105**, 297 (2017).
16. Д.Л. Загорский, К.В. Фролов, С.А. Бедин, И.В. Перунов, А.А. Ломов, М.А. Чуев, И.М. Долуденко, *ФТТ* **60**, 2075 (2018).
17. K. V. Frolov, M. A. Chuev, I. S. Lyubutin, D. L. Zagorskii, S. A. Bedin, I. V. Perunov, A. A. Lomov, V. V. Artemov, D. N. Khmelenin, S. N. Sulyanov, I. M. Doludenko, *J. Magn. Magn. Mater.* **489**, 165415 (2019).

18. Д. Л. Загорский, И. М. Долуденко, К. В. Фролов, И. В. Перунов, М. А. Чуев, Н. К. Чумаков, И. В. Калачикова, В. В. Артёмов, Т. В. Цыганова, С. С. Кругликов, *ФТТ* **65**, 973 (2023).
19. М. А. Чуев, *ЖЭТФ* **141**, 698 (2012).
20. R. Gabbasov, M. Polikarpov, V. Cherepanov, M. Chuev, I. Mischenko, A. Lomov, A. Wang, and V. Panchenko, *J. Magn. Magn. Mater.* **380**, 11 (2015).
21. R. R. Gabbasov, M. A. Polikarpov, M. A. Chuev, A. A. Lomov, I. N. Mischenko, M. P. Nikitin, M. A. Polikarpov, and V. Y. Panchenko, *Hyperfine Interact.* **237**, 54 (2016).
22. R. R. Gabbasov, D. M. Polikarpov, V. M. Cherepanov, M. A. Chuev, I. N. Mischenko, N. A. Loginova, E. V. Loseva, M. P. Nikitin, and V. Y. Panchenko, *J. Magn. Magn. Mater.* **427**, 41 (2017).