

# Формирование доменов в пленках магнитных наночастиц со случайным распределением осей анизотропии

© Д.С. Ильющенко, В.И. Козуб, И.Н. Ясиевич

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: dmitry@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 5 февраля 2007 г.  
В окончательной редакции 2 марта 2007 г.)

Построена теоретическая модель, описывающая распределение намагниченности в системе плотноупакованных ферромагнитных гранул со случайным распределением осей легкой намагниченности. Показано, что в такой системе даже в пренебрежении магнитостатической энергией происходит разбиение на домены со случайным направлением намагниченности, размер которых линейно растет с увеличением отношения обменной энергии взаимодействия между гранулами к энергии анизотропии отдельной гранулы. Учет магнитостатической энергии лишь незначительно меняет размер домена, однако приводит к формированию вихревого распределения намагниченности внутри доменов. Проведено численное моделирование методом Монте-Карло для подобной системы. Результаты моделирования подтверждают выводы теоретической модели.

Работа поддержана грантами РФФИ, программами РАН и президиума РАН, а также грантом научных школ.

PACS: 75.75.+a, 75.70.Kw

## 1. Введение

Магнитные наночастицы из ферромагнитных материалов интенсивно изучаются в последнее время, поскольку они не только представляют новый физический объект, свойства которого сильно отличаются от свойств объемного металла, но также открывают возможности создания совершенно новых материалов для различного применения: в устройствах для записи информации, медицинской диагностики, химического катализа и т.д.

Наночастицы, размер которых может составлять от единиц до сотен нанометров, получают самыми различными способами от простого химического осаждения коллоидных растворов, плазменного нанесения до химического восстановления солей металлов [1–5]. Недавно в ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН была разработана технология получения гранулированных пленок никеля методом лазерной электродисперсии [6]. Главной особенностью этой технологии является то, что получаемая пленка состоит из практически моносферных наночастиц (гранул) металла, с дисперсией размера  $< 10\%$ , при этом размер частиц фиксирован и зависит от самого металла. В основе метода лежит явление капиллярной неустойчивости расплавленных металлических капель субмикронного размера, которые вследствие зарядки в плазме лазерного факела начинают каскадным образом делиться на более мелкие. Процесс деления резко обрывается, когда капли достигают нанометрового размера [7]. Для никеля диаметр наночастиц составляет 2.5 нм, что соответствует числу атомов  $\sim 600$  и с учетом того, что момент каждого атома Ni порядка  $0.6 \mu_B$ , дает момент наночастицы  $\sim 400 \mu_B$ , где

$\mu_B$  — магнетон Бора [8]. Расплавленные наночастицы, изначально формируемые в плазменной области, из-за быстрого охлаждения затвердевают еще до осаждения на подложку, что приводит к образованию аморфных наночастиц. Таким способом были получены нанесенные на диэлектрические подложки (например,  $\text{SiO}_2$ ) пленки из плотноупакованных отдельных (неслипшихся) наночастиц. Меняя время напыления, можно было получать пленки различной толщины.

Естественно, что магнитные свойства подобного ансамбля наночастиц (гранул) определяются такими факторами, как размер и форма частиц, энергия обменного и дипольного взаимодействия между гранулами, а также энергия анизотропии отдельных гранул.

В нашем анализе будем пренебрегать разбросом в размере наночастиц и предполагать, что контакт между частицами характеризуется наличием туннельных барьеров. Существование туннельных барьеров должно приводить к ослаблению обменного взаимодействия между гранулами.

## 2. Теоретическая модель

Таким образом, будем полагать, что контакт гранул происходит через некоторый туннельный барьер и обменное взаимодействие между гранулами можно записать в виде

$$H_{\text{ex}} \sim JW \sum_i S_{i,1} S_{i,2}, \quad (1)$$

где суммирование выполнено по парам спинов, разделенных туннельным барьером;  $J$  — константа обмена,

характеризующая объемный материал;  $W$  — константа, учитывающая ослабление обмена за счет наличия туннелирования. Заметим, что отношение этого обменного члена к энергии обменного взаимодействия между двумя гранулами не может превышать отношения  $\sigma/\sigma_b$ , где  $\sigma$  и  $\sigma_b$  — проводимость образца и проводимость объемного материала соответственно. Полагая, что в грануле моменты всех частиц выстроены в одном направлении, получаем  $S_{i,1}S_{i,2} = \cos\theta_{1,2}$ , где  $\theta_{1,2} = \angle \mathbf{M}_1, \mathbf{M}_2$ . Здесь  $\mathbf{M}_{1,2}$  — намагниченность гранулы, при этом для простоты положим  $|S| = 1$ .

В свою очередь припишем каждой грануле некоторую энергию анизотропии, которая может зависеть как от формы гранулы, так и от особенностей поверхности и контактов. Энергию анизотропии для отдельной гранулы можно записать в виде

$$K_u V_g \sin^2 \beta \equiv U \sin^2 \beta, \quad (2)$$

где  $K_u$  — это константа анизотропии,  $V_g$  — объем гранулы, а  $\beta$  — угол между направлением намагниченности гранулы и осью анизотропии. Важно отметить, что для разных гранул направление оси анизотропии будет разным и, как мы полагаем, будет распределено случайным образом.

При модельном рассмотрении положим для простоты, что все оси анизотропии лежат в плоскости пленки. То же самое предполагается для осей намагниченности. Полную энергию анизотропии можно оценить как

$$\begin{aligned} \sum_i U \sin^2 \beta_i &= (U/2) \sum_i (1 - \cos 2\beta_i) \\ &= (U/2)N - (U/2) \sum_i \cos 2\beta_i. \end{aligned}$$

Здесь  $\beta_i = \varphi_i - \alpha_i$ , где  $\varphi_i$  — случайный угол, характеризующий направление оси анизотропии, а  $\alpha_i$  — угол, описывающий направление намагниченности гранулы, которое слабо меняется при переходе от гранулы к грануле.

Обозначим зависящую от угла  $\alpha$  часть энергии анизотропии как  $\tilde{U}(\alpha)$ :

$$\tilde{U}(\alpha) = -i(U/2) \sum_i \cos 2\beta_i. \quad (3)$$

Рассмотрим агрегат относительно небольшого размера, в котором направления намагниченности в различных гранулах практически совпадают, и определим корреляционную функцию для величин  $\tilde{U}(\alpha)$ , отвечающих различным значениям угла  $\alpha$ :

$$\begin{aligned} \langle \tilde{U}(\alpha), \tilde{U}(\alpha) \rangle &= (U^2/4) \int_0^\pi d\alpha \sum_{i,j} \cos(2\varphi_i + 2\alpha) \\ &\quad \times \cos(2\varphi_j + 2\alpha + 2\delta\alpha) = (U^2/4)N \cos(2\delta\alpha), \quad (4) \end{aligned}$$

где  $N$  — число гранул в агрегате. Отсюда можно сделать вывод, что  $\tilde{U}(\alpha)$  есть случайная функция направления

намагниченности с большим корреляционным масштабом. Она флуктуирует как функция угла  $\alpha$  на масштабах  $\delta\alpha \sim \pi$ . Такой вывод справедлив для агрегатов относительно малого размера, для которых рассогласование угла  $\alpha$  для различных гранул мало. Однако на больших расстояниях такое рассогласование может стать значительным.

Оценим характерную длину  $L$ , на которой еще существует преобладающее направление намагниченности, т. е. размер домена. Обменная энергия, которая возникает из-за малого рассогласования углов  $\alpha_i$  соседних гранул, согласно (1), определяется выражением

$$JW_s \theta^2 \equiv \bar{J} \theta^2, \quad (5)$$

где  $\theta$  — угол рассогласования, а  $s$  — число соседних атомов на поверхности контакта между гранулами. Таким образом, обменная энергия играет роль упругой энергии в этой задаче и возрастает при увеличении кривизны линий намагниченности. При заданном значении длины  $L$  получаем, что минимизация обменной энергии дает значение  $\theta \sim \pi D/L$ , где  $D$  — диаметр гранул. Таким образом, для обменной энергии домена в пленке толщиной  $d$  имеем

$$E_{\text{ex}} \approx \pi^2 \bar{J} \left(\frac{D}{L}\right)^2 \left(\frac{L^2 d}{D^3}\right). \quad (6)$$

Выражение (6) учитывает, что число гранул в таком домене равно  $N \approx L^2 d/D^3$ .

В то же время переменная часть энергии анизотропии такого агрегата определяется, согласно (4), величиной

$$E_a \approx UN^{1/2} = U \left(\frac{L^2 d}{D^3}\right)^{1/2}. \quad (7)$$

Отсюда мы приходим к выводу, что именно минимизация энергии анизотропии может покрыть возрастание энергии, вызванное искривлением магнитных линий. Приравняв обменную энергию к энергии анизотропии, получаем уравнение, определяющее корреляционную длину  $L$ :

$$U \left(\frac{L^2 d}{D^3}\right)^{1/2} \approx \pi^2 \bar{J} \left(\frac{D}{L}\right)^2 \left(\frac{L^2 d}{D^3}\right), \quad (8)$$

что дает

$$L \approx \pi^2 \frac{\bar{J}}{U} (Dd)^{1/2}, \quad (9)$$

где  $\bar{J}$  — эффективная константа обмена для отдельных гранул, определенная (5). Если размер агрегата меньше, чем  $L$ , то его можно рассматривать как один домен, поскольку спины в таком агрегате направлены преимущественно в одном направлении, дающем минимальную энергию анизотропии.

Отметим, что случайное направление осей анизотропии отдельных гранул приводит к тому, что энергия анизотропии при достаточно большом количестве частиц в агрегате определяется формулой (7). В то же время в отсутствие произвола в направлении оси анизотропии энергия анизотропии агрегата есть  $E_a \sim NK_u V_g$ . Таким образом, случайный разброс направлений осей анизотропии отдельных гранул приводит к перенормировке константы анизотропии для агрегата, зависящей от его размера:

$$K_{\text{eff}} = K_u N^{-1/2}. \quad (10)$$

Естественно, что развитая теория применима для тонких пленок толщиной  $d$ , удовлетворяющей неравенству  $D \leq d < L$ .

До сих пор мы не учитывали роль магнитостатических эффектов. Однако в общем случае неоднородное распределение намагниченности  $\mathbf{M}(\mathbf{r})$  приводит к появлению локальных магнитных полей. В случае, когда  $\text{div} \mathbf{M} \approx M/L$ , индукцию локального магнитного поля можно оценить как  $\mathbf{B} \sim \mu_0 \mathbf{M}$ , где  $\mu_0$  — магнитная восприимчивость вакуума. Соответственно магнитная энергия одного домена будет определяться выражением  $\frac{\mu_0 M^2}{2} L^2 d$ . Наличие магнитостатической энергии создаст тенденцию к формированию доменов с вихревым распределением  $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ , при котором  $\text{div} \mathbf{M} = 0$ . В случае для оценки магнитостатической энергии отдельного домена можно получить выражение  $\frac{\mu_0 L^2 d}{2} \langle |\text{div} \mathbf{M}|^2 \rangle$ , где  $\langle |\text{div} \mathbf{M}|^2 \rangle$  — среднеквадратичное значение намагниченности для отдельного агрегата.

Отсюда мы можем заключить, что магнитостатическая энергия приводит к образованию вихревого распределения намагниченности в домене. Это ведет к возрастанию обменной энергии  $E_{\text{ex}}$ , которая теперь вместо (6) определяется выражением

$$E'_{\text{ex}} = \bar{J} \frac{d}{D^3} \int_D^L r \left( \frac{D}{r} \right)^2 dr = \bar{J} \frac{d}{D} \ln \frac{L}{D}. \quad (11)$$

Видно, что вихревой характер домена приводит лишь к появлению дополнительного логарифмического множителя в обменной энергии, т.е. увеличение обменной энергии относительно невелико. Соответственно размер домена увеличивается незначительно.

Таким образом, приведенное рассмотрение показывает, что в системе магнитных наночастиц даже в отсутствие магнитостатических эффектов возникает разбиение на доменные области, характеризующиеся различными направлениями намагниченности. При этом размер такого домена линейно растет с увеличением отношения обменной энергии к энергии анизотропии. С другой стороны, учет магнитостатической энергии качественно не меняет выводов, однако приводит к формированию вихревого распределения намагниченности внутри домена.

### 3. Численное моделирование методом Монте-Карло

Для проверки построенной теории мы провели численное моделирование с помощью метода Монте-Карло такой системы из  $N$  магнитных частиц, расположенных в узлах кубической решетки, используя подход эффективного магнитного поля, развитый в работах [9,10] для моделирования свойств массивов магнитных частиц. Ось анизотропии направлена случайным образом в пространстве. Магнитные частицы монодисперсны и имеют форму сферы с радиусом  $r$ . Энергия каждой гранулы складывается из энергии анизотропии (2), энергии обменного взаимодействия с соседними гранулами и энергии диполь-дипольного взаимодействия с окружающими гранулами. Для моделирования удобно ввести эффективное локальное магнитное поле  $\mathbf{B}_i$  и представить энергию отдельной гранулы  $i$  в виде

$$E_i = E_a + E_{\text{ex}} + E_d \equiv -K_u V_g \cos^2 \beta - \mathbf{M}_i \mathbf{B}_i, \quad (12)$$

где  $K_u$  — константа анизотропии,  $V_g$  — объем и  $\mathbf{M}_i$  — магнитный момент гранулы. Эффективное магнитное поле  $\mathbf{B}_i$  есть сумма приложенного внешнего поля  $\mathbf{B}_a$ , „дипольного“ и „эффективного обменного“ полей. Последнее описывает обменное взаимодействие с соседними гранулами. Соответственно  $\mathbf{B}_i$  определяется выражением

$$\mathbf{B}_i = \mathbf{B}_a + \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_{j \neq i} \left[ \frac{3(\mathbf{M}_j \mathbf{r}_{ij}) \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^5} - \frac{\mathbf{M}_j}{r_{ij}^3} \right] + C^* \sum_{j \neq i} \mathbf{M}_j, \quad (13)$$

где  $\mathbf{r}_{ij}$  — вектор между центрами  $i$ -й и  $j$ -й гранул,  $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$ , а константа обменного взаимодействия  $C^*$  определяется выражением

$$C^* = \frac{J W_s}{M^2} = \frac{\bar{J}}{M^2}. \quad (14)$$

Таким образом, потенциальная энергия зависит от направлений магнитного момента, легкой оси намагниченности (оси анизотропии) и эффективного магнитного поля  $\mathbf{B}_i$ . Введем следующие обозначения:  $\alpha_i = \angle \mathbf{n}_i \boldsymbol{\mu}_i$  и  $\rho_i = \angle \mathbf{B}_i \boldsymbol{\mu}_i$ , где  $\boldsymbol{\mu}_i$  — единичный вектор вдоль направления намагниченности наночастицы, а  $\mathbf{n}_i$  — единичный вектор вдоль легкой оси намагниченности наночастицы. В такой случае выражение для энергии гранулы (12) можно записать как

$$E_i = -K_u V_g \cos^2 \alpha_i - M |\mathbf{B}_i| \cos \rho_i. \quad (15)$$

Можно показать, что минимум энергии достигается, когда все три вектора  $\mathbf{n}_i$ ,  $\mathbf{B}_i$  и  $\boldsymbol{\mu}_i$  лежат в одной плоскости. В этом случае  $\rho_i = \psi_i - \alpha_i$ , где  $\psi_i = \angle \mathbf{B}_i \mathbf{n}_i$ , а выражение для энергии принимает вид

$$E_i = -K_u V_g \left[ \cos^2 \alpha_i + \frac{M |\mathbf{B}_i|}{K_u V_g} \cos(\psi_i - \alpha_i) \right] \quad (16)$$

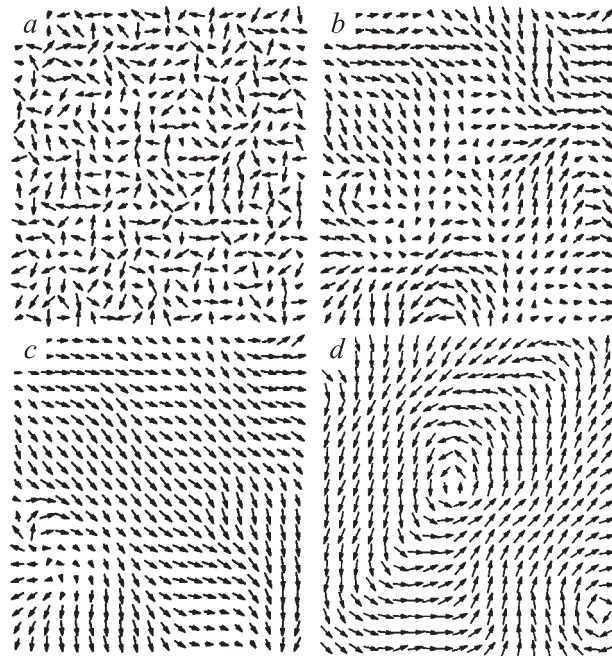
Моделирование проводится следующим образом. Для отдельной гранулы определяется направление магнитного момента, обеспечивающее минимум полной энергии системы при фиксированном направлении намагниченности остальных гранул. При расчете полной энергии для обменного взаимодействия учитывались только непосредственные соседи, для диполь-дипольного — гранулы, попадающие в сферу с радиусом пять размеров гранул. После этого для данной гранулы направление намагниченности приписывается в соответствии с найденным минимумом. Если получается два минимума (что возможно в силу двужначности зависимости энергии анизотропии от угла), магнитный момент поворачивается в направлении ближайшего минимума. Таким образом, новое положение вектора намагниченности находится путем следующих операций. Сначала находится вектор  $\mathbf{q}_i$ , лежащий в плоскости векторов  $\mathbf{n}_i$  и  $\mathbf{B}_i$  и перпендикулярный  $\mathbf{n}_i$ :  $\mathbf{q}_i = [\mathbf{B}_i - (\mathbf{n}_i \mathbf{B}_i) \mathbf{n}_i] / |\mathbf{B}_i - (\mathbf{n}_i \mathbf{B}_i) \mathbf{n}_i|$ . Новое направление магнитного момента наночастицы лежит в этой же плоскости. Момент наночастицы поворачивается в направлении ближайшего энергетического минимума на угол  $(\eta\alpha_i)$ :

$$\mathbf{M}_i = M \left( \mathbf{n}_i \cos(\eta\alpha_i) + \mathbf{q}_i \sin(\eta\alpha_i) \right),$$

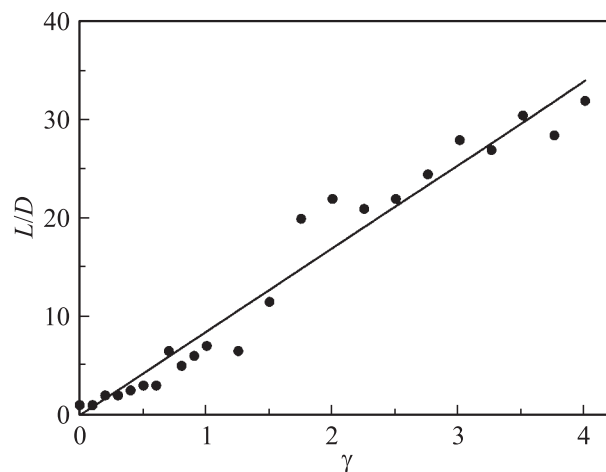
где  $0 < \eta < 1$  — некий численный коэффициент, играющий роль „вязкости“, введение которого необходимо для улучшения сходимости метода.

Указанная процедура применяется к каждой наночастице, причем частицы обходятся в случайном порядке. Процедура повторяется до тех пор, пока не будет найдено установившееся положение моментов наночастиц. Моделирование проводилось для одного слоя наночастиц размером  $50 \times 50$  применительно к случаю отсутствия внешнего магнитного поля. Для того чтобы исключить влияние граничных условий, представленные рисунки соответствуют конфигурации внутренней области размером  $20 \times 20$ .

Прежде всего был исследован случай отсутствия диполь-дипольного взаимодействия. В этом случае, согласно (16), (13) и (14), поведение системы определяется единственным параметром  $\gamma = \bar{J}/K_u V_g$ , т.е. отношением обменной энергии к энергии анизотропии для отдельной гранулы. На рис. 1, *a* представлен случай  $\gamma = 0$ , что соответствует отсутствию обмена. Естественно, в этом случае распределение магнитных моментов отдельных гранул случайно и крупномасштабная доменная структура отсутствует. На рис. 1, *b* и *c* представлено распределение моментов для  $\gamma = 1$  и  $2$  соответственно. Видны появление крупномасштабной упорядоченности и рост доменов с увеличением параметра  $\gamma$ . Отметим, что в моделируемой ситуации для отдельных доменов  $\text{div} \mathbf{M} \neq 0$ . На рис. 2 представлена зависимость характерного размера домена от параметра  $\gamma$ . Полученный результат согласуется с предсказанной выражением (9) теоретической зависимостью.



**Рис. 1.** Распределение магнитных моментов в пленке. *a–c* — при отсутствии диполь-дипольного взаимодействия и значениях параметра  $\gamma$ , определяющего отношение обменной энергии к энергии анизотропии, равных  $\gamma = 0, 1, 2$  соответственно; *d* — с учетом диполь-дипольного взаимодействия при значениях константы анизотропии  $K_u = 8 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$ , магнитного момента гранулы  $M = 400 \mu\text{B}$  и параметра  $\gamma = 1.25$ .



**Рис. 2.** Зависимость отношения корреляционной длины  $L$  к диаметру гранул  $D$  от параметра  $\gamma$  при отсутствии диполь-дипольного взаимодействия.

Результаты моделирования с учетом диполь-дипольного взаимодействия представлены на рис. 1, *d*. При этом параметры выбирались применительно к пленкам наночастиц Ni, полученным в ФТИ им. А.Ф. Иоффе: константа анизотропии  $K_u = 8 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$ , диаметр гранулы  $D = 2.5 \text{ nm}$ , магнитный момент гранулы  $M = 400 \mu\text{g}$ , обменная энергия варьировалась. На рис. 1, *d* представлено

распределение магнитных моментов при  $\gamma = 1.25$ . Как видно из рисунка, распределение магнитных моментов в отдельном домене при этом носит вихревой характер.

#### 4. Заключение

Таким образом, мы построили теоретическую модель для описания магнитной структуры из плотноупакованных ферромагнитных наночастиц. Модель предполагает наличие прямого обмена между отдельными гранулами (ослабленного по сравнению с объемным материалом наличием туннельных барьеров между гранулами), а также случайную ориентацию осей анизотропии для отдельных гранул. Особое внимание уделено ситуации, когда энергия межгранульного обмена превышает энергию анизотропии отдельной гранулы. Показано, что даже в пренебрежении магнитостатическими эффектами распределение намагниченности носит неоднородный характер. При этом можно выделить „домены“, включающие в себя большое количество гранул, характеризующихся некоторым направлением намагниченности. Соответствующая „доменная структура“ носит случайный характер, и ее корреляционный масштаб пропорционален отношению энергии обмена к энергии анизотропии. Учет магнитостатических эффектов приводит к тому, что распределение намагниченности в отдельных доменах приобретает вихревой характер, однако корреляционная длина меняется при этом лишь в меру некоторого логарифмического фактора.

Мы выполнили также численное моделирование соответствующей структуры применительно к параметрам образцов, ранее полученных в ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Обнаружено, что в пренебрежении обменом распределение намагниченности в отдельных гранулах является полностью случайным. При увеличении отношения энергии обмена к энергии анизотропии в образце формируется крупномасштабная доменная структура, корреляционный масштаб которой растет пропорционально росту константы обмена. При „включении“ магнитостатических эффектов (диполь-дипольного взаимодействия) линии намагниченности в отдельных доменах приобретают выраженную вихревую структуру. Таким образом, результаты численного моделирования подтверждают построенную теоретическую модель.

Авторы благодарят С.А. Гуревича за интерес к работе и полезные обсуждения.

#### Список литературы

- [1] H.C. Schwarzer, W. Peukert. Chem. Eng. Techn. **25**, 657 (2002).
- [2] X.L. Dong, Z.D. Zhang, S.R. Jin, B.K. Kim. J. Appl. Phys. **86**, 6701 (1999).
- [3] S.H. Sum, H. Zeng. J. Am. Chem. Soc. **124**, 8204 (2002).
- [4] P.A. Dresco, V.S. Zaitsev, R.L. Gambino, B. Chu. Langmuir **15**, 1945 (1999).

- [5] M. Vázquez, C. Luna, M.P. Morales, R. Sanz, C.J. Serna, C. Mijangos. Physica B **354**, 71 (2004).
- [6] V.M. Kozhevnikov, D.A. Yavsin, V.M. Kouznetsov, V.M. Busov, V.M. Mikushkin, S.Yu. Nikonov, S.A. Gurevich, A. Kolobov. J. Vac. Sci. Tech. B **18**, 1402 (2000).
- [7] T.N. Rostovshchikova, V.V. Smirnov, V.M. Kozhevnikov, D.A. Yavsin, M.A. Zabelin, I.N. Yassievich, S.A. Gurevich. Appl. Catal. A: General **296**, 70 (2005).
- [8] S.A. Gurevich, V.M. Kozhevnikov, D.A. Yavsin, I.N. Yassievich, M.A. Odnoblyudov, M.A. Zabelin, P.A. Tret'yakov, I.V. Taranov, V.V. Kashin, V.V. Kislov. In: Nanostructures: physics and technology. 12<sup>th</sup> int symp. Ioffe Institute, St. Petersburg (2004). P. 209.
- [9] J.-O. Andersson, C. Djurberg, T. Jonsson, P. Svedlindh, P. Nordblad. Phys. Rev. B **56**, 13 983 (1997).
- [10] O. Chubykalo-Fesenko, K. Guslienko, T.J. Klemmer, X.W. Wu, R.W. Chantrell, D. Weller. Physica B **382**, 235 (2006).