

01;05

## О равновесном состоянии намагниченности в магнитных композитах

© С.О. Гладков

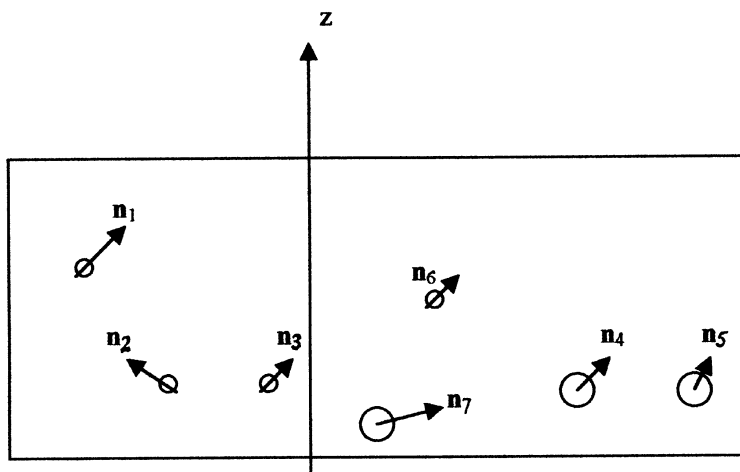
Институт химической физики РАН, Москва

Поступило в Редакцию 20 апреля 1999 г.

Из общих термодинамических принципов найдено устойчивое равновесное состояние намагниченностей в композите, состоящем из основной ферромагнитной матрицы и примесной мелкодисперсной магнитной структуры. Доказано, что такое состояние является менее энергетически выгодным, чем в однородном (однокомпонентном) веществе.

Как правило, перед началом исследования каких-либо неравновесных свойств магнитных структур возникает необходимость выяснения устойчивого основного состояния данной магнитной конфигурации [1,2]. Зная его (что для магнитных атомов равносильно определенной геометрической ориентации намагниченностей), легко решить вполне конкретные физические задачи, и в частности: а) описать установление термодинамического равновесия в таких структурах, б) выяснить особенности поглощения энергии радиочастотного поля, в) найти декременты затухания звуковых волн в этих веществах и т. д. (см., например, работы [3–5]).

Поскольку магнитные композиты не являются исключением из общих правил, то для адекватного описания их неравновесных свойств мы предварительно должны выяснить основную равновесную конфигурацию спинов при  $T = 0$ , когда роль наполнителя играют ферромагнитные частицы. В настоящем сообщении будет проведен расчет энергии основного состояния в том случае, когда форма частиц — сферическая, а внешнее магнитное поле  $\mathbf{H}$  отсутствует. Этот случай интересен тем, что причина, которая могла бы заставить все магнитные моменты сориентироваться строго вдоль направления поля, не существует, и поэтому весьма интересен анализ естественной геометрической ориентации спинов в данных веществах при  $T = 0$ , когда их расположение обязано только проявлению спин-орбитальных эффектов.

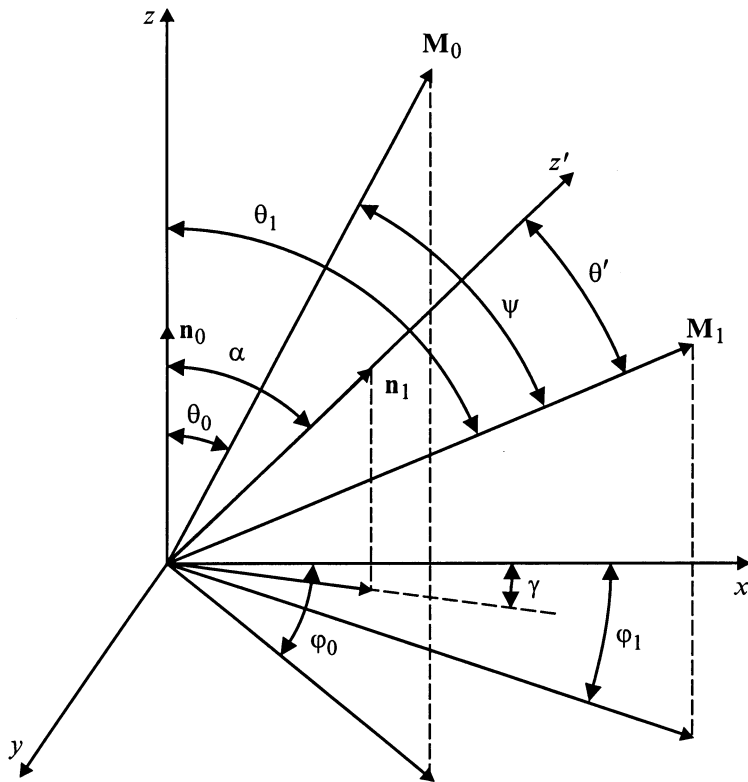


**Рис. 1.** Схематическая ориентация осей анизотропии частиц мелкодисперсной ферромагнитной фазы.  $\mathbf{n}_0$  — ось анизотропии основной матрицы. Кружочками условно изображена область контакта мелкодисперсной фазы с основной магнитной матрицей.

Пусть  $\beta_0$  и  $\beta_1$  — константы анизотропии в основной матрице (фаза "0") и в примесной (фаза "1") соответственно. Поскольку взаимодействие между фазами происходит благодаря механизму диполь-дипольной связи, то общее выражение для гамильтониана системы должно быть представлено следующим образом:

$$\begin{aligned}
 H = & -V(1-x)\beta_0 M_{0z}^2 + \beta_1 V^{-1} \sum_{j=1}^{\nu} v_{1j} M_{1jz}^2 \\
 & - \sum_{j=1}^{\nu} (\delta V_j / R_j) \left\{ 3\mathbf{M}_0 \mathbf{M}_{1j} - (\mathbf{M}_0 \mathbf{d}_j)(\mathbf{M}_{1j} \mathbf{d}_j) / d_j^2 \right\} \\
 & - V^{-1} \sum_{j=1}^{\nu} \int \mathbf{H}_1 \mathbf{M}_{1j} dV, \tag{1}
 \end{aligned}$$

где  $x = V_1 / V$ ,  $V_1 = \nu v_1$  — средний объем частиц мелкодисперсной фазы,  $\nu$  — количество частиц,  $v_{1j}$  — объем одной частицы,  $V = V_0 + V_1$  —



**Рис. 2.** Геометрия произвольного расположения магнитных моментов при наличии одной ферромагнитной частицы ( $\nu = 1$ ). Все обозначенные углы находятся из условия минимума энергии системы: фаза "0" + фаза "1" + взаимодействие между ними.

объем композита,  $V_0$  — объем основной матрицы,  $R_j$  — радиус  $j$ -й частицы,  $d_j$  — расстояние между атомом основной матрицы и атомом примесной ферромагнитной частицы, лежащим вблизи поверхности раздела (рис. 1),  $\delta V_j = d_j S_j$  — объем границы раздела,  $S_j = 4\pi R_j^2$ , ось  $z_j$  образует угол  $\alpha_j$  с осью  $z$  (рис. 2).

Поскольку внешнее магнитное поле отсутствует ( $H = 0$ ), то магнитная индукция в основной матрице есть  $\mathbf{B}_0 = 4\pi\mathbf{M}_0$ , где  $\mathbf{M}_0$  —

спонтанная намагниченность. Поэтому роль внешнего поля мелкодисперсной фазы будет играть  $\mathbf{B}_0$ , а значит, в частице внутреннее поле есть  $\mathbf{H}_1^{(i)} = \mathbf{B}_0 - 4\pi N_1 \mathbf{M}_1 = \mathbf{B}_0 - 4\pi N_1 \chi_1 \mathbf{H}^{(i)}$ , так как  $\mathbf{M}_1 = \chi_1 \mathbf{H}_0^{(i)}$ . Следовательно,

$$\mathbf{H}_1^{(i)} = \frac{4\pi \mathbf{M}_0}{1 + 4\pi N_1 \chi_1}. \quad (2a)$$

Что касается индукции  $\mathbf{B}_1$ , то для нее получаем:

$$\begin{aligned} \mathbf{B}_1 &= \mathbf{H}_1^{(i)} + 4\pi \mathbf{M}_1^{(i)} + 4\pi \mathbf{M}_1 \\ &= \mu_1 \mathbf{H}_1^{(i)} + 4\pi \mathbf{M}_1 = 4\pi \mathbf{M}_1 + \frac{4\pi \mu_1 \mathbf{M}_1}{1 + 4\pi N_1 \chi_1}, \end{aligned} \quad (26)$$

где  $\mathbf{M}_1$  — спонтанная намагниченность в частице мелкодисперсной фазы,  $\chi_0$  — магнитная восприимчивость основной матрицы, а  $\chi_1$  — в примесной,  $N_1$  — коэффициенты размагничивания для частиц примесной фазы,  $\mu_1$  — их магнитная проницаемость.

Расстояние  $d_j$  считается постоянным для каждого  $j$ -го магнитного атома, лежащего в приповерхностном слое. Поскольку  $\delta V_j = a_1^2 d_j N_s$ , где  $N_s = 8\pi R_j / a_1^2$  — полное количество атомов в приповерхностном слое (множитель "8 $\pi$ " появляется вместо "4 $\pi$ " за счет того, что атомы находятся с двух сторон от границы раздела),  $a_1$  — межатомное расстояние в фазе "1". Таким образом,  $\delta V_j = 3d_j v_{1j} / R_j$ .

При подстановке выражения (2a) в гамильтониан (1) получаем

$$\begin{aligned} H &= -V(1-x)\beta_0 M_{0z}^2 + \beta_1 V^{-1} \sum_{j=1}^{\nu} v_{1j} M_{1jz}^2 \\ &\quad - \sum_{j=1}^{\nu} (\delta V_j / R_j) \left\{ 3\mathbf{M}_0 \mathbf{M}_{1j} - (\mathbf{M}_0 \mathbf{d}_j)(\mathbf{M}_{1j} \mathbf{d}_j) / d_j^2 \right\} \\ &\quad - 4\pi \sum_{j=1}^{\nu} \frac{\mathbf{M}_0 \mathbf{M}_{1j} v_j}{V(1 + 4\pi N_1 \chi_1)}. \end{aligned} \quad (3)$$

Очевидно (это проверяется вычислением), что наименьшее значение гамильтониана (3) будет достигаться лишь при копланарном расположении всех  $\nu + 1$  векторов. Будем называть такую плоскость плоскостью  $G$ .

Кроме того, поскольку вектор  $\mathbf{d}_j$  совпадает по направлению с нормальным к поверхности каждой  $j$ -й ферромагнитной частицы вектором, то третье слагаемое в выражении (3), пропорциональное произведению  $\mathbf{M}_{1j}\mathbf{d}_j$ , при интегрировании по всем углам  $\psi$  ( $\mathbf{M}_{1j}\mathbf{d}_j = M_{1j}d_j \cos \psi$ ) дает в результате нуль. Это значит, что

$$H = -V \left\{ (1-x)\beta_0 M_0^2 + \beta_1 V^{-1} \sum_{j=1}^{\nu} v_{1j} M_{1j}^2 - (9/V) \sum_{j=1}^{\nu} (d_j^* v_{1j}/R_j) \mathbf{M}_0 \mathbf{M}_{1j} \right\}, \quad (4)$$

где

$$d_j^* = d_j + 4\pi R_j/9(1 + 4\pi N_1 \chi_1). \quad (4a)$$

Везде далее значок "\*" у  $d_j^*$  опустим, но будем помнить соотношение (4a). Вводя углы  $\theta_0$  и  $\theta_1$  между осями анизотропии  $z, z'$  и векторами  $\mathbf{M}_0$  и  $\mathbf{M}_{1j}$  соответственно, имеем

$$H = -V \left\{ (1-x)\beta_0 M_0^2 \cos^2 \theta_0 + \beta_1 V^{-1} \sum_{j=1}^{\nu} v_{1j} M_{1j}^2 \cos^2(\theta_{1j} - \alpha_j) - 3M_0 M_1 \sum_{j=1}^{\nu} (d_j v_{1j}/R_j) \cos(\theta_0 - \theta_{1j}) \right\}, \quad (5)$$

где  $\alpha_j$  — угол между осями анизотропии  $\mathbf{n}_0 \mathbf{n}_1$  (рис. 1).

Из условий экстремума полученного гамильтониана по углам  $\theta_0$  и  $\theta_1$  находим следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} (1-x)\beta_0 M_0 \sin 2\theta_0 - (3M_1/V) \sum_{j=1}^{\nu} (d_j v_{1j}/R_j) \sin(\theta_0 - \theta_{1j}) = 0, \\ \beta_1 M_1 \sin 2(\theta_{1j} - \alpha_j) + 3(M_0 d_j v_{1j}/R_j) \sin(\theta_0 - \theta_{1j}) = 0. \end{cases} \quad (6)$$

Найдем решение полученной системы уравнений в случае, когда  $\nu = 1$  (одна ферромагнитная частица).

Если ввести параметры

$$\begin{cases} y = \cos \theta_1 / \cos \theta_0, \\ z = \sin \theta_1 / \sin \theta_0, \end{cases} \quad (7)$$

то для  $\nu = 1$  получаем

$$\begin{cases} z - y + 2bk = 0, \\ zy \cos 2\alpha + b + \sin 2\alpha [(z^2 - y^2)/(1 - y^2)^{1/2} - zy(1 - y^2)^{1/2}]/(z^2 - 1)^{1/2} = 0, \end{cases} \quad (8a)$$

где параметры

$$\begin{cases} b = (1 - x)\beta_0 M_0^2 / x\beta_1 M_1^2, \\ k = (R/3d)\beta_1 M_1 / M_0, \\ x = v_1 / V. \end{cases} \quad (9)$$

Если объем частицы дисперсной ферромагнитной фазы мал ( $x \ll 1$ ), то решение системы уравнений (8) сильно упростится. Положив

$$\begin{cases} z = -2bk + \delta, \\ y = \delta, \end{cases}$$

легко находим, что

$$\delta = \frac{1 + 2k \sin 2\alpha}{2k \cos 2\alpha}. \quad (10)$$

Решая теперь систему уравнений (7), имеем

$$\begin{cases} \sin \theta_0 = -(4bk - \delta^2)^{1/2} / 2bk, \\ \cos \theta_0 = (1 - \delta/2bk), \end{cases} \quad (11)$$

$$\begin{cases} \sin \theta_0 = [1 - \delta^2(1 - \delta/2bk)^2]^{1/2}, \\ \cos \theta_0 = \delta(1 - \delta/2bk). \end{cases} \quad (12)$$

Подстановка полученных углов в исходный гамильтониан (5) при  $\nu = 1$  дает

$$H_{\min} = -V \left\{ (1 - x)\beta_0 M_0^2 (1 - \delta/2bk) + x\beta_1 M_1^2 [\delta \cos \alpha + (4bk - \delta^2)^{1/2} \sin \alpha]^2 - 9xd\delta M_0 M_1 / R \right\}. \quad (13)$$

Из выражения (13), в частности, видно, что добавочная фаза "портит" основное состояние и увеличивает (пропорционально концентрации  $x$ ) энергию системы (фаза "0" + фаза "1").

Чтобы учесть ансамбль частиц мелкодисперсной фазы, следует проинтегрировать второе слагаемое в выражении (13) по всем углам  $\alpha$ . Это дает для энергии основного состояния магнитного композита формулу

$$\langle H_{\min} \rangle = -V \left\{ (1-x)\beta_0 M_0^2 (1 - \delta/2bk) + 4x\beta_1 M_1^2/3 - 9xd\delta M_0 M_1 / \langle R \rangle \right\}. \quad (14)$$

На рис. 3, *a* изображена геометрия расположения магнитных моментов в случае, когда примесная фаза состоит из одной частицы ( $\nu = 1$ ). В случае ансамбля частиц схематическое расположение магнитных моментов проиллюстрировано рис. 3, *b*. Здесь следует еще раз подчеркнуть, что в равновесном состоянии все спины компланарны и ориентированы в  $G$ -плоскости.

Найдем решение системы уравнений (6) в том случае, когда  $\nu$  велико. Если ввести в рассмотрение некоторую плотность распределения частиц мелкодисперсной магнитной фазы по объемам  $f(v)$ , то при условии, что  $d_j = d = \text{const}$ , легко получим

$$\begin{cases} b \sin 2\theta_0(v) - \int_0^v v f(v) \sin 2[\theta_0(v) - \alpha] dv / v_1 = 0, & (15a) \\ k \sin 2[\theta_1(v) - \alpha] + \sin[\theta_0(v) - \theta_1(v)] = 0, & (15b) \end{cases}$$

где  $\langle v_1 \rangle$  — некоторый средний объем частиц примесной фазы, а плотность функции распределения  $f(v)$  имеет размерность  $1/\text{cm}^3$ :

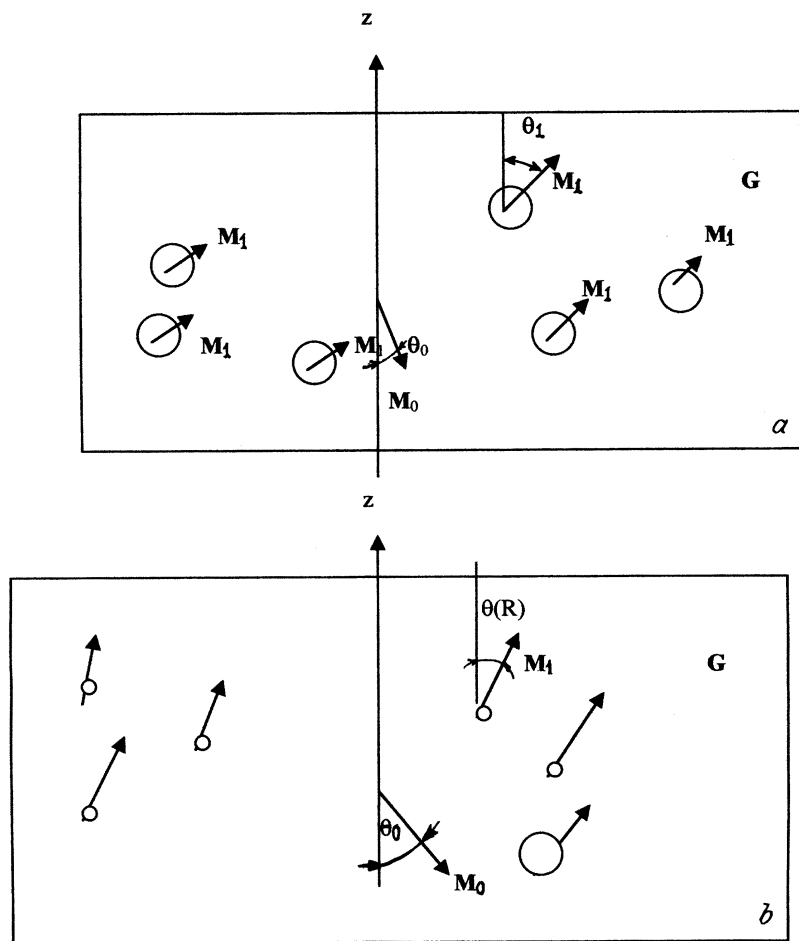
$$\begin{cases} k = k(R) = (R/3d)\beta_1 M_1 / M_0, & (16) \\ b = \text{const} = [(1-x)/x](\beta_0/\beta_1)(M_0/M_1)^2. \end{cases}$$

Чтобы решить полученные уравнения, будем придерживаться рецепта, изложенного выше. В самом деле, при помощи параметров (16) верхнее уравнение в системе (15) после дифференцирования по " $v$ " с учетом уравнения (15б) можно записать так:

$$2kb \partial u / \partial v + (v/\langle v_1 \rangle) u(z-y) f(v) = 0, \quad (17)$$

где новая функция

$$u = [(z^2 - 1)(1 - y^2)]^{1/2} / (z^2 - y^2). \quad (18)$$



**Рис. 3.** *a* — равновесная ориентация магнитных моментов при  $\nu = 1$  для соответствующих значений параметров. Комментарии в тексте. *b* — схематическое представление равновесной конфигурации магнитных моментов в *G*-плоскости при наличии ансамбля мелкодисперсных частиц.



Считая (это подтверждается вычислениями), что  $u \rightarrow 1/z$ , а  $z \gg y$ , легко находим решение:

$$u = - \int_0^{\infty} v f(v) dv / 2bk(R) \langle v_1 \rangle. \quad (19)$$

В силу быстрой сходимости интеграла верхний предел интегрирования положен равным бесконечности.

Пусть, например, нормированная функция распределения подчинена закону Пуассона

$$f(v) = (v/v_0)^m \exp\{-v/v_0\} / \langle v_1 \rangle \Gamma(m+1),$$

где  $\Gamma(m)$  — гамма-функция,  $v = 4\pi R^3/3$ ,  $v_0$  — параметр распределения.

Поскольку  $k = k_0 R = k_0 (3v/4\pi)^{1/3}$ , где  $k_0 = \beta_1 M_1 / 3dM_0$ , имеем из (19)

$$u = -(2bk)^{-1} (v_0 / \langle v_1 \rangle)^2, \quad (20)$$

здесь  $k = k_0 (3v/4\pi)^{1/3}$ .

Параметр  $z$ , как и ожидалось, есть  $z = -2bk(v_0 / \langle v_1 \rangle)$  (см. (18)). Если считать, что среднее значение характерного объема частиц мелкодисперсной фазы  $\langle v_1 \rangle$  совпадает со средним значением  $\langle v \rangle$ , вычисленным по функции распределения  $f(v)$ , то  $\langle v_1 \rangle = (m+1)v_0$ . Таким образом, видно, что учет распределения частиц по размерам весьма сильно сказывается на геометрии расположения равновесных намагниченностей в обеих фазах, и необходимо его учитывать при рассмотрении любых динамических эффектов в подобных структурах (см. работу [6]).

При наличии  $P$  различных примесных добавочных фаз минимизирующие уравнения в этом случае будут содержать, очевидно, еще один дополнительный индекс ("g"), характеризующий новую фазу, и при этом вместо уравнений (6) можно получить следующую систему:

$$\begin{cases} (1-x)\beta_0 M_0 \sin 2\theta_0 - (3/V) \sum_{g=1}^P M_g \sum_{j=1}^{\nu_g} (d_j^{(g)} v_{1j}^{(g)} / R_j^{(g)}) \sin(\theta_0 - \theta_{1j}^{(g)}) = 0, \\ \beta_g M_g R_j^{(g)} \sin 2(\theta_{1j}^{(g)} - \alpha_j^{(g)}) + 3M_0 d_j^{(g)} \sin(\theta_0 - \theta_{1j}^{(g)}) = 0. \end{cases}$$

Приведенная система уравнений вполне аналогична уравнениям (8).

В заключение настоящей работы отметим следующие наиболее существенные моменты.

1. Найдена геометрическая ориентация спинов в композите при  $T = 0$ , когда обе фазы — ферромагнитные.

2. Показано, что с энергетической точки зрения такая ориентация не является наиболее оптимальной по сравнению с однородным (однокомпонентным) веществом, в котором соответствующая энергия ниже (см. формулу (14) при  $x = 0$ ).

3. Доказано, что учет разброса частиц мелкодисперсной фазы по размерам необходим, поскольку он может весьма сильно повлиять на основное состояние магнитной подсистемы.

Настоящая работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 99–01–00011).

## Список литературы

- [1] Ахиезер А.И., Барьяхтар В.Г., Пелетминский С.В. Спиновые волны. М.: Наука, 1967.
- [2] Тябликов С.В. Методы статистической физики в теории магнетизма. М.: Наука, 1974.
- [3] Gladkov S.O. // Phys. Rep. 1989. V. 182. N 4, 5. P. 211–364.
- [4] Gladkov C.O. // ЖЭТФ. 1982. Т. 83. № 7. С. 806–812.
- [5] Gladkov C.O. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 1. С. 3502–3504.
- [6] Gladkov C.O. // ФТТ. 1997. Т. 39. № 9. С. 1622–1627.