

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Ігор Миронович Мриглод  
Віталій Вікторович Соколов

МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМИ ФЕРОМАГНІТНИХ  
НАНОЧАСТИНОК: ВПЛИВ АНІЗОТРОПІЇ І ПОЛІДИСПЕРСНОСТІ

Роботу отримано 13 грудня 2007 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу квантово-статистичної теорії процесів каталізу

Виготовлено при ІФКС НАН України  
© Усі права застережені

Національна академія наук України



ІНСТИТУТ  
ФІЗИКИ  
КОНДЕНСОВАНИХ  
СИСТЕМ

ICMP-07-19U

Мриглод І.М., Соколов В.В.

МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМИ ФЕРОМАГНІТНИХ  
НАНОЧАСТИНОК: ВПЛИВ АНІЗОТРОПІЇ І  
ПОЛІДИСПЕРСНОСТІ

ЛЬВІВ

УДК: 536.75, 537.639, 539.23

PACS: 75.75+a, 75.30Gw, 75.40.Cx

### Магнітні властивості системи феромагнітних наночастинок: вплив анізотропії і полідисперсності

Мриглод І.М., Соколов В.В.

**Анотація.** Для тривимірної моделі невзаємодіючих магнітних наночастинок досліджено вплив випадкової орієнтації осей найлегшого намагнічення та полідисперсності у розмірах феромагнітних наночастинок на термодинамічні властивості системи. Проведено порівняння з результатами класичної моделі Стонера-Вольфарта. Показано, що максимум, який спостерігається на залежності намагніченості системи від температури, розмивається при збільшенні області, у якій орієнтовані осі найлегшого намагнічення та ширини розподілу частинок за розміром. У випадку однорідного розподілу, що описує напрямки орієнтації осей найлегшого намагнічення, спостерігається парамагнітна поведінка, яка у таких системах відповідає явищу суперпарамагнетизму.

### Magnetic properties of system of ferromagnetic nanoparticles: effect of anisotropy and polydispersity

Mryglod I.M., Sokolov V.V.

**Abstract.** For three-dimensional model of noninteracting magnetic nanoparticles effects of random orientation of magnetic anisotropy axes and polydispersity in size of particles on thermodynamic properties of the system are considered. Comparison with results obtained for classical Stoner-Wohlfarth model is performed. It is shown that the maximum observed in temperature dependence of magnetization becomes more smear when randomness in orientation and/or size distribution increases. In the case of homogeneous distribution in orientation of anisotropy axes the superparamagnetic behaviour is observed.

## 1. Вступ

В останні два десятиліття велика увага при дослідженні магнітних систем приділяється нанорозмірним системам. Цей інтерес пов'язаний, насамперед, з можливістю широкого технологічного застосування цих об'єктів у різних галузях життєдіяльності людини. Не останню роль у цьому відіграють магнітні наночастинок [1]. Однією з перспективних тут залишається технологія ущільнення магнітного запису інформації, що передбачає перехід від нині широкоживаної методики магнітного запису, що дозволяє створити носії з густиною запису 100-200 Гбіт/дюйм<sup>2</sup>, до технології "дискретних бітів яка уможливило збільшення щільності запису на порядок [2]. Слід відмітити також інтерес до магнітних наночастинок з боку сучасної медицини, зокрема при розробці контрастних речовин у магніто-резонансній томографії [3] або ж у якості транспортерів ліків у місце вражене хворобою [4]. Також такі матеріали актуальні з точки зору їх застосувань у хімічній та інших галузях промисловості.

Теоретичні дослідження у цій ділянці розпочалися в середині минулого століття такими вченими як Неель, Бін, Стонер, Вольфарт та іншими [5-7]. Серед перших робіт, де було обґрунтовано можливість існування однодомного стану у наночастинках, були праці Френкеля і Дорфмана [8], де показано, що критичні розміри феромагнітних зразків становлять порядку десятків нанометрів, нижче за які зразок не розбивається на магнітні домени. Наприклад, експериментально підтверджено, що сферичні частинки нікелю залишаються однодомними до діаметру 80 нм [9]. Для частинок більшого розміру у зразку може формуватися багатодомна структура.

Механізм перемагнічування однодомних частинок когерентним обертанням магнітних атомів запропонували в 1949 році Стонер і Вольфарт [7]. При цьому сукупність магнітних моментів атомів в наночастиці можна замінити одним супермоментом.

Об'єкт нашого дослідження це система магнітних наночастинок, вміщених у твердотільну немагнітну матрицю. Відзначимо, що враховуючи неможливість вільного руху частинок, на відміну від ферофлюїдів, тобто ферочастинок у рідкому середовищі, важливу роль при цьому відіграє анізотропія частинки. Нами розглядався найпростіший випадок одноосової анізотропії, при цьому існує напрямок з мінімальною енергією анізотропії, що називається вісь найлегшого намагнічування або ж вісь анізотропії.

Випадок системи невзаємодіючих частинок з паралельними осями анізотропії, які перпендикулярно розміщувалися до напрямку

зовнішнього магнітного поля було досліджено в роботах Варгаса із співавторами [10, 11]. У цьому випадку в системі спостерігається фазовий перехід другого роду.

Метою цієї роботи є перехід від простої моделі типу Стонера-Вольфарта до більш складних, що враховують ефекти різних розподілів осей анізотропії і полідисперсності у розмірах наночастинок. Нами досліджується вплив анізотропії у порівнянні з ефектами полідисперсності на магнітні властивості системи у різних температурних областях. На цьому етапі дослідження не враховувались внутрішні теплові ефекти частинок, обумовлені впливом температури на розмір, константу анізотропії і магнітні властивості частинки, а також ефекти міжчастинкової взаємодії, що можуть приводити до переходу феромагнетик – парамагнетик у системі феромагнітних частинок.

## 2. Модель дослідження

Гамільтоніан модельної системи можна записати у вигляді

$$\mathbf{H} = -K \sum_i V_i \left( \frac{\vec{n}_i \cdot \vec{m}_i(T)}{m_i(T)} \right)^2 - \mu_0 \vec{H} \sum_i \vec{m}_i(T), \quad (1)$$

де  $K$  – стала анізотропії,  $V_i$ ,  $\vec{m}_i$ ,  $\vec{n}_i$  – об'єм, магнітний момент і одиничний вектор, що задає орієнтацію осей анізотропії для  $i$ -ї частинки, відповідно,  $\vec{H}$  – зовнішнє магнітне поле,  $\mu_0$  – магнітна стала. Перший доданок описує енергію магнітної анізотропії, а другий – енергію взаємодії магнітного моменту частинки з зовнішнім магнітним полем.

Виберемо систему координат (рис. 1), у якій напрям зовнішнього поля співпадає з віссю  $z$ , а вісь анізотропії напрямлена під кутом  $\alpha$  до  $Oz$ . Тоді кути  $(\theta, \varphi)$  – сферичні координати магнітного моменту частинки.

Нехай усі частинки є сферичної форми, а отже ми можемо знехтувати анізотропією форми і враховувати лише кристалографічну анізотропію. Друге припущення стосується уже залежності магнітного моменту від температури. В загальному випадку  $m(T) = m_s f(T/T_c)$ , де  $m_s$  – магнітний момент частинки при нулі температури,  $T_c$  – температура Кюрі для частинки,  $f$  – функція, що приймає значення 0 при аргументі 1 і 1 при нулі. Звичайно вважається, що ця функція при температурах до  $0,4T_c$  є дуже близькою до 1 [12], і тому

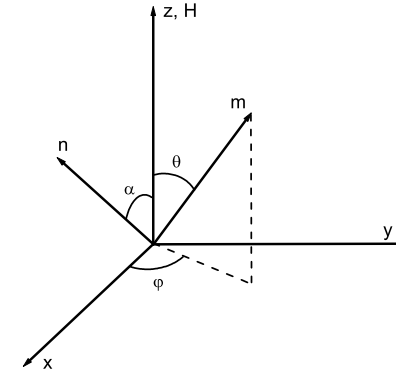


Рис. 1. Система координат для опису системи магнітних частинок з магнітним моментом  $\vec{m}$  та віссю анізотропії, що задається одиничним вектором  $\vec{n}$

можна вважати, що для менших температур магнітний момент не залежить від температури. Будемо надалі вважати, що  $f(T/T_c) \simeq 1$ , відповідно,  $m = m_s$ .

Перед тим як перейти до розгляду складніших моделей, означимо найпростішу модель, коли всі осі анізотропії є паралельними  $\vec{n}_i = \vec{n}$  і всі частинки мають однаковий розмір. Для цієї моделі з врахуванням всіх вище зазначених припущень і означень, можна записати гамільтоніан у вигляді:

$$\mathbf{H} = - \sum_i \left[ KV (\cos \theta_i \cos \alpha_i + \sin \theta_i \sin \alpha_i \cos \varphi_i)^2 - \mu_0 H m \cos \theta_i \right], \quad (2)$$

де  $\alpha_i = \alpha$ .

Модель (2) буде використана нами як базова при порівнянні отриманих результатів для більш складних систем

Введемо наступні позначення для температури, напруженості магнітного поля і об'єму частинок.

Відносний об'єм частинок  $v = V/V_m$ , де  $V_m$  – середній об'єм частинок. У випадку однорідного розподілу частинок за розмірами маємо  $V = V_m$  і відповідно  $v = 1$ .

Відносна температура:

$$t = \frac{k_B T}{K V_m}, \quad (3)$$

де  $k_B$  – стала Больцмана.

Магнітний момент частинки, як ми відзначили вище, не залежить від температури, однак він залежить від об'єму частинки, і ми припускаємо прямопропорційну залежність, тобто

$$m_s = I_s^{par} V, \quad (4)$$

де  $I_s^{par}$  – намагніченість насичення наночастинки. Тоді

$$\frac{m_s \mu_0 H}{K V_m} = \frac{I_s^{par} V \mu_0 H}{K V_m} = v \frac{I_s^{par} \mu_0 H}{K},$$

незалежна від об'єму частина є відносна напруженість магнітного поля:

$$h = \frac{I_s^{par} H}{K}. \quad (5)$$

На графіках температура і зовнішнє магнітне поле будуть виражатися в безрозмірних величинах  $t$  і  $h$ .

Намагніченість моделі (2) можна записати у вигляді

$$I = I_s \frac{\int_0^\pi \cos \theta A(\theta) d\theta}{\int_0^\pi A(\theta) d\theta}, \quad (6)$$

де  $I_s$  – намагніченість насичення системи магнітних наночастинок і

$$A(\theta) = \sin \theta \exp\left(v \frac{h}{t} \cos \theta\right) \times \int_0^{2\pi} \exp\left(\frac{v}{t} (\cos \theta \cos \alpha + \sin \theta \sin \alpha \cos \varphi)^2\right) d\varphi, \quad (7)$$

а, відповідно, сприйнятливості дорівнює

$$\chi = \frac{v \mu_0 I_s I_s^{par}}{K t} \left[ \frac{\int_0^\pi \cos^2 \theta A(\theta) d\theta}{\int_0^\pi A(\theta) d\theta} - \frac{(\int_0^\pi \cos \theta A(\theta) d\theta)^2}{(\int_0^\pi A(\theta) d\theta)^2} \right]. \quad (8)$$

### 3. Результати і обговорення

Перш ніж переходити до розгляду впливу анізотропії і полідисперсності проаналізуємо властивості простої моделі. На рис. 2а зображена поведінка намагніченості системи від температури при різних значеннях кута  $\alpha$ , тобто кута між напрямком магнітного поля і осей анізотропії. Як бачимо, всі криві при зростанні температури спадають. Випадок, коли  $\alpha = \pi/2$  (осі анізотропії є перпендикулярними до зовнішнього поля) проілюстровано окремо на збільшеному зображенні. Докладно він розглядувався у роботі [10].

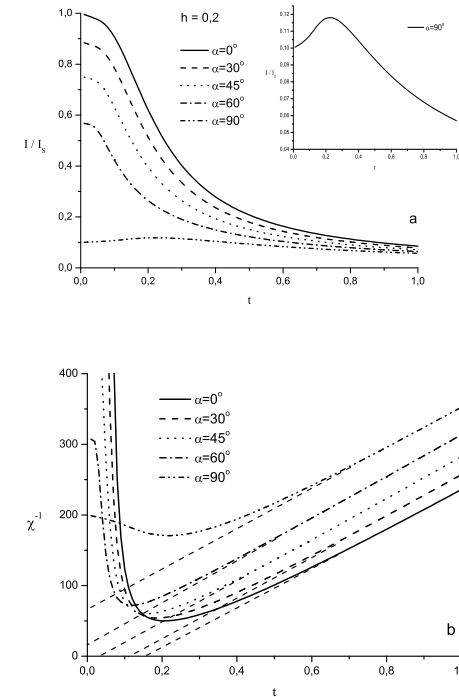


Рис. 2. Намагніченість і обернена сприйнятливості системи магнітних частинок з паралельним розміщенням осей анізотропії при різних значеннях кута між анізотропією і зовнішнім полем

На рис. 2b показана залежність оберненої магнітної сприйнятливості від температури при різних значеннях  $\alpha$ . За асимптотами

лінійних ділянок, що перетинають вісь температур спостерігається відхилення від закону Кюрі для парамагнетиків. Таким чином, з точки зору поведінки сприйнятливості, можемо зробити висновок, що в залежності від фіксованого напрямку осей анізотропії, система незваємодіючих частинок поводить себе як феромагнітна ( $\alpha = 0, 30, 45$ ) або ж як антиферомагнітна ( $\alpha = 60, 90$ ). Аналітичний розв'язок цього випадку дає наступну залежність оберненої магнітної сприйнятливості від температури

$$\chi^{-1} \Big|_{t \rightarrow \infty} = 3t + \frac{2}{5} (3 \sin^2 \alpha - 2). \quad (9)$$

Згідно з (9) при  $\alpha \approx 55^\circ$  система є класичним парамагнетиком, а відповідно при  $\alpha < 55^\circ$  поведінка оберненої сприйнятливості подібно до систем з феромагнітною взаємодією і  $\alpha > 55^\circ$  - антиферомагнітно-подібна поведінка системи магнітних наночастинок.

### 3.1. Розподіл осей анізотропії

Джерелами отримання магнітних наносистем є їх технологічне приготування або ж природне утворення. Найпоширенішим є хаотичний розподіл осей найлегшого намагнічування, що є наслідком швидкого охолодження системи магнітних кластерів у рідкому середовищі. Однак за допомогою відповідних методик при повільному охолодженні і при наявності зовнішнього магнітного поля можливо утворити системи з різним розподілом осей анізотропії. Що спонукає досліджувати властивості систем при різних конфігураціях осей анізотропії.

Нехай розподіл осей найлегшого намагнічування є однорідним у сферичному куті  $\Omega$  навколо виділеного напрямку  $(\beta_0, \alpha_0)$ . Ця область зображена на рис. 3.

Намагніченість системи визначається наступним чином

$$I = \frac{\int I(\Omega) d\Omega}{\int d\Omega},$$

у сферичних координатах це рівняння має вигляд

$$I = \frac{\int_{\alpha_0 - \psi/2}^{\alpha_0 + \psi/2} \sin \alpha I(\alpha) d\alpha}{\cos(\alpha_0 - \psi/2) - \cos(\alpha_0 + \psi/2)}. \quad (10)$$

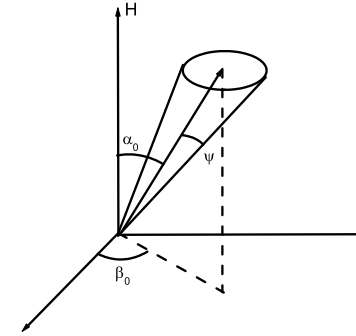


Рис. 3. Область розподілу осей найлегшого намагнічування у сферичному куті  $\Omega$

Ми проаналізували випадок, коли  $\alpha_0 = \pi/2$ , де при відсутності розподілу ( $\psi = 0$ ) є особливість максимум.

На рис. 4а приведені криві при різних значеннях  $\psi$ , тобто області розподілу осей анізотропії. При поступовому збільшенні  $\psi$  максимум намагніченості зникає.

Сприйнятливості системи при наявності розкиду осей анізотропії визначалася аналогічним чином, як і намагніченість

$$\chi = \frac{\int_{\alpha_0 - \psi/2}^{\alpha_0 + \psi/2} \sin \alpha \chi(\alpha) d\alpha}{\cos(\alpha_0 - \psi/2) - \cos(\alpha_0 + \psi/2)}. \quad (11)$$

Поведінка кривих оберненої сприйнятливості (рис. 4b) показує спадання "антиферомагнетизму" до нуля. У випадку  $\psi = 180$  (ізотропно-однорідний розподіл по всьому об'єму) система поводить себе як класичний парамагнетик. А як відомо з літератури [6, 13] у цих структурах це явище називається "суперпарамагнетизм".

### 3.2. Полідисперсність

В більшості випадків ми маємо неоднорідний розподіл частинок за розміром, тому необхідно врахувати полідисперсність і її вплив на магнітні властивості системи. Зважаючи на експериментальні роботи [14-16], пов'язані з дослідженням властивостей магнітних на-

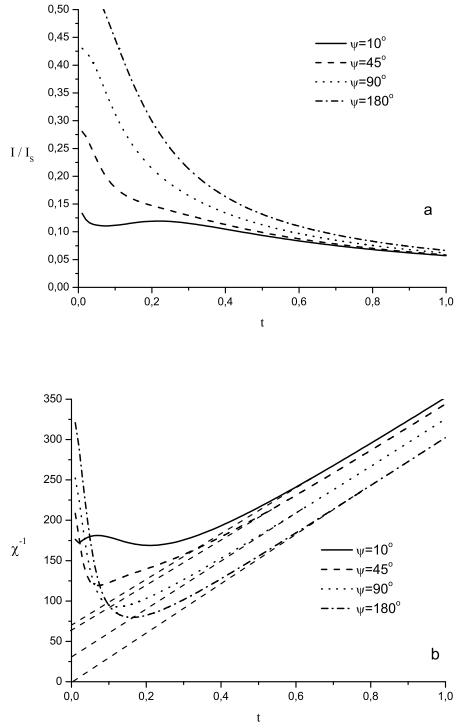


Рис. 4. Намагніченість і обернена сприйнятливості системи магнітних частинок при різних областях розподілу осей анізотропії

ночастинок, у них в якості розподілу за розмірами вибирався лог-нормальний розподіл.

Функція цього розподілу має наступний вигляд

$$f(v) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma v} \exp\left(-\frac{\ln^2(v)}{2\sigma^2}\right), \quad (12)$$

де  $\sigma$  – ширина розподілу. Тоді намагніченість системи дорівнює

$$I = \int_0^\infty f(v)I(v)dv, \quad (13)$$

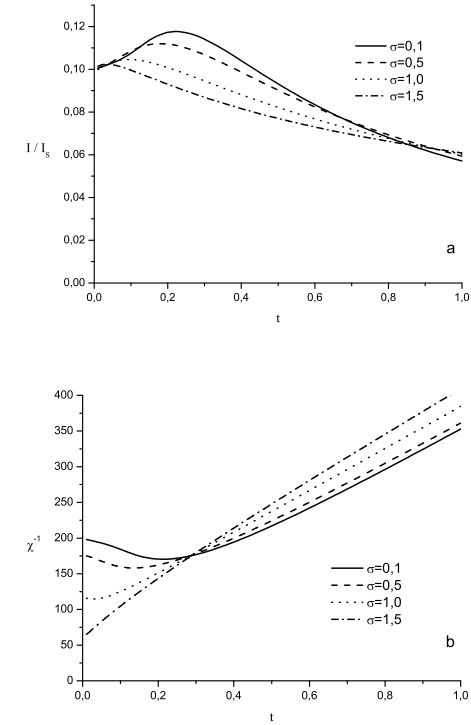


Рис. 5. Намагніченість і обернена сприйнятливості системи магнітних частинок при різних значеннях ширини лог-нормального розподілу частинок за розмірами

де  $I(v)$  визначається (6).

Отже на рис. 5а зображена намагніченість системи як функція температури при різних значеннях ширини розподілу. При зростанні ширини розподілу спостерігається розмиття максимуму.

Для магнітної сприйнятливості маємо

$$\chi = \int_0^\infty f(v)\chi(v)dv, \quad (14)$$

Обернена сприйнятливості на лінійних ділянках не суттєво змінює властивості системи.

#### 4. Висновки

При розгляді впливу ефектів анізотропії і полідисперсності було отримано залежності намагніченості і магнітної сприйнятливості від температури при різних значеннях параметрів, що описують розподіли осей магнітної анізотропії та розмірів феромагнітних наночастинок. З аналізу магнітної сприйнятливості моделі з паралельною орієнтацією осей найлегшого намагнічення визначено кут між напрямом поля і вектором осей анізотропії, що дорівнює  $\approx 55^\circ$ , коли спостерігається класична парамагнітна поведінка сприйнятливості в області високих температур, при кутах більших за цей спостерігається антиферомагнітна поведінка магнітної сприйнятливості, а при менших кутах – феромагнітна. Розмиття максимуму, який спостерігається у строго орієнтованих осей анізотропії, спостерігається як у випадку їх розорієнтованості так і при збільшенні ширини розподілу за розмірами частинок. При однорідному розподілі осей анізотропії спостерігається явище суперпарамагнетизму. Результати можуть бути корисними для пояснення експериментальних результатів, отриманих для систем з магнітними наночастинами.

#### Література

1. J.I. Martin, J. Nogues, K. Liu, J.L. Vicent, I.K. Schuller, J. Magn. Magn. Mater. **256**, 449 (2003).
2. B.D. Terris, T. Thomson, G. Hu, *Microsyst Technol* **13**, 189 (2007).
3. S. Mornet, S. Vasseur, F. Gasset, P. Veverka, G. Goglio, A. Demourgues, J. Portier, E. Pollert, E. Duguet, *Progress in Solid State Chemistry* **34**, 237 (2006).
4. Ch. Alexiou, A. Schmidt, R. Klein, P. Hulin, Ch. Bergemann, W. Arnold, *J. Magn. Magn. Mater.* **252**, 363 (2002).
5. L. Néel, *Ann. Geophys.* **5**, 99 (1949).
6. C.P. Bean, J.D. Livingston, *J. Appl. Phys.* **30**, 120S (1959).
7. E.C. Stoner, E.P. Wohlfarth, *Phil. Trans. Roy. Soc. A* **240**, 599 (1948).
8. J.I. Frenkel, J.G. Dorfman, *Nature* **126**, 274 (1930).
9. А.А. Бухараев, Д.В. Овчинников, *ФТТ*, **40**, 1277 (1998).
10. P. Vargas, D. Altbir, M. Knobel, D. Laroze, *Euro. Phys. Lett.* **58**, 603 (2002).
11. P. Vargas, D. Laroze, *J. Magn. Magn. Mater.* **272**, e1345 (2004).
12. L. Wang, J. Ding, Y. Li, Y.P. Feng, N.X. Phuc, N.H. Dan, *J. Appl. Phys.* **89**, 8046 (2001).

13. C. Binns, M.J. Maher, *New J. Phys.* **1**, 1.1 (2002).
14. F. Wiekhorst, E. Shevchenko, H. Weller, J. Kötzler, *Phys. Rev. B* **67**, 224416 (2003).
15. E.F. Ferrari, F.S.C. da Silva, M. Knobel, *Phys. Rev. B* **56**, 566086 (1997).
16. J.C. Denardin, A.L. Brandl, M. Knobel, P. Panissod, A.B. Pakhomov, H. Liu, X.X. Zhang, *Phys. Rev. B* **65**, 064422 (2002).

# CONDENSED MATTER PHYSICS

The journal **Condensed Matter Physics** is founded in 1993 and published by Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine.

**AIMS AND SCOPE:** The journal **Condensed Matter Physics** contains research and review articles in the field of statistical mechanics and condensed matter theory. The main attention is paid to physics of solid, liquid and amorphous systems, phase equilibria and phase transitions, thermal, structural, electric, magnetic and optical properties of condensed matter. Condensed Matter Physics is published quarterly.

---

**ABSTRACTED/INDEXED IN:**

- Chemical Abstract Service, Current Contents/Physical, Chemical&Earth Sciences
- ISI Science Citation Index-Expanded, ISI Alerting Services
- INSPEC
- Elsevier Bibliographic Databases (EMBASE, EMNursing, Compendex, GEOBASE, Scopus)
- “Referativnyi Zhurnal”
- “Dzherelo”

---

**EDITOR IN CHIEF:** Ihor Yukhnovskii

**EDITORIAL BOARD:** T. Arimitsu, *Tsukuba*; J.-P. Badiali, *Paris*; B. Berche, *Nancy*; J.-M. Caillol, *Orsay*; C. von Ferber, *Freiburg*; R. Folk, *Linz*; D. Henderson, *Provo*; Yu. Holovatch, *Lviv*; M. Holovko, *Lviv*; O. Ivankiv, *Lviv*; M. Korynevskii, *Lviv*; Yu. Kozitsky, *Lublin*; M. Kozlovskii, *Lviv*; H. Krienke, *Regensburg*; R. Levitskii, *Lviv*; V. Morozov, *Moscow*; I. Mryglod, *Lviv*; O. Patsahan (Assistant Editor), *Lviv*; N. Plakida, *Dubna*; G. Röpke, *Rostock*; Yu. Rudavskii, *Lviv*; I. Stasyuk (Associate Editor), *Lviv*; M. Tokarchuk, *Lviv*; I. Vakarchuk, *Lviv*; M. Vavrukh, *Lviv*; A. Zagorodny, *Kyiv*.

**CONTACT INFORMATION:**

Institute for Condensed Matter Physics  
of the National Academy of Sciences of Ukraine  
1 Svientsitskii Str., 79011 Lviv, Ukraine  
Tel: +380(322)760908; Fax: +380(322)761158  
E-mail: cmp@icmp.lviv.ua    <http://www.icmp.lviv.ua>