

Моделирование гистерезисных свойств наноструктурированных образцов $(\text{LaSr})\text{MnO}_3$

В.Н. Криворучко, М.А. Марченко

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: krivoruc@krivoruc.fti.ac.donetsk.ua

Статья поступила в редакцию 14 апреля 2008 г., после переработки 13 мая 2008 г.

Проведено моделирование гистерезисных свойств ансамбля взаимодействующих магнитных наночастиц $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (LSMO). Экспериментальные данные обработаны в рамках модифицированной модели Прейзаха. В этом подходе системе сопоставляется ансамбль двухуровневых элементов (гистеронов), характеризуемых магнитным моментом и эффективными полями h_{sw} и h_{int} , задающими «энергетический профиль» гистерона в конфигурационном пространстве. Каждый конкретный магнитный образец отличается уникальным распределением гистеронов, описываемым функцией Прейзаха $P(h_{sw}, h_{int})$. Особенностью теории является учет эффектов, обусловленных тепловыми флуктуациями и суперпарамагнитным поведением магнитных наночастиц при температурах больших, чем температура блокировки. Теория адекватно воспроизводит магнитостатические свойства системы наночастиц LSMO во всем исследованном интервале температур $T = 130\text{--}300$ К и магнитных полей $H = 0\text{--}10$ кЭ.

Проведено моделювання гістерезисних властивостей ансамблю взаємодіючих магнітних наночастинок $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (LSMO). Експериментальні дані оброблено в рамках модифікованої моделі Прейзаха. У цьому підході системі зіставляється ансамбль дворівневих елементів (гістеронів), які характеризуються магнітним моментом та ефективними полями h_{sw} і h_{int} , що задають «енергетичний профіль» гістерона в конфігураційному просторі. Кожний конкретний магнітний зразок відрізняється унікальним розподілом гістеронів, які описуються функцією Прейзаха $P(h_{sw}, h_{int})$. Особливістю теорії є урахування ефектів, що обумовлені тепловими флуктуаціями та суперпарамагнітним поведінням магнітних наночастинок при температурах більш, ніж температура блокування. Теорія адекватно відтворює магнітостатичні властивості системи наночастинок LSMO у всьому дослідженому інтервалі температур 130–300 К і магнітних полів $H = 0\text{--}10$ кЕ.

PACS: 75.50.Tt Системы из малых частиц, нанокристаллические материалы;
75.75.+a Магнитные свойства наноструктур.

Ключевые слова: магнитные наночастицы, модифицированная модель Прейзаха, суперпарамагнетик, гистерезис.

1. Введение

Магнитостатические свойства ансамбля взаимодействующих магнитных наночастиц являются в настоящее время предметом интенсивных экспериментальных и теоретических исследований. Интерес к объектам такого типа обусловлен как потенциальными возможностями их применения в микроэлектронике, в частности, в устройствах сверхплотной записи информации и новых принципах организации оперативной памяти, так и их необычными физическими

свойствами, описание которых требует введения и развития новых физических понятий.

В соответствии с существующими положениями (см., например, [1,2]) элементарные процессы намагничивания макроскопических образцов состоят из смещения доменных границ и вращения вектора намагниченности. В принципе оба типа процессов могут быть как обратимыми, так и необратимыми. Механизмы, которые приводят к необратимости намагничивания макроскопических образцов, хорошо установлены [1,2]. Вследствие необратимости про-

цессов, которые имеют место при изменении внешнего магнитного поля, кривая намагничивания становится неоднозначной функцией поля и зависит от «термодинамической истории» образца, что и приводит к гистерезису. В сравнении с макроскопическими материалами в наноструктурированных образцах элементарные процессы намагничивания иные. Для одномоночных частиц отсутствует механизм «смещения доменных стенок», сохраняются процессы «вращения вектора намагниченности» и добавляются новые механизмы, обусловленные, например, суперпарамагнитным поведением отдельных частиц. В суперпарамагнитном состоянии намагниченность ансамбля взаимодействующих частиц меняется, в основном, под действием тепловых флуктуаций. Только ниже определенной для каждого ансамбля магнитных наночастиц температуры — температуры блокировки — взаимодействие между частицами «удерживает» систему от размагничивания.

С фундаментальной точки зрения гистерезисное поведение является характерным признаком систем, не достигших термодинамического равновесия. Моделирование свойств магнитных материалов, не находящихся в термодинамически равновесном состоянии, естественно, требует адекватного математического аппарата. Вместе с тем до сих пор не существует строгой физической модели, описывающей статические и динамические свойства систем с гистерезисом вообще и ансамбля взаимодействующих магнитных наночастиц в частности.

Моделью, широко используемой для описания магнитных систем с гистерезисом, является модель Прейзаха (Preisach) [3,2]. Фундаментальным постулатом в подходе Прейзаха является предположение о существовании распределения $P(\delta Q, \delta F)$, которое можно сопоставить (приписать) системе заранее и которое определяет, какая доля совершаемой над системой внешними источниками работы будет выделена в виде тепла δQ , а какая δF будет обратимо запасена в системе. Существуют математически строгие требования (необходимые и достаточные условия), выполнение которых гарантирует, что распределение Прейзаха $P(\delta Q, \delta F)$ существует [4,5]. Такими условиями являются: свойство «стирания» (wiping-out property) и свойство конгруэнтности (congruency property). Гистерезисные характеристики реальных магнитных систем хорошо удовлетворяют условию «стирания» и приближенно — свойству конгруэнтности [2]. Основным креативным моментом модели является предположение, что, зная функцию $P(\delta Q, \delta F)$, можно предсказать поведение системы при любых внешних воздействиях. Поэтому восстановление распределения Прейзаха $P(\delta Q, \delta F)$ является важным этапом в исследовании свойств систем с гистерезисом.

В настоящее время предложены обобщения модели Прейзаха, учитывающие конечную температуру магнитного упорядочения, возможное суперпарамагнитное состояние системы, конечное время наблюдения и т.д. [5–10]. В частности, как продемонстрировано в работе [9] на примере моделирования гистерезисных свойств тонких гранулированных пленок Fe–SiO₂, в рамках модифицированной модели Прейзаха [7,8] удается учесть эффекты не только тепловых флуктуаций, но и суперпарамагнетизм системы при температурах $T > T_B$ — температуры блокировки. В настоящей работе, используя подход [7,8], выполнено описание гистерезисных свойств ансамбля взаимодействующих магнитных наночастиц. Теоретические результаты сравнивали с экспериментальными данными [11], полученными на наноструктурированных образцах La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃ (LSMO) с размером частиц 50 и 100–200 нм в интервале температур 130–300 К в магнитных полях до 10 кЭ. Показано, что теория адекватно воспроизводит магнитостатические свойства системы наночастиц LSMO во всем исследованном интервале температур и магнитных полей.

2. Образцы и экспериментальные результаты

Порошки наночастиц La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃ были получены методом совместного осаждения по технологии, разработанной в ДонФТИ НАН Украины [12]. Рентгеноструктурный анализ показал однофазность состава и перовскитовую структуру частиц LSMO.

Выполненные ранее методом ядерного магнитного резонанса [11,13–15] исследования магнитной структуры отдельной частицы показали, что в манганитах из-за специфики двойного обмена поверхностный слой не является ферромагнитным, а испытывает большое спиновое разупорядочение. С уменьшением размера частицы влияние поверхностных слоев усиливается. Вместе с тем результаты [14,15] показывают, что частицы La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃ размером ~ 10 нм и выше сохраняют свои уникальные физические свойства: высокую температуру Кюри (температура перехода парамагнетик–ферромагнетик нанопорошков LSMO практически совпадала с T_C поликристалла этого же состава) и свойства половинного металла. Результаты исследований резонансных свойств ансамбля наночастиц LSMO в интервале температур 5–300 К приведены в [11,14,16]. В частности, установлено, что резонансные характеристики ансамбля наночастиц LSMO соответствуют таковым для суперпарамагнитных систем.

Для исследования магнитостатических свойств использовали порошки LSMO с размером отдельных частиц 50 нм и 100–200 нм. Образцы в виде тонких дисков толщиной около 0,3 мм и диаметром 5,0 мм изготавливали путем механического прессования с ми-

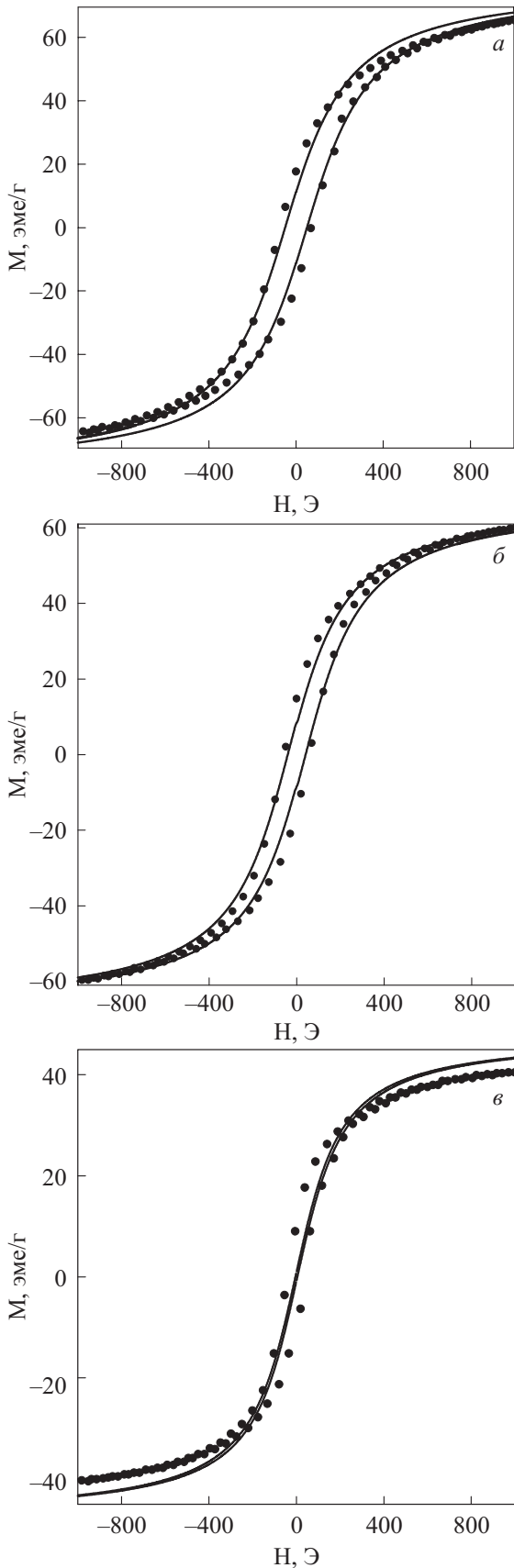


Рис. 1. Петли гистерезиса намагниченности наноструктурированных образцов $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ при T , К: 136 (а); 199 (б) и 291 (в); точки — эксперимент [11]; сплошные линии — результаты моделирования.

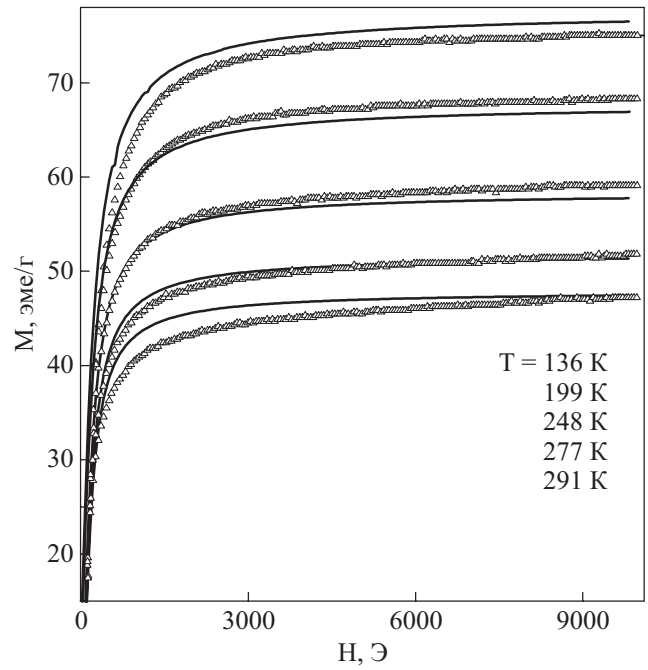


Рис. 2. Изоثرмы намагниченности наноструктурированных образцов $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$; точки — эксперимент [11]; сплошные линии — результаты моделирования.

нимальным усилием. При этом частицы не разрушались и не проникали одна в другую, но сохраняли форму таблетки. Наночастицы не могли совершать механических поворотов друг относительно друга под действием магнитного поля. Средняя плотность образцов была приблизительно $4,25 \text{ г/см}^3$; относительная «плотность упаковки» наночастиц в таблетке составляла около 60%. Методика магнитостатических измерений и результаты экспериментальных исследований изложены в работе [11]. В настоящей работе для моделирования использовали результаты [11], полученные на образцах массой 28,9 мг, временем измерения отдельной точки $\tau = 0,1 \text{ с}$ и длительностью цикла измерений петли гистерезиса $t = 15 \text{ мин}$.

Экспериментальные магнитостатические характеристики наноструктурированных образцов LSMO в интервале температур 130–300 К и магнитных полей до 10 кЭ приведены на рис. 1,2 (точки). На рис. 1, а–в изображены (частные) петли гистерезиса. Кривые намагниченности при различных температурах показаны на рис. 2. Все результаты получены в геометрии, когда «магнитное поле ориентировано в плоскости диска».

3. Теоретический формализм

Кратко опишем используемый нами теоретический формализм, основанный на модели Прейзаха (детали см., в работах [2,7,8]). В модели Прейзаха магнитная система представляется ансамблем двухуровневых

элементов (гистеронов), каждый из которых характеризуется магнитным моментом μ и эффективными полями h_{sw} и h_{int} , задающими «энергетический профиль» гистерона в конфигурационном пространстве. Гистерон может находиться в двух состояниях, $\varphi = \pm\mu$, с энергией $W_- = -\mu(h_{sw} - h_{int})$ и $W_+ = -\mu(h_{sw} + h_{int})$ соответственно. Магнитный момент гистерона μ естественно ассоциировать с изменением намагниченности системы при элементарном скачке Баркгаузена. Поле h_{sw} можно трактовать как внутренне поле переключения (коэрцитивности), которое стабилизирует ориентацию магнитного момента гистерона и является мерой энергии, диссипируемой в виде тепла при элементарном скачке Баркгаузена ($\delta Q = \mu h_{sw}$). Физический смысл имеют только бистабильные единицы с $h_{sw} \geq 0$. Если $h_{sw} = 0$, состояния бистабильных единиц определяются только внешним магнитным полем в данный момент времени и не зависят от предыстории системы. Такие единицы дают обратимый вклад в намагниченность. Поле h_{int} выполняет роль локального поля, действующего на магнитный момент гистерона со стороны окружающих его соседей. Это поле снимает вырождение состояний W_{\pm} и определяет энергию ($\delta F = \mu h_{int}$), запасенную системой при переходе гистерона между состояниями $\varphi = \pm\mu$. Каждая конкретная магнитная система (образец) характеризуется уникальным распределением полей h_{sw} и h_{int} , описываемых функцией Прейзаха $P(h_{sw}, h_{int})$. Функция Прейзаха обладает свойствами симметрии $P(h_{sw}, h_{int}) = P(h_{sw}, -h_{int})$

$$\text{и нормировки } \int_0^{\infty} dh_{sw} \int_{-\infty}^{\infty} P(h_{sw}, h_{int}) dh_{int} = 1.$$

Во внешнем магнитном поле h_a уровни энергии гистерона равны: $W_+ = -\mu(h_{sw} + h_{int} - h_a)$ и $W_- = -\mu(h_{sw} - h_{int} + h_a)$. Удобно ввести «критические» значения внешнего поля $\alpha = -(h_{sw} - h_{int})$ и $\beta = h_{sw} + h_{int}$, при которых энергетические барьеры $W_- = \mu(\alpha - h_a)$ и $W_+ = \mu(h_a - \beta)$ обращаются в нуль. Все гистероны с ($h_a < \alpha < \infty$, $-\infty < \beta < h_a$) находятся в бистабильном состоянии, т.е. все энергетические барьеры W_- и W_+ положительны и, в зависимости от «термодинамической истории системы», гистерон может находиться либо в состоянии $\varphi = +\mu$, либо $\varphi = -\mu$. В противном случае состояние гистерона однозначно и отвечает состоянию с наименьшей энергией.

Переходы между состояниями осуществляются под действием внешнего магнитного поля h_a и тепловых флуктуаций; последние понижают эффективное значение энергетических барьеров на величину $W_{Tfl} = \mu h_T$. Здесь мы используем понятия, введенные Неелем, позволяющие учесть эффекты тепловых флуктуаций в концепции эффективного магнитного поля. А именно: $h_T = h_f \ln(t/\tau_0)$ — поле тепловой вязкости

[17], а $h_f = k_B T / \mu$ — поле тепловых флуктуаций [18]; t — характерное время измерения (наблюдения), а типичные значения τ_0 лежат в интервале $10^{-12} - 10^{-9}$ с; T — температура и k_B — постоянная Больцмана. Во внешнем магнитном поле при $T = 0$ наибольший и наименьший барьеры, разделяющие состояния, равны $W_{max} = \mu(h_{sw} + |h_{int} + h_a|)$ и $W_{min} = \mu(h_{sw} - |h_{int} + h_a|)$. При конечной температуре удобно ввести характерные поля температурных флуктуаций: $h_{Tmax} = h_{sw} + |h_{int} + h_a|$ и $h_{Tmin} = h_{sw} - |h_{int} + h_a|$, которые отвечают условиям $W_{Tfl} = W_{max}$ и $W_{Tfl} = W_{min}$ соответственно. Это позволяет определить «температуру блокировки» верхних уровней, $T_{Bmax} = W_{max} / (k_B \ln(t/\tau_0)) = \mu(h_{sw} + |h_{int} + h_a|) / [k_B \ln(t/\tau_0)]$, и нижних уровней, $T_{Bmin} = W_{min} / [k_B \ln(t/\tau_0)] = \mu(h_{sw} - |h_{int} + h_a|) / (k_B \ln(t/\tau_0))$, гистерона. С понижением температуры в интервале $T_{Bmin} < T < T_{Bmax}$ поведение системы гистеронов меняется от суперпарамагнитного к ферромагнитному.

При заданных значениях внешнего поля и температуры состояние гистерона $\varphi(h_{sw}, h_{int}, h_a, T)$ можно восстановить графически, пользуясь понятием плоскости Прейзаха — ортогональной системы координат с осями h_{sw} и h_{int} [7,8]. На рис. 3 представлена плоскость Прейзаха при положительном значении внешнего поля $h_a > 0$ и конечной температуре. Квадрант с границами $\alpha = h_a$ и $\beta = h_a$ содержит бистабильные гистероны, которые могут быть в любом из состояний $\varphi = \pm\mu$. При данной температуре T существуют две границы h_{Tmax}

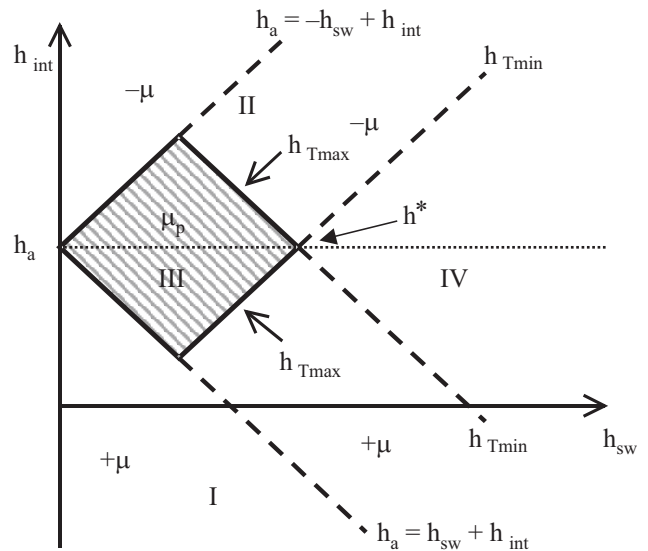


Рис. 3. Плоскость Прейзаха при положительном значении внешнего магнитного поля h_a . Гистероны, расположенные в прямоугольнике со сторонами $h_{int} - h_{sw} = h_a$, $h_{int} + h_{sw} = h_a$ и h_{Tmax} (заштрихованная область на рисунке), находятся в суперпарамагнитном состоянии; их вклад в намагниченность описывается функцией распределения Больцмана (см. текст).

и $h_{T\min}$, на которых энергия тепловых флуктуаций достигает значения верхнего и нижнего уровней энергии W_{\max} и W_{\min} . Для гистеронов с (h_{sw}, h_{int}) , расположенных внутри прямоугольника со сторонами $\alpha = h_a$, $\beta = h_a$ и $\alpha = h_{T\max}$, $\beta = h_{T\max}$ (заштрихованная область на рис. 3), оба состояния термически активны, так как $W_{\pm} < W_{T\Delta}$. Следовательно, эти гистероны находятся в суперпарамагнитном состоянии, которое описывается функцией распределения Больцмана:

$$\varphi(h_{sw}, h_{int}, h_a, T) = \mu(T) \text{th} [\mu(T)(h_a - h_{int})/k_B T]. \quad (1)$$

Когда с понижением температуры достигается температура блокировки $T_{B\max}$, верхний энергетический уровень становится термически неактивным. Нижний же уровень энергии при этом все еще термически активен, и тепловые флуктуации переведут гистерон в состояние с наименьшей энергией. В результате при $T_{B\min} < T < T_{B\max}$ все гистероны вне суперпарамагнитной области имеют только одно стабильное состояние с $\varphi = +\mu$ или $\varphi = -\mu$. В общем случае намагниченность системы при данных значениях поля и температуры определяется результирующим вкладом от всех гистеронов:

$$\begin{aligned} M(T, H) &= \\ &= M_s \int_0^{\infty} dh_{sw} \int_0^{b(h_{sw})} P(h_{sw}, h_{int}, T) \varphi(h_a, h_{sw}, h_{int}, T) dh_{int}. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь функция $b(h_{sw})$ описывает «предысторию образца», т.е. термодинамический путь на плоскости Прейзаха, который прошла система, прежде чем попасть в данное состояние. В частности, стандартные протоколы измерений — «zero field cooling» (ZFC), «field cooling» (FC) и изотермы намагничивания — задаются конкретным видом функции $b(h_{sw})$ [7,8]. Диаграмма Прейзаха на рис. 3 и соотношение (2) является базисом для моделирования магнитоэлектрических свойств системы.

Нами для моделирования гистерезисных свойств системы взаимодействующих наночастиц LSMO в качестве плотности распределения бистабильных единиц по плоскости Прейзаха был выбран двойной лоренциан:

$$\begin{aligned} P(h_{sw}, h_{int}) &= \frac{1}{\pi \sigma_{int} \sigma_{sw} \left[\frac{\pi}{2} + \arctg \left(\frac{h_{sw0}}{\sigma_{sw}} \right) \right]} \times \\ &\times \frac{1}{\left(1 + \frac{h_{int}^2}{\sigma_{int}^2} \right) \left(1 + \frac{(h_{sw} - h_{sw0})^2}{\sigma_{sw}^2} \right)}. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь параметры σ_{sw} , σ_{int} , h_{sw0} отвечают за форму петли гистерезиса. А именно: h_{sw0} — поле максимума функции распределения для поля переключения h_{sw} .

Поскольку поле h_{sw} характеризует величину энергетического барьера между состояниями гистерона, то величина μh_{sw0} отвечает наиболее вероятному значению барьера между состояниями $\varphi = +\mu$ и $\varphi = -\mu$. Параметры σ_{sw} и σ_{int} описывают масштаб дисперсии соответствующих полей. Считается [2], что распределение вида (3) наиболее адекватно описывает систему взаимодействующих магнитных наночастиц.

Как показывает анализ [7,8], изменение гистерезисных свойств системы с температурой можно получить, одновременно учитывая как влияние термических флуктуаций на систему бистабильных единиц (в частности, суперпарамагнитное состояние гистеронов на плоскости Прейзаха), так и наличие конечной температуры магнитного упорядочения T_C . Переход в ферромагнитное состояние учитывается явной зависимостью параметров σ_{sw} , σ_{int} , h_{sw0} и μ от температуры. В простейшем случае эту зависимость можно аппроксимировать степенным образом в виде

$$\begin{aligned} h_{sw0}(T) &= h_0 \left(1 - \frac{T}{T_C} \right)^{\gamma_1}, \quad \sigma_{sw}(T) = \sigma_{sw} \left(1 - \frac{T}{T_C} \right)^{\gamma_2}, \\ \sigma_{int}(T) &= \sigma_{int} \left(1 - \frac{T}{T_C} \right)^{\gamma_3}, \quad \mu(T) = \mu_0 \left(1 - \frac{T}{T_C} \right)^{\gamma_4}. \end{aligned} \quad (4)$$

Соответственно, температурная зависимость энергетических барьеров равна: $W_{\pm}(T) = -\mu(T)(h_{sw} \pm h_{int})$.

Таким образом, в модели [7,8] температурная зависимость магнитного отклика системы имеет двойное происхождение и обусловлена наличием конечной температуры спонтанного перехода T_C и тепловыми флуктуациями. В частности, благодаря тепловым флуктуациям определенная доля гистеронов находится в термодинамически равновесном состоянии, описываемом функцией распределения Больцмана (1). Поведение этой части гистеронов является суперпарамагнитным, а отклик обратимым, т.е. состояние таких бистабильных элементов не зависит от предыстории системы, а определяется только «условиями в данный момент времени». Состояние же тех гистеронов, энергетические барьеры которых не могут быть преодолены тепловыми флуктуациями, зависят от термодинамической истории системы. Преодоление энергетических барьеров под действием тепловых флуктуаций является вероятностным процессом и зависит от времени наблюдения t_{exp} . Таким образом, модель позволяет включить в рассмотрение две характерные энергии: $W_C \equiv k_B T_C \ln(t_{\text{exp}} / \tau_0)$ — энергия термических флуктуаций и $\bar{W}_a(0) \equiv \mu_0 h_{sw0}$ — средний барьер анизотропии при нуле температур [8]. Их отношение дает безразмерный параметр $\eta = \bar{W}_a(0) / W_C$. Для систем с $\eta \ll 1$ энергии тепловых флуктуаций достаточно для преодоления практически всех энерге-

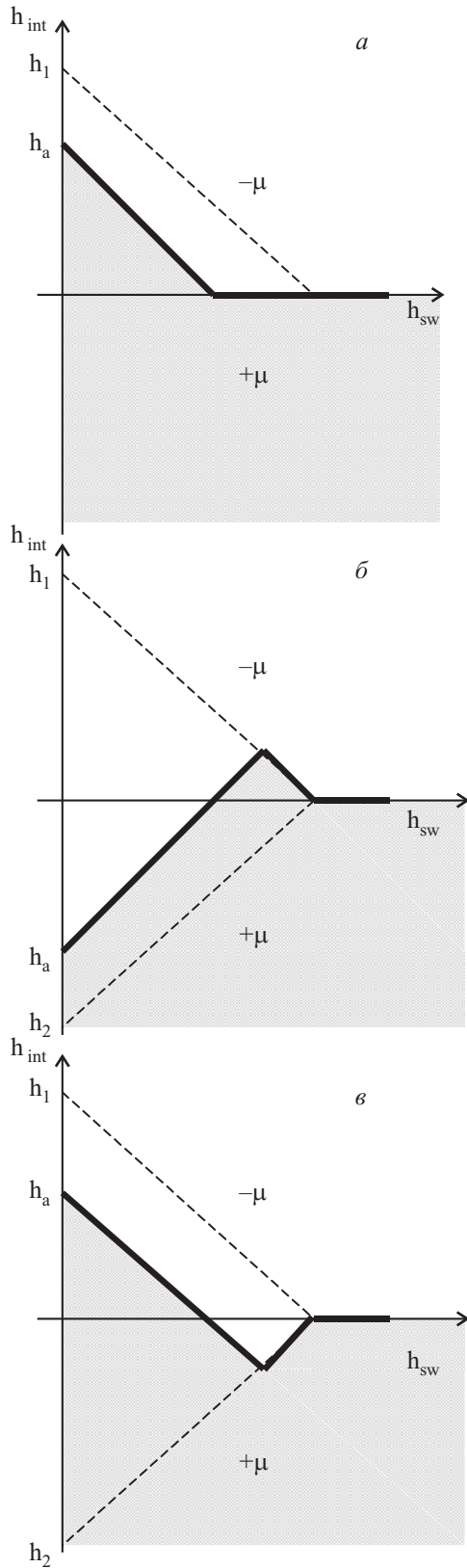


Рис. 4. Плоскость Прейзаха и эволюция функции $b(h_{sw})$ (жирная кривая) при изменении внешнего поля h_a : от 0 до h_1 (а); от h_1 до h_2 (б); от h_2 до h_1 (в). Для простоты приведен случай нулевой температуры, т.е. область суперпарамагнитного состояния гистеронов (заштрихованная область на рис. 3) отсутствует.

тических барьеров и отклик системы станет обратимым, т.е. преобладающим будет суперпарамагнитное поведение. В обратном предельном случае, системы с $\eta \gg 1$, суперпарамагнитное поведение возможно только в узкой области вблизи T_C .

Следует отметить, что в подходе [7,8] релаксационные эффекты (например, эффекты релаксации термодинамического пути $b(h_{sw})$ в выражении (2)) не учитываются. Некоторые способы учета процессов релаксации обсуждаются в работах [6,10].

Таким образом, при конечных значениях температуры и внешнего поля плоскость Прейзаха оказывается разделенной на характерные области (см. рис. 3). В областях I и II магнитный момент однозначно определен и равен $+\mu$ и $-\mu$, в области III магнитный момент определяется функцией (1) и, наконец, в области IV величина магнитного момента зависит от магнитной предыстории $b(h_{sw})$. Намагниченность системы (2) можно записать в виде аддитивных вкладов от каждой из указанных областей. На рис. 4 показаны плоскость Прейзаха и эволюция функции $b(h_{sw})$ (жирная кривая) при вычислении частной петли гистерезиса в интервале полей h_1-h_2 ($= -h_1$). Для простоты приведен случай $T = 0$, когда суперпарамагнитное состояние гистеронов отсутствует. При ненулевой температуре на плоскости Прейзаха появляется область, где состояние гистерона задается распределением Больцмана (1).

Мультипликативный вид распределения (3) позволяет выполнить одно из интегрирований в (2) аналитически. Оставшийся интеграл вычислялся численно. Интегрирование проводили методом Симпсона с погрешностью не более 0,05%. Предполагалось, что изначально образец находился в размагниченном состоянии (линия предыстории имела вид $b(h_{sw}) = 0$). Алгоритм определения параметров, наиболее удачно описывающих экспериментальные кривые намагничивания, основан на методе наименьших квадратов. В качестве минимизируемой была выбрана функция
$$\sum_i [M_u(h_a)_i - M_{u \text{ exp } i}]^2 + \sum_j [M_d(h_a)_j - M_{d \text{ exp } j}]^2.$$

Здесь суммирование по i и j понимается по всем измеренным в эксперименте значениям поля $(h_a)_i, (h_a)_j$ и намагниченности $M_{u \text{ exp } i}$ и $M_{d \text{ exp } j}$ для восходящей и нисходящей ветвей гистерезиса. Расчет параметров производили методом «спуска по координатам». Выбор интервала возможных значений параметров определялся физическими соображениями и существующими литературными данными.

4. Обсуждение результатов

На рис. 1, а-в и рис. 2 сплошными линиями представлены результаты моделирования магнитостати-

Таблица 1. Параметры теории, полученные фитированием модельных расчетов и данных магнитостатических измерений: наноструктурные образцы $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ с размером частиц 50 и 100–200 нм (результаты настоящей работы) (А); керамические образцы $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (взято из работы [24]) (В).

Образец	$h_{sw0}, \text{Э}$	$\sigma_{sw}, \text{Э}$	$\sigma_{int}, \text{Э}$	$\mu_0, \text{эме}$	$M_S, \text{эме}$	η
А	52,60	10,94	241,8	$3,2 \cdot 10^{-14}$	2,72	1,35
В	300	210	105	$5 \cdot 10^{-14}$	6,22	

ческих свойств LSMO. Наилучшее согласие с экспериментом было достигнуто при значениях параметров системы, приведенных в табл. 1 (строка А). Принималось типичное отношение для $\ln(t_{\text{exp}}/\tau_0) = 25$, температура Кюри $T_C = 360 \text{ К}$; степенные показатели в (4) равны: $\gamma_1 = 0,45, \gamma_2 = 0,52, \gamma_3 = 0,29, \gamma_4 = 0,41$. В целом, как это видно на рисунках, теория хорошо воспроизводит не только качественно, но и количественно экспериментальные зависимости. Наблюдаемые небольшие расхождения естественно могут быть объяснены сделанными приближениями. Так, при моделировании для геометрии «магнитное поле в плоскости диска» внутреннее магнитное поле $H_{\text{int}} = h_a - 4\pi NM$ принималось равным внешнему полю, т.е. считалось, что размагничивающий фактор $N = 0$. В действительности оценки показывают, что из-за конечных размеров образца в данной геометрии $N \approx 0,08$ (см., [11]). Модель является скалярной и не учитывает эффекты, обусловленные вращением вектора намагниченности. В настоящее время предложено несколько вариантов обобщения модели Прейзаха, позволяющие учесть оба эти фактора (см., например, [19–21]). Обобщенные модели имеют более сложную математическую структуру, и их применение, как правило, оправдано специфическими магнитостатическими характеристиками системы. Отметим также, что разность между экспериментальными и теоретическими кривыми намагничивания (см. рис. 2) меняет знак с ростом температуры примерно в середине температурного интервала. Это обусловлено тем, что хотя степенные зависимости параметров модели вида (4) и описывают достаточно хорошо температурное поведение системы, они, естественно, не совсем точны для всего интервала магнитоупорядоченного состояния. Для объемных ферромагнитных материалов параметры γ в (4) близки к 1/3 [7,8]. В нашем случае можно указать несколько причин отклонения параметров γ от этого значения. Так, известно, что температурная зависимость намагниченности образцов малых размеров не следует закону Блоха $T^{3/2}$, а является более сильной [22,23]. В случае манганитов дополнительным фактором становится поверхность: магнитное упорядочение поверхностного слоя наночастицы не является ферромагнитным [11,13,15], что может также проявляться в температурной зависимости намагниченнос-

ти. Определенное значение параметров γ позволило бы сократить число подгоночных параметров, что сделало бы процедуру фитирования более однозначной, однако исследование этого вопроса выходит за рамки данного сообщения.

В табл. 1 для сравнения приведены также параметры теории, полученные в работе [24] при обработке в модели Прейзаха магнитостатических измерений на керамических образцах того же состава с температурой Кюри $T_C = 325 \text{ К}$ (строка В). Сравнение данных показывает, что наиболее вероятное значение барьера между состояниями $\pm \mu$ — энергия переключения $\mu_0 h_{sw0}$ для наночастиц существенно меньше, чем для керамики. Различаются и относительные величины дисперсии полей h_{sw} и h_{int} . Для керамики: $\sigma_{sw}/h_{sw0} = 2/3, \sigma_{int}/h_{sw0} = 1/3$; для наночастиц: $\sigma_{sw}/h_{sw0} = 1/5, \sigma_{int}/h_{sw0} = 5$. Таким образом, для системы наночастиц характерным является большая дисперсия поля взаимодействия h_{int} и более определенное значение поля переключения гистерона h_{sw} . Возвращаясь к физическому смыслу полей $\delta Q = \mu h_{sw}$ и $\delta F = \mu h_{int}$, можно утверждать, что работа внешнего источника над ансамблем наночастиц в большей мере будет обратимо запасена в системе и в меньшей мере необратимо диссипирована в виде тепла, чем в случае керамического образца того же материала.

Восстановленная нами величина $h_{sw0} = 52,6 \text{ Э}$ оказалась меньшей, чем поле коэрцитивности (100 Э), найденное в исследуемых образцах при $T \rightarrow 0$ (см. рис. 4 работы [11]). Эта величина также заметно меньше, чем поле кубической анизотропии в порошкообразных частицах манганита этого же состава ($h_{\text{anis}} \approx 425 \text{ Э}$), найденного в работе [16] из использованного там описания электронного спинового резонанса ансамбля наночастиц. Во избежание недоразумений здесь следует еще раз напомнить, что по своему физическому смыслу поле h_{sw0} является мерой энергии диссипируемой в виде тепла при элементарном скачке Баркгаузена ($\delta Q = \mu h_{sw0}$) и, естественно, не совпадает с полем анизотропии. Отметим также, что следует с особой осторожностью приписывать значения параметров теории, например h_{sw} и h_{int} , какой-то конкретной частице ансамбля. Причина лежит в физике явления. А именно: размагниченное состояние ансамбля

$$\text{наночастиц } M(T, h_a) = \sum_{i=1}^N m_i \rightarrow 0 \text{ может быть реализо-}$$

вано огромным числом разных комбинаций (ориентаций) магнитных моментов отдельных наночастиц m_i . Фактически за любое реальное время эксперимента при перемагничивании система на уровне отдельных наночастиц никогда не возвращается в исходное состояние. На магнитный момент выделенной наночастицы каждый раз действует другое поле h_{int} , а значит,

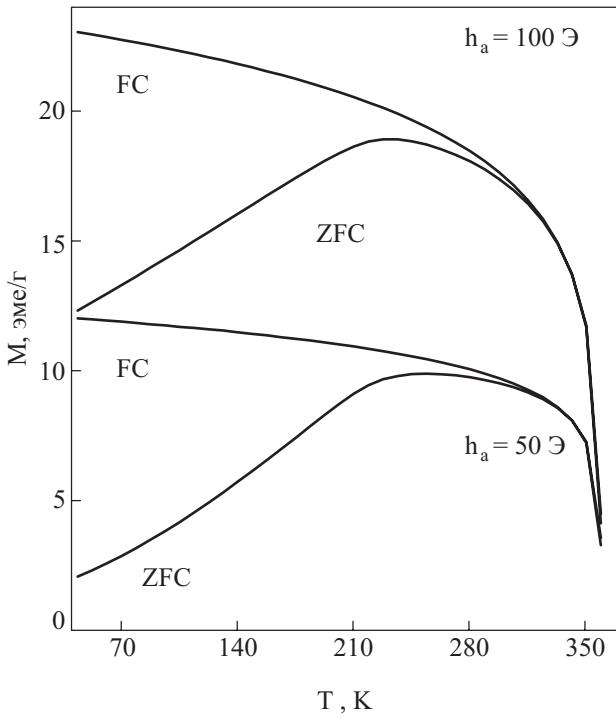


Рис. 5. Температурные кривые намагниченности (теория) системы взаимодействующих наночастиц в режиме ZFC и FC ($h_a = 50$ и 100 Э). Параметры теории взяты из табл. 1.

и другое поле переключения h_{sw} . Гипотеза состоит в том, что хотя для выделенной частицы поля h_{sw} и h_{int} не фиксированы, для данного макроскопического образца в целом количество гистеронов, характеризующих конкретными полями h_{sw} и h_{int} , не меняется.

Вычисляя по данным табл. 1 энергию термических флуктуаций, W_C и средний барьер анизотропии при $T = 0$ $\bar{W}_a(0)$, находим безразмерный параметр $\eta = \bar{W}_a(0)/W_C$. В нашем случае он оказался равным $\eta \approx 1,35$, т.е. для рассматриваемой системы энергия тепловых флуктуаций превышает характерную энергию барьера $\bar{W}_a(0) = \mu_0 h_{sw0}$ только при температурах, достаточно близких к T_C . Соответственно, область суперпарамагнитного поведения является узкой. Это хорошо согласуется с тем обстоятельством, что при исследовании магнитоэлектрических свойств обсуждаемых образцов [11] не наблюдалось температурного участка ниже T_C , где отсутствовала бы коэрцитивность намагничивания.

Режим ZFC моделируется расширением суперпарамагнитного квадрата на плоскости Прейзаха от своего нулевого значения при $T = 0$ до значения $T = T_C$. (На рис. 3 это соответствует движению вершины h^* вдоль штриховой линии, начиная с точки $h_{int} = h_a$.) Режим FC моделируется уменьшением суперпарамагнитного квадрата на плоскости Прейзаха от своего значения $h^* = h_{sw} = \infty$ при $T > T_C$ до нулевого значения при $T = 0$

(точка $h_{int} = h_a$ на рис. 3). Исходное выражение для намагниченности теперь имеет вид

$$M(T, H) = M_s \int_0^\infty dh_{sw} \int_{-\infty}^{+\infty} P(h_{sw}, h_{int}, T) \varphi(h_a, h_{sw}, h_{int}, T) dh_{int} \quad (5)$$

Температурное поведение $M^{ZFC}(T)$ и $M^{FC}(T)$, восстановленное в рамках рассматриваемой модели, проиллюстрировано на рис. 5. Температуру, при которой намагниченность в режиме ZFC достигает максимума, обычно отождествляют с температурой блокировки T_B . Как видно на рис. 5, с ростом магнитного поля положение пика в зависимости $M^{ZFC}(T)$ (температура блокировки) смещается в область низких температур, что характерно для систем с $\eta > 1$ [8].

5. Заключение

Как уже отмечалось во Введении, гистерезисное поведение является характерным признаком систем, не достигших термодинамического равновесия. В общем случае существует два метода описания таких систем: статистический и термодинамический [25]. Оба метода имеют свои достоинства и недостатки. Статистическое описание базируется на конкретных моделях рассматриваемых систем, которые позволяют значительно продвинуться в деталях, но никогда не являются исчерпывающими. Моделирование гистерезисных свойств ансамбля магнитных наночастиц $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ в рамках статистического подхода было недавно выполнено в работах С.М. Рябенко с соавторами [26,27]. Термодинамическое описание является универсальным, но в силу этой универсальности — недостаточно конкретизировано. Как уже отмечалось, можно сформулировать математически строгие условия, выполнение которых гарантирует существование распределения $P(\delta Q, \delta F)$. В работе [28] показано, что для половинных металлов (half-metals) распределение $P(\delta Q, \delta F)$ определяет не только гистерезисный отклик намагниченности системы, но и ее магниторезистивные свойства (гистерезис проводимости или магниторезистивный эффект). Тем самым, показана справедливость фундаментального постулата о том, что функция $P(\delta Q, \delta F)$ описывает гистерезисное поведение системы при любых внешних воздействиях [2]. Однако восстановление аналитического вида функции Прейзаха для конкретных систем является непростой задачей. Термодинамическая модель гистерезиса намагниченности ансамбля наночастиц обсуждается в данном сообщении.

В работе выполнено моделирование гистерезисных свойств ансамбля взаимодействующих магнитных наночастиц $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$. Экспериментальные данные [11] обрабатывали в рамках модифицирован-

ной модели Прейзаха. В этом подходе магнитной системе сопоставляется ансамбль двухуровневых элементов (гистеронов), характеризующихся магнитным моментом и эффективными полями, задающими условия перехода гистерона из одного состояния в другое. Каждая конкретная магнитная система (образец) отличается уникальным распределением гистеронов. Намагниченность системы зависит от термодинамического пути в конфигурационном пространстве, который система прошла, прежде чем попасть в данное состояние. Особенностью модели является учет эффектов, обусловленных тепловыми флуктуациями и суперпарамагнитным поведением отдельных наночастиц при температурах выше температуры блокировки. Теория хорошо воспроизводит не только качественно, но и количественно экспериментальные зависимости во всем исследованном интервале температур $T = 130\text{--}300$ К и магнитных полей $H = 0\text{--}10$ кЭ. Наблюдаемые небольшие расхождения естественно могут быть объяснены сделанными модельными приближениями.

Авторы благодарят авторов работы [11] за предоставление экспериментальных данных в расширенном и более пригодном для сравнения с численными расчетами виде. Мы искренне признательны С.М. Рябченко за чтение рукописи и ценные критические замечания. Исследования частично поддержаны НАН Украины в рамках программы «Наноструктурные системы, наноматериалы, нанотехнологии», проект №104/07-Н.

1. С. Крупинка, *Физика ферритов и родственных им магнитных окислов*, Мир, Москва (1976), т. 2.
2. G. Bertotti, *Hysteresis in Magnetism*, Academic Press, N.Y. (1998).
3. F. Preisach, *Z. Phys.* **94**, 277 (1935).
4. I.D. Mayergoyz, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1518 (1986).
5. М.А. Красносельский, А.В. Покровский, *Системы с гистерезисом*, Наука, Москва (1983).
6. V. Basso, C. Beatrice, M. LoBue, P. Tiberto, and G. Bertotti, *Phys. Rev.* **B61**, 1278 (2000).
7. T. Song and R.M. Roshko, *Physica* **B275**, 24 (2000).
8. T. Song, R.M. Roshko, and E. Dan Dahlberg. *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 3443 (2001).
9. T. Song and R.M. Roshko. *J. Magn. Magn. Mater.* **226**, 1220 (2001).
10. R. Roshko and C.A. Viddal, *Phys. Rev.* **B72**, 184422 (2005).
11. O.V. Bondar, V.M. Kalita, A.F. Lozenko, D.L. Lyfar, S.M. Ryabchenko, P.O. Trotsenko, and I.A. Danilenko, *Ukr. J. Phys.* **50**, 823 (2005).
12. Т.Е. Константинова, I.A. Danilenko, N.P. Pilipenko, and G.V. Volkova, in: *Proceedings of the International Symposium Solid Oxide Fuel Cells VIII, 2003–07* (2003), p. 153.
13. М.М. Savosta, V.N. Krivoruchko, I.A. Danilenko, V.Yu. Tarenkov, T.E. Konstantinova, V.A. Borodin, and V.N. Varyukhin. *Phys. Rev.* **B69**, 024413 (2004).
14. V. Krivoruchko, T. Konstantinova, A. Mazur, A. Prokhorov, and V. Varyukhin, *J. Magn. Magn. Mater.* **300**, e122 (2006).

15. А.С. Мазур, В.Н. Криворучко, И.А. Даниленко, *ФНТ* **33**, 1227 (2007).
16. В.Н. Криворучко, А.И. Марченко, А.А. Прохоров, *ФНТ* **33**, 578 (2007).
17. L. Neel, *J. Phys. Radium.* **11**, 49 (1950).
18. L. Neel, *Ann. Geophys. (C.N.R.S.)* **5**, 99 (1949).
19. I.D. Mayergoyz, *J. Appl. Phys.* **63**, 2995 (1988).
20. V. Basso, M. Lo Bue, and G. Bertotti, *J. Appl. Phys.* **75**, 5677 (1994).
21. P.D. Mitchler, E. Dan Dahlberg, E.E. Wesseling, and R.M. Roshko, *IEEE Trans. Magn.* **32**, 3185 (1996).
22. P.V. Hendriksen, S. Linderoth, and P.-A. Lindgård, *Phys. Rev.* **B48**, 7259 (1993).
23. S. Roy, I. Dubenko, D.D. Edoth, and N. Ali, *J. Appl. Phys.* **96**, 1202 (2004).
24. R.M. Roshko and L. Xi. *J. Appl. Phys.* **93**, 6653 (2003).
25. Ю.Л. Климонтович, *Статистическая физика*, Наука Москва (1982).
26. А.А. Тимофеев, В.М. Калита, С.М. Рябченко, *ФНТ* **34**, 560 (2008).
27. В.М. Калита, А.Ф. Лозенко, С.М. Рябченко, А.А. Тимофеев, П.А. Троценко. *ФНТ* **34**, 548 (2008).
28. V.N. Krivoruchko, Y. Melikhov, and D.C. Jiles, *Phys. Rev.* **B77**, 180406(R) (2008).

Modeling of hysteretic properties of (LaSr)MnO₃ nanostructure samples

V.N. Krivoruchko and M.A. Marchenko

Modeling of hysteretic properties for an ensemble of interacting magnetic nanoparticles of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ (LSMO) is considered. The experimental data are processed within the framework of the modified Preisach model. In this approach the system is considered as an ensemble of two-level elements (hystérons) which are characterized by magnetic moment and effective fields h_{sw} and h_{int} . These fields determine the «energy profile» of a hysteron in the configuration space. Each of the magnetic samples differs in unique distribution of hystérons described by the Preisach function $P(h_{sw}, h_{int})$. The model is able to replicate the effects due to both the thermal fluctuations and the superparamagnetic behavior of magnetic nanoparticles at temperatures $T > T_B$, where T_B stands for the blocking temperature. The theory can reasonably reproduce the magnetostatic properties of the LSMO nanoparticles system within the experimental ranges of temperatures $T = 130\text{--}300$ K and magnetic fields $H = 0\text{--}10$ kOe.

PACS: 75.50.Tt Fine-particle systems; nanocrystalline materials;
75.75.+a Magnetic properties of nanostructures.

Keywords: magnetic nanoparticles, modified Preisach model, superparamagnetic, hysteresis.