

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

Уральское отделение

Институт механики сплошных сред

На правах рукописи

Шилов Виктор Павлович

**Влияние поверхностной анизотропии на ферромагнитный
резонанс в наночастицах феррита**

Специальность — 01.04.07

Физика твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата физико–математических наук

Научный руководитель —

доктор физико–математических наук,

профессор Ю.Л. Райхер

ПЕРМЬ

2000

Оглавление

Введение	4
Глава 1	
<u>Обзор:ФМР в малых частицах феррита</u>	14
1.1 Ферромагнитный резонанс в ферритах	14
1.2 Понятие однодоменности	21
1.3 Релаксация магнитного момента наночастиц.....	24
1.4 Ферромагнитный резонанс в наночастицах.....	28
1.5 Виды поверхностной анизотропии	31
1.5.1 Одноосная поверхностная анизотропия.....	32
1.5.2 Односторонняя поверхностная анизотропия.....	34
1.6 Выводы	36
Глава 2	
<u>Основное состояние намагниченности в частицах с поверхностной анизотропией</u>	38
2.1 Уравнения микромагнетизма для сферической частицы	38
2.2 Малые частицы	43
2.2.1 Анизотропия Нееля-Брауна.....	44
2.2.2 Анизотропия Аарони.....	47
2.3 Выводы	49
Глава 3	
<u>ФМР в частицах с поверхностной анизотропией Аарони</u>	53
3.1 Спектр собственных колебаний намагниченности частицы	53
3.1.1 Легкая ось параллельна внешнему полю	56
3.1.2 Легкая ось перпендикулярна внешнему полю	61
3.2 Тензор восприимчивости.....	64

3.3 Выводы	67
Глава 4	
<u>ФМР в частицах с обменной анизотропией</u>	72
4.1. Однонаправленная анизотропия	72
4.2 Антиферромагнитный поверхностный слой	75
4.3 Спектр собственных колебаний	77
4.4 Выводы	82
Заключение	86
Приложение 1. Векторные шаровые функции	89
Литература	91

Введение

Актуальность проблемы. В последние годы одним из бурно развивающихся направлений физики твердого тела стала физика ультрадисперсных сред. Последняя изучает материалы, основу которых составляют системы малых частиц металла, полупроводника или диэлектрика, с размерами зерен в диапазоне 1 – 10 нм. Физические свойства ультрадисперсных сред существенно отличаются от свойств того же материала в состоянии массивного кристалла и в ряде случаев являются уникальными. Это отличие было замечено уже давно и используется в самых разнообразных приложениях. Назовем лишь несколько примеров. Так, порошки малых частиц работают в качестве катализаторов несравненно лучше и эффективнее, чем массивные образцы тех же материалов. Введение магнитных наночастиц в жидкие среды придает получаемым коллоидальным суспензиям – магнитным жидкостям – необычные свойства. В указанных системах обнаружены интересные сочетания электрических, магнитных, тепловых, сверхпроводящих, механических и других свойств, не встречающиеся ни в массивных материалах, ни в сухих порошках [1, 2, 91 – 93, 109].

Разработка новых и совершенствование известных магнитных материалов, расширяя сферу применения устройств на их основе, составляет существенный фактор научно-технического прогресса. Обширный и важный класс объектов этого типа представляют материалы, в состав которых входят высокодисперсные магнитные порошки [3 – 9]. Выполненные из них элементы и схемы необходимы для миниатюризации радиоэлектронных и радиотехнических устройств, и особенно для создания устройств хранения информации (магнитные аудио/видео пленки, гибкие и жесткие диски и т.д.).

В настоящей работе изучается влияние свойств поверхности частицы дисперсного магнетика на динамику спинов в ее объеме. Этот ряд явлений обусловлен, в первую очередь, тем, что электронные спины атомов, располо-

женных на поверхности, имеют неполный набор соседей. Таким образом, поверхностные спины находятся в структуре, симметрия которой понижена по сравнению с той, что существует во внутренней области частицы. Удельное число таких спинов растет с уменьшением размера и в зернах диаметром ~ 10 нм достигает уже 30 – 40 %.

При исследовании дисперсных металлов и ферритов уже получен целый ряд фундаментальных теоретических и экспериментальных результатов, но и на сегодняшний день указанная область магнетизма содержит множество нерешенных проблем, актуальность работы над которыми не вызывает сомнений. Наличие специфических поверхностных состояний существенно сказывается, в том числе, и на высокочастотных магнитных свойствах ультрадисперсных сред. Классическая техника ферромагнитного резонанса (ФМР) позволяет уверенно выявлять эти особенности. Однако для того, чтобы действительно превратить ФМР в удобный инструмент для анализа дисперсных магнитных материалов в целом и для изучения свойств отдельных наночастиц, необходимы теоретические модели, обеспечивающие адекватную интерпретацию измерений. Именно с этой целью в настоящей диссертации изучается влияние свойств поверхности частицы дисперсного магнетика на динамику намагниченности в ее объеме.

Целями данной работы являются:

- исследование структуры основного состояния намагниченности в объеме малой частицы, обладающей поверхностной анизотропией;
- изучение ферромагнитного резонанса в малых частицах, магнитная анизотропия которых представляет собой комбинацию одноосного поверхностного (анизотропия Аарони) и одноосного объемного вкладов;
- исследование особенностей ферромагнитного резонанса в малых частицах с динамической обменной поверхностной анизотропией;

- изучение влияния поверхностной магнитной фазы на динамику объемной намагниченности, т.е. спин-волновой резонанс.

Объем и структура диссертации:

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитированной литературы и приложения.

Первая глава представляет собой обзор работ по ферромагнитному резонансу в малых частицах. Даны краткое объяснение явления ФМР и его разновидности – спин-волнового резонанса. В хронологическом порядке приведены результаты основных исследований. Подробно рассмотрены критерии однодоменности магнитных зерен и продемонстрированы успехи ФМР в исследовании магнитных свойств ультрадисперсных сред. Обсуждены известные модели, описывающие поведение поверхностных спинов в пленках и малых частицах, и изложены принципиальные результаты, касающиеся влияния поверхностной магнитной анизотропии на динамику объемных спинов, т.е. на спектры спин-волнового резонанса.

Из анализа собранного материала вытекает, что существует значительная “асимметрия” между изучением поверхностных магнитных эффектов в пленках и малых частицах. По пленкам имеется большая литература, накоплен обширный экспериментальный и теоретический материал. Для частиц и ультрадисперсных магнитных сред, несмотря на то, что в них поверхностные эффекты должны быть выражены сильнее, чем в пленках, фактически нет примеров систематического подхода. Две причины этого отставания представляются наиболее вероятными. Во-первых, малые частицы стали объектом пристального внимания сравнительно недавно – достаточно вспомнить, что сам термин “наночастица” вошел в обиход лишь в последнее десятилетие. Во-вторых, с точки зрения наномасштабов пленки являются одномерными и поэтому оказываются существенно более простыми объектами, чем частицы, размер которых измеряется лежит в нанодиапазоне по всем трем измерениям.

В то же время, близость физики пленок и физики малых частиц вполне очевидна. Поэтому быстрейший способ удовлетворения интереса к свойствам высокодисперсных магнетиков естественно искать в максимальном использовании идей, уже апробированных в физике тонких магнитных пленок. В настоящей диссертации дан пример такого принципиального подхода и доказаны его плодотворность и достоверность. Конкретно, речь идет о феноменологической теории магнитного резонанса в малых частицах для тех практически важных ситуаций, когда высокочастотный спектр формируется в результате совместного движения взаимодействующих между собой поверхностных и объемных спинов.

Поверхностная магнитная анизотропия хорошо известна как важнейший фактор, определяющий распределение намагниченности в тонких пленках. На ее существенную роль в микромагнетизме – теории малых феррочастиц – впервые указали Неель [116] и Браун [117]. Качественная сторона проблемы вполне ясна: для спинов, находящихся на и вблизи поверхности, баланс магнитодипольных и обменных сил сильно отличается от того, что существует внутри частицы.

Поскольку микроскопический подход до чрезвычайности затруднен, теория Нееля-Брауна описывает поверхностный эффект феноменологически – добавлением в свободную энергию частицы вклад в виде интеграла по ее поверхности. Тем самым, вводятся две новые величины: K_s – плотность энергии поверхностной анизотропии и $\mathbf{n}_s(\mathbf{r})$ – направление легкого намагничивания в данной точке поверхности. Очевидно, K_s что является подгоночным параметром, распределение же $\mathbf{n}_s(\mathbf{r})$ приходится выбирать из симметричных соображений. Неель [116] и Браун [117] предложили считать, что $\mathbf{n}_s(\mathbf{r}) \parallel \mathbf{N}$, где \mathbf{N} – наружная нормаль к поверхности частицы. Однако до сих пор даже для сферических частиц, где $\mathbf{n}_s(\mathbf{r}) \parallel \mathbf{r}$, найти удовлетворительное решение задачи об основном состоянии намагниченности не удалось. Заметим, что при указанном выше граничном условии теряет смысл постановка задачи об определении

размера однодоменности магнитной частицы. Действительно, однородное поле направлений в объеме ни при каких условиях не может быть гладко сшито с радиальным полем направлений на поверхности.

Аарони [119, 120] рассмотрел ситуацию, когда $n_s(\mathbf{r}) \parallel \mathbf{n}$, где \mathbf{n} – направление легкой оси в объеме частицы. При поверхностной магнитной анизотропии такого типа возможность частице быть в однодоменном состоянии сохраняется, хотя и исчерпывается всего двумя конфигурациями: $\mathbf{H} \parallel \mathbf{n}$, и $\mathbf{H} \perp \mathbf{n}$, причем последняя может быть реализована только в случае больших внешних полей. Решение задачи об основном состоянии намагниченности в частице с анизотропией Аарони при произвольных углах между внешним полем и легкой осью до сих пор не известно.

Во второй главе исследовано влияние одноосной поверхностной магнитной анизотропии на основное состояние намагниченности частицы. Минимизацией свободной энергии сферической частицы с радиальной поверхностной анизотропией [116, 117] и анизотропией Аарони [119, 120] (при произвольных углах между внешним полем и осью частицы) получена система уравнений микромагнетизма. Показано, что для рассматриваемых ситуаций состояние однородной намагниченности, т.е. строгая однодоменность не является стационарным. Вместе с тем, реализующееся стационарное состояние можно приближенно представить как суперпозицию однородного состояния и набора пространственных мод. Полученные решения позволяют уточнить расчет локальных полей, создаваемых неоднородным обменным взаимодействием внутри частицы.

В третьей главе рассмотрены высокочастотные неоднородные колебания намагниченности в сферической частице магнитодиэлектрика. Предполагается, что поверхность частицы обладает собственной магнитной анизотропией типа Аарони, а в объеме существует сонаправленная ей одноосная анизотропия.

На основе уравнения Ландау – Лифшица [20] изучен линейный отклик частицы на приложенное переменное магнитное поле. Основное внимание уделено низшей пространственной моде, которая в этой задаче является аналогом однородной прецессии. Получены зависимости частоты и времени релаксации для случаев, когда внешнее постоянное поле параллельно оси поверхностной анизотропии, либо (для сильных полей) перпендикулярно ей. Показано, что наличие поверхностной анизотропии приводит не только к амплитудной модуляции колебаний намагниченности внутри частицы, но и вызывает смещение резонансной частоты (поля). При анизотропии Аарони величина и знак смещения резонансного поля зависят от ориентации оси частицы относительно внешнего постоянного поля. В то же время, размерная зависимость поверхностного вклада (он обратно пропорционален диаметру частицы) оказывается одинаковой для всех ориентаций. Показано, что эти выводы теории качественно согласуются с результатами измерений ФМР в магнитных жидкостях, содержащих частицы гамма-оксида железа [132].

В четвертой главе рассмотрен ФМР в сферической частице магнитоэлектрика, покрытой тонким слоем антиферромагнетика. Исследовано влияние на магнитодинамику частицы механизмов взаимодействия между обменной анизотропией [136 – 138] и объемной анизотропией. Для “видимой” в эксперименте ФМР-моды рассчитаны зависимости частоты и времени релаксации при любых углах между осью анизотропии и внешним полем. Для объемной анизотропии, как обычно, величина и знак смещения резонансного поля зависят от ориентации оси частицы относительно внешнего поля, а для обменной анизотропии характерно изотропное поведение величины и знака смещения резонансного поля. Размерная зависимость поверхностного вклада та же, что и для случая анизотропии Аарони – смещение поля резонанса обратно пропорционально размеру частицы. Предложенная теория позволяют объяснить результаты измерений ФМР в магнитных жидкостях, содержащих частицы гамма-оксида железа [121].

Научная новизна результатов

В диссертационном исследовании получены следующие новые результаты:

- найдены равновесные распределения намагниченности (основное состояние) в ферромагнитных частицах с поверхностной магнитной анизотропией Нееля–Брауна и Аарони;
- построена макроскопическая модель, позволяющая учесть влияние поверхностной магнитной анизотропии на ФМР в частицах феррита;
- предложенная модель успешно использована для объяснения результатов измерений ФМР в наночастицах гамма-оксида железа, из сопоставления с экспериментом найдены значения констант поверхностной анизотропии

Научная и практическая значимость.

В последнее время все возрастающее внимание исследователей привлекает изучение магнитных свойств поверхности кристаллов. Это связано с необходимостью понимания влияния такого “дефекта” как поверхность на магнитную структуру и свойства поверхностного слоя, роли поверхности при формировании свойств вещества. Такие исследования приобретают все большее значение и с прикладной точки зрения, потому что, например, свойства наночастиц, существенным образом зависят от свойств их поверхности. Изучение магнитных свойств наноразмерных кристаллитов позволит выявить пути создания магнитных носителей информации со сверхвысокой плотностью записи. Одним из перспективных методов увеличения эффективной константы анизотропии, а, значит, уменьшения влияния теплового шума и, следовательно, уменьшение размеров носителей записи, является создание частиц с поверхностной анизотропией.

В настоящей работе исследованы различные типы поверхностной анизотропии, а именно анизотропии Нееля-Брауна, Аарони, обменная анизотропия.

Показано, что для ФМР влияние поверхности в малых частицах является доминирующим. Изучена “видимая” при измерениях в X-диапазоне прецессии мода. Сравнение теоретических выводов и результатов эксперимента позволяет говорить об их хорошем согласии.

На защиту выносятся:

- результаты расчетов основного состояния намагниченности в ферромагнитных частицах с поверхностной магнитной анизотропией Нееля–Брауна и Аарони;
- результаты исследования вклада поверхностной магнитной анизотропии Аарони в спектры ФМР наночастиц феррита;
- результаты исследования вклада обменной поверхностной магнитной анизотропии в спектры ФМР наночастиц феррита.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на:

- Всероссийской научной конференции “Физико-химические проблемы нанотехнологий”, Ставрополь, СГУ, 1997;
- 16 Международной школе-семинаре “Новые магнитные материалы для микроэлектроники”. Москва, МГУ, 1998;
- Сессии Научного совета РАН по проблеме “Магнетизм”. Москва, ИФП РАН, 1998;
- 11 и 12 Международных зимних школах по механике сплошных сред. Пермь, 1997, 1999;
- семинарах Лаборатории магнитной информатики Института физики металлов УрО РАН (Екатеринбург), Кафедры теоретической физики Пермского университета, Института механики сплошных сред УрО РАН (Пермь); Лаборатории гетерогенных и неупорядоченных сред Университета Париж 6.

Публикации

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

Шилов В.П., Райхер Ю.Л., Влияние поверхностной анизотропии на распределение намагниченности однодоменной частицы. // 11 Международная зимняя школа по механике сплошных сред. Пермь, ИМСС УрО РАН, 1997. Тезисы докладов. т. 2, С.241.

Шилов В.П., Бакри Ж.-К., Газо Ф., Пержински Р., Райхер Ю.Л., Прецессия намагниченности в наночастицах феррита с односторонней поверхностной анизотропией. // Физико-химические и прикладные проблемы магнитных жидкостей. Ставрополь, 1997. Сб. научн. трудов, Ставрополь: Изд-во СГУ, С.13–21.

Шилов В.П., Бакри Ж.-К., Газо Ф., Пержински Р., Райхер Ю.Л., Влияние одноосной поверхностной анизотропии на магнитный резонанс в наночастицах феррита. // 16 Международная школа “Новые магнитные материалы для микроэлектроники”. Москва, МГУ, 1998. Тезисы докладов, т. 1, С.280–281.

Шилов В.П., Бакри Ж.-К., Газо Ф., Пержински Р., Райхер Ю.Л., ФМР в частицах феррита с поверхностной анизотропией. // 12 Международная зимняя школа по механике сплошных сред. Пермь, ИМСС УрО РАН, 1999. Тезисы докладов, С.319.

Shilov V.P., Bacri J.-C., Gazeau F., Gendron F., Perzynski R., Raikher Yu.L., Ferromagnetic resonance in ferrite nanoparticles with uniaxial surface anisotropy. // J. Appl. Phys., 1999, Vol. 85, №9, P.6642–6647.

Gazeau F., Shilov V.P., Bacri J.-C., Dubois E., Gendron F., Perzynski R., Raikher Yu.L., Stepanov V.I., Magnetic resonance of nanoparticles in a ferrofluid: Evidence of thermofluctuational effects. // J. Magn. Magn. Mater., 1999, Vol. 202, P.535–546.

Shilov V.P., Bacri J.-C., Gazeau F., Gendron F., Perzynski R., Raikher Yu.L.,
Effect of unidirectional anisotropy on the ferromagnetic resonance in ferrite nano-
particles. // Phys. Rev. B., 1999, Vol. 60, P.11902–11905.

Shilov V.P., Raikher Yu.L, Bacri J.-C., Gazeau F., Gendron F., Perzynski R.,
FMR in nanoparticles with a surface anisotropy. // Accepted for 8th European Mag-
netic Materials and Applications Conference (EMMA' 2000), Kyiv, Ukraine, June
7–10, 2000.

Глава 1

Обзор: ФМР в малых частицах феррита

1.1 Ферромагнитный резонанс в ферритах

Ферритами в общем случае называются двойные окислы, а также более сложные оксидные соединения, содержащие окись трехвалентного железа Fe_2O_3 . Типичный феррит со структурой шпинели – это соединение состава MeFe_2O_4 , где Me – двухвалентный металл. С точки зрения магнитной структуры, подавляющее большинство таких соединений характеризуется ферромагнитной и лишь в отдельных случаях антиферромагнитной ориентацией магнитных моментов. Детальные сведения о кристаллохимии и структуре окислов можно найти в [10 – 12].

Магнитное состояние феррита принято описывать двумя векторными параметрами порядка: вектором антиферромагнетизма $\mathbf{L} = \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2$ и вектором ферромагнетизма или суммарной намагниченностью $\mathbf{M} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2$ [13 – 15]. Таким образом, предполагается, что атомные магнитные моменты можно сгруппировать в две магнитные подрешетки с намагниченностями \mathbf{M}_1 и \mathbf{M}_2 . Это предположение хорошо оправдывается для коллинеарных (или слабо неколлинеарных) атомных магнитных структур, у которых магнитные моменты в основном состоянии направлены вдоль некоторой общей прямой – оси магнитного упорядочения. При этом в кристалломагнитном отношении решетка в действительности может состоять из большего, чем два, числа подрешеток. Указанное подразделение магнитных атомов на подрешетки производится лишь по одному признаку – в какую преимущественно сторону относительно оси упорядочения направлены их магнитные моменты. Несмотря на известную грубость, такой подход достаточно успешно справляется с объяснением главных эффектов, связанных с наличием в указанных структурах набора парциальных намагниченностей.

Благодаря подрешеточной структуре в них наряду с эффектами, обусловленными присутствием намагниченности M , следует ожидать дополнительных особенностей, связанных с существованием вектора L и с совместным действием M и L . При этом вектор L становится основным параметром, когда речь идет об антиферромагнетиках ($M = 0$) и слабых ферромагнетиках ($|M| \ll |L|$).

Одной из наиболее важных областей применения ферритов является радиотехника сверхвысоких частот (СВЧ). Хорошо известно, что использование металлических ферромагнетиков при таких частотах затруднено из-за сильного поверхностного эффекта [14]. В отличие от проводников, вещества с малой электропроводностью – ферромагнитные полупроводники или диэлектрики – могут быть эффективно использованы в этом диапазоне. Как правило, термин “ферриты” относят именно к ним. Это соглашение принимаем и мы. Следует также отметить, что в дальнейшем мы не будем учитывать явно наличие магнитных подрешеток, т.е. не будем делать никакого различия между ферро- и ферримагнетиками. Это связано с тем, что изучаемый нами диапазон частот, или СВЧ диапазон лежит значительно ниже инфракрасной области спектра, где происходит “раскрытие” подрешеток [16 – 18]. Случаи, когда использование вектора антиферромагнетизма является существенным, будут оговариваться специально.

В СВЧ диапазоне ферромагнитные полупроводники / или диэлектрики используются в условиях магнитного резонанса, который возбуждается при одновременном воздействии на образец постоянного (или сравнительно медленно изменяющегося) и переменного магнитных полей. Замечательное явление ФМР было предсказано теоретически раньше [19, 20], чем открыто экспериментально [21]. Техника ФМР дала возможность исследовать процессы магнитной релаксации и изучать внутренние поля в магнитоупорядоченных веществах [22,23].

В терминах классической физики можно говорить о том что, ферромагнитный резонанс возникает, когда колебания внешнего поля попадают в такт с ларморовой прецессией намагниченности образца вокруг направления, отвечающего основному состоянию (положения равновесия). Дадим краткую характеристику явления. Рассмотрим образец ферромагнетика, намагниченного до насыщения и находящегося в равновесии. При этом вектор \mathbf{M} намагниченности направлен параллельно эффективному внутреннему магнитному полю \mathbf{H} . Если по какой-то причине поле \mathbf{H} изменит свое направление, то, тем самым, изменится и равновесное направление вектора \mathbf{M} . Однако появляющийся момент сил ($\mathbf{M} \times \mathbf{H}$), действующий на намагниченность, не сдвигает вектор \mathbf{M} непосредственно в сторону новой равновесной конфигурации, а вызывает его вращение вокруг этого направления. Появление прецессионного движения является следствием гиромagnetизма – фундаментальной связи между механическим движением и магнитным моментом, которой обладают элементарные частицы вещества [14]. Частота прецессии определяется формулой Лармора [24]:

$$\omega_L = \gamma H, \quad (1.1)$$

где $\gamma = g|e|\hbar/2mc$ – гиромagnetное отношение, т.е. коэффициент пропорциональности между механическим моментом импульса (орбитальным или спиновым) и магнитным моментом элементарной частицы. Для систем, магнетизм которых обусловлен электронными спинами, фактор g равен 2, заряд $e = -4,8 \times 10^{10}$ ед. СГС, масса $m = 9,1 \times 10^{-28}$ г, скорость света в вакууме $c = 3 \times 10^{10}$ см/сек. Используя эти значения, находим, что для электронного спина гиромagnetное отношение $\gamma = 1,8 \times 10^7$ Э⁻¹с⁻¹ [25].

Прецессия вектора намагниченности сопровождается диссипацией энергии (спин-решеточная релаксация) и затухает спустя некоторое время τ . Именно тогда в системе и восстанавливается термодинамическое равновесие. Прецессию можно, однако, сделать стационарной (незатухающей), если ском-

пенсировать потерю энергии на спин-решеточную релаксацию за счет ее подкачки извне. В качестве источника такой подкачки обычно выбирают радиочастотное поле h . При совпадении его частоты с ω_L возникает усиление колебаний намагниченности. В этом и заключается явление ферромагнитного резонанса.

Необходимым условием ФМР является, конечно, $\omega\tau \gg 1$, до того, как остановиться, вектор M должен совершить достаточно много оборотов. Поскольку времена спин-решеточной релаксации τ в ферромагнетиках достаточно малы ($10^{-9} - 10^{-10}$ с), то ФМР существует лишь при достаточно высоких частотах: в диапазоне сантиметровых или еще более коротких волн. Отсюда следует, в частности, что если магнитное поле изменяется медленно по сравнению с τ^{-1} , то прецессия не проявляется, а изменение намагниченности происходит квазистатически – вектор M следует за полем. Влияние затухания – магнитной вязкости – на процессы перемагничивания и частотные свойства ферритов изучалось в работах [26 – 29].

Классическая теория ФМР, как известно [20], хотя и очень удобна для частных рассуждений, оказывается противоречивой с фундаментальной точки зрения. Корректное описание ФМР дает только последовательное применение квантовой механики [30 – 32]. В основе квантовомеханического подхода лежит задача о поведении изолированного электрона в магнитном поле. Такой электрон имеет два дискретных значения энергии, соответствующие двум возможным ориентациям спинового момента относительно направления H . Расстояние ΔE между этими энергетическими уровнями равно работе, которую необходимо произвести для того, чтобы “перевернуть” спиновый момент из “выгодного”, т.е. параллельного полю положения, в “невыгодное”, т.е. антипараллельно полю. Простой расчет дает

$$\Delta E = e\hbar H / mc, \quad (1.2)$$

так что переход электрона из одного состояния в другое сопровождается выделением или поглощением кванта энергии с частотой

$$\omega = \Delta E / \hbar = eH / mc, \quad (1.3)$$

что как раз и определяет ларморову частоту ω_L из (1.1). Таким образом, если к системе, кроме статического поля \mathbf{H} , приложить еще и переменное поле с частотой ω_L и подходящей поляризацией, то будет происходить резонансное поглощение квантов высокочастотного поля. На квантовом языке, ω_L можно интерпретировать как частоту прецессии среднего значения вектора спина вокруг направления \mathbf{H} .

Квантовомеханический подход дает принципиальную возможность корректного рассмотрения резонансных процессов в магнитоупорядоченных твердых телах любой структуры. Однако вычислительные возможности квантовой теории многих частиц до сих пор ограничены сравнительно простыми задачами. Для решения реальных задач магнитного резонанса, когда требуется учесть одновременно много осложняющих факторов: несколько видов анизотропии, наличие в образце поверхностей, примесей и/или дефектов и т.д., гораздо более практичен феноменологический или, точнее, квазиклассический подход.

Основы квазиклассического метода были заложены Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшицем в работе [20], вышедшей в 1935 г. Указанный метод получил широкое признание [30, 33], а после того, как справедливость феноменологической теории была строго доказана [32], превратился фактически в стандартный инструмент описания и анализа резонансных явлений в магнитоупорядоченных веществах [34 – 37].

Вывод основного уравнения весьма прост. На вектор намагниченности \mathbf{M} , находящийся в магнитном поле \mathbf{H} , действует момент сил (вращающий момент) $\mathbf{M} \times \mathbf{H}$. Вектору намагниченности, как и каждому магнитному моменту, соответствует некоторый момент количества движения, в данном случае – полный внутренний механический момент единицы объема \mathbf{J} . Производная по времени от механического момента равна вращающему моменту, т.е.

$$\frac{d\mathbf{J}}{dt} = \mathbf{M} \times \mathbf{H} . \quad (1.4).$$

Поскольку между векторами \mathbf{J} и \mathbf{M} существует гиромагнитная связь, которая для спинового магнетизма имеет вид $\mathbf{M} = -\gamma\mathbf{J}$, то уравнение (1.4) замыкается и дает

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H} . \quad (1.5)$$

Прецессия (гирация) вектора \mathbf{M} , которая описывается уравнением (1.5), является незатухающей. Чтобы учесть затухание, необходимо добавить в правую часть подходящее слагаемое, выражающее феноменологически все многообразие спин-решеточных и прочих взаимодействий, приводящих к рассеянию энергии прецессионного движения. Общепринятыми являются две формы релаксационных выражений:

$$-\frac{\lambda\gamma}{M} [\mathbf{M} \times (\mathbf{M} \times \mathbf{H})], \quad (1.6a)$$

$$\frac{\lambda}{M} \mathbf{M} \times \frac{d\mathbf{M}}{dt} . \quad (1.6b)$$

Форма (1.6a) была предложена в оригинальной работе [20] (релаксационный член в форме Ландау-Лифшица), а выражение (1.6b) было введено несколько позднее Гильбертом [18]. В обеих формулах параметр λ называется постоянной затухания (диссипации), а векторная структура обоих выражений соответствует моменту сил, направленному перпендикулярно траектории движения вектора \mathbf{M} и стремящемуся вернуть этот вектор в равновесное положение. При малых параметрах диссипации выражения (1.6a) и (1.6b) эквивалентны, как показано в [38, 39].

Впоследствии квазиклассическая магнитодинамика была обобщена [40 – 42] на случай ферримагнетиков с двумя или большим числом подрешеток.

В середине 50-х годов начался интенсивный синтез ферритов и широкое применение элементов магнитоэлектроники на их основе. В этой связи теория ФМР опять оказалась в центре внимания. Главными предметами изучения стали неоднородные движения и нелинейные эффекты при динамическом намаг-

ничивании. ФМР при больших амплитудах переменного поля и задачи распространения спиновых волн исследовались как в рамках строгой квантовой теории [15, 43], так и феноменологически [25, 44, 45]. Эффекты, обусловленные неоднородными типами прецессии и аномальным поглощением при больших амплитудах радиочастотного поля, были объяснены в работах Сула [46, 47]. Применение метода термодинамики необратимых процессов в работах [48 – 50] привело к созданию феноменологической теории резонансных и релаксационных процессов в ферромагнетиках. Важный шаг в понимании поведения параметрически возбужденных спиновых волн был сделан Шлеманом [51], который указал на необходимость учета взаимодействия спиновых волн между собой.

За этими пионерскими статьями по спин-волновому резонансу последовали работы, внесшие большой вклад в развитие теории для монокристаллических магнетиков [52 – 56] и для поликристаллов [57 – 59]. Обобщением накопленных знаний о спин-волновом резонансе и построением феноменологической теории спиновых волн являются работы [60 – 62].

Успехи теории (см. например [25, 43, 45, 63]) позволили существенно продвинуться в понимании ФМР, возникающего в массивных ферритах. Одновременно, стало окончательно ясно, что магнитные резонансы в ультрадисперсных системах, отличаются целым рядом специфических свойств, и ФМР в малых частицах должен служить предметом специального рассмотрения.

Под малыми частицами [1] (наночастицами) мы будем понимать зерна магнитоупорядоченного вещества с размерами ≤ 20 нм. В отличие от кластеров, содержащих считанные десятки атомов, в наночастицах число атомов достаточно велико ($10^3 - 10^5$), и ферромагнетизм как коллективное явление в целом тот же, что и в массивных кристаллах. Однако магнитная структура таких объектов имеет новые качества. Главным из них является *однодоменность* образцов.

1.2 Понятие однодоменности

Хорошо известно [64,65], что массивный ферромагнитный кристалл в отсутствие внешнего намагничивающего поля спонтанно разбивается на домены – области, где намагниченность одинакова по величине, но по-разному направлена. Появление доменов есть прямое проявление тенденции образца к понижению магнитостатической энергии (замыкание полей рассеяния), а препятствием к неограниченному росту числа доменов является возрастание других энергетических вкладов: энергии неоднородного обмена и магнитной анизотропии. Конфигурация и размер доменов в конкретном образце определяются из условий минимума его полной свободной энергии и здесь возможно множество вариантов [15]. При изменении размеров образца перестраивается и его доменная структура, иной раз достаточно сложным образом. Примечательно, однако, что по мере уменьшения размера все ферромагнетики, независимо от частных особенностей, проявляют одну общую тенденцию. Ее поясняет следующее простое рассуждение. Для кристалла размером ℓ избыток магнитной энергии, связанный с поддержанием однородно намагниченного состояния и, тем самым, значительного поля рассеяния в окружающем пространстве, пропорционален полному магнитному моменту образца, т.е. ℓ^3 . Избыток же энергии, приносимый при образовании доменных стенок, пропорционален ℓ^2 . Таким образом, создание системы доменов повышает энергию кристалла как ℓ^2 , но одновременно, за счет того, что магнитный поток фактически весь “прячется” во внутреннюю область образца, создается выигрыш по энергии поля рассеяния $\sim \ell^3$. Следовательно, чем больше кристалл, тем выгоднее ему разбиваться на домены. При уменьшении размеров, тенденция меняется на обратную: вклад поля рассеяния, пропорциональный ℓ^3 , убывает быстрее, чем энергия образования доменных стенок ($\sim \ell^2$). Поэтому для малых частиц сохранение однородной намагниченности даже в отсутствие внешнего поля оказывается энергетически более предпочтительным, чем образование доменов.

Это означает, что для любого магнетика существует такой размер l_* , ниже которого в частице неизбежно возникает *однодоменное состояние*, т.е. образец превращается в миниатюрный постоянный магнит

Представление о том, что малые частицы ферромагнетика должны быть однодоменны, было сформулировано Френкелем и Дорфманом в работе [66]. Однако в этой работе критический размер частиц, ниже которого наступает однодоменное состояние, завышен почти на два порядка. Эта количественная неточность была указана и исправлена в работах Киттеля [67], Нееля [68], Стонера и Вольфарта [69, 70]. В указанных исследованиях сопоставлялись значения магнитной свободной энергии для двух модельных ситуаций: 1) частица намагничена однородно и 2) частица разбита на две равные части, намагниченные навстречу друг другу. Очевидно, что выбранный способ мог дать только оценки по порядку величины, поскольку не учитывал возможность появления плавных искажений поля намагниченности, т.н. “полуторадоменных” частиц.

Фундаментальный вклад в теорию однодоменности внес Е.И. Кондорский [71, 72]. Путем решения вариационной задачи ему удалось строго обосновать возможность существования однодоменной структуры при конечных размерах частиц ферромагнетика и корректно определить критические размеры однодоменных частиц эллипсоидальной формы. Е.И. Кондорский ввел также понятие об абсолютной однодоменности. Последнее означает, что частица остается однодоменной не только в нулевом поле, но и на всем протяжении процесса перемагничивания. Иными словами, абсолютно однодоменная частица перемагничивается без зародышеобразования.

Для частиц, размер которых лежит выше границы абсолютной однодоменности, перемагничивание рассматривалось как развитие неустойчивости однородной намагниченности по отношению к определенным пространственным модам. Наиболее опасная мода, получившая впоследствии название *curling*, была в действительности впервые предложена и проанализирована

Е.И. Кондорским. На основе этого анализа ему удалось получить как теоретические (предельные) оценки коэрцитивной силы отдельной частицы, так и выяснить связь между коэрцитивной силой дисперсного образца и концентрацией частиц в нем.

Прямым продолжением трудов Е.И. Кондорского стали работы В.Ф. Брауна (мл.). Последний исчерпывающим образом решил вопрос об определении границы абсолютной однодоменности. В.Ф. Браун показал [73], что совокупность неустойчивых мод эллипсоидальной частицы может быть описана как набор собственных функций некоторой краевой задачи на собственные значения. Дальнейшее развитие теория получила в работах [74 – 81].

Из теории микромагнетизма следует, что существуют, по крайней мере, три характерных размера, определяющих поведение намагниченности внутри частицы. Во-первых, радиус однодоменности, ниже которого в отсутствие внешнего поля состояние с однородной намагниченностью имеет свободную энергию меньшую, чем любое другое состояние с каким бы то ни было неоднородным распределением намагниченности. Во-вторых, радиус абсолютной намагниченности, ниже которого состояние однородной намагниченностью не может быть разрушено внешним магнитным полем в процессе перемагничивания частицы.

Если отвлечься от частных случаев, то оценки радиусов однодоменности достаточно просты и, как и должно быть, содержат только главные материальные параметры магнетика. Так, для сферической магнитомягкой частицы получается – см. [82, 83] – $R < \sqrt{\alpha}$, где α – константа неоднородного обмена. Подставляя сюда числовые значения $\alpha = 1,38 \times 10^{-12}$ см² для железа (см., например, [84]) и $\alpha = 12,2 \times 10^{-12}$ см² для магнетита (см., например, [85]), находим, что характерные радиусы по порядку величины составляют, соответственно, 10 нм и 100 нм.

Третьим размером является радиус *суперпарамагнитного* поведения частицы. Этот параметр зависит от температуры системы. Если частица имеет

размеры меньше, чем этот радиус, то определяющее влияние на направление ее полного магнитного момента оказывают тепловые флуктуации.

1.3 Релаксация магнитного момента наночастиц

Будучи намагниченной однородно, однодоменная частица обладает магнитным моментом

$$\mu = MV,$$

где M – намагниченность. Если температура T лежит заметно ниже точки Кюри, например, в комнатном диапазоне, намагниченность наночастицы практически не меняется ($\partial M/\partial T \approx 0$), и магнитный момент можно считать постоянным по величине. Однако, как хорошо известно, для однодоменных и, тем более, субдоменных частиц постоянство магнитного момента вовсе не означает состояния со стационарной намагниченностью. В самом деле, при уменьшении размеров частиц начинает расти вероятность тепловых флуктуаций в направлениях магнитного момента частицы.

Для того чтобы изменить направление, магнитному моменту частицы требуется дополнительная энергия порядка ΔE – высоты потенциального барьера, обусловленного кристаллическим полем. Уменьшение размера частиц “освобождает” магнитный момент частицы: вероятность его термофлуктуационных движений растет с температурой пропорционально $\exp(-\Delta E/k_B T)$. Количественной мерой интенсивности флуктуаций может служить величина $H_f = k_B T / \mu$, имеющая смысл амплитуды случайного магнитного поля. При комнатной температуре для зерен объемом $V \sim 10^{-18} \text{ см}^3 = 10^3 \text{ нм}^3$, обладающих намагниченностью $M \sim 10^3 \text{ Гс}$, находим $H_f > 10^2 \text{ Э}$. Таким образом, для частиц, размеры которых лежат в нанодиапазоне, термофлуктуационное поле становится соизмеримым с полем магнитной анизотропии $H_A \sim \Delta E / \mu$. Вследствие этого, магнитный момент малой частицы оказывается вовлеченным в достаточно интенсивное диффузионное (броуновское) ориентационное движе-

ние и легко переходит от одного направления оси легкого намагничивания к другому.

Спонтанные повороты вектора μ приводят к самоусреднению наблюдаемого магнитного момента частицы, а, следовательно, и намагниченности ансамбля таких частиц, до нуля. При наложении внешнего поля такая система намагничивается безгистерезисно, подобно парамагнитному газу. Главное отличие от обычного парамагнетизма состоит в том, что эффективный магнитный момент отдельной частицы имеет огромную, по атомным масштабам, величину. Напомним, что этот макроспин складывается из $10^3 - 10^5$ элементарных спинов атомов, составляющих частицу. Вывод об универсальном квазипарамагнитном поведении систем субдоменных частиц в ответ на приложенное поле был впервые получен Неелем в 1949 г. Впоследствии за этим явлением закрепился термин *суперпарамагнетизм* [86].

Сделаем несколько замечаний относительно случая, когда матрица, в которой распределен дисперсный магнетик, находится в жидком состоянии, т.е. система представляет собой магнитную жидкость. При наложении внешнего поля \mathbf{H} , система намагничивается, причем установление равновесной намагниченности сопровождается двумя качественно различными релаксационными процессами. Первый, представляет собой механическое вращение магнитного момента вместе с телом частицы. В жидкой матрице с вязкостью η при $\mu H / k_B T \ll 1$ ему соответствует броуновское время вращательной диффузии

$$\tau_B = 3\eta V / k_B T. \quad (1.7)$$

При обратной ситуации ($\mu H / k_B T \gg 1$) время отклика оценивается из решения динамической задачи и оценивается соотношением $\tau = \eta V / \mu H$. Расчет времени установления намагниченности в системе жестких магнитных моментов при произвольной величине параметра $\mu H / k_B T$ (ланжевеновский аргумент) выполнен в работе [89].

Второй путь установления равновесной намагниченности – это движение магнитного момента внутри частицы, т.е. с перемещением вектора $\boldsymbol{\mu}$ относительно кристаллографических осей. Для дисперсных систем с твердой матрицей и отвержденных (замороженных или полимеризованных) магнитных жидкостей имеется только этот механизм. Как обсуждалось выше, (см. 1.1) для его описания следует использовать магнитодинамическое уравнение (1.5), которое мы выбираем в форме Ландау-Лифшица [20], т.е. записывая релаксационный член в виде (1.6а). Имеем

$$d\boldsymbol{\mu}/dt = -\gamma\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{H}_{eff} - (\gamma\lambda/\mu)\boldsymbol{\mu} \times \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{H}_{eff}. \quad (1.8)$$

Здесь эффективное внутренне поле определяется согласно $\mathbf{H}_{eff} = -\partial U/\partial\boldsymbol{\mu}$, где U – магнитная энергия частицы. Для ферромагнитного кристалла с анизотропией типа “легкая ось” полагаем

$$U = -\mu H(\mathbf{e}\mathbf{h}) - KV(\mathbf{e}\mathbf{n})^2, \quad \mathbf{e} = \boldsymbol{\mu}/MV, \quad \mathbf{h} = \mathbf{H}/H, \quad (1.9)$$

где K – константа эффективной магнитной анизотропии (складывается из кристаллографической анизотропии, существующей в объеме частицы, и из анизотропии ее формы), \mathbf{n} – единичный вектор оси легкого намагничивания. Если внешнее поле отсутствует и $T = 0$, то в равновесии \mathbf{e} и \mathbf{n} коллинеарны. При конечных температурах безразмерное отношение $\sigma = KV/k_B T$ энергии магнитной анизотропии к тепловой энергии является мерой связи $\boldsymbol{\mu}$ с \mathbf{n} , т.е. определяет степень “вмороженности” магнитного момента в тело частицы.

В условиях суперпарамагнетизма, уравнение Ландау-Лифшица вида (1.8) не является адекватным методом описания движения магнитного момента, поскольку не учитывает действие тепловых флуктуаций. Необходимое обобщение было выполнено В.Ф. Брауном [87], который впервые показал, что в задачах магнитодинамики наночастиц следует использовать кинетическое уравнение типа Фоккера-Планка [87, 88]. При выводе последнего, уравнение Ландау-Лифшица играет роль динамического соотношения (дрейфовый член), определяющего регулярное изменение вектора $\boldsymbol{\mu}$. Соответственно, коэффици-

ент $\lambda\gamma/\mu$, стоящий в (1.8) перед релаксационным членом, следует рассматривать как вращательную подвижность. Тогда характерное время диффузии вектора μ может быть найдено прямо по формуле Эйнштейна $D = \lambda\gamma k_B T / \mu$, что дает

$$\tau_D = (2D^{-1}) = \mu / 2\lambda\gamma k_B T. \quad (1.10)$$

Время τ_D имеет смысл времени “внутренней” релаксации для магнитоизотропных частиц ($\sigma \ll 1$), так как оно не зависит от плотности энергии анизотропии K .

Сравнивая времена τ_D и τ_B , заключаем, что роль вязкости жидкости в механизме магнитной диффузии играет отношение $M/6\lambda\gamma$. Угол θ поворота магнитного момента за время t определяется суммарным вращением вектора μ внутри частицы и вместе с ней и для чисто диффузионного движения записывается в виде

$$\langle \theta^2 \rangle = 2t (\tau_B^{-1} + \tau_D^{-1}) \quad (1.11)$$

Оценки показывают, что обычно $\tau_B \gg \tau_D$, так что при $\sigma \ll 1$, реориентация магнитного момента обеспечивается его “внутренней” диффузией. При конечных значениях σ происходит “одевание” временного масштаба τ_D на некоторый фактор $f(\sigma) > 1$. Частота спонтанных (инициированных температурой) переходов магнитного момента через потенциальный барьер высотой KV , разделяющий состояния с $e = n$ и $e = -n$, пропорциональна $\exp(-KV/k_B T)$. Это поясняет результаты [87], согласно которым при $\sigma \gg 1$ вместо τ_D нужно использовать

$$\tau_N = \frac{1}{2} \pi^{1/2} \tau_D \sigma^{-3/2} e^\sigma. \quad (1.12)$$

Как показывает формула (1.12), при больших значениях σ , что означает крупные частицы и/или низкие температуры, магнитный момент “вморожен” в тело частицы, и установление равновесия обеспечивается исключительно бро-

уновским механизмом диффузии. Именно такая ситуация рассматривалась в работе [89], где из уравнения Фокера-Планка для ориентационной функции распределения $W(t, \mathbf{e})$ жестких ($\sigma = \infty$, $\mathbf{e} = \mathbf{n}$) магнитных диполей было выведено макроскопическое уравнение движения намагниченности.

Другой предельный случай изучался в работе [88]. Магнитные частицы там были лишены механической подвижности: матрица считалась твердой ($\tau_B = \infty$), а оси анизотропии ориентированы случайным образом. На основе уравнения Фокера-Планка было исследовано влияние размеров частиц на ширину и форму линии магнитного резонанса в твердом коллоидном растворе. Было установлено, что при уменьшении параметра σ резонансные (лоренцевы) линии трансформируются в релаксационные (дебаевские) линии.

Задача о совместной вращательной диффузии феррочастицы и ее магнитного момента решалась в [90]. В этой работе было получено уравнение Фокера-Планка для функции распределения $W(t, \mathbf{e}, \mathbf{n})$ частиц по ориентациям их магнитных моментов и осей легкого намагничивания, проведен анализ его спектральных свойств, а так же исследовалось влияние совместной вращательной диффузии на вязкость ферроколлоидов.

Устойчивый интерес к изучению физических свойств таких систем связан с появлением все новых сред, относящихся к этому классу: магнитные жидкости [91], феррожидкие кристаллы [92, 93], феррогели [94, 95] и т.п.

1.4 Ферромагнитный резонанс в наночастицах

Ультрадисперсный материал обычно состоит из множества случайным образом ориентированных частиц, различающихся величиной и формой. Таким образом каждый ультрадисперсный образец представляет собой неоднородную и довольно сложную магнитную систему, поэтому не удивительно, что ФМР в такой системе заметно отличается от резонанса в монокристаллах. Резонансные спектры (т.е. зависимости поглощения от поля) характеризуются следующими особенностями:

- а) резонансные линии имеют большую ширину, чем в монокристаллах
- б) резонансное значение поля смещено относительно его величины в монокристаллах.

Причины этих особенностей следует искать в магнитной анизотропии и внутренних размагничивающих полях, которые вследствие различной ориентации осей частиц по отношению к внутреннему магнитному полю приводят к пространственной неоднородности свободной энергии. В итоге каждая частица имеет свою частоту. Кроме того, следует учитывать дипольное взаимодействие магнитных моментов отдельных частиц, которое превращает ультрадисперсный образец в систему из большого числа связанных резонаторов. Такое представление очень похоже на случай многодоменного кристалла, и задача нахождения резонансных спектров становится весьма сложной. Тем не менее, были разработаны теории, которые правильно отражают черты ФМР в ультрадисперсных средах.

Такие теории [57 – 59] могут быть разделены на две различных группы. Один подход использует предположение о том, что отдельные частицы можно рассматривать как независимые. Влияние окружения проявляется только глобально, посредством определенной модификации индивидуальных резонансных условий частицы. Кривая резонансного поглощения системы определяется как суперпозиция резонансных кривых отдельных частиц. Такой подход, очевидно, оправдан только тогда, когда дипольное взаимодействие между магнитными моментами сравнительно слабо.

Альтернативными являются теории, где весь образец рассматривается как единая система. Они применяются в тех случаях, когда дипольное взаимодействие между частицами очень сильно и преодолевает анизотропию. Прецессия возникает сразу во всем образце (отдельные осцилляторы синхронизируются вследствие сильной связи). Магнитная анизотропия, точнее ее вариации от частице к частице, представляет собой возмущение для такого коллективного прецессионного движения и приводит к тому, что первоначально од-

нородная прецессия превращается в неоднородную магнитостатическую прецессию [96]. Поскольку эта ситуация характерна для концентрированных ультрадисперсных систем (порошки, поликристаллы) имеет смысл ограничиться в нашем обзоре первым представлением, при котором возможно говорить об индивидуальном резонансе в каждой частице.

Теория, разработанная в основном Шлеманом (так называемая модель независимых зерен), для описания поведения намагниченности в своей основе содержала модель Стонера – Вольфарта – моду однородного вращения. Она смогла объяснить ряд экспериментов по ФМР в специально подготовленных образцах при нулевых внешних полях [97, 98]. Однако, если внешнее поле было приложено, то результаты, предсказываемые теорией, были далеки от эксперимента. Сильная зависимость линий поглощения от внешнего поля показала на необходимость учета суперпарамагнитных эффектов [99, 100].

Теоретическая интерпретация получаемых спектров ФМР в ультрадисперсных системах с учетом флуктуаций является сложной, но достаточно хорошо изученной задачей. Основы кинетической теории магнитного резонанса в дисперсных ферромагнетиках были заложены в работах [88, 101]. Развитие предложенного подхода, его усовершенствование и приложение к конкретным дисперсным системам выполнено для ферромагнитного резонанса в работах [102 – 105], для стохастического резонанса в [106, 107], для низкочастотной магнитной релаксации в [108]. В указанных работах исследовано влияние температуры и размера частиц на форму и ширину линии ферромагнитного резонанса, на линейную и нелинейную магнитную релаксацию и на отношение сигнал/шум при стохастическом резонансе. Наиболее полную информацию о суперпарамагнитных эффектах и их влиянии на ФМР в дисперсионных системах можно найти в [109].

Как уже указывалось, фундаментальной отличительной особенностью малых частиц является множественность поверхностных атомов: их количество отличается от числа объемных лишь на порядок или даже еще меньше. Из-

за такой многочисленности свойства наночастиц оказываются существенно измененными по сравнению с массивными образцами. Понятно, что различие поведения спинов поверхности от спинов объема будет особенно заметно при низких (гелиевых) температурах, когда происходит “замораживание” суперпарамагнитных эффектов.

1.5 Виды поверхностной анизотропии

Поверхностная магнитная анизотропия [110], обусловлена отличием симметрии окружения поверхностных атомных магнитных моментов от объемных. Она является разновидностью *наведенной* (индуцированной) магнитной анизотропии [18], возникающей в процессе синтеза, роста или обработки магнетика, а также создаваемой целенаправленно с помощью специальных технологических приемов (химическая обработка, ионная имплантация, прокатка и т. д.).

Наблюдаемая в эксперименте зависимость магнитных свойств ферромагнитных пластин от толщины [111], увеличение коэрцитивной силы ферромагнитных пленок и высокодисперсных порошков при уменьшении их характерных размеров [112, 113] – все это указывает на сильное влияние, которое оказывает поверхность образца на его перемагничивание. Так например, в работах [114, 115] на тонких пленках $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ изучалась зависимость магнитной анизотропии от условий осаждения. Было отмечено установление сильной одноосной анизотропии, совершенно не свойственной тому же оксиду в массивном состоянии.

Энергия поверхностной магнитной анизотропии имеет существенное значение при расчете как равновесных магнитных состояний пленок и наночастиц, так и при исследовании их динамики – спин-волнового резонанса. Здесь уместно вспомнить классическое предсказание Ч. Киттелем (см. [15] стр. 793) возможности возбуждения однородным высокочастотным полем спиновых волн с волновым вектором $k \neq 0$. Связь однородной и неоднородных мод воз-

никает благодаря тому, что атомные магнитные моменты на поверхности магнетика при определенных условиях можно считать жестко закрепленными, что невозможно в толще материала.

Разновидностью поверхностной анизотропии является *односторонняя поверхностная анизотропия*. Это случай, когда часть спинового окружения граничных атомов не просто отсутствует, как на поверхности обычной частицы, но заменена слоем антиферромагнетика. Поверхностную анизотропию такого типа впервые обнаружили, описали и объяснили Майклджен и Бин [136].

Рассмотрим названные выше типы поверхностной анизотропии – одноосный и односторонний – с точки зрения их количественного описания.

1.5.1 Одноосная поверхностная анизотропия

Как было отмечено выше, поверхностная магнитная анизотропия связана с особым состоянием атомных магнитных моментов на поверхности магнетика по сравнению с атомами его объема. Первоначально, Неелем [116] и Брауном [117] была предложена следующая форма записи энергии в расчете на единицу поверхности:

$$w_s = -\frac{1}{2} K_s^* (\mathbf{e}N)^2, \quad (1.13)$$

где K_s^* – константа поверхностной анизотропии, \mathbf{e} – направление намагниченности на границе. Выражение (1.13) предполагает инвариантность магнитно-дипольного и обменного взаимодействий относительно поворотов системы координат. Таким образом, в полной мере оно пригодно только для изотропной системы, где единственным выделенным направлением на поверхности частицы является нормаль. При варьировании свободной энергии (см. например [117]) с поверхностным вкладом (1.13) получаем

$$\left[\alpha M^2 (N\nabla)\mathbf{e} - \frac{1}{2} K_s^* (\mathbf{e}N)N \right] \times \mathbf{e} = 0, \quad (1.14)$$

определяющее равновесное направление намагниченности на поверхности. С помощью тождеств $\mathbf{e}^2 = 1$ и $\mathbf{e}(N\nabla)\mathbf{e} = 0$ ему можно придать вид

$$(N\nabla)\mathbf{e} = -\frac{K_s^*}{2\alpha M^2}(\mathbf{e}N)[(\mathbf{e}N)\mathbf{e} - N] \quad (1.15)$$

Даже для сферической частицы граничные условия (1.15) приводят к большим расчетным трудностям, поскольку задаваемое ими равновесное распределение намагниченности в объеме оказывается неоднородным при $\mathbf{H} = 0$ независимо от размера частицы. Иными словами, состояние однодоменности в его обычном понимании оказывается принципиально недостижимым. Насколько нам известно, до настоящего времени, этот тип условий был использован только в работе [118], причем для двумерной задачи.

Аарони [119, 120] ввел в рассмотрение ситуацию, когда основную роль играет вклад кристаллографического типа, “выходящий” на границу частицы из ее объема. При этом следует ожидать снижения симметрии решетки и соответствующей модификации спин-орбитального взаимодействия. Для простейшего одноосного случая такая анизотропия совпадает по направлению с объемной, хотя и может значительно отличаться от нее по величине. Она описывается поверхностной плотностью энергии – ср. (1.13) – вида

$$w_s = -\frac{1}{2}K_s(\mathbf{e}\mathbf{n})^2 \quad (1.16)$$

где \mathbf{n} – единичный вектор направления объемной одноосной анизотропии частицы. По своей симметрии, выражение (1.16) (точнее, интеграл от него по поверхности частицы) совпадает со стандартным представлением

$$U_V = -\frac{1}{2}KV(\mathbf{e}\mathbf{n})^2$$

для энергии объемной одноосной магнитной анизотропии однородно намагниченной частицы объема V . Заметим, что выражение, совпадающее по форме с (1.16), было предложено еще Неелем в его классической работе [116]. Граничные условия, соответствующие (1.16) имеют вид [119, 120]:

$$(N\nabla)\mathbf{e} = -\frac{K_s}{2\alpha M^2}(\mathbf{e}\mathbf{n})[(\mathbf{e}\mathbf{n})\mathbf{e} - \mathbf{n}] \quad (1.17)$$

Анизотропия Аарони, выражаемая соотношением (1.16) только на первый взгляд может показаться вносимой искусственно. В действительности, она, хотя и феноменологически, выражает давно известный факт. А именно – см., например работы [121, 122] и обзор [123] – анизотропия магнитных свойств реальных дисперсных систем, даже весьма разбавленных, всегда оказывается одноосной. Этот вывод, хотя и редко обсуждаемый, является одним из очень немногих универсальных утверждений, которыми располагает физика малых магнитных частиц. Замечательно, что одноосная анизотропия в дисперсном состоянии возникает независимо от того, какой тип симметрии имеет тот же магнитный материал в массивном кристалле. На фундаментальность этого свойства дисперсных магнетиков указывает и то обстоятельство, что частицы проявляют одноосную анизотропию и в тех случаях, когда их форма сколь угодно близка к сферической.

Для магнитных пленок выражения (1.13) и (1.16) эквивалентны если ось поверхностной анизотропии n совпадает по направлению с нормалью N к пленке. При такой постановке задача о поведении спиновых волн достаточно хорошо изучена [124 – 130]. Однако применение (1.16) для отыскания спектра спиновых волн в сферической частице проведено относительно недавно [131, 132].

1.5.2 Односторонняя поверхностная анизотропия

Выражения (1.13) и (1.16), хотя и по-разному учитывают поверхностные искажения анизотропии, оба предполагают, что граничный слой имеет собственную намагниченность. Однако, по результатам измерений кривых намагничивания дисперсионных систем (в частности, магнитных жидкостей) многие авторы, начиная с работы [133], делают вывод о существовании на поверхности частиц немагнитного слоя с толщиной порядка одного периода решетки.

С учетом этого обстоятельства, ниже мы рассматриваем форму записи поверхностной анизотропии в малых частицах с антиферромагнитным поверх-

ностным слоем. Указанная ситуация должна возникать в дисперсных магнитных системах, находящихся в контакте с любыми неинертными средами, например, воздухом. Хорошо известно, например, что в переходных металлах окисление полностью меняет и магнитный порядок. Так, антиферромагнетиками являются CoO и NiO . Для ферритов железа, обладающих спонтанной намагниченностью – Fe_3O_4 (магнетит) и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (маггемит) – роль поверхностной фазы могут играть антиферромагнитные окислы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематит) или FeO , а так же магнетит, имеющий структуру перовскита [134, 135].

С границей раздела ферро(ферри)магнетик – антиферромагнетик связан эффект, известный как *односторонняя* или *обменная* анизотропия [136 – 138]. Феноменологически, величина односторонней анизотропии характеризуется некоторой константой K_u , а вклад в плотность поверхностной энергии записывается в виде

$$f_u = -K_u(e\mathbf{l}), \quad (1.18)$$

где \mathbf{l} – единичный вектор антиферромагнетизма в поверхностном слое. Отметим особенности формулы (1.1.8). Во-первых, ориентирующее действие поверхности определяет вектор антиферромагнетизма, так что эффект есть и при размагниченной поверхности. Во-вторых, односторонняя анизотропия имеет дипольную (однонаправленную) симметрию. Если вектор \mathbf{l} жестко привязан к кристаллографической структуре, то присутствие односторонней анизотропии проявляется в сдвиге петель гистерезиса $M(H)$ относительно оси H [138]. Однако, если антиферромагнитная кристаллографическая анизотропия невелика (например, из-за неразвитости решетки на поверхности), то магнитная структура слоя будет поворачиваться вслед за намагниченностью частицы [138].

Таким образом, односторонняя анизотропия – это эффект, вызванный обменным взаимодействием на поверхности соприкосновения между двумя магнитными веществами, находящимися в антиферромагнитном и ферромагнитном состояниях. Это явление достаточно хорошо изучено в физике тонких

пленок [139 – 144], а также его влияние на их высокочастотные свойства, т.е. спин-волновой резонанс [145 – 153].

1.6 Выводы

На основании анализа библиографии можно сделать следующие выводы:

Ансамбли магнитных частиц привлекают пристальное внимание исследователей, как системы которые обладают замечательными свойствами, не имеющими аналогов в массивных кристаллах. Именно на этом и основано применение их в высокотехнологичных процессах. Развитие синтеза таких веществ привело к созданию новых магнитных материалов (частицы на основе никеля, марганца, феррита меди и т.д.) в различных типах матрицы (жидкие кристаллы, растворы полимеров, гели).

Ферромагнитный резонанс является проверенным, эффективным и достаточно простым для реализации методом исследования ансамблей магнитных наночастиц. Основанный на изучении резонансного поглощения электромагнитной волны магнитным веществом, метод позволяет получить данные о внутренних полях, действующих на магнитный момент частицы.

Интерпретация экспериментальных данных по ФМР в системах наночастиц является важнейшей задачей. Ряд эффектов, обусловленных термофлуктуационным механизмом перемагничивания (суперпарамагнетизм), к настоящему времени достаточно хорошо исследован. Однако, в подавляющем большинстве теоретических работ по суперпарамагнетизму исследователи полагают, что анизотропия частиц имеет объемное происхождение.

Вопросы, связанные с влиянием поверхностной анизотропии на поведение магнитного момента частицы, мало изучены. Это кажется особенно странным, с учетом того обстоятельства, что в физике тонких пленок, интенсивно развивающейся многие годы, понятие поверхностного пиннинга является одним из ключевых. В этой области существует несколько моделей, описываю-

щих поведение спинов на поверхности. Общим их свойством является то, что они основаны на ясных физических идеях.

В последние годы появилось четкое осознание важнейшей роли, которую играет поверхностная анизотропия в формировании основного состояния и магнитодинамики малых частиц. Необходимость придать этому количественное содержание является центральной идеей представляемой работы.

Глава 2

Основное состояние намагниченности в частицах с поверхностной анизотропией

В этой главе исследовано влияние поверхностной анизотропии на основное состояние намагниченности частицы. Показано, что как только поверхностные эффекты будут приняты во внимание состояние однодоменности становится недостижимым в его обычном смысле. Путем линеаризации уравнений микромагнетизма по параметру пиннинга получены решения, описывающие малые пространственно-неоднородные добавки к однородному распределению намагниченности для анизотропией Нееля-Брауна и Аарони. Проведен качественный анализ поведения малого динамического отклонения от основного неоднородного состояния намагниченности.

2.1 Уравнения микромагнетизма для сферической частицы

В работе Ландау и Лифшица [20] была впервые сформулирован общий подход к теории ферромагнитных доменов и выполнен расчет одномерной задачи с простейшими граничными условиями. Развивая это направление применительно к малым частицам, Браун [73] сформулировал ряд положений, которые вскоре получили название *теории микромагнетизма*. Своей целью этот раздел магнетизма ставит нахождение такого распределения векторного поля $\mathbf{M}(x, y, z)$ в данном образце и при заданных условиях, которое удовлетворяло бы минимуму термодинамического потенциала. Специфика микромагнитных задач заключается в том, что искомая намагниченность представляется выражением $\mathbf{M} = M\mathbf{e}$, где M – величина вектора \mathbf{M} , которая предполагается постоянной, и в действительности ищется пространственное распределение единичного вектор \mathbf{e} , определяющего направление намагниченности. Отметим, что микромагнетизм, несмотря на свое давно ставшее общеупотребительным

название, является как раз совершенно классической (не квантовой) теорией. Решение статических микромагнитных задач и их нестационарных аналогов позволяет описать процессы намагничивания и перемагничивания, объяснить возникновение многообразных типов доменной структуры и предсказать их поведение в различных условиях.

В математическом отношении проблема может быть представлена в виде системы нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных. При этом используется [68] представление о ферромагнетике как о непрерывной среде (континуальная теория). Иными словами, предполагается, что характерные пространственные масштабы решаемых задач (размер образца, ширина доменов, толщина доменной стенки и др.) значительно превышают параметр кристаллической решетки.

В статической постановке микромагнитной задачи функция $\mathbf{e}(\mathbf{r})$ ищется путем минимизации функционала магнитной свободной энергии частицы, имеющей объем V и поверхность S . Эта энергия включает в себя следующие вклады:

— энергию ориентационных искажений намагниченности (неоднородный обмен)

$$F_{ex} = \alpha M^2 \int_V [(\operatorname{div} \mathbf{e})^2 + (\operatorname{rot} \mathbf{e})^2] dV,$$

где α – параметр неоднородного обмена;

— энергию магнитной анизотропии

$$F_A = \int_V w_A(\mathbf{r}, \mathbf{e}) dV,$$

где объемная плотность $w_A(\mathbf{r}, \mathbf{e})$ имеет симметрию кристаллической решетки;

— энергию поверхностной магнитной анизотропии (Глава 1, § 1.5)

$$F_S = \oint_S w_S ds,$$

где функция w_S задает направления осей легкого намагничивания на поверхности частицы;

— магнитостатическую энергию:

$$F_m = \frac{1}{8\pi} \int_{\text{все пространство}} \mathbf{H}^2 dV,$$

где $\mathbf{H}(\mathbf{r})$ – магнитное поле, как оно вводится в электродинамике, и где объемный интеграл берется по всему пространству. Поле $\mathbf{H}(\mathbf{r})$ описывается уравнениями Максвелла для постоянного магнитного поля:

$$\text{rot } \mathbf{H} = 0, \quad \text{div } \mathbf{B} = 0;$$

Удобно отделить приложенное поле \mathbf{H}_0 , источником которого являются внешние токи, и поле “размагничивания” или “рассеивания” \mathbf{H}_d , источником которого является \mathbf{M} . Тогда выражение для магнитостатической энергии принимает вид [14,25]

$$F_m = \frac{1}{8\pi} \int_{\text{все пространство}} \mathbf{H}_0^2 dV - \int_V \mathbf{M} \mathbf{e} \mathbf{H}_0 dV + F_d,$$

где $F_H = -\int_V \mathbf{M} \mathbf{e} \mathbf{H}_0 dV$, энергия взаимодействия с внешним полем (зеemanовская энергия), а выражение для энергии размагничивания F_d можно записать тремя эквивалентными способами

$$F_d = \frac{1}{8\pi} \int_V \mathbf{H}_d^2 dV = -\frac{1}{2} \int_V \mathbf{M} \mathbf{e} \mathbf{H}_d dV = \frac{1}{2} \iint dV_1 dV_2 M^2 (\nabla \mathbf{e}(\mathbf{r}_1)) (\nabla \mathbf{e}(\mathbf{r}_2)) (|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)^{-1}.$$

Объединив приведенные выше слагаемые в общее выражение и применив к нему вариационную процедуру по отношению к искомому распределению $\mathbf{e}(\mathbf{r})$, находим систему нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных

$$\mathbf{e} \times \left[2\alpha M^2 \nabla^2 \mathbf{e} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{e}} w_A + M(\mathbf{H}_0 - \nabla \psi^i) \right] = 0, \quad (2.1)$$

$$\nabla^2 \psi^i = 4\pi M \text{div } \mathbf{e}, \quad \nabla^2 \psi^e = 0,$$

решение которых определяет равновесное распределение намагниченности внутри частицы. Функция ψ – магнитостатический потенциал, связь которого с полем внутри частицы определена как $\mathbf{H}_d = -\nabla\psi^i$.

Уравнения (2.1) показывают, что при равновесии, вектор M в каждой точке ферромагнитной частицы выстраивается вдоль локального эффективного поля $\mathbf{H}_{eff} = -\frac{\delta F}{\delta \mathbf{M}} = 2\alpha M^2 \nabla^2 \mathbf{e} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{e}} w_A + M(\mathbf{H}_0 - \nabla\psi^i)$ и момент сил, действующий на вектор намагниченности $\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{eff}$ равен нулю.

Вариационная процедура позволяет получить и граничные условия для векторного поля намагниченности. Они ставятся на поверхности частицы и имеют вид

$$\mathbf{e} \times \left[\alpha M^2 \frac{\partial}{\partial N} \mathbf{e} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{e}} w_s \right] = 0 \quad (2.2)$$

$$\psi^i = \psi^e, \quad \frac{\partial}{\partial N} (\psi^i - \psi^e) = 4\pi M N e;$$

Оператор векторного дифференцирования $\partial/\partial \mathbf{e}$ определен стандартным образом. Например, в декартовых координатах он записывается как

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{e}} \rightarrow i \frac{\partial}{\partial e_x} + j \frac{\partial}{\partial e_y} + k \frac{\partial}{\partial e_z}.$$

Производная $\partial/\partial N$ обозначает дифференцирование вдоль внешней нормали к поверхности образца.

Совместное решение уравнений (2.1) с учетом граничных условий (2.2) определяет ориентацию $\mathbf{M}(x, y, z)$ в любой точке кристалла при произвольных внешних полях. Однако в полной постановке задача оказывается до чрезвычайности сложной. Источниками принципиальных трудностей являются, во-первых, нелинейность дифференциальных уравнений и, во-вторых, необходимость решать магнитостатическую проблему. Последняя заключается в нахождении размагничивающего поля \mathbf{H}_d , которое порождается имеющимся рас-

пределением намагниченности M , причем H_d само влияет на это распределение. Для того чтобы иметь возможность описывать магнитостатику аналитически, приходится делать допущения о форме и размере частицы, симметрии и характере пространственной зависимости мод распределения намагниченности. При этом нелинейные уравнения (2.1) относительно легко решаются только в одномерных постановках. К этому кругу относятся, в частности, многие задачи об определении внутренней структуры доменной границы [65].

В силу нелинейности уравнений Брауна (2.1), их решения в двух- и трехмерном случаях можно найти лишь численно. Однако если ограничиться случаем слабых возмущений распределений полей и намагниченности по сравнению с однородной конфигурацией (однодоменная частица), то решения удастся получить в аналитическом виде. Это приближение и используется в настоящей главе для расчета магнитного состояния малых ферромагнитных частиц.

Построим единицы измерения для переменных задачи, используя две величины: R – радиус частицы и M – намагниченность насыщения (при данной температуре) ее материала. Безразмерные линейный размер, магнитный потенциал, поле и намагниченность – они обозначены звездочкой – связаны с исходными (размерными) параметрами задачи согласно

$$L = RL^*, \quad \psi = RM\psi^*, \quad H = MH^*, \quad (2.3)$$

объемная плотность энергии измеряется в единицах M^2 . Вводя обозначение $q = R^2 / 2\alpha$, получаем безразмерный вид системы уравнений (2.1)

$$\mathbf{e} \times \left[\nabla^2 \mathbf{e} - q \frac{\partial}{\partial \mathbf{e}} w_A + q(\mathbf{H}_0 - \nabla \psi^i) \right] = 0, \quad (2.4)$$

$$\nabla^2 \psi^i = 4\pi \operatorname{div} \mathbf{e}, \quad \nabla^2 \psi^e = 0.$$

Граничные условия в безразмерном представлении ставятся, очевидно, при $r = 1$ и приобретают вид

$$\mathbf{e} \times \left[\frac{\partial}{\partial N} \mathbf{e} + p \frac{\partial}{\partial \mathbf{e}} w_s \right] = 0 \quad (2.5)$$

$$\psi^i = \psi^e, \quad \frac{\partial}{\partial N} (\psi^i - \psi^e) = 4\pi N e,$$

где $p = \frac{|w_s| R}{\alpha M^2}$ – параметр пиннинга, характеризующий закрепление магнитных моментов на поверхности.

2.2 Малые частицы

Равновесное состояние частицы, характеризуемое некоторым неоднородным распределением вектора намагниченности $\mathbf{M}(\mathbf{r})$, должно отвечать минимуму свободной энергии. Такое равновесное состояние может иметь совершенно различную природу. До сих пор предполагалось, что в частицах, по мере уменьшения их размеров, образование неоднородных распределений намагниченности энергетически невыгодно, т.е. намагниченность во всем образце однородна и параллельна внешнему полю. Однако учет свойств поверхностных спинов частицы приводит к тому, что становятся возможными и такие состояния, когда частица обладает определенной доменной структурой, т.е. намагниченность является сильно меняющейся функцией координат, или состояние, близкое к насыщению, когда намагниченность квазиоднородна, т.е. слабо отклоняется от однородного распределения. Именно последний случай и будет изучаться нами ниже.

Малую пространственно-неоднородную добавку, вызванную закреплением спинов на поверхности частицы, будем искать в виде ряда по параметру пиннинга $p \ll 1$. Считая частицы магнитно-мягкими $2\pi M^2 > K$ [83,82], можно пренебречь вкладом энергии объемной анизотропии по сравнению с магнитостатической энергией и решать задачу без учета конкретной симметрии кристаллической решетки частицы. В нулевом порядке по параметру закрепления основное состояние намагниченности однородно и направлено вдоль внешне-

го поля \mathbf{H}_0 . Обезразмеренная свободная энергия однородного состояния намагниченности частицы запишется в виде

$$F^{(0)} = - \int_V \mathbf{e}^{(0)} \mathbf{H}_0 dV + \frac{1}{2} \int_V \left(\frac{4\pi}{3} \right)^2 \left(\mathbf{e}^{(0)} \right)^2 dV.$$

Тогда эффективное поле, действующее на намагниченность в нулевом порядке по параметру пиннинга есть:

$$\mathbf{H}_{eff}^{(0)} = \left(H_0 - \frac{4\pi}{3} \right) \mathbf{e}^{(0)},$$

здесь $\frac{4\pi}{3}$ – размагничивающий фактор для сферической частицы [14].

В первом порядке по параметру закрепления спинов для малых ($R < \sqrt{\alpha}$, см. например [18,81]) частиц энергия неоднородного обмена, создаваемая малой неоднородной добавкой, превосходит ее магнитостатическую энергию. Поэтому в выражении для энергии оставим только слагаемое, связанное с неоднородным обменом, и энергию поверхностной магнитной анизотропии. В этом приближении, называемом в дальнейшем *обменным*, обезразмеренная свободная энергия системы запишется как

$$qF = qF^{(0)} + p^2 \frac{1}{2} \int_V \left[\left(\text{div } \mathbf{e}^{(1)} \right)^2 + \left(\text{rot } \mathbf{e}^{(1)} \right)^2 \right] dV + p^2 \oint_S w_s(\mathbf{e}^{(0)}, \mathbf{r}) ds$$

где w_s выбирается в виде (1.13) или (1.16).

2.2.1 Анизотропия Нееля-Брауна

Рассмотрим малую сферическую частицу с радиальной поверхностной анизотропией (1.13). При любых внешних полях, как следует из граничных условий (1.14), равновесное состояние намагниченности внутри объема частицы будет неоднородным. Следуя работе [154], будем искать это неоднородное состояние, пользуясь разложением по параметру пиннинга p . Нулевому приближению соответствует однородное намагничивание в направлении приложенного поля:

$$\mathbf{e}^{(0)} = (0, 0, 1), \quad \mathbf{H} = (0, 0, H), \quad \text{где } H = H_0 - \frac{4\pi}{3}M$$

Уравнение для определения поправки первого порядка, после проведения процедуры линеаризации, записывается в виде

$$\nabla^2 \mathbf{e}^{(1)} = qH\mathbf{e}^{(1)}, \quad (2.6)$$

с граничным условием при $r = 1$

$$\partial \mathbf{e}^{(1)} / \partial r = -(\mathbf{e}_r^{(0)})[(\mathbf{e}_r^{(0)})\mathbf{e}^{(0)} - \mathbf{i}_r], \quad (2.7)$$

где \mathbf{i}_r – единичный вектор направления оси r в сферической системе координат.

Поскольку \mathbf{e} – единичный вектор, поправка первого порядка должна быть перпендикулярна к решению нулевого приближения. Это условие (его также называют условием трансверсальности) позволяет записать искомое решение в форме

$$\mathbf{e}^{(1)} = \mathbf{e}^{(0)} \times \mathbf{G},$$

где \mathbf{G} – некоторый вектор, который, как следует из (2.6), удовлетворяет уравнению

$$\nabla^2 \mathbf{G} = qH\mathbf{G}. \quad (2.8);$$

Решение последнего удобно представить в виде разложения по системе векторных шаровых функций, предложенных Сорокиным [155]:

$$\mathbf{G} = \sum_{l=0}^m \sum_{m=-l}^{m=l} \{f_{lm}(r)\mathbf{i}_r + g_{lm}(r)\mathbf{r}\nabla + h_{lm}(r)\mathbf{r} \times \nabla\} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\phi}, \quad (2.9)$$

где $P_l^{|m|}(\cos\theta)$ – полиномы Лежандра. Подробнее, свойства векторных шаровых функций рассмотрены в Приложении 1 к настоящей работе. Поскольку в сферической системе координат имеет место соотношение $\mathbf{e}^{(0)} = \mathbf{i}_r \cos\theta - \mathbf{i}_\theta \sin\theta$, приходим к выводу, что векторное поле \mathbf{G} имеет проекцию только на ось ϕ . Тогда граничные условия (2.7) примут вид

$$\frac{\partial G_\phi}{\partial r} - \frac{1}{3} \frac{\partial}{\partial \theta} P_2 = 0, \quad (2.10)$$

где $P_2(\cos\theta) = \frac{1}{4}(3\cos 2\theta + 1)$ – второй полином Лежандра.

Из граничных условий (2.10) следует, что для рассматриваемой задачи необходимо найти амплитуду моды с меридиональным числом $l=2$ и азимутальным $m=0$. С учетом того, что коэффициенты $f_{lm}(r) = g_{lm}(r) = 0$, разложение (2.9) упрощается и принимает вид:

$$\mathbf{G} = h_2(r)\mathbf{r} \times \nabla(P_2(\cos\theta)). \quad (2.11)$$

После подстановки (2.11) в (2.10) и (2.8) для определения функции $h_2(r)$ получаем уравнение

$$h_2'' + \frac{2}{r}h_2' - \left(qH + \frac{6}{r^2}\right)h_2 = 0, \quad (2.12)$$

с граничным условием, при $r=1$:

$$h_2'(1) = \frac{1}{3}, \quad (2.13)$$

здесь и далее штрих обозначает производную по радиусу.

Решение уравнения (2.12), удовлетворяющее условию (2.13), есть

$$h_2(r) = \frac{1}{3} \frac{j_2(\sqrt{-qHr})}{j_2'(\sqrt{-qH})}, \quad (2.14)$$

где $j_2(r)$ – сферическая функция Бесселя первого рода. Найденную поправку удобно записать в цилиндрической системе координат, где внешнее поле направлено по оси z :

$$e_\rho^{(1)} = -h_2(r)P_2(\cos\theta) = \frac{1}{2} \frac{j_2(\sqrt{qHr})}{j_2'(\sqrt{qH})} \sin 2\theta, \quad (2.15)$$

Точка над полиномом означает дифференцирование по углу θ . Как видно, полученное решение имеет проекцию только на ось ρ . Распределение намагниченности, с учетом поправки первого порядка по параметру пиннинга, представлено на Рис. 2.1

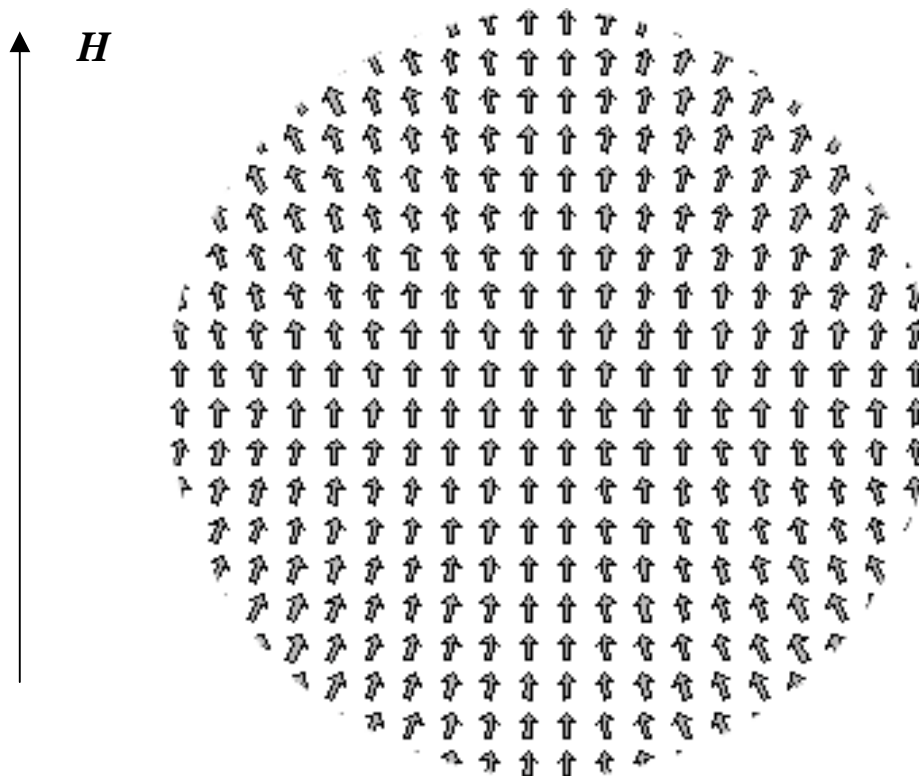


Рис. 2.1 Неоднородное поле намагниченности, вызванное радиальной поперхностной анизотропией Нееля–Брауна, учитывающее поправку первого порядка (2.15). На рисунке изображено меридиональное сечение частицы, проходящее через внешнее поле (ось z). Для наглядности, вертикальная компонента намагниченности взята равной единице.

2.2.2 Анизотропия Аарони

Перейдем к нахождению основного состояния намагниченности в частицах, где поведение магнитных моментов на поверхности описывается слагаемым, предложенным Аарони (1.16). Однородное распределение намагниченности возможно в двух случаях:

- ось легкого намагничивания параллельна внешнему полю;
- ось легкого намагничивания перпендикулярна внешнему полю.

В остальных ситуациях граничные условия (1.17) запрещают появление однородного решения.

Рассмотрим сферическую ферромагнитную частицу, находящуюся во внешнем поле $\mathbf{H}(0,0,H)$. Единичный вектор легкой оси (см. 1.16) имеет следующие координаты $\mathbf{n}(n_x,0,n_z)$. Ищем решение в виде ряда по параметру закрепления магнитных моментов. Нулевое приближение имеет вид:

$$\mathbf{e}^{(0)}(0,0,1), \mathbf{H}(0,0,H), H = H_0 - \frac{4\pi}{3}.$$

В обменном приближении уравнение для определения поправки первого порядка записывается как (ср. (2.5)):

$$\nabla^2 \mathbf{e}^{(1)} = qH\mathbf{e}^{(1)}, \quad (2.16)$$

с граничным условием, устанавливаемым при $r = 1$:

$$\frac{d}{dr} e_x^{(1)} = n_z n_x. \quad (2.17)$$

Уравнение (2.15) удобно решать если записать компоненты вектора $\mathbf{e}^{(1)}$ в декартовой системе координат как функции сферических координат r, θ, ϕ . Несложно показать, что:

$$e_x^{(1)} = n_z n_x \frac{j_0(\sqrt{-qHr})}{j_0(\sqrt{-qH})} = n_z \sqrt{1 - n_z^2} \frac{j_0(\sqrt{-qHr})}{j_0(\sqrt{-qH})}, \quad (2.18)$$

где j_0 – сферическая функция Бесселя первого рода, а штрих означает дифференцирование по радиусу. На Рис. 2.2 показано распределение намагниченности с учетом малой пространственно-неоднородной добавки, лежащей в плоскости векторов \mathbf{H} и \mathbf{n} .

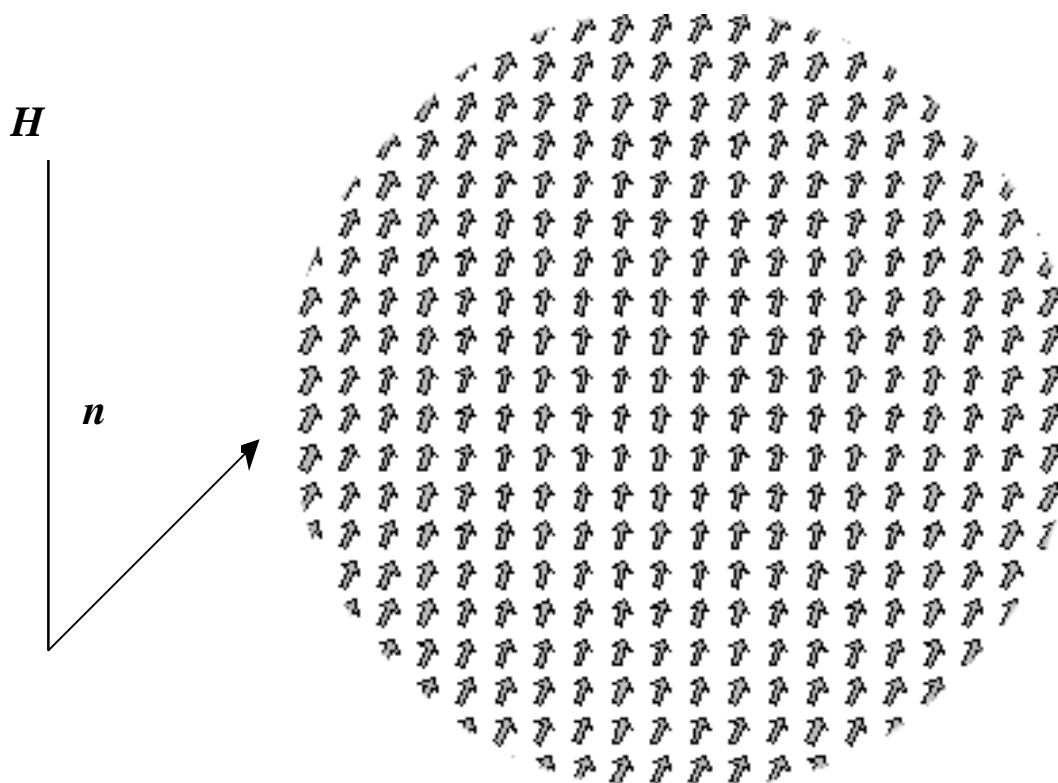


Рис. 2.2 Неоднородное поле намагниченности, вызванное поверхностной анизотропией Аарони, с учетом малой поправки (2.18). На рисунке представлено сечение частицы, проходящее через внешнее поле и ось анизотропии. Угол между векторами \mathbf{H} и \mathbf{n} составляет 45° . Для наглядности, вертикальная компонента взята равной единице.

2.3 Выводы

Рассмотрена структура равновесных состояний в частицах, которые в отсутствие поверхностной анизотропии были бы однодоменными в классическом смысле, т.е. однородно намагниченными по всему объему. Закрепление спинов меняет ситуацию. Как видно из формул (2.15) и (2.18) основное состояние намагниченности при учете поверхностных эффектов оказывается неоднородным, а именно существует малая пространственно-зависящая добавка, амплитуда которой определяется параметром пиннинга. Для малых парамет-

ров пиннинга пространственная модуляция определена формулами (2.15) для анизотропии Нееля-Брауна (2.18) для анизотропии Аарони.

Поскольку равновесное состояние намагниченности, которому соответствует минимум сводной магнитной энергии частицы, нам известно, то проведем качественное исследование динамического поведения малых отклонений от такого состояния.

Любое отклонение δM намагниченности от равновесного значения, которое достаточно малое, чтобы его можно было достигнуть обратимым путем, вызывает увеличение свободной энергии и приводит к появлению момента сил, стремящегося вернуть вектор намагниченности в первоначальное равновесное положение. В результате, возникает прецессия намагниченности вокруг этого положения; это движение представляет собой собственные колебания рассматриваемой магнитной системы. Характер таких колебаний и их частота зависят от моментов сил, действующих на систему. Фактически действующий момент определяется зависимостью от намагниченности свободной энергии вблизи минимума последней, т.е. в окрестности равновесного состояния.

Если зондирующее поле мало по сравнению с внутренними полями, то ФМР происходит без разрушения основного состояния намагниченности. Определенный тип колебаний возбуждается высокочастотным магнитным полем только при выполнении ряда условий. Поскольку во время прецессии с малым углом величина намагниченности, а следовательно, и момент количества движения $J = M/\gamma$ остаются постоянными, кинетическая энергия не изменяется при движении. Отсюда следует, что сохраняется и полная потенциальная энергия, роль которой в нашем случае выполняет свободная энергия системы. Поэтому движение происходит по траектории, которая определяется условием постоянства свободной энергии. Другое важнейшее условие состоит в равенстве частот возбуждающего поля и соответствующего собственного колебания системы. При ФМР речь идет о возбуждении и поддержании однородной пре-

цессии во всей частице, учет же неоднородного распределения намагниченности существенно сказывается на отклике системы.

Малость радиочастотного поля по сравнению с внутренними полями частицы в исследуемых нами случаях означает малость отношения радиочастотного поля к внешнему $\varepsilon = h/H$ по сравнению с числом пиннинга $p = K_s R / \alpha M^2$, т.е. мы требуем $\varepsilon \ll p$. Проведем некоторые оценки. Для рассматриваемых частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ константа неоднородного обмена $\alpha \sim 10^{-12} - 10^{-11}$ см², намагниченность $M \sim 400$ Гс, константа поверхностной анизотропии $K_s \sim 0.1$ эрг/см², радиус частицы $R \sim 10^{-6}$ см, внешнее поле (характерное для наблюдения ФМР) $H \sim 3000$ Э, радиочастотное поле $h \sim 3$ Э. Следовательно характерные безразмерные параметры задачи имеют следующий порядок: $p \sim 0.01 - 0.1$ и $\varepsilon \sim 0.001$. Поэтому наблюдаемый динамический отклик системы, в соответствие с условием трансверсальности (следствие условия сохранения длины вектора намагниченности), или иными словами сохранением равновесной магнитной структуры с точностью до первого порядка по параметру ε , должен быть перпендикулярен основному состоянию намагниченности.

Для анизотропии Нееля-Брауна последнее условие требует, чтобы возмущение имело проекцию только на ось ϕ цилиндрической системы координат. Поскольку существует только одно решение с азимутальным числом $m = 0$ (см. Приложение 1), указанная мода не может быть возбуждена линейным радиочастотным полем. Таким образом, появление стационарной пространственно-зависимой добавки к однородному распределению намагниченности накладывает существенные ограничения на возможность наблюдения линейного отклика в радиочастотном поле. В частности, для сферической частицы с анизотропии Нееля-Брауна возникает запрет на возбуждение линейного сигнала пространственно однородным переменным полем

Для анизотропии Аарони отклик перпендикулярен плоскости, в которой лежат стационарная пространственно-зависимая добавка и вектор $e^{(0)}$. Это вы-

зывает зависимость сигнала от угла между радиочастотным полем и этой плоскостью. Заметим, что в известных нам экспериментах такая зависимость не наблюдалась. Это заставляет предположить, что гипотеза Аарони недостаточно полна для описания магнитодинамики частицы при произвольной ориентации ее оси. Однако имеются два физически важных случая—ситуации, когда равновесное распределение намагниченности остается однородным—в которых модель Аарони вполне подходит для интерпретации радиочастотных экспериментов.

Глава 3

ФМР в частицах с поверхностной анизотропией Аарони

В этой главе рассмотрены неоднородные колебания намагниченности в сферической однодоменной ферромагнитной частице, где, наряду с одноосной объемной, имеется также и одноосная поверхностная анизотропия. В линейном приближении изучена низшая неоднородная мода, имеющая симметрию радиочастотного поля, которая должна быть заметна при наблюдении ферромагнитного резонанса. Получены дисперсионные соотношения, в случае, когда ось легкого намагничивания параллельна внешнему полю и для случая сильных внешних полей, когда ось частицы перпендикулярна внешнему полю. Найдено, что поверхностный вклад обратно пропорционален линейному размеру частицы.

3.1 Спектр собственных колебаний намагниченности частицы

Физика мелких ферромагнитных частиц, находящихся в состоянии, близком к состоянию однородного намагничения, активно развивается с начала 50-х годов. В основе подхода к объяснению свойств малой ферромагнитной частицы и ее поведения во внешнем магнитном поле лежат уравнения теории микромагнетизма, развитой Брауном [117] на основе фундаментальной работы Ландау и Лифшица [20]. Цель этой теории – определение распределения намагниченности $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ как функции координат внутри частицы при заданных внешних условиях и при условии, что модуль этого вектора всюду постоянен и равен намагниченности насыщения $M(T)$ при заданной температуре.

В большинстве задач микромагнетизма используется „естественное“ граничное условие

$$\mathbf{e} \times (N \nabla) \mathbf{e} = 0, \quad (3.1)$$

где N – вектор внешней нормали к поверхности S ферромагнитного образца и \mathbf{e} – единичный вектор намагниченности. Соотношение (3.1) есть результат

формальной минимизации функционала F свободной энергии системы, когда наряду с зеемановской энергией, принимаются во внимание неоднородный обмен, эффективная магнитная анизотропия и магнитостатический вклад:

$$F = \int_V f dV, \quad f = \alpha M^2 (\nabla \mathbf{e})^2 + w_A(\mathbf{r}, \mathbf{e}) - \frac{1}{2} M \mathbf{e} \mathbf{H}_d - M \mathbf{e} \mathbf{H}; \quad (3.2)$$

здесь α – параметр неоднородного обменного взаимодействия, M – намагниченность ферро(ферри)магнитного материала, \mathbf{H}_d – поле внутри образца, создаваемое магнитными полюсами, w_A – плотность эффективной объемной анизотропии (обладает симметрией кристалла), \mathbf{H} – внешнее поле.

Очевидно, что формула (3.1) не учитывает возможных отличий спиновых состояний на поверхности ферромагнитного тела от состояния спинов в объеме. Такие отличия могут возникать, из-за дефицита соседей, присутствия примесных атомов и т. д. Удобный путь учета спиновых состояний на поверхности ферромагнитного тела – добавление к макроскопической объемной энергии частицы слагаемого [116,117], отражающего их определенные особенности. В работах [119,120] Аарони предположил наличие поверхностных ситуаций, где основную роль играет вклад кристаллографического типа, “выходящий” на границу частицы из ее объема. При этом происходит снижение симметрии решетки и модификация спин-орбитального взаимодействия. Для простейшего одноосного случая такая анизотропия совпадает по направлению с объемной, но может значительно отличаться от нее по величине. Она задается поверхностной функцией (1.16):

$$f_S = -K_S (\mathbf{e} \mathbf{n})^2,$$

где K_S – характерная плотность энергии, а \mathbf{e} и \mathbf{n} – единичные векторы направлений намагниченности и оси анизотропии. При варьировании свободной энергии [117] (где объемные слагаемые включают: неоднородный обмен, одноосную анизотропию, вклад размагничивания и зеемановскую энергию) граничное условие, учитывающее наличие поверхностной легкой оси, принимает вид (1.17)

$$(N\nabla e) = -\left(K_s/2\alpha M^2\right) (en) [(en)e - n].$$

Здесь α – параметр неоднородного обмена и N – нормаль к поверхности частицы. Из (1.17) следует, что в присутствии внешнего поля H_0 частица сохраняет однодоменное состояние если: 1) внешнее поле параллельно оси легкого намагничивания или 2) поле перпендикулярно легкой оси частицы и велико ($H_0 > H_A$) по сравнению с полем объемной анизотропии $H_A = 2K/M$. В обоих случаях равновесное направление намагниченности $e^{(0)}$ совпадает с H_0 .

Отметим материаловедческую сторону модели Аарони. Она отражает известный факт. А именно [123], магнитная анизотропия реальных дисперсных систем, даже весьма разбавленных, почти всегда одноосна. Легкая ось в дисперсном состоянии возникает независимо от того, какой тип симметрии имеет тот же материал в массивном образце. Этот факт невозможно строго доказать, но практически он оказывается очень полезным. Ниже изложены результаты расчета ФМР для систем частиц с анизотропией Аарони.

Пусть к частице, имеющей объемную анизотропию типа “легкая ось”, приложено постоянное подмагничивающее поле H_0 . После его включения связанная система, состоящая из объемной и поверхностной спин-структур, приходит в состояние равновесия, характеризуемое равновесным направлением намагниченности $e^{(0)}$. Когда магнитное поле параллельно легкой оси, граничное условие (1.17) для возмущений намагниченности $\delta e = e - e^{(0)}$ принимает вид

$$(N\nabla)\delta e = -\left(K_s/2\alpha M^2\right)\delta e. \quad (3.3)$$

Если H_0 больше поля объемной анизотропии и перпендикулярно оси легкого намагничивания n , для δe имеем

$$(N\nabla)\delta e = \left(K_s/2\alpha M^2\right)(n\delta e)n. \quad (3.4)$$

Отметим, что анизотропия граничных условий (1.17) относительно направления оси частицы приводит к отличию выражений (3.3) и (3.4). В свою очередь, формула (3.4) записывается по-разному для различных проекций возмущения.

3.1.1 Легкая ось параллельна внешнему полю

Будем описывать магнитодинамику частицы уравнением Ландау–Лифшица [20]

$$\frac{d\mathbf{e}}{dt} = -\gamma(\mathbf{e} \times \mathbf{H}_{eff}) - \lambda\gamma(\mathbf{e} \times (\mathbf{e} \times \mathbf{H}_{eff})), \quad (3.5)$$

где эффективное магнитное поле, действующее внутри частицы, имеет вид

$$\mathbf{H}_{eff} = \mathbf{H}_0 + 2M\alpha\nabla^2\mathbf{e} + (2K/M)(\mathbf{e}\mathbf{n})\mathbf{n} - \nabla\psi^i. \quad (3.6)$$

Здесь γ – гиромагнитное отношение, λ – параметр затухания, ψ^i – внутренний магнитостатический потенциал, а $-\nabla\psi^i$ – магнитное поле, создаваемое объемными и поверхностными магнитными зарядами внутри частицы. Направим ось z декартовой системы координат вдоль равновесного направления намагниченности. В выбранной системе координат

$$\mathbf{M}^{(0)} = (0,0,M), \quad \mathbf{n} = (0,0,1), \quad \mathbf{H}_0 = (0,0,H_0). \quad (3.7)$$

Проведем линеаризацию уравнения (3.5) с учетом нормировки $\mathbf{e}^2 = 1$. Равновесная намагниченность однородна и параллельна оси z – см. запись (3.7) – так что ее малые отклонения поперечны, т.е. имеют только x и y проекции. Обозначим их через e_x и e_y и, опуская знак приращения, запишем в осцилляторной форме

$$e_x, e_y \sim \exp(i\Omega t). \quad (3.8)$$

Поскольку уравнение (3.5) содержит релаксационный член, частота колебаний Ω предполагается комплексной. Подставляя (3.6) и (3.8) в уравнение (3.5) с учетом (3.7), находим

$$\begin{aligned} -(i\gamma\Omega)e_x + (2\alpha M\nabla^2 - H_z)e_y + \lambda(2\alpha M\nabla^2 - H_z)e_x &= (\nabla\psi^i)_y + \lambda(\nabla\psi^i)_x \\ (i\gamma\Omega)e_y + (2\alpha M\nabla^2 - H_z)e_x - \lambda(2\alpha M\nabla^2 - H_z)e_y &= (\nabla\psi^i)_x - \lambda(\nabla\psi^i)_y \end{aligned} \quad (3.9)$$

где

$$H_z = H_0 + H_A - 4\pi M/3, \quad (3.10)$$

здесь $H_A = 2K/M$ – поле объемной анизотропии частицы, а $4\pi M/3$ – поле размагничивания для сферы.

В работе [119,120] Аарони показал, что уравнения для возмущений намагниченности упрощаются, если рассматривать декартовые проекции возмущения вектора e как функции сферических координат r, θ, ϕ . Обозначая

$$q = R^2/2\alpha, \quad H_* = \Omega/\gamma \quad (3.11)$$

(здесь H_* , как и Ω в формуле (3.8), предполагается комплексным), перейдем к безразмерным переменным, выбрав в качестве единицы длины радиус частицы R , единицы поля – намагниченность M , а единицы магнитного потенциала – величину MR . Преобразуя уравнения (3.9) с учетом обозначений (3.11), приходим к системе обезразмеренных уравнений для возмущений намагниченности

$$\begin{aligned} (\nabla^2 - qH_z)e_y - (iqH_*)e_x + \lambda(\nabla^2 - qH_z)e_x &= q(\nabla\psi^i)_y + \lambda q(\nabla\psi^i)_x \\ (\nabla^2 - qH_z)e_x + (iqH_*)e_y - \lambda(\nabla^2 - qH_z)e_y &= q(\nabla\psi^i)_x - \lambda q(\nabla\psi^i)_y, \end{aligned} \quad (3.12)$$

которая должна решаться совместно с уравнениями магнитостатики

$$\begin{aligned} \nabla^2\psi^i &= 4\pi \left[\sin\theta \frac{\partial}{\partial r} (e_x \cos\phi + e_y \sin\phi) + \frac{\cos\theta}{r} \frac{\partial}{\partial\theta} (e_x \cos\phi + e_y \sin\phi) \right] \\ &\quad + 4\pi \left[\frac{1}{r\sin\theta} \left(\cos\phi \frac{\partial}{\partial r} e_y - \sin\phi \frac{\partial}{\partial r} e_x \right) \right], \\ \nabla^2\psi^e &= 0. \end{aligned} \quad (3.13)$$

В принятых единицах граничные условия ставятся на сфере $r = 1$ в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial e_x}{\partial r} + p e_x = 0, \quad \frac{\partial e_y}{\partial r} + p e_y = 0, \quad \psi^i = \psi^e, \\ \frac{\partial}{\partial r} (\psi^e - \psi^i) = 4\pi \sin \theta (e_x \cos \phi + e_y \sin \phi) \end{aligned} \quad (3.14)$$

где введено обозначение (см. Глава 2 § 2.1)

$$p = K_s R / 2\alpha M^2. \quad (3.15)$$

Последний параметр следует понимать как отношение характерного значения поверхностной магнитной энергии частицы к обменной энергии объемных искажений намагниченности. Если записать определение (3.15) в виде $p = R/b$, то линейный масштаб b , аналогично тому как это делается в теории жидких кристаллов для директора [156], можно назвать экстраполяционной длиной для намагниченности. Отношение размера образца к экстраполяционной длине служит [157] относительной мерой жесткости имеющих ориентационных граничных условий. Так при $R/b \ll 1$ все пространственные искажения сосредоточены на границе частицы, и внутри объема намагниченность практически однородна. В динамике, отсюда формируется длинноволновая мода. Напротив, при $R/b \gg 1$ движение соответствует коротковолновой моде. Очевидно, что моде однородного вращения объемной намагниченности частицы (ларморова прецессия) отвечает предел $p = R/b \rightarrow 0$.

Будем искать решение путем разложения по системе функций

$$\begin{aligned} e_x &= \sum_{n,m} A_{nm} j_n(kr) \exp(im\phi) P_n^m(\cos\theta), \\ e_y &= \sum_{n,m} B_{nm} j_n(kr) \exp(im\phi) P_n^m(\cos\theta), \end{aligned} \quad (3.16)$$

где P_n^m – присоединенные полиномы Лежандра, $j_n(kr)$ – сферические функции Бесселя. При этом граничные условия (3.14) переходят в

$$\frac{d}{dr} j_n(kr) + p j_n(kr) = 0. \quad (3.17)$$

В стандартном эксперименте по измерению спектра ферромагнитного резонанса (ФМР), колебания намагниченности возбуждаются радиочастотным полем, перпендикулярным подмагничивающему. Декартовы компоненты такого зондирующего поля не зависят от сферических координат, поэтому в разложении (3.16) ему соответствуют нулевые азимутальное и меридиональное числа: $m=0$ и $n=0$. Ту же симметрию должна иметь и мода линейного отклика.

Чтобы учесть влияние магнитостатики, но не решать задачу явно, используем, как это делается в [14], интегральное приближение $\nabla\psi^i = 4\pi\langle\mathbf{e}\rangle/3$. Угловые скобки означают усреднение по объему частицы. Для длинноволновых возмущений ($k \ll 1$) допустимо положить $\langle\mathbf{e}\rangle \approx \mathbf{e}$. Тогда система уравнений (3.12) примет вид

$$\begin{aligned} (\nabla^2 - q\tilde{H}_z)e_y - iqH_*e_x + \lambda(\nabla^2 - q\tilde{H}_z)e_x &= 0, \\ (\nabla^2 - q\tilde{H}_z)e_x + iqH_*e_y - \lambda(\nabla^2 - q\tilde{H}_z)e_y &= 0, \end{aligned} \quad (3.18)$$

где $\tilde{H}_z = H_0 + H_A$. Подставляя (3.16) в (3.18), с учетом симметрии рассматриваемой моды ($m=0$, $n=0$), имеем

$$\begin{aligned} (k^2 + q\tilde{H}_z)B + iqH_*A + \lambda(k^2 + q\tilde{H}_z)A &= 0 \\ (k^2 + q\tilde{H}_z)A - iqH_*B - \lambda(k^2 + q\tilde{H}_z)B &= 0. \end{aligned} \quad (3.19)$$

Для существования нетривиального решения определитель системы (3.19) должен равняться нулю. С точностью первого порядка по параметру затухания λ имеем

$$(qH_*)^2 - 2i\lambda qH_*(k^2 + q\tilde{H}_z) = (k^2 + q\tilde{H}_z)^2. \quad (3.20)$$

Дисперсионное соотношение (3.20) показывает, что закрепление спинов на поверхности приводит к тому, что неравновесная намагниченность $\mathbf{e}(\mathbf{r})$ оказывается пространственно-модулированной. Согласно представлению

(3.16) эта модуляция является радиальной. Безразмерное волновое число k , определяющее пространственный масштаб искажений $e(t)$, находится из граничного условия (3.17). Для длинноволновых возмущений ($k \ll 1$) расчет упрощается. Разложение сферической функции Бесселя $j_0(kr)$ в ряд после подстановки в (3.17) дает

$$k^2 = 3p, \quad (3.21)$$

что подтверждает корректность использованного приближения, так как мы положили $p \ll 1$. Для компонент динамической намагниченности из (3.21) следуют выражения

$$e_x = A \left(1 - \frac{1}{2} p^2 r^2 \right) \exp(i\Omega t), \quad e_y = B \left(1 - \frac{1}{2} p^2 r^2 \right) \exp(i\Omega t). \quad (3.22)$$

Исключая k из соотношения (3.20) посредством (3.21) и переходя к размерным частотам и полям, получаем

$$(\Omega/\gamma)^2 - 2i\lambda(\Omega/\gamma)(H_{ex} + H_A + H_o) = (H_{ex} + H_A + H_o)^2. \quad (3.23)$$

Здесь
$$H_{ex} = 2\alpha M k^2 / R^2 = 6\alpha p M / R^2 \quad (3.24)$$

– внутренне поле, создаваемое неоднородностью намагниченности. Разрешая квадратное уравнение (3.23) относительно Ω , получим

$$\Omega = \gamma(\pm 1 + i\lambda)[H_0 + H_A + 3K_s/MR]. \quad (3.25)$$

Откуда для частоты прецессии и времени релаксации следуют выражения

$$\begin{aligned} \omega = \text{Re}\Omega &= \pm\gamma[H_0 + H_A + 3K_s/MR], \\ \tau = \text{Im}\Omega &= (\gamma\lambda)^{-1}[H_0 + H_A + 3K_s/MR]^{-1}. \end{aligned} \quad (3.26)$$

Формулы (3.25) и (3.26) показывают, что при наличии одноосной поверхностной анизотропии собственные колебания магнитного момента частицы происходят с частотой повышенной по сравнению с той, что предсказывает стандартная модель (3.1). Добавка к частоте оказывается размерно-зависимой и составляет

$$\Delta\omega = 3\gamma K_s / MR. \quad (3.27)$$

3.1.2 Легкая ось перпендикулярна внешнему полю

Рассмотрим теперь динамику возмущений намагниченности при граничном условии (3.2). В этом случае направление внешнего поля перпендикулярно оси легкого намагничивания частицы, а по своей величине это поле больше поля объемной анизотропии, т.е. $H_0 > H_A$. В столь сильном поле намагниченность имеет только одно равновесное направление $\mathbf{e}^{(0)} \parallel \mathbf{H}_0 \perp \mathbf{n}$. В выбранной системе координат имеем

$$\mathbf{M}^{(0)} = (0, 0, M), \quad \mathbf{n} = (n_x, n_y, 0), \quad \mathbf{H}_0 = (0, 0, H_0). \quad (3.28)$$

Так как выражение (3.2) приводит к различному типу граничных условий для разных проекций возмущения, представим возмущение в виде

$$\begin{pmatrix} e_x \\ e_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} n_x & -n_y \\ n_y & n_x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e_{\parallel} \\ e_{\perp} \end{pmatrix}, \quad (3.29)$$

где e_{\parallel} и e_{\perp} ищем в виде:

$$\begin{aligned} e_{\parallel} &= \sum_{n,m} A_{nm} j_n(kr) \exp(im\phi) P_n^m(\cos\theta), \\ e_{\perp} &= \sum_{n,m} B_{nm} j_n(kr) \exp(im\phi) P_n^m(\cos\theta). \end{aligned} \quad (3.30)$$

Здесь e_{\parallel} – компонента возмущения вдоль оси легкого намагничивания частицы, а e_{\perp} – компонента возмущения перпендикулярная магнитной оси частицы.

Выберем (для определенности) вектор возмущения так, чтобы e_{\parallel} , e_{\perp} и $\mathbf{e}^{(0)}$ образовывали правую тройку векторов. Тогда смысл выражения (3.29) – переход от системы координат, где магнитная ось частицы направлена по оси абсцисс, к произвольной системе координат путем поворота вокруг оси z , вдоль которой направлен вектор равновесной намагниченности. Действуя аналогично предыдущему расчету, для интересующей нас моды ($n = 0$, $m = 0$) получаем систему амплитудных уравнений

$$\begin{aligned} \left[iqH_* + \lambda(k_1^2 + qH_0 - qH_A) \right] A + (k_2^2 + qH_0) B &= 0, \\ \left[k_1^2 + qH_0 - qH_A \right] A - \left[iqH_* + \lambda(k_2^2 + qH_0) \right] B &= 0, \end{aligned} \quad (3.31)$$

с граничными условиями при $r = 1$

$$\frac{d}{dr} j_n(k_1 r) - p j_n(k_1 r) = 0, \quad \frac{d}{dr} j_n(k_2 r) = 0. \quad (3.32)$$

Нетривиальное решение системы (3.31) существует если определитель системы равен нулю. С точностью до второго порядка по параметру затухания имеем

$$(qH_*)^2 - i\lambda qH_* (k_1^2 + k_2^2 + 2qH_0 - qH_A) = (k_1^2 + qH_0 - qH_A)(k_2^2 + qH_0). \quad (3.33)$$

Условие (3.32) показывает, что допустимо решение с радиальным волновым числом $k_2 = 0$. Принимая это, найдем k_1 из уравнения (3.32). Раскладывая в ряд по k_1 для длинноволновых возмущений находим

$$k_1^2 = -3p. \quad (3.34)$$

Мнимость волнового числа (3.34) означает, что разложение (3.30), в действительности, содержит сферические функции Бесселя мнимого аргумента. Подстановка (3.34) в (3.33) и преобразование к размерной форме дает дисперсионное соотношение в виде

$$(\Omega/\gamma)^2 - 2i\lambda(\Omega/\gamma) \left[H_0 + \frac{1}{2}(H_{ex} - H_A) \right] = H(H_0 + H_{ex} - H_A), \quad (3.35)$$

где поле неоднородного обмена теперь есть

$$H_{ex} = 2\alpha M^2 k_1^2 / R^2 = -6\alpha p M / R^2. \quad (3.36)$$

Для малых полей анизотропии и малых полей неоднородного обмена (длинноволновые возмущения), а также для случая сильного внешнего поля, квадратное уравнение (3.35) можно переписать в симметризованном виде.

$$(\Omega/\gamma)^2 - 2i\lambda(\Omega/\gamma) \left[H_0 + \frac{1}{2}(H_{ex} - H_A) \right] = \left[H_0 + \frac{1}{2}(H_{ex} - H_A) \right]^2. \quad (3.37)$$

Предпочтительность последней формулы в том, что ее легко интерпретировать при рассмотрении вынужденных магнитных колебаний. Действительно, ее левая часть, которая должна образовывать знаменатель резонансного лоренциана, уже записана в стандартном виде.

Решая уравнения (3.35) с учетом (3.36) в приближении малых λ , получим

$$\Omega = \gamma(\pm 1 + i\lambda) \left[H_0 - \frac{1}{2}(H_A + 3K_S/MR) \right], \quad (3.38)$$

откуда для частоты прецессии и времени релаксации следуют выражения

$$\begin{aligned} \omega = \text{Re}\Omega &= \pm\gamma \left[H_0 - \frac{1}{2}(H_A + 3K_S/MR) \right], \\ \tau = \text{Im}\Omega &= (\gamma\lambda)^{-1} \left[H_0 - \frac{1}{2}(H_A + 3K_S/MR) \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (3.39)$$

Используя найденное решение для записи компонент неравновесной намагниченности, из (3.30) находим (ср. с (3.22)):

$$e_x = A \left(1 + \frac{1}{2} p^2 r^2 \right) \exp(i\Omega t), \quad e_y = B \exp(i\Omega t). \quad (3.40)$$

Таким образом, в случае перпендикулярной полю оси поверхностной анизотропии (ось x) закрепление намагниченности на границе не влияет на компоненту возмущения, перпендикулярную этой оси. Компонента же возмущения, направленная вдоль оси анизотропии усиливается при удалении от центра частицы. Размерно-зависимая добавка к частоте оказывается отрицательной

$$\Delta\omega = -\frac{3}{2} K_S / MR. \quad (3.41)$$

В этом случае собственные колебания магнитного момента частицы происходят с пониженной частотой по сравнению с той, что дает стандартная модель (3.1).

3.2 Тензор восприимчивости

Рассмотрим теперь ферромагнитную сферическую частицу, помещенную во внешнее поле. Равновесное направление намагниченности в каждой точке частицы для, рассмотренных случаев § 3.1.1 и § 3.1.2 совпадает по направлению с полем \mathbf{H}_0 . Кроме статического поля \mathbf{H}_0 , на тело действует высокочастотное поле $\mathbf{h}(t)$, зависящее от времени как $e^{i\omega t}$. В стандартных экспериментах по ФМР $|\mathbf{h}(t)| \ll |\mathbf{H}_0|$. Под воздействием этого поля намагниченность приобретает динамическую составляющую \mathbf{m} с такой же временной зависимостью. Несложно получить выражение для тензора восприимчивости. Он имеет вид для малого параметра затухания λ

$$\chi = \chi_{xx} = \chi_{yy} = \frac{M}{H_{eff}} \frac{\omega_H^2 + i\lambda\omega\omega_H}{\omega_H^2 - \omega^2 + 2i\lambda\omega\omega_H}, \quad (3.42)$$

$$i\bar{\chi} = \chi_{xy} = -\chi_{yx} = \frac{M}{H_{eff}} \frac{i\omega\omega_H}{\omega_H^2 - \omega^2 + 2i\lambda\omega\omega_H},$$

$$\omega_H = \gamma H_{eff} = \gamma \left(H_0 + H_A + \frac{3K_s}{RM} \right),$$

если легкая ось совпадает по направлению с внешним полем и

$$\chi_{xx} = \chi_{yy} = \frac{M}{H_{eff}} \frac{\omega_H\omega_1 + i\omega\omega_H}{\omega_H^2 - \omega^2 + 2i\lambda\omega\omega_H}, \quad (3.43)$$

$$\chi_{xy} = \frac{M}{H_{eff}} \frac{i\omega\omega_H + n_x \sqrt{1-n_x^2} \omega_2 \omega_H}{\omega_H^2 - \omega^2 + 2i\lambda\omega\omega_H},$$

$$\chi_{yx} = \frac{M}{H_{eff}} \frac{-i\omega\omega_H + n_x \sqrt{1-n_x^2} \omega_2 \omega_H}{\omega_H^2 - \omega^2 + 2i\lambda\omega\omega_H},$$

$$\omega_H = \gamma H_{eff} = \gamma \left(H_0 - \frac{1}{2} \left(H_A + \frac{3K_s}{RM} \right) \right),$$

$$\omega_1 = \gamma \left(\frac{3K_s}{RM} n_x^2 + H_A + H_0 \right),$$

$$\omega_2 = \gamma \left(\frac{3K_s}{RM} + H_A \right),$$

если легкая ось перпендикулярна внешнему полю.

Из выражений (3.42) и (3.43) видно, что динамическая намагниченность \mathbf{m} линейно зависит от высокочастотного поля \mathbf{h} , в матричной форме эта зависимость записывается в виде

$$\begin{pmatrix} m_x \\ m_y \\ m_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} & 0 \\ \chi_{yy} & \chi_{yx} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_x \\ h_y \\ h_z \end{pmatrix}. \quad (3.44)$$

Чтобы выявить тензорный характер восприимчивости мы предположили наличие некоторого периодического поля с зависимостью от времени вида $e^{i\omega t}$. Если бы поле имело круговую поляризацию, то соотношения между циркулярными компонентами намагниченности для (3.44) были бы скалярными. В этом легко убедиться, вводя циркулярные компоненты поля h

$$h_+ = h_x + ih_y, \quad h_- = h_x - ih_y. \quad (3.45)$$

Подставляя их в (3.42), получаем скалярные соотношения $m_{\pm} = (\chi \pm \bar{\chi})h_{\pm}$, которые аналогично могут быть записаны в матричной форме

$$\begin{pmatrix} m_+ \\ m_- \\ m_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi + \bar{\chi} & 0 & 0 \\ 0 & \chi - \bar{\chi} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_+ \\ h_- \\ h_z \end{pmatrix}. \quad (3.46)$$

Видно, что тензор χ для циркулярных компонент является диагональным и, следовательно, эти компоненты могут рассматриваться как характеристические колебания ферромагнетика. Можно ввести обозначения

$$\chi_+ = \chi + \bar{\chi}, \quad \chi_- = \chi - \bar{\chi}. \quad (3.47)$$

и записать

$$m_{\pm} = \chi_{\pm} h_{\pm}. \quad (3.48)$$

с помощью (3.42) получим

$$\chi_{\pm} = \frac{\gamma M (\omega_H \pm \omega + i\lambda\omega)}{\omega_H^2 - \omega^2 + 2i\lambda\omega\omega_H} \approx \frac{\gamma M (\omega_H + i\lambda\omega \pm \omega)}{(\omega_H + i\lambda\omega + \omega)(\omega_H + i\lambda\omega - \omega)} = \quad (3.49)$$

$$\frac{\gamma M}{(\omega_H \mp \omega + i\lambda\omega)}.$$

Очевидно, что только одна из скалярных восприимчивостей, а именно χ_+ , обладает резонансными свойствами, другая же монотонно уменьшается с ростом ω . Такое поведение связано с тем, что направление собственной прецессии вектора намагниченности задается ориентацией поля \mathbf{H}_0 и что прецессия возбуждается лишь в том случае, когда направление вращения вектора \mathbf{h} совпадает с направлением собственной прецессии намагниченности. При противоположных направлениях вращения взаимодействие между \mathbf{h} и \mathbf{M} очень слабо и не приводит к резонансу.

Если мы посмотрим на выражение (3.43) для тензора намагниченности, то отметим, что его форма становится значительно более сложной и он не приводится к диагональному виду путем перехода к циркулярным компонентам поля \mathbf{h} . Исключение составляет случай, когда \mathbf{h} параллельно или перпендикулярно направлению n легкой оси частицы.

В экспериментальных устройствах обычно $\mathbf{h} = (h_x, 0, 0)$. Измеряется величина χ_{xx} , т. е. одна из диагональных компонент тензора восприимчивости. При учете потерь эта величина комплексна $\chi_{xx} = \chi' - i\chi''$, так что необходимы два независимых опыта для ее определения. Они реализуются путем измерения расстройки резонатора и его добротности, вызванных наличием ферромагнитного образца. Первый опыт дает χ' , а второй χ'' . Зависимости величин χ' и χ'' от частоты вблизи ферромагнитного резонанса для (3.42) и (3.43) могут быть аппроксимированы выражениями

$$\chi' = \frac{\gamma M \omega_H (\omega_H^2 - \omega^2)}{(\omega_H^2 - \omega^2)^2 + 4\lambda^2 \omega^2 \omega_H^2}, \quad \chi'' = \frac{\gamma M \omega \omega_H^2}{(\omega_H^2 - \omega^2)^2 + 4\lambda^2 \omega^2 \omega_H^2}, \quad (3.50)$$

если легкая ось параллельна внешнему полю и

$$\chi' = \frac{\gamma M \omega_1 (\omega_H^2 - \omega^2)}{(\omega_H^2 - \omega^2)^2 + 4\lambda^2 \omega^2 \omega_H^2}, \quad \chi'' = \frac{\gamma M \omega \omega_H \omega_1}{(\omega_H^2 - \omega^2)^2 + 4\lambda^2 \omega^2 \omega_H^2}, \quad (3.51)$$

когда направление внешнего поля перпендикулярно легкой оси частицы. В выражениях (3.50) и (3.51) как в (3.42) и в (3.43) отброшены члены порядка λ^2 .

Рассмотрим лишь мнимую часть χ'' , которая характеризует поглощение энергии в образце. Мощность, поглощенная в единице объема, т.е. энергия, выделившаяся в 1см^3 в 1с, пропорциональна χ'' и может быть записана следующим образом

$$\frac{dW}{dt} = \frac{1}{2} \omega \chi'' h^2.$$

Таким образом, зависимость χ'' от ω описывает кривую резонансного поглощения, и ее максимум точно соответствует резонансной частоте. Расстояние между точками, в которых χ'' падает до половины своего максимального значения, представляет собой так называемую ширину на половине высоты или просто ширину резонансной линии $\Delta\omega$. Можно показать, что в первом приближении $\Delta\omega = 2\tau^{-1}$, где τ время релаксации (см. (3.26) или (3.39)). Она является непосредственной мерой постоянной затухания. Положение максимума кривой $\chi''(H_0)$ дает величину резонансного поля, т.е. напряженность внешнего статического поля, при котором наступает ферромагнитный резонанс.

3.3 Выводы

Как следует из сравнения формул (3.26) и (3.39), магнитная анизотропия приводит к разнице резонансных частот для частиц по-разному ориентированных относительно приложенного поля. Эта разница обусловлена двумя вкладками – объемным и поверхностным. Вклад объемной анизотропии не зависит от размера частиц. Поверхностный же эффект, совпадая по симметрии с объемной анизотропией, привносит в резонансную частоту размерную зависимость: он обратно пропорционален линейному размеру частицы, что хорошо видно из соотношений (3.26) и (3.39).

По отношению к реальным дисперсным системам, содержащим однодоменные частицы, представленная задача является, конечно, модельной. Легко указать на ее ограничения. Это, во-первых, рассмотрение только предельных случаев ориентации и, во-вторых, пренебрежение термофлуктуационными эффектами, т.е. суперпарамагнетизмом частиц. Тем не менее, в ряде случаев предложенная модель весьма полезна для интерпретации спектров ФМР суспензий магнитных частиц, замороженных в поле.

Представим себе процесс равновесного намагничивания суспензии таких частиц. Внешнее поле H_0 действует на намагниченность, вынуждая вектор e ориентироваться вдоль H_0 . Стремясь занять положение с наименьшей энергией, в этом же направлении выстраиваются и векторы n . Пусть теперь жидкость-носитель суспензии подвергается отверждению, и внешнее поле выключается. Замораживание механических степеней свободы создает в образце “память” о направлении и величине поля намагничивания, которая записана в распределении осей анизотропии частиц. Для ее ликвидации потребовалось бы вновь изменить агрегатное состояние образца.

Если на серии таких образцов, отличающихся по дисперсионному составу (т.е. по размеру частиц), измерять ферромагнитный резонанс, накладывая подмагничивающее поле (единицы килоэрстед) заново вдоль, а затем поперек направления созданной ориентационной текстуры, то по разнице результатов, можно выделить вклад объемной анизотропии в частоту прецессии, релаксацию и т.п.

Именно таким образом – на ориентационно-текстурованных образцах с магнитной фазой из гамма-оксида железа – были выполнены эксперименты в работе [121]. Системы имели узкие гистограммы распределения частиц по размерам, что позволило надежно выявить зависимость H_{res} от размера частиц. Выяснилось, что, наряду с ожидаемым, не зависящим от размера, смещением позиции H_{res} , по отношению к реперному полю ω_0 / γ , резонансное поле проявляет еще и размерный эффект. При этом, связь с размером дисперсных

частиц хорошо укладывается в зависимость $\sim 1/R$. Сравним это с выводами нашей модели. Заметим, что в [121] ФМР измерялся по стандартной схеме: на спектрометре с фиксированной частотой возбуждения $\omega_0/\gamma = 9.3$ ГГц при подстройке внешнего поля. В такой ситуации величина резонансного поля при совпадении его направления с осью образца, согласно первой из формул (3.26), есть

$$H_{res}(0) = \omega_0/\gamma - 3K_s/MR - H_A, \quad (3.52)$$

а при перпендикулярности этих направлений из формулы (3.39) следует

$$H_{res}(90) = \omega_0/\gamma + 3K_s/2MR + H_A/2. \quad (3.53)$$

Составляя разность выражений (3.52) и (3.53), приходим к соотношению

$$2/3[H_{res}(90) - H_{res}(0)] = 3K_s/MR + H_A. \quad (3.54)$$

Следовательно, построение графика экспериментально измеряемой величины $2/3[H_{res}(90) - H_{res}(0)]$ от аргумента $1/R$ дает прямую линию, тангенс угла наклона которой есть величина $3K_s/MR$. Пересечение прямой с осью ординат определяет значение поля объемной анизотропии H_A .

Полученная зависимость (3.54) тестировалась с использованием пяти образцов магнитной жидкости на основе частиц гамма-оксида железа замороженных (текстурированных) в постоянном магнитном поле 1 Тесла. Распределение частиц по размерам в этих образцах хорошо описывается логнормальным законом с наиболее вероятным диаметром d_{mp} от 4.8 до 10 нм и параметром дисперсии от 0.1 до 0.2. Последняя величина, пересчитанная в размерных единицах, дает погрешность вдоль оси абсцисс. Для намагниченности частиц, из измерений, проведенных в работах [121], мы полагаем $M = 300$ Гс., т.е. около 75 % намагниченности массивного образца гамма-оксида железа.

Следует сделать одно важное замечание. Дело в том, что замороженная магнитная жидкость не имеет совершенной текстуры. Действительно, замораживание жидкой матрицы (глицерин) происходит при температуре около 200 К. При таких температурах упорядочению легких осей частиц n мешают их

флуктуационные движения. Формула же (3.54) пригодна для случая идеально-го упорядочивания легких осей частиц, а, значит, не учитывает влияние температуры на текстуру образцов при замораживании. Для того чтобы учесть это в работе [121] соответствующие экспериментальные данные были отнормированы по соответствующему температурному фактору расстройки. Именно эти модифицированные величины мы и используем для построения зависимости (3.54).

На Рис. 3.1 изображены два варианта фитирования экспериментальных данных. Линия 1 описывается формулой (3.54) с $H_A = 0$, и дает для константы анизотропии Аарони значение $K_s = 4.8 \times 10^{-2}$ эрг/см². Линия 2 описывается двумя параметрами формулы (3.54), где фитирование дает $K_s = 5.6 \times 10^{-2}$ эрг/см² и $H_A = -210$ Э. Погрешность экспериментальных данных составляет порядка 20 % [121].

Заметим, что из-за погрешности измерений, величину H_A с удовлетворительной точностью найти не удастся. Однако оказывается, что в изученном диапазоне размеров (4.8–10 нм) это не столь важно, поскольку (см. рисунок) поверхностный вклад оказывается существенно больше объемного.

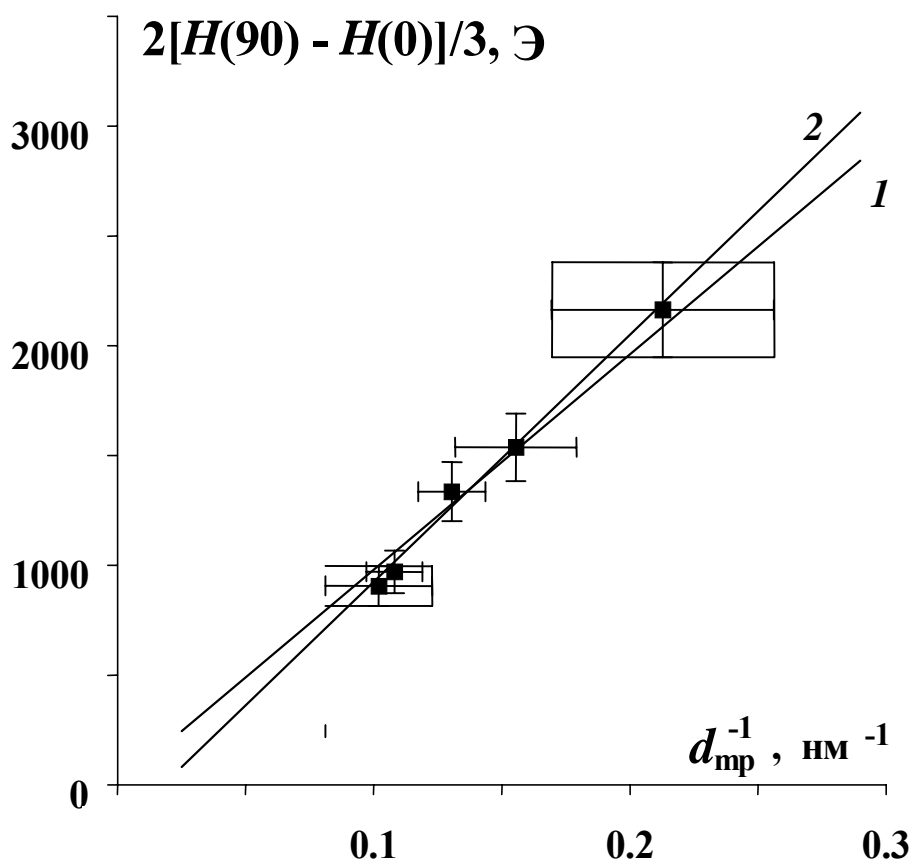


Рис.3.1 Разница резонансных полей для ориентационно текстурованных образцов магнитной жидкости, замороженной в поле 1 Тесла как функция наиболее вероятного диаметра частиц d_{mp} . Точки соответствуют данным по ФМР взятым при температуре 3.5 К и учитывают несовершенство текстуры [121]. Для линии 1: $H_A = 0$ и $K_S = 4.8 \times 10^{-2}$ эрг/см², для линии 2: $H_A = -210$ Э и $K_S = 5.6 \times 10^{-2}$ эрг/см²

Глава 4

ФМР в частицах с обменной анизотропией

В этой главе рассмотрены осцилляции намагниченности в сферической ферромагнитной частице с поверхностной однонаправленной (обменной) и одноосной объемной анизотропиями. В результате поверхностного пиннинга, однородная ларморова прецессия превращается в пространственно-модулированную моду. Для регистрируемой в эксперименте ФМР–моды получены зависимости для резонансной частоты и времени релаксации. Результаты показывают, что обменная анизотропия создает изотропный размерно-зависимый сдвиг резонансного поля. Эксперименты по ФМР на магнитных жидкостях, содержащих частицы гамма-оксида железа хорошо согласуются с этим.

4.1. Однонаправленная анизотропия

Однонаправленная (обменная) анизотропия, открытая более сорока лет назад, возникает при контакте ферромагнетик-антиферромагнетик [136 – 138]. Позднее, ее макроскопическое происхождение было ассоциировано с анизотропией Дзялошинского-Мория [158]. Открытый в 50–е годы, эффект вновь оказался в центре внимания, недавно, когда выяснилось, что обменная анизотропия играет важную роль в формировании многослойных сэндвичей [159–160], спиновых стекол [161–162] и малых частиц [163]. Если в сэндвичах, содержащих антиферромагнитную прослойку, понятие обменной анизотропии используется в своем первоначальном смысле — как поверхностный эффект, то для спиновых стекол понадобилось ввести гипотезу объемной поверхностной анизотропии. Однако, на наш взгляд, между этими двумя случаями нет принципиального отличия. Действительно, фрастрированную структуру обменных связей в спиновом стекле можно представить как сильно смятую по-

верхность ферромагнетик / антиферромагнетик (своего рода губку), погруженную в объем образца. Именно поэтому при построении собственной модели магнитной наночастицы с поверхностной обменной анизотропией и обсуждении ее свойств мы используем аналогии, взятые из физики спиновых стекол.

Замечательным свойством однонаправленной анизотропии является ее возможность подстраиваться за внешним полем. Чтобы это имело место, взаимодействие с кристаллографическими осями должно быть слабо. Данное свойство было продемонстрировано для реентратных спиновых стекол и происхождение анизотропии было объяснено наличием двух компонент [162]. Для первой компоненты, называемой динамической, направление анизотропии следует за направлением равновесной намагниченности. Другая компонента называемая жесткой, удерживает некоторое направление, заданное атомной структурой. Однако в пленках NiMn было обнаружено, что изменяющаяся компонента является доминирующей. Авторы отмечают, что обменная анизотропия наблюдаемая в 30 нм пленках более существенна чем в сплошных материалах.

В малых частицах на поверхности находится большое количество атомов. И как следствие, взаимодействие между вышедшими на поверхность из объема спинами и спинами поверхностного слоя должно быть существенным так же как и в сэндвичных структурах. С структурной точки зрения, поверхностный слой подобен пленке спинового стекла. Несомненно, существует большое количество источников магнитного беспорядка на поверхности, неполное число соседей, существование вакансий, атомов примеси и т.д. Такое заключение сейчас поддерживается большим количеством экспериментов по магнитным измерениям и рассеиванию нейтронов. Существенно, что существование поверхностного слоя с нулевой или очень низкой намагниченностью было открыто достаточно давно, в частицах феррита магнитной жидкости. Таким образом, предположение о том, что на поверхности магнитных частиц существует обменная анизотропия выглядит вполне обоснованным.

Целью представленного ниже исследования является изучение влияния обменной анизотропии на высокочастотную динамику (ларморова прецессия) намагниченности в малых частицах при низких температурах. Частица предполагается однородно намагниченным ферромагнетиком, покрытым тонким слоем спинового стекла, взаимодействующим с намагниченностью на поверхности. Для того чтобы не рассматривать намагниченность поверхности, которая должна быть малой или равной нулю, мы будем считать для простоты спиновое стекло, эффективным антиферромагнетиком. Такое предположение возможно [62], поэтому в рамках феноменологической модели мы не будем делать различия между ними. Основной целью нашего предположения является возможность объяснения наблюдаемого эффекта. А именно, присутствие существенно большого (несколько сотен эрстед) изотропного вклада во внутреннем магнитном поле, как это было обнаружено при измерении ферромагнитного резонанса в отвержденных феррожидкостях. Стоит заметить, что упомянутая выше модель была введена независимо и одновременно в [164] и нашей работе. Более того в обеих работах изучаются частицы гамма-оксида железа.

Феноменологически, однонаправленная анизотропия отождествляется с контактом ферромагнетик-антиферромагнетик и ее поверхностная плотность энергии записывается в виде (1.18)

$$f_u = -K_u (el)$$

где K_u константа, e единичный вектор намагниченности, l единичный вектор антиферромагнетизма поверхности. Обычно его определяют для двух подрешеток с намагниченностями M_1 и M_2 , суммарная намагниченность которых равна нулю $M_1 + M_2 = 0$. Тогда единичный вектор антиферромагнетизма определяется как

$$l = (M_1 - M_2) / |M_1 - M_2|,$$

Рассмотрим основные свойства формулы (1.18). Первое, ориентационное влияние поверхности создается антиферромагнитным вектором. Это означает,

что эффект создается немагнитной поверхностью. Во-вторых, функция имеет дипольную (однонаправленную) симметрию. Если вектор \mathbf{l} достаточно жестко закреплен за кристаллографическую структуру, т.е. антиферромагнитная анизотропия достаточно сильна, эффект однонаправленной анизотропии создает несимметричный сдвиг петли гистерезиса в координатах $M(H)$ относительно оси H . Однако, если энергия обменной анизотропии превосходит энергию кристаллографической анизотропии поверхностного слоя, то “ось” обменной анизотропии следует за намагниченностью частицы. Обозначая константу кристаллографической анизотропии антиферромагнетика как K_{AF} и сравнивая ее с величиной обменной анизотропии $aSK_{AF} \leq K_u S$ (a – толщина слоя, S – его площадь), находим условие “мягкости” поверхностного антиферромагнитного слоя $a \leq K_u / K_{AF}$. Подставляя численные величины для Co/CoO и Fe/FeO из [136 – 138] находим, что величина $a \sim 1$ нм. Поэтому чтобы быть “мягким” антиферромагнетик должен быть достаточно тонким.

4.2 Антиферромагнитный поверхностный слой

Рассмотрим ситуацию, возникающую при контакте двух магнитных сред. Для определенности будем считать, что среда 1 – ферромагнетик, среда 2 – антиферромагнетик.

Будем описывать динамику намагниченности среды 1 уравнением Ландау-Лифшица [20]:

$$\frac{d\mathbf{e}}{dt} = -\gamma(\mathbf{e} \times \mathbf{H}_{eff}) - \lambda\gamma(\mathbf{e} \times (\mathbf{e} \times \mathbf{H}_{eff})), \quad (4.1)$$

где эффективное магнитное поле, действующее внутри частицы, имеет вид

$$\mathbf{H}_{eff} = \mathbf{H}_0 + 2I\alpha\nabla^2\mathbf{e} + (2K_V / M)(\mathbf{e}\mathbf{n})\mathbf{n} - \nabla\psi^i. \quad (4.2)$$

Здесь γ – гиромагнитное отношение, λ – параметр затухания, ψ^i – внутренний магнитостатический потенциал, а $-\nabla\psi^i$ – магнитное поле, создаваемое объемными и поверхностными магнитными зарядами внутри частицы.

На границе раздела ферромагнетик-антиферромагнетик возникает обменное взаимодействие между двумя фазами с разным типом магнитного порядка. Поверхностная плотность энергии этого взаимодействия записывается (1.18)

$$f_u = -K_u(e\mathbf{l}), \quad (4.3)$$

здесь \mathbf{l} – единичный вектор антиферромагнетизма поверхности.

Учет (4.3) приводит к условию на границе раздела сред

$$\left(2\alpha M \frac{\partial e}{\partial N} - \frac{K_u}{M} \mathbf{l}\right) \times e = 0 \quad (4.4)$$

Если характерный размер δ среды 2 (т. е. антиферромагнетика) значительно меньше размера Δ среды 1, т.е. $\delta/\Delta \ll 1$, удобно было бы описывать среду 2 как поверхностную фазу. Однако, этого условия недостаточно. Необходимо, чтобы пространственные неоднородности вдоль нормальной к слою среды 2 координаты были незначительными. Для этого необходимо выполнение следующих соотношений: $\delta \ll \sqrt{\alpha_2}$ – условие малости по сравнению с характерным размером доменной стенки и малость толщины слоя по сравнению с длиной спиновой волны, вызванной взаимодействием (4.3) на границе раздела сред т.е. $\frac{K_u \delta}{L^2 \alpha_2} \ll 1$. Здесь L – модуль вектора антиферромагнетизма, α_2 –

константа неоднородного обмена среды 2. При выполнении изложенных выше неравенств для описания тонкого слоя антиферромагнитной среды 2 удобно ввести ее поверхностные характеристики: $L_s \mathbf{l} = L \delta \mathbf{l}$ – вектор антиферромагнетизма, $K_s = K_2 \delta$ – константа анизотропии, $\alpha_s = \alpha_2 \delta$ – константа неоднородного обмена. Также мы полагаем, что гиромангнитное отношение во всех средах одинаково.

Будем описывать динамику поверхностной фазы релаксационным уравнением

$$\frac{d\mathbf{l}}{dt} = -\frac{\gamma}{\lambda_s} (\mathbf{l} \times \mathbf{l} \times \mathbf{H}_s), \quad (4.5)$$

где $\mathbf{H}_s = 2\alpha_s L_s \nabla^2 \mathbf{l} + \frac{K_u}{L_s} \mathbf{e}$ – эффективное поле, действующее на поверхностную антиферромагнитную фазу, λ_s – параметр затухания. Для больших параметров затухания поверхностной магнитной фазы по сравнению с магнитной $\lambda_s \gg \lambda$ характерна ”замороженность” вектора антиферромагнетизма поверхности по отношению к быстрым изменениям намагниченности внутри объема. Поэтому можно пренебречь временными изменениями поверхностной фазы и считать ее состояние квазиравновесным.

4.3 Спектр собственных колебаний

Пусть к частице приложено постоянное подмагничивающее поле \mathbf{H}_0 . После его включения связанная система, состоящая из объема (ферромагнетик) и поверхностной спин-структуры (антиферромагнетик) приходит в состояние локального равновесия. Это состояние должно доставлять минимум функционалу

$$F = \int_V (-M(\mathbf{eH}) + \alpha M^2 (\nabla \mathbf{e})^2 - K_V (\mathbf{en})^2 - \frac{1}{2} M \mathbf{eH}_d) dV - K_u \oint_S (\mathbf{el}) dS ; \quad (4.6)$$

в последнем члене интегрирование ведется по поверхности частицы.

Мы считаем, что вектор антиферромагнетизма \mathbf{l} установился вдоль равновесной намагниченности \mathbf{e}_0 . В этом состоянии вектор \mathbf{l} , согласно сделанному выше предположению, „заморожен“ по отношению к быстрым возмущениям \mathbf{e} . С учетом этого граничное условие (4.4) переходит в

$$(\mathbf{N}\nabla)\mathbf{e} = -(K_u / 2\alpha M^2)(\mathbf{ee}_0)[(\mathbf{ee}_0)\mathbf{e} - \mathbf{e}_0], \quad (4.7)$$

что для возмущений намагниченности $\delta \mathbf{e} = \mathbf{e} - \mathbf{e}_0$ дает

$$(\mathbf{N}\nabla)\delta \mathbf{e} = -(K_u / 2\alpha M^2)\delta \mathbf{e}, \quad (4.8)$$

Направим ось z декартовой системы координат вдоль равновесного направления намагниченности. В выбранной системе координат

$$\mathbf{M}_0 (0, 0, M), \quad \mathbf{n} (n_x, n_y, n_z), \quad \mathbf{H}_0 (H_{0x}, H_{0y}, H_{0z}), \quad (4.9)$$

Проведем линеаризацию уравнения (4.1) с учетом нормировки $e^2 = 1$. Равновесная намагниченность однородна и параллельна оси z (4.9), так что ее малые отклонения поперечны, т.е. имеют только x и y проекции. Обозначим их через e_x и e_y , опуская знак приращения, и запишем в форме

$$e_x, e_y \sim \exp(i\Omega t). \quad (4.10)$$

Поскольку уравнение (4.1) содержит релаксационный член, частота колебаний Ω предполагается комплексной величиной. Подставляя (4.10) в уравнения (4.1) с учетом (4.9), находим

$$\begin{aligned} (2M\alpha \nabla^2 - H_z)e_y + H_A(e_x n_x + e_y n_y)n_y - (i\Omega/\gamma)e_x + \lambda[(2\alpha M \nabla^2 - H_z)e_x + \\ H_A(e_x n_x + e_y n_y)n_x] = (\nabla \psi^i)_y + \lambda(\nabla \psi^i)_x, \\ (2M\alpha \nabla^2 - H_z)e_x + H_A(e_x n_x + e_y n_y)n_x + (i\Omega/\gamma)e_y - \lambda[(2\alpha M \nabla^2 - H_z)e_y + \\ H_A(e_x n_x + e_y n_y)n_y] = (\nabla \psi^i)_x - \lambda(\nabla \psi^i)_y, \end{aligned} \quad (4.11)$$

где

$$H_z = H_z^0 + H_A n_z^2 - 4\pi M/3; \quad (4.12)$$

здесь $H_A = 2K/M$ – поле объемной анизотропии частицы, а $-4\pi M/3$ – обычное поле размагничивания для сферы.

Следуя Аарони [119,120], будем рассматривать декартовые проекции возмущения вектора e как функции сферических координат r, θ, ϕ . Обозначая

$$q = R^2/2\alpha, \quad H_* = \Omega/\gamma \quad (4.13)$$

(здесь H_* , как и Ω в формуле (4.10), предполагается комплексным), перейдем к безразмерным переменным, выбрав в качестве единицы длины радиус частицы, R единицы поля – намагниченность M , а единицы магнитного потенциала – величину MR . Преобразуя уравнения (4.11) с учетом обозначений (4.13), приходим к системе обезразмеренных уравнений для возмущений намагниченности

$$(\nabla^2 - qH_z)e_y + qH_a(e_x n_x + e_y n_y)n_y - (iqH_*)e_x +$$

$$\lambda[(\nabla^2 - qH_z)e_x + qH_a(e_x n_x + e_y n_y)n_x] = q(\nabla \psi^i)_y + \lambda q(\nabla \psi^i)_x,$$

$$(\nabla^2 - qH_z)e_x + qH_a(e_x n_x + e_y n_y)n_x + (iqH_*)e_y -$$

$$\lambda[(\nabla^2 - qH_z)e_y + qH_a(e_x n_x + e_y n_y)n_y] = q(\nabla \psi^i)_x - \lambda q(\nabla \psi^i)_y, \quad (4.14)$$

которая должна решаться совместно с уравнениями магнитостатики

$$\nabla^2 \psi^i = 4\pi \left[\sin\theta \left(\cos\phi \frac{\partial}{\partial r} e_x + \sin\phi \frac{\partial}{\partial r} e_y \right) + \frac{\cos\theta}{r} \left(\cos\phi \frac{\partial}{\partial \theta} e_x + \sin\phi \frac{\partial}{\partial \theta} e_y \right) \right. \\ \left. + \frac{1}{r \sin\theta} \left(-\sin\phi \frac{\partial}{\partial \phi} e_x + \cos\phi \frac{\partial}{\partial \phi} e_y \right) \right],$$

$$\nabla^2 \psi^e = 0. \quad (4.15)$$

В уравнениях (4.14) и (4.15) все переменные являются безразмерными.

В принятых единицах граничные условия ставятся на сфере $r=1$ в виде

$$\frac{\partial e_x}{\partial r} + p e_x = 0, \quad \frac{\partial e_y}{\partial r} + p e_y = 0, \quad \psi^i = \psi^e,$$

$$\frac{\partial}{\partial r} (\psi^i - \psi^e) = 4\pi \sin\theta (e_x \cos\phi + e_y \sin\phi), \quad (4.16)$$

где введено обозначение

$$p = K_u R / 2\alpha I^2. \quad (4.17)$$

Если записать определение (4.17) в виде $p = R/b$, то линейный масштаб b , аналогично тому как это делается в теории жидких кристаллов для директора [156], можно назвать экстраполяционной длиной для намагниченности. Отношение размера образца к экстраполяционной длине служит [157] относительной мерой жесткости имеющих ориентационных граничных условий. Так при $R/b \ll 1$ все пространственные искажения сосредоточены на границе частицы, а внутри объема вращение намагниченности практически однородно, т.е. формируется длинноволновая мода вращения. Напротив, при $R/b \gg 1$ формируется коротковолновая мода вращения. Очевидно, что моде однородного вращения намагниченности внутри объема магнитной частицы отвечает предел $p = R/b \rightarrow 0$.

Будем использовать следующую систему функций для поиска решения

$$\begin{aligned} e_x &= \sum_{n,m} A_{nm} \exp(im\phi) P_n^m(\cos\theta) j_n(kr), \\ e_y &= \sum_{n,m} B_{nm} \exp(im\phi) P_n^m(\cos\theta) j_n(kr), \end{aligned} \quad (4.18)$$

где $P_n^{(m)}$ – присоединенные полиномы Лежандра, $j_n(kr)$ – сферические функции Бесселя. При этом граничные условия (4.16) переходят в

$$\frac{d}{dr} j_n(kr) + p j_n(kr) = 0 \quad (4.19)$$

В стандартном эксперименте по измерению спектра ферромагнитного резонанса (ФМР), колебания намагниченности возбуждается радиочастотным полем, перпендикулярным подмагничивающему. Декартовы компоненты такого зондирующего поля не зависят от сферических координат, поэтому в разложении по сферическим координатам (4.18) ему соответствует следующая зависимость – азимутальное число $m = 0$ и меридиональное число $n = 0$. Ту же симметрию должна иметь и мода линейного отклика.

Чтобы учесть влияние магнитостатики, но не решать задачу явно, используем интегральное приближение, применяемое в [14] $-(\nabla\psi^i) = -4\pi/3(\mathbf{e})$. Угловые скобки означают усреднение по объему частицы. Для длинноволновых возмущений ($k \ll 1$) допустимо положить $(\mathbf{e}) \approx \mathbf{e}$. Тогда система уравнений примет вид с учетом симметрии рассматриваемой моды

$$\begin{aligned} (k^2 + q\tilde{H}_z)B - qH_A(An_x + Bn_y)n_y + (iqH_*)A \\ + \lambda[(k^2 + q\tilde{H}_z)A - qH_A(An_x + Bn_y)n_x] = 0 \\ (k^2 + q\tilde{H}_z)A - qH_A(An_x + Bn_y)n_x - (iqH_*)B \\ - \lambda[(k^2 + q\tilde{H}_z)B - qH_A(An_x + Bn_y)n_y] = 0 \end{aligned} \quad (4.20)$$

Из условия существования нетривиального решения (4.20) следует равенство нулю определителя системы. С точностью до второго порядка по параметру затухания λ имеем

$$q^2 H_*^2 + i\lambda q H_* (q H_A (1 - n_z^2) - 2(k^2 + q\tilde{H}_z)) = (k^2 + q\tilde{H}_z)^2 - q H_A (1 - n_z^2) (k^2 + q H_z) \quad (4.21)$$

В размерном виде выражение (4.21) запишется

$$\left(\frac{\Omega}{\gamma}\right)^2 + i\lambda \left(\frac{\Omega}{\gamma}\right) (H_A (1 - n_z^2) - 2(H_{ex} + H_z + H_A n_z^2)) = (H_{ex} + H_z + H_A n_z^2)^2 - H_A (1 - n_z^2) (H_{ex} + H_z + H_A n_z^2) \quad (4.22)$$

где $H_{ex} = 2\alpha M^2 k^2 / R^2$ – поле, создаваемое неоднородным обменом.

Для малых полей анизотропии или больших внешних полей, формула (4.22), с точностью до первого порядка по полю анизотропии, принимает вид

$$\left(\frac{\Omega}{\gamma}\right)^2 - 2i\lambda \left(\frac{\Omega}{\gamma}\right) (H_{ex} + H + H_A P_2(\cos\theta)) = (H_{ex} + H + H_A P_2(\cos\theta))^2 \quad (4.23)$$

здесь $P_2(\cos\theta) = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)$ – второй полином Лежандра, θ – угол между внешним полем и осью легкого намагничивания.

Радиальное волновое число k , которым и определяется пространственный масштаб искажений намагниченности в частице, должно находиться из граничного условия (4.19). Для длинноволновых возмущений ($k \ll 1$) расчет упрощается. Разложение сферической функции Бесселя $j_0(kr)$ в ряд после подстановки в (4.19) дает

$$k^2 = 3p \quad (4.24)$$

что позволяет исключить k из (4.24). В размерных величинах, для собственных колебаний магнитного момента частицы, после решения квадратного уравнения (4.23), получаем дисперсионное соотношение

$$\Omega = \gamma(\pm 1 + i\lambda)[H + H_A P_2(\cos\theta) + 3K_u / MR], \quad (4.25)$$

откуда для частоты прецессии и времени релаксации следуют выражения

$$\omega = \text{Re}\Omega = \pm\gamma[H + H_A P_2(\cos\theta) + 3K_u / MR],$$

$$\tau = (\text{Im}\Omega)^{-1} = (\gamma\lambda)^{-1}[H + H_A P_2(\cos\theta) + 3K_u / MR]^{-1} \quad (4.26)$$

4.4 Выводы

Соотношения (4.26) показывают, что частицы, обладающие достаточно мягкой односторонней анизотропией, с точки зрения магнитодинамики, можно считать однородно намагниченными (однодоменными). Присутствие неоднородной моды колебаний проявляется в первом приближении лишь как наличие дополнительного внутреннего поля $\sim K_u / MR$, пропорционального обратному размеру частицы. Это поле, в отличие от поля кристаллографической анизотропии, задается не атомной, а спиновой структурой. То есть, может менять свое направление внутри частицы при ее перемагничивании. Поворот соответствующей поверхностной оси легкого намагничивания – вектора \mathbf{l} – происходит внутри частицы вслед за ее намагниченностью, т.е., в конечном счете, за приложенным полем.

Представим себе процесс равновесного намагничивания суспензии таких частиц, Внешнее поле \mathbf{H} действует на намагниченность, вынуждая вектор \mathbf{e} ориентироваться вдоль \mathbf{H} . Стремясь занять положение с наименьшей энергией, в этом же направлении выстраиваются и вектор \mathbf{l} . Замечательно то, что ось односторонней анизотропии делает это за счет изменения внутренней магнитной структуры поверхностного слоя. Пусть теперь жидкость-носитель суспензии подвергается отверждению, и внешнее поле выключается. Замораживание механических степеней свободы создает в образце „память“ о направлении и величине поля намагничивания, которая записана в распределении осей анизотропии частиц. Однако только часть этой памяти имеет постоянный характер – та, что связана с текстурой, образованной осями кристаллографической анизотропии. Для ее ликвидации потребовалось бы вновь изменить агрегатное состояние образца. Другая же часть памяти – распределение осей односторонней анизотропии – сохраняется лишь до следующего акта перемагничивания.

Если с таким образцом провести ФМР измерения, накладывая подмагничивающее поле (единицы килоэрстед) заново вдоль, а затем, поперек направ-

ления созданной ориентационной текстуры, то по разнице результатов, можно выделить вклад объемной анизотропии в частоту прецессии, релаксацию и т.п. В то же время, односторонняя анизотропия, ось которой поворачивается внутри частицы вместе с направлением намагниченности, будет в этих измерениях восприниматься как часть подмагничивающего поля, “выпадающая” из разности $[H_{res}(\perp) - H_{res}(\parallel)]$. Выделить такой изотропный вклад можно, сравнивая поле достижения резонанса H_{res} с реперным полем ω_0/γ (здесь ω_0 – частота спектрометра), которое является параметром эксперимента.

Именно таким образом – на ориентационно текстурованных образцах с магнитной фазой из гамма-оксида железа – были выполнены эксперименты в работе [121]. Выяснилось, что, наряду с ожидаемым смещением позиции H_{res} пика поглощения при повороте образца, наблюдается также и изотропный сдвиг H_{res} . Сравним это с выводами нашей модели. Заметим, что в [121] ФМР измерялся по стандартной схеме: на спектрометре с фиксированной частотой возбуждения $\omega_0/\gamma = 9.3$ ГГц при подстройке внешнего поля. В такой ситуации величина резонансного поля, согласно первой из формул (4.26), есть

$$H_{res} = \omega_0/\gamma - 3K_u/MR - H_A P_2(\cos\theta). \quad (4.27)$$

Для полученной формулы отверждение образца в нулевом внешнем поле (ZFC– zero field solidification) эквивалентно осреднению с изотропной функцией распределения легких осей частиц. Вклад поля одноосной анизотропии для таких образцов равен нулю, а осреднение выражения (4.27) даст

$$H_{iso} = 3K_u/MR = \omega_0/\gamma - H_{res}(ZFS), \quad (4.28)$$

где правая часть содержит только измеряемые величины.

Согласно формуле (4.28) разность $\omega_0/\gamma - H_{res}(ZFS)$, построенная как функция обратного диаметра частиц должна давать прямую линию с угловым коэффициентом, пропорциональным константе поверхностной обменной анизотропии. Результаты обработки по указанной методике экспериментальных данных из работы [121] приведены на Рис. 4.1.

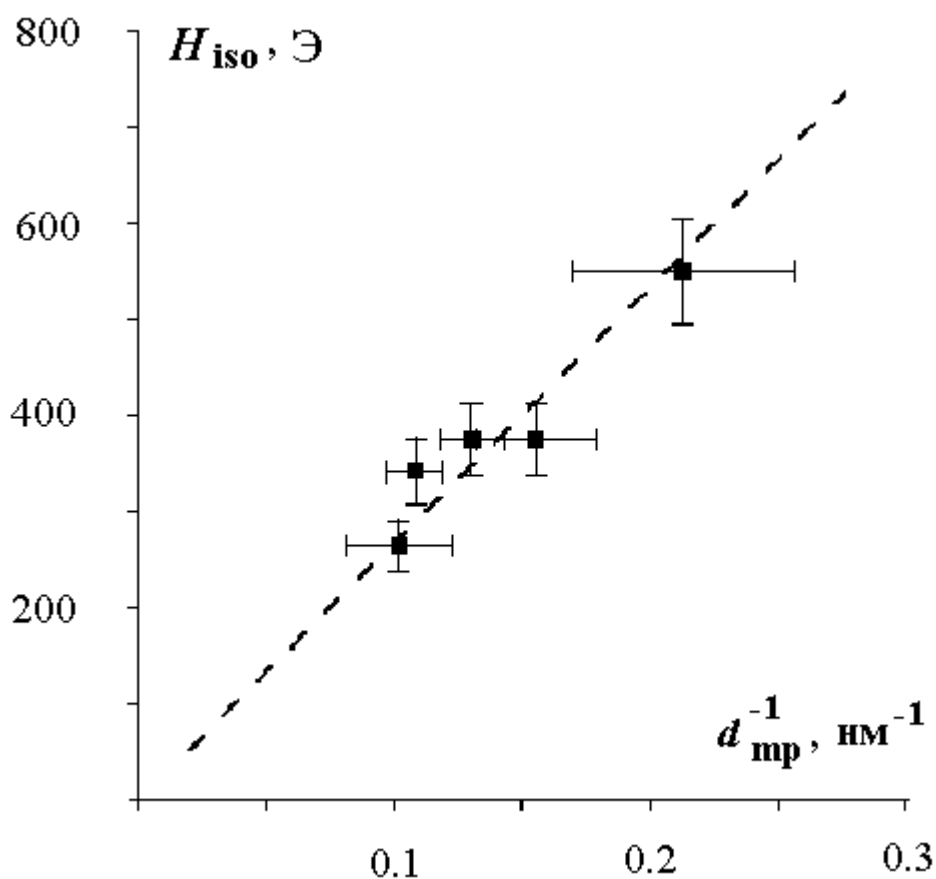


Рис.4.1 Изотропный вклад в резонансное поле для образцов магнитной жидкости, замороженных в нулевом поле как функция обратного наиболее вероятного диаметра d_{mp} . Экспериментальные точки взяты при температуре 3.5K [121]; линия описывается формулой (4.28) с $K_u \approx 1.4 \times 10^{-2}$ эрг/см².

Распределение частиц по размерам в этих образцах хорошо описывается логнормальным законом с наиболее вероятным диаметром d_{mp} от 4.8 до 10 нм и параметром дисперсии от 0.1 до 0.2. Последние величины, пересчитанные в размерных единицах, дают погрешность вдоль оси абсцисс.

Процедура фитирования для линии на Рис.4.1 дает константу обменной анизотропии

$$K_u = 1.4 \times 10^{-2} \text{ эрг/см}^2, \quad (4.29)$$

если для намагниченности дисперсного гамма-оксида железа $M = 300$ Гс. Полученное значение имеет тот же порядок, что и величина обменной анизотро-

пии для частиц железа диаметром 20 нм., покрытых слоем окиси FeO [137]. Найденная константа (4.29) близка к константе одноосной анизотропии (3.54), что поддерживает предположение, сделанное довольно давно [15], о фундаментальной связи между двумя типами поверхностной анизотропии.

Заключение

В настоящей работе изучен вклад поверхностной анизотропии в магнитные свойства малых частиц феррита. Результаты феноменологической теории поверхностного магнетизма, созданной Неелем и Брауном, использованы для описания малых магнитных частиц. Существенной особенностью поверхностных эффектов такого типа является наличие неоднородного основного состояния намагниченности.

В качестве безразмерного параметра, характеризующего поверхностное зацепление спинов, выбрано число пиннинга -- отношение энергии поверхностной анизотропии к объемной энергии неоднородного обмена. В работе рассмотрен предел малого пиннинга. Это означает, что влияние поверхности может быть учтено в рамках теории возмущений.

В диссертации исследовано основное состояние намагниченности во внешнем поле произвольного направления. Для слабого пиннинга, в рамках линейной теории, найдены решения для случаев поверхностной анизотропии Нееля–Брауна и Аарони. На основании качественного анализа сделаны выводы о возможной структуре динамического отклика в таких неоднородных конфигурациях намагниченности.

В работе впервые изучено влияние поверхностного пиннинга спинов на высокочастотную магнитодинамику наночастиц. Этот эффект, хорошо известный в физике тонких пленок, в теории наночастиц оставался неизученным. Для анализа динамического отклика намагниченности использовано понятие обменных мод, которые были введены Аарони при рассмотрении спин–волнового резонанса в сферической частице.

Изучен ферромагнитный резонанс (ФМР) в сферической частице при двух вариантах анизотропии. Первый случай—анизотропия Аарони на поверхности и сонаправленная ей одноосная в объеме. Найден линейный отклик на переменное поле. Проанализирована низшая мода, которая занимает место

однородной прецессии и обнаруживается в ФМР-эксперименте, проводимом по стандартной методике. Найдены резонансные частоты и времена релаксации для ситуаций, когда подмагничивающее поле либо параллельно, либо перпендикулярно легкой оси. Показано, что результатом действия поверхностной анизотропии являются пространственная модуляция амплитуды динамической намагниченности и сдвиг резонансного поля. Знак и величина сдвига зависят от угла между легкой осью и внешним полем. Теория хорошо согласуется с данными по измерениям ФМР в суспензиях калиброванных по размеру частиц гамма-оксида железа.

Предложена новая модель поверхностной анизотропии, широко используемая для объяснения происхождения поля смещения (bias field) в тонких пленках и сэндвичных структурах. Это обменная (однонаправленная) анизотропия вращательного типа. В таких ситуациях направление обменной “оси” следует за направлением объемной намагниченности. Поставлена и решена задача о ФМР в частице с динамической обменной поверхностной анизотропией. Вызывая, как и всякий пиннинг, пространственную модуляцию амплитуды прецессии, эта поверхностная анизотропия уникальна тем, что дает изотропный сдвиг резонансного поля. Некоторое время назад этот эффект был обнаружен при измерении ФМР в замороженных феррожидкостях, теперь он получил объяснение.

В рамках линейной теории частные результаты решенных задач могут обобщены. Так, выражение для частоты прецессии, учитывающее влияние всех рассмотренных типов анизотропии записывается в виде

$$\omega = \gamma \left\{ H_0 + \left[\frac{2K_V}{M} + \frac{3K_S}{MR} \right] P_2(\cos\theta) + \frac{3K_u}{MR} \right\}.$$

В нем установлена связь между резонансной частотой (ω) и внешним полем (H_0) для частицы с одноосной объемной (K_V) вместе с одноосной поверхностной (K_S) и однонаправленной поверхностной (K_u) анизотропиями для произвольных углов (θ) между внешним полем и осью частицы.

Важный вывод, полученный путем анализа экспериментальных данных—это заключение о том, что в рассмотренных системах влияние поверхностной анизотропии существенно превосходит вклад объемных слагаемых.

Приложение 1. Векторные шаровые функции

В работе [155] был предложен удачный базис для разложения векторных полей, обладающих шаровой симметрией. В соответствие с идеей В. С. Сорокина, любое векторное поле можно представить как:

$$\mathbf{B} = \sum_{l=0}^m \sum_{m=-l}^{m=l} \{f_{lm}(r)\mathbf{i}_r + g_{lm}(r)\mathbf{r}\nabla + h_{lm}(r)\mathbf{r} \times \nabla\} P_l^{|m|}(\cos\theta)e^{im\phi},$$

где \mathbf{i}_r – единичный вектор оси r сферической системы координат, ∇ – оператор набла в сферической системе координат, $P_l^{|m|}(\cos\theta)$ – полиномы Лежандра.

Эта система функций имеет следующие проекции на оси сферической системы координат:

$$r: B_r^{lm} = f_{lm}(r)P_l^{|m|}(\cos\theta)e^{im\phi}$$

$$\theta: B_\theta^{lm} = \left(g_{lm}(r)P_l^{|m|}(\cos\theta) - h_{lm}(r) \frac{imP_l^{|m|}(\cos\theta)}{\sin\theta} \right) e^{im\phi}$$

$$\phi: B_\phi^{lm} = \left(g_{lm}(r) \frac{imP_l^{|m|}(\cos\theta)}{\sin\theta} + h_{lm}(r)P_l^{|m|}(\cos\theta) \right) e^{im\phi}$$

Выражение для дивергенции векторного поля записывается:

$$\operatorname{div}\mathbf{B}^{lm} = \left(f_{lm}' + \frac{2}{r}f_{lm} - l(l+1)\frac{g_{lm}}{r} \right) P_l^{|m|}(\cos\theta)e^{im\phi}$$

Для завихренности векторного поля:

$$r: (\operatorname{rot}\mathbf{B}^{lm})_r = -\frac{1}{r}l(l+1)h_{lm}(r)P_l^{|m|}(\cos\theta)e^{im\phi}$$

$$\theta: (\operatorname{rot}\mathbf{B}^{lm})_\theta = \left\{ \left(f_{lm} - g_{lm} - rg_{lm}' \right) \frac{imP_l^{|m|}}{r\sin\theta} - \left(h_{lm} + rh_{lm}' \right) \frac{P_l^{|m|}}{r} \right\} e^{im\phi}$$

$$\phi: (\operatorname{rot}\mathbf{B}^{lm})_\phi = \left\{ \left(g_{lm} + rg_{lm}' - f_{lm} \right) \frac{P_l^{|m|}}{r} - \left(h_{lm} + rh_{lm}' \right) \frac{imP_l^{|m|}}{r\sin\theta} \right\} e^{im\phi}$$

Проекции лапласиана векторного поля:

$$r: \quad (\nabla^2 \mathbf{B}^{lm})_r = \left\{ \frac{(rf_{lm})''}{r} + \frac{(l(l+1)(2g_{lm} - f_{lm}) - 2f_{lm})}{r^2} \right\} P_l^{|m|} e^{im\phi}$$

$$\theta: \quad (\nabla^2 \mathbf{B}^{lm})_\theta = \left[\left\{ \frac{2}{r^2} f_{lm} - l(l+1) \frac{g_{lm}}{r^2} + \frac{(rg_{lm})''}{r} \right\} \frac{d}{d\theta} + \left\{ \frac{l(l+1)h_{lm}}{r^2} - \frac{(rh_{lm})''}{r} \right\} \frac{im}{\sin\theta} \right] P_l^{|m|} e^{im\phi}$$

$$\phi: \quad (\nabla^2 \mathbf{B}^{lm})_\phi = \left[\left\{ (rg_{lm})'' - l(l+1) \frac{g_{lm}}{r} + \frac{2}{r} f_{lm} \right\} \frac{im}{r \sin\theta} + \left\{ \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{(rh_{lm})''}{r} \right\} \frac{d}{d\theta} \right] P_l^{|m|} e^{im\phi}$$

Литература

1. Морохов И.Д., Петинов В.И., Трусов Л.И., Петрунин В.Ф., Структура и свойства малых металлических частиц. // *УФН*, 1981, Т.133, №4, С.653–692.
2. Нагаев Э.Л., Малые металлические частицы. // *УФН*, 1992, Т.162, №9, С.49–124.
3. Ильюшенко Л.Ф., Шелег М.У., Болтушкин А.В., *Электролитически осажденные магнитные пленки*. Минск: Наука и техника. 1979. 274 с.
4. Котов Е.П., Руденко М.И., *Носители магнитной записи*. Справочник. М.: Радио и связь. 1990. 384 с.
5. Clark M.H., Making magnetic recording commercial: 1920 – 1955. // *JMMM*, 1999, Vol. 193, P.8–10.
6. Andriessen W., ‘THE WINNER’; compact cassette. A commercial and technical look back at the greatest success story in the history of AUDIO up to now. // *JMMM*, 1999, Vol. 193, P.11–16.
7. Luitjens S.B., Rijckaert A.M.A., The history of consumer magnetic video tape recording, from a rarity to a mass product. // *JMMM*, 1999, Vol. 193, P.17–23.
8. Middleton B.K., Developments in magnetic recording on rigid disks. // *JMMM*, 1999, Vol. 193, P.24–28.
9. Speliotis D.E., Magnetic recording beyond the first 100 Years. // *JMMM*, 1999, Vol. 193, P.29–35.
10. Бокий Г.Б., *Кристаллохимия*, 2-е изд., Изд-во МГУ. М. 1960. 320 с.
11. Пахомов А.С., Смольков Н.А., *Ферриты* // Сб. “Итоги науки”, физ.–мат. науки, вып. 4, изд-во АН СССР, М., 1962.
12. Крупичка S., *Physik der Ferrite*, Prag 1973. Перевод: Крупичка С., *Физика ферритов и родственных им магнитных окислов*. М.: Мир. 1976. Т. 1. 353 с.
13. Néel L., Magnétisme et champ moléculaire local. // Conférence Nobel, 11 décembre 1970. Reimpression de Les prix Nobel en 1970, Stockholm, 1971, P.57–

177. Перевод: Неель Л., Магнетизм и локальные молекулярные поля. // *УФН*, 1972, Т.107, №2, С.185–200.
14. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., *Электродинамика сплошных сред*, 2 изд., М.: Наука. 1982. 661 с.
15. Вонсовский С.В., *Магнетизм*, М.: Наука. 1971. 1031 с.
16. Каганов М.И., Цукерник В.М., Высоочастотная магнитная восприимчивость одноосного антиферромагнетика в продольном магнитном поле. // *ЖЭТФ*, 1961, Т.36, №1(7), С.267–271.
17. Звездин А.К., Попков А.Ф., Магнитный резонанс в ферромагнетиках с точкой компенсации. // *ФТТ*, 1974, Т.16, №4, С.1082–1089.
18. Крүпїчка S., *Physik der Ferrite*, Prag 1973. Перевод: Крупичка С., *Физика ферритов и родственных им магнитных окислов*. М.: Мир, 1976. Т. 2. 504 с.
19. Аркадьев В.К., *Электромагнитные процессы в металлах*, ч. 2, Госэнергоиздат, 1936. 240 с.
20. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. // *Phys. Zs. UdSSR*. 1935. Vol.8. P.153. Перевод: Ландау Л.Д., Собрание трудов, М.: Наука, 1969. Т.1. С.128–143.
21. Hewitt W.H., Резонансное поглощение на сантиметровых волнах в ферромагнитных полупроводниках // *Phys. Rev.* 1948, Vol.73, № 9, P.1118–1124. Перевод: Ферромагнитный резонанс и поведение ферромагнетиков в переменных магнитных полях. Сб. под ред. Вонсовского С.В., ИЛ. 1952.
22. Artman J.O., Microwave resonance relations in anisotropic single-crystal ferrites. // *Phys. Rev.*, 1957, Vol.105, № 1, P.62–73.
23. Скроцкий Г.В., Курбатов Л.В., К теории анизотропии ширины линии ферромагнитного резонансного поглощения. // *ЖЭТФ*, 1958, Т.35, № 1(7), С.216–220.

24. Kittel C., *Introduction to Solid State Physics*, New York, 1953. Перевод: Киттель Ч., *Введение в физику твердого тела*, М.: Гос. изд. тех.–теор. лит., 1957, 523 с.
25. Гуревич А.Г., *Ферриты на сверхвысоких частотах*, М.: Гос. изд. физ.-мат. лит., 1960, 407 с.
26. Телеснин Р.В., Магнитная вязкость некоторых железо-никелевых сплавов и запаздывающие скачки намагниченности. // *ЖЭТФ*, 1948, Т.18, №14, С.970–975.
27. Телеснин Р.В., Шишков А.Г., Влияние магнитной вязкости на частотные свойства ферритов. // *Изв. АН СССР*, сер. физ., 1959, Т.23, №3, С.343–351.
28. Телеснин Р.В., Курицына Е.Ф., О скорости перемагничивания ферритов. // *Изв. АН СССР*, сер. физ., 1959, Т.23, №3, С.352–356.
29. Телеснин Р.В., Макаров К.Т., К анизотропии магнитной вязкости монокристаллов некоторых ферритов со структурами шпинели и граната. // *ФММ*, 1965, Т.20, №3, С.348–354.
30. Polder D., К теории ферромагнитного резонанса. // *Phil. Mag.*, 1949, Vol.40, № 300, P.99–105. Перевод: Ферромагнитный резонанс и поведение ферромагнетиков в переменных магнитных полях. Сб. под ред. Вонсовского С.В., ИЛ. 1952.
31. Luttinger J. M., Kittel C., Замечания к квантовой теории ферромагнитного резонанса. // *Helv. Phys. Acta*, 1948, Vol.21, № 6, P.480–489. Перевод: Ферромагнитный резонанс и поведение ферромагнетиков в переменных магнитных полях. Сб. под ред. Вонсовского С.В., ИЛ. 1952.
32. Van Vleck J. H., К теории ферромагнитного резонансного поглощения. // *Phys. Rev.*, 1950, Vol.78, № 3, P.266–275. Перевод: Ферромагнитный резонанс и поведение ферромагнетиков в переменных магнитных полях. Сб. под ред. Вонсовского С.В., ИЛ. 1952.

33. Kittel C., К теории ферромагнитного резонансного поглощения. // *Phys. Rev.*, 1948, Vol.73, № 2, P.155–163. Перевод: Ферромагнитный резонанс и поведение ферромагнетиков в переменных магнитных полях. Сб. под ред. Вонсовского С.В., ИЛ. 1952.
34. Miles P.A., Westphal W.B., A. von Hippel. Dielectric spectroscopy of ferromagnetic semiconductors. // *Rev. Mod. Phys.*, 1957, Vol.29, № 3, P.279–307.
35. Власов К.Б., Ишмухаметов Б.Х., Уравнение движения для намагниченности в магнитных средах. // *ФММ*, 1961, Т.11, №1, С.3–9.
36. Власов К.Б., Оноприенко Л.Г., Резонансные явления в магнитоодноосных монокристаллах ферродиэлектриков, обладающих доменной структурой. // *ФММ*, 1963, Т.15, №1, С.45–54.
37. Балахонов Н.Ф., Курбатов Л.В., Феноменологическая теория ферромагнитного резонанса в инвариантной форме. // *ФММ*, 1968, Т.26, № 5, С.769–765.
38. Яковлев Ю.М., Об уравнении релаксации изотропного ферромагнетика. // *ФММ*, 1967, Т.23, №2, С.420–423.
39. Скороцкий Г.В., Еще раз об уравнении Ландау-Лифшица. // *УФН*, 1984, Т.144, №4, С.681–686.
40. Keffer F., Kittel C., Theory of antiferromagnetic resonance. // *Phys. Rev.*, 1952, Vol.85, № 2, P.329–337.
41. Gottlieb P., Suhl H., Saturation of Ferrimagnetic Resonance with Parallel Pumping. // *J. Appl. Phys.*, 1962, Vol.33, № 4, P.1508–1514.
42. Schlömann E., Theory of infra-red resonances in ferrimagnetics. // *J. Phys. Chem. Solids*, 1957, Vol.2, P.214–220.
43. Моносов Я.А., *Нелинейный ферромагнитный резонанс*. М.: Наука, 1971, 376 с.
44. Walker L.R., Resonant modes of ferromagnetic spheroids. // *J. Appl. Phys.*, 1958, Vol.29, №3, P.318–323.

45. Ахиезер А.И., Барьяхтар В.Г., Пелетминский С.В., *Спиновые волны*. М.: Наука, 1967, 368 с.
46. Suhl H., The theory of ferromagnetic resonance at high signal powers. // *J. Phys. Chem. Solids*, 1957, Vol.1, P.209–227.
47. Suhl H., Effective nuclear spin interactions in ferromagnets. // *Phys. Rev.*, 1958, Vol.109, №2, P.606.
48. Скродцкий Г.В., Шматов В.Т., К термодинамической теории резонансных и релаксационных явлений в ферромагнетиках. // *ЖЭТФ*, 1958, Т.34, № 3, С.740–745.
49. Скродцкий Г.В., Курбатов Л.В., Термодинамическая теория релаксационных и резонансных явлений в двухспиновых системах. // *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, 1957, Т.31, № 6, С.833–843.
50. Каганов М.И., Цукерник В.М., К феноменологической теории кинетических процессов в ферромагнитных диэлектриках. // *ЖЭТФ*, 1958, Т.34, №6, С.1610–1618.
51. Schlömann E., Longitudinal susceptibility of ferromagnets in strong rf fields. // *J. Appl. Phys.*, 1962, Vol.33, № 2, P.527–535.
52. Green J.J., Schlömann E. Susceptibility of ferromagnets in a strong rf magnetic field applied parallel to the dc field. // *J. Appl. Phys.*, 1962, Vol.33, № 2, P.535–537.
53. Моносов Я. А., Механизм энергетического равновесия при нелинейном ферромагнитном резонансе. // *ЖЭТФ*, 1967, Т.53, № 5, С.1650–1656.
54. Захаров В.Е., Львов В.С., Старобинец С.С., Стационарная нелинейная теория параметрического возбуждения волн. // *ЖЭТФ*, 1970, Т.59, № 4, С.1200–1213.
55. Зауткин В.В., Захаров В.Е., Львов В.С., Мушер С.Л., Старобинец С.С., Параллельная накачка спиновых волн в монокристаллах иттриевого граната. // *ЖЭТФ*, 1972, Т.62, № 5, С.1782–1797.

56. Захаров В.Е., Львов В.С., Старобинец С.С., Турбулентность спиновых волн за порогом их параметрического возбуждения. // *УФН*, 1974, Т.114, № 4, С.609–654.
57. Schlömann E., Zeender J.R., Ferromagnetic resonance in polycrystalline nickel ferrite aluminate. // *J. Appl. Phys.*, 1958, Vol.29, № 3, P.341–343.
58. Schlömann E., Spin-wave analysis of ferromagnetic resonance in polycrystalline ferrites. // *J. Phys. Chem. Solids*, 1958, Vol.6, P.242–256.
59. Schlömann E., Ferromagnetic resonance in polycrystalline ferrites with large anisotropy. // *J. Phys. Chem. Solids*, 1958, Vol.6, P.257–266.
60. Андреев А.Ф., Марченко В.И., Макроскопическая теория спиновых волн. // *ЖЭТФ*, 1976, Т.70, № 4, С.1522–1538.
61. Дзялошинский И.Е., Кухаренко Б.Г., К феноменологической теории магнитного резонанса и спиновых волн в антиферромагнетиках. // *ЖЭТФ*, 1976, Т.70, № 6, С.2360–2373.
62. Андреев А.Ф., Марченко В.И., Симметрия и макроскопическая динамика магнетиков. // *УФН*, 1980, Т.130, № 1, С.39–63.
63. Львов В.С., *Нелинейные спиновые волны*. М.: Наука, 272 с.
64. Kittel C., Physical theory of ferromagnetic domains. // *Rev. Mod. Phys.*, 1949, Vol.21, № 4, P.541–583.
65. Malozemoff A.P., Slonczewski J.C., *Magnetic domain wall in bubble materials*, Academic Press. New York, London, Toronto, Sydney, San Francisco, 1979.
Перевод: Малоземов А., Слонзунски Дж., *Доменные стенки в материалах с цилиндрическими магнитными доменами*, М. Мир, 1982, 382 с.
66. Frenkel J., Dorfman J., Spontaneous and induced magnetization in ferromagnetic bodies. // *Nature*, 1930, Vol.126, P.274–275.
67. Kittel C., Theory of the structure of ferromagnetic domains in films and small particles. // *Phys. Rev.*, 1946, Vol.70, P.965–971.

68. Néel L., Propriétés d'un ferromagnétique cubique en grains fins. // *Compt. Rend.*, 1947, Vol.224, P.1488–1490.
69. Stoner E.C., Wohlfarth E. P., Interpretation of high coercivity in ferromagnetic materials. // *Nature*, 1947, Vol.160, P.650.
70. Stoner E.C., Wohlfarth E. P., A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. // *Phil. Trans.*, 1948, Vol.A240, P.599–644.
71. Кондорский Е., Природа высокой коэрцитивной силы мелкодисперсных ферромагнетиков и теория однодоменной структуры. // *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 1952, Т.16, №4, С.398–411.
72. Кондорский Е., Микромагнетизм и перемагничивание квазиоднодоменных частиц. // *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 1978, Т.42, №8, С.1638–1645.
73. Brown W.F., Criterion for uniform micromagnetization. // *Phys. Rev.*, 1957, Vol.105, №5, P.1479–1482.
74. Frei E.H., Shtrikman S., Treves D., Critical size and nucleation field of ideal ferromagnetic particles. // *Phys. Rev.*, 1957, Vol.106, №3, P.446–455.
75. Aharoni A., Frei E.H., Shtrikman S., Theoretical approach to the asymmetrical magnetization curve. // *J. Appl. Phys.*, 1959, Vol.30, №12, P.1956–1961.
76. Aharoni A., Complete eigenvalue spectrum for the nucleation in ferromagnetic prolate spheroid. // *Phys. Rev.*, 1964, Vol.131, №4, P.1478–1482.
77. Aharoni A., Magnetization curling. // *Phys. Stat. Sol.*, 1966, Vol.16, №3, P.1–42.
78. Stapper C.H., Micromagnetic solutions for ferromagnetic spheres. // *J. Appl. Phys.*, 1969, Vol.40, №2, P.798–802.
79. Eisenstein I., Aharoni A., Magnetization curling in a sphere. // *J. Appl. Phys.*, 1976, Vol.47, №1, P.321–328.
80. Aharoni A., Magnetization buckling in a prolate spheroid. // *J. Appl. Phys.*, 1986, Vol.60, №3, P.1118–1123.

81. Aharoni A., *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*, Clarendon Press, Oxford, 1996, 315 p.
82. Рабкин Л.И., Высокочастотные ферромагнетики. // *Изв. АН СССР*, сер. физ., 1959, Т.23, №3, С.318–323.
83. Шур Я.С., Некоторые вопросы физики магнитных материалов. // *ФММ*, 1967, Т.24, №5, С.868–881.
84. Frait Z., Ondris M., Spin-wave resonance in iron. // *Phys. Stat. Sol.*, 1962, Vol.2, №8, P.K185–K186.
85. Galt J.K., Motion of a ferromagnetic domain wall in Fe_3O_4 . // *Phys. Rev.*, 1952, Vol.85, №4, P.664–669.
86. Bean C.P., Livingston J.D., Superparamagnetizm. // *J. Appl. Phys.*, Vol.30, №4, P.120S–129S.
87. Brown W.F., Thermal fluctuations of single-domain particle. // *Phys. Rev.*, 1959, Vol.130, №5, P.1677–1686.
88. Райхер Ю.Л., Шлиомис М.И., К теории дисперсии магнитной восприимчивости мелких ферромагнитных частиц. // *ЖЭТФ*, 1974, Т.67, №3(9), С.1060–1073.
89. Марценюк М.А., Райхер Ю.Л., Шлиомис М.И., К кинетике намагничивания суспензий ферромагнитных частиц. // *ЖЭТФ*, 1973, Т.65, №1, С.834–841.
90. Степанов В.И., Шлиомис М.И., О совместной вращательной диффузии феррочастицы и ее магнитного момента. // *Изв. АН СССР*, сер. физ., 1991, Т.55, №6, С.1042–1049.
91. Шлиомис М.И., Магнитные жидкости. // *УФН*, 1974, Т.112, №3, С.427–458.
92. Berejnov V., Vacri J.-C., Cabuil V., Perzynski R., Raikher Yu., Lyotropic ferromematics: Magnetic orientational transition in the discotic phase. // *Europhys. Lett.*, 1998, Vol.41, №5, P.507–512.

93. Berejnov V., Bacri J.-C., Cabuil V., Perzynski R., Raikher Yu., Synthesis of stable lyotropic ferronematics with high magnetic content. // *J. Colloid Interface Sci.*, 1998, Vol.199, P.215–217.
94. M. Zrinyi, L. Barsi, A. Buki, Deformation of ferrogels induced by non-uniform magnetic fields. // *J. Chem. Phys.* Vol.104, №.21, 8750–8756 (1996).
95. M. Zrinyi, L. Barsi, D. Szabo, H.-G. Kilian, Direct observation of abrupt shape transition in ferrogels induced by nonuniform magnetic field. // *J. Chem. Phys.* Vol.106, №.13, 5685–5692 (1997).
96. Walker L.R., Resonant modes of ferromagnetic spheroids. // *J. Appl. Phys.*, 1958, Vol.29, №3, P.318–323.
97. Morrish A.H., Valstyn E.P., Ferrimagnetic resonance of iron-oxide micropowders. // *J. Phys. Soc. Japan*, 1961, Vol.17, P.392–395.
98. Valstyn E.P., Hanton J.P., Morrish A.H., Ferromagnetic resonance of single-domain particles. // *Phys. Rev.*, 1962, Vol.128, №5, P.2078–2087.
99. Sharma V.K., Baiker A., Superparamagnetic effects in the ferromagnetic resonance of silica supported nickel particles. // *J. Chem. Phys.*, 1981, Vol.75, №12, P.5596–5601.
100. Morais P.C., Lara M.C.L., Sken Neto K., Elektron spin resonance in superparamagnetic particles dispersed in a non-magnetic matrix. // *Phil. Mag. Lett.*, 1987, Vol.55, №4, P.181–183.
101. Гехт Р.С., Игнатченко В.А., Райхер Ю.Л., Шлиомис М.И., Магнитный резонанс изотропного суперпарамагнетика. // *ЖЭТФ*, 1976, Т.70, С.1300–1311.
102. Райхер Ю.Л., Степанов В.И., Влияние тепловых флуктуаций на форму линии ФМР в дисперсных ферромагнетиках. // *ЖЭТФ*, 1992, Т.101, С.1409–1423.
103. Raikher Yu.L., Stepanov V.I., Ferromagnetic resonance in suspensions of single-domain particles. // *Phys. Rev. B*, 1994, Vol.50, P.6250–6259.

104. Raikher Yu.L., Stepanov V.I. Intrinsic magnetic resonance in superparamagnetic systems. // *Phys. Rev. B*, 1995, Vol.51, P.16428–16431.
105. Raikher Yu.L., Stepanov V.I., Magnetic resonances in ferrofluids: Temperature effects. // *J. Magn. and Magn. Mater.*, 1995, Vol.149, P.34–37.
106. Raikher Yu.L., Stepanov V.I. Stochastic resonance in single-domain particles. // *J. Phys. Condens. Matter.*, 1994, Vol.6, P.4137–4145.
107. Raikher Yu.L., Stepanov V.I. Stochastic resonance and phase shifts in single-domain particles. // *Phys. Rev. B*, 1995, Vol.52, P.3493–3498.
108. Raikher Yu.L., Stepanov V.I. Linear and cubic dynamic susceptibilities of superparamagnetic fine particles. // *Phys. Rev. B*, 1997, Vol.55, №22, P.15005–15017.
109. Raikher Y.L., Shliomis M.I., The effective field method in the orientational kinetics of magnetic fluids and liquid crystals. // *Relaxation phenomena in condensed matter*, Edited by W.Coffey. *Advances in Chemical Physics Series*, 1994, Vol. LXXXVII, P.595–751.
110. *Магнетизм и магнитные материалы*. Терминологический справочник под ред. Лисовского Ф.В. и Антонова Л.И. М.: Вагриус, 1997, 238 с.
111. Зайкова В.А., Шур Я.С., Фалалеев Г.А., К вопросу о зависимости магнитных свойств от толщины ферромагнитных листов. // *ФММ*, 1962, Т.13, №4, С.521–528.
112. Зайкова В.А., Шур Я.С., О причинах возрастания коэрцитивной силы при уменьшении толщины ферромагнитных листов. // *ФММ*, 1960, Т.10, №3, С.350–358.
113. Штольц Е.В., Ген М.Я., Еремина И.В., Федорова Е.А., Дерягин А.В., О влиянии поверхности на свойства высокодисперсных ферромагнитных порошков. // *ФММ*, 1967, Т.24, №2, С.220–226.

114. Бабкин Е. В., Коваль К. П., Пынько В. Г., Магнитная кристаллографическая анизотропия ферримагнитной окиси железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. // *ФТТ*, 1983, Т.25, С.585–587.
115. Бабкин Е. В., Коваль К. П., Пынько В. Г., Магнитные свойства ферримагнитного оксида железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. // *ЖЭТФ*, 1991, Т.100, С.582–589.
116. Néel L., Anisotropie magnétique superficielle et surstructures d'orientation. // *J. phys. rad.*, 1954, Vol.15, №4, P.225–239.
117. Браун У.Ф., *Микромагнетизм*. М.:Наука, 1979. 180 с.
118. Hua L., Bishop J. E. L. and Tucker J. W., Simulation of transverse and longitudinal magnetic ripple structures induced by surface anisotropy. // *J. Magn. Magn. Mater.*, 1996, Vol.163, P.285.
119. Aharoni A., Surface anisotropy in micromagnetics. // *J. Appl. Phys.*, 1987, Vol.61, №8, P.3302–3304.
120. Aharoni A., Nucleation in ferromagnetic sphere with surface anisotropy. // *J. Appl. Phys.*, 1988, Vol.64, №11, P.6434–6438.
121. Gazeau F., Dynamique magnétique et browniennes des nanoparticules d'un ferrofluide. // *Thèse*, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1997, 229 p.
122. Sappey R., Etude de la dynamique de l'aimantation de nanoparticules magnétiques dans la limite des très basses températures. // *Thèse*, Université Paris XI–Orsay, 1997, 183 p.
123. Dormann J.-L., Fiorani D. and Tronc E., Magnetic relaxation in fine particle systems. // *Adv. Chem. Phys.*, 1997, Vol.98, P.283-494.
124. Филиппов Б.Н., К вопросу о закреплении спинов на поверхности монокристаллических ферромагнитных пленок. // *ФММ*, 1966, Т.21, №6, С.809–816.
125. Васькин В.В., Голубева Н.Г., Соколов В.М., Граничные условия для ферромагнетиков произвольной формы. // *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 1970, Т.24, №6, С.1187–1189.

126. Беспятых Ю.И., Дикштейн И.Е., Тарасенко В.В., Спектр поверхностных спиновых волн и поверхностная доменная структура полугораниченного ферромагнетика. // *ФТТ*, 1980, Т.22, №11, С.3335–3343.
127. Беспятых Ю.И., Дикштейн И.Е., Тарасенко В.В., Поверхностные спиновые волны и поверхностная доменная структура вблизи границы раздела ферромагнитных сред. // *ФТТ*, 1981, Т.23, №12, С.3652–3657.
128. Ковалев А.С., Нелинейные поверхностные спиновые волны в ферромагнетике. // *ФТТ*, 1993, Т.35, №7, С.1935–1941.
129. Беспятых Ю.И., Дикштейн И.Е., Нелинейные поверхностные спиновые волны в ферро- и антиферромагнетиках. // *ФТТ*, 1993, Т.35, №5, С.1175–1184.
130. Беспятых Ю.И., Бордман А.Д., Дикштейн И.Е., Никитов С.А., 3D – поверхностные и 2D – краевые прецессионные солитоны (магнитные капли) в одноосных магнетиках с частичным закреплением спинов на поверхности. // *ФТТ*, 1996, Т.38, №1, С.295–305.
131. Aharoni A., Effect of surface anisotropy on the exchange resonance modes. // *J. Appl. Phys.*, 1997, Vol.81, №2, P.830–833.
132. Shilov V.P., Vacri J.-C., Gazeau F., Gendron F., Perzynski R., Raikher Yu. L., Ferromagnetic resonance in ferrite nanoparticles with uniaxial surface anisotropy. // *J. Appl. Phys.*, 1999, Vol.85, №8, P.1–6.
133. Kaiser R. and Miskolczy G., Magnetic properties of stable dispersions of subdomain magnetite particles. // *J. Appl. Phys.*, 1970, Vol.41, №3, P.1064–1072.
134. Кринчик Г. С., Зубов В. Е., Поверхностный магнетизм гематита. // *ЖЭТФ*, 1975, Т.69, №2(8), С.707–721.
135. Зубов В.Е., Кринчик Г.С., Лысков В.А., Поверхностная анизотропия и геликоидальная магнитная структура на базисных гранях гематита. // *ЖЭТФ*, 1981, Т.80, №1, С.229–234.

136. Meiklejohn W. H., Bean C. P., New magnetic anisotropy. // *Phys. Rev.*, 1957, Vol.105, №1, P.904–913.
137. Meiklejohn W. H., Exchange anisotropy in the iron–iron oxide system. // *J. Appl. Phys.*, 1958, Vol.29, №3, P.454–455.
138. Meiklejohn W. H., Exchange anisotropy—A review. // *J. Appl. Phys.*, 1962, Vol.33S, №3, P.1328–1335.
139. Pry R.H., Kouvel J.S., Miksch E.S., Exchange anisotropy in the system $Mn_{(1-x)}Cr_xSb$. // *J. Appl. Phys.*, 1960, Vol.31, №5, P.162S–163S.
140. Глазер А.А., Потапов А.П., Тагиров Р.И., Шур Я.С., Обменная анизотропия в тонких магнитных пленках. // *ФТТ*, 1966, Т.8, №10, С.3022–3031.
141. Sharp R.W, Archibald P.C., Unidirectional anisotropy in multilayer films of Cr and NiFe. // *J. Appl. Phys.*, 1966, Vol.37, №3, P1462–1463.
142. Iizuka Tetsutaro, Iida Shuichi, The exchange coupling between Fe_3O_4 and $\alpha-Fe_2O_3$. // *J. Phys. Soc. Japan.*, 1966, Vol.21, P.810.
143. Глазер А.А., Тагиров Р.И., Потапов А.П., Шур Я.С., О стабилизации ферромагнитной доменной структуры в тонких пленках с обменной анизотропией. // *ФММ*, 1968, Т.26, №2, С.289–297.
144. Nogues J., Schuler I.K., Exchange bias. // *J. Magn. Magn. Mater.*, 1999, Vol.192, P.203–232.
145. Wigen P.E., Microwave properties of magnetic garnet thin films. // *Thin Solid Films*, 1984, Vol.114, P135–186.
146. Speriosu V.S., Parkin S.S.P., Wilts C.H., Standing spin waves in FeMn/NiFe/FeMn exchange-bias structures. // *IEEE Trans. Magn.*, 1987, Vol.23, №5, P.2999–3001.
147. Филиппов Б.Н., Спектр спин-системы и высокочастотные свойства ферромагнитных монокристаллов, содержащих плоские дефекты. // *ЖЭТФ*, 1968, Т.55, №1(7), С.208–219.

148. Филиппов Б.Н., О колебаниях намагниченности в ферромагнитных пластинах, // *ФММ*, 1971, Т.32, №5, С.911–924.
149. Лебедев Ю.Г., Филиппов Б.Н., О перемагничивании ферромагнитных пластин с анизотропией типа “легкая плоскость”, // *ФММ*, 1972, Т.34, №5, С.905–910.
150. Лебедев Ю.Г., Титяков И.Г., Филиппов Б.Н., Критические параметры ферромагнитных пленок с полосовой доменной структурой, // *ФТТ*, 1975, Т.17, №11, С.3149–3155.
151. Филиппов Б.Н., Лебедев Ю.Г., Титяков И.Г., О зарождении доменной структуры и перемагничивании ферромагнитных пластин (пленок) с осью легкого намагничивания, наклоненной к поверхности образца, // *ФММ*, 1975, Т.40, №6, С.1149–1161.
152. Лебедев Ю.Г., Титяков И.Г., Филиппов Б.Н., К теории зарождения доменной структуры в ферромагнитных пленках (одноосных пластинах) с перпендикулярной анизотропией, // *ФММ*, 1976, Т.41, №6, С.1159–1168.
153. Высоцкий С.Л., Казаков Г.Т., Кац М.Л., Филимонов Ю.А., Влияние закрепления поверхностных спинов на спектр спин-волнового резонанса структуры с двумя обменно-связанными пленками. // *ФТТ*, 1993, Т.35, №5, С.1190–1199.
154. Шилов В.П., Райхер Ю.Л., Влияние поверхностной анизотропии на распределение намагниченности однодоменной частицы. // 11 Международная зимняя школа по механике сплошных сред. Пермь, 1997. Тезисы докладов. Т.2, С.241.
155. Сорокин В.С., Замечание о шаровых электромагнитных волнах. // *ЖЭТФ*, 1948, Т.18, С.228.
156. П. де Жен, *Физика жидких кристаллов*. М.: Мир, 1973
157. Lavrentovich O. D., Palffy-Muhoray P., *Liquid Crystals Today* 5, 5 (1995).

158. Fert A. and Levy P.M., *Phys. Rev. Lett.* 44 (1980); A. Fert and F.Hippert, *ibid.* 49 (1982) 1508.
159. Malozemoff A.P., *Phys. Rev. B* **35** (1987) 3679.
160. Khapikov A.F., *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 2209.
161. Campbell I.A., Senoussi S., Varret F., Teillet J., and Hamzic A., *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983) 1615.
162. Öner Y. and Sari H., *Phys. Rev. B* **49** (1994) 5999.
163. Martinez B., Obrados X., Barsels L., Rouanet A., and Monty C., *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 181.
164. Шилов В.П., Бакри Ж.-К., Газо Ф., Пержински Р., Райхер Ю.Л., Прецессия намагниченности в наночастицах феррита с односторонней поверхностной анизотропией. // Физико-химические и прикладные проблемы магнитных жидкостей. Ставрополь, 1997. Сб. науч. трудов, Ставрополь: Изд-во СГУ, С.13–21.