

ВЛИЯНИЕ ДИФФУЗИИ НА ВОЗНИКНОВЕНИЕ ПЕРКОЛЯЦИОННОГО КЛАСТЕРА В МАГНЕТИКАХ С ПРЯМЫМ ОБМЕНОМ

© 2021 г. В. И. Белоконов^а *, О. И. Дьяченко^а, Р. В. Лапенков^а

^аДальневосточный федеральный университет,
п. Аякс, 10, о. Русский, Владивосток, Приморский край, 690922 Россия

*e-mail: dyachenko.oi@dvfu.ru

Поступила в редакцию 05.05.2021 г.

После доработки 18.08.2021 г.

Принята к публикации 23.08.2021 г.

В рамках теории случайных полей исследуется влияние диффузии взаимодействующих, обладающих магнитным моментом ионов по узлам кристаллической решетки на процесс магнитного упорядочения. При этом возможно появление перколяционного кластера в условиях, при которых он не появился в случае неподвижных ионов. Это практически означает возникновение локальных областей повышенной концентрации “ферромагнитных” ионов. Приводятся графики зависимости температуры Кюри от концентрации $T = T_C(p)$ для числа ближайших соседей $z = 4$ и $z = 6$ в случае “замороженных” и подвижных ионов.

Ключевые слова: диффузия, теория случайных полей взаимодействия, температура Кюри, магнетики

DOI: 10.31857/S0015323021120020

ВВЕДЕНИЕ

Современное производство активно использует сплавы на основе ферромагнитной матрицы (Fe, Co, Ni). Большую роль в формировании их структуры и физико-механических свойств играет диффузия. Кроме того, диффузия является основой многих широко используемых технологий, например, азотирования стали, диффузионной сварки, спекания порошков [1, 2].

Известно, что магнитное упорядочение в системе распределенных по узлам кристаллической решетки взаимодействующих, обладающих магнитным моментом ионов возникает при появлении бесконечного (перколяционного) кластера, т.е. при достижении ими некоторой критической концентрации p_c , соответствующей перколяционному порогу. В свою очередь, этот порог вычисляется при условии случайного распределения ионов по узлам кристаллической решетки и их “замороженного” состояния в этих узлах. Нам представляется, что в случае перемещения ионов по узлам за счет диффузии возможно появление перколяционного кластера при $p < p_c$. В природе подобные процессы происходят, например, в горных породах, содержащих титаномагнетит [3]. В данной работе предпринята попытка рассмотреть такую возможность в рамках теории случайных полей взаимодействия.

ПЛОТНОСТЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В СЛУЧАЕ “ЗАМОРОЖЕННЫХ” ИОНОВ

Предложенный нами метод случайных полей взаимодействия [4–6], предполагает расчет плотности распределения случайного поля H созданного остальными моментами \mathbf{m}_k системы, на помещенном в начале координат магнитном моменте \mathbf{m}_0 . В отсутствие внешнего поля, гамильтониан обменного взаимодействия имеет вид

$$H = -\sum_{k>j} J_{kj} \mathbf{m}_k \mathbf{m}_j = -\sum_k \mathbf{m}_k \sum_j J_{kj} \mathbf{m}_j = -\sum_k \mathbf{m}_k H_k, \quad (1)$$

где J_{kj} – обменный интеграл, H_k – молекулярное (эффективное) поле.

Последовательность расчета плотности распределения случайного поля H состоит в следующем:

1. При известном условии распределения магнитных моментов \mathbf{m}_k по координатам, величине и направлению, условная плотность вероятности представляет из себя δ -функцию:

$$\delta\left(H - \sum_k \varphi_k(\mathbf{m}_k, \mathbf{r}_k)\right), \quad (2)$$

где φ_k – поле, создаваемое в начале координат магнитным моментом \mathbf{m}_k , расположенным в точке \mathbf{r}_k .

2. Плотность распределения $W(H)$ получается суммированием по всем возможным функциям распределения магнитных моментов Φ_k :

$$W(H) = \iint \delta\left(H - \sum_k \varphi_k(\mathbf{m}_k, \mathbf{r}_k)\right) \times \prod_k \Phi_k(\mathbf{m}_k, \mathbf{r}_k) d^3 \mathbf{m}_k d^3 \mathbf{r}_k. \quad (3)$$

В свою очередь $\Phi_k(\mathbf{m}_k, \mathbf{r}_k) = f(\mathbf{r}_k) \tau(\mathbf{m}_k)$, поскольку распределение по координатам $f(\mathbf{r}_k)$ и магнитным моментам $\tau(\mathbf{m}_k)$ независимы.

3. Для кристаллических магнетиков распределение по координатам:

$$f(\mathbf{r}_k) = \delta(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k,0}), \quad (4)$$

где $\mathbf{r}_{k,0}$ – координаты узлов кристаллической решетки.

В рамках модели Изинга распределение по магнитным моментам:

$$\tau_k(m_k) dm_k d\theta_k = [\alpha_k \delta(\theta_k) + \beta_k \delta(\theta_k - \pi)] \times [(1-p) \delta(m_k) + p \delta(m_k - m_0)] dm_k d\theta_k, \quad (5)$$

где θ_k – угол между осью O_z и m_k , α_k – относительная вероятность для спина иметь направление “вверх” ($\theta_k = 0$), β_k – относительная вероятность для положения “вниз” ($\theta_k = \pi$), p – концентрация взаимодействующих (“ферромагнитных”) ионов, все такие ионы имеют одинаковые по величине магнитные моменты m_0 .

В поле H_k на ионе с номером k равновесные значения α_k и β_k определяются как

$$\alpha_k = \frac{\exp\left(\frac{i m_0 H_k}{kT}\right)}{\exp\left(\frac{i m_0 H_k}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{i m_0 H_k}{kT}\right)}, \quad (6)$$

$$\beta_k = \frac{\exp\left(-\frac{i m_0 H_k}{kT}\right)}{\exp\left(\frac{i m_0 H_k}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{i m_0 H_k}{kT}\right)}.$$

Термодинамически среднее значение магнитного момента

$$\langle m_0 \rangle = m_0 \operatorname{th} \left[\frac{m_0 H_k}{kT} \right]. \quad (7)$$

4. Характеристическая функция

$A(\rho) = \int W(H) \exp(i\rho H) dH$ при этом выражается следующим образом:

$$A(\rho) = \prod_k [(1-p) + p(\alpha_k \exp[i\rho \varphi_k] + \beta_k \exp[-i\rho \varphi_k])]. \quad (8)$$

Здесь учтено, что смена направления m_k приводит к смене знака φ_k .

5. При термодинамическом и конфигурационном усреднении

$$\ln[A(\rho)] = \sum_k \ln[(1-p) + p(\langle \alpha \rangle \exp[i\rho \varphi_k] + \langle \beta \rangle \exp[-i\rho \varphi_k])], \quad (9)$$

где $\langle \alpha \rangle$ и $\langle \beta \rangle$ – термодинамически и конфигурационно усредненные значения α_k и β_k .

Разлагая в ряд $\exp[i\rho \varphi_k]$, $\exp[-i\rho \varphi_k]$ и $\ln[A(\rho)]$ до ρ^2 можно получить выражение:

$$A(\rho) \approx i \rho (\langle \alpha \rangle - \langle \beta \rangle) p \sum_k \varphi_k - \frac{1}{2!} \rho^2 [1 - (\langle \alpha \rangle - \langle \beta \rangle)^2 p] p \sum_k \varphi_k^2. \quad (10)$$

Функция распределения случайных полей $W(H)$ оказывается “размазанной” δ -функцией вида

$$W(H) = \frac{1}{\sqrt{\pi B}} \exp\left[-\frac{(H - H_0 M)^2}{B^2}\right], \quad (11)$$

с моментами распределения:

$$H_0 = p \sum_k \varphi_k, \quad (12)$$

$$B^2 = 2p [1 - (\langle \alpha \rangle - \langle \beta \rangle)^2 p] \sum_k \varphi_k^2, \quad (13)$$

где $M = \langle \alpha \rangle - \langle \beta \rangle$ – относительный магнитный момент, термодинамически и конфигурационно усредненный.

6.

$$M = \int \operatorname{th} \left[\frac{m_0 H}{kT} \right] W(H) dH. \quad (14)$$

Если $B \rightarrow 0$, то $W(H) \rightarrow \delta(H - M H_0)$ и соотношение (14) соответствует теории молекулярного поля.

Существенное упрощение полученных соотношений состоит в замене $W(H, M)$, представляющей из себя “размазанную” δ -функцию, функцией вида:

$$\tilde{W}(H) = \begin{cases} 0, & -B + M H_0 > H, B + M H_0 < H \\ \frac{1}{2B}, & -B + M H_0 \leq H \leq B + M H_0. \end{cases} \quad (15)$$

В этом случае

$$M = \frac{1}{2B} \int_{-B}^B \operatorname{th} \left[\frac{m_0 (H + M H_0)}{kT} \right] dH, \quad (16)$$

и легко показать, что при $M \ll 1$,

$$M^2 = \frac{3 \left(\frac{H_0}{B} \operatorname{th} \left[\frac{m_0 B}{kT} \right] - 1 \right)}{\frac{H_0}{B} \left(\frac{m_0 H_0}{kT} \right)^2 \left[\operatorname{th} \left[\frac{m_0 B}{kT} \right] - \operatorname{th}^3 \left[\frac{m_0 B}{kT} \right] \right]} \quad (17)$$

Откуда следует, что числитель в выражении (16) должен быть больше нуля. Тогда:

$$\frac{H_0}{B} \operatorname{th} \left[\frac{m_0 B}{kT_C} \right] = 1, \quad (18)$$

где T_C – точка Кюри. В данной модели эта величина принята как безразмерная ($m_0 = 1, k = 1$).

Если $\frac{H_0}{B} < 1$, $M = 0$ при любой температуре и дальний порядок невозможен.

Для случая взаимодействия только ближайших соседей $H_0 = pzJ$, $B^2 = 2pzJ^2$. Здесь z – число ближайших соседей, J – эффективное (обменное) поле, создаваемое ионом. При $p < p_c = \frac{2}{z}$ упорядочение отсутствует. При этом p_c близки к известным критическим концентрациям, соответствующим теории протекания, что оправдывает использование принятых приближений [7].

ВЛИЯНИЕ ДИФФУЗИИ

В случае подвижных ионов, способных обмениваться местами с примесными, не взаимодействующими атомами, все узлы решетки эквивалентны. При этом большая статистическая сумма для отдельного узла:

$$Z = 1 + \lambda \exp \left[\frac{m_0 H}{kT} \right] + \lambda \exp \left[-\frac{m_0 H}{kT} \right], \quad (19)$$

где $\lambda = \exp \left[\frac{\mu}{T} \right]$, μ – химический потенциал.

Тогда $\bar{\alpha} = \frac{\lambda \exp \left[\frac{m_0 H}{kT} \right]}{Z}$ – вероятность обнаружить магнитный момент, ориентированный “вверх”, $\bar{\beta} = \frac{\lambda \exp \left[-\frac{m_0 H}{kT} \right]}{Z}$ – вероятность обнаружить магнитный момент, ориентированный “вниз”, $\bar{\gamma} = \frac{1}{Z}$ – вероятность того, что магнитный момент отсутствует, узел занят примесным атомом.

Термодинамическое среднее значение относительного магнитного момента:

$$\bar{\alpha} - \bar{\beta} = \frac{2\lambda \operatorname{sh} \left[\frac{m_0 H}{kT} \right]}{1 + 2\lambda \operatorname{ch} \left[\frac{m_0 H}{kT} \right]}, \quad (20)$$

если концентрация $p = 1$, то $\bar{\alpha} - \bar{\beta} = \operatorname{th} \left[\frac{m_0 H}{kT} \right]$.

При вычислении характеристической функции необходимо учесть эквивалентность всех узлов. Соответственно, (см. (9))

$$\ln [A(p)] = \sum_k \ln [\langle \alpha \rangle \exp [ip\phi_k] + \langle \beta \rangle \exp [-ip\phi_k] + \langle \gamma \rangle]. \quad (21)$$

Как и в формуле (9), мы перешли к термодинамически и конфигурационно усредненным значениям.

Соответственно, так как $\langle \alpha \rangle + \langle \beta \rangle + \langle \gamma \rangle = 1$,

$$\ln [A(p)] = \sum_k \ln \left[1 + ip (\langle \alpha \rangle - \langle \beta \rangle) \sum_k \phi_k - \frac{1}{2} p^2 [(\langle \alpha \rangle + \langle \beta \rangle) - (\langle \alpha \rangle - \langle \beta \rangle)^2] \sum_k \phi_k^2 \right]. \quad (22)$$

Мы снова приходим к функции

$$W(H) = \frac{1}{\sqrt{\pi B}} \exp \left[\frac{-(H - (\langle \alpha \rangle - \langle \beta \rangle) H_0)^2}{B^2} \right], \quad (23)$$

где

$$H_0 = \sum_k \phi_k, \quad B^2 = 2p [(\langle \alpha \rangle + \langle \beta \rangle) - (\langle \alpha \rangle - \langle \beta \rangle)^2] \sum_k \phi_k^2. \quad (24)$$

Если $\langle \gamma \rangle \rightarrow 0$, $\langle \alpha \rangle + \langle \beta \rangle = 1$ и мы имеем формулу (10) при $p = 1$. В нашем случае

$$\langle \alpha \rangle + \langle \beta \rangle = p.$$

Соответственно, вместо формулы (16) мы будем иметь:

$$M = \frac{1}{2B} \int_{-B}^B \frac{2\lambda \operatorname{sh} \left[\frac{m_0(H + MH_0)}{kT} \right]}{1 + 2\lambda \operatorname{ch} \left[\frac{m_0(H + MH_0)}{kT} \right]} dH. \quad (25)$$

При этом вблизи T_c , при $M = 0$

$$\left\langle \frac{p}{1-p} \right\rangle = \left\langle \frac{\alpha + \beta}{\gamma} \right\rangle = \frac{1}{2B} \int_{-B}^B 2\lambda \operatorname{ch} \left[\frac{m_0 H}{kT} \right] dH = \frac{2\lambda kT}{2B m_0} 2 \operatorname{sh} \left[\frac{m_0 B}{kT} \right] = \frac{p}{1-p}, \quad (26)$$

так как средние значения p при смене мест “ферромагнитных” ионов сохраняются.

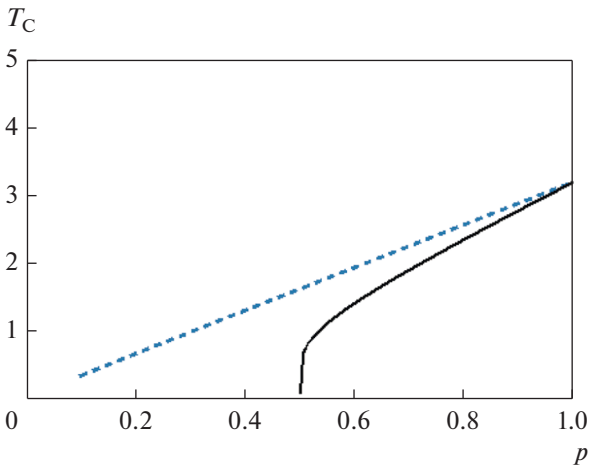


Рис. 1. Графики зависимости $T = T_C(p)$ для $z = 4$ в случае “замороженных” ионов (формула 18) (сплошная линия) и подвижных ионов (формула 29) (штриховая линия).

Отсюда

$$2\lambda \operatorname{sh} \left[\frac{m_0 B}{kT} \right] = \frac{p}{1-p} \frac{m_0 B}{kT}. \quad (27)$$

В дальнейшем для упрощения формул положим $m_0 = 1$, $k = 1$, обменный интеграл $J = 1$ и рассмотрим случай взаимодействия ближайших соседей.

Разлагая уравнение (25) в ряд по малому параметру $\frac{MH_0}{T}$, для определения температуры Кюри получим выражение, аналогичное (18):

$$\frac{H_0}{B} \frac{2\lambda \operatorname{sh} \left[\frac{B}{T_C} \right]}{1 + 2\lambda \operatorname{ch} \left[\frac{B}{T_C} \right]} - 1 = 0, \quad (28)$$

где $2\lambda \operatorname{sh} \left[\frac{B}{T} \right] = \frac{p}{1-p} \frac{B}{T}$.

Окончательно, для определения T_C имеем:

$$\frac{H_0}{B} \frac{\frac{p}{1-p} \frac{B}{T_C}}{1 + \frac{p}{1-p} \frac{B}{T_C} \operatorname{cth} \left[\frac{B}{T_C} \right]} = 1, \quad (29)$$

где $H_0 = z$, $B^2 = 2pz$.

На рис. 1 приведены графики зависимости $T = T_C(p)$ для $z = 4$ в случае “замороженных” ионов (формула 18) (сплошная линия) и подвижных ионов (формула 29) (штриховая линия).

На рис. 2 приведены графики зависимости $T = T_C(p)$ для $z = 6$ в случае “замороженных” ионов

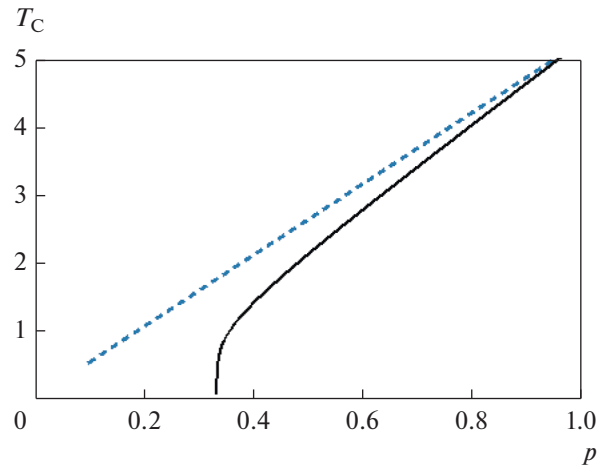


Рис. 2. Графики зависимости $T = T_C(p)$ для $z = 6$ в случае “замороженных” ионов (формула 18) (сплошная линия) и подвижных ионов (формула 29) (штриховая линия).

(формула 18) (сплошная линия) и подвижных ионов (формула 29) (штриховая линия).

Как видно, возможность диффузионной перестройки взаимодействующих ионов приводит к появлению отличного от нуля магнитного момента, то есть к возникновению перколяционного кластера при $p < p_c$. Это практически означает появление локальных областей повышенной концентрации “ферромагнитных” ионов при сохранении $p < p_c$ в среднем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, метод случайных полей взаимодействия довольно точно предсказывает критические концентрации, ниже которых не может быть установлен дальний порядок и появится перколяционный кластер.

В рамках теории случайных полей взаимодействия проведено исследование влияния диффузии взаимодействующих, обладающих магнитным моментом ионов по узлам кристаллической решетки на процесс магнитного упорядочения. Установлено, что возможность диффузионной перестройки взаимодействующих ионов приводит к появлению отличного от нуля магнитного момента, то есть к возникновению перколяционного кластера.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации № 0657-2020-0005.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anton Schneider, Chu-Chun Fu, Frederic Soisson, Cyrille Barreteau. Atomic Diffusion in α -iron across the

- Curie Point: An Efficient and Transferable Ab Initio–Based Modeling Approach // *Phys. Rev. Letters*. 2020. V. 124. P. 215901.
2. *Котина Н.М., Жевалёв О.Ю., Куц Л.Е.* Влияние диффузионной сварки на свойства магнитных материалов // *Вопр. электротехнологии*. 2014. Т. 4(5). С. 63–65.
 3. *Батлер Р.Ф.* Палеомагнетизм: от магнитных доменов до геологических террейнов. СПб, 1998. 288 с.
 4. *Belokon V., Semkin S.* Random field method in the theory of ferromagnetism of binary alloys // *J. Experiment. Theoret. Phys.* 1993. V. 104(5). P. 3784.
 5. *Белоконь В.И., Дьяченко О.И., Лапенков Р.В., Чибиряк Е.В.* Многообразие видов магнитного упорядочения: метод случайных полей обменного взаимодействия // *Физика металлов и металловедение*. 2020. Т. 121. № 8. С. 802–806.
 6. *Belokon V., Trofimov A., Dyachenko O.* Oguchis method and random interaction fields method: Investigation of properties of ferromagnetic materials // *J. Magn. Magn. Mater.* 2019. V. 471. P. 501–503.
 7. *Efros A.L.* *Physics and Geometry of disorder*. М.: Science, 1982.