IX. МИКРОМАГНЕТИЗМ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФЕРРОМАГНЕТИКОВ

До сих пор мы рассматривали микромагнитные структуры кристаллических систем, подразумевая кристаллы, в основном, большого размера, больше чем размер домена. В главе VIII мы видели, что частицы малого размера могут быть однодоменными. При этом подразумевалось, что частицы являются магнитно изолированными. Каковы будут магнитные свойства и микромагнитная структура поликристалла с малым размером зерна? Аморфного магнетика? В главе V мы отмечали, что эффект Баркгаузена и коэрцитивная сила ферромагнетика могут быть связаны с наличием дефектов, препятствующих свободному движению доменных границ. Если это так, то не будут ли границы зерен в поликристалле, и, тем более, в нанокристалле при их очень высокой плотности еще больше тормозить движение доменных стенок, резко повышая коэрцитивную силу?

Действительно, исторически системы с малоразмерными частицами обсуждались в основном как жесткомагнитные материалы (см.,например, [1]). Применение нанокристаллических микроструктур на базе сплавов NdFeB, PrFeB, SmCo и т.д. для жестких магнитов исследуется и в настоящее время (например, [2-4]). Соответственно, для мягкомагнитных материалов с низкой коэрцитивностью и высокой магнитной проницаемостью старались получить материалы с как



можно большим размером зерна (см, например, [5]). Ситуация начала

начала изменяться С развитием исследований аморфных магнитомягких материалов [6] и особенно после того, как было обнаружено, что нанокристаллические материалы с ультрамалым размером зерна обладают превосходными магнитомягкими свойствами [7,8] в сочетании с высокой намагниченностью насыщения порядка M_s ≈1.2 Тл. Исследования показали [8,9], что, действительно, коэцитивность растет С уменьшением размера зерна, но только до D~100 нм. При дальнейшем уменьшении D корцитивность падает. в хороших магнитомягких материалах, называемых ультрамагнитомягкими, ниже 1 Э при размере зерна меньше 10 HM, рис. 9.1a. Соответственно, магнитная проницаемость растет в нанокристаллических ультрамагнитомягких ферромагнетиках, достигая 10⁵ при D≈1нм, рис. 9.1б. Имеется набор методов получения ультрамагнитомягких различные материалов: методы осаждения тонких резкое охлаждение пленок, жидкого расплава на холодном

вращающемся диске.

<u>Теория Герцера</u>. Согласно теории Герцера, *магнитные свойства ансамбля* малоразмерных зерен зависят от соотношения энергии локальной магнитной анизотропии и ферромагнитной обменной энергии. В крупнозернистых образцах вектор намагниченности ориентируется вдоль оси легкого намагничения (ОНЛ), т.е. намагниченность определяется магнито-кристаллической анизотропией К₁ кристаллитов. С уменьшением размеров зерен

вклад обменного относительный взаимодействия становится все выше. возникает скоррелированность в ориентации магнитных моментов зерен и, в конечном счете, они ориентируются параллельно друг другу.

Где находится грань между размерами зерен с хаотической и строго параллельной ориентацией магнитных моментов? Этот критический размер зерна определяется расстоянием действия обменных сил (в принятой терминологии - обменная длина - exchange length). О величине обменной длины можно судить по толщине доменной границы. Действительно, толщина доменной границы, δ, определяется балансом между анизотропией и обменной энергией. Рассмотрение в главе VI приводит к оценке (6.21), $\delta = \pi (A/K_1)^{1/2} = \pi \delta_0$, где A = JS²/a - плотность обменной энергии. Величина $\delta_0 = \delta/\pi$ принята за *обменную длину*. Для Fe, J = 2.16 10⁻²¹ Дж, S =1, а = 2.86 10^{-10} m, K₁ = 4.6 10^4 Дж/m³, имеем A = 7.5 10^{12} и δ = 1.28 10^{-8} m = 12.8 нм.

Модель хаотической анизотропии (Random Anisotropy Model). Эта модель была предложена Альбеном и др [10]. Идея схематично прорисована на рис. 9.2. Имеется ансамбль ферромагнитно связанных зерен размера D с магнито-кристаллической хаотично ориентированной анизотропией К1. Эффективная анизотропия, определяющая процесс намагничения, образуется усреднением по N = $(\delta_0/D)^3$ зернам в объеме V = $(\delta_0)^3$, определяемом обменной длиной. Для конечного числа зерен N, всегда будет некоторое направление, которое намагничивается легче других и которое определяется статистическими флуктуациями. Как следствие, результирующая плотность анизотропии <K> определяется средней амплитудой флуктуаций энергии анизотропии



Рис.9.2. Схема модели хаотической анизотропии. Стрелки изображают беспорядочно ориентированные ОЛН магнитокристаллической анизотропии.

N зерен, т.е.

 $<K> = K_1/\sqrt{N} = K_1(N/\delta_0)^{3/2}$. (9.1)

В свою очередь обменная длина δ_0 будет определяться в этих самосогласованных условиях уже средней анизотропией <K>, а не К₁, т.е.

 $\delta_0 = (A/<K>)^{1/2}$ (9.2) δ_0 Ренормализация есть следствие конкуренции анизотропии и обменной энергии: по мере того, как магнито-кристаллическая анизотропия подавляется обменной энергией, расстояние, на котором обменная энергия доминирует, возрастает и локальная анизотропия усредняется более эффективно. Эта тенденция приводит к увеличению обменной длины до характерных значений в 30-40 нм.

Комбинация (9.1) и (9.2), в конечном счете, дает зависимость<К> ~ D⁶, $<K> = (K_1^4/A^3)D^6$,

которая выполняется при размерах зерен D< δ₀. Поскольку использовались лишь статистические аргументы, данный вывод не зависит от того, является ли анизотропия одноосной или другого типа. скажем кубической.

Как будет видно из следующей лекции коэрцитивная сила и магнитная проницаемость в кристаллах связаны с анизотропией выражениями

$$H_{c} = p_{c} (K_{1}/M_{s}),$$

(9.4a) (9.4**б**)

(9.5a)

 $\mu = p_{\mu} (M_{s}^{2}/\mu_{0}K_{1}),$ где р_с и р_и коэффициенты, зависящие от симметрии решетки кристалла и механизма намагничения (смещение доменных стенок или вращение намагниченности). В условиях мелкозернистой структуры с подавлением магнито-кристаллической анизотропии выражения (9.4), с учетом (9.3) преобразуются в следующий вид:

$$\begin{split} &H_{c} = p_{c} (<\!K\!\!>\!\!/M_{s}) \approx p_{c} (K_{1}^{4} D^{6}) / (M_{s} A^{3}), \\ &\mu = p_{\mu} (M_{s}^{2} / \mu_{0} <\!K\!\!>) \approx p_{\mu} (M_{s}^{2} A^{3}) / (\mu_{0} K_{1}^{4} D^{6}), \end{split}$$

(9.5₆) Т.о., высокая чувствительность эффективной анизотропии к размеру зерна (9.3), передается параметрам магнитомягких свойств нанокристаллических материалов. Как видно из рис.9.1, экспериментальные данные как по H_c , так и по $1/\mu$, согласуются с зависимостью ~D⁶ до размеров зерна ≈ 40 нм. Подгонка зависимостей (9.5) с использованием параметров материала α-Fe-20 ат% Si к экспериментальным данным в этой области дает p_c = 0.13 и p_u = 0.5. Эти параметры достаточно хорошо согласуются с параметрами для частиц с кубической решеткой, ориентированной хаотично: p_c = 0.64 и p_u = 0.33 [11].

Если размеры зерна примерно совпадают с обменной длиной, то магнитные свойства



будут определяться выражениями (9.4). Так для α -FeSi и p_c = 0.64, p_{μ} = 0.33 для кубической структуры оценка дает $H_c \approx 35$ A/cm (\approx 0.5Э) и $\mu \approx 70$, что близко к экспериментально наблюдаемым значениям в максимуме H_c и минимуме μ .

Если же размер зерен превышает ширину доменной границы $\delta = \pi \delta_0 = \pi (A/K_1)^{1/2}$, то процесс намагничения определяется связыванием (пиннингом –pinning) доменных границ на границах зерен. В этом случае,

$$H_c = p_c (AK_1)^{1/2} / (M_s D)_{1/2}$$
 (9.6a)

 $\mu = p_{\mu} (M_s^2 D)/(\mu_0 AK_1)^{1/2}$, (9.66) с типичными факторами $p_c \approx 6$ (3) и $p_{\mu} = 0.1$ (0.2) для 180^0 (90⁰) – доменных границ в ансамбле хаотично ориентированных зерен с кубической решеткой. Закон 1/D для H_c и для $1/\mu$ хорошо установлен экспериментально для поликристаллов Ni-Fe и MnZn (см. также, рис. 9.3).

Наведенная магнитная анизотропия. Подавление магнитокристаллической анизотропии означает, что, с одной стороны,

материал становится магнитно-изотропным, с другой – более мягким, поскольку отпадает необходимость преодолевать, т.н. *поле анизотропии*.



$$H_{\rm K} = 2K_1/M_{\rm s}.$$
 (9.7)

Однако отсутствие анизотропии не везде полезно. В частности, как мы увидим далее, в переменных магнитных и высокочастотных магнитных полях важно сместить область ферромагнитного резонанса, как можно дальше к высоким частотам. Частота ферромагнитного резонанса

 $f_{FMR} = \gamma \mu_0 (\dot{M}_s H_k)^{1/2}$, (СИ) (9.8) где $\gamma = g \mu_0 / (2m) \approx 2.2 \ 10^5 \ M/(A \ cek) - гиромагнитная$ $постоянная, <math>H_k$ – поле магнитной анизотропии. Т.о., чем выше H_k , тем лучше высокочастотные свойства материала. Проблема решается созданием *наведенной анизотропии* в нанокристаллических материалах взамен магнитокристаллической. Наведенная анизотропия возникает при создании в процессе

формирования материала определенного выделенного направления. Например, при затвердевании, охлаждении, осаждении, росте, отжиге материала в магнитном поле. В качестве примера на рис. 9.4 приведены кривые намагниченности пермаллоя (21.5%Fe-Ni), охлаждаемого от 600 ⁰C в присутствии (A, C) (т.н. «*маенитный отжие*») и в отсутствии (B) магнитного поля [12]. Намагниченность измерялась вдоль (A) и поперек (C) направления поля во время охлаждения. Из рисунка видно, что при такой обработке возникает ОЛН, ориентированная вдоль внешнего поля. Аналогичным образом при росте нанокристаллических магнитных пленок создается одноосная магнитная анизотропия в направлении приложенного магнитного поля.



Рис.9.5. Идеализированная петля гистерезиса петля гистерезиса измеренная в направлении ОЛН (сплошная) и ОЖН (штриховая) линии.

Величина магнитной анизотропии определяется по величине внешнего поля, приложенного в жестком направлении, при котором достигается намагниченность насыщения в петле гистерезиса, рис.9.5.

Механизм появления наведенной магнитной анизотропии не всегда понятен. На рис. 9.6а приведена зависимость наведенной магнитной анизотропии в системе FeZrN от концентрации азота [13]. В системе FeXN, где X = Ta, Zr, TI и др. составляют лишь фракцию от 1 до нескольких ат. %, [13] является согласно основным механизмом, выстраивание, под влиянием магнитного поля при осаждении, атомов азота, занимающих тетраэдрические междоузельные позиции в решетке α-Fe. рис.9.6б. При этом смещение атомов Fe, окружающих внедренный атом N. оказывается неодинаковым, что И создает выделенное направление.



Рис. 9.6а. Наведенная магнитная анизотропия в системе FeZrN [13].



<u>Микромагнитный риппл.</u> Из сказанного выше следует, что степень подавления

магнитокристаллической анизотропии в нанокристаллических материалах зависит от соотношения размера зерна и обменной длины. Усреднение магнитокристалличесой анизотропии обычно не бывает полным. Это приводит к отклонениям вектора намагниченности **M** относительно среднего направления <**M**>, совпадающего, в отсутствие внешнего поля, с ОЛН, рис. 9.7. Обменные силы при этом упорядочивают отклонения, сводя их к достаточно систематическим осцилляциям, описываемым небольшим набором гармонических членов, а в простейшем случае к одноволновому приближению.



Экспериментальные доказательства существования микромагнитных осцилляций получены из многочисленных наблюдений методом лоренцевской просвечивающей электронной микроскопии (ЛПЭМ). На рис. 8.7. приведены примеры изображений ПЭМ в фокусе микроскопа (правые две картины) и дефокусированные изображения (режим Френеля, один из методов ЛПЭМ) [14]. Принцип наблюдения микромагнитного риппла тот же, что и доменных границ, рис. 6.10. Электроны, проходя через магнитную пленку, испытывают воздействие силы Лоренца и отклоняются, создавая усиление и ослабление интенсивности в плоскости изображения, смещенной относительно фокальной плоскости микроскопа [15]. Следует обратить внимание на то, что осцилляторное отклонение намагниченности (рис.9.7а) передается в ЛПЭМ-изображении как прямолинейная вариация контраста (рис.9.7в).

<u>Теория Хоффмана.</u> Ноффманном была развита теория [16,17], согласно которой, скоррелированные осцилляции намагниченности порождают полюса и соответствующее *внутреннее поле рассеяния (ВПР, stray field)*. Конфигурация магнитного поля в ферромагнетике определяется балансом 5ти вкладов в полную энергию:

1) обменной энергии

$\varepsilon_{ex} = A (\text{grad } \beta)^2$,		(9.9)
2) энергии одноосной анизотропии		
$\varepsilon_{u} = K_{u} \sin^{2}\beta;$		(9.10)
энергии магнитокристаллической анизотропии		
$\varepsilon_{k} = Kf(\phi, \alpha_{1}, \alpha_{2}, \alpha_{3});$	(9.11)	
4) магнитостатической энергии		
$\varepsilon_{\rm m} = -HM\cos(\beta - \theta);$	(9.12)	
5) внутреннего поля рассеяния		
$\varepsilon_{\rm st} = -(1/2)\mathbf{H}_{\rm st}\mathbf{M}.$		(9.13)

Здесь А – плотность обменной энергии, β – угол локального отклонения намагниченности от среднего направления; в – угол между внешним полем и намагниченностью, К_и – константа одноосной анизотропии, К – константа магнитокристаллической анизотропии, α1,α2,α3 – эйлеровские углы оси кристаллита, **H**_{st} – внутреннее поле рассеяния. Стабильная конфигурация может быть получена вариационным методом:

 $\delta E = \delta \iiint_{V} (\epsilon_{ex} + \epsilon_{u} + \epsilon_{k} + \epsilon_{k} + \epsilon_{m} + \epsilon_{st}) = 0$ (9.14)Интегрирование происходит по объему ферромагнитного связывания, который, в свою очередь, зависит от среднего размера зерна, магнитных параметров вещества и величины приложенного магнитного поля. В частности, величина остаточной магнитокристаллической анизотропии К_{еff} зависит от числа кристаллитов N в объеме обменного связывания: $K_{eff} = K/N^{1/2}$

(9.15)

в соответствии с (9.1). Хоффманном теоретически показано, что область обменного связывания является эллипсоидом, вытянутым в направлении, перпендикулярном ОЛН, как схематично



риппла. Заштрихованная область поясняет действие обменных сил.

простого вида осцилляций.

показано на рис. 9.8. Длина полуоси эллипсоида вдоль ОЛН

$$I_{L} \approx (A/K_{u})^{1/2} (H_{L}/H_{k}+1)^{-1/2},$$

(9.16)

где H_k=2K_u/M_s. Т.е. при отсутствии внешнего поля (H₁=0, индекс L символизирует направленность вдоль ОЛН) (9.16) совпадает с (9.2) для обменной длины δ₀. В поперечном направлении (вдоль оси жесткого намагничения) область обменного связывания составляет несколько микрон и более, т.е. могут охватывать всю толщину ферромагнитной нанокристалличесой пленки. Это согласуется с представлением о том, что поперечные осцилляции намагниченности подавлены обменным взаимодействием.

Точное решение вариационной проблемы (9.14) осложняется необходимостью учитывать вклад внутреннего поля рассеяния (9.13). Ниже приводится оценка этого вклада для наиболее

ВПР. Пусть в пленке, расположенной в плоскости ху, среднее направление ОЛН будет параллельно оси х. Для простоты представим себе, что отклонение локальной ОЛН от среднего направления ОЛН подчиняется гармоническому закону. Т.е., локальная намагниченность имеет вид:

где $\beta = \beta_0 \sin(2\pi x/\lambda)$. $Mx = M \cos\beta$, $My = M \sin\beta$, (9.17) Для тонкой пленки z-компонента намагниченности полностью компенсируется размагничивающим полем. В (9.17) мы учитываем только продольные осцилляции вектора намагниченности, поскольку, как показано [16,17], поперечные осцилляции энергетически не выгодны. Кроме того, считаем, что вариации М однородны по толщине пленки. Соответственно, для наведенного магнитного заряда можно записать:

 $\rho(\mathbf{r}) = -\operatorname{div}(\mathbf{M}) = \operatorname{Msin}\beta(\partial\beta/\partial x) - \operatorname{Mcos}\beta(\partial\beta/\partial y) = (\pi M \beta_0^2/\lambda) \sin(4\pi x/\lambda),$ (9.18)т.е. вариация наведенных магнитных зарядов происходит только в направлении оси х. Для магнитного потенциала имеем:

$$U = ///\rho(r')/|r'-r_0|dV',$$

И для ВПР:

$$H_{str}(r_0) = -grad(U).$$

Следуя (9.19) и (9.20) для у-компоненты ВПР в пленке, толщиной d и бесконечной в плоскости ху, получаем [18],

(9.20)

(9.19)

$$H_{str,y} = -\partial U/\partial y = -\int_{-\infty}^{\infty} \rho(x') dx' \int_{-d/2}^{d/2} dz' \int_{-\infty}^{\infty} dy' \frac{\partial}{\partial y} \left\{ \frac{1}{\left[(x'-x)^2 + (y'-y)^2 + (z'-z)^2 \right]^{1/2}} \right\} = 0,$$
(9.21)

поскольку после дифференцирования мы будем иметь интеграл от нечетной функции в симметричных пределах.

Ввиду конечной толщины пленки, полной взаимной компенсации ВПР магнитных зарядов вдоль оси z не происходит. Для z-компоненты поля рассеяния имеем:

$$H_{\text{str},z} = -\partial U/\partial z = -\pi M_0 \beta_0^2 \sin(4\pi x/\lambda) \int_{-\infty}^{\infty} \cos(4\pi \chi) d\chi \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \int_{\frac{d-2z}{2\lambda}}^{\frac{d-2z}{2\lambda}} \frac{\zeta d\zeta}{[\chi^2 + \xi^2 + \zeta^2]^{3/2}} , \qquad (9.22)$$

где $\zeta = (z'-z)/\lambda$, $\zeta = (y'-y)/\lambda$, $\chi = (x'-x)/\lambda$. Интеграл в (9.22) берется точно, окончательно имеем: $H_{str,z} = -\pi M_0 \beta_0^{-2} sin(4\pi x/\lambda) S_z$, (9.23) где $S_z = (1/4) exp(-2\pi d/\lambda) sh(4\pi z/\lambda)$. (9.24)

где $S_z = (1/4) exp(-2\pi d/\lambda) sh(4\pi z/\lambda).$ (9.24) При толщине *d* более 0.6 λ *z*-компонента поля рассеяния становится пренебрежимо слабой. Аналогично, для *x*-компоненты ВПР можно получить:

$$H_{\text{str},x} = -\pi M_0 \beta_0^2 \cos(4\pi x/\lambda) S_x(z), \tag{9.25}$$

$$S_x(z) = 2 \int_{-\infty}^{\infty} \chi \sin(4\pi \chi) d\chi \frac{\int_{-(d+2z)}^{d-2z} \int_{-\infty}^{\infty} d\zeta}{\left[\chi^2 + \zeta^2 + \zeta^2\right]^{3/2}} =$$

(9.28)

где

$$= \exp[-\pi(d-2z)/\lambda] sh[\pi(d-2z)/\lambda] + exp[-\pi(d+2z)/\lambda] sh[\pi(d+2z)/\lambda].$$
(9.26)

<u>Теоретический угол отклонения</u>, полученное Хоффманном [16] $\beta_0 = DK/{(4\pi M)^{1/2} (2d)^{1/4} [AK_u(H_L/H_K+1)^{3/8}]},$ (9.27)

где D- размер зерен, d – толщина пленки.

Теоретическая длина волны осцилляций [16].

 $\lambda = 2\pi (A/K_u)^{1/2} (H_L/H_K + 1)^{-1/2} = 2\pi I_L.$

Т.о. длина волны в 2π-раз больше обменной длины в продольном направлении.

Цитированная литература.

- 1. F.E. Luborsky, J. Appl. Phys., v. 32, (1961) 171S
- 2. E. Kneller and Hawig, IEEE Trans. Magnetics, 27 (1991) 3588
- 3. S. Hirosawa, H. Kanekiyo and M. Uehara, J. Appl. Phys., 73 (1993) 6488
- 4. O. Gutfleisch et al, *JMMM*, v. **242-245** (2002)1277
- 5. E. Pfeiffer and C. Radeloff, *J. Mag.Mag. Mat.*, v. **19** (1980) 190
- 6. R. Boll and H.R. Radeloff, IEEE Trans. Magn., Mag-19, (1983) 1946
- 7. Y. Yoshizava, S. Ogumi and K. Yamauchi, J. Appl. Phys., v.64 (1988) 6044
- 8. G. Herzer, IEEE Trans.Magn., v.26 (1990) 1397
- 9. G. Herzer, Scripta Metallurgica et Materialia., v.33 (1995) 1741
- 10. R.Alben, J.J. Becker and M.C. Chi "Random Anisotropy in Amorphous Ferromagnets", J. Appl.Phys., vol. 49 (1978) pp.1653-1658
- 11. Р. Бозорт. Ферромагнетизм. Из-во Иностранной Литературы, Москва, 1956, 784с.
- 12. S. Chikazumi, Physics of Ferromagnetizm, Oxford University Press, 1997, p.299
- 13. A. R. Chezan, C. B. Craus, N. G. Chechenin et al , IEEE Trans. Magn., v. 38, (2002) 3144
- 14. N. G.Chechenin, , C. B.Craus, A. R.Chezan, et al, , IEEE Trans. Magn., 38, (2002) 3027.
- 15. Н.Г. Чеченин, Курс лекций по просвечивающей электронной микроскопии. МГУ, 2005 (<u>http://danp.sinp.msu.ru</u>)
- 16. H. Hoffmann, J. Appl. Phys. 35 (1964) 1790.
- 17. H. Hoffmann, Thin Solid Films, 58 (1979) 223
- 18. Н.Г. Чеченин, «Влияние внутренних полей рассеяния на высокочастотные свойства магнитных тонких пленок», *Физика Твердого Тела*, т.**46**, вып.3 (2004) с.466-470

Вопросы

- 1. Чем определяется внутреннее поле рассеяния в нанокристаллических ферромагнетиках?
- 2. Вид зависимости коэрцитивной силы от размера зерен в ферромагнетике? Пояснить.

- 3. Что такое обменная длина?
- 4. Чем определяется подавление магнитокристаллической анизотропии?
- 5. Что дает модель хаотической анизотропии для нанокристаллических ферромагнетиков?
- 6. Методы создания наведенной магнитной анизотропии.
- 7. Чем определяется присутствие микромагнитных осцилляций вектора намагниченности? Метод их обнаружения?
- 8. Чем определяется внутреннее поле рассеяния в нанокристаллических ферромагнетиках?
- 9. Чем определяется угловая амплитуда и длина волны осцилляций намагничивания в нанокристаллических ферромагнетиках?