

УДК 537.622.4

А. С. Багрийчук¹, А. А. Крючин², Ю. А. Куницкий³

¹Запорожский национальный университет

ул. Жуковского, 66, 69063 Киев, Украина

²Институт проблем регистрации информации НАН Украины

ул. Н. Шпака, 2, 03113 Киев, Украина

³Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

ул. Владимирская, 64, 01033 Киев, Украина

Магнитные свойства мезопористых нанокompозитов на основе кобальта

В рамках теории микромагнетизма изучены магнитные свойства мезопористых композитов на основе кобальта. Получены зависимости коэрцитивных свойств нанокompозитов от размеров нанонитей Co и расстояния между ними в мезопористой матрице SiO₂.

Ключевые слова: нанокompозиты, микромагнетизм, коэрцитивная сила, микротвердость, спеченные твердые сплавы, модифицирование.

Введение

Одно из важных направлений современного материаловедения связано с проблемами получения наноструктур с заданными характеристиками и создание новых функциональных материалов на их основе. Для решения этой проблемы широко применяется подход, связанный с получением композитных наноматериалов [1–6]. Для получения монодисперсных и пространственно упорядоченных наноструктур используют пористые материалы с упорядоченной структурой пор (мезопористый оксид кремния, пористый оксид алюминия, цеолиты), имеющие одномерные каналы, дву- или трехмерные полости. В этом случае удается получить наночастицы нитевидной, пластинчатой или сферической форм с узким распределением частиц по размерам. Особый интерес представляют твердотельные структуры с плотной упаковкой цилиндрических пор. Формируемые в них наночастицы характеризуются наибольшими параметрами анизотропии и ярко выраженными конфигурационно чувствительными свойствами. Стенки матрицы препятствуют агрегации наночастиц и защищают их от воздействия внешней среды. Одной из перспективных матриц для получения одномерных наночастиц является мезопористый диоксид кремния, имеющий упорядоченную структуру открытых цилиндрических пор, диаметр которых может варьироваться от 2 до 50 нм [1–3].

© А. С. Багрийчук, А. А. Крючин, Ю. А. Куницкий

Развитие технологий получения наноразмерных материалов средней и высокой магнитной жесткости связано как с перспективами их использования в качестве элементов памяти с высокой плотностью записи информации, так и с изготовлением высокоэнергетических и термически стабильных постоянных магнитов [3]. Наиболее перспективными для использования в качестве среды хранения и записи информации являются решения, где используются упорядоченные наноструктуры с пространственным разделением активных элементов. Важное место занимает также проблема защиты рабочей поверхности магнитов от механического и термического воздействий.

Цель работы — исследовать влияние размеров нанонитей кобальта и расстояния между ними в упорядоченной двумерной структуре на их коэрцитивные свойства.

Магнитные свойства нанокompозитов

Магнитные свойства упорядоченных наноструктур определяются конкуренцией энергий обменного, спин-орбитального и диполь-дипольного взаимодействий между частицами [4–6]. Необходимым условием для получения высококоэрцитивного состояния постоянных магнитов является использование однодоменных частиц, процессы перемагничивания в которых осуществляются когерентным вращением магнитных моментов во внешнем поле. Это обеспечивается стремлением к минимуму обменной энергии и энергии магнитной кристаллографической анизотропии в объеме частиц. Существенное дальнедействующее магнитостатическое взаимодействие приводит к эффекту сильного размагничивания, которое снижает остаточную индукцию, и тем самым, магнитную энергию постоянных магнитов. Коэрцитивная сила при этом также уменьшается за счет образования доменной структуры либо неоднородных мод перемагничивания. Основными факторами, влияющими на критерий однодоменности, являются размеры и форма частиц, а также соотношение между константами магнетика. Параметр $Q = 2K / \mu_0 N M_s^2$, где K — константа кристаллографической анизотропии, M_s — спонтанная намагниченность, а N — размагничивающий фактор (коэффициент от 0 до 1), служит критерием магнитной жесткости. При $Q \gg 1$ материал является магнито жестким, а при $Q \ll 1$ — магнитомягким. Для вытянутых нитей — $N \rightarrow 0$, что обеспечивает дополнительный стабилизирующий эффект (анизотропию формы).

Для изучения влияния размеров нанонитей кобальта и расстояния между ними в упорядоченной двумерной структуре на коэрцитивные свойства применили метод математического моделирования. Мезопористый нанокompозит моделируется двумерным массивом размером 5×5 цилиндрических частиц диаметром D и длиной L . Расстояние между частицами b . Ось легкого намагничивания в частицах совпадает с осью z декартовой системы координат и направлением внешнего магнитного поля \mathbf{H} . Для нумерации частиц вводится индекс $i \in [1, 25]$. Распределение намагниченности в каждой из частиц задается трехкомпонентным векторным полем

$$\mathbf{M}^{(i)} = M_s (\cos \theta_i \sin \varphi_i \cdot \mathbf{e}_x + \sin \theta_i \sin \varphi_i \cdot \mathbf{e}_y + \cos \varphi_i \cdot \mathbf{e}_z), \quad (1)$$

где $\theta_i(r_i)$ и $\varphi_i(r_i)$ — полярные и азимутальные углы вектора \mathbf{M}_s в каждой точке рассматриваемой частицы. Равновесное распределение векторов намагниченности $\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \sum_i \mathbf{M}^{(i)}(\mathbf{r}_i)$ в композите определяется путем минимизации $\delta W_{\text{tot}}[\mathbf{M}(\mathbf{r})] = 0$ полной энергии $W_{\text{tot}} = \sum_i W_{\text{tot}}^{(i)}$ системы, при условии $\delta^2 W_{\text{tot}} > 0$. В рамках рассматриваемой модели $W_{\text{tot}}^{(i)}$ представляет собой сумму энергии обменного взаимодействия $W_{\text{exch}}^{(i)}$, энергии одноосной магнитокристаллической анизотропии $W_{\text{ani}}^{(i)}$, энергии размагничивающего поля $W_{\text{demag}}^{(i)}$, энергии намагниченности в магнитном поле рассеяния $W_{\text{stray}}^{(i)}$ и внешнем намагничивающем поле $W_{\text{H}}^{(i)}$:

$$W_{\text{tot}}^{(i)} = \int_V \left\{ (A / M_s^2) (\nabla \mathbf{M}^{(i)})^2 + K_u (1 - (\mathbf{M}^{(i)} \cdot \mathbf{e}_z)^2 / M_s^2) - (\mu_0 / 2) \mathbf{M}^{(i)} \cdot \mathbf{H}_{\text{demag}}^{(i)} - \mu_0 \mathbf{M}^{(i)} \cdot (\mathbf{H}_{\text{stray}}^{(i)} + \mathbf{H}) \right\} dV. \quad (2)$$

В выражении (2) A — константа обменного взаимодействия; K_u — константа магнитной кристаллографической анизотропии; $\mathbf{H}_{\text{demag}}^{(i)}$ и $\mathbf{H}_{\text{stray}}^{(i)}$ — напряженности размагничивающего поля и магнитного поля рассеяния, определяемые из уравнений магнитостатики:

$$\mathbf{H}_{\text{demag}}^{(i)} = -\frac{1}{4\pi} \nabla \int_{V_i'} \mathbf{M}^{(i)} \cdot \nabla' \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i'|} dV_i', \quad (3)$$

$$\mathbf{H}_{\text{stray}}^{(i)} = -\frac{1}{4\pi} \sum_{k \neq i} \nabla \int_{V_k'} \mathbf{M}^{(k)} \cdot \nabla' \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k'|} dV_k'. \quad (4)$$

Минимизация энергии W_{tot} эквивалентна решению уравнения Брауна

$$\mathbf{M} \times \mathbf{H}^{\text{eff}} = 0, \quad (5)$$

где эффективное магнитное поле определяется вариационной производной от объемной плотности полной энергии по намагниченности $\mathbf{H}^{\text{eff}} = -(1 / \mu_0) \delta w_{\text{tot}} / \delta \mathbf{M}$. С математической точки зрения (5) представляет собой интегрально-дифференциальное уравнение [7, 8], аналитическое решение которого сильно затруднено, поэтому использовалось численное решение методом сопряженных градиентов.

При проведении численных расчетов использовались следующие значения констант для кобальта: $A = 30 \cdot 10^{-12}$ Дж/м, $K_u = 52 \cdot 10^4$ Дж/м³, $M_s = 14 \cdot 10^5$ А/м.

Диаметр нанонитей варьировался в пределах $D = 5...25$ нм, длина $L = 20...100$ нм, расстояние $b = 5...15$ нм. Для каждого значения напряженности внешнего магнитного поля, которое изменялось от $H = 20 \cdot 10^5$ А/м до $H = -20 \cdot 10^5$ А/м с шагом $\Delta H = 10^4$ А/м, рассчитывалось равновесное распределение векторов намагниченности в каждой из наночастиц и определялась их суммарная проекция на направление поля (ось z). Зависимость $m_z = M_z / M_s$ от поля H имеет вид петли магнитного гистерезиса (рис. 1), из которых находилась коэрцитивная сила $m_z(H_c) = 0$.

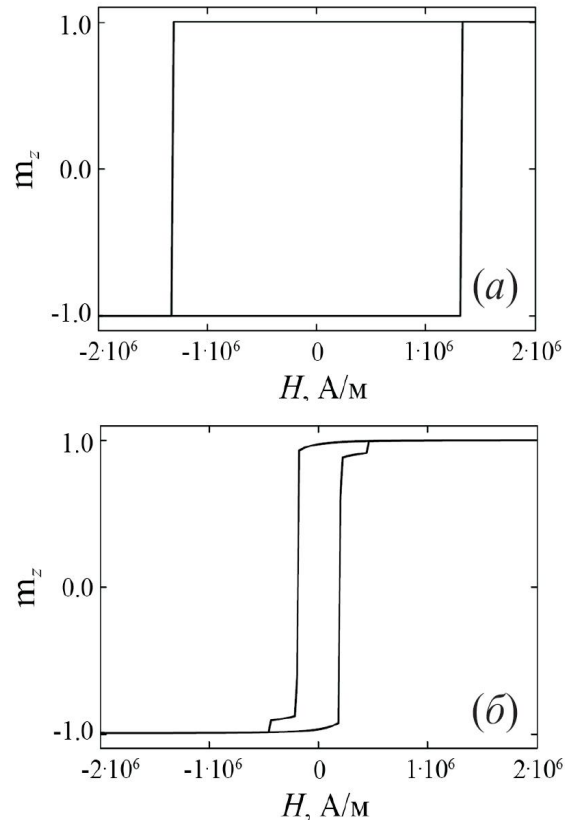


Рис. 1. Петли магнитного гистерезиса мезопористого композита с частицами диаметрами (а) — 20 нм, (б) — 25 нм и длинами 100 нм

Зависимости коэрцитивного поля H_c от размеров наночастиц и расстояния между ними в композите представлены на рис. 2. Анализ магнитной структуры показывает, что частицы диаметром от 5 нм до 20 нм и длиной от 20 до 100 нм находятся в однодоменном состоянии, и процесс их перемагничивания осуществляется когерентным вращением магнитных моментов. Для их перемагничивания не требуются значительные внешние магнитные поля.

Частицы диаметром более 20 нм и длиной 100 нм являются многодоменными и перемагничиваются за счет геликоидального движения 180-х междоменных стенок. Композитам на основе многодоменных частиц соответствуют меньшие значения коэрцитивного поля.

Плотность упаковки нанонитей в мезопористой матрице определяется параметром b . При малых значениях $b \leq 5$ нм на процесс перемагничивания композитов сильное влияние оказывают магнитные поля рассеяния H_{stray} , порождаемые свободными поверхностями наночастиц.

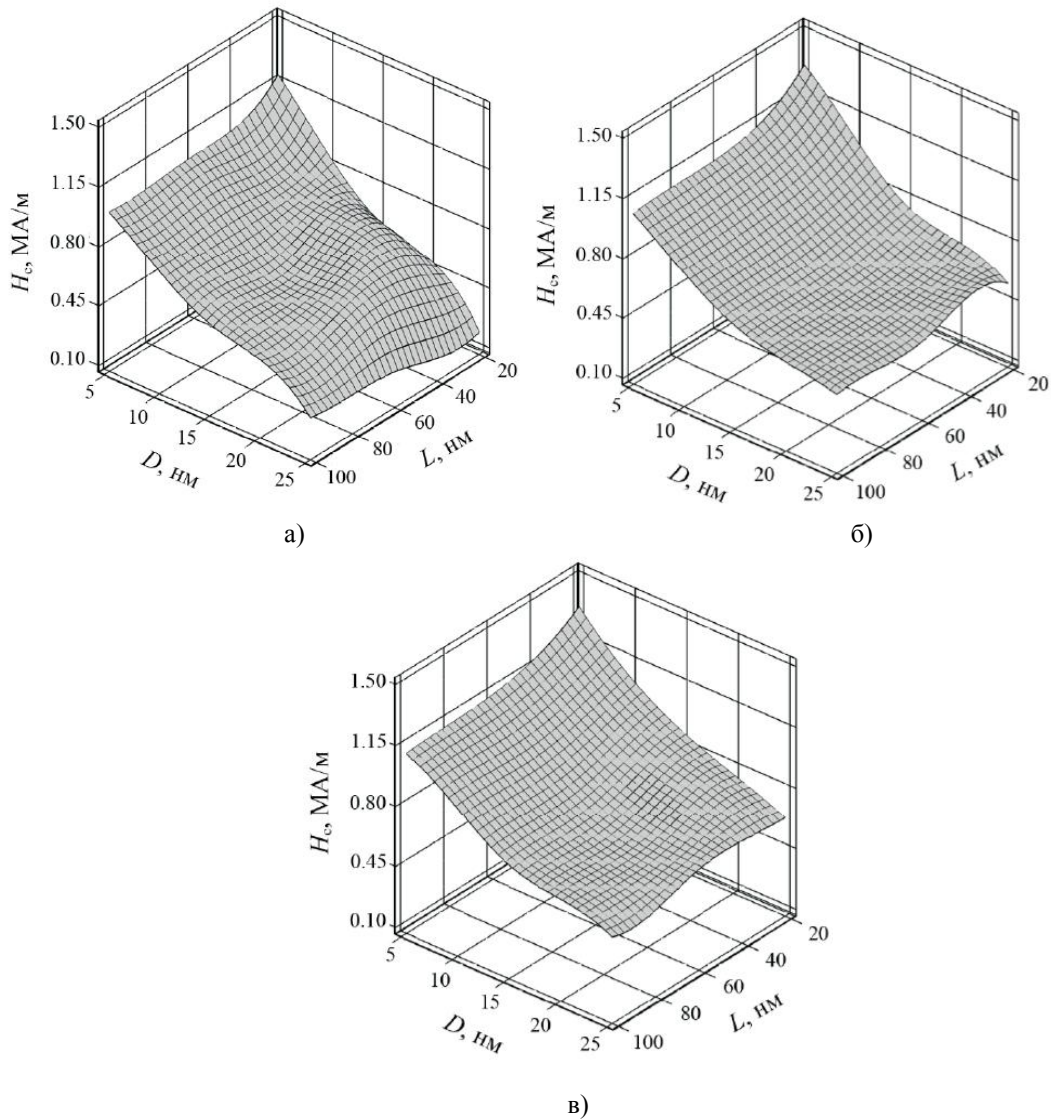


Рис. 2. Зависимости коэрцитивной силы композитов от размеров нанонитей S_0 для различных b :
 а) $b = 5$ нм; б) $b = 10$ нм; в) $b = 15$ нм

Из расчетов следует, что основная роль в формировании магнитных свойств композитов принадлежит свободным поверхностям наночастиц, что дает возможность создания перспективных супермагнитомягких материалов для систем записи и считывания информации. Магнитные свойства нанокомпозитов можно изменять в широких пределах путем управления магнитостатическим взаимодействием и вариацией косвенного обмена через матрицу.

При расстояниях $b \approx D$ магнитостатическое взаимодействие между частицами оказывается намного меньшим, чем энергия анизотропии в каждой из частиц. Поэтому магнитные свойства композита слабо отличаются от свойств изолированных наночастиц. Если в качестве ферромагнитного наполнителя мезопористых матриц использовать магнетик с малой константой магнитной кристаллографической анизотропии, то изменение плотности их упаковки существенно будет влиять на гистерезисные свойства через сильное магнитостатическое взаимодействие.

Выводы

1. Путем численной минимизацией свободной энергии в рамках теории микромагнетизма определены размерные зависимости коэрцитивного поля мезопористых композитов на основе Co с разной плотностью упаковки наночастиц.

2. Частицы кобальта диаметром 5...20 нм и длиной 20...100 нм находятся в однодоменном состоянии, и процесс их перемагничивания осуществляется когерентным вращением магнитных моментов.

3. Для плотноупакованных композитов характерны меньшие значения коэрцитивной силы, обусловленные сильным магнитостатическим взаимодействием между частицами.

4. Магнитные свойства нанокompозитов можно изменять в широких пределах путем управления магнитостатическим взаимодействием и вариацией косвенного обмена через матрицу.

1. *Magnetic Hollow Spheres of Periodic Mesoporous Organosilica and Fe_3O_4 Nanocrystals: Fabrication and Structure Control* / L. Zhang, S.Z. Qiao, Y.G. Jin [et al.] // *Advanced Materials*. — 2008. — Vol. 20, N 4. — P.805–809.

2. *Mesoporous Systems for the Preparation of Ordered Magnetic Nanowire Arrays* / A.A. Eliseev, L.V. Kolesnik, A.V. Lukashin, Yu.D. Tretyakov // *Advanced Engineering Materials*. — 2005. — Vol. 7, N 4. — P. 213–217.

3. *Designing Nanostructured Magnetic Materials by Symmetry* / R.P. Cowburn, D.K. Koltsov, A.O. Adeyeye, M.E. Welland // *Europhys. Lett.* — 1999. — Vol. 48, N 2. — P. 221–227.

4. *Багрійчук О.С. Упорядкований нанокompозит в полімерній матриці* / О.С. Багрійчук, Ю.А. Куницький, В.В. Погосов // *Металлофізика и новейшие технол.* — 2008. — Т. 30, № 11. — С. 1451–1463.

5. *Багрійчук О.С. Магнітостатичні ефекти на границях зерен та вільних поверхнях м'яких магнітних матеріалів: дис. канд. ф.-м. наук* / Багрійчук О.С. — К.: Ін-т металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАНУ. — 2011. — 142 с.

6. *Усов Н.А. Микромагнетизм мелких ферромагнитных частиц, наноструктур и аморфных проводов: дисс. докт. ф.-м. наук* / Усов Н.А. — Троицк: Троицкий ин-т инновационных и термоядерных исследований. — 2000. — 253 с.

7. *Ландау Л.Д. К теории дисперсии магнитной проницаемости ферромагнитных тел* / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц // *Собрание трудов*. Т. 1. — М.: Наука. — 1969. — С.128–143.

8. *Браун У.Ф. Микромагнетизм* / У.Ф. Браун // М.: Наука. — 1979. — 160 с.

Поступила в редакцию 23.01.2014