

### 3.3. Магнитные свойства наносистем

В отличие от оптических магнитные свойства наносистем определяются не только размерами частиц и их морфологией, но и характером взаимодействия как между частицами, так и между частицами и матрицей. Наибольший интерес для исследований представляют магнитоупорядоченные нанокристаллические материалы, такие как ферромагнетики, ферримагнетики и антиферромагнетики, поскольку их свойства значительно изменяются при уменьшении размеров магнитных частиц. В то же время магнитные свойства диамагнетиков и парамагнетиков практически не зависят от размерного фактора.

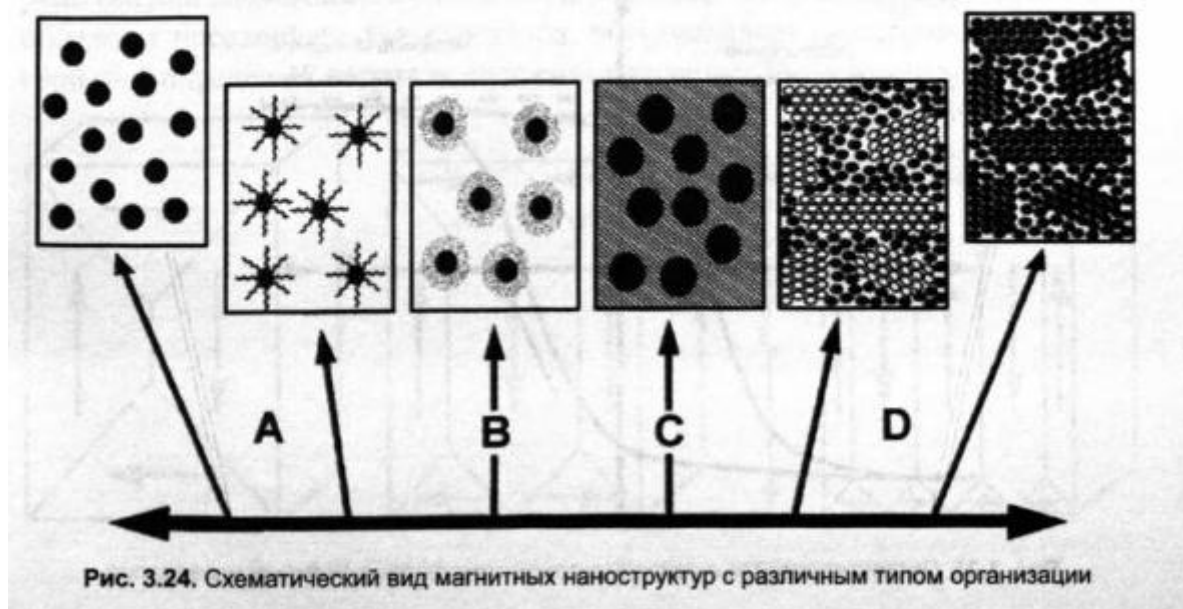
Магнитные наноматериалы разделяют по типу организации системы и факторам, определяющим ее магнитные свойства (рис. 3.24), на следующие группы:

А. Изолированные невзаимодействующие магнитные частицы (магнитные жидкости, композиты “ферромагнетик/немагнитный диэлектрик” с низкой концентрацией магнитной фазы). Свойства наносистемы определяются только размерным фактором.

В. Наночастицы “ядро в оболочке” (нанопорошки металлов, покрытые слоем соответствующего оксида). Свойства наносистемы полностью определяются характером взаимодействия ядра с оболочкой.

С. Магнитные частицы в магнитоактивной или неактивной матрице. Свойства наносистемы определяются как размерами частиц, так и характером их взаимодействия с матрицей и друг с другом.

Д. Наносистемы с высокой концентрацией наночастиц (самоорганизованные наносистемы). Свойства определяются межчастичными взаимодействиями.



Ферромагнітні системи описують за допомогою наступних параметрів: намагніченість насичення, залишкова намагніченість, коерцитивна сила та форма петлі гістерезису.

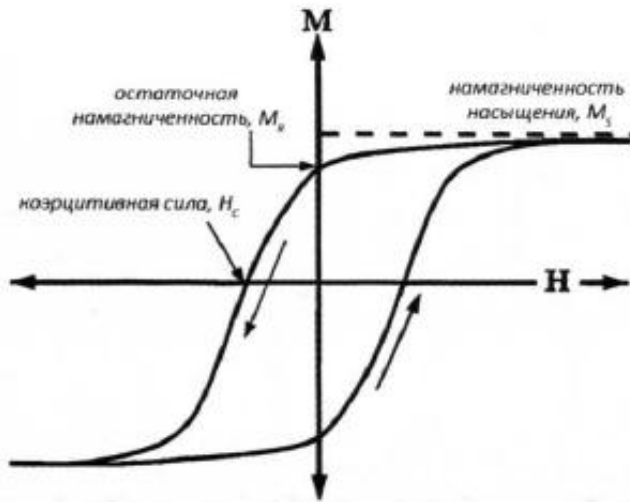


Рис. 3.25 Петля гистерезиса и основные параметры ферромагнитных материалов

Намагніченість насичення визначається магнітним моментом кожного атому у системі та їх взаємним розташуванням, майже не залежить від розміру. Водночас значення коерцитивної сили та форма петлі визначаються розміром та формою частинок. Зміна намагніченості матеріалу у зовнішньому магнітному полі пов'язана з переходом через певний енергетичний бар'єр, а кожен фізичний механізм, відповідальний за енергетичний бар'єр, має властиву йому розмірну величину. Виділяють три фундаментальних характеристичних розміри, пов'язаних з процесом перемагнічування: довжину кристалічної анізотропії  $l_k$ , протяжність зовнішнього магнітного поля  $l_h$  і магнітостатичну довжину  $l_s$ .

$$l_k = \sqrt{\frac{J}{K}} \quad l_h = \sqrt{\frac{2J}{HM_s}} \quad l_s = \sqrt{\frac{J}{2\pi M_s^2}}, \quad (3.42)$$

где  $J$  – плотность обменной энергии,  $K$  – константа магнитной анизотропии объемного материала,  $H$  – напряженность внешнего магнитного поля,  $M_s$  – намагниченность насыщения. Если существует более чем один тип энергетического барьера, то доминируют магнитные свойства с наименьшей величиной характеристического размера. Для большинства магнитных материалов это значение составляет от 1 до 100 нм. Например, у никеля в поле 1000 Э при комнатной температуре  $l_s \approx 8$  нм,  $l_k \approx 45$  нм,  $l_h \approx 19$  нм.

### 3.3.1. Доменная структура ферромагнитных материалов

Наибольшее изменение магнитных свойств наноматериалов связано с изменением доменной структуры магнитоупорядоченных систем при уменьшении размеров частиц. Магнитный домен – это область вещества, в пределах которой все нескомпенсированные электронные спины атомов ориентированы в одном направлении. Домены разделены в пространстве доменными стенками, имеющими характеристическую толщину и энергию, связанную с их формированием и существованием. На рис. 3.26 представлены возможные конфигурации доменов в ферромагнитных материалах. При приложении внешнего магнитного поля магнитный момент образца может увеличиваться в результате движения доменных стенок или вращения вектора намагниченности (рис. 3.27). Первый из механизмов осуществляется в слабых магнитных полях: в этом случае объем доменов, ориентированных вдоль направления поля, увеличивается. Вторым процессом доминирует при приложении сильных магнитных полей, которые заставляют магнитные моменты вращаться по направлению поля. Кривая намагничивания со схематичным изображением доменной структуры на каждой стадии намагничивания представлена на рис. 3.28. В размагниченном состоянии домены распределены хаотически, так что средняя намагниченность равна нулю. При приложении магнитного поля домен, намагниченность которого ближе всего к направлению поля, начинает расти за счет других доменов благодаря движению доменных стенок.

Магнитные свойства многодоменных материалов во многом определяются динамикой доменных стенок. Образование доменной структуры в объемных веществах обусловлено наличием размагничивающего фактора, тогда как при переходе на наноуровень энергия доменной стенки значительно превосходит энергию размагничивания, и формирование доменной структуры оказывается энергетически не выгодным (рис. 3.29). Характерная зависимость коэрцитивной силы от размера частиц приведена на рис. 3.30. При уменьшении размера многодоменной частицы подвижность доменных стенок значительно уменьшается, что соответствует росту коэрцитивной силы. Это продолжается до тех пор, пока частица не достигнет однодоменного размера, что соответствует максимальной коэрцитивной силе  $H_{c,max}$ . Ниже этого критического размера  $D_{crit}$  образование доменных стенок становится энергетически невыгодным, и изменение намагниченности может происходить либо за счет образования стенок в приложенном поле, либо за счет когерентного поворота всех спинов в частице. Критический размер частицы  $D_{crit}$  при котором достигается  $H_{c,max}$ , оценивается по уравнению

$$D_{crit} = \frac{1,9}{M_s} \sqrt{\frac{10cI}{\mu_0 z N_d}}, \quad (3.43)$$

в котором  $c$  – постоянная, зависящая от кристаллической структуры решетки,  $I$  – обменная постоянная,  $z$  – постоянная решетки,  $N_d = -H_d/M_R$  – коэффициент

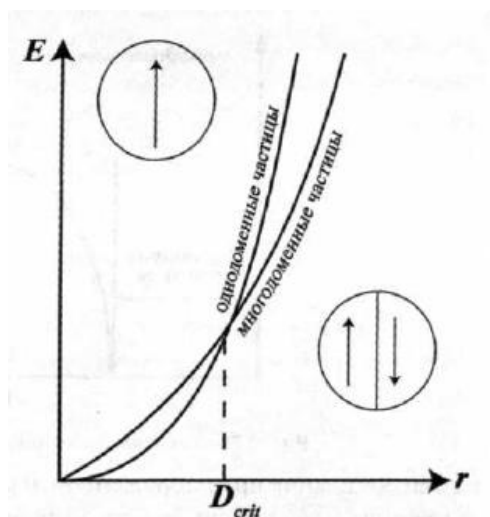


Рис. 3.29. Относительная стабильность одно- и многодоменных частиц

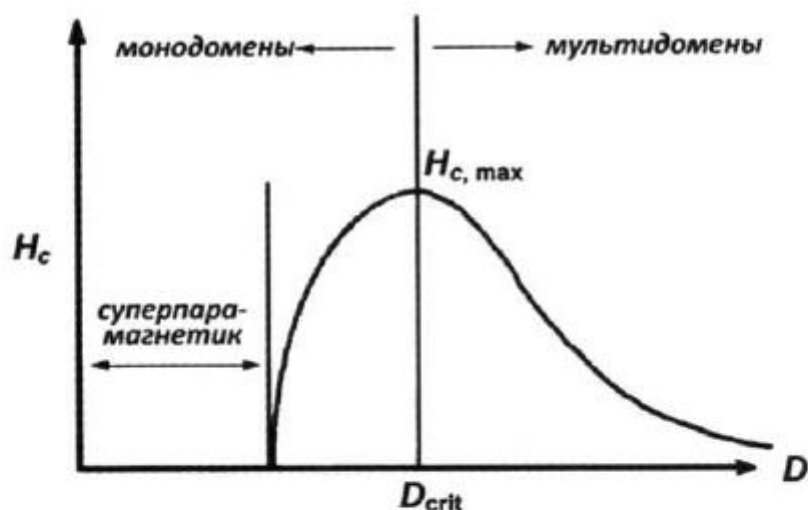


Рис. 3.30. Зависимость коэрцитивной силы от размера частиц

размагничивания при напряженности размагничивающего поля  $H_d$ . Например, для сферических частиц Fe, Co и Ni величина  $D_{crit}$  составляет 14 нм, 70 нм и 50 нм соответственно, а для  $Fe_3O_4$  и  $\gamma-Fe_2O_3$  – 128 и 166 нм. Необходимо отметить, что анизотропные (не сферические) частицы могут переходить в однодоменное состояние при больших геометрических размерах, чем сферические частицы.

По мере дальнейшего уменьшения размера наблюдается спад коэрцитивной силы до нуля, и динамика спинов становится все более подверженной влиянию тепловых флуктуаций. В совокупности малые частицы ведут себя подобно парамагнитному веществу с большим магнитным моментом. При этом вещество переходит в суперпарамагнитное состояние, причем такой переход является магнитным фазовым переходом второго рода.

### 3.3.3. Энергия магнитной анизотропии

При рассмотрении магнитных свойств вещества в нанокристаллическом состоянии огромную роль играет энергия магнитной анизотропии, связанная с различием магнитных свойств системы в различных направлениях. Общая энергия анизотропии системы складывается из пяти составляющих: энергии магнитокристаллической анизотропии (анизотропии кристаллической решетки), морфологической анизотропии (анизотропии геометрической формы наночастиц), анизотропии механического напряжения, наведенной анизотропии (при действии магнитного поля) и обменной анизотропии. Для наночастиц наибольшее значение имеют энергии кристаллической и морфологической анизотропии.

#### 3.3.3.1. Магнитокристаллическая анизотропия

Магнитокристаллическая анизотропия возникает вследствие спин-орбитального взаимодействия электронов и приводит к предпочтительному повороту вектора намагниченности вдоль определенных кристаллографических направлений (оси легкого намагничивания). Магнитокристаллическая анизотропия зависит только от природы материала и не зависит от формы частиц. Например, для

На рисунке 3.33б схематически представлены кривые намагничивания ферромагнитного кристалла при приложении магнитного поля вдоль осей легкого и трудного намагничивания. В обоих случаях в высоких полях достигается одинаковая намагниченность насыщения, однако для достижения насыщения при намагничивании вдоль оси трудного намагничивания требуется приложить значительно большее внешнее поле, чем при намагничивании образца вдоль оси легкого намагничивания. Мерой магнитной анизотропии является работа намаг-

ничивания, необходимая для поворота вектора намагниченности из положения, параллельного оси легкого намагничивания, в направлении внешнего поля. Эта работа определяет плотность свободной энергии магнитной анизотропии  $E_a$ .

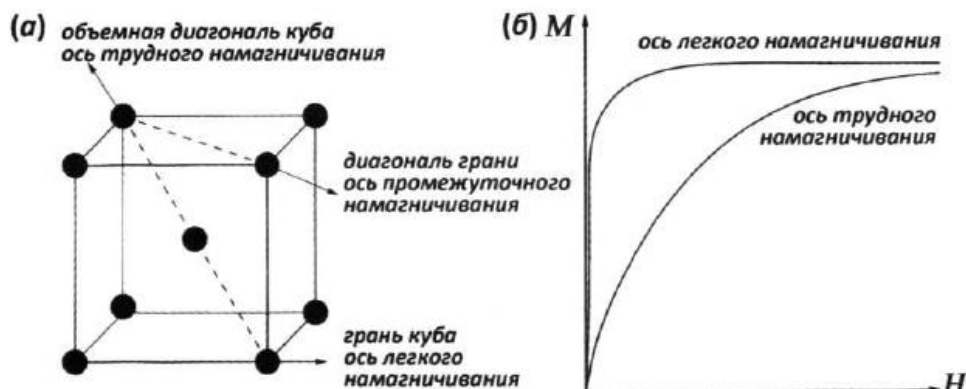


Рис. 3.33. а) Направления легкого, промежуточного и трудного намагничивания в элементарной ячейке железа (bcc); б) схематические кривые намагничивания ферромагнетика вдоль оси легкого и трудного намагничивания



### 3.3.4. Анизотропия формы

На рис. 3.34 представлена зависимость константы анизотропии формы от осевого отношения  $c/a$  для частиц Co в форме вытянутого сфероида. Заметим, что константа анизотропии формы увеличивается с увеличением осевого отношения и имеет тот же порядок величины ( $\sim 10^6$  эрг/см<sup>3</sup>), что и константа магнитокристаллической анизотропии. По этой причине изменение анизотропии формы наночастиц является одним из основных инструментов направленного изменения коэрцитивной силы материала. Уже незначительное отклонение формы наночастицы от сферической приводит к резкому возрастанию коэрцитивной силы. Эффект анизотропии формы проявляется значительно сильнее, чем эффект магнитокристаллической анизотропии. Так, увеличение фактора геометрической анизотропии железа до 1,1 соответствует магнитокристаллической анизотропии порядка  $2,8 \cdot 10^6$  эрг/см<sup>3</sup>. Дальнейшее увеличение фактора геометрической анизотропии частиц железа от 1,1 до 1,5 приводит к увеличению коэрцитивной силы в 4 раза, а увеличение фактора геометрической анизотропии до 5 – к дополнительному удвоению коэрцитивной силы.

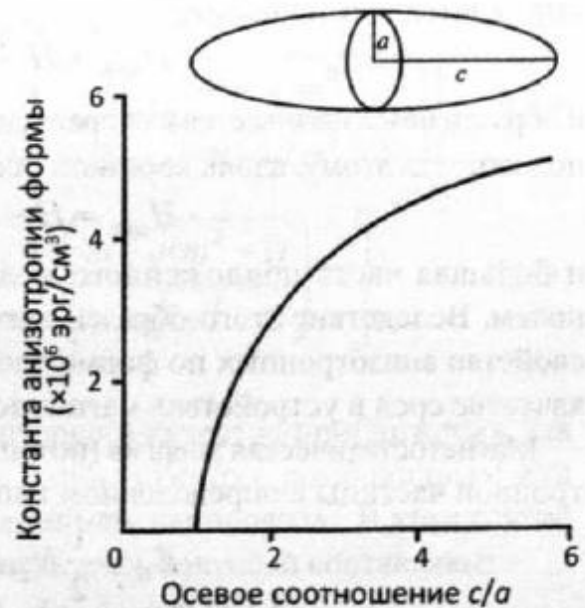


Рис. 3.34. Константа анизотропии формы для анизотропных частиц Co