

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА НАМАГНИЧИВАНИЯ АНСАМБЛЯ ЧАСТИЦ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ С КОБАЛЬТОВЫМ ПОКРЫТИЕМ

© 1999 г. Л. Л. Афремов, А. В. Панов

Дальневосточный государственный университет

690600 Владивосток, ул. Суханова, 8

Поступила в редакцию 16 апреля 1998 г.

В рамках предложенной ранее модели исследован процесс намагничивания ансамбля частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, покрытых Со. Показано, что тепловые флуктуации и межфазное взаимодействие могут существенно изменить зависимость коэрцитивной силы от геометрических и структурных характеристик зерен.

1. ВВЕДЕНИЕ

Высокий интерес к материалам, используемым в носителях магнитной записи, можно отнести и к материалам, представленным системами гетерогенных частиц. Экспериментальные исследования наиболее приемлемых для магнитной записи сочетаний элементов основной и поверхностной фаз проводились на веществах, состоящих, например, из частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, покрытых кобальтом [1, 2] или молибденом [3], частиц железа [4] или кобальта [5, 6], покрытых собственными оксидами.

Исследования экспериментаторов не остались без внимания теоретиков. Так, Stavn и Morrish [7] обобщили модель однородной частицы [8], рассмотрев намагничивание эллипсоидальных частиц железа, покрытых $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Yang и Chang [9] уточнили модель двухкомпонентных частиц [7], включив в нее межфазное обменное взаимодействие. Дальнейшее развитие модели двухкомпонентных частиц пошло по пути отказа от условия однородности намагниченности в объеме зерна. Решение задачи о распределении магнитного момента в двухкомпонентном зерне проводилось путем линеаризации уравнений микромагнетизма, что оказалось возможным лишь для бесконечно вытянутых цилиндрических частиц [10–12], с помощью трехмерного моделирования [13] либо методом минимизации функционала в классе заданных функций [14, 15].

По нашему мнению, существенным недостатком предлагаемых моделей является предположение о несущественности влияния тепловых флуктуаций на магнитный момент зерна, в то время как размеры частиц, используемые в материалах для магнитной записи, достаточно малы. Их можно считать однодоменными. Например, частицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, покрытые кобальтом, имеют диаметр ~ 40 нм, соизмеримый с размером a_T , при котором тепловые флуктуации существенно влияют на процесс намагничивания. Действительно,

вероятность перехода магнитного момента зерна из одного состояния в другое $W \approx f_0 \exp[-\Delta E/(k_B T)]$, где $\Delta E = H_c I_s a^3$ – высота потенциального барьера; H_c – коэрцитивная сила; I_s – спонтанная намагниченность; a – размер частицы; $f_0 \sim 10^{10} \text{ с}^{-1}$ – частотный фактор. Полагая $H_c \sim 2K/I_s$ (например, константа кристаллографической анизотропии для $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $K = 4.6 \times 10^4 \text{ эрг/см}^3$), можно оценить a_T

$$a_T = \left\{ \ln \left(\frac{f_0}{W} \right) \frac{k_B T}{2K} \right\}^{1/3}. \quad (1)$$

Для достаточно широкого диапазона “времен жизни” магнитного момента зерна в одном из состояний ($\tau \sim 1/W \sim 1\text{--}10^{10}$) с получаем $a_T \sim 20\text{--}30$ нм. Указанный диапазон изменения a_T , вообще говоря, определяется суммарной анизотропией, которая складывается из анизотропии формы, кристаллографической и обменной анизотропий.

Нам представляется возможным на основе усовершенствованной модели [16] оценить влияние тепловых флуктуаций и межфазного взаимодействия на гистерезисные характеристики частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, покрытых кобальтом.

2. СТАТИЧЕСКИЕ МАГНИТНЫЕ СОСТОЯНИЯ НЕОДНОРОДНЫХ ЧАСТИЦ

Так же как и в работе [16], будем считать, что двухфазная частица представляет собой параллелепипед с основанием a^2 и высотой qa , разделенный плоской границей на две ферромагнитные фазы с относительными объемами $1 - \epsilon$ и ϵ , спонтанными намагниченностями I_{s1} и I_{s2} , безразмерными константами одноосной анизотропии $k_1 = K_1/I_{s1}^2$ и $k_2 = K_2/I_{s2}^2$. Откажемся от ограничения модели [16], связанного с пренебрежением межфазным обменным взаимодействием. Согласно

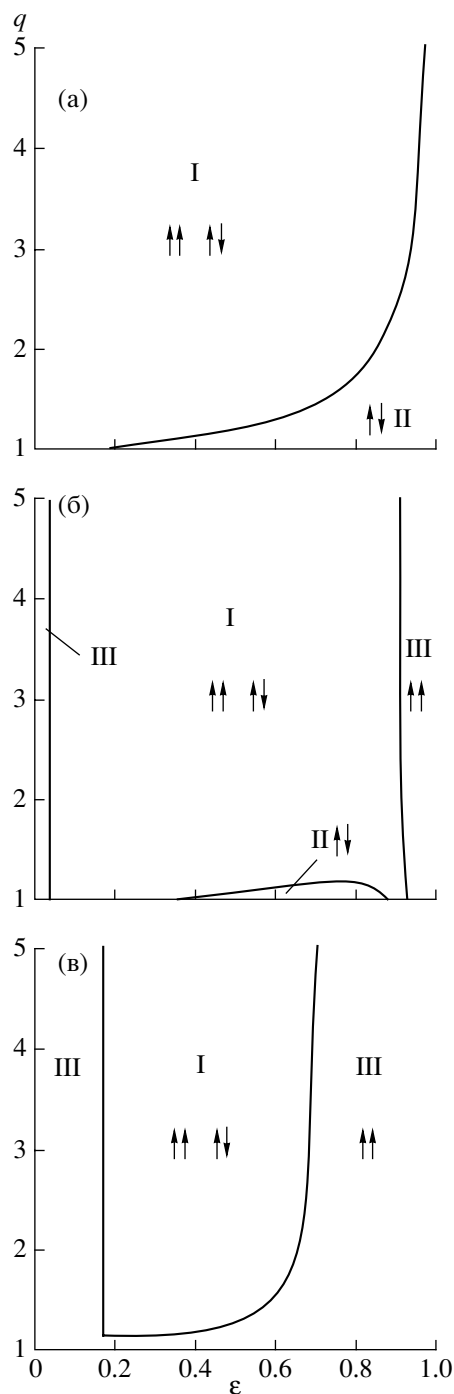


Рис. 1. Диаграммы магнитных состояний $\{\varepsilon, q\}$ системы частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, покрытых кобальтом. $I_{s1} = I_{s2} = 350$ Гс; $k_1 = 0.38$; $k_2 = 4.08$; $A^* = 0$ (а), 0.2 (б); 1 (в). Частицы, изображающие точки, которые попали в область I, могут находиться в одном из четырех состояний, области II и III соответствуют частицам, магнитные моменты фаз которых ориентированы только антипараллельно и параллельно соответственно.

[9], энергию обменного взаимодействия через границу можно представить в виде

$$E_{ex} = -\frac{2A_{in}}{\delta a} \cos(\theta_1 - \theta_2) q a^3, \quad (2)$$

где A_{in} – константа обменного взаимодействия через границу раздела; δ – ширина переходной области, имеющая порядок постоянной решетки; θ_1 и θ_2 – углы между векторами намагниченности фаз I_{s1} и I_{s2} и удлиненным ребром частицы qa .

Свободная энергия зерна F , находящегося во внешнем поле H при нулевой абсолютной температуре ($T = 0$), может быть представлена суммой

$$F = E_a + E_m + E_{ex} + E_H, \quad (3)$$

где энергии кристаллографической анизотропии E_a , магнитостатическая энергия E_m и энергия магнитного момента во внешнем поле E_H определены в работе [16] соотношениями (1)–(3).

Минимизация свободной энергии (3) по углам θ_1 и θ_2 приводит к системе уравнений

$$\begin{aligned} & a_1 \cos \theta_1 \sin \theta_1 + N_{12}^* j \cos \theta_1 \sin \theta_2 - \\ & - N_{21}^* j \cos \theta_2 \sin \theta_1 + \frac{H}{I_{s1}} (1 - \varepsilon) \sin \theta_1 = 0; \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} & a_2 j \cos \theta_2 \sin \theta_2 + N_{12}^* \cos \theta_2 \sin \theta_1 - \\ & - N_{21}^* \cos \theta_1 \sin \theta_2 + \frac{H}{I_{s1}} \varepsilon \sin \theta_2 = 0; \end{aligned}$$

где $a_1 = 2N_{11} + k_1(1 - \varepsilon)$, $a_2 = 2N_{22} + k_2\varepsilon$, $j = I_{s2}/I_{s1}$,

$N_{12}^* = N_{12} - A^*$, $N_{21}^* = N_{21} - A^*$; $A^* = \frac{2A_{in}}{\delta a I_{s1} I_{s2}}$; N_{ik} – размагничивающие коэффициенты.

Анализ системы (4) показывает, что, так же как и в отсутствие межфазного обменного взаимодействия, при $H = 0$ частицы могут находиться в одном из четырех состояний:

1. $\theta_1 = 0$, $\theta_2 = 0$; 2. $\theta_1 = 0$, $\theta_2 = \pi$; 3. $\theta_1 = \pi$, $\theta_2 = \pi$;
4. $\theta_1 = \pi$, $\theta_2 = 0$.

В зависимости от соотношения между энергиями межфазного магнитостатического и обменного взаимодействий метастабильными могут быть состояния с параллельной либо антипараллельной ориентацией намагниченностей фаз. Если магнитостатическое взаимодействие между фазами преобладает над обменным ($N_{21}^* > 0$), то первое и третье состояния метастабильны, так как свободная энергия зерна $F = N_{21}^* I_{s1} I_{s2} q a^3$ в этих состояниях больше, нежели во втором и четвертом, где $F = -N_{21}^* I_{s1} I_{s2} q a^3$. В противном случае ($N_{21}^* < 0$) метастабильны второе и четвертое состояния.

Во внешнем поле H магнитные состояния частиц могут изменяться. Такие изменения возможны лишь при достижении тех или иных критических полей, спектр которых совпадает с подробно исследованным в работе [16]. Выражения для

критических полей различаются лишь переопределением коэффициентов N_{12} и N_{21} на N_{12}^* , N_{21}^* в которые входит константа межфазного обменного взаимодействия A_{in} . Например, критическое поле перехода из первого состояния в четвертое определяется следующим соотношением:

$$H_{c1}^{(\uparrow\uparrow)} = k_1 I_{s1} + \frac{2N_{11}I_{s1} - N_{21}^*I_{s2}}{1 - \varepsilon}, \quad (5)$$

которое совпадает с полученным в [16] с точностью до N_{21} .

Представленные на рис. 1 фазовые диаграммы иллюстрируют влияние обменного взаимодействия через границу на стабильность магнитных состояний двухфазных частиц. Увеличение межфазного обменного взаимодействия до $A^* = 0.2$ приводит к ориентационным переходам из состояний с антипараллельной ориентацией в состояния с параллельной ориентацией магнитных моментов фаз (область III на рис. 1б). Дальнейший рост межфазного обменного взаимодействия ($A^* = 1$) приводит к переходам в состояния с параллельным направлением намагниченностей фаз за счет антипараллельных.

3. НАМАГНИЧИВАНИЕ АНСАМБЛЯ ДВУХФАЗНЫХ ЧАСТИЦ

Рассмотрим ансамбль малых (размером ~15–80 нм) частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, эпитаксиально покрытых кобальтом. По мнению [11, 13], покрытие $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ представляет собой кобальтовый феррит. Наиболее вероятно, что состав феррита близок к CoFe_2O_4 , спонтанная намагниченность I_{s2} которого принималась равной намагниченности $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $I_{s1} = 350$ Гс. Константа кристаллографической анизотропии CoFe_2O_4 K_2 в соответствии с данными разных авторов [2, 9, 17] задавалась в пределах $(0.5\text{--}3) \times 10^6$ эрг/см³, что гораздо больше константы кристаллографической анизотропии $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, для которого $K_1 = 4.6 \times 10^4$ эрг/см³. Величина обменной константы A_{in} оценивалась лишь теоретически, согласно [9], $A_{in} = 5.87 \times 10^{-8}$ эрг/см. Частотный фактор f_0 полагался равным 10^{10} с⁻¹. Магнито-статическое взаимодействие между частицами не принималось в расчет.

На рис. 3–7 представлена зависимость коэрцитивной силы H_c от различных характеристик частиц, рассчитанная в результате моделирования петель гистерезиса (рис. 2) на основе разработанной нами модели ансамбля двухфазных частиц [16].

Поведение коэрцитивной силы H_c в зависимости от относительного объема (объемной концентрации) кобальтового феррита ε существенно определяется величиной обменного взаимодействия через границу. Если при $A^* = 0$ с ростом ε коэрцитивная сила частиц падает, а затем выходит на насыщение (рис. 3а, 4), то при $A^* > 1.5$ H_c воз-

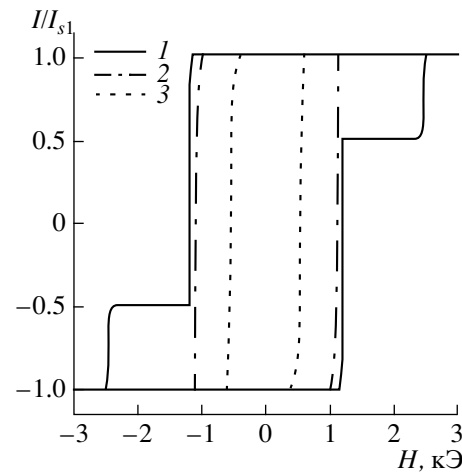


Рис. 2. Петли гистерезиса ансамбля частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с покрытием Со:

$q = 1.5$, $T_l = 2 \times 10^3$ с, $H_{\max} = 10^4$ Э, $A_{in} = 4.09 \times 10^{-8}$ эрг/см, $\delta = 8.35 \times 10^{-8}$ см, $k_2 = 16.3$, $\varepsilon = 0.25$; $a = 40$ нм (кривая 1), $a = 20$ нм (кривая 2), $a = 15$ нм (кривая 3).

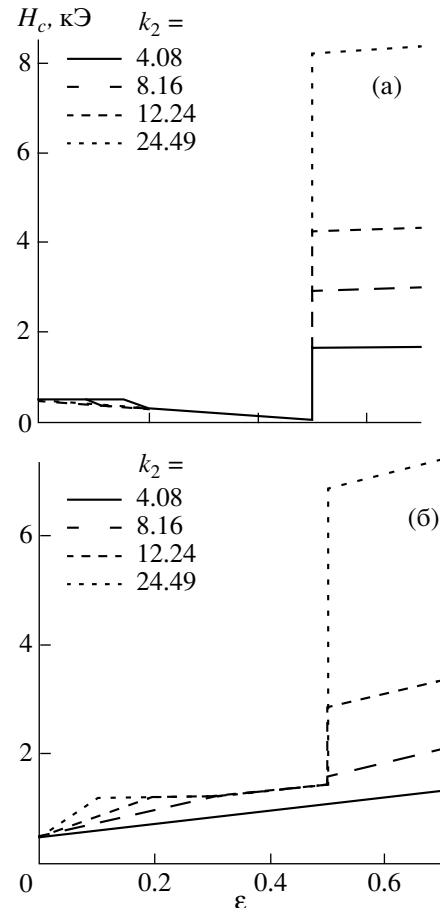


Рис. 3. Влияние константы анизотропии на зависимость коэрцитивной силы от относительного объема фазы CoFe_2O_4 :

размеры частиц $a = 40$ нм, $q = 1.5$, $T_l = 2 \times 10^3$ с, $H_{\max} = 10^4$ Э, $A^* = 0$ (а), 2 (б).

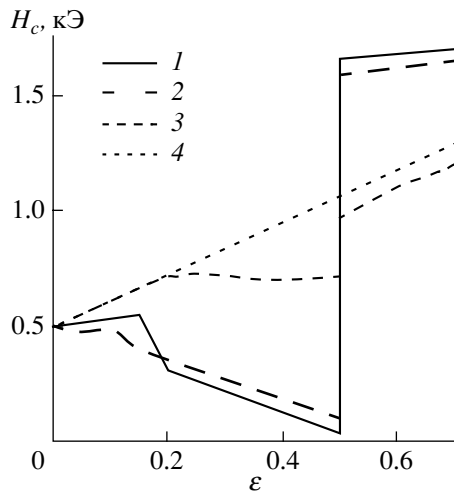


Рис. 4. Влияние обменного взаимодействия через границу на зависимость коэрцитивной силы от относительного объема фазы CoFe_2O_4 : размеры частиц $a = 40$ нм, $q = 1.5$, $T_l = 2 \times 10^3$ с, $H_{\max} = 10^4$ Э, $k_2 = 4.08$; $A^* = 0$ (1), 0.1 (2), 1 (3), >1.5 (4).

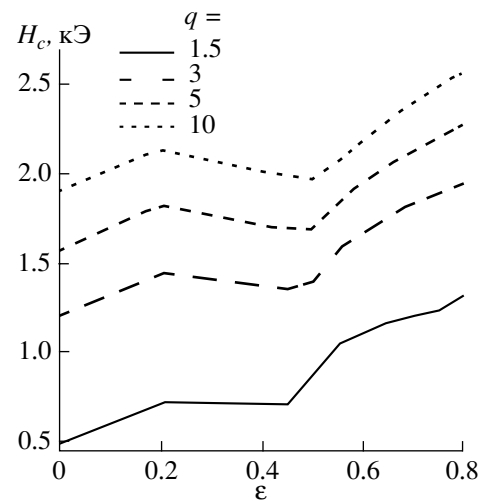


Рис. 5. Влияние вытянутости на зависимость коэрцитивной силы от относительного объема фазы CoFe_2O_4 : размеры частиц $a = 40$ нм, $T_l = 10^3$ с, $H_{\max} = 10^4$ Э, $A^* = 1$, $k_2 = 4.08$.

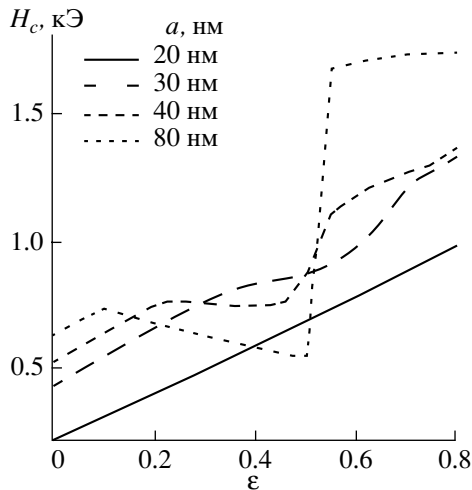


Рис. 6. Влияние размеров частиц на зависимость коэрцитивной силы от относительного объема фазы CoFe_2O_4 : $q = 1.5$, $T_l = 1$ с, $H_{\max} = 10^4$ Э, $k_2 = 4.08$, $A_{in} = 2.05 \times 10^{-8}$ эрг/см, $\delta = 8.35 \times 10^{-8}$ см.

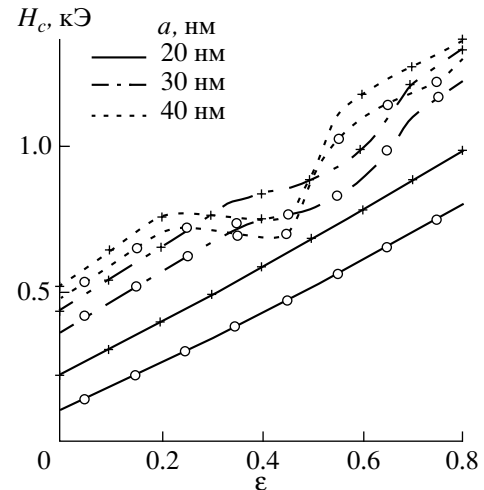


Рис. 7. Влияние периода изменения поля T_l на зависимость коэрцитивной силы от относительного объема фазы CoFe_2O_4 : $q = 1.5$, $H_{\max} = 10^4$ Э, $k_2 = 4.08$, $A_{in} = 2.05 \times 10^{-8}$ эрг/см, $\delta = 8.35 \times 10^{-8}$ см, + соответствуют $T_l = 1$ с, $\circ - T_l = 10^4$ с.

растает при всех ϵ (рис. 3б, 4). Кроме того, обменное взаимодействие несколько занижает максимальное значение H_c , которое нарастает с увеличением константы кристаллографической анизотропии феррита кобальта k_2 .

Такому поведению $H_c = H_c(\epsilon)$ можно дать следующую интерпретацию: до тех пор пока магнитостатическое взаимодействие между фазами превалирует над обменным, коэрцитивная сила определяется минимальным критическим полем $H_{c1}^{(\uparrow\uparrow)}$, которое уменьшается с ростом второй фа-

зы. В случае, когда обменное взаимодействие преобладает над магнитостатическим ($A^* > N_{21}$), фазы перемангничиваются когерентно (кривая 4 на рис. 4 гладкая). Обменное взаимодействие увеличивает критическое поле $H_{c1}^{(\uparrow\uparrow)}$ и не влияет на поле когерентного перемангничивания частицы $H_{c3}^{(\uparrow\uparrow)}$. Отмеченное выше падение H_c не наблюдалось в работах [7] и [9], что связано с симметричным расположением фаз, при котором межфазное магнитостатическое взаимодействие отсутствует.

Заметим, что при $\epsilon > 0.5$ коэрцитивная сила системы частиц с константой обменного взаимодействия через границу $A^* = 1$ имеет меньшее значение, нежели с $A^* > 1.5$ (см. кривые 3 и 4 на рис. 4). Это вызвано различием в механизмах перемагничивания фаз: в первом случае магнитные моменты фаз меняют свое направление синхронно, преодолевая потенциальные барьеры E_{13} , E_{31} (см. [16]), а частица переходит из первого состояния в третье, во втором случае возможно как когерентное, так и независимое перемагничивание фаз.

На рис. 5 проиллюстрировано влияние вытянутости зерна на его коэрцитивную силу. При больших q рассчитанные значения коэрцитивной силы отличаются от экспериментальных, что связано с предположением об однородном перемагничивании магнитного момента зерна.

Естественным ограничением уменьшения размера частиц, используемых в носителях магнитной записи, является нестабильность остаточной намагниченности. Возрастающая с уменьшением размеров зерен роль термических флуктуаций приводит к уменьшению H_c , что и показано на рис. 6. К такому же выводу приводит сравнение критических полей, определяющих переход из одного состояния в другое, с коэрцитивной силой. Так, например, для частиц размером $a = 40$ нм $H_c = 1.2$ кЭ, а критическое поле $H_{c1}^{(\uparrow\uparrow)} = 1.4$ кЭ; ансамбль частиц с $a = 20$ нм имеет $H_c = 1.1$ кЭ и $H_{c3}^{(\uparrow\uparrow)} = 2.1$ кЭ (см. рис. 2).

Релаксационные эффекты могут сказаться на процессе намагничивания малых частиц. Так, увеличение времени намагничивания (размагничивания) T_1 приводит к уменьшению H_c (рис. 7).

Качественное сравнение результатов расчетов с аналогичными расчетами, представленными в работах [9, 11, 12], показывает, что, так же как и в указанных работах, с ростом объема фазы CoFe_2O_4 коэрцитивная сила нарастает до насыщения. В работах [9, 11, 12] уровень насыщения определяется в основном величиной константы обменного взаимодействия, а константа анизотропии K_2 влияет главным образом на начальный наклон кривой H_c от R_2/R_1 , где R_2 , R_1 – радиусы цилиндрических поверхностей, ограничивающих фазы. Форма этой кривой имеет монотонный характер (в работе [9] только для больших значений A), причем зависимость H_c от $1 - (B_1/B_2)^3$ [9] или $1 - (R_1/R_2)^2$ [11, 12], которые являются аналогом ϵ , имеет нелинейный характер. В наших расчетах уровень насыщения зависит в основном от константы анизотропии феррита кобальта, а обменное взаимодействие через переходный слой определяет в основном форму кривой $H_c(\epsilon)$. При малых значениях A^* кривая $H_c(\epsilon)$ имеет немонотонный

характер, что связано с выбранным взаимным расположением фаз.

ВЫВОДЫ

1. Проведено исследование влияния межфазного обменного взаимодействия на магнитные состояния частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, покрытых кобальтом.
2. Показано, что соотношение между межфазным магнитостатическим и обменным взаимодействиями существенно влияет на зависимость коэрцитивной силы системы малых частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ от относительного объема кобальтового покрытия.
3. Рост кристаллографической анизотропии кобальтового покрытия приводит к росту коэрцитивной силы ансамбля исследуемых частиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Imaoka Y., Umeki S., Kubota Y., Tokuoaka Y. // IEEE Trans. Magn. 1978. V. MAG-14. P. 649.
2. Kishimoto M., Kitaoka S., Andoh H., Amemiya M., Hayama F. On the coercivity of cobalt-ferrite epitaxial iron oxides // IEEE Trans. Magn. 1981. V. MAG-17. P. 3029.
3. Hsu J.H., Kuo P.C., Hsu C.W. Improved thermal stability of Mo-modified $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles // J. Appl. Phys. 1990. V. 67. P. 5152.
4. Miyahara T., Kawakami K. // IEEE Trans. Magn. 1987. V. MAG-23. P. 2877.
5. Gangopadhyay S., Hadjipanayis G.C., Sorensen C.M., Klabunde K.J. Magnetic properties of ultrafine Co particles // IEEE Trans. Magn. 1992. V. MAG-28. P. 3174.
6. Gangopadhyay S., Hadjipanayis G.C., Sorensen C.M., Klabunde K.J. Exchange anisotropy in oxide passivated Co particles // J. Appl. Phys. 1993. V. 73. P. 6964.
7. Stavn M.J., Morrish A.H. Magnetization of a two-component Stoner-Wohlfarth particle // IEEE Trans. Magn. 1979. V. MAG-15. P. 1235.
8. Stoner E.C., Wohlfarth E.P. A mechanism of magnetic hysteresis in alloys // Phil. Trans. Roy. Soc. (London). 1948. V. A240. P. 599.
9. Yang J.-S., Chang C.-R. The influence of interfacial exchange on the coercivity of acicular coated particle // J. Appl. Phys. 1991. V. 69. P. 7756.
10. Aharoni A. Magnetization curling in coated particles // J. Appl. Phys. 1987. V. 62. P. 2576.
11. Aharoni A. Magnetization buckling in elongated particles of coated iron oxides // J. Appl. Phys. 1988. V. 63. P. 4605.
12. Yang J.-S., Chang C.-R. Magnetization curling in elongated heterostructure particles // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. P. 11 877.
13. Schabes M.E., Bertram H.N. Magnetization reversal of cobalt-modified $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles // J. Appl. Phys. 1990. V. 67. P. 5149.
14. Крюков И.И., Манаков Н.А. Микромагнетизм двухфазных квазиоднодоменных частиц // ФММ. 1983. Т. 56. Вып. 1. С. 5–8.

15. *Крюков И.И., Манаков Н.А., Садков В.Б.* Микромагнетизм двухфазных квазиоднодоменных сферических частиц // ФММ. 1985. Т. 59. Вып. 3. С. 445–462.
16. *Афремов Л.Л., Панов А.В.* Теория намагниченности двухфазных суперпарамагнитных частиц. I. Магнитные состояния // ФММ. 1996. Т. 82. Вып. 5. С. 5–17.
17. *Крупичка С.* Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. В 2-х т. Пер. с нем. / Под ред. Пахомова А.С. М.: Мир, 1991. Т. 2. 504 с.