

Анизотропия аморфных наногранулированных композитов $\text{CoNbTa}-\text{SiO}_n$ и $\text{CoFeB}-\text{SiO}_n$

© О.В. Стогней, А.В. Ситников

Воронежский государственный технический университет,
Воронеж, Россия

E-mail: sto@sci.vrn.ru

(Поступила в Редакцию 8 февраля 2010 г.)

Проведено сравнительное исследование магнитных свойств аморфных наногранулированных композитов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ и $(\text{Co}_{86}\text{Nb}_{12}\text{Ta}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ в доперколяционной области в интервале температур 4.2–300 К. Изучены термомагнитные зависимости в интервале 4.2–300 К, процессы перемагничивания и релаксации остаточной намагниченности при гелиевых температурах. Установлено, что средние значения констант анизотропии аморфных наногранул составляют 3.6–7 кДж/м³ в композитах $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ и 5–8 кДж/м³ в композитах $(\text{Co}_{86}\text{Nb}_{12}\text{Ta}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$. Установлены принципиальные различия в концентрационной зависимости константы анизотропии K_{ef} и коэрцитивной силы H_C двух исследованных систем. В композитах $(\text{Co}_{86}\text{Nb}_{12}\text{Ta}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ H_C и K_{ef} увеличиваются при увеличении концентрации металлической фазы, в композитах $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ — уменьшаются.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 09-02-90460 Укр_ф_а и 09-02-97506 р_центр_а), а также немецкого физико-технического федерального центра (Physikalisch-Technische Bundesanstalt — PTB).

1. Введение

Доперколяционные наногранулированные композиционные материалы металл–диэлектрик представляют собой двухфазные среды, в которых металлические наногранулы случайным образом распределены в объеме диэлектрической матрицы. Если металлическая фаза, из которой образованы гранулы, является ферромагнитной, то наногранулы при комнатной температуре находятся в суперпарамагнитном состоянии: каждая гранула является монодоменом с обобщенным магнитным моментом, который под действием тепловой энергии совершает флуктуационные переориентации вдоль локальных осей легкого намагничивания с частотой порядка $10^9-10^{12} \text{ s}^{-1}$ [1]. Вблизи порога перколяции, когда доля магнитной фазы может достигать 50 at.% и более, нанокompозиты обнаруживают достаточно большую намагниченность и высокие значения магнитной проницаемости, что позволяет рассматривать их как весьма перспективные магнитные материалы. Важным моментом является то, что процесс перемагничивания нанокompозитов определяется только вращением вектора намагниченности гранул, поскольку движение доменных стенок невозможно в силу морфологических особенностей материалов. Вращение вектора намагниченности происходит с гораздо большей скоростью по сравнению с движением доменной стенки, поэтому нанокompозиты с ферромагнитными гранулами из Co, Fe и сплавов на их основе рассматриваются как магнетики, способные сохранять высокие значения магнитной проницаемости в более высокочастотном диапазоне по сравнению с гомогенными магнетиками, перемагничивающимися посредством движения доменных стенок.

Одним из важных параметров, влияющих на высокочастотные свойства композитов, является энергия магнитной анизотропии гранул, которая пропорциональна размеру частицы и константе магнитной анизотропии. Величина энергии анизотропии гранул определяет значение частоты, при которой происходит максимальное поглощение электромагнитной энергии и, следовательно, уменьшение магнитной проницаемости материала. С другой стороны, важным параметром является дисперсия направлений локальных полей анизотропии отдельных гранул. Для достижения оптимальных высокочастотных характеристик гетерогенной системы необходимо владеть механизмом, управляющим как величиной анизотропии, так и дисперсией осей анизотропии ферромагнитных гранул. В случае кристаллических наночастиц константа анизотропии гранулы определяется кристаллографической анизотропией и имеет вполне определенное (достаточно большое) значение, изменить ее крайне сложно. Случайный характер ориентации кристаллографических осей каждой отдельной гранулы определяет высокую дисперсию осей магнитной анизотропии, что в нанокompозитах, формирующихся напылением, крайне сложно изменить. Использование в качестве металлической фазы аморфных материалов позволит регулировать как величину, так и дисперсию полей магнитной анизотропии гранул, что дает возможность получать гетерогенные материалы с заданными высокочастотными магнитными свойствами.

В настоящей работе проводится исследование магнитных свойств и магнитной анизотропии нанокompозитов металл–диэлектрик с аморфными металлическими гранулами разного элементного состава.

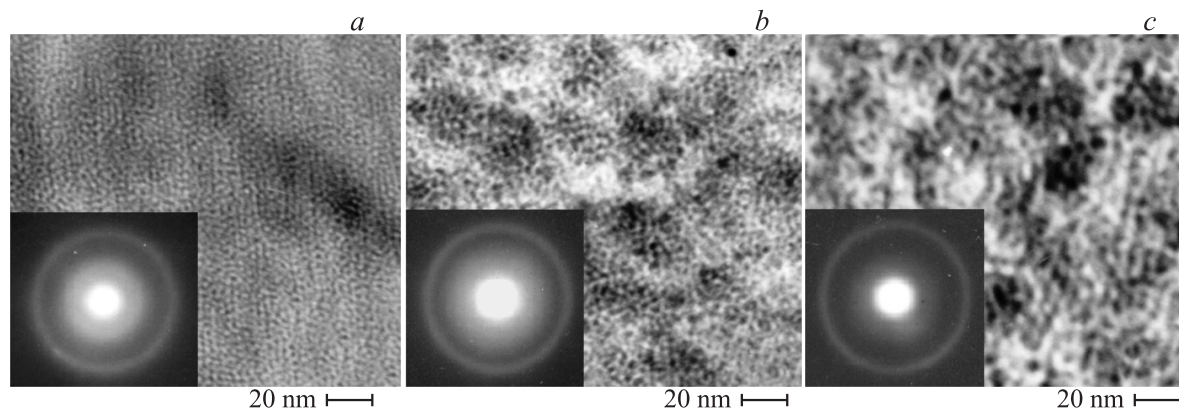


Рис. 1. Микрофотографии и электронограммы гранулированных композитов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$. *a* — $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_{30}(\text{SiO}_n)_{70}$, *b* — $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_{44}(\text{SiO}_n)_{56}$, *c* — $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_{52}(\text{SiO}_n)_{48}$.

2. Эксперимент

В качестве ферромагнитной фазы композитов были выбраны сплавы $\text{Co}_{86}\text{Nb}_{12}\text{Ta}_2$ и $\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20}$. С точки зрения склонности к аморфизации это сплавы эвтектического типа, аморфизирующиеся при относительно невысоких скоростях закалки $\sim 10^4\text{--}10^6$ K/s [2]. Диэлектрическая фаза композитов формировалась из оксида кремния — одного из наиболее часто используемых диэлектриков при синтезе новых нанокompозитов. Композиты $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ и $(\text{Co}_{86}\text{Nb}_{12}\text{Ta}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ были получены методом ионно-лучевого распыления составных мишеней в атмосфере аргона. Получаемые образцы представляли собой тонкие пленки ($4\text{--}6\ \mu\text{m}$) на ситалловых подложках (для электронной микроскопии образцы напылялись на монокристаллы NaCl). Элементный состав получаемых образцов определялся рентгеновским электронно-зондовым микроанализом. Магнитные свойства исследовались с помощью SQUID-магнитометра и вибрационного магнитометра. Несмотря на то что абсолютного разделения на диэлектрическую и металлическую фазы в композитах не происходит (часть атомов металлической фазы растворена в диэлектрике, и наоборот), в работе для обозначения состава исследуемых материалов рассмотрена идеализированная ситуация и взаимное растворение фаз не учитывается. Индекс n в формуле оксида кремния отражает экспериментальный факт, заключающийся в том, что оксид кремния нестехиометричен и имеется дефицит кислорода, т.е. $n < 2$.

Наногранулированность полученных образцов подтверждается электронно-микроскопическими исследованиями, в соответствии с которыми размеры металлических гранул меняются от $2\text{--}3$ до $6\text{--}8$ nm в зависимости от содержания металлической фазы (на рис. 1 приведены примеры микрофотографий и электронограмм для образцов системы $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$). Вид электронограмм (отсутствие дифракционных колец и наличие диффузного гало) позволяет сделать вывод об аморфности металлических наногранул. Наличие гало

на электронограммах, полученных от нанокристаллических металлических сплавов, зачастую связывается с малым размером кристаллических зерен, однако в нашем случае это объяснение вряд ли удовлетворительно. Известно, что на электронограммах композитов с кристаллическими наногранулами присутствуют характерные дифракционные кольца, а не гало (например, в композите Co–C [3]). С магнитной точки зрения доперколяционные композиты обеих систем являются суперпарамагнетиками, что подтверждается отсутствием магнитного гистерезиса и остаточной намагниченности при комнатной температуре, а также очень хорошим совпадением экспериментальных кривых намагничивания и функции Ланжевена, рассчитываемой по этим данным. На рис. 2 показан пример такого соответствия для доперколяционных композитов системы

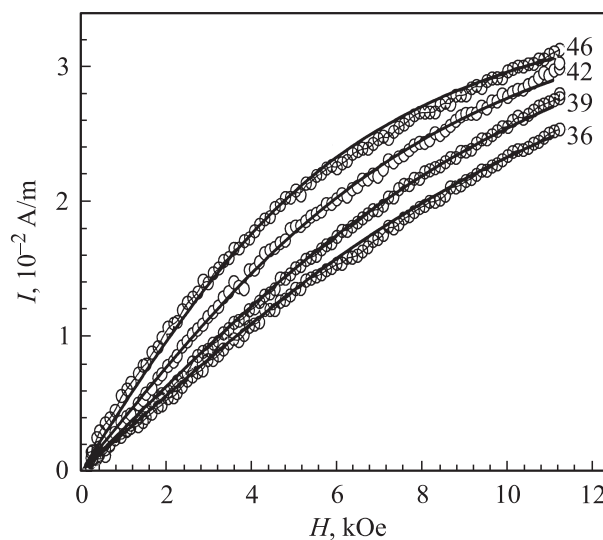


Рис. 2. Аппроксимация функцией Ланжевена экспериментальных кривых намагничивания гранулированных композитов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$. Около кривых указано содержание металлической фазы $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})$ в ат.%. Точки — эксперимент, линии — расчет.

$(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$. Аппроксимация экспериментальных кривых функцией Ланжевена позволила определить концентрационное положение магнитного порога перколяции в исследованных системах. Оказалось, что в композитах $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ магнитный порог перколяции приходится на 46–48 at.% металлической фазы, а в композитах $(\text{Co}_{86}\text{Nb}_{12}\text{Ta}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ — на 40–42 at.%.

Целью работы было определение средней величины константы анизотропии металлических аморфных наногранул, поскольку эта характеристика важна для процессов перемагничивания нанокompозита в целом. Очевидно, что получить эту величину из прямых измерений макроскопических характеристик образцов невозможно. Для этой цели необходимы косвенные методы. Одним из таких методов может быть изучение термомагнитных характеристик композитов и процессов их перемагничивания при гелиевых температурах. Действительно, процессы самопроизвольного переориентирования магнитных моментов гранул в суперпарамагнетиках возможны в том случае, когда энергия магнитной анизотропии наногранулы меньше, чем тепловая энергия [4], т. е.

$$K_{\text{эф}}V < kT, \quad (1)$$

где $K_{\text{эф}}$ — эффективная константа магнитной анизотропии гранулы, V — объем однодоменной гранулы (если гранула перестает быть однодоменной, выражение (1) теряет смысл). При охлаждении суперпарамагнитных нанокompозитов до температур, при которых условие (1) нарушается, происходит термическое блокирование магнитных моментов гранул. Температура, при которой тепловая энергия становится равной энергии анизотропии (температура бифуркации — T_B), легко определяется по термомагнитным зависимостям. При температурах ниже температуры бифуркации нанокompозиты начинают проявлять магнитный гистерезис, обусловленный диссипацией энергии на преодоление анизотропии гранул при перемагничивании нанокompозитов. В общем случае для системы однодоменных, слабо взаимодействующих ферромагнитных гранул выполняется следующее соотношение [5]:

$$\frac{H_C}{H_{C_0}} = 1 - \left(\frac{T}{T_B}\right)^{1/2}, \quad (2)$$

где $H_{C_0} = \frac{2K_{\text{эф}}}{I_s}$.

Здесь H_C и H_{C_0} — коэрцитивная сила нанокompозита, измеренная при температуре T и $T = 0$ К соответственно, T_B — температура бифуркации, I_s — намагниченность насыщения. Измерив значения коэрцитивной силы при некоторой температуре T , близкой к нулевой, и воспользовавшись выражениями (1) и (2), можно определить значения $K_{\text{эф}}$ для нанокompозитов. Кривые термомагнитного гистерезиса нанокompозитов, измеренные по обычной схеме при отогреве образцов в магнитном поле после охлаждения без поля (ZFC) и в поле (FC), приведены на рис. 3. Петли магнитного гистерезиса измерялись при температуре 4.5 К и

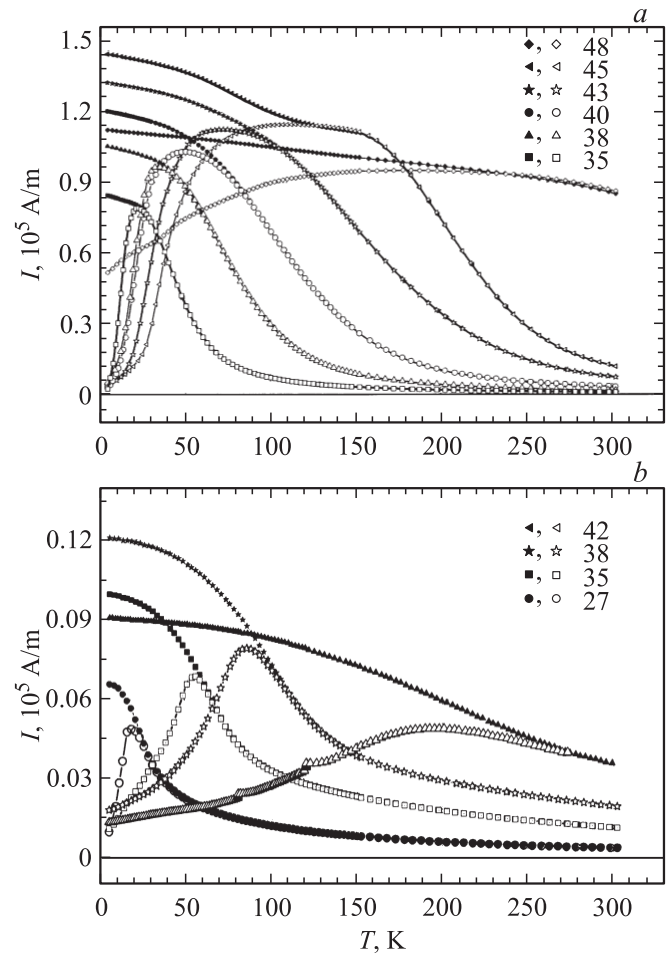


Рис. 3. Термомагнитные кривые аморфных гранулированных композитов, измеренные в режиме FC (темные символы) и ZFC (светлые символы). *a* — $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$, *b* — $(\text{Co}_{86}\text{Nb}_{12}\text{Ta}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$. Напряженность магнитного поля составляла 20 Ое. Содержание металлической фазы указано в at.%.

значения намагниченности насыщения определялись при этой же температуре в поле 40 кОе. Концентрационная зависимость коэрцитивной силы композитов при 4.5 К, а также температуры бифуркации приведены на рис. 4.

Значения T_B монотонно увеличиваются с ростом концентрации металлической фазы в композитах, отражая увеличение среднего объема ферромагнитных наногранул. Действительно, для однодоменных, одноосных и не взаимодействующих друг с другом гранул (частиц Стонера–Вольфарта) T_B — это температура, при которой выполняется равенство $K_{\text{эф}}V = kT$ [4]. Следовательно, в предположении, что константа анизотропии не зависит от размера гранулы, температура бифуркации оказывается пропорциональной объему. Характерно, что концентрационные зависимости T_B для композитов практически параллельны друг другу, что свидетельствует о схожем характере увеличения размеров гранул при увеличении концентрации металлической фазы. Смещение кривых дуг относительно друг друга по оси кон-

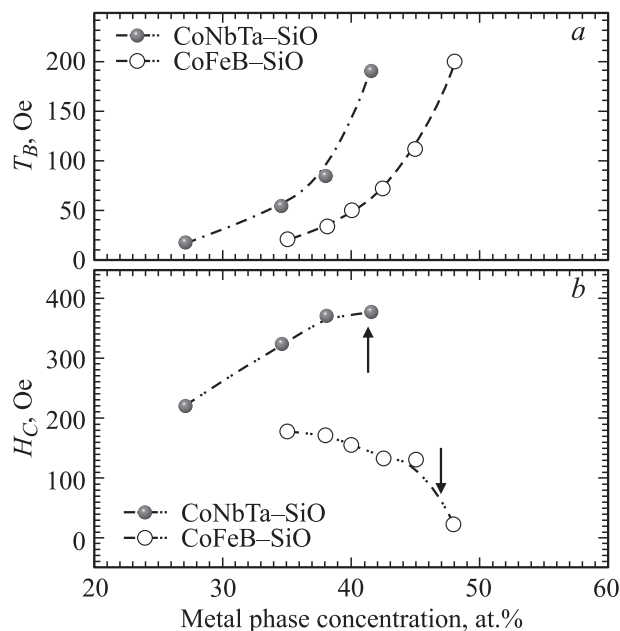


Рис. 4. Концентрационная зависимость температуры бифуркации T_B (a) и коэрцитивной силы H_C (b) аморфных гранулированных композитов $(\text{Co}_{86}\text{Nb}_{12}\text{Ta}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ и $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ при температуре 4.5 К. Стрелки показывают положение магнитного порога перколяции.

центраций практически совпадает с разницей концентрационного положения порога перколяции в исследуемых системах и составляет 6–8 at. %.

Значения коэрцитивной силы нанокompозитов более чем на порядок превышают измеренную при 4.5 К величину H_C гомогенных аморфных металлических сплавов, из которых сформированы наногранулы. Так, в композитах $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ H_C принимает значения 130–180 Ое (рис. 4), в то время как для аморфного сплава $\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20}$ $H_C = 6$ Ое [6]. Аналогичная ситуация наблюдается и в композитах $(\text{Co}_{86}\text{Nb}_{12}\text{Ta}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$, для которых H_C меняется в интервале значений 220–380 Ое (рис. 4), хотя в аморфном сплаве $\text{Co}_{86}\text{Nb}_{12}\text{Ta}_2$ $H_C = 1$ Ое [6]. Наблюдаемое увеличение коэрцитивной силы гранулированных композитов (по сравнению с гомогенными аморфными сплавами) связано с изменением механизма перемагничивания. В аморфных материалах основным механизмом перемагничивания является движение доменных границ и величина коэрцитивной силы этих материалов определяется силой пиннинга доменных стенок на дефектах. Материалы, состоящие из однодоменных наноразмерных частиц (гранул), перемагничиваются за счет вращения магнитного момента, и их коэрцитивная сила определяется эффективной константой анизотропии гранул [7]

$$H_C = 2K_{\text{ef}}/I_S. \quad (3)$$

Чрезвычайно низкие значения H_C гомогенных аморфных сплавов в основном обусловлены отсутствием границ зерен и кристаллографической анизотропии. В композитах

даже при условии сохранения аморфной структуры у металлических гранул относительно высокие значения коэрцитивной силы определяются эффективной анизотропией гранул, которая, как следует из величины H_C (рис. 4), достаточно велика.

3. Обсуждение результатов

3.1 Абсолютные значения константы магнитной анизотропии. На основе экспериментально полученных значений T_B и H_C проведена оценка величины эффективной константы магнитной анизотропии аморфных композитов $(\text{Co}_{86}\text{Nb}_{12}\text{Ta}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ и $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ (рис. 5). Значения констант композитов, принадлежащих к разным системам, близки по величине $K_{\text{ef}} = (3.8-5.6) \cdot 10^3 \text{ J/m}^3$ в системе $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ и $K_{\text{ef}} = (5.2-7.6) \cdot 10^3 \text{ J/m}^3$ в композитах $(\text{Co}_{86}\text{Nb}_{12}\text{Ta}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$, несмотря на то что элементные составы гранул различаются. Объемные кристаллические аналоги сплавов, формирующих гранулы, обнаруживают большую разницу в величине константы анизотропии, составляющую шесть порядков (см. таблицу). В качестве аналога аморфного сплава $\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20}$ можно рассматривать кристаллический сплав $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$, аналогом аморфного сплава $\text{Co}_{86}\text{Nb}_{12}\text{Ta}_2$ является кобальт. По всей видимости, близкие значения K_{ef} в исследуемых нанокompозитах обусловлены аморфностью структуры гранул и, как следствие этого, отсутствием в них кристаллографической анизотропии, которая в кристаллических сплавах имеет индивидуальные значения и в значительной степени зависит от структуры материала. Сопоставление полученных значений K_{ef} для аморфных нанокompозитов с литературными данными для кристаллических наночастиц и нанокompозитов с кристаллическими гранулами свидетельствует о том, что во всех случаях анизотропия нанокompозитов как минимум на порядок меньше (см. таблицу).

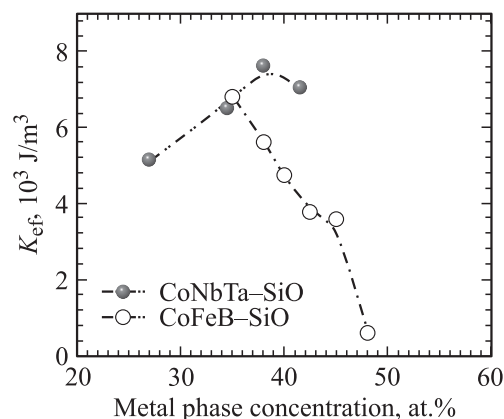


Рис. 5. Концентрационная зависимость константы эффективной магнитной анизотропии K_{ef} аморфных гранулированных композитов $(\text{Co}_{86}\text{Nb}_{12}\text{Ta}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ и $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$.

Значения константы магнитной анизотропии некоторых наногранулированных и гомогенных материалов

Материал	Константа магнитной анизотропии, J/m^3
Объемные гомогенные материалы (при 293 К)	
Co (ГПУ, монокристаллический)	$K_1 = 4.3 \cdot 10^5$ [8] $K_2 = 1.2 \cdot 10^5$ [8]
Fe (ОЦК, монокристаллический)	$K_1 = 4.8 \cdot 10^4$ [8] $K_2 = 0.72 \cdot 10^4$ [8]
$(Co_{50}Fe_{50})_{77}Si_{10}B_{13}$ (аморфный)	$K = 8 \cdot 10^2$ [9] $K = 4 \cdot 10^2$ [10]
$(Fe_{80}Ni_{20})_{78}Si_xB_{22-x}$ (аморфный)	$K = (4-10) \cdot 10^2$ [11]
Кристаллические наногранулированные композиты (при 4.5 К)	
$Fe_{50}(SiO_2)_{50}$	$K \sim 10^6$ [7]
Наночастицы Ni на поверхности SiO_2	$K \sim 10^4$ [5]
$Co_{35}(SiO_2)_{65}$	$K = 6 \cdot 10^5$ [12]
Наночастицы Fe_3O_4	$K = 3.5 \cdot 10^4$ [13]
CoFe–AgCu	$K = 3 \cdot 10^4$ [14]
Fe– Al_2O_3	$K = 4 \cdot 10^4$ [15]

Таким образом, наличие аморфной структуры у наногранулированных композитов приводит к снижению значений магнитной анизотропии гранул по сравнению с композитами, обладающими кристаллической магнитной фазой. Вместе с тем анизотропия аморфных композитов остается достаточно высокой $(3.6-8) \cdot 10^3 J/m^3$ по сравнению с гомогенными аморфными сплавами, что, по всей видимости, связано со значительным вкладом в

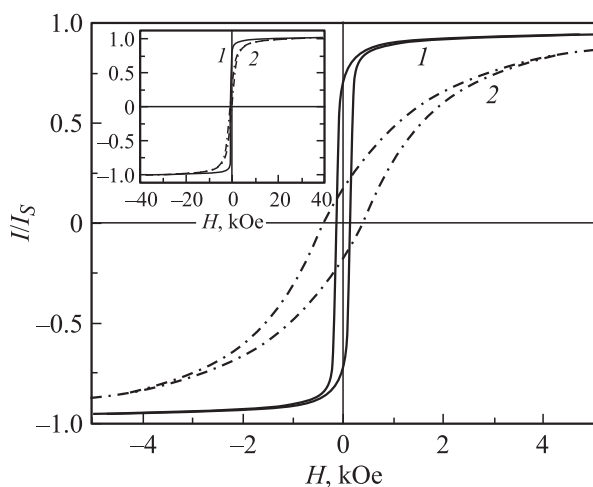


Рис. 6. Кривые намагничивания аморфных гранулированных композитов $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_{45}(SiO_n)_{55}$ (1) и $(Co_{86}Nb_{12}Ta_2)_{42}(SiO_n)_{58}$ (2), измеренные при 4.5 К. На вставке показаны кривые намагничивания в полях до 40 кОе.

эффективную анизотропию гранулы анизотропии формы и поверхностной анизотропии.

Значения констант анизотропии нанокompозитов системы $(Co_{86}Nb_{12}Ta_2)_x(SiO_n)_{100-x}$ больше, чем в системе $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_x(SiO_n)_{100-x}$, и это приводит к наблюдаемым различиям в величине коэрцитивной силы (рис. 4, б). Однако более важным является не абсолютная величина H_C , а общий вид кривых перемагничивания композитов разных систем. На рис. 6 показаны измеренные при 4.5 К полевые зависимости относительной намагниченности для двух нанокompозитов, находящихся примерно на одинаковом расстоянии от порога перколяции. Очевидно, что перемагничивание композитов $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_x(SiO_n)_{100-x}$ происходит в значительно меньших полях, чем композитов $(Co_{86}Nb_{12}Ta_2)_x(SiO_n)_{100-x}$ и такая же корреляция имеет место с выходом намагниченности композитов на насыщение (вставка на рис. 6). Измерение кривых намагничивания нанокompозитов осуществлялось в плоскости пленки, поскольку обычно для макроскопически гомогенных пленочных структур ось легкого намагничивания лежит в плоскости пленки. Экспериментальная зависимость, полученная для композита $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_{45}(SiO_n)_{55}$ (кривая 1 на рис. 6), подтверждает эту особенность: значение намагниченности, равное $0.9I_S$, достигается в поле ~ 900 Ое. В системе $(Co_{86}Nb_{12}Ta_2)_x(SiO_n)_{100-x}$ ситуация другая (кривая 2 на рис. 6), полученные результаты позволяют предполагать, что ось легкого намагничивания не лежит в плоскости пленки. Дальнейшие исследования подтвердили это предположение.

3.2. Концентрационная зависимость константы магнитной анизотропии. Концентрационные зависимости коэрцитивной силы композитов двух исследуемых систем принципиально отличаются друг от друга. В системе $(Co_{86}Nb_{12}Ta_2)_x(SiO_n)_{100-x}$ H_C увеличивается при увеличении концентрации металлической фазы, в композитах $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_x(SiO_n)_{100-x}$ — уменьшается (рис. 4, б). Следует сразу подчеркнуть, что наблюдающаяся разница не может быть объяснена в рамках модели межзеренного обмена и „классической“ зависимости коэрцитивной силы нанокристаллических сред от размера зерна [16,17], поскольку в нашем случае речь идет о доперколяционных композитах, в которых отсутствует (или пренебрежимо мало) обменное взаимодействие между гранулами. Межзеренный обмен объясняет лишь резкое уменьшение значений K_{ef} и H_C на пороге перколяции в обеих системах. При таких концентрациях в композитах формируются кластеры, состоящие из ферромагнитных гранул, связанных обменным взаимодействием. Магнитные свойства таких гранул определяются не индивидуальными константами анизотропии K_i , а усредненной $\langle K \rangle$, значение которой обратно пропорционально числу гранул в кластере N : $\langle K \rangle = K_i/\sqrt{N}$ [16].

Наблюдаемое в композитах системы $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_x(SiO_n)_{100-x}$ уменьшение значений K_{ef}

и H_C (соответственно рис. 4, *b* и 5) с ростом концентрации металлической фазы соответствует большинству опубликованных данных о зависимости константы анизотропии магнитных наногранул от их диаметра [17–19]. Связано это с тем, что пространственная ориентация спинов в наногранулах не является полностью коллинеарной. В общем случае предполагается, что гранула представляет собой сердцевину с коллинеарными спинами, окруженную своеобразной оболочкой из разупорядоченных спинов [20]. В качестве основной причины разупорядоченности спинов на поверхности наночастиц рассматривают „оборванные обменные связи“ поверхностных атомов [21]. Возникновение поверхностной анизотропии в наногранулах обусловлено наличием обменного взаимодействия между спинами электронов, находящимися в объеме (коллинеарные спины) и на поверхности (разориентированные спины). Поскольку в наногранулах число атомов, находящихся на поверхности, соизмеримо с числом атомов, находящихся в объеме, влияние анизотропии, связанной с разупорядоченными поверхностными спинами, велико, а следовательно, и доля поверхностной анизотропии в общей (эффективной) анизотропии гранулы высока. Изменение диаметра гранулы приводит к изменению соотношения между поверхностью и объемом; следовательно, будет меняться и величина анизотропии, связанной с поверхностью, поэтому суммарная эффективная анизотропия гранулы также будет уменьшаться. Именно такая зависимость наблюдается в большинстве нанокompозитов и ферромагнитных наночастицах.

Рост значений константы анизотропии в композитах $(\text{Co}_{86}\text{Nb}_{12}\text{Ta}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ при увеличении концентрации металлической фазы свидетельствует о наличии механизма, затрудняющего процесс переориентации магнитного момента гранул внешним полем. Таким механизмом, по нашему мнению, может являться диполь-дипольное взаимодействие, реализующееся между наногранулами $\text{Co}_{86}\text{Nb}_{12}\text{Ta}_2$ в нанокompозитах доперколяционного состава. Обменное взаимодействие, которое также может возникать в нанокompозитах, значительно слабее диполь-дипольного в доперколяционной области [22] и поэтому им можно пренебречь.

Косвенным доказательством наличия диполь-дипольного взаимодействия в композитах $(\text{Co}_{86}\text{Nb}_{12}\text{Ta}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ и отсутствия такового в композитах $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ может служить сопоставление значений остаточной намагниченности композитов в нулевом магнитном поле, измеренных при 4.5 К (рис. 7). Теоретически при 0 К остаточная намагниченность I_R нанокompозита с изотропным распределением осей магнитной анизотропии наногранул и отсутствием какого-либо межгранульного взаимодействия равна $0.5I_S$ [19]. Незначительный отогрев нанокompозита (например, до 4.2 К) приводит к уменьшению I_R , поскольку даже при гелиевой температуре начинается процесс термического разблокирования магнитных моментов гранул, характеризующихся

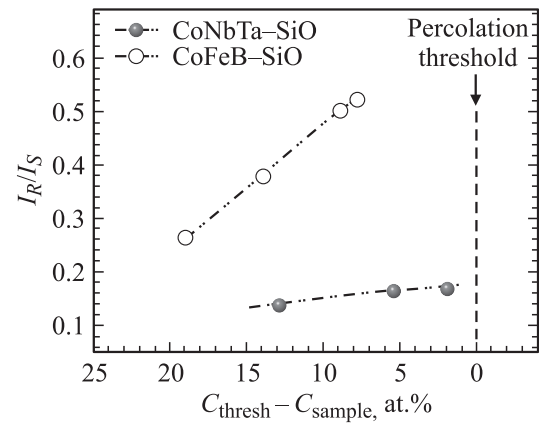


Рис. 7. Приведенная намагниченность композитов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ и $(\text{Co}_{86}\text{Nb}_{12}\text{Ta}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$, измеренная при 4.5 К после отключения внешнего магнитного поля напряженностью 40 кОе, в зависимости от близости состава композита к магнитному порогу перколяции. C_{thresh} и C_{sample} — концентрация магнитного порога перколяции и концентрация образца соответственно. I_R — значение остаточной намагниченности образца непосредственно после снятия магнитного поля.

минимальной энергией анизотропии. Очевидно, что чем дальше от порога перколяции в диэлектрическую область смещается состав композита, тем в большей мере будет наблюдаться уменьшение I_R относительно $0.5I_S$. Вблизи порога перколяции значение остаточной намагниченности может быть несколько выше чем $0.5I_S$, поскольку между гранулами вследствие уменьшения ширины диэлектрической прослойки возникает обменное взаимодействие, приводящее к образованию ферромагнитных кластеров. Именно такие результаты получены в нанокompозитах $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ (рис. 7).

В нанокompозитах $(\text{Co}_{86}\text{Nb}_{12}\text{Ta}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ ситуация иная: значения остаточной намагниченности очень малы и даже в непосредственной близости от порога перколяции остаточная намагниченность составляет всего $0.2I_S$, в то время как в композитах $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ эта величина может достигать $0.6I_S$ (если экстраполировать экспериментальные значения). Данный факт означает, что в нанокompозитах $(\text{Co}_{86}\text{Nb}_{12}\text{Ta}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ реализуется механизм, приводящий к ориентации магнитных моментов, аналогичной антиферромагнитному упорядочению, т.е. к самопроизвольному размагничиванию нанокompозита. При 4.2 К магнитные моменты подавляющего числа наногранул термически блокированы (рис. 3); следовательно, суперпарамагнитное поведение гранул, приводящее к нулевой I_R , как это имеет место при 300 К, невозможно. Наиболее вероятным механизмом, снижающим I_R , может быть диполь-дипольное взаимодействие.

3.3. Влияние диполь-дипольного взаимодействия на значение остаточной намагниченности. При наличии взаимодействия между магнитными моментами двух гранул (μ_i и μ_j) энерги-

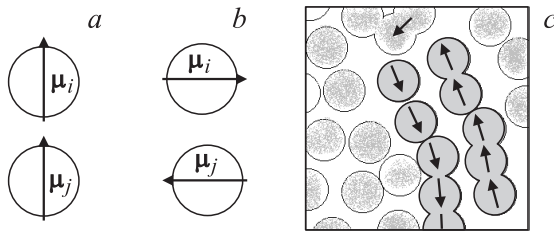


Рис. 8. Схемы энергетически выгодной ориентации магнитных моментов гранул, реализующейся при диполь-дипольном взаимодействии (*a, b*), и схема пространственного распределения магнитных моментов гранул, между которыми реализуется диполь-дипольное взаимодействие (*c*).

чески выгодными будут два варианта их взаимной ориентации: сонаправленная и противоположно направленная (рис. 8, *a, b*). Области, содержащие гранулы с сонаправленной ориентацией моментов, должны представлять собой вытянутые кластеры, в которых магнитный момент каждой последующей гранулы является продолжением момента предыдущей гранулы (рис. 8, *a*). С другой стороны, моменты гранул, находящихся в соседних кластерах, должны быть ориентированы антипараллельно (рис. 8, *b*). Наличие в композите таких „антипараллельно“ намагниченных областей должно приводить к следующим результатам. Во-первых, остаточная намагниченность композитов при низких температурах будет меньше $0.5I_S$. Во-вторых, будет возрастать величина анизотропии композита, поскольку в гранулах появляется направление, задаваемое суммарным межгранульным взаимодействием ближайшего окружения, вдоль которого будет ориентироваться магнитный момент. В-третьих, возможно появление макроскопической анизотропии у нанокомпозита при условии существования преимущественной ориентации вытянутых кластеров вдоль какого-либо направления. Анализ полученных экспериментальных результатов: снижение величины I_R/I_S (рис. 7), более высокие значения константы анизотропии (рис. 5) и наличие макроскопической анизотропии (рис. 6) — свидетельствует о том, что в композитах системы $(\text{Co}_{86}\text{Nb}_{12}\text{Ta}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ имеются анизотропные кластеры, в которых (и между которыми) существует диполь-дипольное взаимодействие. Весьма вероятно, что в пределах кластера между гранулами возникает обменное взаимодействие, приводящее к ферромагнитному упорядочению их моментов. Это возможно, поскольку расстояние между гранулами в кластерах минимально. Однако то, какое именно взаимодействие реализуется в объеме кластера, не влияет на макроскопическое распределение кластерных моментов.

Аргументом „против“ предлагаемой модели формирования магнитно-коллинеарной системы является соображение о том, что снижение остаточной намагниченности наблюдается при 4.2 К, что значительно ниже температуры бифуркации. Это означает, что тепловая энергия kT ,

позволяющая преодолевать энергетический барьер, обусловленный анизотропией, и перемагничивать гранулы при комнатной температуре, в данном случае меньше высоты барьера. Однако необходимо помнить, что рассматривается ситуация, когда имеет место диполь-дипольное взаимодействие между гранулами и, следовательно, переориентация магнитных моментов возможна, если энергия взаимодействия больше высоты барьера, обусловленного анизотропией. Приняв, что средний диаметр гранулы равен 6 нм, расстояние между гранулами не превышает 2 нм, $K_{ef} = 7 \cdot 10^3 \text{ J/m}^3$ (рис. 5), а магнитный момент гранулы составляет $2 \cdot 10^{-20} \text{ A} \cdot \text{m}^2$, можно легко рассчитать величину энергии анизотропии ($K_{ef}V$) и энергию диполь-дипольного взаимодействия. Оценки показывают, что энергия диполь-дипольного взаимодействия на порядок больше, чем энергия анизотропии ($\sim 1.5 \cdot 10^{-22}$ и $\sim 50 \cdot 10^{-22} \text{ J}$ соответственно). Таким образом, энергии диполь-дипольного взаимодействия вполне достаточно для переориентации магнитного момента гранулы от направления, задаваемого внешним магнитным полем (в состоянии насыщения), до направления, определяемого ближайшим окружением гранулы (в отсутствие внешнего магнитного поля). Следует добавить, что уменьшение значения I_R/I_S относительно теоретической величины, равной 0.5, ранее наблюдалось в нанопорошках. Например, наличие сильного взаимодействия между частицами оксида железа Fe_3O_4 приводит к уменьшению I_R/I_S до 0.30–0.35 при 4.2 К [19]. При ослаблении межгранульного взаимодействия, как это происходит в ансамбле частиц Fe_3O_4 , покрытых специальными полимерами, I_R/I_S достигало 0.41 при 4.2 К [23]. Снижение величины I_R/I_S вследствие диполь-дипольного взаимодействия наблюдается также и в нанокристаллах ферромагнетик–диамагнетик. Взаимодействие между нанозернами FeCo , распределенными в матрице из AgCu , приводит к уменьшению I_R/I_S до 0.2–0.3 при 5 К [14].

Для прямого подтверждения того, что в нанокомпозитах $(\text{Co}_{86}\text{Nb}_{12}\text{Ta}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ формируется структура, способствующая возникновению магнитно-коллинеарной системы с антиферромагнитным упорядочением магнитных моментов наногранул, были проведены электронно-микроскопические исследования поперечного среза пленки композита $(\text{Co}_{84}\text{Nb}_{14}\text{Ta}_2)_{65}(\text{SiO}_2)_{35}$. Исходный образец представлял собой пленку с толщиной, аналогичной толщине образцов, исследованных другими методиками. Иными словами, структурное состояние образца, приготовленного для электронной микроскопии, соответствовало структуре образцов для магнитных измерений. Полученная микрофотография тонкого поперечного среза композита представлена на рис. 9. Поскольку выбранный композит находится за порогом перколяции, морфологически он представляет собой совокупность кластеров (темные области), разделенных диэлектрическими прослойками (светлые области). Очевидно, что все кластеры вытянуты вдоль направления роста (т.е. перпендикулярно плоскости

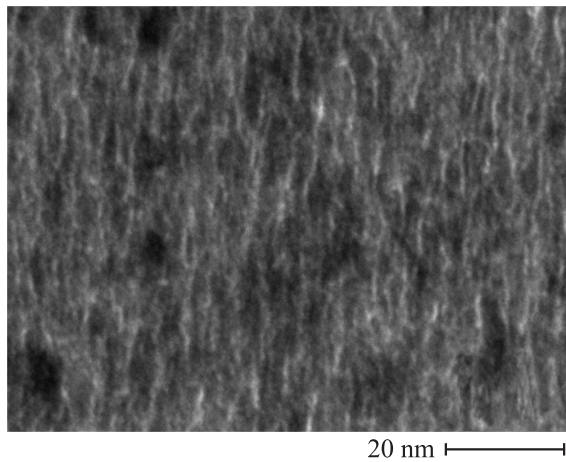


Рис. 9. Микрофотография поперечного сечения пленки композита $(\text{Co}_{84}\text{Nb}_{14}\text{Ta}_2)_{65}(\text{SiO}_2)_{35}$.

пленки), средняя длина кластера составляет 10–20 нм при поперечном сечении не более 5 нм.

В нанокompозитах $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ те особенности магнитных свойств, которые наблюдаются в системе $(\text{Co}_{86}\text{Nb}_{12}\text{Ta}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$, отсутствуют. Вся совокупность полученных экспериментальных результатов позволяет заключить, что взаимодействие между ферромагнитными гранулами в первой системе значительно слабее, чем во второй. Основная причина этого, на наш взгляд, заключается в морфологических различиях исследованных систем, а именно в наличии анизотропно-ориентированных кластеров в композитах $(\text{Co}_{86}\text{Nb}_{12}\text{Ta}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ и их отсутствии в композитах $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$.

4. Заключение

В аморфных наногранулированных композитах $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ и $(\text{Co}_{86}\text{Nb}_{12}\text{Ta}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ средняя величина константы анизотропии металлических наногранул находится в интервале значений 4–8 kJ/m^3 , что на один-два порядка меньше, чем соответствующие значения анизотропии кристаллических наночастиц или наногранул в кристаллических нанокompозитах. Низкие значения константы анизотропии в исследованных нанокompозитах обусловлены отсутствием вклада кристаллографической анизотропии, доминирующей в кристаллических наногранулах.

Значения коэрцитивной силы нанокompозитов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ и $(\text{Co}_{86}\text{Nb}_{12}\text{Ta}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ при 4.5 К более чем на порядок превышают измеренную при той же температуре величину H_C гомогенных аморфных металлических сплавов, из которых сформированы наногранулы. Это связано с различным механизмом перемагничивания аморфных сплавов и композитов, а также с большим вкладом поверхностной анизотропии гранул и анизотропии формы гранул в суммарную анизотропию нанокompозитов.

Концентрационные зависимости коэрцитивной силы и константы анизотропии доперколяционных композитов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ и $(\text{Co}_{86}\text{Nb}_{12}\text{Ta}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ имеют противоположный характер. В системе $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ H_C и K_{ef} уменьшаются при увеличении концентрации металлической фазы, в композитах $(\text{Co}_{86}\text{Nb}_{12}\text{Ta}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ — увеличиваются. Наблюдаемое различие связано с наличием в композитах $(\text{Co}_{86}\text{Nb}_{12}\text{Ta}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ диполь-дипольного взаимодействия между анизотропно-ориентированными кластерами, образованными из ферромагнитных наногранул.

Наличие диполь-дипольного взаимодействия в композитах $(\text{Co}_{86}\text{Nb}_{12}\text{Ta}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ обусловлено их морфологическими особенностями: формированием вытянутых нанокластеров в направлении роста пленки. Диполь-дипольное взаимодействие объясняет наблюдаемые в эксперименте факты: а) наличие анизотропии, перпендикулярной плоскости пленки; б) увеличение значений констант анизотропии по сравнению с композитами системы $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$; в) значительное уменьшение величины остаточной намагниченности композитов при 4.2 К до значений $0.2I_S$, хотя теоретически эта величина должна быть близка к $0.5I_S$.

Авторы благодарят доктора Н. Ahlers за помощь в проведении низкотемпературных исследований.

Список литературы

- [1] R.H. Kodama. *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 359 (1999).
- [2] Ю.К. Ковнеристый, Э.К. Осипов, Е.А. Трофимова. *Физико-химические основы создания аморфных металлических сплавов*. наука, М. (1983). 145 с.
- [3] W.B. Mi, L. Guo, E.Y. Jiang, Z.Q. Li, P. Wu, H.L. Bai. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, 2393 (2003).
- [4] J. Hesse, H. Bremers, O. Hupe, M. Veith, E.W. Fritscher, K. Valtchev. *J. Magn. Magn. Mater.* **212**, 153 (2000).
- [5] A.F. Rydman, T.L. Kirk, R.C. Dynes. *Solid State Commun.* **114**, 481 (2000).
- [6] О.В. Стогней. Автореф. докт. дис. ВГТУ, Воронеж (2004). 32 с.
- [7] C.L. Chien. *J. Appl. Phys.* **69**, 5267 (1991).
- [8] О.А. Шматко, Ю.В. Усов. *Структура и свойства металлов и сплавов. Электрические и магнитные свойства металлов и сплавов*. Наук. думка, Киев (1987). 582 с.
- [9] H. Fujimori, H. Yoshimoto, T. Masumoto, T. Mitera. *J. Appl. Phys.* **52**, 1893 (1981).
- [10] *Аморфные металлы / Под ред. Ц. Масумото. Металлургия, М. (1987). 328 с.*
- [11] К. Хандрих, С. Кобе. *Аморфные ферро- и ферримагнетики*. Пер. с нем. Мир, М. (1982). 296 с.
- [12] J.C. Denardin, A.L. Brandl, M. Knobel, P. Panissod, A.B. Pakhomov, H. Liu, X.X. Zhang. *Phys. Rev. B* **65**, 064 422 (2002).
- [13] S. Morup, F. Bodker, P.V. Hendriksen, S. Linderorth. *Phys. Rev. B* **52**, 257 (1995).
- [14] V. Franco-Puntes, X. Batlle, A. Labarta. *J. Magn. Magn. Mater.* **221**, 45 (2000).

- [15] J.L. Dormann, L. Bessais, D.A. Fiorani. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21**, 2015 (1988).
- [16] G. Herzer. *J. Magn. Magn. Mater.* **157/158**, 133 (1996).
- [17] M. Hanson, C. Johansson, M.S. Pedersen, S. Morup. *J. Phys.: Cond. Matter* **7**, 9269 (1995).
- [18] M. Hanson, C. Johansson, S. Morup. *J. Phys.: Cond. Matter* **7**, 9263 (1995).
- [19] A. Carvin, C.L. Chien. *J. Appl. Phys.* **67**, 938 (1990).
- [20] D. Lin, A.C. Nunes, C.F. Majkrzak, A.E. Berkowitz. *J. Magn. Magn. Mater.* **145**, 343 (1995).
- [21] J.L. Dormann, A. Belayachi, J. Maknani, A. Ezzir, M. Cruz, M. Godinho, R. Cherkaoui, M. Nogues. *J. Magn. Magn. Mater.* **185**, 1 (1998).
- [22] S. Sankar, A.E. Berkowitz, D. Dender, J.A. Borchers, R.W. Erwin, S.R. Kline, D.J. Smith. *J. Magn. Magn. Mater.* **221**, 1 (2000).
- [23] M. El-Hilo, K. O'Grady, R.W. Chantrell. *J. Magn. Magn. Mater.* **114**, 295 (1992).