

05

Влияние магнитного дипольного взаимодействия и вращения микрочастиц (DyPr)CoFeB на магнитные свойства их ансамблей

© Е.Н. Каблов¹, О.Г. Оспенникова¹, В.П. Пискорский¹, Д.В. Королев¹,
Е.И. Куницына², А.Д. Таланцев², Р.Б. Моргунов^{1,2}

¹ Всероссийский институт авиационных материалов,
Москва, Россия

² Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Россия

E-mail: morgunov2005@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 25 мая 2015 г.)

Анализируются различия петель гистерезиса в порошках ферромагнитного сплава (DyPr)CoFeB, диспергированных в полимере, эйкозанае, свободном состоянии, а также в спеченных образцах. Показано, что эти различия обусловлены изменением диполь-дипольного взаимодействия между микрочастицами при растворении, а также механическим вращением частиц и степенью фиксации их осей легкой намагниченности.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ № СП-934.2015.5 и Минобрнауки РФ в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 14.595.21.0002 от 22.08.2014 г. (уникальный идентификатор N RFMEF159514X0002) с использованием оборудования ЦКП „Климатические испытания ФГУП „ВИАМ“.

1. Введение

Магнитное дипольное взаимодействие в коллективах микро- или наночастиц является главным фактором весьма неожиданных эффектов и может быть использовано с практической точки зрения в самых разных областях науки и техники [1–5]. Несмотря на простоту выражений, описывающих это взаимодействие для двух частиц, магнитное дипольное взаимодействие в крупных ансамблях частиц приводит к нетривиальным последствиям. В [1] исследовано влияние дипольного взаимодействия наночастиц на эффективность выделения тепла при их разогреве в переменном магнитном поле с целью использования данного эффекта в терапии онкологических заболеваний в медицине. В [2] было обнаружено, что магнитные частицы могут не только агрегировать, но и взаимоотталкиваться под действием переменного магнитного поля. Магнитное дипольное взаимодействие управляет динамикой движения и намагниченностью ансамбля частиц в магнитных жидкостях и имеет большое прикладное значение [3]. Могут наблюдаться явления самоорганизации магнитных частиц в упорядоченные сверхрешетки, где дополнительным управляющим фактором является кулоновское взаимодействие частиц [4]. Микро- или наночастицы магнитоупругого материала, выстроенные в цепочку, способны передавать импульс намагниченности через диполь-дипольное взаимодействие, создавая условия для реализации логических операций [5]. Такой наноманитный процессор имеет минимально возможное рассеяние энергии, приближающееся по величине к „энтропийному“ пределу. Все эти примеры показывают, что исследование роли магнитного дипольного взаимодействия в формировании свойств коллективов частиц остается открытой и чрезвычайно интересной темой.

Другая причина интереса к исследованию роли магнитного дипольного взаимодействия между микрочастицами магнитотвердых сплавов заключается в том, что желаемые свойства магнитов могут быть достигнуты не только модификацией их химического состава, но и устранением диполь-дипольного взаимодействия между частицами. При этом, как показано в настоящей работе, разбавление ансамблей наночастиц может приводить даже к более существенному увеличению коэрцитивной силы, чем попытки модификации состава и структуры спеченных магнитов. В сравнительно недавней работе [6] было исследовано влияние коллективного дипольного взаимодействия на коэрцитивную силу H_C ансамбля однодоменных частиц NdFeB и показано, что необходимо вводить поправки в размагничивающие факторы частиц для разделения коэрцитивной силы самих частиц и вклада магнитного взаимодействия в величину H_C . Результаты подобных исследований имеют и методическое значение, поскольку позволяют разделять вклады различных факторов в ключевые характеристики магнитов.

Поэтому цель работы заключалась в создании ансамблей микрочастиц (DyPr)CoFeB с различной степенью диспергирования и сравнительном анализе магнитных гистерезисов образцов в зависимости от условий фиксации механической подвижности частиц и расстояния между ними.

2. Методика экспериментов

В настоящей работе были проведены экспериментальные исследования с целью сравнения параметров петель магнитного гистерезиса для ансамблей микрочастиц (DyPr)CoFeB в свободном состоянии, в органической

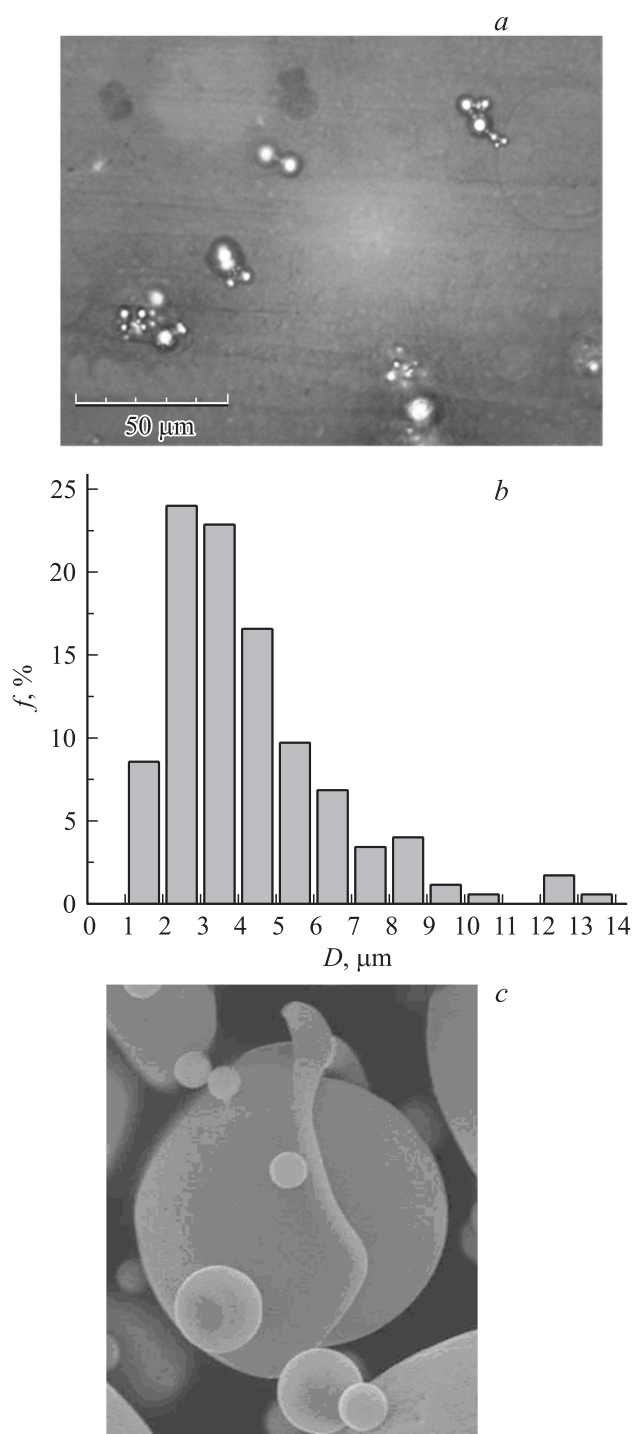


Рис. 1. Фотография микрочастиц в полимерной пленке (а), распределение частиц по диаметру D (b) и электронно-микроскопическое изображение отдельной микрочастицы размером $10\ \mu\text{m}$ (с).

диамагнитной матрице (эйкозан), в диамагнитной полимерной матрице (витан-2М) (рис. 1, а) и в спеченном магните. Приготовленные образцы обеспечивали регулировку пространственного разделения микрочастиц и различную степень закрепления их осей намагни-

ченности. В свободном состоянии в порошке главные оси намагниченности могли следовать за магнитным полем; в эйкозане, который все еще довольно мягок при $T = 300\ \text{K}$, вращение частиц было ограничено, а в полимере и спеченном магните направления осей были жестко фиксированы. В полимере эта фиксация была создана в случайном направлении (без преднамеренного текстурирования), а спеченные микрочастицы были текстурированы. Распределение частиц по размеру для образцов в эйкозане и полимере было довольно широким со средним значением диаметра частиц $4.3\ \mu\text{m}$ (рис. 1, b).

Подробное описание технологии создания сплава CoFeB , легированного Dy и Pr , и его микрочастиц различного размера, полученных методом газораспыления, приводится в [7]. Сплавы были выплавлены в вакуумной индукционной печи. Микрочастицы получались путем распыления расплава в инертной атмосфере аргона. Анализ локального химического состава проводился методом микрорентгеноспектрального анализа с помощью спектрометра „Superprob-733“ (JСМА-733, JEOL), позволяющего исследовать образцы на глубине до $1\ \mu\text{m}$, т.е. в объеме образца. Точный химический состав (с точностью 2%) определялся по интенсивности вторичного рентгеновского излучения элементов (кроме бора) с учетом поправок на квантовый выход и глубину проникновения излучения, а также на коэффициенты отражения возбуждающих первичных электронов и флуоресценцию вторичного излучения. Было установлено, что основная магнитная фаза $(\text{DyPr})_2(\text{CoFe})_{14}\text{B}$ (или 2-14-1) с намагниченностью насыщения $23\ \mu_B$ на ячейку присутствует в количестве 36.1%. Кроме того, имеется 32.7% фазы 1-4-1 и 31.2% фазы Лавеса 1-2 [8]. Последние имеют сравнительно невысокую намагниченность насыщения: $3\text{--}4\ \mu_B$ для фазы 1-4-1 [9] и $4\ \mu_B$ для фазы 1-2 [10]. Поэтому средний ожидаемый магнитный момент с учетом долей фаз составит $9.3\ \mu_B$. Кроме фазового состава были и другие причины для наблюдения вклада нескольких компонент в намагниченность. По данным электронной микроскопии микрочастицы имели сложную структуру и представляли собой ядро, окруженное оболочкой (рис. 1, с). Эти пространственно разделенные компоненты могли представлять собой различные фазы, упомянутые выше.

Намагниченность в постоянном магнитном поле M была измерена с помощью магнитометра (MPMS 5XL Quantum design). Измерения проводились при температурах от 2 до 300 К в магнитных полях до $H = 50\ \text{kOe}$.

3. Экспериментальные результаты

Магнитный гистерезис при $T = 300\ \text{K}$ зависел от условий приготовления образца, т.е. от способа упаковки микрочастиц (рис. 2). В чистом порошке без наполнителя, где частицы имели свободу механического движения, коэрцитивная сила составляла $H_C = 400\ \text{Oe}$, а средняя намагниченность насыщения частицы

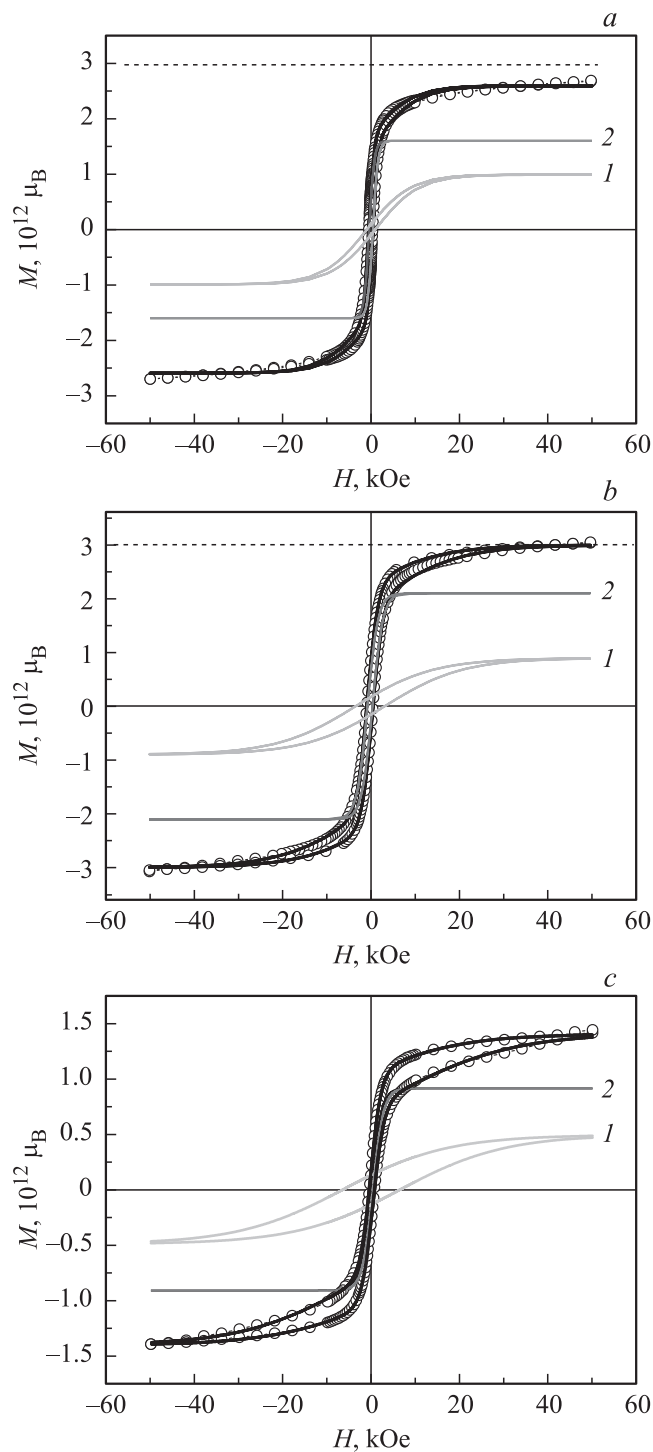


Рис. 2. Гистерезис намагниченности ансамблей микрочастиц со средним размером $4.3 \mu\text{m}$ при 300 K : *a* — в свободном состоянии, *b* — в эйкозанае, *c* — в полимерной матрице. Сплошной жирной линией показана аппроксимация суммой вкладов двух магнитных фаз 2-14-1 и 1-4-1. Сплошными тонкими линиями 1 и 2 показаны петли гистерезиса для каждой фазы отдельно: 1 — для „жесткой“, 2 — для „мягкой“ фазы. Горизонтальными штриховыми линиями показано расчетное значение предельного магнитного момента, приходящегося на одну частицу в насыщении.

$M = 2.7 \cdot 10^{12} \mu\text{B}$ была близка к предельному теоретическому значению (показано горизонтальной штриховой линией на рис. 2, *a*). Наличие нескольких фаз, составная структура микрочастиц, а также очевидные проявления вкладов по меньшей мере двух компонент в магнитный гистерезис (рис. 2) были причинами того, чтобы раскладывать петли гистерезиса на две компоненты: „мягкую“ и „жесткую“. Для чистого образца без наполнителя (рис. 2, *a*) параметры компонент петли гистерезиса были следующими: для „жесткой фазы“ $H_{C1} = 944 \text{ Oe}$, $M_1 = 1.0 \cdot 10^{12} \mu\text{B} \approx (1/3)M$, для „мягкой фазы“ $H_{C2} = 424 \text{ Oe}$, $M_2 = 1.6 \cdot 10^{12} \mu\text{B} \approx (2/3)M$. Таким образом, коэрцитивная сила „жесткой“ компоненты была вдвое больше коэрцитивной силы „мягкой“ компоненты, в то время как соотношение вкладов этих компонент в намагниченность было противоположным. Основываясь на известных магнитных свойствах фаз подобных магнитов [11], можно предполагать, например, что „жесткой“ компонентой могла быть фаза 2-14-1, в то время как роль „мягкой“ компоненты играла фаза 1-4-1.

Частицы, распределенные в эйкозанае, не удавалось гомогенизировать в достаточной степени. Они собирались в группы. Кроме того, эйкозан при $T = 300 \text{ K}$ был достаточно пластичным и не мог обеспечивать полную фиксацию положения частиц. Поэтому образцы такого рода (рис. 2, *b*) были промежуточными между чистыми образцами с полностью свободными частицами (рис. 2, *a*) и образцами, где жесткая фиксация и надежное диспергирование частиц обеспечивались полимером (рис. 2, *c*). Соответственно и параметры петли гистерезиса в образце с эйкозаном отличались от параметров образца со свободными частицами. Коэрцитивные силы „жесткой“ и „мягкой“ фаз были равны $H_{C1} = 3286 \text{ Oe}$ и $H_{C2} = 550 \text{ Oe}$ соответственно. Намагниченности насыщения этих компонент в расчете на частицу составляли $M_1 = 0.9 \cdot 10^{12} \mu\text{B} = (1/3)M$ и $M_2 = 2.1 \cdot 10^{12} \mu\text{B} = (2/3)M$. Таким образом, хотя коэрцитивные силы увеличились для обеих фаз по сравнению с чистым образцом, отношение намагниченностей насыщения осталось тем же (1 : 2), как и сумма намагниченностей, которая стремится к предельно возможному значению (рис. 2, *b*).

В полимере, где вращение частиц полностью подавлено, коэрцитивная сила „жесткой“ фазы оказывается самой большой: $H_{C1} = 6861 \text{ Oe}$. Коэрцитивная сила „мягкой“ фазы составляла $H_{C2} = 300 \text{ Oe}$. Магнитные моменты „жесткой“ и „мягкой“ фаз составляют $M_2 = 5.1 \cdot 10^{11} \mu\text{B} = (1/3)M$ и $M_1 = 9 \cdot 10^{11} \mu\text{B} = (2/3)M$ соответственно. Средний магнитный момент частицы в насыщении в этом случае становится вдвое меньше теоретического максимального значения (рис. 2, *c*). Таким образом, закрепление частиц оказывает существенное влияние на коэрцитивную силу „жесткой“ компоненты, увеличивая ее в 3.5 раза в случае закрепления в эйкозанае и в 7.5 раз при закреплении в полимере. При этом, однако, способ закрепления частиц не оказывает существенного влияния на коэрцитивную силу „мягкой“ компоненты и на соотношение вкладов „жесткой“ и

„мягкой“ компонент в суммарную намагниченность насыщения образца.

Суммарная коэрцитивная сила уменьшалась с ростом массовой доли микрочастиц C_M (зависимость 1 на рис. 3, *a*). При этом ее величина резко падала в спеченных образцах, приготовленных из того же порошка (точки 2 на рис. 3, *a*). Пример магнитного гистерезиса одной крупной частицы спеченного образца показан на рис. 3, *b*.

Представлялось важным оценить роль температуры и размеров микрочастиц в формировании магнитных свойств их ансамблей. Порошок микрочастиц в свободном состоянии при температуре $T = 2\text{ К}$ имел петлю гистерезиса (рис. 4, *a*), сходную с петлей гистерезиса при комнатной температуре в образце, где частицы были зафиксированы в полимере (рис. 2, *c*). Это могло быть обусловлено как естественным уширением петель гистерезиса каждой из фаз при понижении температуры,

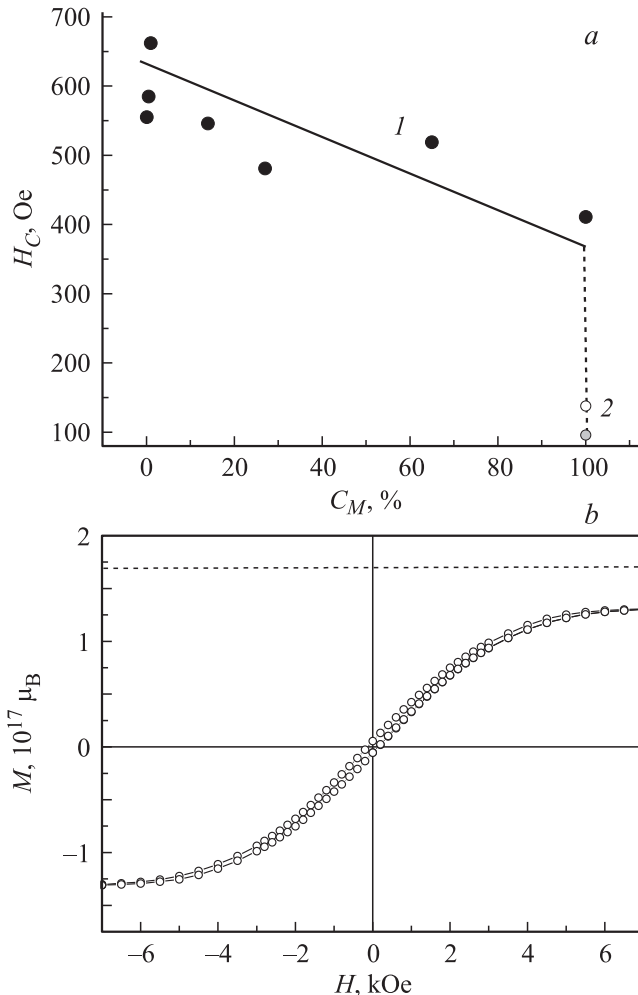


Рис. 3. *a*) Зависимость коэрцитивной силы H_C от массовой доли порошка микрочастиц C_M со средним размером $4.3\ \mu\text{м}$ в эйкозанае при 300 К (1) и значения H_C , полученные в спеченных образцах, приготовленных из того же порошка (2). *b*) Гистерезис намагниченности отдельной закрепленной микрочастицы спеченного материала размером $630\ \mu\text{м}$ при 300 К .

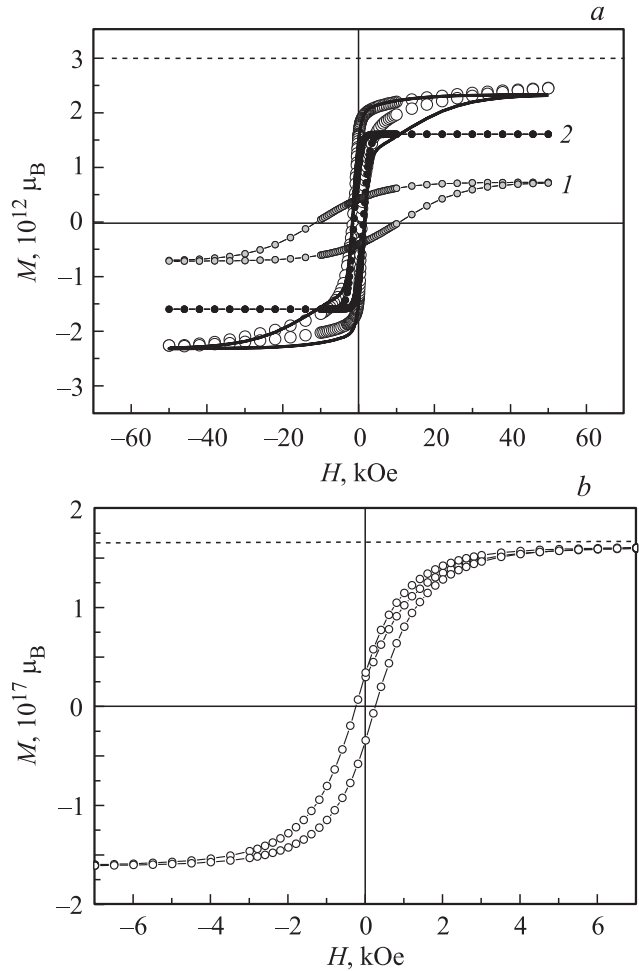


Рис. 4. Гистерезис намагниченности ансамбля микрочастиц со средним размером $4.3\ \mu\text{м}$ при 2 К (*a*) и ансамбля микрочастиц со средним размером $160\ \mu\text{м}$ в эйкозанае при $T = 300\text{ К}$ (*b*). Горизонтальными штриховыми линиями показано расчетное значение предельного магнитного момента, приходящегося на одну частицу в насыщении. 1 и 2 — разложение гистерезиса на „жесткую“ и „мягкую“ составляющие соответственно.

так и „примержанием“ частиц, приводящим к снижению их подвижности при $T = 2\text{ К}$. Отношение долей намагниченности „жесткой“ и „мягкой“ фаз и в этом случае сохранялось равным $1 : 2$, а коэрцитивные силы возрастали до $H_{C1} = 11\text{ кОе}$ и $H_{C2} = 1.3\text{ кОе}$.

В ансамбле крупных спеченных микрочастиц (средний размер $160\ \mu\text{м}$), зафиксированных в эйкозанае (рис. 4, *b*) наблюдалось уширение петли гистерезиса по сравнению с петлей гистерезиса единственной частицы (рис. 3, *b*), так что коэрцитивная сила однокомпонентной петли для частиц, зафиксированных в эйкозанае, составляла $H_C = 250\text{ Ое}$.

4. Обсуждение

Поскольку в полимере частицы были разделены наилучшим образом по сравнению с другими вариантами

распределения (рис. 1, *a*), рассмотрим порошок, распределенный в полимере, в качестве контрольного образца. В полимерной пленке массой $7.3 \cdot 10^{-4}$ г и плотностью $1.2 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ было диспергировано $7 \cdot 10^{-5}$ г порошка со средним диаметром микрочастиц $D = 4.3 \mu\text{м}$ (средний объем микрочастицы $V = 4.2 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3$) и плотностью $7.8 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Число частиц в образце $2.12 \cdot 10^5$ получено делением массы порошка на среднюю массу одной частицы $3.3 \cdot 10^{-10}$ г. Следовательно, экспериментально определен средний магнитный момент одной микрочастицы в предположении, что все они ориентированы вдоль поля в насыщении при 5 Т: $M = 1.5 \cdot 10^{12} \mu_B$ (μ_B — магнетон Бора). В образцах со средним размером частиц $160 \mu\text{м}$ ожидаемая величина максимального магнитного момента в расчете на частицу в насыщении составляет $M = 1.54 \cdot 10^{17} \mu_B$ в полном соответствии с рис. 3, *b* и 4, *b*. Энергия диполь-дипольного взаимодействия двух магнитных частиц с моментом насыщения $M = 1.5 \cdot 10^{12} \mu_B$, центры которых находятся друг от друга на среднем расстоянии $d_{i,j} \sim n^{-1/3} = 14 \mu\text{м}$, составляет $E_d \approx \mu_0 M^2 / 4\pi d_{i,j}^3 = 0.703 \cdot 10^{-14} \text{ Дж} \sim 1.7 \cdot 10^6 kT$. Таким образом, диполь-дипольное взаимодействие значительно сильнее термических флуктуаций при $T = 300 \text{ К}$, и в отличие от ансамбля наночастиц в используемых образцах межчастичное взаимодействие существенно влияет на интегральную намагниченность.

Теоретический средний магнитный момент, приходящийся на одну микрочастицу $M_{\text{theor}} = 3 \cdot 10^{12} \mu_B$, был подсчитан с учетом того, что на формульную единицу $(\text{Pr}_{0.52}\text{Dy}_{0.48})_{13.6}(\text{Fe}_{0.65}\text{Co}_{0.35})_{79.5}\text{B}_{6.9}$ приходится магнитный момент $1.1 \mu_B$ [8]. Полученная оценка „сверху“ близка к экспериментальному значению $1.5 \cdot 10^{12} \mu_B$, которое, как и следовало ожидать, меньше теоретического. Заметим, что величины магнитного момента M в расчете на одну частицу оказываются меньше теоретического значения для всех типов образцов (рис. 2). Причинами заниженного экспериментального значения M могут быть частичная компенсация магнитных моментов микрочастиц в агрегированных микроансамблях, наличие зародышей фаз обратной намагниченности и другие факторы. Систематическое увеличение ширины петель гистерезиса по мере закрепления частиц объясняется фиксацией их главных осей намагниченности и подавлением возможности поворачиваться вслед за внешним магнитным полем.

Уменьшение коэрцитивной силы микрочастиц, зафиксированных в эйкозанае, с ростом массовой доли частиц (рис. 3, *a*) можно объяснить конкуренцией нескольких факторов, управляющих намагниченностью ансамбля: взаимодействия частиц с внешним магнитным полем с энергией \mathbf{MH} , магнитного дипольного взаимодействия микрочастиц $E_d \approx \mu_0 M^2 / 4\pi d^3$, энергии магнитной анизотропии $\sim KV$, управляющим движением доменных стенок и фазой обратной намагниченности. Энергия частицы в магнитном поле запишется в виде суммы этих слагаемых

$$E = \mathbf{MH} - \sum \mu_0 M^2 / 4\pi d_{i,j}^3 - KV. \quad (1)$$

С ростом массовой доли микрочастиц становится больше сгруппированных микроансамблей, в которых магнитные моменты частично скомпенсированы для уменьшения полной энергии, а также увеличиваются их размеры, что приводит к росту второго слагаемого в формуле (1). В результате перемагничивание микроансамбля требует меньшего магнитного поля, чем в случае равномерно распределенных редких частиц. Резкое уменьшение коэрцитивной силы в спеченных образцах (рис. 3, *a*) может быть вызвано дополнительным фактором — наличием межзеренного обменного взаимодействия.

5. Заключение

Установлено, что вращение осей легкого намагничивания микрочастиц сплава (DyPr)CoFeВ уменьшает коэрцитивную силу образцов. Показано, что диполь-дипольное взаимодействие приводит к частичной компенсации магнитных моментов понижая намагниченность групп микрочастиц по сравнению с ожидаемым значением. В ансамблях спеченных частиц с фиксированными осями легкого намагничивания коэрцитивная сила увеличивается по сравнению с ансамблем свободных частиц. Спекание микрочастиц приводит к резкому уменьшению коэрцитивной силы.

Список литературы

- [1] C. Haase, U. Nowak. Phys.Rev. B **85**, 045 435 (2012).
- [2] Y. Gao, A. Van Reenen, M.A. Hulslen, A.M. de Jong, M.W.J. Prinsbc, J.M.J. den Toonder. Lab Chip **13**, 1394 (2013).
- [3] R. Weeber, M. Klinkigt, S. Kantorovich, C. Holm. J. Chem. Phys. **139**, 214901 (2013).
- [4] D.V. Talapin, E.V. Shevchenko, C.B. Murray, A.V. Titov, P. Kral. Nano Lett. **7**, 1214 (2007).
- [5] M.T. Niemier, G.H. Bernstein, G. Csaba, A. Dingler, X.S. Hu, S. Kurtz, S. Liu, J. Nahas, W. Porod, M. Siddiq, E. Varga. J. Phys.: Condens. Matter **23**, 493 202 (2011).
- [6] A.N. Dobrynin, V.M.T.S. Barthem, F. Ingwiller, D. Givord. Phys. Rev. B **81**, 172 403 (2010).
- [7] Е.Н. Каблов, В.П. Пискорский, Г.С. Бурханов, Р.А. Валеев, Н.С. Моисеева, С.В. Степанова, А.Ф. Петраков, И.С. Терешина. Физика и химия обраб. материалов **3**, 43 (2011).
- [8] Е.Н. Каблов, О.Г. Оспенникова, В.П. Пискорский, Р.А. Валеев, Д.В. Королев, О.В. Коплак, Е.И. Куницына, А.Д. Таланцев, Р.Б. Моргунов. ФТТ **57**, 1117 (2015).
- [9] H. Mayot, O. Isnard, F. Grandjean, G.J. Long. J. Appl. Phys **103**, 093 917 (2008).
- [10] R. Lu, T. Hashimoto, T. Toriyama, T. Funayama, M. Sashiki, Y. Tang. Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 1848 (1995).
- [11] J.F. Herbst. Rev. Mod. Phys. **63**, 819 (1991).