

05;12

Перемагничивание наногранулированных композитов ферромагнетик—сегнетоэлектрик системы $\text{Co}_x(\text{PZT})_{100-x}$

© Л.Н. Коротков, А.В. Ситников, Д.П. Тарасов

Воронежский государственный технический университет,
394026 Воронеж, Россия
e-mail: demetriys@mail.ru

(Поступило в Редакцию 16 июня 2010 г.)

Экспериментально исследованы процессы перемагничивания композиционных материалов системы $\text{Co}_x(\text{PZT})_{100-x}$. Обнаружено, что при комнатной температуре в свежеприготовленных образцах ферромагнитное состояние возникает только в составах, содержащих более 60 at.% металлической фазы. Полученные из петель магнитного гистерезиса концентрационные зависимости коэрцитивной силы и остаточной намагниченности обсуждаются в рамках модели случайной анизотропии.

Введение

Гранулированные композиционные материалы, состоящие из металлических ферромагнитных наночастиц, расположенных в диэлектрической матрице, обладают уникальными физическими свойствами [1–4]. Использование в композите в качестве диэлектрика сегнетоэлектрического материала позволяет ожидать появления новых свойств, например возникновения магнитоэлектрического эффекта, который может иметь место благодаря упругому взаимодействию между частицами ферромагнетика и сегнетоэлектрика.

Наряду с этим наногранулированные магнитные материалы являются удобными объектами для экспериментального изучения проблем магнетизма в гетерогенных средах. Варьируя концентрацию металлической фазы, режим технологического процесса, химический состав диэлектрической матрицы и другие параметры системы, можно влиять на такие фундаментальные величины, как длина обменного корреляционного взаимодействия (L_{ex}), константа магнитной анизотропии (K_1), определяющие магнитные свойства материала [5].

Целью данной работы являлось изучение процессов перемагничивания и концентрационных зависимостей намагниченности и коэрцитивной силы в композиционных материалах системы $\text{Co}_x\text{PZT}_{(100-x)}$.

Магнитной компонентой данной системы является металл Co, испытывающий переход в ферромагнитную фазу ниже 1394 К. Диэлектрическую компоненту формировали на основе известного сегнетоэлектрика цирконата-титаната свинца с добавками с общей формулой $\text{Pb}_{0.81}\text{Sr}_{0.04}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.15}(\text{Zr}_{0.575}\text{Ti}_{0.425})\text{O}_3$, в котором переход в полярную фазу реализуется около 573 К [6].

Методика

Наноконпозиционные материалы были получены методом ионно-лучевого распыления составной мишени на подложку из ситалла. Мишень представляла собой пластину из кобальта размером $280 \times 80 \times 10$ мм, на

поверхности которой были укреплены пластины из керамики PZT размером $80 \times 10 \times 2$ мм. Применение мишени такой конструкции позволило в одном технологическом цикле получить образцы композиционного материала в виде пленки толщиной около $3 \mu\text{m}$, содержащие от 23 до 76 at.% металлической фазы в зависимости от взаимного расположения подложки и мишени. Структура поверхности пленки исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6380, а ее состав определялся с помощью электронно-зондового рентгеновского микроанализатора. Снимок поверхности образца представлен на рис. 1. Видно, что полученная структура является гранулированной с размерами гранул $d \approx 1.5\text{--}4.5$ мкм в зависимости от концентрации x .

Величину намагниченности M в коэрцитивную силу H_c для исследуемых образцов определяли из петель магнитного гистерезиса, полученных с использованием вибрационного магнетометра при комнатной температуре.

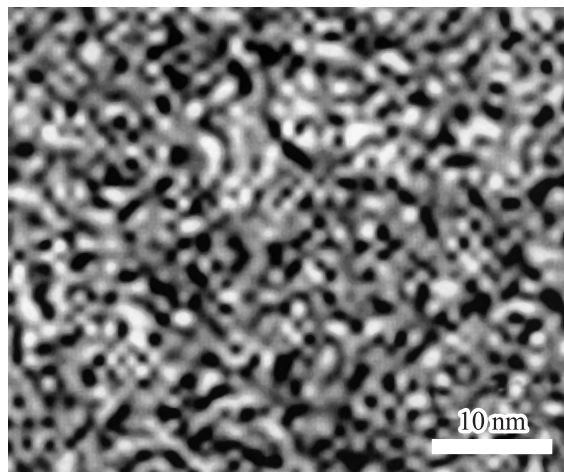


Рис. 1. Микрофотография поверхности свежеприготовленного образца $\text{Co}_{24}\text{PZT}_{76}$.

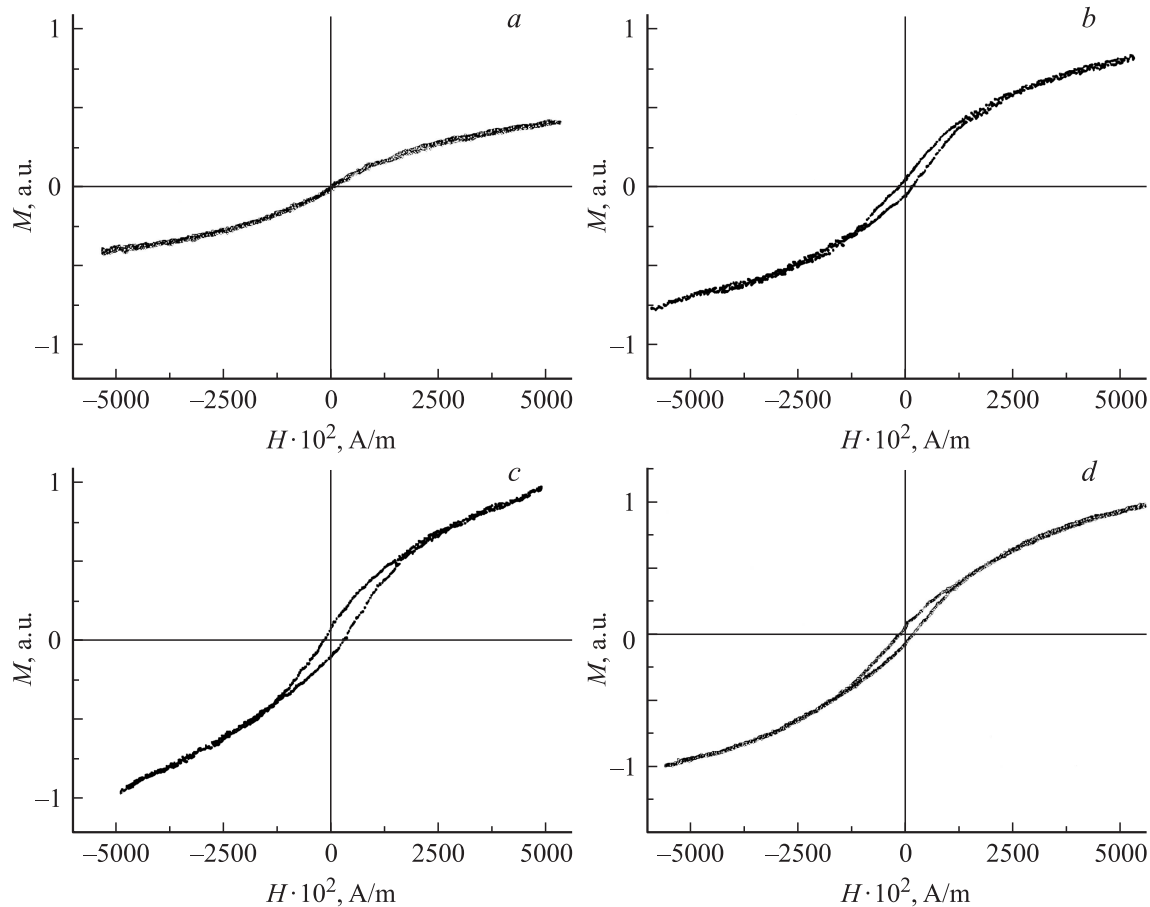


Рис. 2. Кривые намагниченности для свежеприготовленных образцов композитов с разной концентрацией x , at.%. a — 41, b — 69, c — 70, d — 72.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены зависимости намагниченности от напряженности магнитного поля для различных составов наногранулированных композитов, находящихся в исходном после напыления состоянии. Видно, что в случае образцов с содержанием металлической фазы $x \leq 60$ at.% кривые $M(H)$ являются нелинейными и при этом не выходят на участок насыщения во всем интервале полей, доступных в эксперименте (рис. 2, a). При этом магнитный гистерезис для этих образцов не наблюдается. Такое поведение зависимости $M(H)$ является характерным для материалов, находящихся в суперпарамагнитном состоянии.

Для образцов $\text{Co}_x(\text{PZT})_{100-x}$ с концентрацией $x > 60$ at.% кривые намагниченности $M(H)$ приобретают гистерезисный характер (рис. 2, $b-d$). При этом имеет место резкий рост спонтанной (M_s) и остаточной (M_r) намагниченности (рис. 3). Начало резкого возрастания зависимости $M_s(x)$, по-видимому, соответствует ситуации, когда длина обменного корреляционного взаимодействия L_{ex} становится соизмеримой с расстоянием между гранулами d , что приводит к появлению межзеренного магнитного взаимодействия.

Очевидно, состав с концентрацией $x \approx 60$ at.% следует считать соответствующим порогу протекания (x_c).

Вместе с возникновением спонтанной намагниченности для составов с концентрацией $x > 60$ at.% становится отличной от нуля коэрцитивная сила H_c . Однако в отличие от зависимости $M_s(x)$ кривая $H_c(x)$ не является монотонной, а проходит через максимум при $x \approx 70$ at.% (рис. 4). При больших значениях x наблюдается плавное уменьшение H_c с ростом x .

Полученная зависимость $H_c(x)$ качественно может быть объяснена в рамках модели случайной анизотропии (random anisotropy model) [5], удовлетворительно описывающей магнитные гетерогенные системы, в которых размер зерен d оказывается меньше, чем длина обменного корреляционного взаимодействия L_{ex} . Именно такая ситуация и реализуется в рассматриваемом материале.

Согласно [5], в результате обменного межзеренного взаимодействия в ансамбле из N зерен векторы их намагниченности выстраиваются преимущественно вдоль оси легкой анизотропии этих зерен, а не параллельно оси легкого намагничивания, общей для этих N зерен, определяемой статистическими флуктуациями. Это приводит к следующей зависимости коэрцитивной силы от

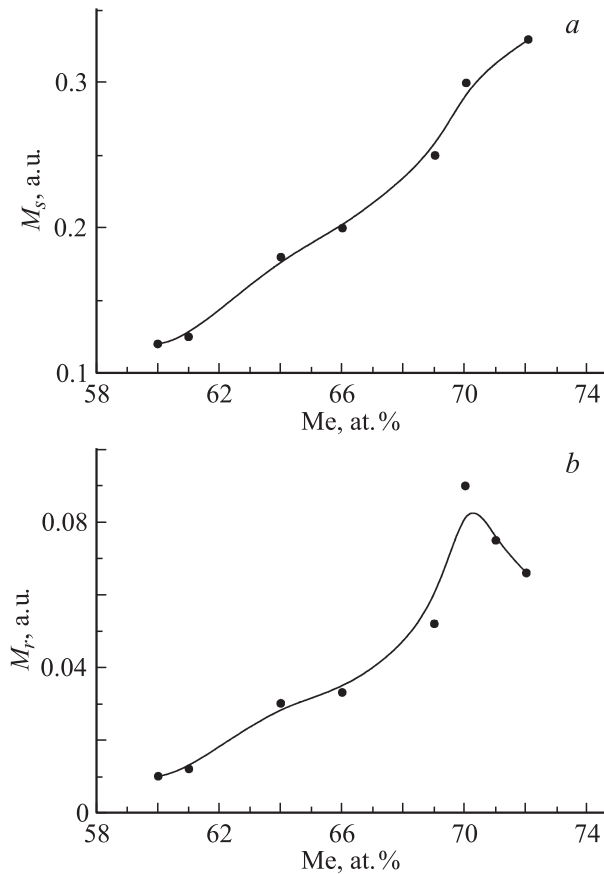


Рис. 3. Концентрационные зависимости спонтанной намагниченности M_s (a) и остаточной намагниченности M_r (b) для нанокompозитов $\text{Co}_x(\text{PZT})_{100-x}$.

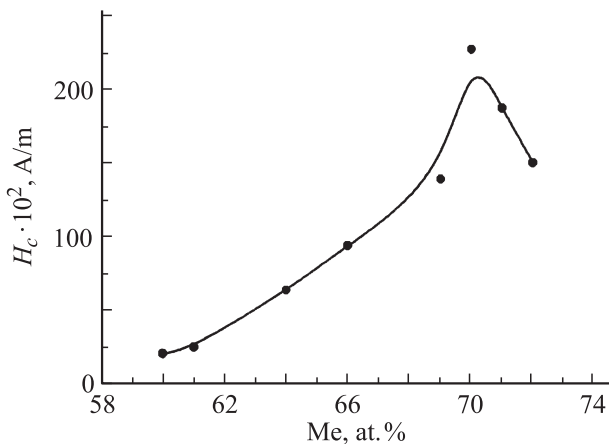


Рис. 4. Зависимость коэрцитивной силы H_c от концентрации металлической фазы x для нанокompозитов $\text{Co}_x(\text{PZT})_{100-x}$.

размера ферромагнитных гранул d :

$$H_c = p_c \frac{\langle K \rangle}{J_s} \approx p_c \frac{K_1^4 d^6}{J_s A^3}, \quad (1)$$

где p_c — численный коэффициент, зависящий от свойств материала, $\langle K \rangle$ — эффективная константа анизотропии,

J_s — вектор намагниченности насыщения, K_1 — константа магнитокристаллической анизотропии отдельного зерна, A — константа обменного взаимодействия.

Увеличение концентрации x в композиционном материале ведет к увеличению размеров гранул, что согласно формуле (1), обуславливает сильный рост коэрцитивной силы ($H_c \sim d^6$). Процессы перемагничивания будут в той или иной степени определяться величиной K_1 , или $\langle K \rangle$ до тех пор, пока зерна остаются однодоменными.

Когда размер зерен превышает ширину доменной стенки, которая может быть выражена как

$$\delta = \pi L_{\text{ex}} = \pi(A/K_1)^{1/2}, \quad (2)$$

процессы намагничивания будут определяться пиннингом доменных стенок на межзеренных границах (здесь L_{ex} — длина обменного корреляционного взаимодействия). В этом случае коэрцитивная сила определяется соотношением

$$H_c = p_c \frac{\sqrt{AK_1}}{J_s d}. \quad (3)$$

Из анализа снимков поверхности образцов различных составов следует, что при увеличении доли металлической фазы с 23 до 76 at.% в композитах средний размер гранул возрастает с 1.5 до 4.5 nm. При этом в случае каждого образца имеет место разброс размеров гранул. Величина разброса достигает 25–30%, что хорошо согласуется с данными, полученными для других нанокompозитов металл–диэлектрик [7].

Оценим ширину доменной границы. Для этого учтем, что константа магнитокристаллической анизотропии $K_1 \approx 4.5 \cdot 10^{-11} \text{ J/m}^3$ [8], а константа обменного взаимодействия $A \approx (0.6-1.2) \cdot 10^{-11} \text{ J/m}^3$ [9]. Тогда в соответствии с соотношением (2) получим, что $\delta \approx 3-5 \text{ nm}$.

Видно, что в композитах $\text{Co}_x(\text{PZT})_{100-x}$ с $x > 70 \text{ at.}\%$ средний размер гранул превышает ширину доменной стенки. Поэтому для этих составов зависимость $H_c(d)$ может быть описана соотношением (2), предсказывающим уменьшение коэрцитивной силы с увеличением размеров ферромагнитных частиц.

Таким образом, можно говорить о том, что в составах с $x > 70 \text{ at.}\%$ образуется магнитная доменная структура.

На рис. 5 приведены кривые намагниченности для композитов $\text{Co}_{59}(\text{PZT})_{41}$ (рис. 5, a) и $\text{Co}_{68}(\text{PZT})_{32}$ (рис. 5, b) после их термического отжига в вакууме при давлении около 10 Pa и температуре $T = 875 \text{ K}$. Видно, что для образца $\text{Co}_{59}(\text{PZT})_{41}$ наблюдается петля магнитного гистерезиса, отсутствующая в исходном образце (ср. с рис. 2, a). Очевидно, это связано с укрупнением областей металлической фазы и возникновением ферромагнитного упорядочения. Вместе с тем экспериментально наблюдаемые петли магнитного гистерезиса имеют более сложный вид, чем петли, полученные для исходных образцов композитов $\text{Co}_x(\text{PZT})_{100-x}$. Сложный вид петель (появление перетяжек), по-видимому, связан

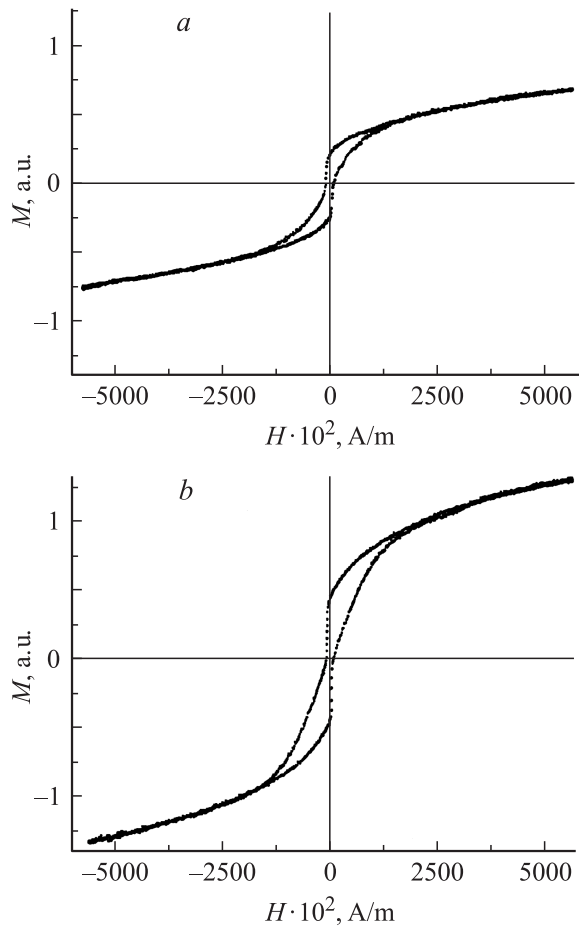


Рис. 5. Кривые намагниченности для образцов композитов $\text{Co}_x(\text{PZT})_{100-x}$, с $x = 59 \text{ at.}\%$ (a) и $68 \text{ at.}\%$ (b) после их отжига в вакууме при $T = 875 \text{ K}$.

с образованием двухфазной системы магнитных частиц, характеризующихся различной величиной коэрцитивной силы.

Авторы выражают благодарность профессору О.В. Стогнею за плодотворную дискуссию, связанную с обсуждением результатов эксперимента.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ по проекту РНП № 2.1.1/4406 и при поддержке РФФИ (№ 09-02-97503-р_центр_а).

Список литературы

- [1] Калинин Ю.Е., Ситников А.В., Тарасов Д.П. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. Вып. 11. С. 12–18.
- [2] Kalinin Yu.E., Kopitin M.N., Sitnikov A.V., Stognei O.V., Samsonov S.A. // Ferroelectrics. 2004. Vol. 307. P. 243.
- [3] Грановский А., Быков И., Гуцин В., Калинин Ю. и др. // ЖЭТФ. 2003. Т. 13. № 6. С. 1256–1267.
- [4] Грановский А., Сато Х., Айюки Ю., Юрасов А. // ФТТ. 2002. Т. 44. Вып. 11. С. 2001–2003.
- [5] Herzer G. // IEEE Trans. on Magn. 1990. Vol. 26. N 5. P. 1397.

- [6] Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., и др. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л.: Наука, 1971. 476 с.
- [7] Yakushiji K., Mitani S., Takanashi K. et al. // JMMM. 2000. Vol. 212. P. 75–81.
- [8] Sun L., Hao Y., Chien C.-L., Searson P.C. // IBM J. Res. & Dev. 2005. Vol. 49. N 1. P. 79–102.
- [9] Исхаков Р.С., Мороз Ж.М., Чеканова Л.А. и др. // ФТТ. 2003. Т. 45. Вып. 5. С. 2001–2003.