

05.2;12

Эффекты магнитного взаимодействия между суперпарамагнитными частицами в наногранулированных пленках Co

© Р.С. Исхаков, Г.И. Фролов, В.С. Жигалов, Д.Е. Прокофьев

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск

E-mail: zhigalov@iph.krasn.ru

Поступило в Редакцию 19 марта 2004 г.

Проанализирован переход системы наночастиц кобальта из суперпарамагнитного состояния в область кооперативного магнитного упорядочения, вызванного эффектами магнитного взаимодействия между частицами. Показана возможность получения наноматериалов с магнитомягкими свойствами и большим удельным электросопротивлением.

Магнитные свойства ферромагнитных наночастиц (диаметром ≤ 10 nm) обусловлены набором характерных размерных эффектов. Во-первых, это переход частицы в однодоменное состояние, когда ее размер становится сопоставим с корреляционным радиусом обменного взаимодействия; во-вторых, это преобразование структуры частицы, сопровождаемое либо изменением ее фазового состава, либо формированием сложного наноструктурного образования, состоящего из „ядра“ и пассивационной „оболочки“. И, наконец, в магнитных системах из однодоменных ферромагнитных наночастиц наблюдается переход в суперпарамагнитное состояние, когда термические флуктуации превышают порог перемагничивания, задаваемый магнитной анизотропией. Другими словами, выше определенной температуры (температура блокировки T_B) ансамбль однодоменных частиц ведет себя подобно газу парамагнитных молекул с большим магнитным моментом.

В классе нанокристаллических магнитных материалов особое место занимают гранулированные наноконкомпозиты, которые состоят из магнитных наночастиц, внедренных в немагнитную матрицу. Практическая и научная значимость таких материалов определяется тем, что их магнитными свойствами можно управлять через вариации размера и концентрации магнитных частиц. В этом случае в модификации

магнитных свойств значительную роль играют эффекты магнитного взаимодействия между частицами.

При изучении магнитных свойств гранулированных систем авторами ряда работ [1–3] обнаружен магнитный гистерезис при температурах выше температуры блокировки ($T > T_B$). Его появление связывается с эффектами магнитного взаимодействия между наночастицами, которые при отсутствии этого взаимодействия проявляли бы чисто суперпарамагнитное поведение. Переход из суперпарамагнитного состояния (SP) в состояние кооперативного магнитного упорядочения, обусловленного межчастичными взаимодействиями (ISP), теоретически и экспериментально исследован для материалов с содержанием магнитной фазы не более 20 vol.% [4–7]. Однако интерпретация магнитных свойств таких систем затруднена их многофункциональной зависимостью от многих параметров, в число которых входит: дисперсия частиц по размерам, существование различных структурных и магнитных фаз в наночастицах, специфическая локальная анизотропия наночастиц и, наконец, магнитное взаимодействие между наночастицами. Весьма сложно достоверно установить, какой фактор играет определяющую роль в формировании магнитных свойств гранулированных систем.

В прикладном плане представляет интерес изучение этого явления в системе с большим объемом магнитной фазы ($v > 40\%$) [8]. В этом случае для интерпретации интегральных свойств можно выдвинуть предположение о доминирующей роли эффектов магнитного взаимодействия между ферромагнитными наночастицами.

В данной работе представлены результаты исследований наногранулированных пленок, полученных методом импульсно-плазменного распыления мишени SmCo_5 в исходном вакууме 10^{-6} Торр [9]. Толщина образцов составляла ~ 100 nm. На полученных пленках было исследовано влияние отжига на структуру, магнитные свойства (коэрцитивная сила, намагниченность) и электропроводность. Отжиг проводился в вакууме 10^{-5} Торр в магнитном поле $H \sim 10^3$ Ое.

Особенности данной технологии приводят к тому, что в синтезированных образцах фаза SmCo_5 отсутствует, что обусловлено высокой химической активностью частиц самария: при используемом рабочем вакууме происходит их окисление. Данные Оже-анализа показали значительное содержание углерода в пленках. Электронно-микроскопическими и рентгеновскими исследованиями установлено, что структура пленок представляет собой магнитные частицы твердого

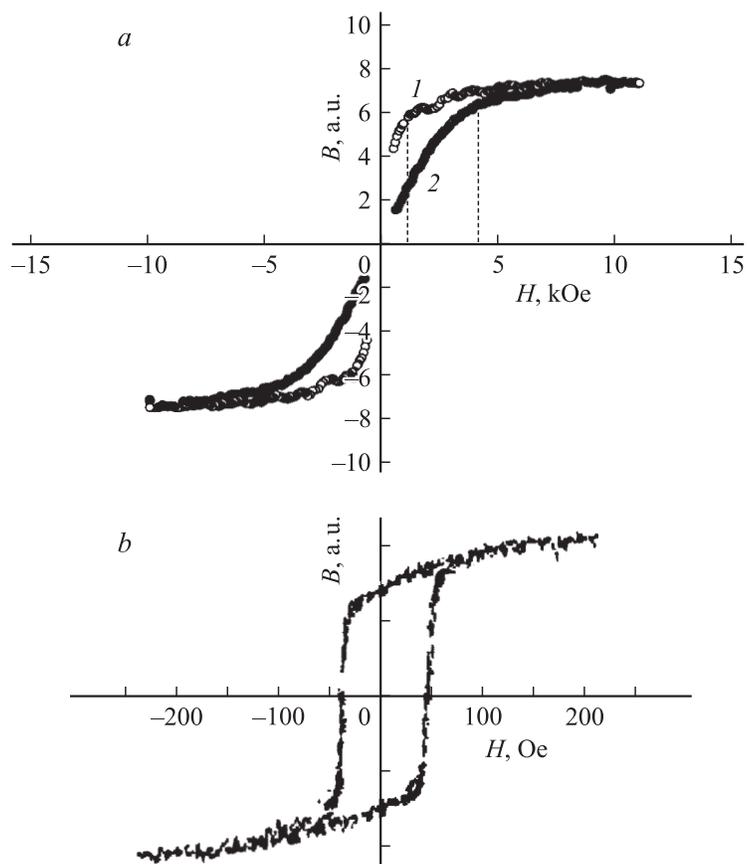


Рис. 1. Кривые перенамагничивания для пленок в исходном состоянии (*a*) в магнитном поле, приложенном в плоскости (1), и в направлении, нормальном к ней (2); *b* — характерная петля гистерезиса при температуре жидкого азота $T = 77$ К.

раствора $\text{Co}(\text{C})$ размером $D = 1.5$ nm, окруженные оксидом самария (Sm_2O_3), с объемом магнитной фазы $\sim 60\%$ [10]. Очевидно, что данная морфология нанокompозита ответственна за высокое удельное электросопротивление этих образцов ($\rho \sim 5 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$).

На рис. 1, *a* представлены кривые намагничивания, снятые при $T = 300$ К в плоскости пленки (кривая 1) и перпендикулярно к ней

(кривая 2), а также петля гистерезиса, полученная при $T = 77$ К (рис. 1, *b*). При комнатной температуре наблюдается безгистерезисный ход кривой перемагничивания, а гистерезис кривой имеет место лишь при низких температурах (при $T < T_B$). Такое температурное поведение петли гистерезиса характерно для суперпарамагнетика. Ранее нами было установлено, что магнитный момент лежит в плоскости синтезированных образцов [10], поэтому из кривой 2 можно определить эффективную намагниченность насыщения, которая оказалась равной ~ 300 Г.

На рис. 2 приведены аналогичные данные (*a* — кривые перемагничивания и *b* — характерные петли гистерезиса, измеренные при температуре 300 К) для пленки, отожженной при $T_{an} = 530$ К. Электронно-микроскопические исследования показали, что при таком отжиге реального увеличения размера частиц не происходит. Видно, что кривая перемагничивания 2 в направлении, нормальном плоскости, практически осталась без изменения. Это позволяет нам утверждать, что намагниченность насыщения также практически не изменилась. В то же время наблюдаются изменения магнитных свойств при перемагничивании в плоскости образца (кривая 1). Пленка становится ферромагнитной и уже при $T = 300$ К появилась петля гистерезиса ($H_C \leq 3$ Ое). Кроме того, в пленке формируется одноосная анизотропия ($H_K \geq 10$ Ое).

Для анализа этих изменений магнитных свойств в отожженной пленке рассмотрим температурную зависимость коэрцитивной силы (рис. 3). На этой зависимости можно выделить два участка: в области низких температур наблюдается резкое уменьшение значений H_C с ростом T (участок I), в области высоких температур эта зависимость менее выражена и при $T = T_p$ коэрцитивная сила равна 0 (участок II).

Для интерпретации зависимости $H_C = f(T)$ используем фазовую диаграмму магнитного состояния ансамбля суперпарамагнитных частиц, предложенную в работе [4]. Согласно этой диаграмме, наблюдаемую кривую $H_C = f(T)$ можно связать с переходом системы из ферромагнитного заблокированного состояния (участок I) в область магнитного упорядочения, вызванного эффектами магнитного взаимодействия между наночастицами (участок II). В этой области вместо обычного перехода из ферромагнитного состояния в суперпарамагнитное состояние при повышении температуры возникает промежуточная область

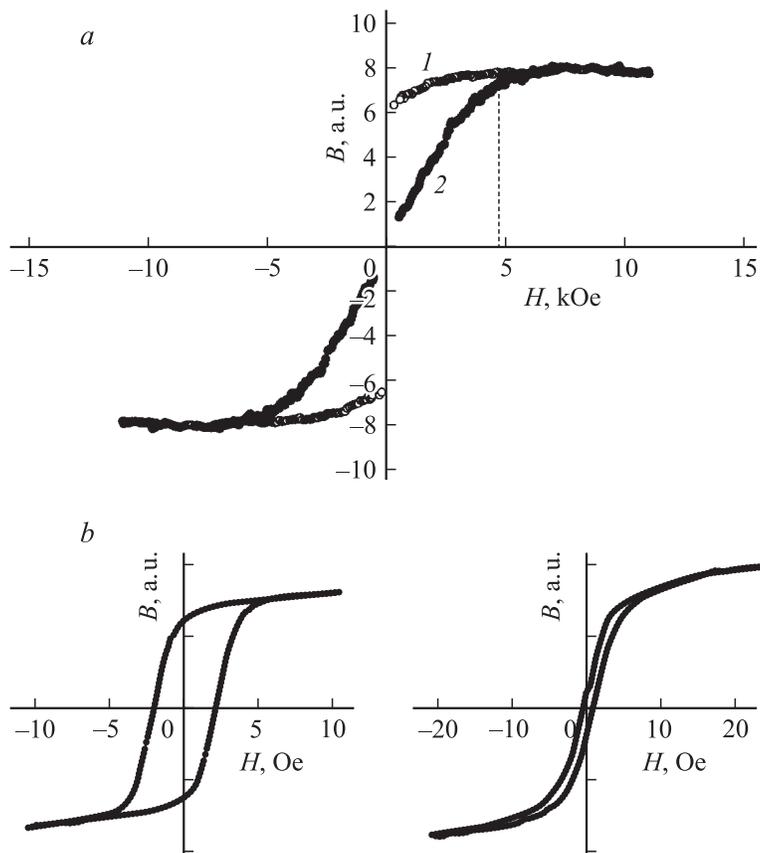


Рис. 2. Кривые перемагничивания (*a*) в магнитном поле, приложенном в плоскости (1) и в направлении, нормальном к ней (2), для пленки, отожженной в вакууме при $T_{an} = 530$ К; *b* — характерные петли гистерезиса для двух осей перемагничивания — ОЛН и ОТН.

магнитного упорядочения в ансамбле суперпарамагнитных частиц — ISP, в которой как раз и проявляются интересные магнитные свойства (например, малая H_C). В этом случае кроме температуры блокировки имеет место другая критическая температура — температура перехода в суперпарамагнитное состояние (T_p).

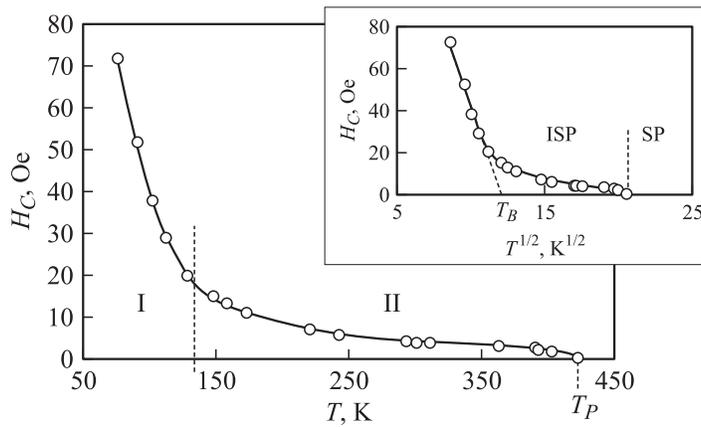


Рис. 3. Температурная зависимость коэрцитивной силы. На вставке зависимость $H_C = f(T)$.

Температуру блокировки можно определить, используя известную зависимость [11]

$$H_C = H_{C0} [1 - (T/T_B)^{1/2}] \quad (1)$$

и представленную на рис. 3 в виде вставки зависимость $H_C = f(T^{1/2})$. Установленная по этой зависимости температура блокировки равна 130 К. При $T_P > T \geq T_B$ коэрцитивная сила не равна нулю, что свидетельствует о наличии магнитного порядка в этом температурном диапазоне (участок II). Магнитную энергию ансамбля взаимодействующих магнитных наночастиц можно записать в следующем виде [5]:

$$E = KV + K_m M^2, \quad (2)$$

где K — константа анизотропии, V — объем частицы, M — намагниченность, K_m — константа магнитного взаимодействия. Тогда система переходит в суперпарамагнитное состояние ($H_C = 0$) при

$$T_P = K_m M^2 / 3k_B, \quad (3)$$

где k_B — константа Больцмана. Как видно из рис. 3, для нашего случая величина T_P равна 450 К.

Величины магнитных и электрических свойств в зависимости от условий синтеза и отжига могут незначительно меняться. В таблице

Параметры магнитных и электрических свойств в пленках Co–Sm–O до отжига и после

	M , G	H_c , Oe ($T = 300$ K)	H_k , Oe ($T = 300$ K)	ρ , $\Omega \cdot \text{cm}$
Исходная	~ 300	—	—	$5 \cdot 10^{-2}$
После отжига	~ 360	0.5–3	10–25	$4.3 \cdot 10^{-2}$

приведены данные для пленок в исходном состоянии и после отжига. Видно, что отожженные пленки обладают неплохими магнитомягкими свойствами при высоком удельном электросопротивлении.

Таким образом, вместо обычно принятого метода получения магнитомягких нанокристаллических материалов, использующего структурный переход из аморфного в нанокристаллическое состояние [12], нами предлагается использовать магнитный переход в наногранулированных композитах из супермагнитного состояния в область кооперативного магнитного упорядочения, обусловленного магнитными взаимодействиями между наночастицами. В данных материалах может быть получено более высокое удельное электросопротивление, что делает перспективным их использование в СВЧ-устройствах.

Благодарим С.В. Комогорцева за обсуждение результатов данной работы и Т.Н. Исаеву за помощь в магнитных измерениях.

Список литературы

- [1] Jönsson B.J., Turkbi T., Strömetal V. et al. // J. Appl. Phys. 1997. V. 79. P. 5063.
- [2] Morikawa T., Suzuki M., Taga Y. // J. Appl. Phys. 1998. V. 83. P. 6664.
- [3] Allia P., Coisson M., Knobel M. et al. // Phys. Rev. 1999. V. B. 60. P. 12207.
- [4] Allia P., Coisson M., Tiberto P. et al. // Phys. Rev. 2001. V. B. 64. P. 144420.
- [5] Morup S., Madsen M.B., Franck J. // J. Magn. Magn. Mater. 1983. V. 40. P. 163.
- [6] Morup S. // Europhys. Lett. 1997. V. 28. P. 671.
- [7] Kechrakos D., Trohidon K.N. // Phys. Rev. 1998. V. B. 58. P. 12169.
- [8] Childress J.R., Chen C.L. // Phys. Rev. 1991. V. B. 43. P. 8089.
- [9] Жигалов В.С., Фролов Г.И., Квезлиц Л.И. // ФТТ. 1998. Т. 40. В. 11. С. 2074–2079.
- [10] Фролов Г.И., Жигалов В.С., Жарков С.М. и др. // ФТТ. 2003. Т. 45. В. 12. С. 20198–20203.
- [11] Kneller E.F., Luborsky F.E. // J. Appl. Phys. 1963. V. 34. P. 656.
- [12] Herzer G. // Scrip. Met. Mat. 1995. V. 33. N 10/11. P. 1741.