

Форма полосы ферромагнитного резонанса поглощения текстурированных порошковых образцов маггемита

© В.О. Шеин, А.В. Ванькевич, Н.М. Борисова, А.Г. Андерс

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,
Харьков, Украина

E-mail: vankevich@univer.kharkov.ua

(Поступила в Редакцию 18 апреля 2011 г.)

Исследована форма полосы ферромагнитного резонанса поглощения порошкового микрокристаллического феррита γ -Fe₂O₃. Образцы в виде ферромагнитной жидкости подвергались предварительному ориентированию частиц и замораживались в магнитном поле. При компьютерной обработке формы полос поглощения учтены анизотропия формы частиц и их объемная кубическая анизотропия, а также вклад от недиспергированной части объема порошка. Получено удовлетворительное согласие с экспериментом для нескольких ориентаций измерительного магнитного поля относительно направления предварительной ориентации.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН Украины (грант № 24-12-09).

1. Введение

Микропорошок маггемита γ -Fe₂O₃ хорошо известен как материал, используемый в качестве рабочей среды для магнитной записи информации. Изучение магнитных свойств этого материала проводилось во многих работах [1–4], основная сложность интерпретации полученных результатов связана как с порошковым состоянием образцов (т.е. с необходимостью учета разброса частиц по форме, размерам и ориентациям относительно внешнего поля), так и с учетом межчастичных взаимодействий. При переходе к нанометровому диапазону размеров частиц появляются дополнительные осложнения, связанные с проявлениями эффектов на поверхности частиц, а также с суперпарамагнитным состоянием образца.

Магнитный резонанс занимает в этих исследованиях важное место, поскольку параметр магнитной анизотропии, являющийся одной из основных характеристик магнитного материала, непосредственно определяет значение резонансного поля при фиксированной частоте эксперимента. Однако интерпретация результатов резонансных исследований также сопряжена с указанными сложностями. Частично их можно преодолеть, используя коллоидную суспензию частиц ферромагнитного порошка в инертной жидкости, предварительно сориентировав частицы магнитным полем и заморозив жидкость. Полученная таким искусственным путем текстура материала позволяет проводить исследования угловых зависимостей магнитного резонанса, а сравнительно низкое содержание частиц в единице объема жидкости приводит к существенному уменьшению величины межчастичных магнитодипольных взаимодействий.

Целью настоящей работы являются резонансные исследования текстурированной суспензии частиц γ -Fe₂O₃ с микрометровым диапазоном размеров для определения вкладов объемной кубической анизотропии и анизотропии частиц в угловую зависимость положения и

формы полосы резонансного поглощения, а также оценка эффективности текстурирования в использовавшихся условиях эксперимента.

2. Образцы и методика эксперимента

Исследования спектров ферромагнитного резонанса проводились на спектрометре JEOL-XK на фиксированной частоте $\nu = 9.26$ GHz. Магнитное поле спектрометра достигало 12 kOe, и это же поле использовалось для ориентирования коллоидных частиц γ -Fe₂O₃. Затем суспензия замораживалась в потоке паров азота.

Частицы исследованного порошка маггемита γ -Fe₂O₃ имели хорошо выраженную игольчатую форму, отношение длины l к поперечному размеру частиц d отражается гистограммой на рис. 1. Процентное содержание частиц с соответствующим аспектным отношением l/d определялось по электронно-микроскопическим снимкам. Аппроксимируя форму частиц эллипсоидами вращения, можно получить размагничивающие коэффициенты, соответствующие их основным типоразмерам, необходимые для расчетов анизотропии формы. Размагничивающие факторы представлены в таблице, для их определения использовались графики из работы [5].

Магнитные свойства объемного материала γ -Fe₂O₃ известны достаточно хорошо. Температура Кюри для него составляет $T_c = 590$ K, что существенно выше температур, использовавшихся в настоящей работе. Магнитокристаллическая объемная анизотропия γ -Fe₂O₃ кубическая, параметр анизотропии составляет $K_1 = -4.7 \cdot 10^4$ erg/cm³ [6], магнитный момент ячейки направлен вдоль осей [110]. Величина магнитного момента насыщения M по данным различных источников [6–9] составляет от 300 до 400 G.

В качестве жидкостной среды для коллоидной суспензии порошка γ -Fe₂O₃ выбран этиленгликоль с температурой замерзания в районе 200 K. В отличие от водных

Размагничивающие факторы N_{\parallel} , N_{\perp} и значения резонансных полей H_{\parallel} и H_{\perp} в экстремальных ориентациях для основных типоразмеров частиц образца при $M = 350$ G

Аспектное отношение	Доля частиц, %	N_{\parallel}	N_{\perp}	H_{\parallel} , kOe (при $K_1 = 0$)	H_{\perp} , kOe (при $K_1 = 0$)	H_{\parallel} , kOe (для $K_1 = -4.7$ erg/cm ³) при росте иголок			H_{\perp} , kOe (для $K_1 = -4.7$ erg/cm ³) при росте иголок					
						вдоль [100]	вдоль [110]	вдоль [111]	вдоль [100]		вдоль [110]		вдоль [111]	
									[010]	[110]	[100]	[110]	[111]	[110]
1:6	22	0.5	6.03	1.36	4.41	1.63	1.3	1.19	4.68	4.34	4.68	4.34	4.23	4.34
1:8	35	0.314	6.09	1.28	4.46	1.55	1.21	1.10	4.73	4.39	4.73	4.39	4.28	4.39
1:10	25	0.25	6.13	1.23	4.49	1.50	1.16	1.05	4.76	4.42	4.76	4.42	4.31	4.42
1:12	15	0.226	6.15	1.23	4.5	1.49	1.16	1.05	4.76	4.43	4.76	4.43	4.32	4.43

растворов поверхностно-активных веществ в твердом состоянии этиленгликоль аморфен и не создает дополнительной кристаллической структуры за счет замерзания льда. Концентрация порошка в жидкости была выбрана 0.2 mg/ml, она соответствует минимуму межчастичных магнитодипольных взаимодействий, что проявляется в минимальном значении ширины резонансной линии. Суспензия частиц, помещенных в тонкостенную кварцевую трубку диаметром 5 mm, подвергалась обработке в

ультразвуковом диспергаторе типа УЗДН при комнатной температуре в течение ~ 20 min. После этого образец в трубке помещался в цилиндрический резонатор спектрометра, работающий на волне H_{011} , где выдерживался при комнатной температуре в течение 10 min в магнитном поле 10 kOe, а затем замораживался в поле до температуры 90 K.

Основные измерения спектров резонансного поглощения проводились при указанной температуре для нескольких ориентаций внешнего магнитного поля относительно направления предварительной поляризации частиц. Эти ориентации составляли 0, 30, 60 и 90°; они обозначены далее как H_{\parallel} , H_{30} , H_{60} и H_{\perp} соответственно. Существенное изменение формы полосы резонансного поглощения, полученное для этих ориентаций (рис. 2), свидетельствует о заметной степени текстурирования образца. Для сравнения там же приведена форма полосы поглощения для суспензии, подвергнутой ультразвуковому диспергированию и замораживанию, но без текстурирования в магнитном поле. Эта форма использовалась для оценки вклада в результирующее поглощение от недиспергированных частиц, оставшихся в объеме образца из-за комкования частиц, не разрушенного в процессе ультразвуковой обработки.

3. Расчетный формализм и процедура компьютерной обработки

Из-за малого значения параметра K_1 анизотропия формы игольчатых частиц доминирует, поэтому влияние объемной кубической анизотропии учитывалось в виде поправки к результату рассмотрения анизотропии формы частиц, производившегося на первом этапе расчетов формы полосы резонансного поглощения. Во внешнем магнитном поле взвешенные в суспензии магнитные частицы приобретают преимущественную ориентацию вдоль силовых линий поля, что соответствует минимуму их энергии. Полученная текстура, впоследствии замороженная, должна характеризоваться некоторой функцией распределения частиц по углам Θ между большой осью эллипсоида вращения, аппроксимирующего форму, и направлением поля, что вызвано конечными значениями

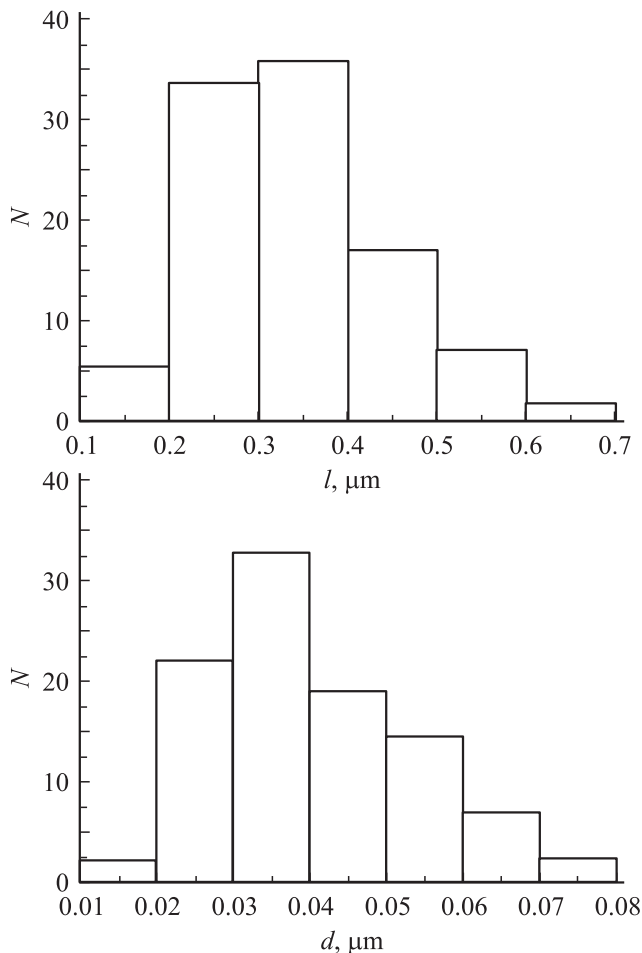


Рис. 1. Характерные размеры частиц порошка исследуемых образцов.

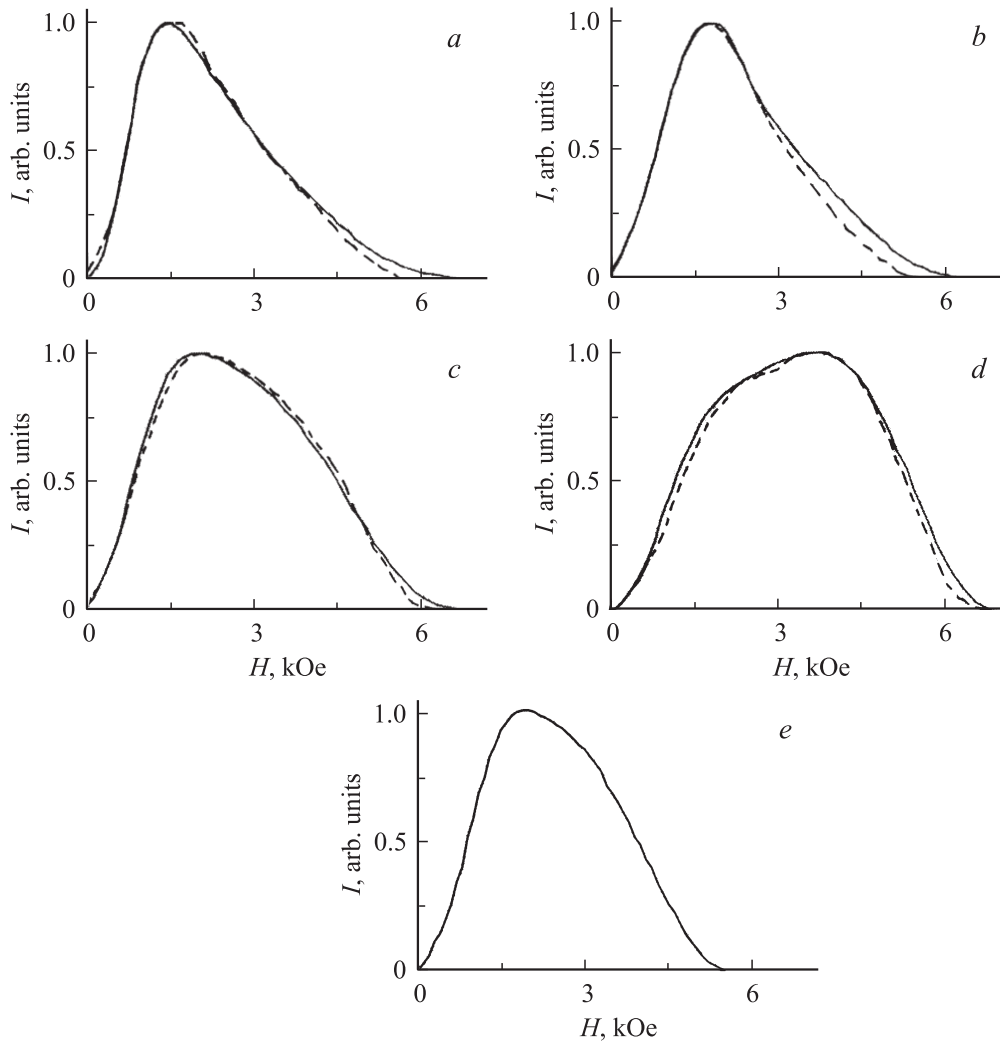


Рис. 2. Форма полосы ферромагнитного резонанса поглощения для различных ориентаций измерительного поля. *a* — H_{\parallel} , *b* — H_{30} , *c* — H_{60} , *d* — H_{\perp} , *e* — неструктурированный образец. Сплошная линия — форма полосы, наблюдаемая в эксперименте, штриховая — результирующая расчетная форма полосы.

величины поляризующего поля и вязкости жидкости. Для такого вероятностного процесса ориентирования можно предполагать гауссову форму функции распределения

$$n(\Theta) = N \exp \left[-(\Theta/\Theta_{1/2})^2 \right], \quad (1)$$

где N — полное число частиц в образце, $\Theta_{1/2}$ — значение угла Θ , характеризующее ширину функции распределения.

В свою очередь резонансное значение магнитного поля частицы H_0 также зависит от угла Θ , что выражается известной формулой Киттеля [10], учитывающей анизотропию формы частиц,

$$\begin{aligned} (\omega/\gamma)^2 &= [H_0 + M(N_{\perp} - N_{\parallel}) \cos^2 \Theta] \\ &\times [H_0 + M(N_{\perp} - N_{\parallel}) \cos 2\Theta] \end{aligned} \quad (2)$$

для случая $\omega/\gamma \gg M(N_{\perp} - N_{\parallel})$, когда направление магнитного момента однодоменной частицы задается внешним полем. Здесь $\omega = 2\pi\nu$ — циклическая рабочая

частота, γ — гиромагнитное отношение, N_{\perp} и N_{\parallel} — размагничивающие факторы эллипсоида, представленные в таблице.

Поскольку значения углов Θ одновременно определяют резонансные поля частиц и их количество, это позволяет однозначно получить предварительную интенсивность поглощения при каждом значении поля как величину, пропорциональную числу частиц, т.е. $I'(H_0) \sim n(H_0)$. Для окончательного расчета формы полосы поглощения $I(H)$ следует учесть конечную ширину резонансной линии ΔH группы частиц, резонирующих при данном значении поля, предполагая гауссову форму резонансной линии для этой группы:

$$f(H) = \exp \left\{ -[(H - H_0)/\Delta H]^2 \right\}. \quad (3)$$

Поэтому процедура компьютерного расчета состояла из вычисления значения углов Θ для массива дискретных значений резонансного поля H_0 в соответствии

с выражением (2) и значений распределения (1) при этих углах. В наших расчетах дискретные значения поля выбирались с шагом $\delta H = 100$ Ое в интервале полей от 0 до 7 кОе. Интенсивность поглощения при каждом текущем значении поля H определялась как

$$I(H) \sim \sum_{H_{\min}}^{H_{\max}} I'(H_0) \cdot f(H), \quad (4)$$

где диапазон суммирования ($H_{\max} - H_{\min}$) составлял 30 значений ΔH .

Объемная магнитокристаллическая анизотропия вносит дополнительный вклад в угловую зависимость резонансного поля, который будет зависеть от кристаллографического направления роста игольчатых кристаллов. В общем случае этот вклад выражается как [5]

$$\omega/\gamma = H_0 + H_{A1} [2 - (5/2) \sin^2 2\theta_0 - (5/2) \sin^4 \theta_0 \sin^2 2\varphi_0], \quad (5)$$

где θ_0 и φ_0 — углы между направлением поля и кубическими осями четвертого порядка, $H_{A1} = K_1/M$ — эффективное поле кубической анизотропии. При указанном выше значении параметра K_1 этот дополнительный вклад можно продемонстрировать на примере значений резонансных полей в экстремальных направлениях измерительного магнитного поля H_{\parallel} и H_{\perp} . Эти значения представлены в таблице, где рассмотрены три возможных варианта роста игольчатых кристаллов — вдоль осей [100], [110] и [111]. Эти направления соответствуют ориентации H_{\parallel} . При этом для ориентации H_{\perp} возможны следующие варианты: при $H_{\parallel} \parallel [100]$ ($\theta_0 = 0^\circ$, $\varphi_0 = 0^\circ$) для H_{\perp} возможны направления [010] и [110], при $H_{\parallel} \parallel [110]$ ($\theta_0 = 90^\circ$, $\varphi_0 = 45^\circ$) H_{\perp} может направляться вдоль [100], [110] и [111], при $H_{\parallel} \parallel [111]$ ($\theta_0 = 54^\circ 44'$, $\varphi_0 = 45^\circ$) H_{\perp} направлено вдоль [110].

Из данных таблицы следует, что учет объемной анизотропии приводит к смещению резонансной линии не более чем на 0.3 кОе относительно ее положения, рассчитанного при учете только анизотропии формы частиц. Поэтому эти смещения могут рассматриваться на следующем этапе нашего расчета как источник заметного возрастания ширины линии ΔH по сравнению со значением этого параметра для монокристаллических образцов $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, где оно составляет $\sim 300\text{--}500$ Ое.

В процессе расчета предполагалось, что основные типоразмеры частиц образца вносят вклад в интенсивность в соответствии с весовыми множителями их процентного содержания, а распределение частиц по ростовым ориентациям равновероятно. Подгоночными параметрами расчета для сравнения с экспериментом служили M , ΔH и $\Theta_{1/2}$, а также доля недиспергированных частиц в объеме образца.

4. Обсуждение результатов

Результаты расчета формы полосы поглощения для двух взаимно перпендикулярных ориентаций внешнего

магнитного поля представлены на рис. 2. Они соответствуют оптимальному подбору подгоночных параметров, которые составили $M = 350$ Г, $\Delta H = 1.2$ кОе, $\Theta_{1/2} = 30^\circ$. Следует отметить, что величина параметра M четко формирует положение низкополюевого фронта для ориентации H_{\parallel} и высокополюевого фронта для H_{\perp} , т. е. максимальное и минимальное значения резонансного поля для наиболее вытянутых частиц в соответствии с выражением (2). Поэтому значения этого параметра определяются из сравнения с экспериментом наиболее точно.

Подгоночный параметр ΔH оказался довольно большим по величине в соответствии с соображениями, указанными выше. В основном этот параметр определяет форму малоинтенсивных высокополюевого и низкополюевого „хвостов“ полосы поглощения, и именно по ним определялось оптимальное значение этого параметра. В области средних полей величина ΔH оказывает влияние на суммарную интенсивность поглощения $I(H)$, которая меньше интенсивности, наблюдаемой в эксперименте. Поэтому дефицит расчетной интенсивности восполнялся введением дополнительного поглощения за счет недиспергированной части объема образца (кривая на рис. 2, *e*).

Величина параметра $\Theta_{1/2}$ слабо влияет на форму полосы поглощения при значениях $\Theta \leq 30^\circ$. Для больших значений $\Theta_{1/2}$ происходит подъем расчетной кривой $I(H)$ в районе средних полей, а также наблюдается формирование заметного дополнительного максимума в районе верхней границы полосы для ориентации H_{\parallel} , что связано с достаточно большим количеством частиц с углом ориентации $\Theta = 90^\circ$. Поэтому значение этого параметра выбрано как $\Theta = 30^\circ$. Следует заметить, что при расчетах формы полосы резонансного поглощения функция углового распределения частиц в виде (1) использовалась только для ориентации H_{\parallel} . Для остальных ориентаций измерительного поля числитель показателя экспоненты выражения (1) принимает вид $\Theta \pm \alpha$, где $\alpha = 30, 60$ или 90° соответственно.

5. Заключение

Таким образом, при описании формы полосы поглощения с указанными значениями параметров удается получить удовлетворительное согласие с экспериментом для всех исследованных ориентаций поля в области низкополюевого и высокополюевого краев. Однако в районе средних значений магнитного поля $\sim 2\text{--}3$ кОе расчетная интенсивность оказывается ниже экспериментально наблюдаемой, и разность можно связать с поглощением за счет недиспергированной части объема. Оптимальное согласие с экспериментом достигается в предположении, что интегральная интенсивность недиспергированной части, пропорциональная числу недиспергированных частиц, составляет 30% от интегральной интенсивности расчетных кривых. Результирующая форма полосы поглощения для всех ориентаций поля представлена на

рис. 2 штриховой линией. При расчете экспериментально наблюдаемая интенсивность поглощения воспроизводится с отклонением не более 10% во всем диапазоне полей.

Проведенный расчет показывает, что в указанных условиях эксперимента доля недиспергированных частиц в объеме образца остается значительной, а степень текстурирования суспензии характеризуется довольно высоким значением параметра $\Theta_{1/2}$. Увеличение мощности диспергатора и длительности процесса ультразвуковой обработки могут способствовать уменьшению комкования частиц. Кроме того, увеличение длительности процесса поляризации частиц в магнитном поле и повышение величины поляризующего поля должны повысить степень текстурирования суспензии и обострить зависимость $n(\Theta)$. Этому также может способствовать повышение температуры жидкости в процессе поляризации, снижающее ее вязкость. Подобные эксперименты планируются в дальнейшем при исследовании суспензий ферритов с нанометровыми размерами частиц.

Авторы выражают признательность Э.П. Николовой за помощь в измерениях резонансных спектров.

Список литературы

- [1] M. Levy, C. Wilhelm, S. Siaugue, O. Horner, J. Bacri, F. Gazeau. *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 204 133 (2008).
- [2] S. Zhou, X. Zhang, H. Gong, B. Zhang, Z. Wu, Z. Du, S. Wu. *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 075 217 (2008).
- [3] T.N. Shendruk, R.D. Desautels, B.W. Southern, J. van Lierop. *Nanotechnology* **18**, 455 704 (2007).
- [4] T. Jonsson, J. Mattsson, C. Djurberg, F. A. Khan, P. Nordblad, P. Svedlindt. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4138 (1995).
- [5] А.Г. Гуревич. Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках. Наука, М. (1973). 591 с.
- [6] J.B. Birks. *Proc. Phys. Soc. B* **63**, 65 (1950).
- [7] N. Guskos, J. Typek, M. Maryniak, Z. Roslaniec, P. Petridis, M. Kwitkowska. *Mater. Sci. Poland* **23**, 971 (2005).
- [8] *Ferromagnetic materials* Ed. E.P. Wohlfarth. North-Holland Publ. Company, Amsterdam (1980). V. 2. 286 p.
- [9] F. Gazeau, J.C. Bacri, F. Gendron, R. Perzynski, Yu.L. Raikher, V.I. Stepanov, E. Dubois. *J. Magn. Magn. Mater.* **186**, 175 (1998).
- [10] C. Kittel. *Phys. Rev.* **73**, 155 (1948).