

На правах рукописи

Смирнов Сергей Иванович

**ЧИСЛЕННОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
КРИВЫХ НАМАГНИЧИВАНИЯ СИСТЕМ ФЕРРОМАГНИТНЫХ  
НАНОЧАСТИЦ СО СЛУЧАЙНОЙ МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ**

Специальность 01.04.11 – «Физика магнитных явлений»

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Красноярск 2011

Учреждение Российской академии наук Институт физики  
им. Л.В. Киренского СО РАН

ГОУ ВПО «Красноярский государственный педагогический университет  
им. В.П. Астафьева»

Научные руководители: кандидат физико-математических наук,  
доцент Комогорцев Сергей Викторович;  
  
доктор физико-математических наук,  
профессор Иванов Анатолий Александрович.


Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук  
Балаев Дмитрий Александрович;  
  
доктор физико-математических наук  
Гаврилюк Алексей Александрович.

Ведущая организация: ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента  
России Б.Н.Ельцина», Екатеринбург.

Защита состоится \_\_\_\_\_ на заседании диссертационного совета  
Д 003.055.02 по защите диссертаций в Учреждении Российской академии наук  
Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН по адресу: 660036, г. Красноярск,  
Академгородок, 50, строение 38.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физики  
им. Л.В. Киренского СО РАН

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2012 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор физико-математических наук \_\_\_\_\_  Втюрин А.Н.

## Общая характеристика работы

**Актуальность темы исследования.** Кривые намагничивания ферромагнитных наночастиц привлекают интерес в связи с применением этих объектов как в традиционных областях (создание постоянных магнитов), так и в новых сферах (магнитная запись, медицина). Особое внимание в последнее время уделяется синтезу наночастиц и исследованию их свойств [1]. Для целенаправленного синтеза наночастиц с требуемыми магнитными свойствами необходимо понимание связи формы петли гистерезиса и ее параметров (остаточная намагниченность, коэрцитивная сила) с такими характеристиками наночастиц, как энергия магнитной анизотропии, симметрия магнитной анизотропии, а также величина и характер взаимодействия между наночастицами. Анализ кривых намагничивания позволяет характеризовать не только магнитные свойства наночастиц, но и дает дополнительную информацию о строении материала на основе наночастиц (магнитоструктурные методы в материаловедении и палеомагнетизме) [2]. Для интерпретации формы кривой намагничивания системы невзаимодействующих однодоменных наночастиц со случайно ориентированными осями легкого намагничивания используют результат модели Стонера – Вольфарта [3], устанавливающий связь между величинами остаточной намагниченности, коэрцитивной силы и другими характеристиками петли гистерезиса с симметрией магнитной анизотропии индивидуальной частицы. Так, например, для одноосной анизотропии величина остаточной намагниченности  $m_r = M_r / M_s = 0,5$ , коэрцитивной силы —  $h_c = H_c / H_a \approx 0,5$ ; аналогичные величины для кривой намагничивания частиц с положительной кубической анизотропией составляет  $m_r = 0,83$  и  $h_c \approx 0,2$ . Но экспериментальная кривая не всегда может быть описана в рамках указанной модели. Это может быть связано как с модификацией симметрии магнитной анизотропии, так и с наличием взаимодействия в системе частиц. Эти трудности преодолеваются на пути численного моделирования формы кривой намагничивания. Достоверность численных расчетов должна достигаться в результате их сопоставления с данными эксперимента, то есть актуальным является проведение комплексных исследований, сочетающих эксперимент и численное моделирование.

**Цель** данной работы заключается в экспериментальном и численном исследовании зависимости формы петли гистерезиса системы ферромагнитных наночастиц со случайной магнитной анизотропией от характера симметрии магнитной анизотропии индивидуальной наночастицы, а также численном исследовании намагничивания двухфазной цепочки обменно-связанных ферромагнитных наночастиц со случайной магнитной анизотропией.

В соответствии с целью в работе решаются следующие задачи:

1. Исследование экспериментальных кривых намагничивания систем ферромагнитных наночастиц со случайной магнитной анизотропией на примере частиц  $\text{Fe}_3\text{C}$  и  $\text{Co-Ni}$ , капсулированных в углеродных нанотрубках.
2. Численное моделирование кривых намагничивания систем невзаимодействующих ферромагнитных наночастиц со случайной магнитной анизотропией в рамках модели Стонера – Вольфарта с комбинированной симметрией магнитной анизотропии частиц.
3. Численное моделирование корреляционных функций намагниченности для двухфазной одномерной цепочки ферромагнитных обменно-связанных наночастиц со случайной магнитной анизотропией.

**Объект и предмет исследования.** Объектом исследования являются кривые намагничивания ансамблей ферромагнитных наночастиц со случайной магнитной анизотропией. Предметом исследования в рамках изучаемого объекта служит влияние на форму петли гистерезиса характера симметрии магнитной анизотропии индивидуальной наночастицы в системах невзаимодействующих наночастиц, а также взаимосвязь размера области протяженности магнитных корреляций в гетерофазных цепочках обменно-связанных наночастиц с основными структурными параметрами гетерофазной системы.

#### **Научная новизна работы.**

- На основе численного эксперимента показано, что в рамках модели с комбинированной симметрией магнитной анизотропии, когда каждая частица характеризуется как случайной кубической, так и случайно ориентированной одноосной анизотропией, для зависимостей приведенной коэрцитивной силы  $h_c = H_c / H_a$  и приведенной остаточной намагниченности  $m_r = M_r / M_S$  от вклада  $k_u$  энергии одноосной анизотропии в полную энергию магнитной анизотропии можно выделить три области: от 0 до 10 – 25% характер зависимостей  $h_c(k_u)$  и  $m_r(k_u)$  определяется преимущественно кубической магнитной анизотропией образца; от 60 до 100% — одноосной магнитной анизотропией; в переходной области от 25 до 60% — одновременно и кубической, и одноосной магнитной анизотропией.
- Получено точное решение для закона приближения намагниченности к насыщению в рамках принятой модели.
- Показано, что корреляционный радиус и дисперсия намагниченности двухфазной цепочки наночастиц могут быть вычислены аналитически

либо когда размер области фазовой неоднородности превышает оба магнитных корреляционных радиуса составляющих фаз (слабые обменные корреляции), либо когда этот размер меньше магнитных корреляционных радиусов составляющих фаз (сильные обменные корреляции). В промежуточной области величина корреляционного радиуса намагниченности двухфазной цепочки может быть получена численно.

**Достоверность** полученных результатов работы обеспечивается совпадением данных, полученных в численных и аналитических подходах.

**Практическая значимость.** Предложенная в работе методика оценки вкладов одноосной и кубической анизотропии в результирующую энергию магнитной анизотропии имеет практическую ценность, поскольку может быть использована в материаловедческом анализе порошков ферромагнитных наночастиц.

**На защиту выносятся следующие положения и результаты:**

1. Результаты численного моделирования кривых намагничивания ферромагнитных наночастиц в композиционном варианте модели Стонера – Вольфарта.
2. Способ определения констант одноосной и кубической магнитной анизотропии ферромагнитных наночастиц по экспериментальной петле гистерезиса, основанный на использовании результатов численного моделирования.
3. Результаты аналитического исследования закона приближения намагниченности к насыщению системы ферромагнитных наночастиц со случайно ориентированными осями легкого намагничивания в композиционном варианте модели Стонера – Вольфарта.
4. Результаты численного моделирования корреляционной функции намагниченности двухфазной одномерной цепочки ферромагнитных обменно-связанных наночастиц со случайной магнитной анизотропией.

**Личный вклад автора.** Все основные результаты работы, выносимые на ее защиту, были получены автором лично. Формулировка направления и задач исследования, обсуждение и трактовка результатов осуществлялись совместно с научными руководителями: к. физ.-мат. наук С. В. Комогорцевым и д. физ.-мат. наук А.А. Ивановым.

**Структура и объем диссертационной работы.** Диссертационная работа состоит из четырех глав. В первой главе проводится обзор публикаций, формирующий представление о состоянии экспериментальной и теоретической деятельности в области исследования ферромагнитных наночастиц и задающий направления дальнейшей работы. Вторая глава посвящена экспериментальным исследо-

ваниям кривых намагничивания ферромагнитных наночастиц  $\text{Fe}_3\text{C}$  и  $\text{Co-Ni}$ , капсулированных в углеродных нанотрубках. В третьей главе описываются численные исследования систем невзаимодействующих ферромагнитных наночастиц со случайной магнитной анизотропией с использованием модели Стонера – Вольфарта. В четвертой главе на основе численного моделирования проводится исследование корреляционных функций намагниченности двухфазных цепочек обменно-связанных ферромагнитных наночастиц со случайной магнитной анизотропией.

**Апробация работы.** Материалы диссертации опубликованы в 6 изданиях перечня ВАК и представлены на конференциях: Всероссийская конференция молодых ученых по математическому моделированию и информационным технологиям, Кемерово (2005); Всероссийская конференция по наноматериалам "НАНО 2007", Новосибирск (2007); Moscow International Symposium on Magnetism, MSU (MISM 2005, MISM 2008); Международная школа-семинар: Новые магнитные материалы микроэлектроники, МГУ (НМММ 2006, НМММ 2009); Euro-Asian Symposium «Magnetism on a Nanoscale», Kazan (2007); Euro-Asian Symposium "Trends in MAGnetism" EASTMAG-2010, Ekaterinburg (2010); Байкальская международная конференция «Магнитные материалы. Новые технологии», Иркутск (2010).

**Публикации.** Материалы диссертации опубликованы в 20 печатных работах, в том числе в 6 изданиях, рекомендованных перечнем ВАК РФ.

## **Содержание работы**

**Во введении** обосновываются актуальность, новизна и практическая значимость темы диссертационного исследования, формулируются его цель и задачи, раскрывается структура работы, излагаются основные положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** «Магнетизм наночастиц и нанокпозиционных материалов» носит обзорный характер и посвящена анализу современного состояния в области исследования ферромагнитных наночастиц и материалов на их основе. Из этого анализа следуют выводы о том, что для построения адекватных моделей намагничивания наночастиц необходимы экспериментальные исследования их кривых намагничивания, дополненные характеристикой морфологии и структуры частиц; описание экспериментальных кривых намагничивания однодоменных наночастиц возможно на основе модели Стонера – Вольфарта с учетом вкладов в полную энергию индивидуальной частицы одновременно как кубической, так и одноосной анизотропии; наличие обменного взаимодействия в гетерофазных системах обменно-связанных наночастиц приводит к необходимости модификации методов фазового анализа, которая может быть выполнена с помощью численного моделирования.

**Во второй главе** «Экспериментальное исследование кривых намагничивания изолированных наночастиц» описываются результаты исследований экспериментальных кривых намагничивания систем ферромагнитных наночастиц  $\text{Fe}_3\text{C}$  и  $\text{Co-Ni}$ , капсулированных в углеродных нанотрубках, со случайной магнитной анизотропией. Проведена структурная и морфологическая характеристика изучаемых наночастиц на основе результатов электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа. Выполнена оценка доли ферромагнитных наночастиц в общем объеме исследуемого образца, которая составила величину менее 0,4%, что позволяет не учитывать межчастичное диполь-дипольное взаимодействие.

Поскольку атомная структура исследуемых наночастиц  $\text{Fe}_3\text{C}$  орторомбическая, их магнитокристаллическая анизотропия является одноосной. Согласно модели Стонера – Вольфарта в системе случайно ориентированных невзаимодействующих частиц с такой симметрией магнитной анизотропии остаточная намагниченность должна составлять 0,5. Экстраполяция экспериментальных величин остаточной намагниченности исследуемых частиц к нулевой температуре дает значение, близкое к 0,5. Таким образом, предсказание модели Стонера – Вольфарта находится в соответствии с экспериментальными данными, полученными на исследуемых частицах  $\text{Fe}_3\text{C}$ , что указывает на возможность использования модели Стонера – Вольфарта для описания кривых намагничивания этих наночастиц.

Результаты рентгеновской дифракции и электронной микроскопии наночастиц сплава  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x$  свидетельствуют о том, что частицы  $\text{Co-Ni}$  имеют ГЦК структуру и неравноосны по форме, а зависимость значений периода ГЦК решетки  $a(x)$  от процентного содержания  $\text{Ni}$  в составе сплава соответствует правилу Вегарда для твердых растворов. По величине уширения дифракционных рефлексов на рентгенограмме с использованием методики Вильямсона–Холла произведена оценка размеров наночастиц. Размеры частиц соответствуют размерам частиц, находящихся в однодоменном состоянии, поэтому форму кривых намагничивания анализировали на основе модели Стонера – Вольфарта для изолированных однодоменных случайно ориентированных наночастиц. Для сравнения с моделью Стонера – Вольфарта форма экспериментальных кривых намагничивания корректировалась на размагничивающее поле.

Сопоставление экспериментальных кривых намагничивания наночастиц  $\text{Co-Ni}$  с расчетными петлями гистерезиса однодоменных частиц, полученных в модели Стонера – Вольфарта, показывает, что форма экспериментальных кривых намагничивания не соответствует по отдельности реперной форме петель с одноосной либо с кубической магнитной анизотропией, рассчитанных в стандартной модели Стонера – Вольфарта. Величины остаточной намагниченности  $m_r = M_r / M_s$  для всех образцов наночастиц  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x$  оказываются большими, чем величина ос-

таточной намагниченности  $m_r = 0,5$  для частиц с положительной одноосной магнитной анизотропией, и меньшими, чем величина  $m_r = 0,86$  реперной петли для частиц с отрицательной кубической магнитной анизотропией, характерной для монокристаллов  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x$  [4]. Значения величин остаточной намагниченности для кривых намагничивания наночастиц в диапазоне  $0,5 < m_r < 0,86$  могут быть получены в рамках комбинированной модели Стонера – Вольфарта, в которой полная энергия магнитной анизотропии однодоменной частицы имеет одновременно и кубическую, и одноосную составляющую, что рассмотрено в 3 главе работы. Необходимость использования данной модификации модели Стонера – Вольфарта при интерпретации экспериментальных кривых намагничивания исследуемых наночастиц становится очевидной в связи с установленными особенностями морфологии и структуры наночастиц Co-Ni, а именно: сочетание ГЦК структуры наночастиц, подразумевающей кубическую магнитокристаллическую анизотропию, и несферичность формы наночастиц, которая приводит к появлению одноосной магнитной анизотропии.

**В третьей главе** «Кривые намагничивания ансамблей наночастиц с комбинированной симметрией магнитной анизотропии» осуществляется численное моделирование кривых намагничивания систем наночастиц с комбинированной симметрией магнитной анизотропии, когда каждая наночастица характеризуется одновременно кубической кристаллографической магнитной анизотропией и случайно ориентированной одноосной магнитной анизотропией, связанной, например, с анизотропией формы частицы.

В расчетах используется модель не взаимодействующих однодоменных частиц. Распределение ориентаций осей легкого намагничивания (ОЛН) случайно для каждой частицы. При наложении одноосной анизотропии на кубическую направление ОЛН одноосной анизотропии выбирается также случайным для каждой частицы. Полная энергия частицы равна сумме энергий одноосной и кубической магнитной анизотропии, а также энергии магнитного момента частицы, находящейся в магнитном поле. В системе координат, где оси направлены вдоль ОЛН кубической анизотропии (рис. 1), полная энергия частицы в комбинированной модели Стонера – Вольфарта может быть представлена в виде:

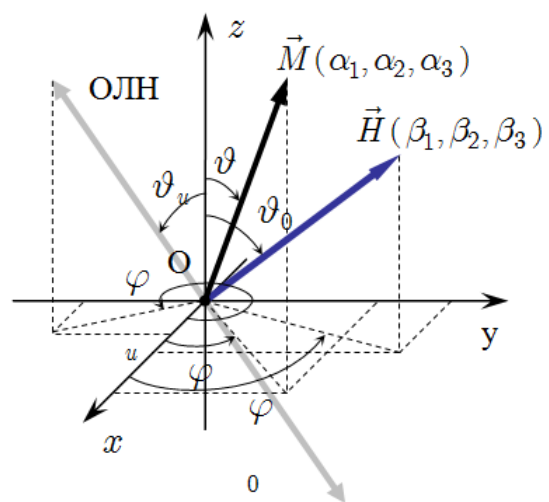


Рис. 1



$$E = (K_1 + K_3)[-k_u(\cos \vartheta_u \sin \varphi_u \cdot \alpha_1 + \sin \vartheta_u \sin \varphi_u \cdot \alpha_2 + \cos \varphi_u \cdot \alpha_3)^2 + (1 - k_u)(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) - 2h(\alpha_1 \beta_1 + \alpha_2 \beta_2 + \alpha_3 \beta_3)], \quad (1)$$

где  $K_1$  и  $K_3$  – константы одноосной и кубической магнитной анизотропии;  $k_u = K_1/(K_1 + K_3)$  и  $h = M_s H / [2(K_1 + K_3)]$ ;  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  — направляющие косинусы орта локальной намагниченности  $\vec{M}$  в системе координат кубической анизотропии;  $\beta_1, \beta_2, \beta_3$  — направляющие косинусы вектора внешнего магнитного поля  $\vec{H}$  в системе координат кубической анизотропии;  $\vartheta_u, \varphi_u$  — направление ОЛН одноосной анизотропии в системе координат кубической анизотропии.

Примеры кривых намагничивания, полученные с использованием энергии в форме (1), приведены на рис. 2 б. Изоэнергетические поверхности для энергии анизотропии, полученные с использованием энергии в форме (1), в этом случае имеют более сложную симметрию (рис. 2 а), что и приводит к изменению формы кривой намагничивания.

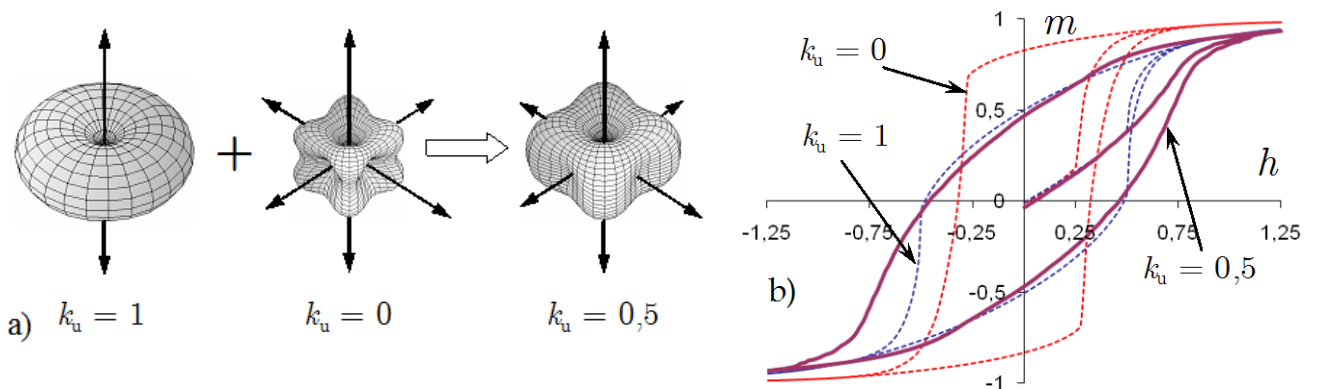


Рис. 2 а) изменение вида эквипотенциальной поверхности для случая  $h = 0$ ; б) изменение вида петель гистерезиса в комбинированной модели поля анизотропии.

Были рассчитаны два набора кривых намагничивания, соответствующие композиционному варианту модели Стонера – Вольфарта с различными вкладами одноосной и кубической анизотропии ( $K_1 > 0$ ;  $K_3 < 0$  и  $K_1 > 0$ ;  $K_3 > 0$ ), а также исследована зависимость величин остаточной намагниченности  $m_r = M_r/M_s$  (рис. 3), коэрцитивной силы  $h_c = H_c/H_a$  (рис. 4) и площади петли гистерезиса от процентного вклада  $k_u$  одноосной составляющей в результирующую анизотропию.

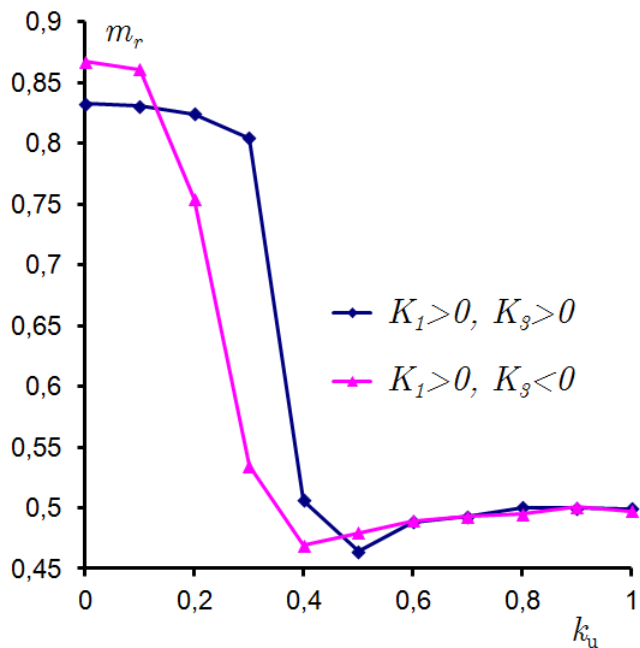


Рис. 3. Зависимость приведенной остаточной намагниченности  $m_r$  от вклада в результирующую анизотропию одноосной составляющей анизотропии

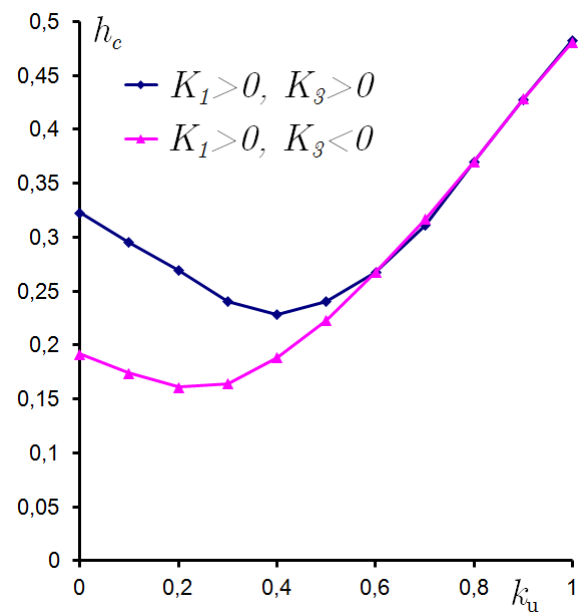


рис. 4. Зависимость коэрцитивной силы  $h_c$  от вклада в результирующую анизотропию одноосной составляющей анизотропии

На зависимостях  $h_c(k_u)$  и  $m_r(k_u)$  выделяются три области, каждая из которых характеризуется преобладанием определенного типа магнитной анизотропии. В первой области, где  $k_u$  изменяется от 0 до 10–25%, одноосная анизотропия слабо влияет на вид графика, и зависимости  $h_c(k_u)$  и  $m_r(k_u)$  здесь определяются преимущественно кубической магнитной анизотропией образца. Для  $m_r$  это выражается в том, что в этой области ее величина практически не отклоняется от значений, характерных для модели, учитывающей только кубическую магнитную анизотропию (0,86 для  $K_3 < 0$  и 0,83 для  $K_3 > 0$ ). Линейное изменение коэрцитивной силы обусловлено способом ее нормировки. Во второй области, где  $k_u$  изменяется от 60 до 100%, величина  $m_r \approx 0,5$  и практически не отклоняется от значений, характерных для модели, учитывающей только одноосную магнитную анизотропию. В третьей переходной области (для  $k_u$  от 25 до 60%) характер зависимости диктуется как кубической, так и одноосной магнитной анизотропией. Поэтому, если в первой и во второй областях рассматриваемую магнитную систему можно описывать в рамках классической теории Стонера – Вольфарта, то в переходной области необходимо использовать результаты численного моделирования в рамках модели с комбинированной симметрией магнитной анизотропии.

Площадь петли гистерезиса  $S$  (нормированные к площади петли при  $k_u = 0\%$ ), отражающая энергетические потери за цикл перемагничивания, при изменении  $k_u$  качественно повторяет зависимость  $h_c(k_u)$

В области приближения намагниченности к насыщению в больших полях для ансамбля наночастиц с комбинированной симметрией магнитной анизотропии из уравнения Ландау–Лифшица могут быть получены аналитические выражения, описывающие закон приближения намагниченности к насыщению. В этой области отклонение вектора намагниченности от направления внешнего магнитного поля оказывается небольшим, поэтому линеаризация уравнений относительно малых углов позволяет определить зависимость усредненной намагниченности от величины магнитного поля [5]. Полученное аналитическое выражение для зависимости усредненной намагниченности ансамбля наночастиц с комбинированной симметрией магнитной анизотропии имеет следующий вид:

$$\langle m_h \rangle = 1 - \frac{1}{h^2} \cdot \left( \frac{1}{15} k_u^2 + \frac{2}{105} (1 - k_u)^2 \right) = 1 - \frac{1}{h^2} \cdot D(k_u), \quad (2)$$

где  $h = H/H_a$  — приведенное поле, а  $H_a = H_1 + H_3$  — эффективное поле магнитной анизотропии, являющееся суперпозицией полей одноосной  $H_1 = 2K_1/M_S$  и кубической  $H_3 = 2K_3/M_S$  магнитной анизотропии. Функция  $D(k_u)$  характеризует квадратичную зависимость эффективной симметричной константы от величины вклада  $k_u$ .

Результаты численных расчетов в области приближения намагниченности к насыщению в композиционном варианте модели Стонера – Вольфарта для зависимости  $m(h)$  соответствуют закону (2). Сопоставление результатов численного расчета коэффициента  $D$  для различных значений  $k_u$  с аналитической зависимостью  $D(k_u)$ , определяемой уравнением (2), представлено на рис. 5. Результаты численного эксперимента соответствуют теоретической зависимости на протяжении всего интервала изменения значения  $k_u$ , что позволяет говорить о применимости рассматриваемой численной модели для описания магнитных свойств ансамбля невзаимодействующих ферромагнитных наночастиц, а также о корректности проведенных модельных вычислений.

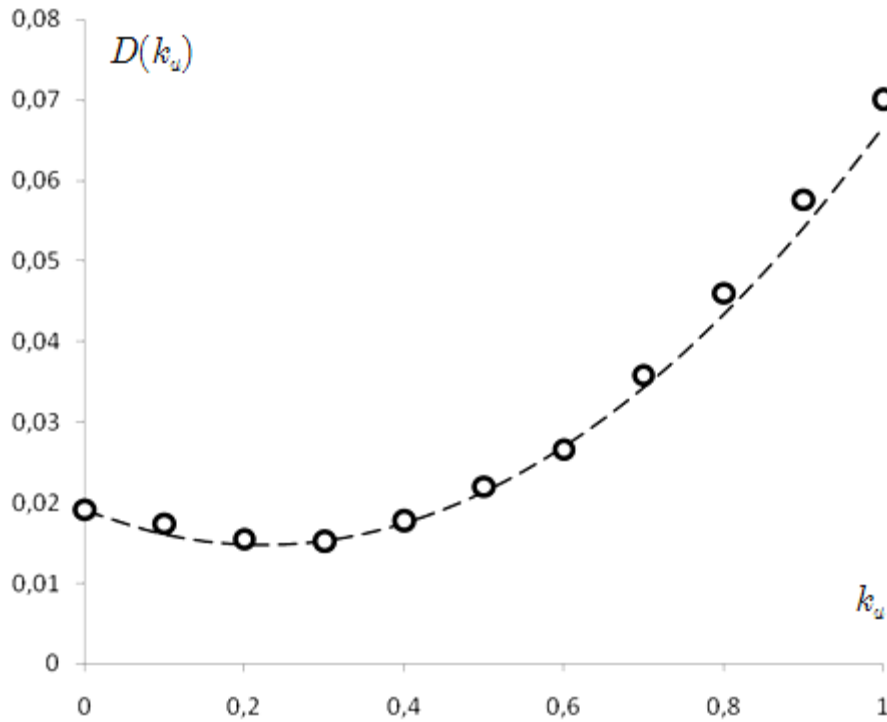


Рис. 5. Зависимость величины  $D(k_u)$  от процентного вклада одноосной анизотропии  $k_u$  в результирующую энергию магнитной анизотропии (○ — результат численного расчета; пунктирная линия — аналитическая зависимость)

Используя результаты численного моделирования в рамках композиционной модели Стонера – Вольфарта, по экспериментальной кривой намагничивания можно определить как полную энергию магнитной анизотропии исследуемых частиц  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x$ , так и составляющие ее энергетические вклады одноосной и кубической анизотропии. Экспериментальные зависимости приближения намагниченности к насыщению (рис. 6) для наночастиц  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x$  при различных концентрациях  $x$  содержания Ni в твердом растворе отвечают закону Акулова и с учетом сказанного выше могут быть описаны выражением:

$$\frac{M(H)}{M_s} = 1 - \frac{C}{H^2}, \quad (3)$$

где с учетом (2)

$$C = \frac{1}{15} H_1^2 + \frac{2}{105} H_3^2. \quad (4)$$

Уравнение (4) и выражение  $k_u = H_1 / (H_1 + H_3)$  составляют систему уравнений, из которой можно получить значения полей анизотропии  $H_1$  и  $H_3$ .

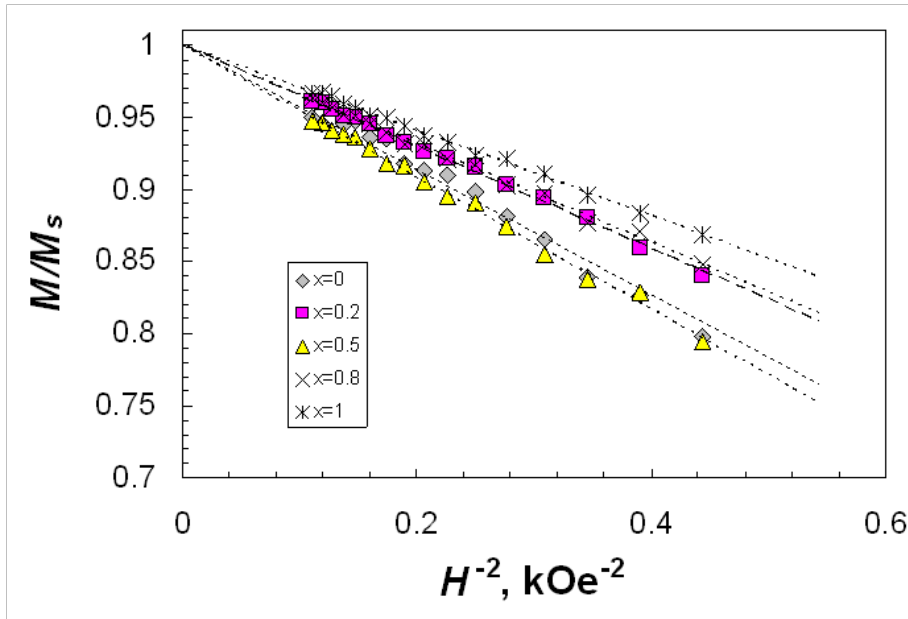


Рис. 6. Приближение к насыщению намагниченности наночастиц  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x$  для различных концентраций  $x$  содержания Ni в твердом растворе

Величину  $k_u$  можно определить с помощью результатов численного эксперимента. Для этого, используя экспериментальные значения приведенной остаточной намагниченности  $m_r = M_r/M_s$  (табл. 1), по численному графику зависимости  $m_r(k_u)$  в комбинированной модели Стонера – Вольфарта (рис. 3) (для  $K_1 > 0$  и  $K_3 < 0$ ) находим относительную долю вклада  $k_u$  энергии одноосной анизотропии в суммарную энергию магнитной анизотропии.

Таблица 1

Магнитные параметры наночастиц  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x$ .

Частицы	D, nm	$M_s$ , Gs	$H_C$ , Oe		$M_r/M_s$		$H_1$ , Oe		$H_3$ , Oe	
			T=300K	T=77K	T=300K	T=77K	T=300K	T=77K	T=300K	T=77K
Co	15	1400	630	680	0,62	0,62	1400	1500	3800	4000
$\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$	22	1222	600	670	0,69	0,76	1000	900	3400	3700
$\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$	29	955	480	620	0,66	0,66	1200	1400	3800	4300
$\text{Co}_{20}\text{Ni}_{80}$	37	688	300	390	0,64	0,67	1100	1100	3300	3600
Ni	31	510	140	290	0,59	0,73	900	900	2400	3200

На основе полученных данных по величинам магнитных констант может быть проведен анализ зависимости величины коэрцитивной силы от размеров наночастиц  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x$ . На рис. 7 представлена указанная зависимость коэрцитивной

силы (приведенной к полю анизотропии  $H_c/H_a$ ) от размера частицы (приведенного к величине критического размера однодоменности  $D/R_0$ ) в двойных логарифмических координатах. Величина критического размера однодоменности для каждого образца вычислялась по формуле  $R_0 = 1,44 \cdot \sqrt{A/M_s^2}$  для сферической частицы [6], с использованием величин магнитных констант, определенных из магнитометрических измерений [7]. Величина поля магнитной анизотропии частицы рассчитана как  $H_a = (H_1 + H_3)$ .

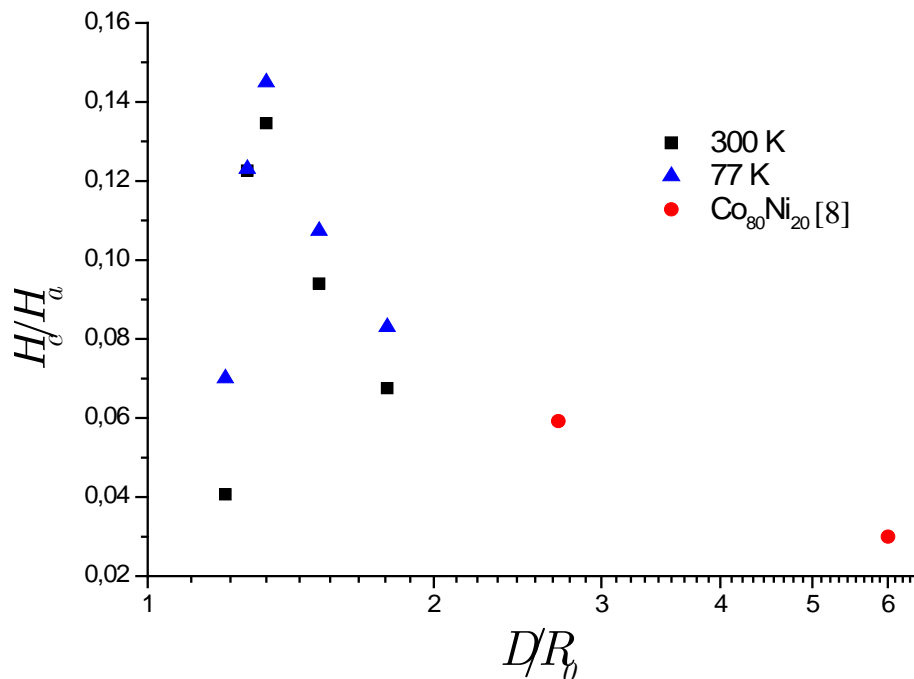


Рис. 7. Зависимость коэрцитивной силы от размера частиц

На рис. 7 также дано сопоставление полученных данных с результатами работы [8], где изучались магнитные наночастицы  $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ .

Зависимость величины коэрцитивной силы от размера частиц характеризуется максимумом вблизи  $D/R_0 = 1,3$ . Наблюдаемое смещение положения максимума от 1 ( $D = R_0$ ) может быть обусловлено несферической формой исследуемых частиц.

**В четвертой главе** «Намагничивание двухфазной цепочки обменно-связанных ферромагнитных наночастиц со случайной магнитной анизотропией» с помощью численных расчетов выявляется зависимость эффективных магнитных свойств двухфазной наноцепочки обменно-связанных зерен со случайной магнитной анизотропией от размеров областей фазовой неоднородности.

Модель представляет собой одномерную цепочку обменно-связанных с ближайшими соседями магнитных моментов и со случайно ориентированной осью легкого намагничивания на каждом узле (рис. 8).

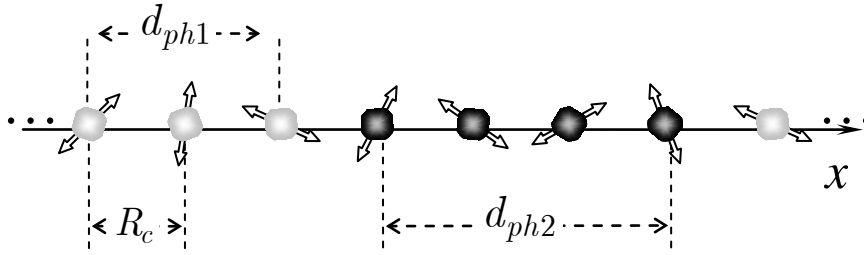


Рис. 8. Одномерная двухфазная цепочка частиц со случайной ориентацией осей анизотропии на каждом узле

Намагничивание такой цепочки с постоянной величиной обменного взаимодействия  $A$  между ближайшими соседями и однородной величиной энергии локальной магнитной анизотропии  $K$  исследовалось в ряде работ [9–11]. Как показано в [11], при отыскании минимума энергии такой цепочки равновесные распределения магнитных моментов находятся решениями дифференциального уравнения:

$$\frac{d^2\theta(x)}{dx^2} = \frac{1}{2\delta^2} \left[ \sin(2(\theta_a(x) - \theta(x))) - h \sin(\theta(x)) \right], \quad (5)$$

где  $\theta(x)$  – угол отклонения намагниченности от направления внешнего поля;  $\theta_a(x)$  – случайная функция угла отклонения оси локальной анизотропии от направления внешнего поля;  $h = M_s H / 2K = H / H_a$  – внешнее поле, приведенное к полю локальной магнитной анизотропии; координата  $x$  здесь нормирована на расстояние между узлами  $R_c$ ;  $\delta = \sqrt{A/K}$ . В расчетах рассматривается двухфазная модель, где чередуются части цепочки протяженностью  $d_{ph1}$  и  $d_{ph2}$  с параметрами  $\delta_1$  и  $\delta_2$ , соответственно. Для такой цепочки решается уравнение (5) и из полученных распределений углов намагниченности  $\theta(x)$  рассчитываются корреляционные функции поперечных компонент орта намагниченности  $K_m(r) = \langle \sin \theta(x) \cdot \sin \theta(x+r) \rangle$ . Зависимость  $K_m(r)$  является убывающей до нуля функцией и характеризуется двумя основными параметрами, имеющими физический смысл дисперсии намагниченности  $K_m(0)$  и корреляционного радиуса намагниченности  $R_m$ . Величина дисперсии намагниченности  $K_m(0)$  непосредственно определяет кривую намагничивания наноматериала в области приближения

намагниченности к насыщению  $K_m(0) \approx \Delta M / M_s$ , а величина  $R_m$  определяет протяженность магнитных корреляций. Была исследована зависимость этих величин от значений  $d_{ph}$ , описывающих гетерофазную модель. Далее эти результаты сравнивались с результатами для двух однофазных цепочек, характеризующихся параметрами  $\delta_1 = 2,5$  и  $\delta_2 = 20$ .

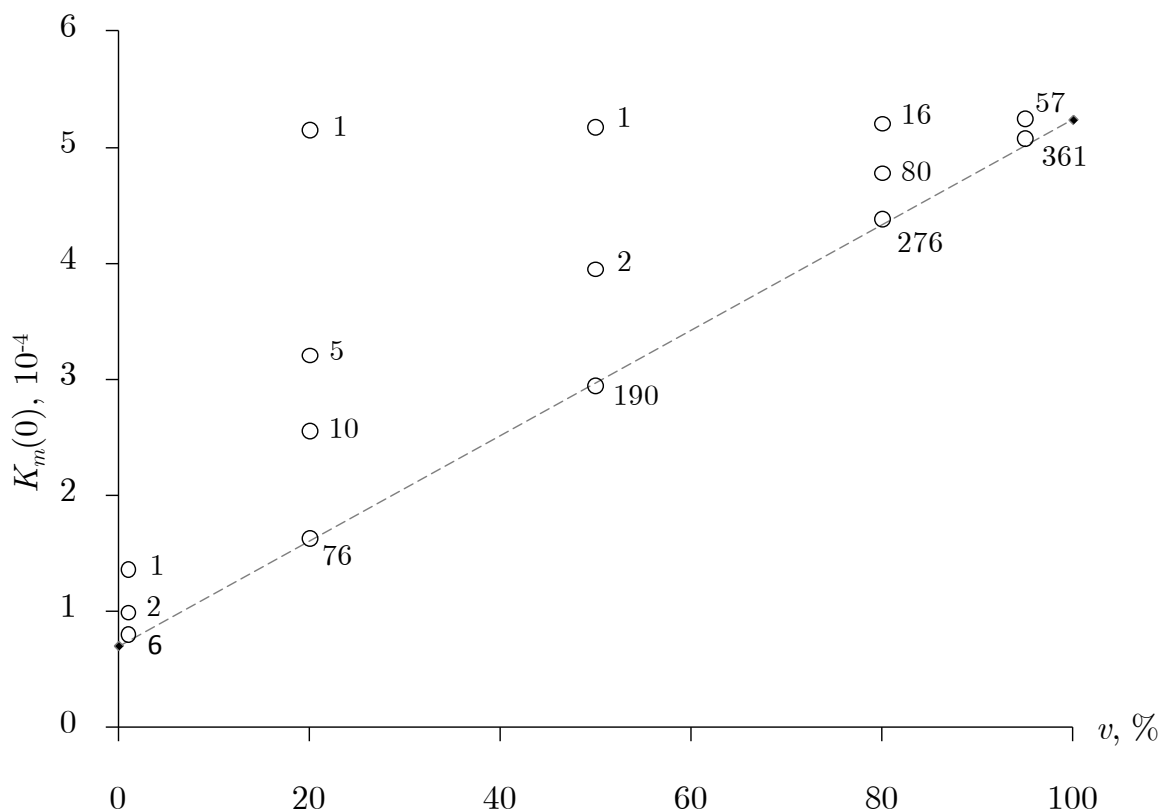


Рис. 9. Зависимость величины дисперсии намагниченности  $K_m(0)$  для различных двухфазных наночастиц от величины доли  $v$  одной из составляющих цепочки фаз. Число возле маркера указывает длину однофазного участка  $d_{ph}$  с долей  $v$

Численными расчетами показано, что в случае, когда протяженность магнитных корреляций в двухфазной одномерной цепочке ферромагнитных обменно-связанных наночастиц со случайной магнитной анизотропией значительно превышает размер фазовой неоднородности, то приближение намагниченности к насыщению качественно подобно приближению намагниченности к насыщению однофазной цепочки с эффективными значениями магнитных параметров. Показано, что величина дисперсии намагниченности двухфазной цепочки может быть вычислена как среднее арифметическое взвешенное, с учетом объемной доли фазы  $v = d_{ph1} / (d_{ph1} + d_{ph2})$ , через дисперсии намагниченности однофазных цепочек,



если протяженность области фазовой неоднородности  $d_{ph}$  значительно превышает расстояние между частицами (рис. 9). В случае, когда протяженность области фазовой неоднородности одного порядка с расстоянием между частицами, линейные правила усреднения уже неприменимы.

Численным моделированием показано, что величина эффективного корреляционного радиуса намагниченности  $R'_{eff}$  для случая малого вклада обменных корреляций ( $d_{ph} > R_{m2} > R_{m1}$ ) определяется по корреляционной функции, полученной усреднением корреляционных функций однофазных цепочек (рис. 10). Величина эффективного корреляционного радиуса намагниченности  $R''_{eff}$  в случае большого вклада энергии обменных корреляций (при  $d_{ph} < R_{m1} < R_{m2}$ ) может быть рассчитана с помощью модели эффективной среды:  $R''_{eff} = [R_{m1}^{-2} / 2 + R_{m2}^{-2} / 2]^{-1/2}$ . В промежуточной области величина корреляционного радиуса намагниченности двухфазной цепочки может быть получена численно.

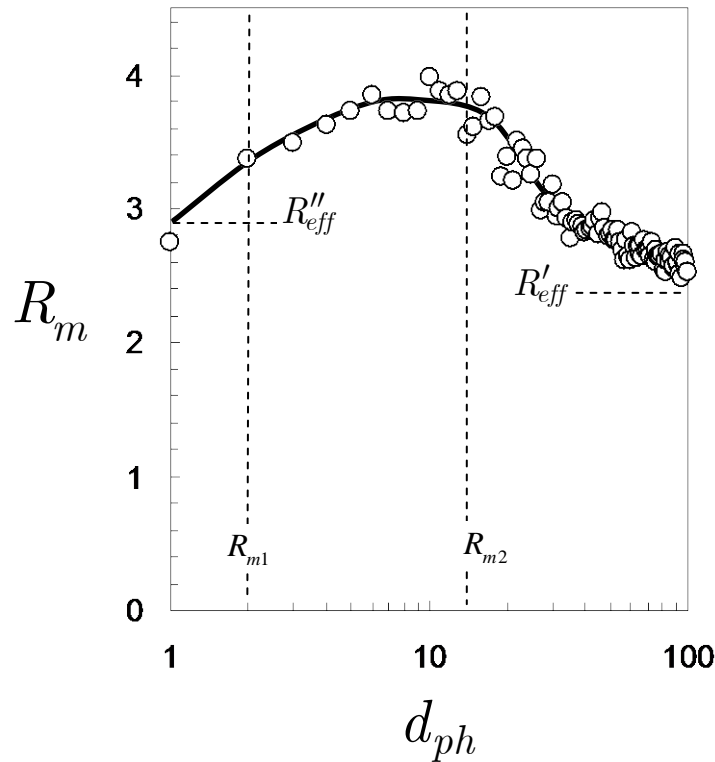


Рис. 10. Зависимость величины корреляционного радиуса намагниченности  $R_m$  стохастического домена двухфазной цепочки от величины  $d_{ph}$  фазовой неоднородности.  $R_{m1}$  и  $R_{m2}$  – корреляционные радиусы намагниченности составляющих фаз с параметрами  $\delta_1, \delta_2$

## Основные результаты и выводы

1. Проведена структурная и морфологическая характеристика, а также измерены температурные и полевые зависимости намагниченности ферромагнитных наночастиц  $\text{Fe}_3\text{C}$  и  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x$ , размещенных внутри углеродных нанотрубок.
2. Показано, что величина остаточной намагниченности наночастиц  $\text{Fe}_3\text{C}$  в области низких температур  $M_r/M_s \approx 0,5$ . Это согласуется с выводами модели Стонера – Вольфарта для частиц со случайно ориентированной одноосной анизотропией. Величина остаточной намагниченности наночастиц  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x$  составила  $M_r/M_s = 0,54 \div 0,73$ . Предложено объяснение наблюдаемой величины остаточной намагниченности на основе того, что энергия магнитной анизотропии наночастиц  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x$  складывается как из кубической магнитокристаллической анизотропии, так и из одноосной магнитной анизотропии, связанной с анизотропией формы частиц.
3. Численно изучены кривые намагничивания ансамблей наночастиц с комбинированной симметрией магнитной анизотропии. Для моделирования использован композиционный вариант модели Стонера – Вольфарта, когда каждая наночастица характеризуется как случайной кубической магнитной анизотропией, так и случайно ориентированной одноосной магнитной анизотропией. Получен ряд расчетных кривых, соответствующих различным вкладам одноосной и кубической анизотропии, для принятой модели. Изучено изменение величин параметров петель гистерезиса. Получено точное решение для закона приближения намагниченности к насыщению для принятой модели.
4. На основе результатов численного моделирования и данных экспериментального исследования приближения намагниченности к насыщению определены поля одноосной и кубической магнитной анизотропии наночастиц  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x$ .

5. Проведен расчет корреляционных функций намагниченности для двухфазной одномерной цепочки ферромагнитных обменно-связанных наночастиц со случайной магнитной анизотропией. Получена зависимость корреляционного радиуса намагниченности, а также дисперсии намагниченности от характерного размера фазовой неоднородности.

### **Основные результаты диссертации опубликованы в работах**

#### *Публикации в журналах, рекомендованных перечнем ВАК РФ*

1. Комогорцев С.В., Смирнов С.И. Моделирование кривых намагничивания ансамблей наночастиц с комбинированной симметрией магнитной анизотропии // Вестник Красноярского государственного педагогического университета им. В.П. Астафьева. Красноярск, 2006. – С. 43–51.
2. Комогорцев С.В., Исхаков Р.С., Балаев А.Д., Кудашов А.Г., Окотруб А.В., Смирнов С.И. Магнитные свойства ферромагнитных наночастиц  $Fe_3C$ , капсулированных в углеродных нанотрубках // ФТТ, 2007. – Т. 49. Вып. 4. – С. 700–703.
3. Smirnov S.I., Komogortsev S.V. Magnetization curves of randomly oriented ferromagnetic singledomain nanoparticles with combined symmetry of magnetic anisotropy // JMMM, 2008. – Vol.320, № 6, MARCH II. – P. 1123–1127.
4. Комогорцев С.В., Исхаков Р.С., Балаев А.Д., Окотруб А.В., Кудашов А.Г., Момот Н.А., Смирнов С.И. Влияние неоднородности локальных магнитных параметров на кривые намагничивания в ансамбле ферромагнитных наночастиц  $Fe_3C$ , капсулированных в углеродных нанотрубках // ФТТ, 2009. – Т. 51. Вып.11. – С. 2155–2159.
5. Комогорцев С. В., Смирнов С.И., Момот Н.А., Исхаков Р.С. Способ определения по экспериментальной кривой намагничивания энергетических вкладов одноосной и кубической анизотропии в полную энергию магнитной анизотропии наночастиц // Journal of Siberian Federal University: Mathematics & Physics, 2010. – 3 (4). – С. 515–520.
6. Komogortsev S., Smirnov S., Iskhakov R., Momot N., Balaev A. Experimental and Numerical Investigations of the Magnetization Curves in the Nanocomposites Consisted of Several Ferromagnetic Phases // Solid State Phenomena, 2011. – Vol. 168-169. – P. 369–372.

#### *Публикации в прочих изданиях*

1. Иванов А.А., Орлов В.А., Смирнов С.И., Патрушев Г.О. Влияние размерности магнитных неоднородностей на стохастические свойства ультрадисперсных ферромагнетиков // Труды III Международной конференции «Хи-

- мия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии». – Ставрополь: СевКавГТУ, 2003. – С. 212–115.
2. Смирнов С.И., Комогорцев С.В. Моделирование кривых намагничивания ансамблей наночастиц с комбинированной симметрией магнитной анизотропии // Труды VI Всероссийской конференции молодых ученых по математическому моделированию и информационным технологиям. Кемерово, 29-31 октября 2005 г. – С. 50–51.
  3. Smirnov S.I., Komogortsev S.V. Description of experimental magnetization of monodomain nanoparticles by modified Stoner-Wolfarth model // Moscow International Symposium on Magnetism (MISM). Moscow, June 25-30, 2005. – P. 91–92.
  4. Комогорцев С.В., Исхаков Р.С., Балаев А.Д., Баюков О.А., Смирнов С.И., Момот Н.А., Окотруб А.В., Кудашов А.Г., Барнаков Ч.Н. Магнитная неоднородность и размерные эффекты в ансамблях капсулированных ферромагнитных наночастиц // Сборник трудов XVII междунар. школы-семинара: Новые магнитные материалы микроэлектроники. Москва, 2006. – С.1031–1032.
  5. Исхаков Р.С., Комогорцев С.В., Балаев А.Д., Окотруб А.В., Кудашов А.Г., Мамот Н.А., Смирнов С.И. Неоднородность и размерные эффекты в ансамблях ферромагнитных наночастиц  $Fe_3C$ , капсулированных в углеродных нанотрубках // Сборник трудов Всероссийской научно-технической конференции: IV Ставеровские чтения. «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение». Красноярск, 2006. – С. 181–185.
  6. Комогорцев С.В., Исхаков Р.С., Балаев А.Д., Окотруб А.В., Кудашов А.Г., Момот Н.А., Смирнов С.И. Исследование неоднородности магнитных параметров в ансамблях ферромагнитных наночастиц  $Fe_3C$ , капсулированных в углеродных нанотрубках // Сб. тезисов II Всероссийской конференции по наноматериалам "НАНО 2007". Новосибирск, 2007. – С.172–173.
  7. Смирнов С.И., Комогорцев С.В., Исхаков Р.С. Кривая намагничивания двухфазных наноматериалов. Модель двухфазной наноцепочки ферромагнитных зерен со случайной анизотропией // Сб. тезисов II Всероссийской конференции по наноматериалам "НАНО 2007". Новосибирск, 2007. – С. 488–489.
  8. Smirnov S. I., Komogortsev S.V., Iskhakov R.S. Magnetization curves in a two-phase magnetic nanochain with random magnetic anisotropy // Abstract book of

- Euro-Asian Symposium “Magnetism on a Nanoscale”. Kazan, august 2007. – P. 227.
9. Komogortsev S.V., Iskhakov R.S., Balaev A.D., Okotrub A.V., Kudashov A.G., Mamot N.A., Smirnov S.I. Inhomogeneities of local magnetic parameters and magnetization curves in ensembles of ferromagnetic nanoparticles in carbon nanotubes // Abstract book of Euro-Asian Symposium “Magnetism on a Nanoscale”. Kazan, august 2007. – P. 246.
  10. Комогорцев С.В., Исхаков Р.С., Балаев А.Д., Окотруб А.В., Кудашов А.Г., Момот Н.А., Смирнов С.И. Влияние неоднородности локальных магнитных параметров на кривые намагничивания в ансамблях ферромагнитных наночастиц  $Fe_3C$ , капсулированных в углеродных нанотрубках // Сборник тезисов седьмой региональной научной конференции «Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование». Владивосток, 15-18 октября 2007. – С. 5.
  11. Komogortsev S.V., Iskhakov R.S., Smirnov S.I. Magnetization curve in two-phase nanomagnets: the model of magnetic nanochain with random magnetic anisotropy. // Moscow International Symposium on Magnetism (MISM 2008). Moscow, Russia, 2008. – P. 277.
  12. Комогорцев С.В., Шайхутдинов К.А., Момот Н.А., Исхаков Р.С., Окотруб А.В., Кудашов А.Г., Смирнов С.И. Кривые намагничивания наночастиц  $Ni_xCo_{1-x}$  в углеродных нанотрубках. // Сборник трудов XXI Международной конференции «Новое в магнетизме и магнитных материалах». Москва, 2009. – С.411–412.
  13. Momot N., Komogortsev S., Iskhakov R., Smirnov S., Balaev A., Chekanova L., Denisova E. and Eremin E. Experimental and numerical investigations of the magnetization curves in the nanocomposites consisted of several ferromagnetic phases // Book of abstracts IV Euro-Asian Symposium "Trends in MAGnetism" EASTMAG-2010. Ekaterinburg, 2010.
  14. Смирнов С.И., Комогорцев С.В., Исхаков Р.С., Момот Н.А., Окотруб А.В., Кудашов А.Г. Численное и экспериментальное исследование кривых намагничивания систем ферромагнитных наночастиц со случайной магнитной анизотропией // Сборник трудов IV Байкальской международной конференции «Магнитные материалы. Новые технологии». Иркутск, 2010. – С. 67–68.

### **Список цитированной литературы**

1. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 416 с.

2. Губин С.П. Получение, строение и свойства магнитных материалов на основе кобальтсодержащих наночастиц / Губин С.П., Кокшаров Ю.А. и др. // Неорганические материалы, 2002. – Т.38. № 11. – С. 1287–1304.
3. Stoner E. C., Wohlfarth E. P. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys // *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1948. – Vol. 240. – P. 599-642.
4. Magnetic properties of metals: D-Elements, Alloys, and Compounds / Edited by H.P.J.Wijn // Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, 1991. – P. 190.
5. Игнатченко В.А., Исхаков Р.С., Попов Г.В. Закон приближения намагниченности к насыщению в аморфных ферромагнетиках // *ЖЭТФ*, 1982. – Т. 82, № 5. – С. 1518–1531.
6. Кондорский Е.И. К теории однодоменных частиц // *ДАН СССР*, 1952. – Т. 82. – С. 365–368.
7. Komogortsev S.V., Iskhakov R.S. Magnetic properties of  $Ni_xCo_{1-x}$  nanoparticles in carbon nanotubes. / Komogortsev S.V., Iskhakov R.S., Shayhutdinov K.A., Maltsev V.K., Okotrub A.V., Kudashov A.G., Shubin U.V. // *The Phys. of Met. and Met.*, 2006. – Vol. 102, № 1. – P. 567–570.
8. Kurlyandskaya G. V. Microwave absorption of nanoscale CoNi powders / Kurlyandskaya G. V., Bhagat S. M., Luna C. and Vazquez M. // *Journal Of Applied Physics*, 2006. – Vol. 99. – P. 104308.
9. Dickmann R., Chudnovsky E.M. XY chain with random anisotropy: Magnetization law, susceptibility, and correlation functions at  $T=0$  // *Phys. Rev. B*, 1991. – Vol. 44. – P. 4397–4405.
10. Ivanov A.A., Patrushev G.O. Structure of magnetization of a stochastic magnet // *The Phys. of Met. and Metallograph.*, 1998. – Vol. 86, № 4. – P. 331–336.
11. Иванов А.А., Орлов В.А., Патрушев Г.О. Корреляционные свойства стохастической магнитной структуры ультрадисперсных ферромагнетиков // *ФТТ*, 1999. – Т. 41. – С. 1432–1436.

Подписано в печать 20.01.2012  
Формат: 60×84 1/16, объем: 1,4 п.л., тираж: 60 экз., заказ: 10-15  
Отпечатано в издательстве «Литера-принт».