

УДК
PACS

Ферромагнитный резонанс текстурированных порошковых образцов $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

А.В. Ванькевич, Н.М. Борисова, О.П. Николова*, Д.Ю. Сидоренко, В.О. Шеин

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина.

**Физико-технический институт низких температур НАНУ им. Б.И. Веркина*

Проведены исследования формы полосы ФМР поглощения ферритового микрокристалла. 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 двух экстремальных ориентаций измерительного магнитного поля.

Ключевые слова: Ферромагнитный резонанс, феррит, анизотропия.

Проведені дослідження форми смуги ФМР поглинання феритового мікрокристалу. Зразки у вигляді феромагнітної рідини піддавалися попередньому орієнтуванню частинок і заморожувалися в магнітному полі. При комп'ютерній обробці форми смуг поглинання враховані анізотропія форми частинок і їх об'ємна кубічна анізотропія, а також внесок від недиспергованої частини об'єму порошку. Одержано задовільну згоду з експериментом для двох екстремальних орієнтацій вимірювального магнітного поля.

Ключові слова: Феромагнітний резонанс, ферит, анізотропія.

Researches of form of bar of FMR of absorption of ferrite microcrystals are conducted. Standards as a ferrofluid were exposed to the preliminary orientation of particles and froze in the magnetic field. At computer treatment of form of bars of absorption the anisotropy of form of particles and their by volume cube anisotropy, and also deposit, is taken into account from the undispersed part of volume of powder. A satisfactory consent is got with an experiment for two extreme orientations of the measuring magnetic field.

Keywords: Ferromagnetic resonance, ferrite, anisotropy.

Введение

Микropорошок магнетита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ достаточно хорошо известен как один из материалов используемых в качестве рабочей среды для магнитной записи информации. Изучение магнитных свойств этого соединения проводилось в большом количестве исследований [1-3], и основная сложность интерпретации полученных результатов связана как с порошковым состоянием образцов, то есть необходимостью учета разбросов частиц по форме, размерам и ориентациям относительно внешнего поля, так и с учетом межчастичных взаимодействий. При переходе к нанометровому размерному диапазону частиц появляются дополнительные осложнения, связанные с проявлениями эффектов на поверхности частиц, а также с суперпарамагнитным состоянием самого 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 данной работы являлись резонансные исследования текстурированной суспензии частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с микрометровым диапазоном размеров для разделения вкладов объемной кубической анизотропии и анизотропии формы частиц в угловой зависимости положения и формы полосы резонансного поглощения, а также оценка эффективности текстурирования в использовавшихся условиях эксперимента.

Образцы и методика эксперимента

Исследования спектров ферромагнитного резонанса проводились на спектрометре JEOL-ХК на фиксированной частоте $\nu = 9,26$ ГГц. Магнитное поле спектрометра достигало 12 кЭ, и оно же использовалось для ориентирования коллоидных частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Суспензия затем замораживалась с помощью устройства для изменения температуры образца спектрометра в протоке паров охлаждающей жидкости, в данном случае азота.

Частицы исследованного порошка маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имели хорошо выраженную игольчатую форму, отношение длины к поперечному размеру частиц отражается гистограммой на рис. 1. Процентное содержание частиц с соответствующим аспектным отношением определялось по электронномикроскопическим снимкам. Аппроксимируя форму частиц эллипсоидами вращения, можно получить размагничивающие коэффициенты, соответствующие их основным типоразмерам и необходимые для расчетов анизотропии формы. Размагничивающие факторы представлены в таблице 1, для их определения использовались графики из работы [4].

Магнитные свойства объемного материала $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ известны достаточно хорошо. Температура Кюри для него составляет $T_c = 590$ К, что существенно выше температур, использовавшихся в данной работе. Магнитокристаллическая объемная анизотропия $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ кубическая, параметр анизотропии составляет $K_1 = -4,7 \times 10^4$ эрг/см³ [5], магнитный момент ячейки направлен вдоль осей [110]. Величина магнитного момента насыщения M по данным различных источников [5-7] составляет от 300 до 400 гаусс.

Жидкостной средой для коллоидной суспензии порошка $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ выбран этиленгликоль с температурой замерзания в районе 200 К. В отличие от водных 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 мг/мл, она соответствует минимуму межчастичных магнитодипольных взаимодействий, что проявляется в минимальном значении ширины резонансной линии. Суспензия частиц, помещенных в тонкостенную кварцевую трубку диаметром 5 мм, подвергалась обработке в ультразвуковом диспергаторе типа УЗДН при комнатной температуре в течение ~ 20 мин. После этого образец в трубке помещался в цилиндрический резонатор спектрометра, работающий на волне H_{011} , где выдерживался при комнатной температуре в течении 10 мин. в магнитном поле 10 кЭ, в котором образец замораживался до температуры 90 К.

Основные измерения спектров резонансного

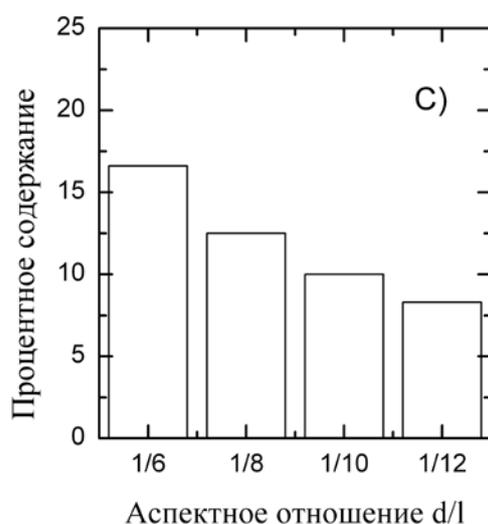
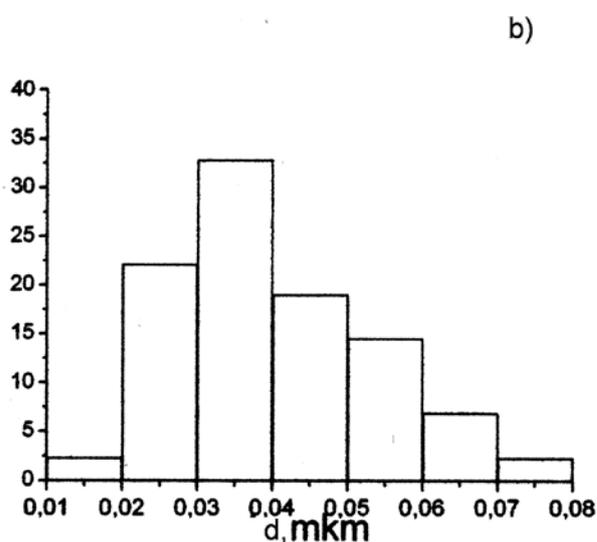
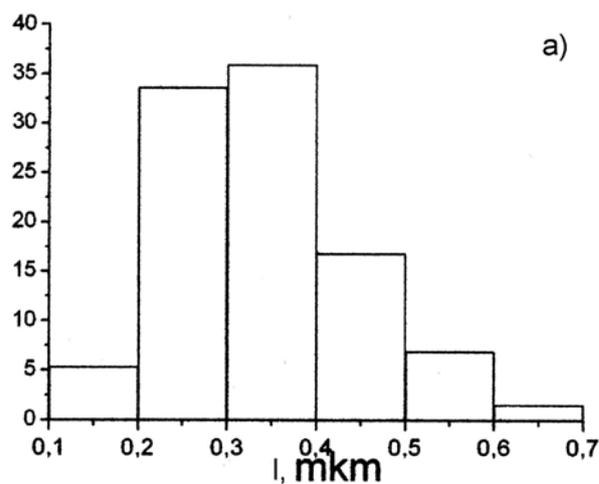


Рис. 1 Характеристические размеры частиц порошка исследуемых образцов.

поглощения проводились при этой температуре для направлений измерительного внешнего поля вдоль (H_{\parallel}) и поперек (H_{\perp}) направления предварительной поляризации частиц. Существенное изменение формы полосы резонансного поглощения, полученное для этих ориентаций и изображенное на рис. 2, свидетельствует о заметной степени текстурирования образца. Для сравнения там же приведена форма полосы поглощения для суспензии, подвергнутой ультразвуковой диспергации 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.

Расчетный формализм и процедура компьютерной обработки

Из-за малого значения параметра K_1 анизотропия формы игольчатых частиц доминирует, и во внешнем магнитном поле взвешенные в суспензии магнитные частицы приобретают преимущественное ориентирование 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 величины поляризуемого 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 количество частиц в образце, $\Theta_{1/2}$ – значение угла Θ для половины частиц образца, характеризующее ширину функции распределения.

В свою очередь резонансное значение магнитного поля частицы H_0 также зависит от угла Θ , что выражается известной формулой Киттеля [8], учитывающей анизотропию формы частиц:

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \left[H_0 + M(N_{\perp} - N_{\parallel}) \cos^2 \Theta \right] \times \left[H_0 + M(N_{\perp} - N_{\parallel}) \cos 2\Theta \right] \quad (2)$$

для случая $\frac{\omega}{\gamma} \gg M(N_{\perp} - N_{\parallel})$, 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 1. Объемная

магнитокристаллическая анизотропия также дает вклад в угловую зависимость резонансного поля, который будет зависеть от кристаллографического направления роста игольчатых кристаллов. В общем случае этот вклад выражается как[4]:

$$\frac{\omega}{\gamma} = H_0 + H_{A1} \left(2 - \frac{5}{2} \sin^2 2\Theta_0 - \frac{5}{2} \sin^4 \Theta_0 \sin^2 2\varphi_0 \right) \quad (3)$$

где Θ_0 и φ_0 – углы между направлением поля и кубическими осями 4^{го} порядка, и $H_{A1} = \frac{K_1}{M}$ –

эффективное поле кубической анизотропии. Наконец, учтя гауссову форму резонансной линии индивидуальной частицы

$$f(H) = \exp\left[-\left(\frac{H - H_0(\Theta)}{\Delta H}\right)^2\right], \quad (4)$$

контур полосы поглощения может быть рассчитан количественно. В процессе расчета предполагалось, что основные типоразмеры частиц образца дают вклад в интенсивность в соответствии с весовыми множителями их процентного содержания, а распределение частиц по ростовым ориентациям равновероятно. Поскольку значения угла Θ одновременно определяют резонансные поля частиц и их количество, это позволяет однозначно получить интенсивность поглощения при каждом значении поля как величину, пропорциональную числу частиц, т.е. $I(H_0) \sim n(H_0)$. Окончательная форма полосы поглощения $I(H)$

Таблица 1

Размагничивающие факторы для основных типоразмеров частиц образца

Аспектное отн. d/l	Проц. содержание	N_{\parallel}	N_{\perp}
1/6	0,1666	0,5	6,03
1/8	0,125	0,314	6,09
1/10	0,1	0,25	6,13
1/12	0,083	0,226	6,15

получится при учете конечной ширины резонансной линии ΔH группы частиц, резонирующих при данном значении поля. Поэтому процедура компьютерного расчета состояла из вычисления значения угла Θ для массива дискретных значений резонансного поля H_0 в соответствии с выражениями (2,3) и значений функции распределения (1) при этих углах. Интенсивность

поглощения при каждом текущем значении поля H определялась как:

$$I(H) \sim \sum_{H_{\min}}^{H_{\max}} I'(H_0) \cdot f(H) \quad (5)$$

Подгоночными параметрами расчета для сравнения с экспериментом служили M , ΔH и $\Theta_{1/2}$, а также доля недиспергированных частиц в объеме образца.

Обсуждение результатов и выводы

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 значения $M = 350$ Гс, $\Delta H = 1,2$ кЭ, $\Theta_{1/2} = 45^\circ$. Следует отметить, что величина параметра M четко формирует положение низкополевого фронта для ориентации H_{\parallel} и высокополевого фронта для H_{\perp} , то есть максимальное и минимальное значение 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 в основном определяет форму малоинтенсивных высокополевого и низкополевого «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 c на рис.2).

Величина параметра $\Theta_{1/2}$ слабо влияет на форму полосы поглощения при значениях $\Theta \leq 45^\circ$. Для больших значений $\Theta_{1/2}$ происходит подъем расчетной формы $I(H)$ в районе средних полей, а также формирование заметного дополнительного максимума в районе верхней границы полосы для ориентации H_{\parallel} , что связано с конечным значением числа частиц с углом ориентации $\Theta = 90^\circ$. Поэтому значение этого параметра выбрано как $\Theta = 45^\circ$.

Таким образом, при описании формы полосы поглощения с указанными значениями параметров удается получить удовлетворительное согласие с экспериментом для обеих ориентаций поля в области низкополевого и высокополевого краев. Однако в районе средних значений магнитного поля $\sim 2 \div 3$ кЭ расчетная интенсивность оказывается ниже экспериментально наблюдаемой, и разность можно связать с поглощением за счет недиспергированной части объема.

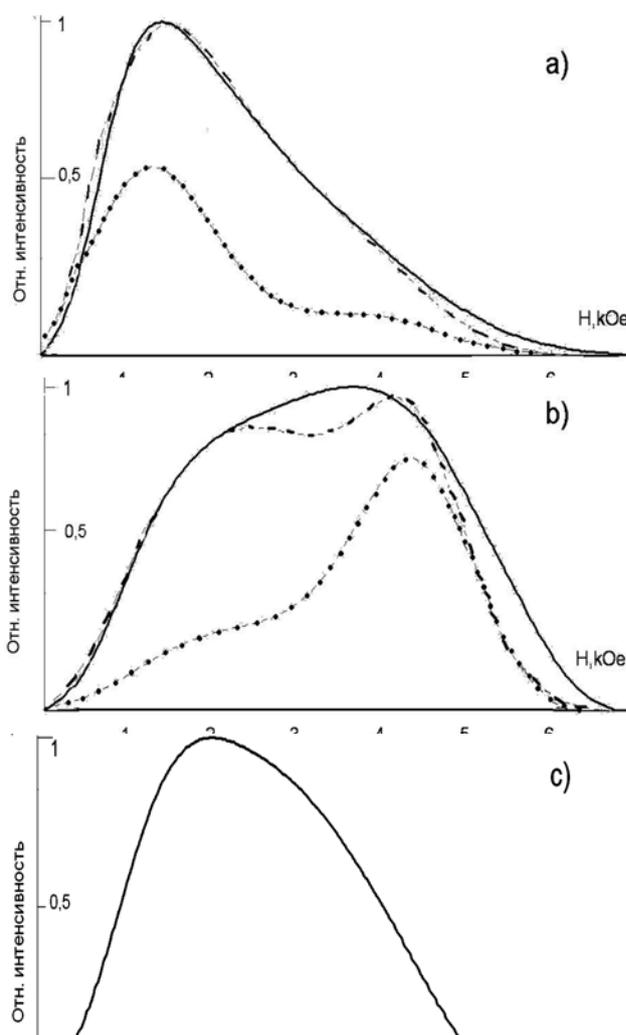


Рис. 2 Форма полосы ФМР поглощения для ориентации измерительного поля:

а) H_{\parallel} ; б) H_{\perp} . в) форма полосы нетекстурированного образца.

— форма полосы, наблюдаемая в эксперименте;
 - - - - - результирующая расчетная форма полосы;
 - · - · - · расчетная форма полосы в соответствии с выражениями (2) и (3).

Оптимальное согласие с экспериментом достигается в предположении, что интегральная интенсивность недиспергированной части, пропорциональная числу недиспергированных частиц, составляет 35% от интегральной интенсивности расчетных кривых для ориентаций H_{\parallel} и H_{\perp} . Результирующая форма полосы поглощения для обеих ориентаций указана на рис. 2а и 2б штриховой линией. Экспериментально наблюдаемая интенсивность поглощения воспроизводится проведенным расчетом 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. Аналогичное увеличение длительности процесса поляризации частиц в магнитном поле и повышение величины поляризующего поля должны повысить степень текстурирования суспензии и обострить зависимость $\eta(\Theta)$. Этому также может способствовать повышение температуры жидкости в процессе поляризации, снижающее ее вязкость. Подобные эксперименты планируется в дальнейшем при исследовании суспензий ферритов с нанометровыми размерами частиц.

1. M. Levy, C. Wilhelm, S. Siaugue, O. Horner, J. Bacri and F. Gazeau, *J. Phys.: Condens. Matter* 20 (2008) 204133 (5pp).
2. S. Zhou, X. Zhang, H. Gong, B. Zhang, Z. Wu, Z. Du and S. Wu, *J. Phys: Condens. Matter* 20 (2008) 075217 (4pp).
3. T. N. Shendruk, R. D. Desautels, B.W. Southern and J van Lierop, *Nanotechnology* 18 (2007) 455704 (6pp).
4. Гуревич А.Г. “Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках”, - М., “Наука”, 1973 г., 591с.
5. J. B. Birks, *Proc. Phys. Soc. B*63 (1950) 65.
6. N. Guskos, J. Typek, M. Maryniak, Z. Roslaniec, P. Petridis, M. Kwitkowska, *Material Science – Poland*, Vol. 23, #4 2005.
7. F. Gazeau, J.C. Bacri, F. Gendron, R. perzynski, Yu. L. Raikher, V.I. Stepanov, E. Dubois, *Jornal of Magnetism and Magnetic Materials* 186 (1998) 175 – 187.
8. C. Kittel, *Phys. Rev.* 73, #2, 155 (1948)