

Тонкая структура спектров ферромагнитного резонанса дисперсных магнетиков

О. Н. Мартьянов¹⁾, Р. Н. Ли⁺, В. Ф. Юданов

Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия

⁺ Институт ядерной физики им. Г. И. Будкера Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 8 мая 2002 г.

Метод ферромагнитного резонанса (ФМР) использован для исследования порошка Ni, диспергированного в диамагнитной твердой матрице. Изучена тонкая структура, наблюдающаяся на фоне широких бесструктурных линий ФМР обычных неориентированных поликристаллов. Предложена модель, согласно которой наблюдаемые узкие линии появляются в спектрах ФМР вследствие скачкообразных изменений условий резонанса системы, вызванных резким изменением намагниченности образца при изменении внешнего магнитного поля. В отличие от эффекта Баркгаузена, регистрируемая в спектрах ФМР тонкая структура наблюдается в более сильных полях, характерных для процессов вращения намагниченности. Показано, что физической причиной скачков намагниченности в этом случае может являться магнитное межчастичное взаимодействие, а также сложная анизотропия частиц.

PACS: 75.50.Tt., 75.60.-d

Применение информативного во многих случаях метода ферромагнитного резонанса (ФМР) при исследовании дисперсных магнетиков ограничивается сильным неоднородным уширением, возникающим вследствие хаотической ориентации магнитно-анизотропных частиц [1]. В результате обычно регистрируется несимметричная линия поглощения с шириной, обусловленной величиной анизотропии магнитных взаимодействий. Новые возможности получения информации о структуре дисперсных магнетиков появляются при анализе дополнительных весьма слабых и необычно узких линий ФМР.

В работе исследованы образцы порошка никеля, приготовленного диспергированием в расплавленной парафиновой матрице с последующим охлаждением до комнатной температуры. Для разрушения агломератов порошка применяли ультразвуковую обработку расплавленных суспензий. По данным электронной микроскопии, в образце присутствовали частицы с размером от 0.2 до 10 мк. Доля мелких частиц значительно возрастала после ультразвуковой обработки. Спектры ФМР регистрировали с помощью радиоспектрометра Bruker-EMX 3-сантиметрового диапазона. Образцы располагали в центре прямоугольного резонатора типа TE₁₀₂ (магнитная компонента СВЧ поля перпендикулярна направлению постоянного магнитного поля). Регистрировали первую производную спектра поглощения при частоте модуляции

постоянного поля 100 кГц. Измерения проводили при комнатной температуре.

На рис.1 приведен спектр порошка Ni с широким распределением частиц по размерам от 0.1 до 10 мк.

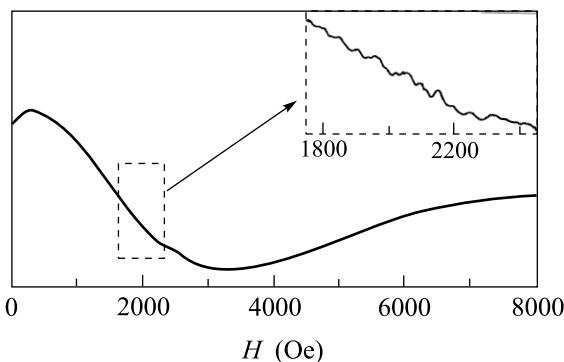


Рис.1. Спектр ферромагнитного резонанса порошка никеля в парафиновой матрице. По данным электронной микроскопии, в образце присутствуют частицы с размерами от 0.2 до 10 мк. Содержание Ni ~ 5 вес.%

На фоне широкого спектра можно обнаружить весьма слабые и узкие линии поглощения (приведенные на вставке), которые наблюдаются в широком диапазоне. Ниже мы будем использовать термин “тонкая структура ФМР” (ТС ФМР) для названия этой особенности спектра. Для анализа тонкой структуры удобно вычлест широкую гладкую составляющую, используя стандартную функцию программы Microcal Origin. Процедура сглаживания заключа-

¹⁾ e-mail: oleg@catalysis.nsk.su

ется в следующем: вычисляется фурье-образ спектра, затем в соответствие с заданными параметрами в нем исключаются гармоники выше заданной и производится обратное преобразование. Результирующий спектр тонкой структуры вычисляется как разность экспериментального и сглаженного спектров (рис.2). Подчеркнем, что ТС ФМР регистрируется в спектрах

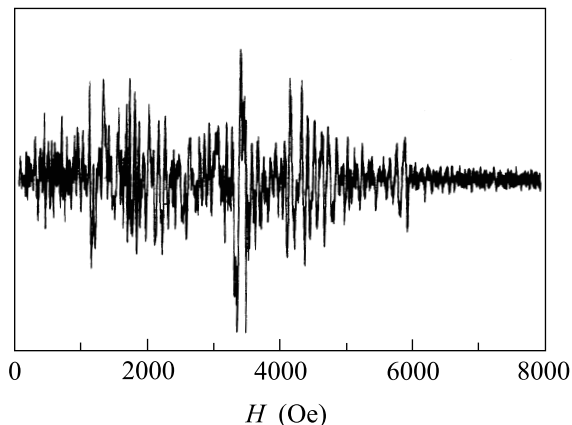


Рис.2. Тонкая структура спектра ФМР порошка никеля в парафиновой матрице, полученная после процедуры вычитания широкой гладкой составляющей. Содержание Ni в образце ~ 5 вес.%

и без применения каких-либо дополнительных математических процедур при достаточно хорошем отношении сигнал/шум.

Число линий в тонкой структуре (рис.2) может достигать нескольких сотен, а диапазон регистрации – от практически нулевых полей до близких к максимально достижимым в ЭПР-спектрометре магнитным полям. Ширина наиболее узких линий составляет несколько эрстед (вставка на рис.3).

Для наблюдаемых спектров характерна сильная ориентационная зависимость, при этом огибающая ТС ФМР сохраняется. При изменении положения образца в резонаторе спектрометра положение и форма отдельных линий меняется случайным образом, однако естественным критерием их реальности является строгая воспроизводимость в независимых сериях регистрации.

Тонкая структура обладает необычными для неоднородно-уширенных спектров ФМР свойствами, которые заключаются в очень высокой чувствительности к внешним воздействиям на образец (изменение газовой среды, температуры, облучение светом и т.п.) [2].

Вид ТС ФМР в значительной степени определяется условиями приготовления дисперсного образца. Установлено, что разнообразие ТС ФМР ферропорош-

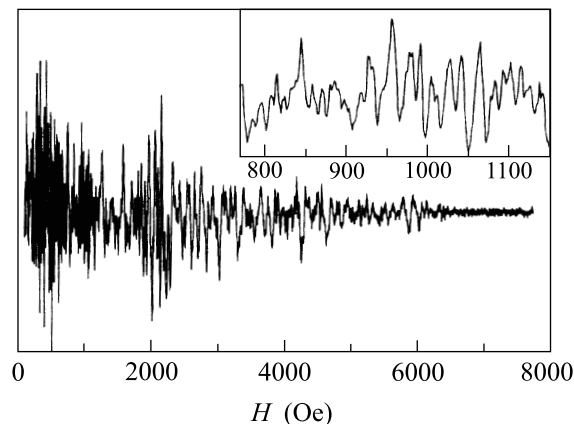


Рис.3. Тонкая структура спектра ФМР порошка никеля, приготовленного ультразвуковым диспергированием в расплавленной парафиновой матрице. Содержание Ni в образце ~ 1 вес.%

ков возникает вследствие разной значимости магнитных межчастичных взаимодействий. Так, разделение агрегированных частиц ультразвуковым диспергированием порошка Ni в парафиновой матрице при содержании ферромагнитной фазы ~ 1 вес.% приводит к существенному упрощению тонкой структуры спектра (рис.3). Линии различной ширины, присутствующие в ТС ФМР образца до диспергирования (рис.2), оказываются сгруппированными в определенных областях магнитного поля (рис.3). В каждой области можно выделить значение магнитного поля, отвечающее максимуму интенсивности линий тонкой структуры.

Сопоставление наблюдаемых спектров и литературных данных показало, что появление ТС ФМР связано с процессами намагничивания частиц образца. Ранее Киттелем [3] было экспериментально и теоретически показано, что для намагничивания изолированных сферических частиц необходимо преодолеть собственное магнитное поле размагничивания, которое для однодоменных частиц имеет значение порядка $H_{cs} \approx 2K_a/J_s$, для многодоменных – $H_{cm} \approx 4\pi J_s/3$ (где K_a – константа кристаллографической анизотропии, J_s – намагниченность насыщения). В случае металлического никеля соответствующие значения магнитных полей равны: для однодоменных частиц – $H_{cs} \sim 550$ Э, для многодоменных – $H_{cm} \sim 2100$ Э.

Как видно, эти значения с хорошей точностью соответствуют максимумам областей наблюдаемой тонкой структуры спектра. Так, область узких линий в малых полях соответствует однодоменным частицам, в то время как область более широких линий с максимумом в поле ~ 2100 Э – многодомен-

ным. В случае не сферичности отдельных частиц наблюдаются отклонения от приведенных выше значений, связанные с учетом размагничивающего фактора формы. Линии поглощения в больших полях можно отнести к процессам намагничивания наиболее крупных агломерированных частиц, имеющих неправильную форму и большой размагничивающий фактор.

Качественно это предположение подтверждается экспериментально. Как было описано выше, при приготовлении образца металлического никеля порошок, помещенный в парафиновую матрицу, подвергается ультразвуковому диспергированию, что по данным электронной микроскопии приводит к увеличению количества изолированных частиц размером от нескольких сот ангстрем до микрона. В образце, который перемешивался механически в парафиновой матрице без ультразвукового диспергирования количество частиц с размером меньше микрона существенно меньше. Тонкая структура ФМР образца, приготовленного таким способом, приведена на рис.4. Как видно, в спектре отсутствует низкополевая область с

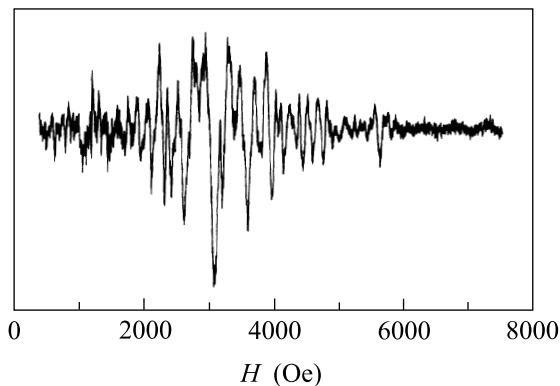


Рис.4. Тонкая структура спектра ФМР порошка никеля, приготовленного механическим перемешиванием в парафиновой матрице, без ультразвукового диспергирования. Содержание Ni в образце ~ 1 вес. %

наиболее узкими линиями. Это согласуется с отсутствием в образце заметного количества мелких частиц.

Обычно процессы намагничивания не приводят в спектрах ФМР к появлению новых линий малой ширины. Известно также, что линия ФМР монокристалла Ni имеет ширину не менее $\sim 10^2$ Э [4]. Можно предположить, что узкие линии появляются в спектрах ФМР вследствие скачкообразного изменения условий резонанса при намагничивании ферромагнитных частиц. Одним из возможных механизмов таких изменений является необратимое враще-

ние вектора намагниченности, приводящее к появлению гистерезиса.

В классическом случае одноосного ферромагнитного кристалла скачок намагниченности при увеличении магнитного поля может произойти лишь один раз. Для повторения подобного скачка необходимо поместить кристалл в магнитное поле противоположного направления. Однако в случае реального поликристалла в результате, например, межчастичных взаимодействий или в случае изолированных анизотропных частиц неправильной формы это условие, как оказывается, не является необходимым.

Для иллюстрации возможности возникновения гистерезиса и связанных с ним скачков намагниченности при положительных значениях магнитного поля рассмотрим простейшую модельную систему, состоящую из двух одинаковых однодоменных частиц, помещенных в магнитное поле. Будем считать, что обе частицы обладают аксиальной анизотропией, которая может иметь как геометрический (анизотропия формы), так и кристаллографический характер (кристаллографическая анизотропия). С учетом этой анизотропии и диполь-дипольного взаимодействия энергия системы имеет следующий вид:

$$E = E_K + E_{dd} + E_H = -\frac{KV}{\mu^2}[(\mu_1 \mathbf{n}_1)^2 + (\mu_2 \mathbf{n}_2)^2] + \frac{d^2 \mu_1 \mu_2 - 3(\mathbf{d} \mu_1)(\mathbf{d} \mu_2)}{d^5} - \mathbf{H}(\mu_1 + \mu_2),$$

где K – эффективная константа анизотропии, V – объем каждой частицы, $\mu_{1,2}$ – векторы магнитных моментов частиц ($\mu = |\mu_1| = |\mu_2|$), $\mathbf{n}_{1,2}$ – направления легких осей намагничивания частиц, \mathbf{d} – вектор их относительного расположения. Моделирование показывает, что в этой системе возможно появление гистерезиса при изменении величины магнитного поля без изменения его направления на противоположное. Рассмотрим, например, случай, когда вектор магнитного поля \mathbf{H} направлен вдоль \mathbf{d} , легкие оси частиц направлены одинаково, $\mathbf{n}_1 = \mathbf{n}_2 = \mathbf{n}$, и угол между \mathbf{n} и \mathbf{H} составляет 82° . При величине диполь-дипольного взаимодействия $\mu^2/d^3 = KV$ наблюдается гистерезис вблизи поля $H = 0.7KV/\mu$ (см. рис.5). Скачок проекции намагниченности на направление магнитного поля связан с необратимыми вращениями магнитных моментов при $H = 0.678KV/\mu$ и $H = 0.748KV/\mu$. На рис.6 показаны вращения векторов магнитных моментов при уменьшении магнитного поля со значения $H = 5KV/\mu$ до нуля. При поле $H = 0.678KV/\mu$ исчезает “коллинеарный” минимум и система переходит в “антиколлинеарный”

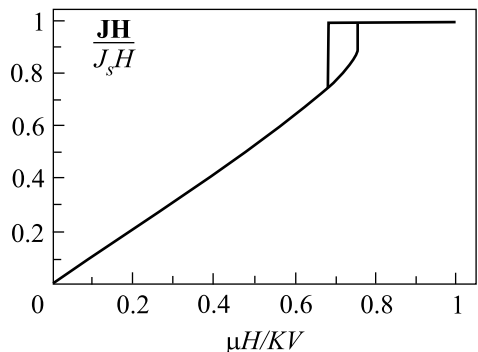


Рис.5. Зависимость величины проекции на направление магнитного поля суммарного магнитного момента системы из двух частиц от величины внешнего поля. Частицы обладают магнитной анизотропией и взаимодействуют диполь-дипольным образом. Гамильтониан системы и его параметры приведены в тексте

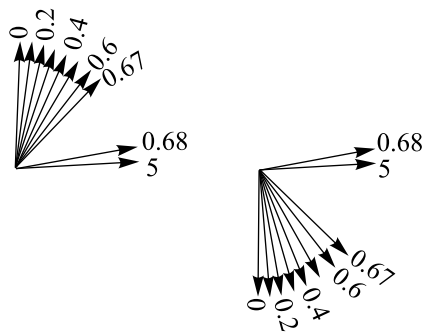


Рис.6. Вращение векторов намагниченности частиц при изменении магнитного поля от значения $H = 5KV/\mu$ до нуля. При значении поля $H = 0.678KV/\mu$ происходит необратимое вращение векторов намагниченности, связанное с исчезновением “коллинеарного” минимума

минимум. При увеличении поля от нуля “антиколлинеарный” минимум исчезает при $H = 0.748KV/\mu$ и система переходит в коллинеарное состояние.

Таким образом, для наблюдения петли гистерезиса достаточно изменять поле в пределах $H = 0.6-0.8(KV/\mu)$ и, в частности, не нужно менять его направление на противоположное. Очевидным и важным обстоятельством является то, что при необратимом вращении векторов магнитных моментов частиц скачкообразно изменяется условие резонанса системы. Это естественно приводит к изменению поглощения СВЧ поля, что регистрируется в виде дополнительных узких линий в спектре ФМР.

Описанный механизм позволяет также объяснить наблюдаемую в эксперименте сильную угловую зависимость. Например, при уменьшении угла между

\mathbf{n} и \mathbf{H} на два градуса (до 80°) петля гистерезиса на рис.5 сдвигается на величину порядка своей ширины. В остальных участках кривая изменяется очень слабо.

В описанной системе подобная ситуация не является уникальной, гистерезис в положительных полях наблюдается и при других параметрах системы. Интересная ситуация возникает при направлении магнитного поля, перпендикулярном к направлению \mathbf{d} , при силе диполь-дипольного взаимодействия $\mu^2/d^3 = 1.5KV$ и угле между \mathbf{n} и \mathbf{H} равном 5° . При изменении магнитного поля от нуля в этом случае происходит два необратимых вращения векторов магнитных моментов частиц при $H = 1.56KV/\mu$ и $H = 2.03KV/\mu$, причем при втором вращении проекция намагниченности на направление магнитного поля уменьшается.

В результате проведенного анализа можно сделать вывод, что условие возникновения гистерезиса имеет вид: $\mu H \sim KV \sim \mu^2/d^3$. Это объясняет появление ТС ФМР в полях магнитного насыщения однодоменных частиц ($H_{cs} \sim 550 \text{ Э}$) [3].

Рассмотрение процесса намагничивания изолированной частицы показывает, что появление гистерезиса в положительных полях возможно и в отсутствие межчастичного взаимодействия при наличии кристаллографической анизотропии частицы или сложной анизотропии формы.

Известный пример, в котором кристаллографическая анизотропия частицы приводит к появлению гистерезиса в положительных полях, реализуется при помещении одной частицы с кубической симметрией во внешнее магнитное поле, приложенное вдоль кристаллографического направления $(1, 1, 1)$ [5]. В результате численного моделирования нами было показано, что в этом случае гистерезис наблюдается лишь при попадании вектора внешнего поля в узкий телесный угол $\sim 1^\circ$ вдоль этого направления. Вследствие того, что вероятность такого направления поля мала, этот механизм не может объяснить ТС ФМР с большим числом линий в широком диапазоне магнитных полей, наблюдаемую в рассматриваемой системе.

В то же время, наличие сложной анизотропии формы частицы может приводить к появлению гистерезиса в положительных полях для большинства хаотически ориентированных невзаимодействующих ферромагнитных частиц образца.

Появление линий ТС ФМР в более сильных полях вблизи магнитного насыщения многодоменных частиц также связано с необратимыми вращениями магнитных моментов, которые в данном случае сопря-

жены с изменением числа доменов в многодоменной частице.

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования (Институт химической кинетики и горения СО РАН) при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 02-03-33322), и INTAS (грант молодых ученых # YSF 01/1-14).

-
1. E. Schloemann, J. Phys. Chem. Solids **6**, 242 (1958).
 2. V. F. Yudanov, O. N. Martyanov, and Yu. N. Molin, Chem. Phys. Lett. **284**, 435 (1998).
 3. Ch. Kittel, J. K. Galt, and W. E. Campbell, Phys. Rev. **77**, 725 (1950).
 4. D. S. Rodbell, Physics **1**, 179 (1965).
 5. Н. С. Акулов, *Ферромагнетизм*, М.-Л.: ГИИТ, 1939.