

## МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

### Спонтанная намагниченность в ферромагнетиках. Обменное взаимодействие

Все материалы состоят из атомов, расположенных упорядоченно или нет в пространстве. В каждом атоме по орбитам движутся электроны. Для  $s$ -орбиталей (проекция в виде круга) движение электрона можно рассматривать как замкнутый контур с током силой  $\vec{I}$ . Это элементарный источник магнетизма. Такой контур площадью  $S$  будет обладать магнитным моментом

$$\vec{m} = I S \vec{n}$$

(где  $\vec{n}$  - нормаль к контуру)(рис. 1). У большинства атомов магнитные моменты электронов складываются и суммарный момент равен нулю. У переходных элементов (Fe, Ni, Co) с недостроенными  $d$ -и  $f$ -орбиталями моменты атомов не равны нулю, они очень большие и объединяются параллельно посредством обменного взаимодействия электронов. В этом случае обменный интеграл положителен. Ферромагнетики состоят из зерен – доменов, с одинаковой ориентацией циркулирующих микротоков, т. е. имеется дальний ферромагнитный порядок магнитных моментов атомов, ионов или коллективизированных электронов. Это явление называется спонтанной намагниченностью. В ферромагнитных веществах внутреннее магнитное поле в сотни и тысячи раз превышает вызвавшее его внешнее магнитное поле.

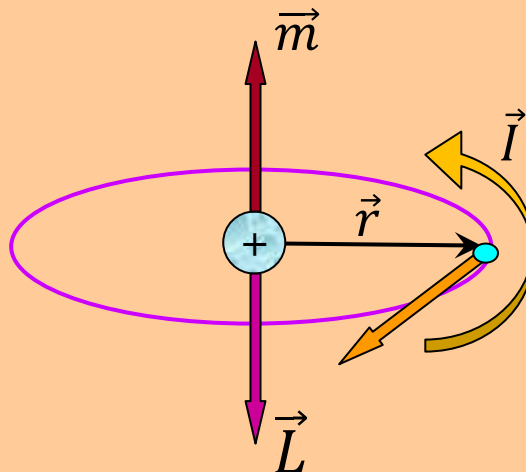


Рисунок 1 - Магнитный момент электрона, движущегося вокруг ядра

Движущийся по орбите электрон образует круговой ток, направленный противоположно направлению движения электрона. При этом сила тока

$$I = \frac{e}{T}$$

где  $e$  – заряд электрона;  $T$  – период обращения электрона по орбите.

Так как линейная скорость электрона

$$v = \frac{2\pi}{T} r,$$

то

$$m = \frac{e\pi r^2}{T} = \frac{erv}{2}$$

Вектор орбитального магнитного момента электрона  $\vec{m}$  перпендикулярен плоскости его орбиты и его направление определяется по правилу правого буравчика. На рис. 1 также показан орбитальный механический момент электрона или момент импульса  $\vec{L}$ , которым обладает электрон в результате своего движения по орбите. Модуль орбитального механического момента электрона будет

$$L = mvr$$

где  $r$  – радиус орбиты,  $m$  – масса электрона.

Вектор орбитального механического момента электрона образует правовинтовую систему с направлением скорости электрона, поэтому противоположен по направлению вектору  $\vec{m}$ . Связь между орбитальным магнитным и орбитальным механическим моментами электрона

$$\vec{m} = -\frac{e}{2m_e} \vec{L}$$

Знак минус в формуле указывает на то, что направления этих векторов противоположны.

Отношение магнитного момента к механическому моменту называется **гиромагнитным отношением электрона**:

$$\frac{m}{L} = \frac{e}{m_l}$$

где  $m_l = -l, -(l-1), \dots, -1, 0, \dots, (l-1)$ ,  $l$  – **магнитное квантовое число**.

**Модуль орбитального магнитного момента**

$$m_l = \frac{e}{2m_e} \hbar \sqrt{l(l+1)} = \mu_B \sqrt{l(l+1)}$$

Величина  $\mu_B = \frac{e}{2m_e} \hbar$  называется **магнетоном Бора**.

Орбитальный магнитный момент электрона может быть выражен в магнетонах Бора.

Согласно **правилу Хунда** электроны в пределах данного подуровня располагаются сначала каждый в отдельной ячейке в виде неспаренных “холостых” электронов. Иными словами, при данном значении  $l$  электроны в атоме располагаются так, что суммарное спиновое число их  $\sum m_s$  максимально. Например, если в трех  $p$ -ячейках надо разместить три электрона, то каждый из них будет располагаться в отдельной ячейке в терминах электронных формул и схем:

$$\boxed{\uparrow \uparrow \uparrow} - \sum m_s = +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{3}{2},$$

А не так:

$$\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \uparrow & \downarrow & \uparrow & \phantom{\uparrow} \\ \hline \end{array} - \sum m_s = +\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$$

В атомах с достаточно большими порядковыми номерами электроны сгруппированы в электронные оболочки (слои). Максимальное число электронов в слое равно  $2n^2$ . В слоях имеются подслои: первый  $s$ , второй  $p$ , третий  $d$ , четвертый  $f$ , пятый  $g$  (рис. 2). Для каждого подслоя

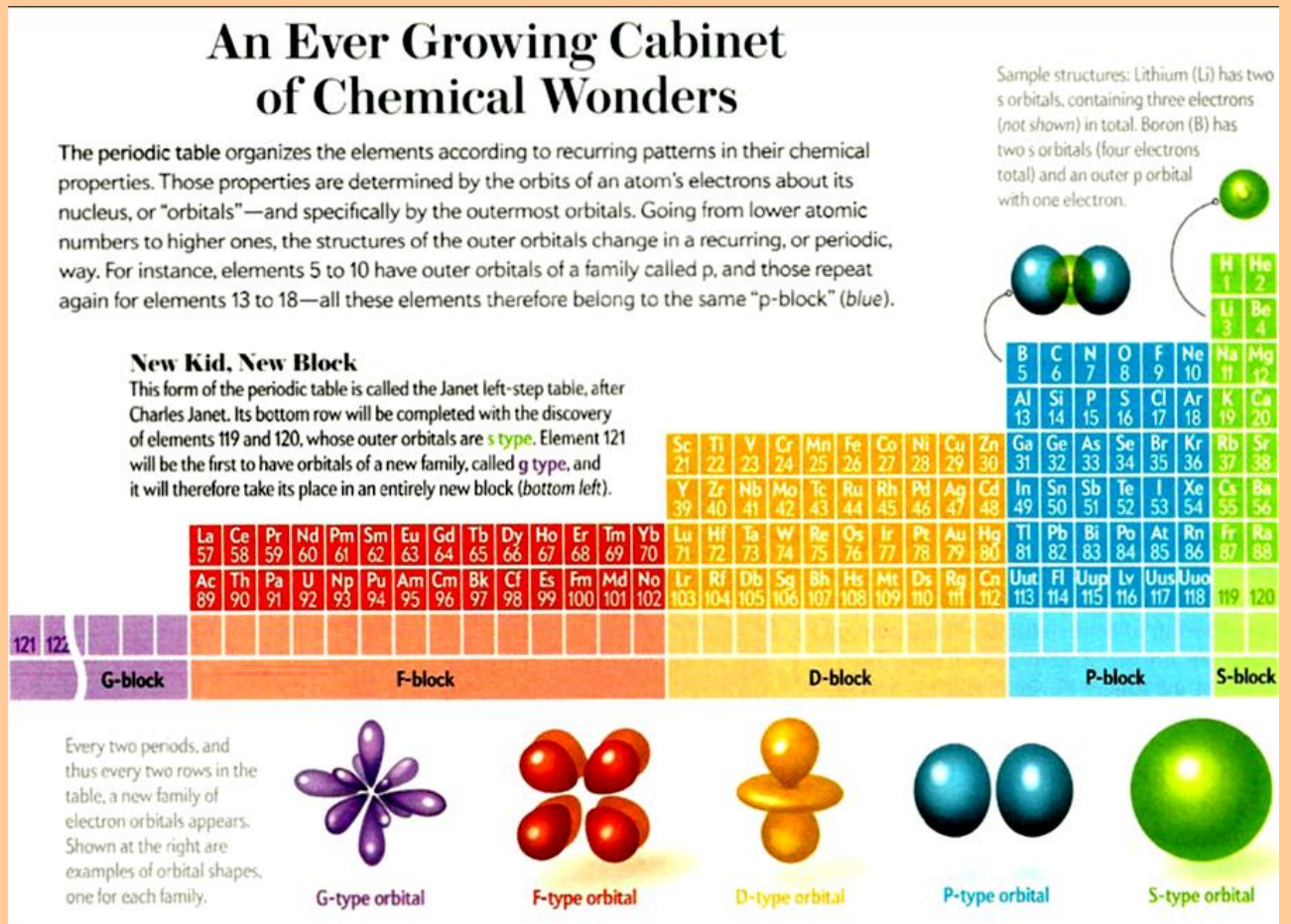


Рисунок 2 – Электронное строение элементов

существует свое предельное число электронов, полностью заполняющих подслои, причем у заполненных слоев и подслоев как орбитальные, так и спиновые магнитные моменты взаимно скомпенсированы. По мере увеличения числа электронов в атоме происходит последовательное заполнение слоев и подслоев и лишь у ферромагнетиков эта последовательность нарушается.

На рисунке 3,  $a$  изображены электронные слои (их номер обозначают цифрой) и подслои ( $s$ ,  $p$ ,  $d$ ) в атоме железа. В скобках около каждого подслоя указано число электронов, необходимое для полного его заполнения. Например, подслой  $3d$  еще не заполнен (в нем шесть электронов, а для заполнения нужно десять) и в то же время началось заполнение следующего

подслоя 4s, который имеет два электрона. В незаполненном подслое пять электронов обладают положительным (правым) спином и лишь один – отрицательным (левым). Следовательно, атом железа имеет четыре нескомпенсированных спина. Подобное отсутствие компенсации спиновых моментов в одном из внутренних слоев электронной оболочки атома является необходимым условием ферромагнетизма.

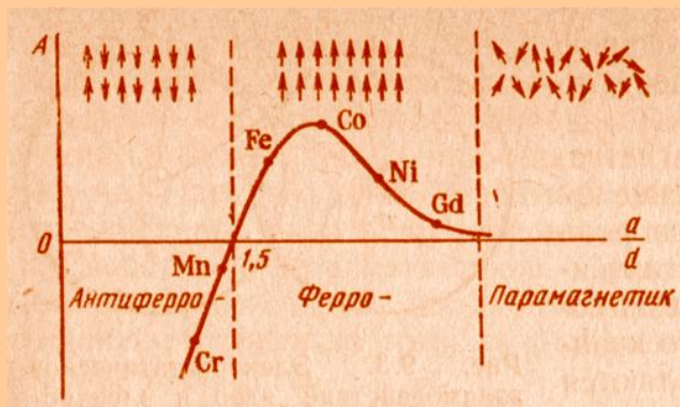
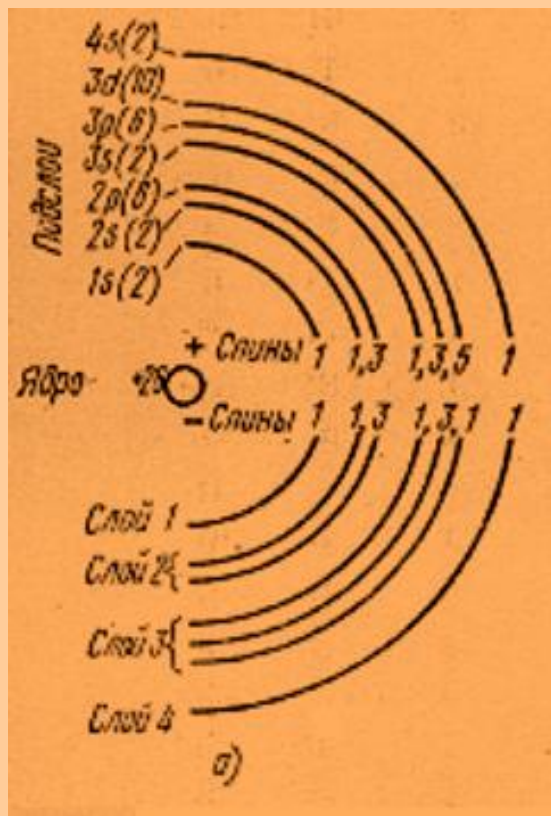


Рисунок 3 – Условия ферромагнетизма:

а - электронные слои и подслои атома железа б - график зависимости интеграла обмена от отношения расстояния между атомами  $a$  к диаметру незаполненного слоя  $d$

Электроны внешнего (наружного) слоя являются валентными и при химических взаимодействиях различных элементов их магнитные моменты взаимно компенсируются даже в том случае, когда у отдельно рассматриваемого атома во внешнем слое имеются электроны с нескомпенсированными спинами.

Наличие нескомпенсированных спинов во внутренних слоях является необходимым, но недостаточным условием ферромагнетизма. Кроме того, изолированные друг от друга атомы таких веществ не проявляют ферромагнитных свойств. Эти свойства наблюдаются только в кристаллическом состоянии при обменном взаимодействии атомов в кристалле, когда электроны внутренних незаполненных слоев принадлежат одновременно и своим и соседним атомам. Такое взаимодействие характеризуется интегралом обмена, величина и знак которого в значительной степени зависят от относительного расстояния между атомами в кристаллической решетке. Вид **интеграла обменного взаимодействия** для двух атомов может быть представлен следующим образом:

$$A = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \int \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} \right) \psi_{a1} \psi_{b1} \psi_{a2} \psi_{b2} dV_1 dV_2$$

Здесь  $\psi_{a1}$  – волновая функция электрона 1 в поле ядра атома  $a$ ,  $\psi_{b2}$  – волновая функция электрона 2 в поле ядра атома  $b$ ,  $r$  – расстояние между электронами в молекуле,  $r_{a2}$  и  $r_{b1}$  – расстояния от ядра атома  $a$  до электрона 2 и от ядра атома  $b$  до электрона 1 соответственно (рис. 4).

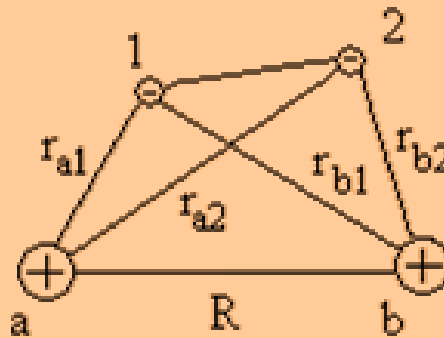


Рисунок 4 – Иллюстрация к обменному взаимодействию между двумя атомами  $a$  и  $b$

При положительном значении этого интеграла обменное взаимодействие атомов приводит к параллельной ориентации нескомпенсированных спинов, обуславливающей спонтанную (то есть самопроизвольную) намагниченность вещества  $M$ , которая характеризует его ферромагнитные свойства. Слово «спонтанная» подчеркивает, что эта намагниченность является следствием сил межатомного взаимодействия, а не появляется, как наведенная намагниченность у диа- и парамагнетиков, лишь в результате воздействия на вещество внешнего магнитного поля. На рисунке 3 (справа) приведена зависимость энергии обменного взаимодействия от степени перекрытия электронных оболочек соседних атомов, характеризуемой отношением  $a/d$ , где  $a$  – расстояние между атомами, а  $d$  – диаметр оболочки, содержащей нескомпенсированные спины. Энергия обменного взаимодействия незначительна, если расстояние между атомами в 3 – 4 раза превышает диаметр электронной оболочки. В этом случае обменные силы не могут противодействовать тепловому движению и вызывать упорядоченное расположение спинов. Соответственно, такие вещества должны проявлять свойства парамагнетиков. При уменьшении расстояния между атомами энергия обменного взаимодействия возрастает, что указывает на усиление обменного взаимодействия, благодаря которому становится возможной параллельная ориентация спинов, характерная для ферромагнетика. При дальнейшем сближении атомов изменяется знак. Это говорит о том, что в случае близкого действия энергетически выгодным является антипараллельное расположение спиновых моментов соседних атомов, т. е. вещества должны быть антиферромагнетиками. На основании изложенного критерий перехода от антиферромагнитного состояния вещества к ферромагнитному состоянию можно представить в виде:  $a/d > 1,5$  (рис. 3).

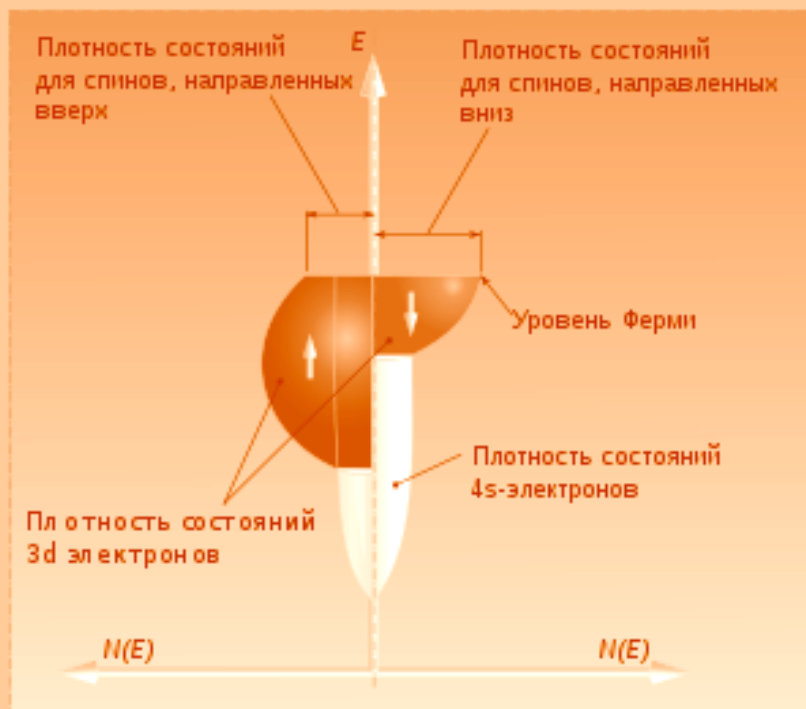


Рисунок 5 – Плотность электронных состояний на уровне Ферми для 3d-электронов с различным направлением спина различна, а для 4s-электронов – одинакова

Обменное взаимодействие в металлах может осуществляться принципиально различными механизмами, зависящим от типа атомных орбиталей, отвечающих за обменное взаимодействие. У таких переходных 3d-металлов, как Fe или Co, определяющую роль в обмене играет перекрытие 3d-волновых функций соседних атомов в кристаллической решетке, в то время, как у 4f-элементов обменное взаимодействие происходит посредством электронов проводимости.

**3d-металлы** характеризуются значительной энергией кулоновского взаимодействия между электронами 3d-зоны по сравнению с их кинетической энергией. Оно же фактически является причиной ферромагнитного упорядочивания. Как для 3d-, так и для 4f-элементов их магнитное упорядочивание зависит от степени заполнения соответствующей зоны. Переходной 3d-металл будет ферромагнетиком, если его 3d-зона содержит малое количество электронов (то есть она должна быть или слабо заполнена, или заполнена почти полностью). Это хорошо иллюстрируется Fe, Co и Ni, где эта зона почти полностью заполнена. Антиферромагнитное состояние будет основным, если она заполнена наполовину. Тогда для зоны, к примеру, заполненной меньше, чем наполовину, электроны двух соседних атомов могут иметь одинаковое направление спина, но разные магнитные квантовые числа, что и определяет ферромагнитное упорядочивание. В случае наполовину заполненной зоны, 3d-электроны соседних атомов вынуждены

иметь противоположное направление суммарного спина для того, чтобы поделить между собой одинаковые магнитные числа.

**4f-металлы.** Редкоземельные элементы имеют частично заполненную 4f-орбиталь, характерный размер которой существенно меньше межатомных расстояний в кристаллической решётке. Поэтому 4f-электроны соседних ионов не могут напрямую взаимодействовать друг с другом. Обменное взаимодействие между ними осуществляется с помощью электронов проводимости. Каждый редкоземельный ион создает возле себя достаточно сильное эффективное поле, которое поляризует электроны проводимости. Такое не прямое обменное взаимодействие между 4f-электронами называют взаимодействием Рудермана-Киттеля-Касуя-Иосиды (РККИ-обменное взаимодействие).

**Намагниченность ферромагнетика  $M$**  (в англоязычной литературе м. б. термин «магнитная поляризация») является макроскопическим параметром вещества (рис. 6) и связана с его микроскопическими параметрами  $m_i$  через их векторную сумму, отнесенную к рассматриваемому объему:

$$\vec{M} = \frac{\sum_i \vec{m}_i}{V}$$

Эта величина измеряется в СИ в А/м, также как вызвавшая ее напряженность магнитного поля  $H$ . Однако  $H$  зачастую выражается в эрстедах (Э).

$$1 \text{ Э} = 79,6 \text{ А/м}$$

Ферромагнитный поликристаллический материал состоит из отдельных зерен как любой поликристалл. Однако в ферромагнетике они называются

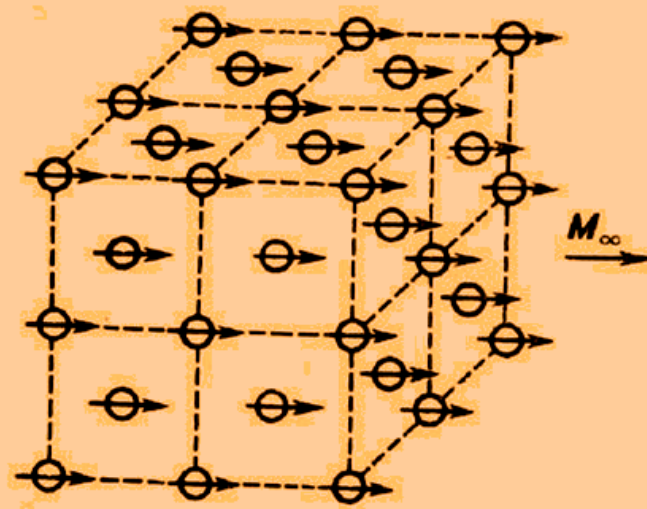


Рисунок 6 – Намагниченность атомов решетки ферромагнетика (никеля)

доменами и могут быть визуализированы методами магнитооптической микроскопии (рис. 7, 8). Каждый домен имеет собственный магнитный момент.

Геометрия доменной структуры ферромагнетика, т. е. характер разбиения его на домены, определяется из условия минимума свободной энергии системы. Однодоменное состояние энергетически невыгодно, так как

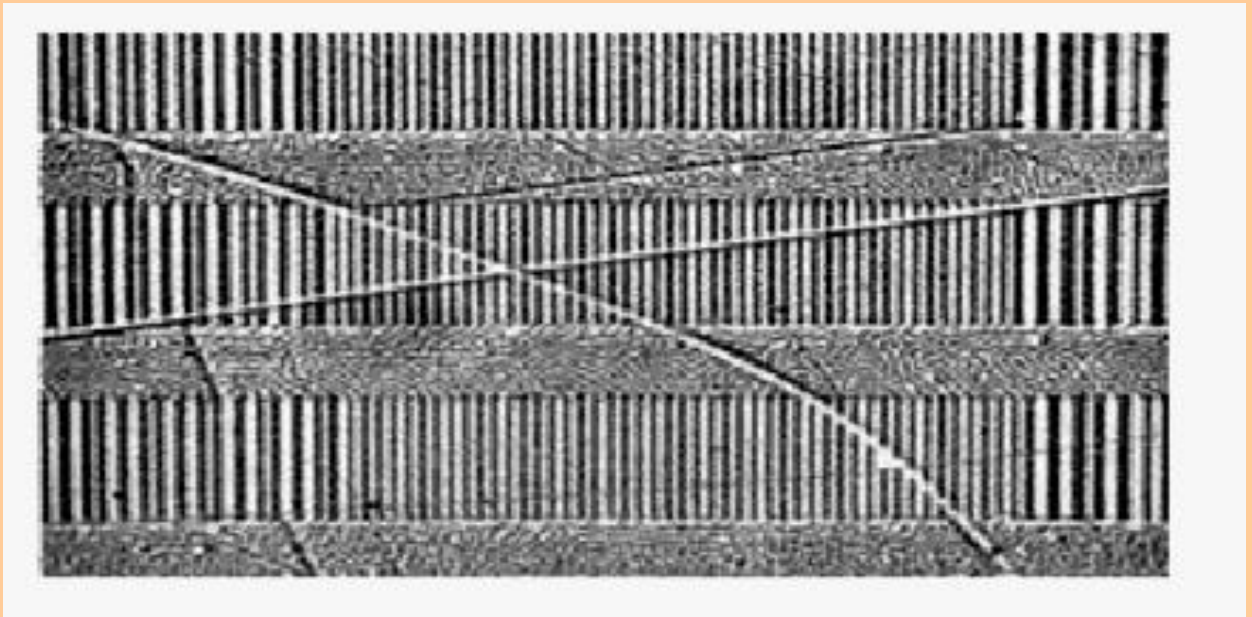


Рисунок 7 – Магнитооптическое изображение поврежденных дорожек: Несмотря на повреждения фрагментов дорожек записи, делающие невозможным считывание при помощи дисководов, физически информация сохранилась, что обеспечивает возможность ее восстановления

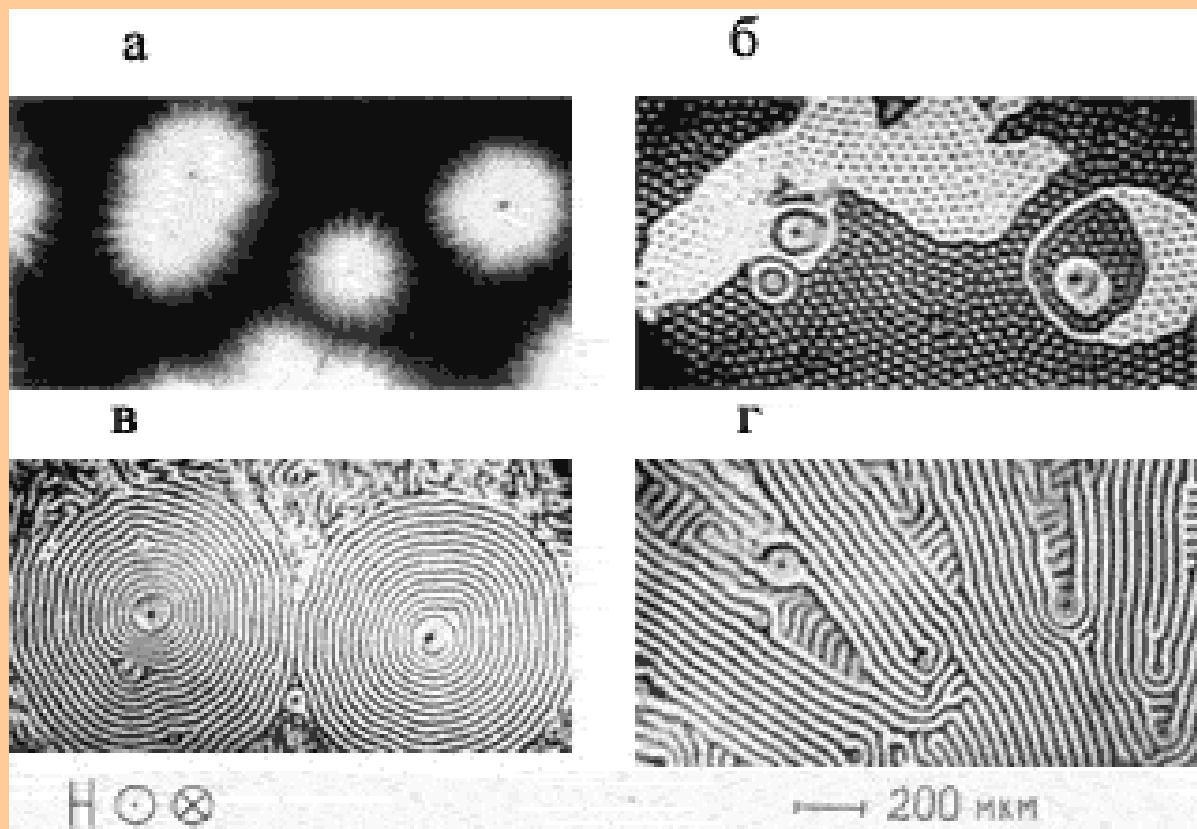


Рисунок 8 – Преобразование динамической доменной структуры, наблюдаемой на одном и том же месте пленки феррита-граната толщиной 9 мкм в переменном магнитном поле. Частота поля увеличивается от (а) к (г)



в этом случае на концах ферромагнетика возникают магнитные полюса, создающие внешнее магнитное поле, которое обладает определенной потенциальной энергией (рисунок 9, а). Однодоменную структуру можно рассматривать как совокупность нескольких магнитов, соприкасающихся одноименными полюсами. Если кристалл состоит из двух доменов с противоположной ориентацией магнитных моментов, то он обладает существенно меньшей магнитостатической энергией (рис. 9, б). Еще более выгодной является структура с боковыми, замыкающимися доменами, показанная на рис. 9, в, г. В этом случае магнитный поток замыкается внутри образца, а за его пределами магнитное поле практически равно нулю.

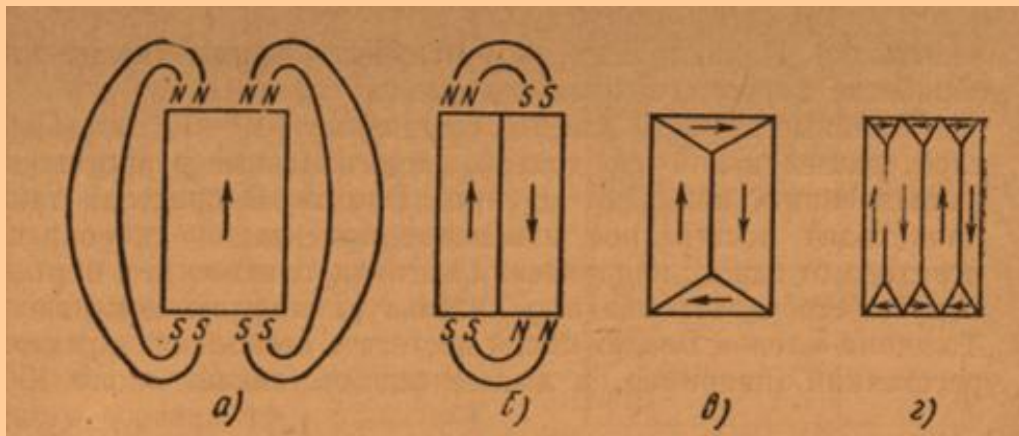


Рисунок 9 – Доменные структуры ферромагнетиков

Деление на домены ограничивается увеличением энергии доменных границ. Для образования доменной границы необходимо совершить работу против обменных сил, которые стремятся вызвать параллельную ориентацию спиновых моментов, и сил магнитной кристаллографической анизотропии. Наиболее устойчивым является такое состояние ферромагнетика, в котором уменьшение магнитостатической энергии вследствие разбиения на домены компенсируется увеличением энергии доменных границ. Кристаллы малых размеров могут состоять из одного домена (образование границы энергетически невыгодно). Иллюстрацией этому служит намагничивание опилок при обработке ферромагнитных материалов. **Линейные размеры доменов составляют  $10^{-2}$ – $10^{-5}$  см.** Переходный слой, разделяющий два домена, намагниченные в противоположных направлениях, называют **«стенкой Блоха»**. В пределах такого слоя происходит постепенное изменение ориентации спинов; плавность перехода от одного направления магнитного момента к противоположному направлению обеспечивает меньшую удельную энергию доменных границ. **Толщина «стенок Блоха» может достигать нескольких сот межатомных расстояний (например, в железе она составляет около 100 нм).**

## Петля магнитного гистерезиса. Закон Рэлея

Связь между  $M$  и  $H$  в диамагнитных и парамагнитных материалах обычно линейна (по крайней мере, при не слишком больших величинах намагничивающего поля):

$$M = \chi H$$

где  $\chi$  называют **магнитной восприимчивостью**. Она может быть безразмерной величиной, но удельная восприимчивость измеряется в м<sup>3</sup>/кг. В ферромагнитных материалах нет однозначной связи между  $M$  и  $H$  из-за магнитного гистерезиса и чтобы описать зависимость используют тензор магнитной восприимчивости и закон намагничивания Рэлея. Это эмпирическая зависимость намагничиваемости  $M$  ферромагнетика от напряженности магнитного поля  $H$  в области  $H \ll H_k$ . Здесь  $H_k$  – коэрцитивная сила материала – внешнее размагничивающее поле, которое необходимо приложить к ферромагнетнику, предварительно намагниченному до насыщения, чтобы довести до нуля его намагниченность  $M$ . **Для кривой начального намагничивания закон Рэлея:**

$$M = \chi_{обр} H \pm R H^2$$

здесь  $\chi_{обр}$  – обратимая магнитная восприимчивость, характеризует линейную часть процесса намагничивания, связанную с обратимым смещением доменных стенок ферромагнитного материала,  $R$  – постоянная Рэлея, индивидуальная для каждого ферромагнетика, учитывает вклад необратимых изменений (вращения векторов магнитных моментов), знак “+” соответствует  $H > 0$ , “-”  $H < 0$ .

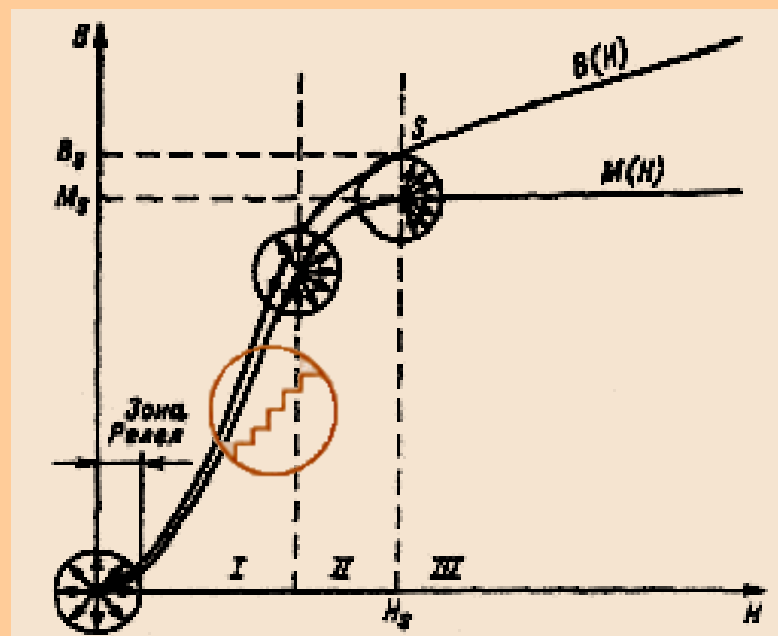


Рисунок 10 – Начальная кривая намагничивания ферромагнетика

Установившаяся петля магнитного гистерезиса описывается более сложной зависимостью Рэлея:

$$M = (\chi_{\text{обр}} H_m)H \pm \frac{R}{2}(H^2 - H_m^2)$$

“+” – восходящая ветвь гистерезиса, “-” – нисходящая.  $H_m$  – максимальное значение магнитного поля. Для выполнения закона Рэлея требуется медленное изменение магнитного поля. Магнитная восприимчивость  $\chi$ , проницаемость  $\mu$ , намагниченность  $\vec{M}$  и магнитная индукция  $\vec{B}$  связаны друг с другом соотношениями:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad \vec{B} = \mu \vec{H}$$

в СИ:

$$\mu = 1 + \chi$$

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}),$$

где  $\mu_0$  – магнитная постоянная =  $4\pi \times 10^{-4}$  Гн/м (в СГС) =  $1,257 \times 10^{-6}$  Н/А<sup>2</sup> (в СИ). На рисунке 10 показана кривая начального намагничивания. Начальному участку кривой (область I) соответствует обратимое упругое смещение доменных границ. При этом происходит увеличение объема тех доменов, магнитные моменты которых образуют наименьший угол с направлением внешнего поля, и, наоборот, уменьшаются размеры доменов с неблагоприятной ориентацией вектора спонтанной намагниченности. После снятия слабого поля доменные границы возвращаются в прежнее положение; остаточная намагниченность в образце не возникает. В области более сильных полей (область II) смещение доменных границ носит необратимый, скачкообразный характер. Ступенчатый характер процесса намагничивания (показан на рисунке 10) получил название **эффекта Баркгаузена**. На участке необратимого смещения доменных границ кривая намагничивания имеет наибольшую крутизну. По мере дальнейшего увеличения напряженности магнитного поля возрастает роль второго механизма намагничивания – механизма вращения, при котором магнитные моменты доменов из направления легкого намагничивания, образующего небольшой угол с полем постепенно поворачиваются в направлении поля, т. е. в направлении более трудного намагничивания (область III). Когда все магнитные моменты доменов ориентируются вдоль поля, наступает техническое насыщение намагниченности (область IV). Незначительное возрастание индукции на участке насыщения обусловлено слагаемым  $\mu_0 H$  и увеличением намагниченности самого домена. Последнее получило название парапроцесса, или истинного намагничивания. Дело в том, что строго параллельное расположение спиновых моментов в домене, вызываемое обменными силами, имеет место лишь при низких температурах, близких к абсолютному нулю. При повышении температуры за счет тепловой энергии упорядоченность в расположении спинов несколько нарушается. Однако внешнее поле подавляет дезориентирующее влияние теплового движения и возвращает «неправильно» ориентированные спины к параллельной ориентации. Этим достигается эффект приращения намагниченности. Роль парапроцесса возрастает с повышением температуры. В отличие от истинного намагничивания, возрастание индукции за счет процессов смещения доменных границ и вращения магнитных моментов часто называют техническим намагничиванием ферромагнетика. Если **ферромагнетик намагнитить до насыщения  $B_s$** , а затем отключить внешнее

поле, то индукция в нуль не обратится, а примет некоторое значение  $B_r$ , называемое **остаточной индукцией** (рисунок 11). Чтобы убрать остаточную индукцию, необходимо приложить магнитное поле противоположного направления. Напряженность размагничивающего поля –  $H_c$ , при которой индукция в ферромагнетике, предварительно намагниченном до насыщения, обращается в нуль, называют **коэрцитивной силой**. Увеличение

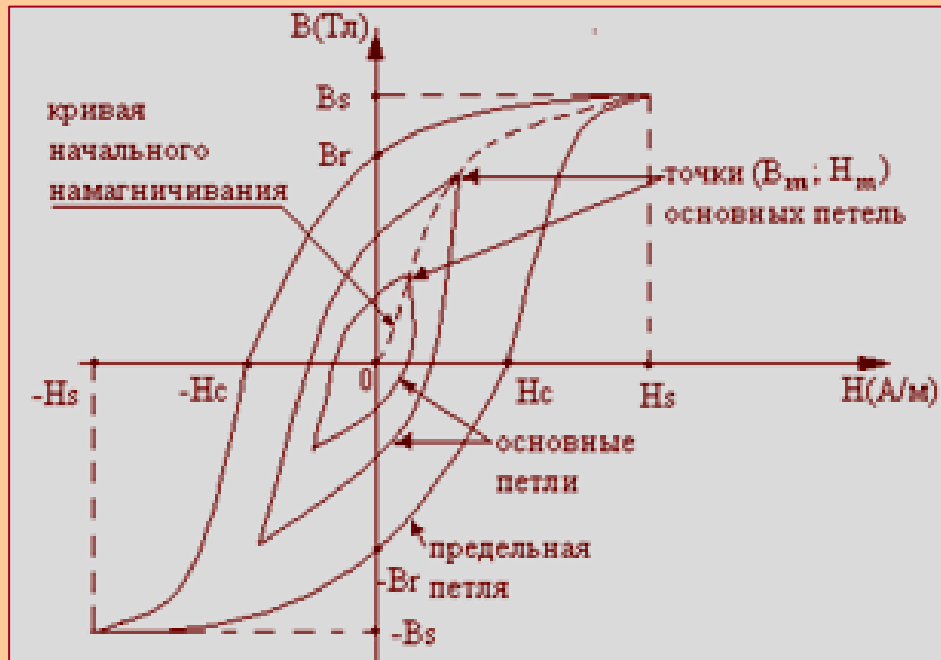


Рисунок 11 – Петли ферромагнитного гистерезиса

напряженности поля до значений, больших  $-H_c$ , вызывает перемагничивание ферромагнетика вплоть до насыщения ( $-B_s$ ). Изменение магнитного состояния ферромагнетика при его циклическом перемагничивании характеризуется явлением гистерезиса, т. е. отставание индукции от напряженности поля. Магнитный гистерезис обусловлен необратимыми процессами намагничивания. Для разных амплитудных значений напряженности внешнего поля можно получить семейство петель гистерезиса. Петлю гистерезиса, полученную при индукции насыщения, называют предельной. При дальнейшем возрастании поля площадь гистерезисной петли остается неизменной. Совокупность вершин петель гистерезиса образует основную кривую намагничивания ферромагнетика. При уменьшении  $H$  до нуля у образца сохраняется остаточная индукция  $B_r$  (на предельной петле).

Из кривой намагничивания ферромагнетика легко построить зависимость магнитной проницаемости от напряженности магнитного поля. Магнитную проницаемость, определяемую по формуле

$$\mu = B / (\mu_0 H),$$

называют **статической магнитной проницаемостью**. Она пропорциональна тангенсу угла наклона секущей, проведенной из начала координат через соответствующую точку на основной кривой намагничивания. Восходящий участок этой кривой обусловлен значительными изменениями намагниченности при небольшом увеличении  $H$  за счет необратимых процессов технического намагничивания ферромагнетика. Дальнейшее

уменьшение  $\mu$  в области сильных магнитных полей объясняют техническим насыщением намагниченности. Предельное значение магнитной проницаемости при напряженности магнитного поля, стремящейся к нулю, называют начальной магнитной проницаемостью. Эта характеристика имеет значение при техническом использовании многих магнитных материалов. Экспериментально ее определяют в слабых полях с напряженностью порядка 0,1 А/м.

Крутизну отдельных участков кривой намагничивания и ветвей петли гистерезиса характеризуют дифференциальной магнитной проницаемостью

$$\mu_{\text{диф}} = \frac{1}{\mu_0} \frac{dB}{dH}$$

В одном и том же образце максимальное значение дифференциальной проницаемости всегда превышает максимальное значение статической проницаемости

Площадь петли магнитного гистерезиса пропорциональна энергии, теряемой в образце за один цикл изменения внешнего магнитного поля. Эта энергия идет в конечном счете на нагревание образца. Количество теплоты, выделяющееся при перемагничивании, пропорционально площади петли гистерезиса. Таким образом, **максимальную магнитную энергию материала** можно выразить как произведение  $B_{\text{max}}$  и  $H_{\text{max}}$  — максимальные значения остаточной индукции внутри магнита и размагничивающей напряженности:

$$W_{\text{max}} = (B \cdot H)_{\text{max}}$$

**Максимальная удельная магнитная энергия  $W_{\text{max}}$**  изменяется в широком диапазоне для различных материалов и составляет 1 кДж/м<sup>3</sup> для хромистых сталей, закаленных на мартенсит, и 80 кДж/м<sup>3</sup> для сплавов кобальта с редкоземельными элементами.

### Магнитная анизотропия

В монокристаллах ферромагнитных веществ существуют направления легкого и трудного намагничивания. Число таких направлений определяется симметрией кристаллической решетки. В отсутствие внешнего поля магнитные моменты доменов самопроизвольно ориентируются вдоль одной из осей легкого намагничивания. Отметим, что анизотропия магнитных свойств не связана с обменным взаимодействием. Обменная энергия не изменяется при одновременном повороте спиновых моментов на любой угол относительно кристаллографических осей. На рисунке 12 показаны направления легкого, среднего и трудного намагничивания в монокристаллах трех основных ферромагнитных элементов: железа, никеля и кобальта. Элементарная ячейка железа представляет собой объемно-центрированный куб. Направление легкого намагничивания совпадает с ребром куба [100] (рисунок 12, а). Следовательно, в монокристалле железа можно выделить шесть эквивалентных направлений легкого намагничивания. Направление пространственной диагонали куба [111] соответствует направлению трудного намагничивания. У никеля, имеющего структуру гранцентрированного куба, диагональ [111], наоборот, является направлением легкого намагничивания (рис. 12, б); симметрия решетки определяет восемь таких эквивалентных

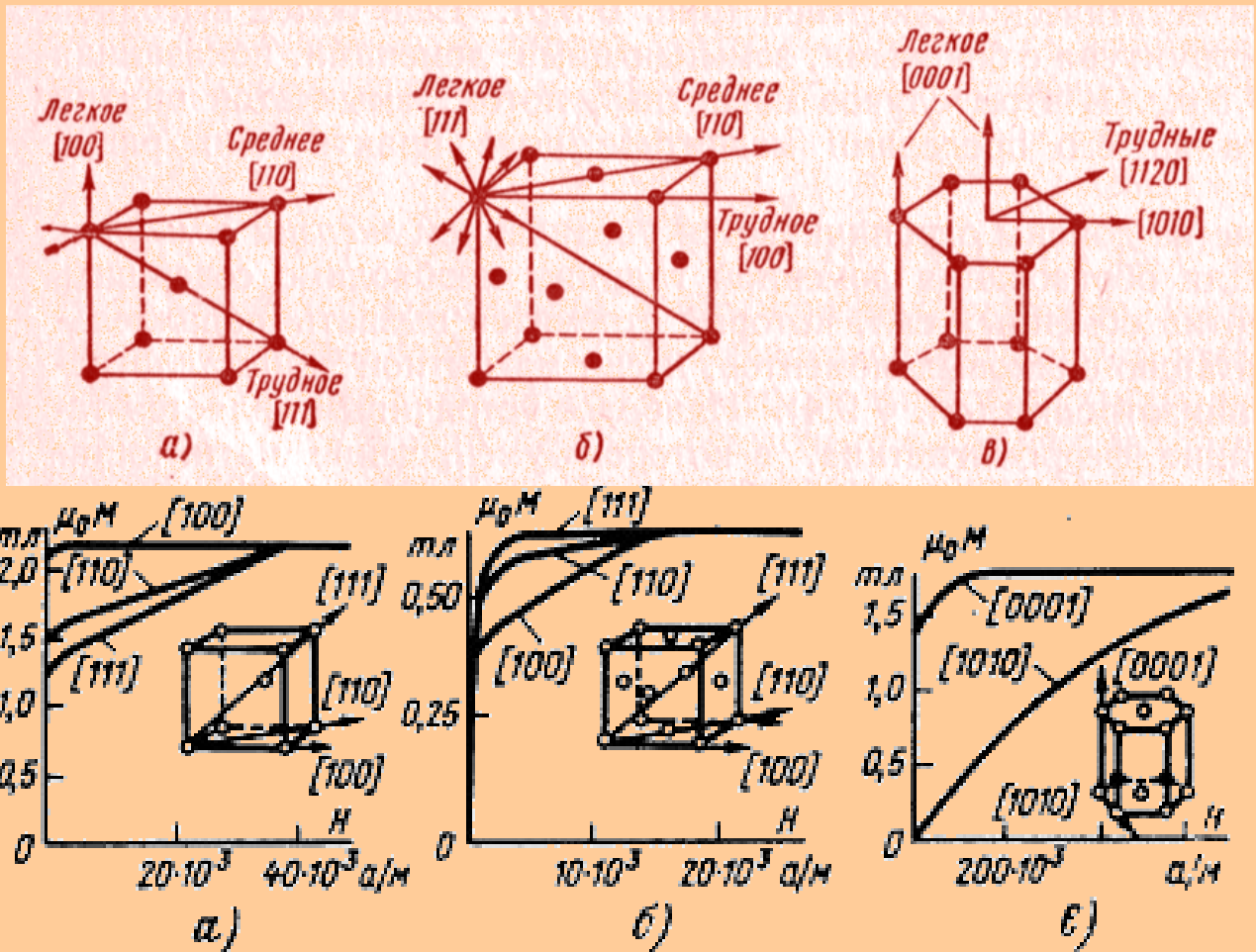


Рисунок 12 – Направления легкого, среднего и трудного намагничивания железа (а), никеля (б) и кобальта (в) и кривые намагничивания этих монокристаллов

направлений. В то же время кобальт, кристаллизующийся в гексагональной структуре, имеет лишь два направления легкого намагничивания, совпадающих с осью призмы, т. е. магнитные моменты доменов в отсутствие внешнего поля могут быть ориентированы лишь в двух антипараллельных направлениях. Такие ферромагнетики называют материалами с одноосной магнитной анизотропией.

### Температура Кюри

Магнитные свойства ферромагнетиков сильно зависят от температуры. С ее ростом тепловые колебания разрушают обменное взаимодействие электронов атомов и магнитные моменты разупорядочиваются, исчезает спонтанная намагниченность. Происходит это скачком (фазовый переход II рода) при **температуре Кюри** (для  $T_K(\text{Fe})=790^\circ\text{C}$ ,  $T_K(\text{Ni})=340^\circ\text{C}$ ,  $T_K(\text{Co})=1150^\circ\text{C}$ ).

Магнитный порядок исчезает и вещество становится парамагнетиком (рис. 13). Многие немагнитные вещества при обычных температурах являются парамагнетиками. У них отсутствует точка Кюри,  $\mu$  несколько выше 1, они также как ферромагнетики втягиваются во внешнее магнитное поле и

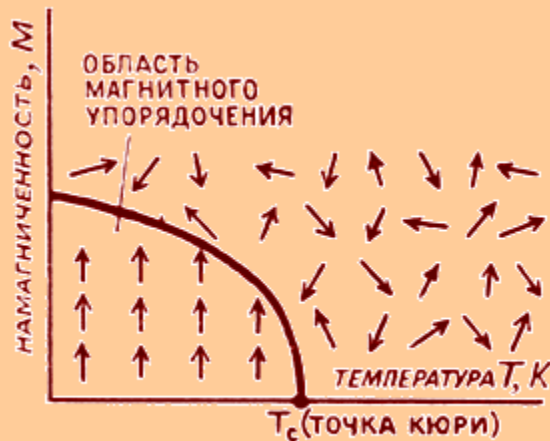


Рисунок 13 – Фазовый переход при температуре Кюри из ферромагнитного состояния в парамагнитное

намагничиваются по его направлению, поскольку имеют некоторый ненулевой магнитный момент атомов. Алюминий, например, является парамагнетиком:  $\chi = 2,2 \times 10^{-5}$ . Для некоторых парамагнетиков температурная зависимость магнитной восприимчивости называется законом Кюри-Вейсса:

$$\chi = \frac{C}{T - T_K}$$

Здесь  $C = \frac{Nm^2}{3k}$  – постоянная Кюри (индивидуальная для каждого материала),  $N$  – число молекул,  $k$  – постоянная Больцмана. В точке Кюри и ближе к ней  $\chi$  падает до нуля – фазовый переход II рода, спонтанная намагниченность разрушается под действием теплового движения.

Диамагнетики намагничиваются против внешнего магнитного поля. Их атомы не имеют собственного магнитного момента, но приобретают его во внешнем поле. Магнитная восприимчивость диамагнетиков всегда отрицательна. Например, для кремния  $\chi = -3,1 \times 10^{-6}$ .

### Магнитострикция

Изменение магнитного состояния ферромагнитного образца сопровождается изменением его линейных размеров и формы; это явление называют магнитострикцией. Различают линейную и спонтанную магнитострикцию. Спонтанная магнитострикция возникает при переходе вещества из парамагнитного в ферромагнитное состояние в процессе охлаждения до температуры ниже точки Кюри. Линейная (индуцированная) магнитострикция связана с искажениями кристаллической решетки под действием внешнего поля. Линейную магнитострикцию оценивают

значением относительной деформации образца в направлении магнитного поля:

$$\lambda = \frac{\Delta l}{l}$$

Численное значение **коэффициента магнитострикции** зависит от типа структуры, кристаллографического направления, напряженности магнитного поля и температуры. При этом линейная магнитострикция может быть как положительной, так и отрицательной, т. е. размеры образца в направлении поля при намагничивании могут, как увеличиваться, так и уменьшаться. Изменение размеров ферромагнетика при намагничивании сопровождается появлением в нем внутренних напряжений и деформаций, которые препятствуют смещению доменных границ. Таким образом, магнитострикция, как и кристаллографическая анизотропия, затрудняет процесс намагничивания ферромагнетика в слабых полях. Поэтому высокой магнитной проницаемостью обладают те магнитные материалы, у которых малы константы анизотропии и магнитострикции.

### Поведение ферромагнетиков в переменных магнитных полях

Перемагничивание ферромагнетиков в переменных полях сопровождается потерями энергии, вызывающими нагрев материала. В общем случае потери на перемагничивание складываются из потерь на гистерезис, на вихревые токи и магнитное последствие. Вкладом последнего механизма в разогрев ферромагнетика обычно пренебрегают. Потери на гистерезис за один цикл перемагничивания (т. е. за один период изменения поля), отнесенные к единице объема вещества, определяют площадью статической петли гистерезиса, т.е. петли, полученной при медленном изменении магнитного поля. Потери на гистерезис обусловлены необратимыми процессами перемагничивания. Вихревые токи возникают в проводящей среде за счет ЭДС самоиндукции, пропорциональной скорости изменения магнитного потока. Отсюда отличие статических петель гистерезиса от динамических: если статические характеризуют лишь потери на гистерезис, то динамические включают суммарные потери на гистерезис и вихревые токи, т.е. при намагничивании ферромагнетика переменным полем петля гистерезиса расширяется. Вихревые токи всегда возникают в плоскости, расположенной перпендикулярно магнитному полю. Под действием переменного магнитного потока в любом цилиндрическом контуре, ориентированном вдоль оси сердечника, возникает ЭДС самоиндукции, пропорциональная частоте изменения поля. Для уменьшения потерь на вихревые токи используют магнитный материал с повышенным удельным сопротивлением, либо собирают сердечник из тонких листов, изолированных друг от друга. Потери на магнитное последствие обусловлены отставанием магнитной индукции от изменения напряженности магнитного поля. Исследования показывают, что спад намагниченности ферромагнетиков после отключения внешнего поля происходит не мгновенно, а в течение некоторого промежутка времени – от долей миллисекунды, до нескольких минут. Время установления стабильного магнитного состояния существенно возрастает с понижением температуры. Одной из основных причин магнитного последствия является тепловая энергия, которая помогает слабо закрепленным доменным границам



преодолевать энергетические препятствия (барьеры), мешающие их свободному смещению при изменении поля. Рассмотренное явление называют магнитной вязкостью. Физическая природа потерь на магнитное последствие аналогична релаксационной поляризации диэлектриков.

### Поверхностный эффект

В соответствии с законом Ленца вихревые токи, индуцируемые в ферромагнетике, стремятся воспрепятствовать тем изменениям, которые их вызывают. Поэтому собственное магнитное поле вихревых токов всегда стремится ослабить изменение основного магнитного потока, т. е. вихревые токи оказывают размагничивающее действие на сердечник, что проявляется в уменьшении индукции и эффективной магнитной проницаемости. Размагничивающее действие вихревых токов неодинаково в разных частях сечения и наиболее резко выражено в центральных его частях, так как они охватываются наибольшим числом контуров вихревых токов. В центре сечения магнитодвижущая сила, обусловленная вихревыми токами, равна сумме магнитодвижущих сил, создаваемых всеми контурами вихревых токов, а на поверхности сердечника она равна нулю. Вытеснение магнитного поля на поверхность проявляется тем сильнее, чем больше частота его изменения, а также магнитная проницаемость и удельная проводимость намагничиваемой среды. Поскольку индукция неравномерно распределяется по сечению, для характеристики в переменных магнитных полях вводят усредненную характеристику – эффективную магнитную проницаемость  $\mu_{эф}$ . Ее рассчитывают на основе представления об однородной намагниченности по всему сечению образца:

$$\mu_{эф} = \frac{\Phi}{\mu_0 S H}$$

где  $\Phi$  – полный магнитный поток;  $S$  – площадь поперечного сечения образца;  $H$  – напряженность внешнего магнитного поля. С ростом частоты возрастает ЭДС самоиндукции. Соответственно усиливается размагничивающее влияние вихревых токов, что приводит к уменьшению эффективной магнитной проницаемости ферромагнетика. Затухание электромагнитной волны при ее распространении в проводящей среде используют при создании электромагнитных экранов, защищающих электронные схемы и электроизмерительные приборов от внешних наводок, а также для защиты радиоэфира от помех, создаваемых генераторными устройствами. Для эффективной защиты толщина стенок экрана должна превышать, по крайней мере, глубину проникновения электромагнитного поля в вещество. На радиочастотах практически непроницаемыми являются экраны из хорошо проводящих металлов – меди, латуни и алюминия. Однако на низких частотах такие экраны неэффективны, поскольку необходимы очень толстые стенки. В этих случаях используют экраны из ферромагнитных материалов, особенно из пермаллоя, обладающего высокой магнитной проницаемостью.

### Магнитотвердые и магнитомягкие материалы

Магнитные материалы разделяют на твердые и мягкие по ряду особенностей намагничивания.

**Магнитомягкие материалы** – железо, электротехническая сталь, сплавы Ni с Fe – пермаллой – имеют большие  $\mu = 5000-50000$ , малые значения коэрцитивной силы (для промышленных около 0,4 А/м), высокую магнитную проницаемость, малые потери на гистерезис, узкую петлю и легко перемагничиваются (рис. 14). Они характеризуются однородностью структуры, минимальными механическими напряжениями, минимальным количеством примесей и включений, незначительной кристаллографической анизотропией. Магнитная проницаемость железа 150-10000, его удельная намагниченность составляет в среднем 160 (А×м<sup>2</sup>)/кг. Применяются для изготовления сердечников трансформаторов, например. **В магнитомягких материалах намагничивание происходит в основном за счет смещения границ доменов.** Магнитомягкие материалы с округлой петлей гистерезиса применяют для работы в низкочастотных магнитных полях. Сплавы с прямоугольной петлей гистерезиса используют для изготовления ячеек памяти.

**Магнитотвердые материалы:** сплавы железа типа алнико и магнико, имеют широкую петлю гистерезиса из-за больших величин коэрцитивной

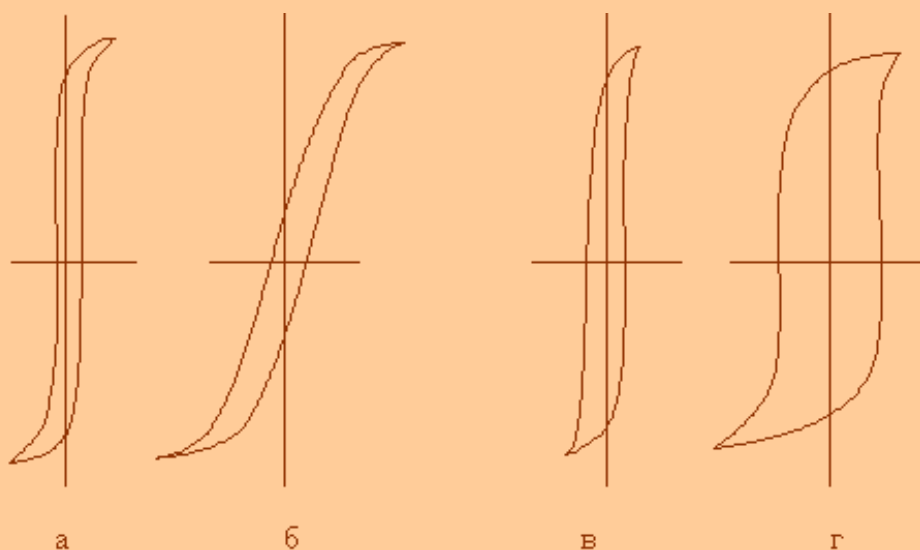


Рисунок 14 – Петли гистерезиса: а, б – магнитомягких материалов (округлая петля), в – магнитомягких (прямоугольная), г – магнитотвердых материалов

силы  $H_C \sim 800$  кА/м, малые  $\mu$ , их используют для изготовления постоянных магнитов. **Намагничивание происходит за счет вращения векторов намагничивания, на которые требуется затратить существенно больше энергии, чем на смещение стенок доменов.** Для затруднения перемагничивания в постоянных магнитах их изготавливают из мелко размолотого ферромагнетика, помещенного в парамагнитную матрицу – это исключает движение доменных стенок. Максимальная удельная магнитная энергия  $W_{max}$  является важнейшим параметром при оценке качества

магнитных материалов. Постоянный магнит при замкнутом магнитопроводе практически не отдает энергию во внешнее пространство, так как почти все магнитные силовые линии замыкаются внутри сердечника и магнитное поле вне сердечника отсутствует. Для использования магнитной энергии постоянных магнитов в замкнутом магнитопроводе создают воздушный зазор определенных размеров и конфигурации, магнитное поле в котором используют для технических целей (например, в установке по измерению холловских характеристик материалов). Магнитный поток постоянного магнита с течением времени уменьшается. Это явление называют старением магнита. Старение может быть обратимым и необратимым. В случае обратимого старения при воздействии на постоянный магнит ударов, толчков, резких колебаний температуры, внешних постоянных полей происходит снижение его остаточной магнитной индукции  $B_r$  на 1–3 %. При повторном намагничивании свойства магнитов восстанавливаются. Если со временем в постоянном магните произошли структурные изменения, то повторное намагничивание не устраняет необратимого старения.

### Характеристики ферромагнетиков и антиферромагнетиков

**Антиферромагнетики** — это материалы, атомы (ионы) которых обладают магнитным моментом, обусловленным нескомпенсированными спиновыми магнитными моментами электронов (рис. 15). Но у антиферромагнетиков магнитные моменты атомов под действием обменного взаимодействия приобретают не параллельную ориентацию, как у ферромагнетиков, а антипараллельную, и полностью компенсируют друг друга поэтому антиферромагнетики не обладают магнитным моментом. Ось, вдоль которой ориентированы антиферромагнитно-упорядоченные атомные магнитные моменты, называется осью антиферромагнетизма.

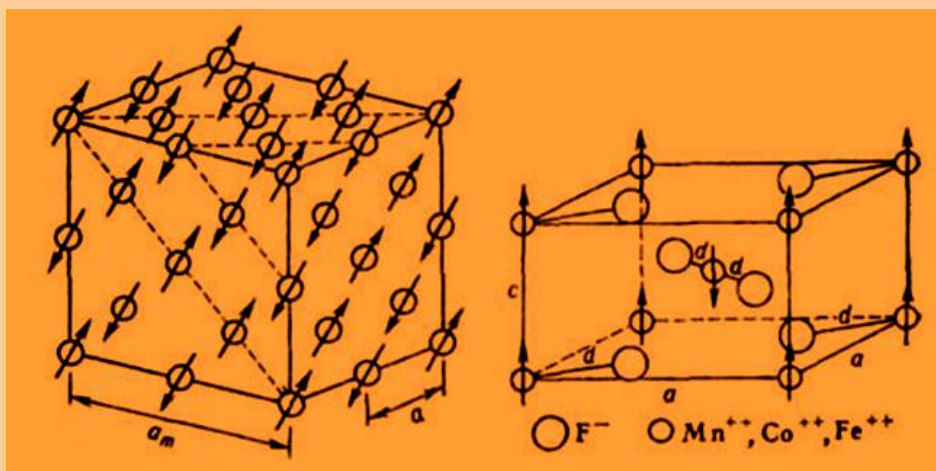


Рисунок 15 – Слева: магнитная структура окислов переходных элементов типа MnO ( $a$  – период кристаллографической ячейки,  $a_m$  – период ячейки магнитной структуры, на рис. показаны только магнитные ионы); справа: кристаллографическая и магнитная структуры фторидов переходных элементов ( $a$ ,  $c$  – параметры решётки,  $d$  – расстояние между магнитным и ближайшим немагнитным ионами)

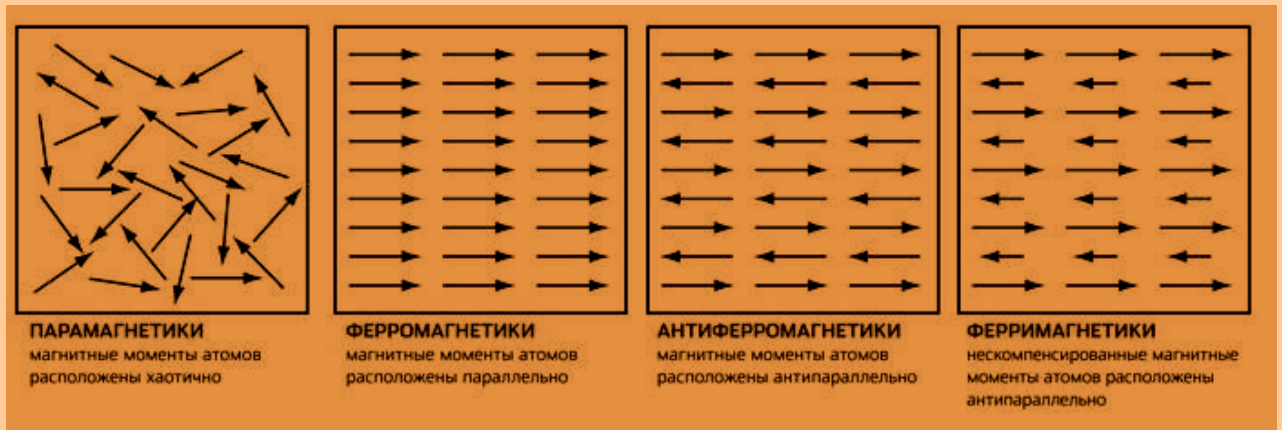


Рисунок 16 – Сравнение ориентации магнитных моментов атомов в различных магнетиках

$$\chi = (10^{-6} - 10^{-3}), \mu > 1$$

Аналогично ферромагнетикам, существует конкретная температура, называемая **температурой Нееля  $T_n$** , выше которой антиферромагнитный порядок разрушается и материал переходит также в парамагнитное состояние с разупорядоченными магнитными моментами макро- и микротоков. В большинстве случаев переход в точке  $T_n$  является фазовым переходом 2-го рода и сопровождается характерными аномалиями теплоёмкости, коэффициента теплового расширения, модулей упругости и др. Примеры антиферромагнетиков: хром, марганец, цезий, неодим, самарий и другие.

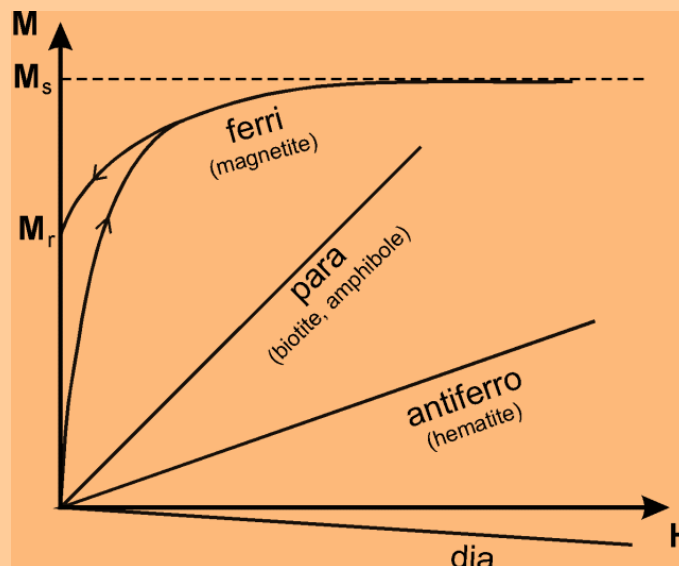


Рисунок 17 – Начальные кривые намагничивания различных магнетиков

К этой же группе относятся химические соединения на основе металлов переходной группы типа окислов, галогенидов, сульфидов, карбонатов и др.  $MnSe$ ,  $FeCl_2$ ,  $FeF_2$ ,  $CuCl_2$ ,  $MnO$ ,  $FeO$ ,  $NiO$ .

**Ферримагнетики** получили свое название от ферритов, под которыми понимают химические соединения оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с оксидами других металлов. В настоящее время используют сотни разных марок ферритов, отличающихся по химическому составу, кристаллической структуре, магнитным, электрическим и другим свойствам. От парамагнетиков ферриты отличаются нелинейными магнитными свойствами и высокой магнитной восприимчивостью, являющимися следствием их доменного строения, а по сравнению с ферромагнетиками ферриты имеют существенно меньшую индукцию насыщения. Теоретическое объяснение особенностей магнитных свойств ферритов впервые было дано Л. Неелем. В соответствии с предложенной им теорией ферримагнетизма, в оксидных магнетиках решающую роль играет косвенное обменное взаимодействие, осуществляемое при участии кислородных ионов. Механизм косвенного обменного взаимодействия поясняет рисунок 18, а. Внешняя  $2p$ -оболочка кислородного аниона  $\text{O}^{2-}$  полностью заполнена электронами, причем спиновые моменты

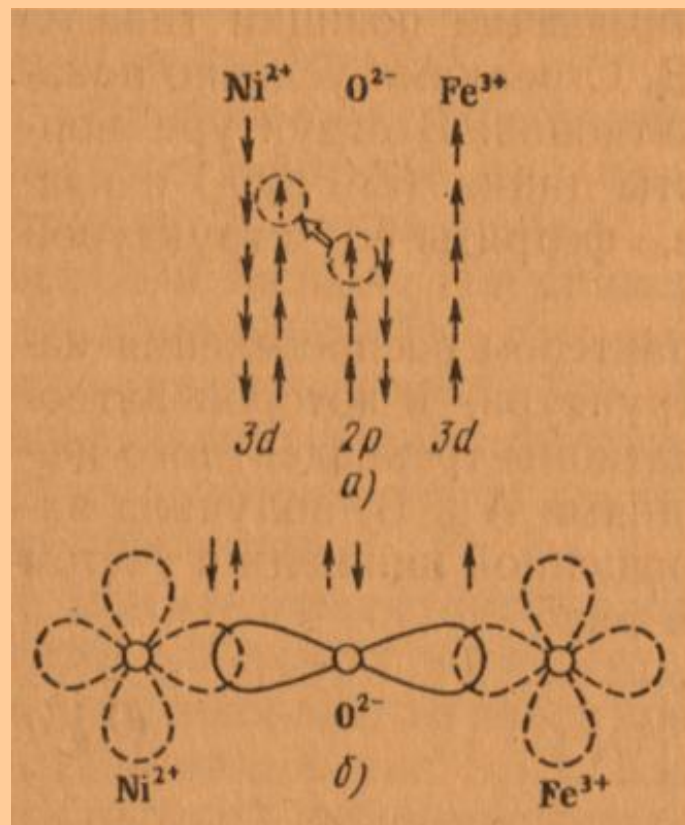


Рисунок 18 - Схема косвенного обменного взаимодействия в феррите никеля:  
 а – расположение спинов в наружных оболочках взаимодействующих ионов;  
 б – перекрытие электронных оболочек ионов

попарно скомпенсированы. В то же время незаполненные  $3d$ -оболочки катионов никеля и железа имеют соответственно два или пять нескомпенсированных спинов. Предполагается, что в кристаллической решетке оксидного магнетика диамагнитный ион кислорода может возбуждаться и отдавать один из своих валентных электронов ближайшему

катиону, например, катиону никеля. Принцип Паули требует, чтобы спин переходящего электрона был антипараллелен магнитному моменту катиона. Отдавая электрон, кислородный анион приобретает магнитный момент и участвует в обменном взаимодействии с другим соседним катионом, в данном случае – с катионом железа. Благодаря сильному перекрытию электронных оболочек это обменное взаимодействие носит антиферромагнитный характер. Конечным результатом такого сложного электронного процесса является антипараллельная ориентация магнитных моментов взаимодействующих катионов.

Энергия косвенного обменного взаимодействия зависит от расстояния между ионами и их пространственной координации. Обменное взаимодействие максимально, если три взаимодействующих иона находятся на одной прямой (рисунок 18, б). Наоборот, обменное взаимодействие будет наиболее слабым, если ионы находятся в прямоугольной координации друг к другу. Такой эффект объясняют направленностью в распределении пространственной плотности электронного заряда ионов кислорода, имеющей вид вытянутых  $p$ -орбиталей (т. е. гантелевидную форму).

Таким образом, ферритмагнетики имеют доменную структуру, состоящую из двух или более подрешеток, связанных антиферромагнитно (антипараллельно). Подрешетки образованы атомами (ионами) различных химических элементов или неодинаковым их количеством в связи с чем они имеют различные по величине магнитные моменты, направленные антипараллельно и отличная от нуля разность магнитных моментов подрешеток приводит к спонтанному намагничиванию кристалла, поэтому ферритмагнетики можно рассматривать как некомпенсированные антиферромагнетики.

$$\chi \text{ до } 10^6, \mu \gg 1$$

При  $T \geq T_n$  материал переходит в парамагнитное состояние.

К ферритмагнетикам относятся некоторые упорядоченные металлические и различные оксидные соединения, наибольший интерес среди которых представляют ферриты  $MnO \times Fe_2O_3$ ,  $BaO \times 6Fe_2O_3$ ,  $(NiO \times ZnO)Fe_2O_3$ ,  $Li_2O \times Fe_2O_3$  и др.

### Суперпарамагнетизм

Уменьшение размеров кристаллитов и переход в нанометровую область оказывает влияние на поведение ферромагнетика. У него становится почти нулевой коэрцитивная сила, петля гистерезиса вырождается в кривую намагничивания (рис. 19), а остаточная намагниченность указывает на образование единственного домена. При этом магнитная насыщенность высока как в случае многодоменного строения материала. Выполненные для изолированных сферических магнитных наночастиц (МНЧ) Co, Fe, Ni более строгие расчеты показывают значения однодоменности 8-18, 5-17, 21-40 нм, соответственно.

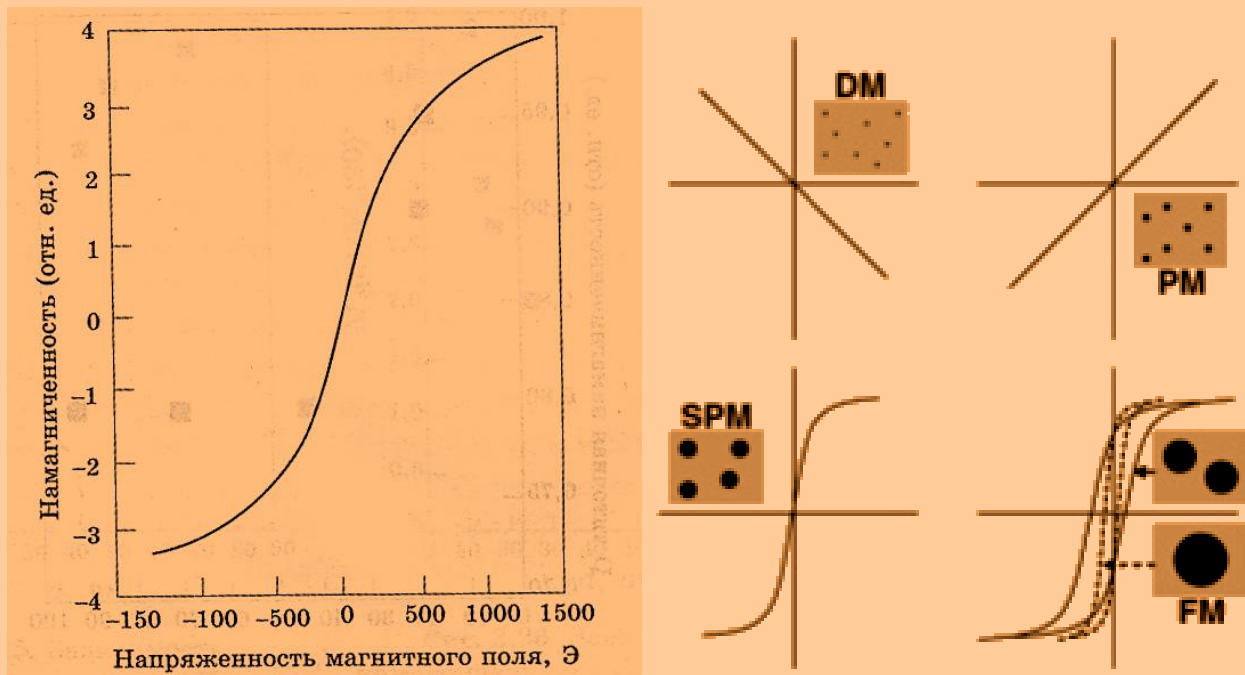


Рисунок 19 – Слева: обратимая кривая намагничивания сплава  $\text{Fe}_{69}\text{Ni}_9\text{Co}_2$  с размером зерна 10-15 нм, демонстрирующая отсутствие гистерезиса; справа: кривые намагничивания различных материалов в сравнении: DM – диамагнетики, PM – парамагнетики, SPM – суперпарамагнетики, FM – ферромагнетики

Размер МНЧ ферромагнетика можно оценить по формуле:

$$d = \left[ \frac{18kT\chi}{\rho M_S^2} \right]^{\frac{1}{3}}$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $\rho$  ( $\text{г}/\text{см}^3$ ) – плотность материала,  $\chi$  – исходная магнитная восприимчивость,  $M_S$  – намагниченность в состоянии насыщения.

Исходная магнитная восприимчивость определяется из условия:

$$\chi = \left( \frac{dM}{dH} \right)_{H \rightarrow 0}$$

Суперпарамагнитные наночастицы являются кандидатами для ячеек памяти, если бы не один большой минус. Для наночастицы существуют два направления намагниченности (рис. 23): «вправо» и «влево». Первое достигается, когда приложено положительное магнитное поле, а второе – когда приложено отрицательное поле. Направлениям присваиваются значения логического «0» и «1», и таким образом получается один бит информации.

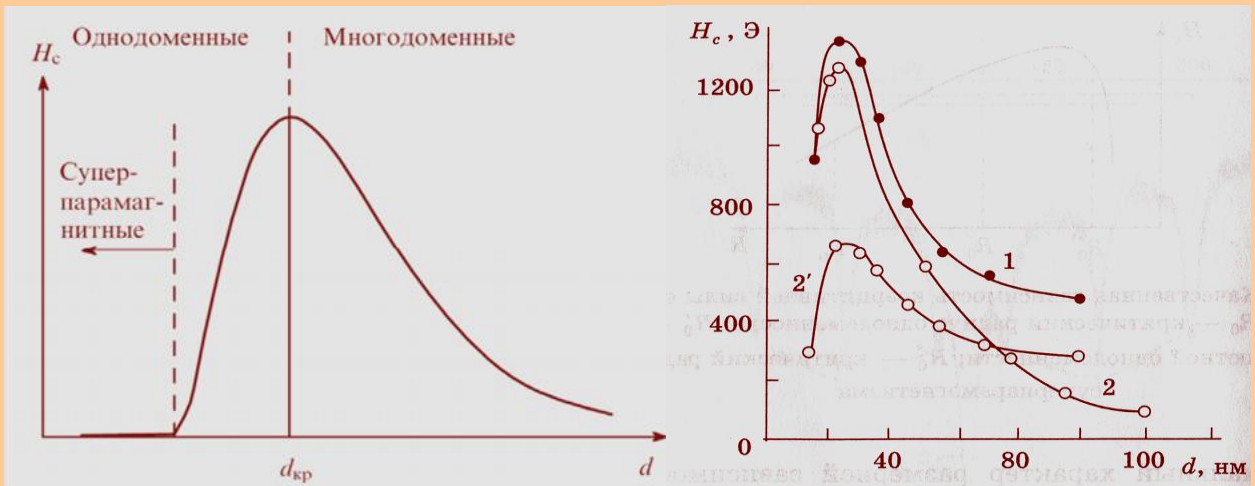


Рисунок 20 – Слева: качественный вид зависимости коэрцитивной силы при переходе через суперпарамагнитный предел, справа: та же зависимость 1 – Fe при 4,2 К, 2 и 2<sup>1</sup> – Co при 4,2 К и 300 К, соответственно

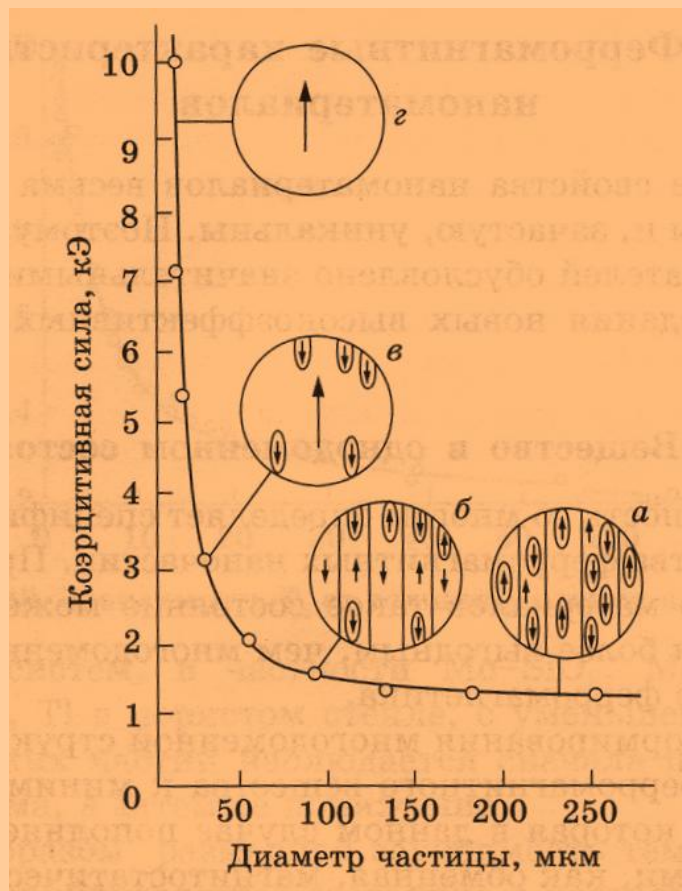


Рисунок 21 – Переход в однодоменное состояние



Как видно из рис. 22 а, перемагничивание из состояния «вправо» в состояние «влево» проходит разными путями (они обозначены тонкими стрелками). Чтобы изменить направление намагниченности, требуется приложить критическое поле, или так называемую коэрцитивную силу  $H_c$ , направленную в противоположную сторону. Значение этого критического поля не должно быть очень маленьким. Иначе при воздействии малых магнитных полей, которые нас окружают, частица будет спонтанно менять намагниченность - «терять память». Как и в обычном ферромагнетике, намагниченность наночастицы не обращается в ноль даже при отсутствии внешнего магнитного поля. Это уникальное свойство ферромагнетиков как раз и может быть в основе магнитных носителей информации. Трудность в том, что величина критического поля будет зависеть от температуры или, другими словами, от того, в каком состоянии находится частица - в ферромагнитном или суперпарамагнитном. Явление суперпарамагнетизма состоит в том, что частица будет вести себя как ферромагнетик - то есть так, как нам надо, - только при температурах ниже температуры блокировки  $T_B$ . При комнатной же температуре, которая, как правило, гораздо выше  $T_B$ , частица ведёт себя как парамагнетик (рис. 22, б), и в этом состоянии её коэрцитивная сила становится равной нулю. А это значит, что намагниченность наночастицы обращается в ноль при отсутствии внешнего магнитного поля, что, конечно, неприемлемо для устройства хранения информации.

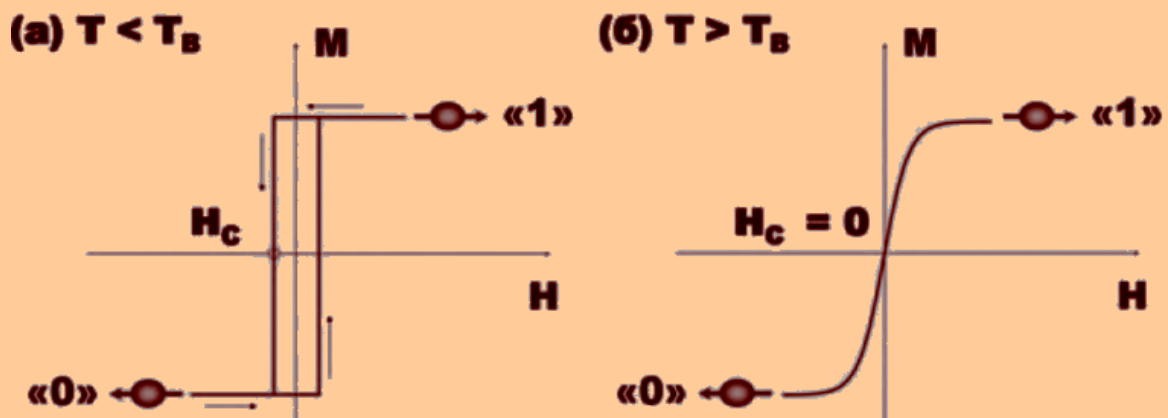


Рисунок 22 - Петля гистерезиса ферромагнитной наночастицы при  $T < T_B$  (а) и при  $T > T_B$ , то есть в суперпарамагнитном режиме (б)

Большинство созданных на сегодняшний день МНЧ имеют температуру блокировки гораздо ниже комнатной. Поэтому работа дисковых запоминающих устройств на их основе пока возможна при температурах ниже, чем  $-203^\circ\text{C}$  (температура блокировки сферической частицы кобальта размером 7 нм). Представьте себе компьютер, который сможет работать только в ванне с жидким гелием. Как много будет желающих его приобрести? Но наука не стоит на месте, и в последние годы удалось повысить температуру блокировки некоторых наночастиц вплоть до комнатной.

Чем магнитные наночастицы лучше обычных магнитных плёнок? Как только выяснилось, что малые частицы являются однодоменными, они сразу привлекли внимание создателей сверхплотных жёстких дисков (до 100000 Терабайт).

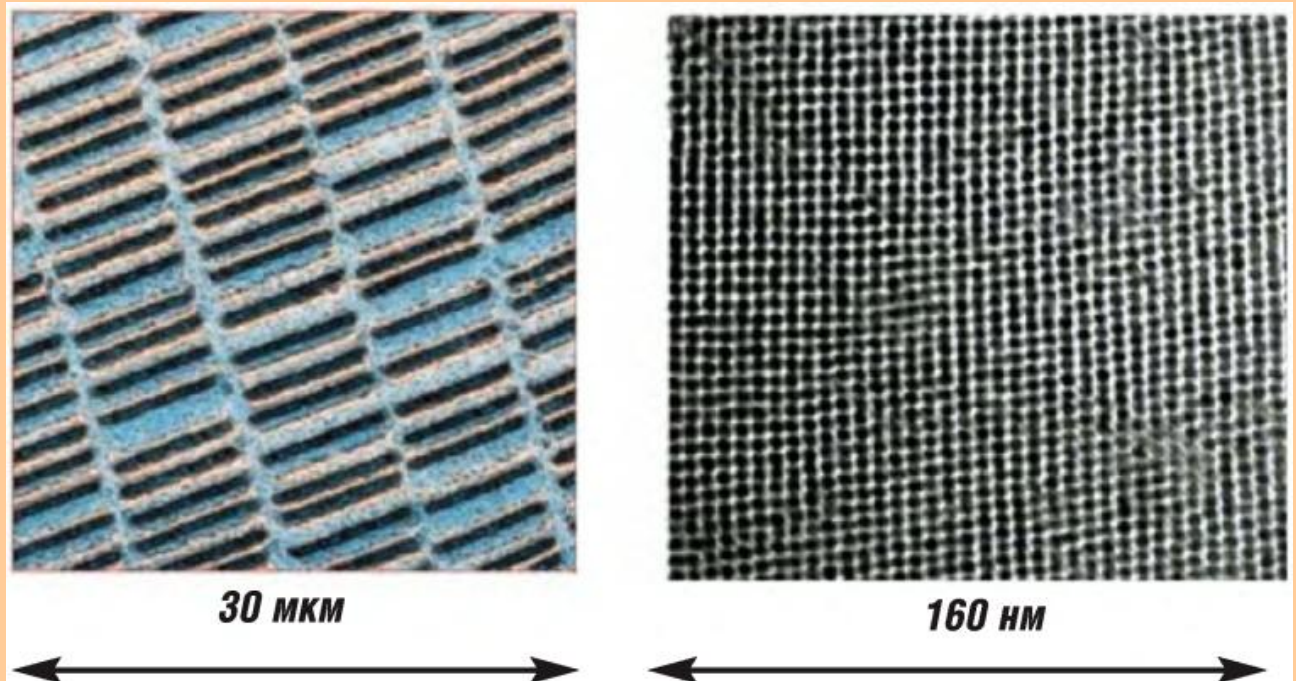


Рисунок 23 - Слева - магнитная структура обычного жёсткого диска; справа - ансамбль упорядоченных наночастиц FePt размером 4 нм

Сегодня жесткие диски делаются с использованием технологии магнитных плёнок, информация на которых хранится в доменах, созданных на их поверхности. Но если носителем бита информации станет МНЧ, заменив привычные в жёстком диске домены микрометрового размера, то это повысит плотность записи в сотни тысяч раз. Понять, почему так происходит, очень легко (рис. 23) – просто сравните число доменов в квадрате со стороной 30 мкм на поверхности обычного жёсткого диска и число однодоменных наночастиц сплава железо-платина в квадрате почти в двести раз меньшем.