

Лекция №15 - 2005г

3. Ферромагнитные материалы и их применение

Физики, занимающиеся проблемами создания и изучения свойств новых материалов, почти всегда имели дело с макроскопическими объемами веществ, содержащими 10²¹-10²⁵ атомов. Многочисленные значения физических свойств (электрических, упругих, магнитных, тепловых и т.д.) получены в результате изучения достаточно массивных образцов. Однако стремление к микроминиатюризации, например при создании высокоплотных носителей информации, требует ответа на вопрос: останутся ли неизменными физические характеристики, если объем вещества сократится до значений 10⁵ атомов и менее? Как изменятся свойства материала, если он будет состоять из кристалликов размером 1-15 нм и прослоек между ними, называемых межзеренными границами?

Интуитивно некоторые изменения свойств можно предсказать, поскольку уменьшение размера приводит к увеличению доли атомов, образующих поверхность кристаллика, и, следовательно, к возрастанию поверхностной энергии, которая может оказывать существенное влияние на многие физические характеристики. Другие возможные изменения не совсем очевидны и требуют новых исследований. По сути дела, надо проследить за изменениями физических свойств при переходе структуры вещества к нанометровым размерам. При изучении этого вопроса в первую очередь было обращено внимание на металлы и сплавы, в которых можно создать структуру, состоящую из кристаллических зерен размером не больше 1-15 нм. Материалы с такой структурой называют нанокристаллическими материалами (НКМ).

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ НКМ

Для получения нанокристаллической структуры наиболее часто используются модифицированные методы осаждения материалов из газовой среды. В этом случае материал испаряется в атмосфере инертного газа (гелия или аргона) при давлении 130-1000 Па. Для испарения материала используется ионно-плазменные, электронно-лучевые или лазерные потоки энергии. В результате взаимодействия с атомами инертного газа атомы испаряемого вещества теряют кинетическую энергию и конденсируются в виде малых кристалликов, которые затем осаждаются на подложках. Затем инертный газ откачивается до давления 10⁻⁴ Па, а слой микрокристалликов, осажденных на подложке, собирается и компактируется под давлением 2 ГПа. Приготовленные таким образом

образцы НКМ представляют собой диски диаметром 8-10 мм, толщиной 0.1-1 мм с плотностью от 70 до 98% от плотности кристаллического состояния. Основным недостатком приготовленных по такой методике НКМ - большая пористость, которая затрудняет изучение многих физических свойств.

Для получения беспористых НКМ более приемлема ионно-плазменная конденсация материала на подложке с регулируемой температурой. В этом случае давление инертного газа (аргона) находится в пределах 0.66-1 Па, что соответствует длине свободного пробега атомов аргона, равного 3-4 см. Именно на таком расстоянии друг от друга находятся распыляемая мишень и подложка. Такой подбор параметров распыления и температуры обеспечивает получение на подложке материала с нанокристаллической структурой в виде фольги толщиной от 1 до 100 мкм с плотностью, равной плотности исходного распыляемого материала.

В последнее время НКМ стали получать путем управляемой рекристаллизации из аморфного состояния. К сожалению, у большинства аморфных сплавов скорость кристаллизации настолько велика (она близка к скорости звука в материале), что практически за тысячные доли секунды вырастают довольно крупные зерна. Для управления процессом зарождения и роста кристалликов в состав аморфного сплава, предназначенного для получения нанокристаллического состояния, вводят медь и ниобий в количестве 1-3 ат. %. В этом случае при рекристаллизации из аморфного состояния атомы меди являются центрами кристаллизации, а атомы ниобия затрудняют рост кристалликов. Тогда отжиг в течение нескольких минут при температуре кристаллизации приводит к формированию мелкокристаллической структуры сплава.

СТРУКТУРА НКМ

Нанокристаллические материалы - это одно- или многофазные поликристаллы с размером зерна от 1 до 15 нм. В таких материалах от 2 до 50% объема приходится на межзеренные или межфазные границы. Многие ученые считают, что структурное состояние атомов, составляющих межзеренные или межфазные границы, отличается от структурного расположения атомов не только в кристаллах, но и в аморфных твердых телах. Разупорядоченная структура границ зерен или межфазных границ в НКМ может быть подобна газообразному беспорядку расположения атомов в пространстве. Атомы химически идентичны. С помощью мёссбауэровской спектроскопии нанокристаллического железа было показано, что НКМ может быть разделен на две структурные компоненты: кристаллическую, которая включает в себя атомы,

расположенные внутри кристаллитов, и межкристаллитную, образуемую из всех атомов, расположенных в границе. Расположение в пространстве граничных атомов отличается от расположения решеточных атомов. В кристаллитах имеется дальний порядок расположения атомов. Атомная структура границ не является простой и зависит от многих параметров, в первую очередь от ориентировки двух соседних кристаллов. Расположение атомов в границе А отличается от аналогичного в границе В. Поскольку кристаллиты, формирующие нанокристаллический материал, ориентированы случайно, то таких границ, имеющих различное строение, может быть порядка 10^{19} в 1 см^3 . Следовательно, межкристаллитная компонента представляет собой огромную сумму различных положений атомов в пространстве, задаваемых различно ориентированными кристалликами. Хаотичное расположение атомов в границе - характерная черта нанокристаллических материалов.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НКМ

В настоящее время наибольшее внимание привлечено к магнитным свойствам малых частиц хорошо известных ферромагнетиков: железа, никеля и кобальта. Необходимо дать ответ на вопрос: остаются ли неизменными такие свойства, как коэрцитивное поле H_c , магнитная анизотропия K , начальная магнитная проницаемость μ , температура Кюри T_C и другие, если объем ферромагнетика уменьшается до ничтожно малой величины, равной 103-104 атомов? Какое минимальное число атомов ферромагнетика, например железа или кобальта, надо собрать вместе, чтобы у частицы появились ферромагнитные свойства?

Когда объем магнитного материала уменьшается, магнитный порядок претерпевает значительные изменения. Концептуально это может быть понято как возрастание неопределенности механического момента p и энергии электрона в некоторой области пространства d . Вспомним, что электрон является носителем спинового и орбитального магнитных моментов. Область существования ферромагнитного состояния уменьшается согласно соотношению Гейзенберга $\Delta p = h/d$, где h - постоянная Планка. При малых d энергия является неопределенной, что приводит к размыванию дальнего магнитного порядка. Для железа магнитный порядок должен разрушаться при $d = 1 \text{ нм}$.

Что показывают экспериментальные результаты по изучению ферромагнитных свойств малых частичек железа, никеля и кобальта? Обнаружено, что переход в парамагнитное состояние зависит от размера частиц и температуры. Ферромагнетизм исчезает при размерах частичек железа и никеля около 6-7 нм. Ниже этих размеров они

становятся парамагнитными. Частичка железа размером 6 нм переходит в ферромагнитное состояние только при $T_C = 170$ К. Для сравнения: массивные образцы железа имеют температуру Кюри $T_C = 1090$ К.

Таким образом, экспериментальные данные показывают, что диаметр частиц, при котором дальний магнитный порядок нарушается, значительно превышает оценки, сделанные из соотношений Гейзенберга (для железа $d = 1$ нм). Следует, однако, отметить, что эти оценки сближаются, если учесть, что при уменьшении размеров частиц значительная часть атомов оказывается на поверхности. Так, для частиц диаметром 2,5 нм более 50% всех атомов лежат на поверхности (предполагается, что поверхность покрывается двумя слоями атомов).

Коэрцитивное поле H_c наночастиц также зависит от размера. Кристаллы размером 4 нм имеют почти нулевые значения H_c . Считают, что такие низкие значения коэрцитивного поля обусловлены влиянием тепловых эффектов, которые переводят магнитный порядок в парамагнитное состояние. Максимальное значение H_c для нанокристаллических ферромагнетиков наблюдается тогда, когда частица является однодоменной. Экспериментальные данные и теоретические оценки почти совпадают и показывают, что для железа при комнатной температуре значение H_c максимально при размерах кристалликов 20-25 нм. Отсюда следует, что нанокристаллические ферромагнетики являются перспективными материалами для запоминающих устройств с высокой информационной плотностью.

В 1988 году впервые было показано, что при нанометровых размерах зерен и случайной ориентировке их между собой сплав железа с кремнием имеет нулевую магнитную анизотропию. Отсутствие анизотропии, как известно, приводит к значительному росту начальной магнитной проницаемости как на низких, так и на высоких частотах. Чуть позже (1991 год) в нанокристаллическом состоянии был получен сплав $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$ (цифры показывают атомные проценты каждого элемента в сплаве) с размером зерна 10-20 нм. Этот сплав также имеет низкое коэрцитивное поле ($H_c = 0,58$ А/м), высокую начальную проницаемость ($\mu = 10^5$) и индукцию насыщения ($B_s = 1,25$ Тл).

Низкая магнитная анизотропия нанокристаллических сплавов объясняется следующей моделью: в ферромагнетике формируются макроскопические области размером L , внутри которых намагниченность как бы следует за локальной магнитной анизотропией, которая характерна для каждого кристаллика размером d . Учитывая случайность направления магнитной анизотропии для каждого зерна, в макроскопических размерах L , значительно превышающих d , локальная анизотропия усредняется, то есть

$K_c=0$. Результирующая средняя анизотропия K_c для ансамбля хаотично ориентированных и ферромагнитно взаимодействующих областей размером d при условии $L \gg d$, $K_c \sim d^6$. Из приведенного выражения следует, что в результате усреднения влияние локальной анизотропии никогда не устраняется полностью, но при малых значениях d усреднение значительно ослабляет ее действие. При этом роль характерного масштаба d очень велика, так как d входит в выражение для средней анизотропии в шестой степени. Эксперименты показывают, что размер зерна порядка 10-20 нм является эффективным для усреднения магнитной анизотропии. Уменьшение анизотропии ферромагнетика сопровождается увеличением магнитной проницаемости и уменьшением коэрцитивного поля. Таким образом, перевод магнитных сплавов в нанокристаллическое состояние приводит к появлению нового класса магнитных материалов, у которых потери при перемагничивании стремятся к нулю.

Аморфные магнитные материалы

Наиболее популярными магнитомягкими аморфными материалами являются сплавы, содержащие 70 – 80 % атомов железа или кобальта. С точки зрения фундаментальных исследований и практических применений особого внимания заслуживают аморфные материалы, полученные в виде лент и микропроволок. В настоящее время Fe- и Co-обогащенные аморфные ленты и микропроволоки используются в качестве сенсорных элементов, при изготовлении высокочувствительных датчиков магнитных полей, напряжений, низкого давления и деформаций, причем область применений указанных материалов непрерывно расширяется.

Магнитные свойства аморфных материалов можно варьировать, проводя различные специальные обработки и/или прикладывая дополнительные напряжения. Так, с помощью термической и термомагнитной обработки можно уменьшить магнитоупругую анизотропию, устранить дисперсию магнитных характеристик и тем самым в значительной степени улучшить магнитомягкие свойства аморфных сплавов. Кроме того, в последние годы большое внимание уделяется модернизации технологии получения АММ, что обусловлено стремлением улучшить в полной мере их магнитные, механические, коррозионные и другие свойства, определяемые особой структурой этих материалов. Одним из способов решения этой проблемы является повышение стеклообразующей способности аморфных сплавов.

Недавно в магнитомягких аморфных материалах, изготовленных в виде лент и проволок, были обнаружены такие явления, как гигантское магнитосопротивление и

гигантский магнитоимпеданс. На основе этих эффектов были созданы высокочувствительные датчики магнитных полей и напряжений, магниторезистивные тонкопленочные головки. В теоретической работе [9] показано, что величина магнитоимпеданса, наиболее интересного с практической точки зрения, зависит от приповерхностной микромагнитной структуры (равновесного распределения намагниченности) этих материалов. В связи с этим, исследование приповерхностной микромагнитной структуры (ММС) аморфных лент и проволок, а также изучение влияния термической обработки, растягивающих напряжений и технологии получения аморфных материалов на приповерхностную ММС является актуальным и необходимым.

Наиболее эффективным и оперативным методом исследования приповерхностной микромагнитной структуры магнитных материалов является метод сканирующей Керр микроскопии, применимый в широкой области магнитных полей и температур.

В начале 90-х годов объектом повышенного интереса магнитологов стали нанокристаллические материалы. Особенности свойств этих материалов определялись как индивидуальными свойствами наночастиц, которые входят в данные конденсаты, так и эффектами магнитного взаимодействия между ними. В то время исследования проводились на образцах с размером наноблоков 10 нм, так как технология их получения была достаточно простой: использовался переход в нанокристаллическое состояние при отжиге аморфных сплавов. На повестку дня был поставлен вопрос о создании технологии нанокристаллических магнитных пленок с размером частиц <10 нм, что открывало возможности реализации в этих материалах более широкого набора новых свойств.

Нанокристаллические магнитно-мягкие материалы

Создание материалов с новым структурным состоянием может оказать позитивное воздействие на дальнейший прогресс материаловедения в целом и материаловедения магнитно-мягких сплавов, в частности. Такими материалами оказались сплавы с нанокристаллической структурой, свойства и строение которых вызывают в последнее время повышенный интерес исследователей.

Интенсивное изучение существующих кристаллических (пермалой, сендаст, электротехнические стали) и аморфных магнитомягких материалов привело фактически к исчерпанию ресурса дальнейшего улучшения их магнитных свойств. В то же время развитие электротехнической, радиоэлектронной и приборостроительной промышленности выдвигает все новые требования не только к уровню, но и к сочетанию «служебных» магнитных характеристик.

Разработка и промышленное освоение в конце 80-тых годов нового класса магнитно-мягких материалов с нанокристаллической структурой явилось подлинным прорывом в проблеме создания качественно новых магнитно-мягких материалов, отвечающим потребностям современной техники. Эти сплавы после оптимальной термической обработки имеют гистерезисные магнитные свойства, близкие к свойствам лучших кристаллических (пермалой) и аморфных (на базе кобальта) сплавов. Но в то же время такие свойства сочетаются в них с высокой индукцией насыщения B_s , более чем в два раза превышающей B_s в этих сплавах. Индукция насыщения B_s нанокристаллических сплавов отвечает значениям B_s для аморфных сплавов на основе железа и приближается к значениям B_s для высококремнистых электротехнических сталей, т.е. сплавов, которые в настоящее время наиболее широко используются как сердечники различных типов трансформаторов и дросселей, электрических машин и магнитопроводов в широкой гамме устройств и аппаратов.

Магнитно-мягкие нанокристаллические сплавы (НКС) с указанными выше уникальным сочетанием магнитных свойств получают путем кристаллизации аморфных сплавов на основе железа. Другими словами, аморфное состояние используется как промежуточное для создания принципиально нового состояния – нанокристаллического.

Формирование нанокристаллической структуры в процессе развития кристаллизации аморфной фазы, в первую очередь, определяется составом аморфных сплавов, который так должен быть подобран, чтобы он обеспечивал высокую скорость образования зародышей кристаллизации и задержку роста кристалликов, ибо только

выполнение этих условий приводит к формированию наноструктурного состояния, которому отвечает величина зерна около 10 нм.

Существующие магнитно-мягкие НКС на основе Fe условно можно разделить на две группы: НКС со смешанной аморфно-кристаллической структурой (ОЦК α -Fe + аморфная фаза) и НКС со смешанной кристаллической структурой (ОЦК α -Fe + карбидная фаза). Наибольшее распространение до настоящего времени получил НКС со смешанной аморфно-кристаллической структурой, ярким представителем которых является сплав состава $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$, названный разработчиками файнметом (FINEMET). Этот сплав среди всех до сих пор исследованных НКС остается непревзойденным по комплексу гистерезисных свойств, в том числе высокочастотных (см. табл.). Однако, сплавы других составов, в том числе НКС со смешанной кристаллической структурой, могут обладать более высокими значениями B_s (1.5-1.7 Тл), чем файнмет (~1.25 Тл), но их гистерезисные свойства оказываются не столь выдающимися. В зависимости от вариаций химического состава и вида термической обработки (кристаллизационный отжиг в отсутствие или при наложении продольно $H_{||}$ или поперечного H_{\perp} магнитного поля) НКС могут приобретать широкий диапазон магнитных свойств и изменять форму петли гистерезиса от прямоугольной до пологой.

Сплав	B_s , Тл	$\frac{B_r}{B_s}$, %	H_c , А/м	μ_e , ($H_m = 0.4$ А/м, 1 кГц)	μ_e , (10 МГц)	P ($f = 100$ кГц, $B_m = 0.2$ Тл)		$\lambda_s \cdot 10^6$	T_C , °C
						кВт/м ³	Вт/кг		
FINEMET-1	1.24	54	0.53	100000	300	280	38.5	+2.1	843
FINEMET-2	1.18	58	1.1	75000	300	280	38.5	~0	833
FT-1H	1.35	90	0.8	5000	200	950	130	+2.3	843
FT-1M	1.35	60	1.3	70000	400	350	48.3	+2.3	843
FT-1L	1.35	7	1.6	22000	500	310	42.8	+2.3	843
FeSiB (AC)	1.41	16	6.9	6000	-	460	63.5	+20	631
CoFeSiB (AC)	0.53	50	0.32	80000	-	300	41.3	~0	453
Mn-Zn- феррит	0.43	28	6.4	10000	-	-	-	-	393

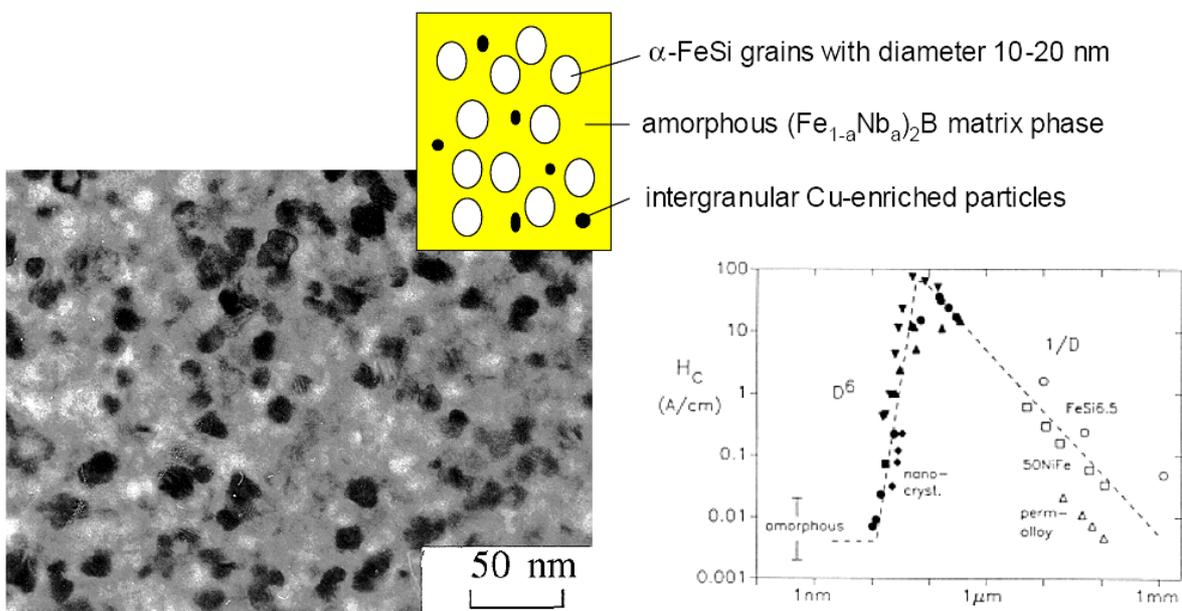
FINEMET-1: $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$

FINEMET-2: $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_6Nb_3Cu_1$

Необычное для традиционных кристаллических магнитно-мягких материалов фазово-структурное состояние НКС (двухфазная структура с размером зерна около 10 нм) требует нового подхода к объяснению формирования в них столь уникальных магнитных свойств. Как известно, в основе классического принципа создания магнитно-мягких материалов лежат следующие требования:

1. материал должен быть однофазным (отсутствие включений);
2. материал должен иметь достаточно большой размер зерна;
3. значения константы магнитной кристаллографической анизотропии K_1 и магнитострикции насыщения λ_s должны быть близки к нулю.

Эти требования, как известно, наилучшим образом реализуются в высоко никелевых пермаллоях и сендасте, а также в аморфных сплавах на основе Со, для которых $\lambda_s = 0$.



G Herzer, Materials Science and Eng. A133 (1991) 1-5

Требование, относящееся к размеру зерна d , базируется на связи между H_c и d , которая для обычных кристаллических материалов имеет вид: $H_c \sim d^{-n}$. Однако, в случае НКС эта связь нарушается – в нанокристаллическом диапазоне размеров зерен наблюдается не увеличение H_c с уменьшением d , а наоборот, уменьшение H_c , т.е. эта зависимость имеет вид: $H_c \sim d^m$. Кроме того, в НКС типа файнмет оказываются близкими к нулю как энергия магнитной кристаллографической анизотропии, так и величина λ_s , хотя состав нанокристаллитов твердого раствора α -Fe(Si) не отвечает ни условию равенства нулю λ_s ни условию равенства нулю константы K_1 . Если близкое к нулю значение λ_s

сплавов типа файнмет можно понять на основе предположения, что оно есть следствие аддитивного сложения различающихся по знаку парциальных величин λ_s , относящихся к аморфной и кристаллическим составляющим структуры, то «аномальные» закономерности в отношении связи между H_c и величиной зерна d , а также почти нулевое значение константы магнитной анизотропии можно объяснить только на основе привлечения новых физических представлений о характере межзеренного магнитного обменного взаимодействия в случае, когда система имеет супердисперстную структуру. Обусловленное силами обменной природы это взаимодействие приводит к тому, что магнитная анизотропия определяется не величиной константы K_1 , а усредненной по группе нанокристаллов, охваченных межзеренным обменным взаимодействием, эффективной константой анизотропии $\langle K \rangle$, величина которой значительно меньше константы K_1 и определяется величиной зерна d как $\langle K \rangle \sim d^m$.

В заключении отметим еще одно существенное обстоятельство, а именно, то, что НКС – это сплавы на основе Fe, не содержащие дефицитных элементов, что выгодно их отличает от широко применяемых в настоящее время таких кристаллических магнитно-мягких материалов, как пермалои и аморфные сплавы на основе кобальта.

Высокая магнитная «мягкость» нанокристаллических ферромагнетиков типа файнмет в своей основе проистекает от подавления локальной, связанной с каждым отдельным зерном, магнитокристаллической анизотропии. Это оказывается возможным вследствие действия механизма межзеренного ферромагнитного обменного взаимодействия. Данный механизм становится эффективным, когда размер зерен d оказывается меньше, чем длина обменного корреляционного взаимодействия L . В случае больших размеров зерен направление намагниченности M_s каждого зерна определяется его локальной осью легкого намагничивания и процессы намагничивания контролируются магнитокристаллической анизотропией каждого зерна. Когда структура ультрадисперсна (нанокристаллическая) и длина обменного взаимодействия $L_0 > d$, преобладающее обменное корреляционное взаимодействие вынуждает выстраиваться магнитные моменты атомов в некоторой группе зерен параллельно друг другу, в одном направлении, тем самым предотвращая ориентировку векторов \vec{M}_s вдоль кристаллографической оси легкого намагничивания в каждом индивидуальном зерне. Следствием этого является то, что магнитное поведение такой системы будет определяться не константой K_1 , а некой усредненной по группе зерен константой эффективной магнитной анизотропии $\langle K \rangle$, имеющую низкую величину по сравнению с константой K_1 .

Длина обменного корреляционного взаимодействия для случая, когда длина обменного взаимодействия определяет границу преимущественного действия одного из этих двух видов анизотропии, рассчитывается по формуле

$$L_0 = \sqrt{A/K_1}$$

где A – константа обменного взаимодействия, величина которой, как известно определяется точкой Кюри. Значение L_0 определяет тот критический размер нанозерна, выше которого магнитное поведение материала определяется только величиной константы K_1 , а ниже – «контригрой» между усредненной константой $\langle K \rangle$ и константой K_1 , относительное влияние которых на магнитные свойства зависит от величины зерна. Именно последнее обстоятельство определяет сильную чувствительность магнитных свойств НКС типа фанмет к величине зерна.

Следует отметить, что параметр $(A/K_1)^{1/2}$ является базовым в теории границ доменов, определяя их толщину δ ($\delta = \pi\sqrt{A/K_1}$). Оценочная величина этого параметра, равная 35 нм, означает, что толщина 180-ых границ доменов δ существенно больше среднего размера нанозерна ($d \approx 10$ нм) в сплавах типа фанмет, так что нанозерна в них представляют собой одно доменные частицы.

В модели так называемой случайной анизотропии (random anisotropy model) число зерен, «охваченных» между собой обменным взаимодействием в объеме L_0^3 в общем случае равно

$$N = \left(\frac{L_0}{d}\right)^3$$

Следует отметить, что длина обменной корреляции L при условии $L \gg d$ сама зависит от размера зерна. В соответствии с моделью случайной анизотропии в этом случае выполняется следующее соотношение

$$L = \frac{16A^2}{9K_1^2 d^3}$$

В результате обменного межзеренного взаимодействия в рассматриваемом ансамбле из N зерен вектора \vec{M}_s всех этих зерен выстраиваются преимущественно параллельно вдоль оси легкого намагничивания, общей для этих N зерен. Эффективная усредненная константа анизотропии определяется следующим соотношением

$$\langle K \rangle = \frac{K_1}{N^2}$$

Эффективная константа $\langle K \rangle$, в свою очередь, определяет длину обменной корреляции L . Связь между L и $\langle K \rangle$ описывается следующим соотношением

$$L = \sqrt{\frac{A}{\langle K \rangle}}$$

Выражение для эффективной константы анизотропии $\langle K \rangle$ можно представить в следующем виде

$$\langle K \rangle = \frac{K_1^4}{A^3} d^6$$

Оценка значения $\langle K \rangle$ для нанокристаллического сплава $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ ($d \approx 10$ нм, $L_0 \approx 35$ нм, $K_1 = 8$ кДж/м³) дает $\langle K \rangle \approx 2$ Дж/м³, что, как видно, несравнимо меньше энергии магнитокристаллической анизотропии для отдельно взятого зерна α -Fe(Si).

Облегчение процесса намагничивания, когда он определяется константой $\langle K \rangle$, есть следствие того, что амплитуда флуктуаций энергии анизотропии внутри группы зерен, охваченных обменным корреляционным взаимодействием, становятся очень малыми. Но они возрастают с ростом величины нанозерна d вследствие уменьшения длины обменной корреляции L и следовательно возрастания роли локальной магнитокристаллической анизотропии отдельных зерен.

На рисунке показана расчетная зависимость эффективной константы анизотропии $\langle K \rangle$ для произвольно ориентированных нанозерен в зависимости от их размера d . Отметим, что при $d \geq L_0$ имеем $\langle K \rangle = K_1$. Это означает, что при $d > L_0$ процессы перемагничивания контролируются только локальной магнитокристаллической анизотропией, т.е. величиной константы K_1 . Наоборот, при достаточно малой величине нанозерна d роль локальной магнитокристаллической анизотропии резко уменьшается – усредненная константа анизотропии $\langle K \rangle$ принимает очень низкие значения и процессы перемагничивания в основном становятся практически независимыми от магнитокристаллической анизотропии.

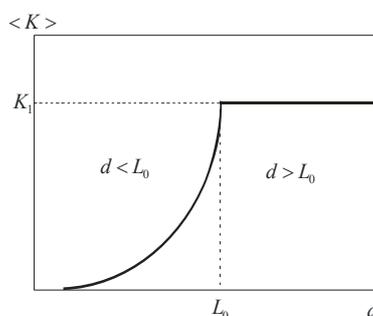


Рисунок – Зависимость эффективной магнитной анизотропии $\langle K \rangle$ от размера d произвольно ориентированных нанозерен.

Нанокристаллические магнитно-твердые материалы

Широкое применение в современной технике рекордных по своим свойствам постоянных магнитов на основе интерметаллических соединений редкоземельных металлов с железом и кобальтом стимулирует интенсивные поиски новых композиций этих высоко коэрцитивных материалов и создание нетрадиционных методов их получения. Среди таких нетрадиционных методов изготовления редкоземельных сплавов широкое распространение в последние годы получил метод быстрой закалки расплава. Использование метода закалки из расплава оказалось весьма перспективным при производстве редко земельных сплавов на основе Nd-Fe-B для постоянных магнитов.

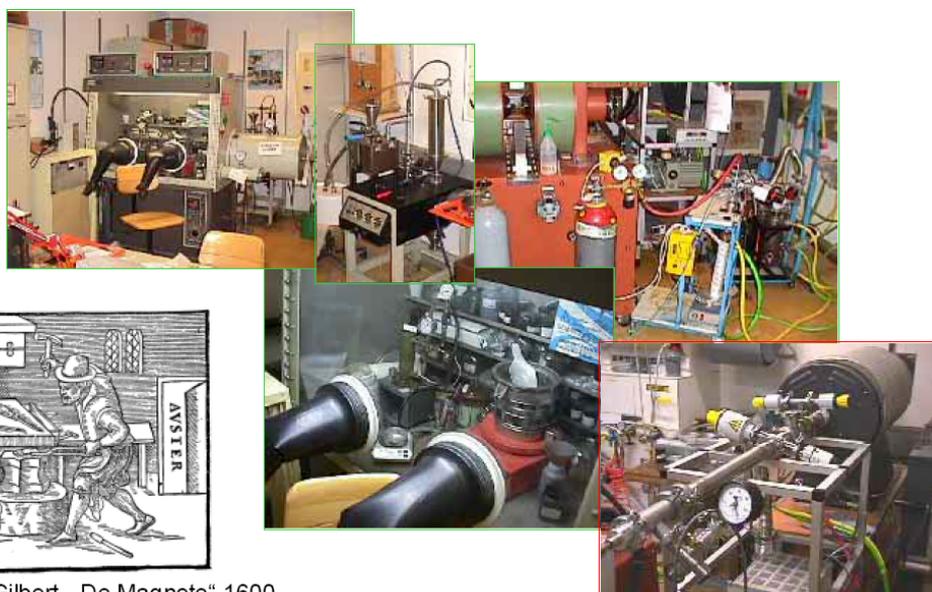
Эти редкоземельные постоянные магниты можно классифицировать по ряду признаков:

1. По типу кристаллической структуры основной магнитно-твердой фазы. В этом случае различают магниты на основе интерметаллических соединений $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, SmCo_5 , $\text{Sm}_2(\text{Co,Fe})_{17}$, $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}\text{N}$, $\text{Sm}(\text{Fe}_{11}\text{Ti})$ и др.
2. По типу «ведущего» механизма процесса перемагничивания: механизм вращения вектора намагниченности, механизм образования зародышей перемагничивания или механизм закрепления доменных границ. По первому механизму перемагничиваются быстрозакаленные сплавы с нано- и субмикрочкристаллической структурой, по второму – спеченные постоянные магниты типа SmCo_5 и $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, а по третьему – спеченные магниты на основе $\text{Sm}_2(\text{Co,Fe})_{17}$, легированные Cu и Zr.
3. По наличию или отсутствию магнитной и кристаллической текстуры основной магнитно-твердой фазы, так что постоянные магниты могут быть анизотропными или изотропными. Магниты, изготовленные из быстрозакаленных сплавов системы Nd-Fe-B, являются магнитно-изотропными.
4. Различают монолитные магниты (литые, спеченные, горячепрессованные, горячедеформированные) с плотностью, близкой к 100%, и композиционные магниты с немагнитными металлическими или полимерными наполнителями (магнитопласты). В настоящее время из БЗС системы Nd-Fe-B изготавливают как монолитные так и композиционные постоянные магниты.

При разработке технологий получения редко земельных постоянных магнитов на основе соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ были использованы две принципиально отличающиеся технологические схемы. В первую технологическую схему, основанную на традиционном методе порошковой металлургии (спекание порошковых заготовок), можно включить технологии, базирующиеся на получении монокристаллических порошков со средним размером зерен около 1-10 мкм. На первом этапе изготавливают слитки сплавлением

исходных компонентов. Литые сплавы подвергают механическому дроблению и тонкому измельчению. Из полученных таким способом монокристаллических порошков готовят анизотропные постоянные магниты (монолитные или композиционные). Для создания кристаллической текстуры порошок прессуют в магнитном поле, благодаря чему моно кристаллические частицы ориентируются осями легкого намагничивания в направлении поля. Окончательное уплотнение заготовок для получения высоко энергетических магнитов осуществляют или механическими методами (холодное или горячее прессование, изостатическое обжатие, компактирование взрывом) или спеканием. Причем наиболее распространенным и эффективным методом уплотнения служит спекание (жидкофазное или твердофазное). На заключительном этапе изготовления спеченные постоянные магниты подвергают специальной термической обработке, в результате которой формируется оптимальная микроструктура, обуславливающая получение высококоэрцитивного состояния.

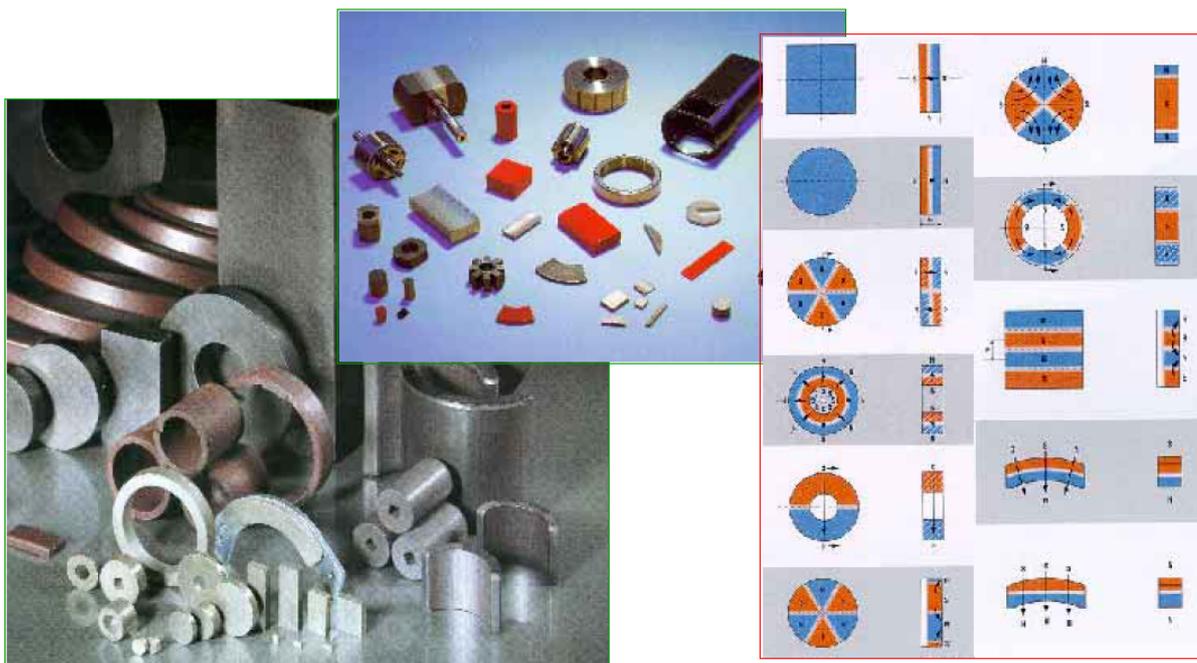
Ко второй технологической схеме изготовления постоянных магнитов на основе сплавов системы Nd-Fe-B можно отнести технологии, основанные на получении порошков методом закалки из расплава. Размер кристаллитов в частицах быстро закаленного порошка может составлять от 5 до примерно 400 нм, так что большая часть кристаллитов находится в одно доменном состоянии (критический размер однодоменности для соединения $Nd_2Fe_{14}B$ составляет около 300 нм). Вследствие малого размера зерен и отсутствия кристаллической текстуры магнитные свойства исходного порошка являются изотропными. Дополнительная деформация (горячая осадка) горячеспеченных заготовок позволяет создать в них практически 100 %-ную кристаллическую и магнитную текстуру и получить анизотропные магниты с магнитной энергией близкой к величине максимальной магнитной энергии.



W. Gilbert, „De Magnete“ 1600

Однако, в настоящее время преобладающая доля выпускаемых в промышленном масштабе порошков БЗС на основе $Nd_2Fe_{14}B$ используется для изготовления изотропных постоянных магнитов на полимерных связках – магнитопластов. Такие композиционные магниты сочетают простоту изготовления с достаточно высоким уровнем магнитных свойств. Они имеют существенно более низкую стоимость, что и определяет их широкое применение при массовом производстве изделий. Кроме того, важным преимуществом магнитопластов, изготовленных из нано- и субмикрочастиц порошков, является их низкая степень усадки при формировании изделий (0.2-0.5% против 15-20% у спеченых магнитов). Для рассматриваемых магнитопластов характерны высокая однородность магнитных свойств по объему и возможность получения магнитов сложной формы, а также более высокая температурная стабильность магнитных свойств по сравнению со спечеными магнитами. Наряду с отмеченными выше качествами магнитопласты обладают высокой механической прочностью, поверхностной твердостью, коррозионной стойкостью, а также высоким значением электросопротивления.

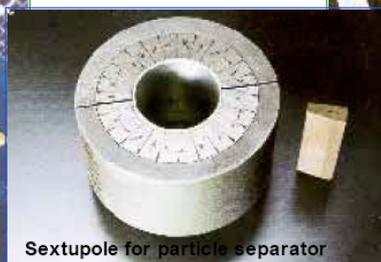
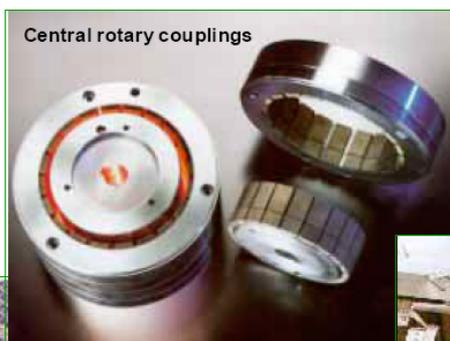
Редкоземельные постоянные магниты, изготовленные из БЗС на основе Nd-Fe-B, нашли широкое применение в самых различных областях человеческой деятельности – начиная от физики и техники и кончая биологией и медициной. В частности, их используют при производстве электрических машин, измерительных приборов, акустических преобразователей, магнитных подшипников и подвесов, датчиков для преобразования электрических сигналов, а также устройств для создания механических усилий и крутящих моментов.



Magnetic Resonance Imaging



The world's smallest hard disk drive



Dipole magnet with a diameter of 1.5 m in the „Alpha Magnetic Spectrometer“ particle detector (about 5000 rectangular magnets).

Физические основы создания редкоземельных постоянных магнитов

Магнитоупорядоченное состояние возникает только у переходных металлов, внутренние электронные оболочки которых (d или f) не полностью заполнены. Переходные металлы группы железа имеют электронную конфигурацию общего вида $3d^n 4s^2$. Электроны незаполненной 3d-оболочки, располагающейся близко к периферии атома, подвержены сильному влиянию электростатического поля окружающих ионов (кристаллическое поле). Поскольку энергия взаимодействия кристаллического поля с орбитальным моментом L существенно превышает энергию спин-орбитального

взаимодействия, орбитальный момент приобретает фиксированную пространственную ориентацию («замораживается») и внешнее магнитное поле не изменяет его направление. Поскольку среднее значение проекции орбитального момента электронов на направление поля равно нулю, магнитный момент атома J определяется почти полностью его спиновым магнитным моментом S , так что суммарный магнитный момент атома 3d-металлов будет $J = S$.

У редкоземельных металлов (РЗМ) расположенная в глубине атома незастроенная 4f-оболочка экранирована от влияния кристаллического поля и «замораживания» орбитального момента атома не происходит. Поэтому магнитный момент в атомах РЗМ определяется как спиновым, так и орбитальными моментами 4f-электронов.

Известно, что в одноосных ферромагнетиках, имеющих гексагональную, тетрагональную или орторомбическую кристаллические решетки, направления легкого намагничивания могут совпадать с главной кристаллографической осью c решетки, или лежать в базисной плоскости, перпендикулярной оси c .

Как известно, магнитная анизотропия 3d-металлов по величине примерно на два порядка меньше, чем у редкоземельных металлов. Это связано с тем, что внешнее магнитное поле поворачивает суммарный магнитный момент, чему препятствует электростатическое взаимодействие орбитального момента с кристаллическим полем решетки. Хотя это электростатическое взаимодействие не столь велико, чтобы создать эффект замораживания, оно значительно превышает магнитное спин-орбитальное взаимодействие в 3d-металлах. Константа одноосной магнитокристаллической анизотропии K_1 в РЗМ достигает больших значений – около 10^7 Дж/м³.

Процессы перемагничивания и роль обменного взаимодействия между нанозернами в формировании магнитных свойств

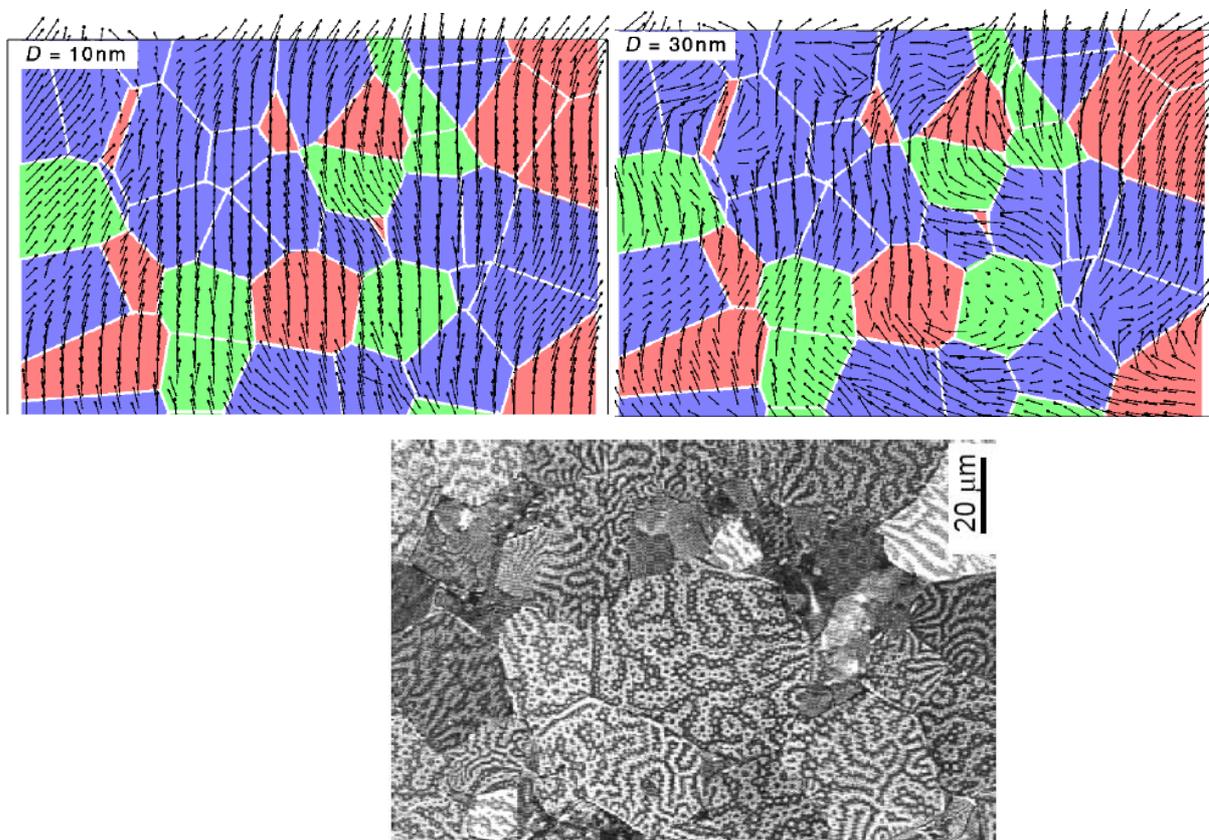
В зависимости от структурного состояния (величины зерна) сплавы могут быть как магнитно-однофазными, так и магнитно-многофазными. В последнем случае – с различным объемным содержанием и характером расположения основной магнитно-твердой фазы и минорной, тоже магнитной, фаз.

Важнейшим параметром, описывающим дисперсность микроструктуры кристаллических материалов, естественно, является средний размер кристаллитов d . Используя этот параметр, быстро закаленные сплавы системы Nd-Fe-B можно условно разделить на следующие классы: нанокристаллические ($d \approx 10$ нм),

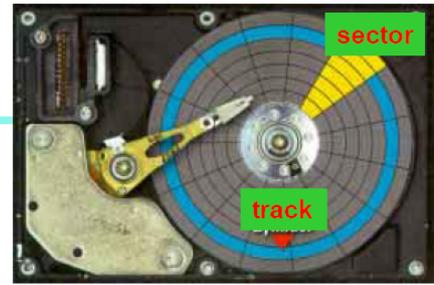
субмикроструктурные ($10 < d < 300$ нм) и микрокристаллические (величина d составляет около 0.5-20 мкм).

Такая классификация отражает преобладание того или иного механизма перемагничивания в этих классах быстрозакаленных сплавов. В сплавах с нанокристаллической структурой, когда величина нанозерна сравнима с шириной границы домена δ , механизм процесса перемагничивания во многом определяется обменным корреляционным взаимодействием между соседними нанозернами. Такие сплавы, как и магниты, изготовленные на их основе, можно назвать обменно-связанными (exchange-spring magnets). В случае сплавов с субмикроструктурной структурой верхний предел величины зерна можно ограничить критическим размером однодоменности $d_{кр}$, который для соединения $Nd_2Fe_{14}B$ составляет около 300 нм, так что размер зерна для этих сплавов можно определить как: $10 \text{ нм} < d < d_{кр}$. Основным механизмом перемагничивания в сплавах с субмикроструктурной структурой будет механизм неоднородного вращения векторов \vec{M}_s нанозерен указанного выше диапазона.

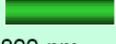
Процессы перемагничивания и соответственно формирование магнитных свойств в микрокристаллических сплавах системы $Nd_2Fe_{14}B$ контролируется или трудностью образования зародышей перемагничивания, или задержкой смещения границ доменов.

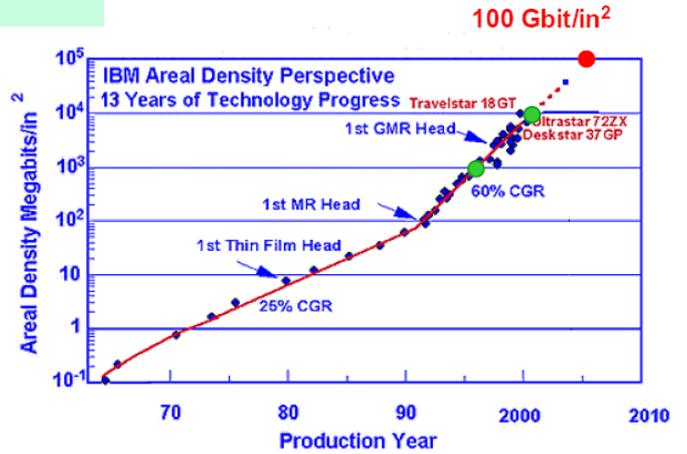


CoCrPtX Hard Disks

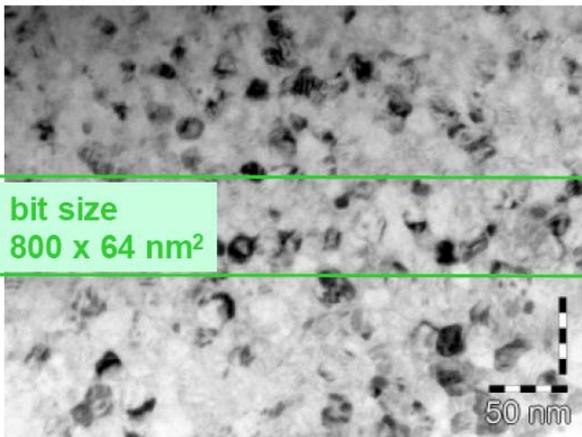


Comparison of Magnetic Bit Sizes

1 Gb/in ² (150 kbp <i>i</i> x 6600 t <i>p</i> i)		150 nm
	3.1 μm	
10 Gb/in ² (400 kbp <i>i</i> x 25 kt <i>p</i> i)		64 nm
	800 nm	
40 Gb/in ² (800 kbp <i>i</i> x 50 kt <i>p</i> i)		32 nm
	400 nm	
100 Gb/in ² (500 kbp <i>i</i> x 200 kt <i>p</i> i)		45 nm
	130 nm	

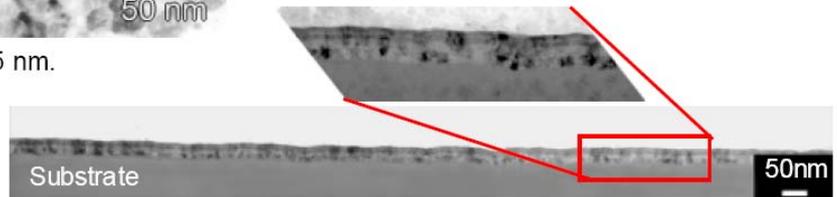


Conventional Hard Disks 10 Gbit/in²



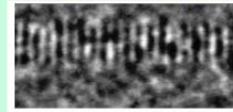
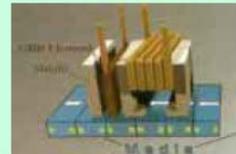
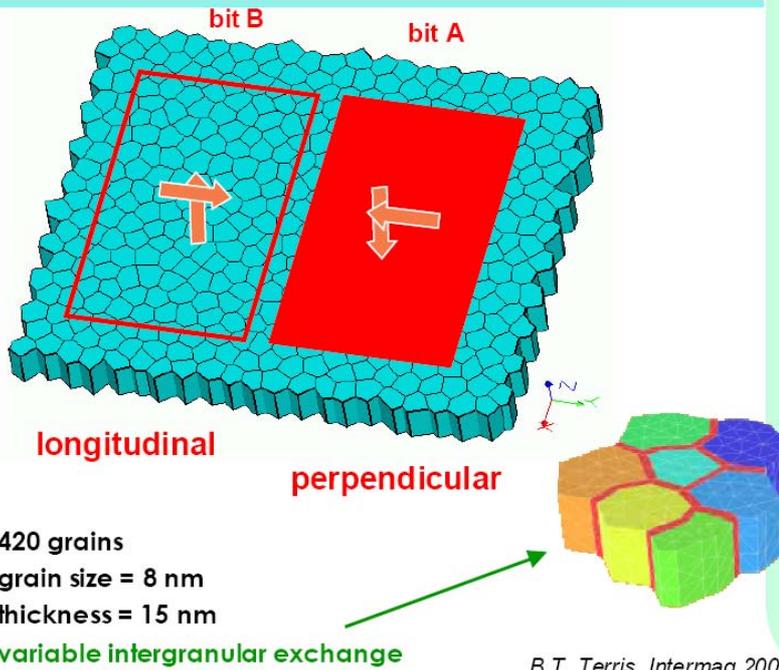
Grain size of magnetic layer ~15 nm.

2000

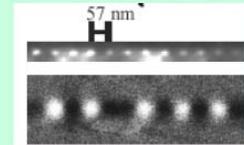
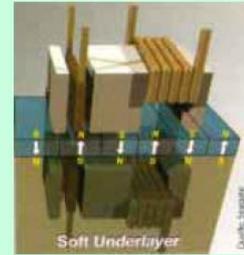


Cross sectional view shows seedlayer, underlayer, intermediate layer, first magnetic layer, interlayer and second magnetic layer. Full thickness of all layers together ~50 nm.

Granular magnetic recording layers Micromagnetic model



longitudinal demo 35Gb/in²



perpendicular demo 206 Gb/in²

B.T. Terris, *Intermag 2002, Amsterdam*

M. Albrecht, *APL*, 80 (2002) 2875. <http://magnet.atp.tuwien.ac.at>