

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

На правах рукописи

Семаида Ашраф Масуд Абделхади

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНОГО
СОСТОЯНИЯ В НАНОКОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ГЕКСАФЕРРИТА
СТРОНЦИЯ $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ И БЫСТРОЗАКАЛЁННОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ
 Nd-Fe-B , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО
ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ**

Специальность: 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

к.ф.-м.н. Савченко А. Г.

Москва – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	7
БЛАГОДАРНОСТИ	17
ГЛАВА 1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И МИКРОМАГНИТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ НАМАГНИЧЕННОСТИ В МАГНИТОТВЁРДЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ГЕКСАФЕР-РИТА СТРОНЦИЯ $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ И СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Nd-Fe-B	18
1.1. Основы магнетизма	18
1.1.1. Атомные магнитные дипольные моменты	18
1.1.2. Намагниченность и магнитная восприимчивость	19
1.1.3. Диамагнетизм	20
1.1.4. Парамагнетизм	22
1.1.5. Ферромагнетизм	25
1.1.6. Антиферромагнетизм	31
1.1.7. Ферримагнетизм	32
1.2. Магнитные поля и энергии	33
1.2.1. Энергия обменного взаимодействия	34
1.2.2. Магнитостатическое взаимодействие (энергия размагничивания)	35
1.2.3. Энергия магнитной анизотропии	37
1.2.4. Зеемановская энергия	39
1.3. Магнитные домены	39
1.4. Магнитный гистерезис	42
1.5. Механизмы перемагничивания	43
1.5.1. Когерентное вращение: модель Стонера-Вольфарта	43
1.5.2. Перемагничивание, контролируемое процессами зарождения или закрепления доменных стенок	45
1.6. Коэрцитивная сила малых частиц	46
1.7. Получение наноструктурированных магнитотвёрдых материалов	49
1.7.1. Закалка расплава (спиннингование)	50

1.7.2. Механическое измельчение	51
1.7.2.1. Механоактивация.....	53
1.7.2.2. Механохимический синтез	55
1.8. Система $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	56
1.9. Гексаферриты М-типа	61
1.10. Обменно-связные магнитотвёрдые материалы.....	67
1.11. Микромагнетизм	71
1.11.1. Уравнение Ландау–Лифшица–Гилберта (ЛЛГ).....	73
1.11.2. Вычислительная микромагнетика в OOMMF	75
1.11.3. Дискретизация.....	77
1.11.4. Эволюция намагниченности	78
1.12. Постановка цели и задача исследование	82
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБРАЗЦЫ.....	87
2.1. Получение образцов и методы исследований.....	87
2.2. Исходные материалы	88
2.2.1. Порошки быстрозакалённого сплава Nd-Fe-B.....	88
2.2.2. Порошки гексаферрита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	88
2.3. Оборудование и методика эксперимента	89
2.3.1. Механическое измельчение	89
2.3.2. Получение наноструктурированных порошков и композитов	91
2.3.2.1. Получение наноструктурированных порошков сплава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$	91
2.3.2.2. Синтез наноструктурированных порошков ферритов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	92
2.3.2.3. Получение магнитотвёрдых нанокомпозитов на основе феррита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	94
2.4. Методы исследований	95
2.4.1. Рентгеновская дифрактометрия (РФА)	95
2.4.1.1. Порошковая дифракция	98
2.4.1.2. Расчет размера кристаллитов	99

2.4.2. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).....	102
2.4.3. Энергодисперсионная рентгеновская спектрометрия (ЭДРС)	103
2.4.4. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ).....	105
2.4.5. Измерения магнитных свойств с помощью вибромагнитометра	107
2.5. Численные методы.....	110
2.5.1. Генерация сетки	110
2.5.2. Входные файлы для OOMMF и расчета перемагничивания.....	111
2.5.3. Порядок работы с программным пакетом OOMMF	119
2.5.4. Визуализация процесса перемагничивания	122
2.5.5. Пример применения и верификация результатов моделирования	122
Глава 3. Влияние замещений Nd^{3+} на микроструктуру и магнитные свойства наноструктурированного гексаферрита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	124
3.1. Отработка режимов синтеза гексаферрита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	124
3.1.1. Влияние длительности высокоэнергетического помола	124
3.1.2. Влияние температуры отжига	126
3.2. Фазовый состав и структура порошков $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	128
3.2.1. Результаты рентгеноструктурного анализа – фазовый состав порошков $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0.5$)	128
3.2.2. Сравнительный анализ размеров кристаллитов в порошках	131
3.2.2.1. Метод Шеррера.....	131
3.2.2.2. Метод Вильямсона-Холла (В-Х).....	134
3.2.2.3. Метод размерно-деформационных графиков (РДГ).....	136
3.2.2.4. Метод Гальдера-Вагнера (Г-В).....	138
3.2.2.5. Сравнение результатов расчёта размера областей когерентного рассеяния, полученных разными методами	139
3.2.3. Параметры решетки порошков $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0.5$)	142
3.3. Морфология поверхности частиц порошков $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0.5$)	146
3.4. Магнитные свойства порошков $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0.5$).....	147
3.5. Заключение по главе 3	154

ГЛАВА 4. ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ СОСТАВОМ, МАГНИТНЫМИ ГИСТЕРЕЗИСНЫМИ СВОЙСТВАМИ И ОБМЕННЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ В НАНОКОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	156
4.1. Рентгеновские дифракционные исследования.....	156
4.2. Морфология частиц синтезированных порошков	163
4.3. Магнитные гистерезисные свойства	164
4.4. Заключение по главе 4.....	176
ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ПОМОЛА НА МАГНИТНЫЕ ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА ЗАКРИСТАЛЛИЗОВАННОГО БЫСТРОЗАКАЛЁННОГО СПЛАВА $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$	177
5.1. Рентгеновские дифракционные спектры порошков $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$	177
5.2. Влияние промывочных жидкостей на морфологию частиц.....	181
5.3. Магнитные гистерезисные свойства порошков $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$	183
5.4. Удельная намагниченность насыщения магнитотвердой фазы	190
5.5. Обменные взаимодействия и обменно-связное состояние в механоактивированных порошках сплава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$	191
5.6. Заключение по главе 5	194
ГЛАВА 6. МОДЕЛИ СТРУКТУРЫ И МИКРОМАГНИТНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ МАГНИТНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ.....	196
6.1. Форма кривой размагничивания магнитных нанокмползитов	196
6.2. Коэрцитивная сила магнитных нанокмползитов.....	199
6.3. Намагниченность насыщения магнитных нанокмползитов.....	201
6.4. Остаточная намагниченность магнитных нанокмползитов	202
6.5. Повышение остаточной намагниченности.....	204
6.6. Максимальное энергетическое произведение магнитных нанокмползитов	206
6.7. Распределение полей перемангничивания в магнитных нанокмползитах	207

6.8. Схема перемагничивания магнитных нанокомпозитов	209
6.9. Сравнение результатов моделирования с полученными экспериментальными данными	211
6.10. Заключение по главе 6	213
ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ	214
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	219
СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	221

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Магнитотвердые материалы (далее – МТМ) находят бесчисленные области применения в качестве постоянных магнитов – практически неиссякаемых источников статического магнитного поля. Постоянные магниты сегодня стали неотъемлемой частью нашей жизни. Помимо бытовых приборов, они находят широкое применение в приборостроении, в том числе для научных исследований, космической, компьютерной и робототехнике, биомедицине и медицинской технике, в энергетике, в том числе «зелёной», изделиях электротехнической, радиоэлектронной, автомобильной, авиационной и многих других отраслей реальной экономики.

В общем случае, МТМ, использующиеся для изготовления постоянных магнитов, работающих в климатическом диапазоне температур и при повышенных температурах, можно разделить на несколько групп, каждая из которых обладает рядом специфически эксклюзивных свойств или характеристик, которые и определяют их практическую востребованность. А именно, МТМ на основе: (а) интерметаллических соединений редкоземельных металлов (РЗМ) с переходными металлами группы железа (со структурой типа SmCo_5 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, ThMn_{12} и др.), (б) оксидов железа или ферритов (гексаферриты М-типа со стехиометрией $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$, где $\text{M} = \text{Ba}$ или Sr , феррит кобальта CoFe_2O_4 , магнетит Fe_3O_4 , маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$), (в) сплавов систем Fe-Cr-Co , Fe-Co-Ni-Al и др., (г) упорядочивающихся по типу L_{10} сплавов систем Fe-Pt , Co-Pt , Mn-Bi , Mn-Al , Mn-Ga , Fe-Ni . При этом постоянные магниты с высокими энергетическими характеристиками [$(BH)_{\text{max}} \geq 400 \text{ кДж/м}^3$] изготавливаются в основном из сплавов системы Nd-Fe-B , высококоэрцитивные магниты ($H_c \geq 2.5 \text{ МА/м}$) – из сплавов системы Sm-Co или сплавов Nd-Fe-B , легированных тяжёлыми РЗМ (Dy , Tb), магниты с высокой коррозионной стойкостью и высокими механическими свойствами – из сплавов системы Fe-Cr-Co , магниты, работающие при высоких температурах ($T_p \geq 550 \text{ }^\circ\text{C}$), – из сплавов системы Fe-Co-

Ni-Al. Однако общим недостатком перечисленных МТМ, существенно ограничивающим их сферы применения, является высокая стоимость и/или высокое содержание стратегически важных металлов.

Сегодня и, по всей видимости, в ближайшее десятилетие, наиболее массово выпускаемыми и используемыми в промышленности МТМ являются и останутся порошки магнитотвёрдых ферритов и, в частности, гексаферрита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, которые используются для производства спечённых магнитов, а также магнитов с полимерной связкой (магнитопластов). Магниты из $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, в отличие от магнитов других групп, являются диэлектриками, биосовместимы, обладают высокой химической и радиационной стойкостью, высокой температурной и временной стабильностью, при этом значительно дешевле магнитов из сплавов Nd-Fe-B и Sm-Co, хотя магнитные гистерезисные свойства порошков гексаферрита стронция существенно ниже, чем у редкоземельных магнитов. В то же время, несмотря на долгую историю исследований и производства, а также проведённые нами предварительные исследования показывают, что магнитные гистерезисные характеристики порошков $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ могут быть существенно увеличены. При этом одним из возможных путей в этом направлении, помимо легирования, является получение наноструктурированных порошков $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, а также магнитных нанокомпозитов на их основе в обменно-связном состоянии.

Наноразмерные и наноструктурированные порошки $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ получают разными способами: самораспространяющимся высокотемпературным синтезом, индуцированной микроволнами реакцией окисления, кристаллизацией аморфной фазы, полученной закалкой расплава, различными химическими методами, включая соосаждение, золь-гель, цитрат-нитратный, гидротермальные и др. методы, высокоэнергетическим помолом (путём механоактивации или механохимического синтеза) и др. Но во всех случаях для получения высоких магнитных гистерезисных свойств основной является проблема оптимизации фазово-структурного состояния порошков $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ на заключительном этапе синтеза. Дело в том, что одновременно необходимо решить две задачи:

обеспечить протекание до конца твердофазной реакции образования фазы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, что требует высоких температур отжига, и не допустить при этом формирования крупных многодоменных зёрен $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ с низкой коэрцитивной силой. С точки зрения приближения к разрешению этой дилеммы, метод механохимического синтеза представляется наиболее перспективным. Однако, несмотря на большое количество работ, посвящённых изучению нанокристаллических порошков $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, полученных методом механосинтеза, закономерности формирования их структуры и магнитных свойств изучены недостаточно, что существенно затрудняет изготовление МТМ на их основе с повышенными магнитными гистерезисными свойствами.

Порошки гексаферрита стронция обладают достаточно высокой коэрцитивной силой, однако их остаточная намагниченность не высока и, как следствие, максимальное энергетическое произведение $(BH)_{\text{max}}$ значительно ниже тех значений, которые демонстрируют магнитотвёрдые порошки редкоземельных сплавов. В этой связи одной из основных стратегий настоящей работы, направленной на повышение намагниченности насыщения, а, следовательно, остаточной намагниченности и максимального энергетического произведения порошков гексаферрита стронция, является соединение магнитотвёрдых свойств фазы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ с более высокой намагниченностью насыщения магнитомягких фаз. Как известно, при выполнении определённых условий (оптимальном объёмном содержании, характере распределения и дисперсности кристаллитов магнитомягкой и магнитотвёрдой фаз), обеспечивающих реализацию в системе обменно-связного состояния [5], такое сочетание позволяет магнитомягкой фазе увеличить намагниченность магнитного нанокompозита без значительного уменьшения коэрцитивной силы магнитотвёрдой фазы. Однако только установление в процессе экспериментальных исследований корреляций между фазово-структурным состоянием таких нанокompозитов и их магнитными гистерезисными свойствами само по себе не может объяснить особенности обменного взаимодействия между кристаллитами магнитомягкой и магнитотвёрдой фаз, а также условия формирования в них обменно-связного

состояния. В этой связи сопоставление экспериментальных данных с результатами компьютерного моделирования станет эффективным инструментом, который позволит получить более полное представление о процессах перемангничивания магнитных нанокompозитов на основе феррита стронция в зависимости от особенностей их фазово-структурного состояния.

Таким образом, учитывая вышесказанное, тема настоящей диссертационной работы безусловно **является актуальной**.

Цель работы

Синтез порошков, экспериментальное и теоретическое исследование закономерностей формирования высококоэрцитивного состояния в магнитотвёрдых нанокompозитах на основе гексаферрита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и быстрозакалённых сплавов системы Nd-Fe-B, полученных методом высокоэнергетического измельчения и последующего отжига.

Задачи

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие задачи:

1. Получить порошки гексаферрита стронция с нанокристаллической структурой методом высокоэнергетического помола (механосинтеза) и последующего отжига и исследовать различными методами их фазовый состав, размер нанокристаллитов, морфологию частиц и магнитные гистерезисные свойства.

2. Исследовать влияние легирования Nd на фазово-структурное состояние, микроструктуру и магнитные гистерезисные свойства наноструктурированных порошков гексаферрита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, полученных методом высокоэнергетического помола с последующим отжигом при высоких температурах.

3. Установить взаимосвязь между составом, фазово-структурным состоянием, магнитными гистерезисными свойствами и обменными взаимодействиями в нанокompозитах $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Co}$, полученных методом высокоэнергетического помола с последующим отжигом при высоких температурах.

4. Отработать методику высокоэнергетического помола (механоактивации) и исследовать влияние его длительности на фазово-структурное состояние и магнитные гистерезисные свойства порошков закристаллизованного быстрозакалённого сплава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$.

5. Проанализировать полученные экспериментальные данные с использованием компьютерного микромагнитного моделирования процессов перемагничивания магнитных нанокompозитов для определения механизмов их магнитного твердения в зависимости от фазово-структурного состояния.

Научная новизна

В настоящей работе впервые получены следующие результаты:

1. Методом высокоэнергетического помола смеси порошков номинального состава $(1-x)\text{SrCO}_3 + 6\text{Fe}_2\text{O}_3 + (x/2)\text{Nd}_2\text{O}_3$, где $x = 0 \dots 0.5$, и последующего высокотемпературного отжига получены наноструктурированные порошки гексаферрита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, легированного Nd, и детально изучено их фазово-структурное состояние и магнитные гистерезисные свойства.

2. Используя закон приближения к насыщению, определены значения удельной намагниченности насыщения σ_s Nd-замещённой фазы гексаферрита $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0.5$), а также выполнены оценки соответствующих величин эффективной константы анизотропии (K_{eff}), поля магнитной анизотропии (H_a) и поля анизотропии формы (H_d).

3. В результате сравнительного анализа рентгеновских дифракционных спектров наноструктурированных порошков гексаферрита стронция $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, где $0 \leq x \leq 0.5$, методом Шерера, методом Вильямсона-Холла, методом Гальдера-Вагнера и методом размерно-деформационных графиков показано, что методы Гальдера-Вагнера и размерно-деформационных графиков позволяют получить более точные данные о размерах областей когерентного рассеяния (в исследуемых порошках они совпадают с размерами нанокристаллитов), что позволяет рекомендовать указанные методы для анализа рентгеновских дифракционных спектров наноструктурированных порошков на основе $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, полученных различными способами.

4. Показано, что использование вместо сложных химических методов синтеза процесса высокоэнергетического помола порошков $(1-x)$ $(\text{SrCO}_3 + 6\text{Fe}_2\text{O}_3) + x\text{Co}$, где $x = 0.1, 0.2$ и 0.3 , и последующего высокотемпературного отжига позволяет получить двухфазные нанокompозиты на основе $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ с сильной обменной связью между кристаллитами образующихся магнитотвердой и магнитомягкой фаз. Установлено, что изменения фазово-структурного состояния порошков нанокompозитов коррелируют с графиками распределения полей перемагничивания $dM(H)/dH$.

5. Разработана и с использованием полученных в работе экспериментальных данных подтверждена методика микромагнитного моделирования в субзёренном масштабе на поликристаллических моделях обменно-связных двухфазных магнетиков. В частности, сопоставление свойств синтезированных обменно-связных нанокompозитов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ с теоретически разработанной моделью показывает удовлетворительное согласие. При этом показано, что для нанокompозитов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ максимальное значение $(BH)_{\max} = 10.8$ кДж/м³ может быть получено, когда размеры зёрен магнитотвёрдой ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) и магнитомягкой (Fe_3O_4) фаз равны 10 нм, а объёмная доля магнитомягкой фазы $V_s = 30$ %.

Научная и практическая значимость

1. В работе заложены теоретические и практические основы процессов получения методом высокоэнергетического измельчения и последующего отжига перспективных магнитотвёрдых материалов, в том числе нанокompозиционных, находящихся в обменно-связном состоянии, на основе гексаферрита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, а также варьирования их магнитных гистерезисных свойств. Полученные в работе наноструктурированные порошки гексаферрита $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, а также обменно-связных нанокompозитов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ с высокими магнитными гистерезисными свойствами могут быть использованы при получении материалов для магнитной записи информации, поглощения и преобразования энергии электромагнитного излучения, в биомедицине, например,

для целей магнитной гипертермии, а также при получении магнитов с полимерной связкой (магнитопластов).

2. Отработанная в работе методика высокоэнергетического помола (механоактивации) с добавлением поверхностно-активных веществ (ПАВ) быстрозакалённых сплавов системы Nd-Fe-B (на примере быстрозакалённого сплава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$), в результате которой получены находящиеся в обменно-связном состоянии нанокпозиционные порошки с высокими гистерезисными характеристиками, а также разработанная методика комплексных исследований и совместного анализа их фазово-структурного состояния и магнитных гистерезисных свойств, открывают перспективы расширения исследований в этом направлении с целью повышения магнитных гистерезисных свойств быстрозакалённых сплавов на основе системы Nd-Fe-B, а также разработки технологий получения материалов для постоянных магнитов на их основе.

3. Предложенная в работе численная модель для микромагнитного моделирования в субзёрненном масштабе процессов перемагничивания магнитных нанокпозиционных композитов может стать мощным и надёжным инструментом, позволяющим существенно ускорить, за счёт сокращения необходимого количества дорогостоящих, трудо- и энергоёмких экспериментов, процесс разработки нового поколения нанокпозиционных магнитотвёрдых материалов с высокими, в том числе, заданными гистерезисными характеристиками.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Методики и режимы синтеза:

1.1 Получение методом высокоэнергетического измельчения (механосинтеза) и последующего отжига (а) из высокочистых порошков-прекурсоров SrCO_3 , Fe_2O_3 и Nd_2O_3 – наноструктурированных порошков гексаферрита стронция $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, где $0 \leq x \leq 0.5$, (б) из порошков-прекурсоров SrCO_3 , Fe_2O_3 и металлического кобальта – магнитных нанокпозиционных композитов номинального состава $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$, где $x = 0.1, 0.2$ и 0.3 ;

1.2 Получение методом высокоэнергетического измельчения (механоактивации) с добавлением поверхностно-активных веществ наноструктурированных порошков быстрозакалённого сплава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$.

2. Результаты сравнительного анализа рентгеновских дифракционных спектров наноструктурированных порошков гексаферрита стронция $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, где $0 \leq x \leq 0.5$, методом Шерера, методом Вильямсона-Холла, методом Гальдера-Вагнера и методом размерно-деформационных графиков.

3. Результаты исследований различными структурными и физическими методами:

3.1 фазового состава, размера кристаллитов, морфологии частиц и магнитных гистерезисных свойств (а) отожжённых по оптимальному режиму (1000°C , 2 часа) наноструктурированных порошков гексаферрита стронция $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, где $0 \leq x \leq 0.5$; (б) отожжённых в диапазоне температур $800 \dots 1000^\circ\text{C}$, 2 часа порошков нанокompозитов номинального состава $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$, где $x = 0.1, 0.2$ и 0.3 .

3.2 влияния длительности помола (в интервале $0.5 \dots 8$ час) на фазово-структурное состояние и магнитные гистерезисные свойства механоактивированных порошков быстрозакалённого сплава номинального состава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$.

4. Результаты компьютерного микромагнитного моделирования в субзёрненном масштабе на поликристаллических моделях с использованием программного пакета OOMMF процессов перемагничивания магнитных нанокompозитов, а также результаты анализа полученных в работе экспериментальных данных (путём подгонки параметров разработанных поликристаллических моделей): кривых намагничивания, параметров петель магнитного гистерезиса, распределений полей перемагничивания dM/dH нанокompозитов из порошков $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$, где $x = 0.1, 0.2$ и 0.3 , и механоактивированных порошков быстрозакалённого сплава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$) с целью определения механизмов их магнитного твердения.

Достоверность результатов работы

Достоверность результатов работы обеспечивается их воспроизводимостью при выполнении экспериментов, проведением исследований на современном оборудовании, функционирование которого основано на различных физических принципах, взаимодополняющих друг друга (рентгенография, просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия и гравиметрический анализ, измерения магнитных гистерезисных свойств на вибрационном магнитометре), применением проверенных, признанных мировым научным сообществом методик исследования и диагностики материалов, сопоставлением полученных данных с известными литературными данными.

Апробация работы

Результаты работы доложены и обсуждались на:

(1) конференции «Концепции современного образования: системные изменения и перспективные направления развития», г. Казань, Россия, 20-22 октября 2020; (2) XXVIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». г. Москва, Россия, 12-23 Апреля 2021; (3) 7th Nano Today Conference, Guangzhou, China, November 15-18, 2021; (4) IX International Scientific Conference «Actual problems of Solid-State Physics» (APSSP-2021), Minsk, Belarus, November 22-26, 2021; (5) 30th Anniversary International Conference on Metallurgy and Materials, Brno, Czech Republic, May 26-28, 2021; (6) XXIX Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». г. Москва, Россия, 11-22 Апреля 2022; (7) XXII Международной конференции по постоянным магнитам, г. Суздаль Владимирской обл., Россия, 27-30 сентября 2022, (8) XIV Международном конкурсе научных работ для учащихся, преподавателей и исследователей, г. Москва, Россия, 16 августа 2022.

Публикации

По результатам выполненных исследований опубликовано 6 печатных работ, в том числе 3 статьи в международных журналах и сборнике трудов

научной конференции, индексируемых поисковыми системами Web of Science и Scopus, и 3 тезисов в сборниках трудов научных конференций.

Личный вклад автор

Автор принимал непосредственное участие в формулировке темы, цели и задач исследования. Лично выполнил анализ литературных данных по теме исследования, освоил программу по компьютерному микромагнитному моделированию процессов перемагничивания магнитных нанокompозитов, методики высокоэнергетического помола и отжига наноструктурированных порошков ферритов и сплавов с редкоземельными металлами, методики приготовления образцов и проведения рентгеноструктурных исследований и анализа полученных рентгеновских дифракционных спектров, методики приготовления образцов и проведения магнитных измерений на лабораторном вибромагнитометре. Автор принимал участие в подготовке образцов при проведении исследований методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии, выполненных в лаборатории кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ «МИСиС». Анализ результатов экспериментальных исследований и компьютерного моделирования, а также формулировка научных и практических выводов были выполнены автором после их обсуждения с научным руководителем работы. Тексты публикаций в научных журналах и докладов на конференциях готовились автором по результатам их обсуждения с научным руководителем и соавторами.

БЛАГОДАРНОСТИ

Прежде всего, я хочу выразить глубокую признательность и большое спасибо моему научному руководителю Александру Григорьевичу, которого я уважаю не только как учителя, но и как моего второго отца, который помог мне идти дальше в науке. Его опыт и руководство помогли мне развить глубокое понимание моего предмета, а также представление о развитии научно-исследовательской работы. Я чрезвычайно благодарен ему за его бесконечное терпение с самого начала моих исследований по теме диссертации. Без вас, Александр Григорьевич, я бы вообще не смог закончить эту работу.

Особая благодарность Владимиру Павловичу за его конструктивную критику и полезные комментарии к этому исследованию.

Я также хотел бы поблагодарить Игоря Викторовича за его помощь в рентгеноструктурном анализе в этой работе.

Я искренне благодарю Игоря Геннадьевича за обучение и помощь в моих первых шагах в магнетизме и магнитных материалах.

Я хотел бы поблагодарить всех остальных сотрудников кафедры физического материаловедения за их терпеливое обучение и за создание дружественной атмосферы, без которой эта работа была бы невозможна.

Также хочу выразить благодарность своей семье, мои родные находятся за тысячи километров, но я всегда чувствовал их поддержку, особенно моей жены, спасибо ей за помощь и постоянную поддержку в течение последних четырех лет. Большое спасибо моей прекрасной дочери за её терпение и ожидание все эти долгие годы. Спасибо за терпение и моим отцу и матери.

Наконец, я хотел бы поблагодарить всех, кто так или иначе способствовал завершению этой работы.

ГЛАВА 1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И МИКРОМАГНИТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ НАМАГНИЧЕННОСТИ В МАГНИТОТВЁРДЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ И СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Nd-Fe-B

1.1. Основы магнетизма

1.1.1. Атомные магнитные дипольные моменты

Магнитное твердое тело – это твердое тело, в котором по крайней мере некоторые атомы обладают постоянным магнитным дипольным моментом μ . Говорят, что атомы несут момент. Магнитный дипольный момент для одиночного электрона, вращающегося вокруг ядра, можно записать как [1]:

$$\vec{\mu} = -\frac{\mu_B}{\hbar}(\vec{l} + g\vec{s}) \quad (1.1)$$

где $\mu_B = e\hbar/2m_e$ – магнетон Бора, l – (квантованный) орбитальный угловой момент одиночного электрона, s – спиновой угловой момент, а g – g -фактор электрона $\cong 2$. Если магнитное поле с индукцией B приложено в направлении z и в нём находится магнитный диполь, диполь будет испытывать крутящий момент и связанную с ним потенциальную энергию ориентации, определяемую выражением [2]:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_z B \quad (1.2)$$

Для одного электрона в атоме, учитывая (1.1), его энергия в магнитном поле равна:

$$E = -\mu_z B = \frac{\mu_B B}{\hbar}(l_z + gs_z) = \mu_B B(m_l + 2m_s) \quad (1.3)$$

В большинстве магнитных атомов два или более электрона (обычно это d - или f -электроны) вносят вклад в общий момент атома. Предполагая, что все остальные электроны (s и p) спарены, общий угловой момент J для всего атома определяется выражением [2]:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (1.4)$$

где L – полный орбитальный угловой момент электронов, дающих вклад в момент, а S – полный спиновый угловой момент электронов. Такой атом при попадании в магнитное поле имеет энергию [2]:

$$E = -\mu_z B = \frac{g_J \mu_B J_z B}{\hbar} = g_J \mu_B M_J B \quad (1.5)$$

где J – квантовое число полного углового момента, M_J может принимать любое целое значение в диапазоне $-J \leq M_J \leq J$, а коэффициент g_J равен

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (1.6)$$

и называется g фактором (множителем) Ланде.

1.1.2. Намагниченность и магнитная восприимчивость

Намагниченность M образца материала определяется как общий магнитный момент на единицу объема. Для однородной среды M одинаково по всему объёму материала.

В вакууме (пустом пространстве) индукция магнитного поля B связана с напряжённостью магнитного поля H , которую также называют магнитным полем [3], соотношением:

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad (1.7)$$

В уравнении (1.7), $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ Гм}^{-1}$ – магнитная проницаемость вакуума (свободного пространства). H представляет собой магнитное поле, возникающее в результате действия тока и/или магнита. Таким образом B – отклик на приложенное магнитное поле либо в вакууме, либо в материальной среде. Если в приложенном магнитном поле присутствует материал, выражение (1.7) для индукции магнитного поля B принимает следующий вид:

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (1.8)$$

Намагниченность материала пропорциональна H , а соответствующая константа пропорциональности называется магнитной восприимчивостью:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (1.9)$$

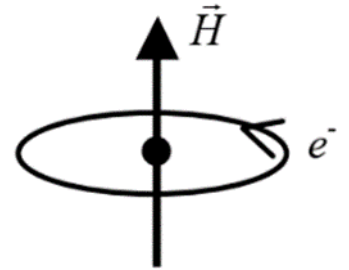
Подстановка уравнения (1.9) в уравнение (1.8) дает [3]:

$$\vec{B} = \mu_0(1 + \chi)\vec{H} = \mu_0\mu_r\vec{H} \quad (1.10)$$

где $\mu_r = 1 + \chi$ – относительная проницаемость материала.

1.1.3. Диамагнетизм

Рассмотрим электрон, вращающийся вокруг ядра в плоскости, перпендикулярной приложенному магнитному полю. При этом направление тока будет противоположно направлению скорости электрона. Если поле медленно увеличивать от нуля, согласно закону Фарадея будет индуцироваться электродвижущая сила (ЭДС) [4]:



$$emf = \oint \vec{E} \cdot d\vec{l} = -\frac{d\phi}{dt} \quad (1.11)$$

ЭДС индукции будет возникать из-за неэлектростатического электрического поля, которое будет препятствовать изменению магнитного потока, пронизывающего плоскость орбиты. Предполагая, что орбита электрона круговая [4]:

$$emf = E2\pi r = -\frac{d\phi}{dt} \quad (1.12)$$

Противодействие изменению потока достигается за счет увеличения скорости электрона, что также увеличивает его магнитный момент ($\mu = IA$).

Напомним, что крутящий момент $\tau = r \times F = dL/dt$. Крутящий момент, действующий на электрон со стороны индуцированного электрического поля, определяется выражением [4], [2]:

$$\frac{dL}{dt} = -eEr = \frac{e}{2\pi} \frac{d\phi}{dt} = \frac{er^2\mu_0}{2} \frac{dH}{dt} \quad (1.13)$$

После интегрировании по времени, для изменения величины углового момента можно записать следующее выражение:

$$\Delta L = \frac{er^2\mu_0}{2}H \quad (1.14)$$

где изменение поля равно H .

Магнитный момент вращающегося по круговой орбите электрона можно определить, как [2]:

$$\mu = IA = -\frac{eL}{2m_e} \quad (1.15)$$

Таким образом, изменение магнитного момента из-за изменения приложенного поля определяется выражением [5]:

$$\Delta\mu = -\frac{e\Delta L}{2m_e} = -\frac{e^2r^2\mu_0}{4m_e}H \quad (1.16)$$

Следовательно, индуцированный магнитный момент пропорционален полю и направлен в противоположную ему сторону. Поскольку в общем случае орбиты электронов не перпендикулярны полю, берется среднее квадрата радиуса проекции орбиты на направление поля (т.е. среднее от квадрата радиуса) [5]. Это приводит к появлению коэффициента $2/3$ в уравнении (1.16). Кроме того, поскольку имеется Z электронов, выражение необходимо умножить на Z . Наконец, необходимо взять среднее значение всех радиусов занимаемых орбит. В результате получаем:

$$\Delta\vec{\mu} = -\frac{Ze^2\langle r^2 \rangle_{av}\mu_0}{6m_e}\vec{H} \quad (1.17)$$

Чтобы получить намагниченность, магнитный момент атома необходимо умножить на число атомов в единице объема N :

$$\vec{M} = N\vec{\mu} = N\Delta\vec{\mu} = -\frac{NZe^2\langle r^2 \rangle_{av}\mu_0}{6m_e}\vec{H} \quad (1.18)$$

Отсюда легко получить выражение для магнитной восприимчивости [5]:

$$\chi = \frac{\vec{M}}{\vec{H}} = -\frac{NZe^2\langle r^2 \rangle_{av}\mu_0}{6m_e} \quad (1.19)$$

Как видно, у диамагнетиков магнитная восприимчивость всегда отрицательная. Кроме того, *магнитная восприимчивость диамагнетиков* явно не зависит от температуры (хотя, понятно, что множители N и $\langle r^2 \rangle_{av}$ должны

зависеть от температуры, пусть и очень слабо). Обычно $\chi \sim -10^{-6}$, что само по себе очень мало [5].

1.1.4. Парамагнетизм

В диамагнетиках составляющие их атомы или молекулы не имеют постоянного магнитного момента; момент индуцируется при приложении магнитного поля. Напротив, составляющие атомы или молекулы парамагнетика обладают постоянным моментом. Моменты не сильно взаимодействуют друг с другом посредством диполь-дипольных магнитных сил, потому что недостаточно близко расположены друг от друга, чтобы это слабое взаимодействие как-то повлияло на их ориентировку. Таким образом, в отсутствие магнитного поля при комнатной и более высоких температурах моменты ориентированы хаотически [3]. Если приложено магнитное поле, происходит небольшое выравнивание моментов в том же направлении, что и поле, рис.1.1.

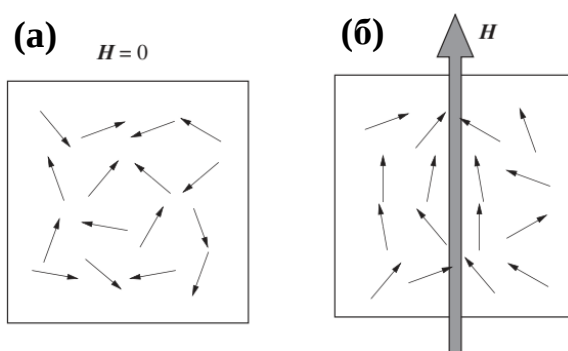


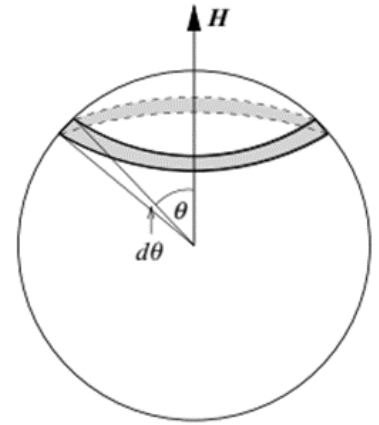
Рисунок 1.1. Схема расположения магнитных моментов в парамагнитном материале: (а) показано неупорядоченное расположение в отсутствие внешнего поля, и (б) показан отклик при приложении поля умеренной силы [3].

Для количественного описания парамагнитной восприимчивости использовалась классическая теория Ланжевена. Энергия взаимодействия магнитного момента с приложенным магнитным полем определяется уравнением

(1.2): $E = -\mu \cdot B = -\mu_z B$ в предположении, что поле направлено вдоль оси z . Если угол между полем и направлением момента равен θ , то $E = -\mu B \cos \theta$. Согласно статистике Больцмана, вероятность того, что состояние с энергией E занято, определяется выражением [6]:

$$P_{Bol} = e^{-E/k_B T} = e^{\mu B \cos \theta / k_B T} \quad (1.20)$$

При этом предполагаем, что величина момента постоянна, меняется только его направление. Таким образом, вершина момента может лежать где угодно на поверхности сферы, радиус которой равен величине момента. Количество моментов, образующих углы, которые лежат между θ и $\theta + d\theta$, пропорциональна площади кольца толщиной $rd\theta$, где r – радиус сферы. Эта площадь равна $dA = (2\pi r \sin \theta) (rd\theta) = 2\pi r^2 \sin \theta d\theta$. Отсюда следует, что вероятность того, что момент имеет такое направление, что он образует угол с осью z , лежащий между θ и $\theta + d\theta$, равна [5]:



$$p(\theta, T, B) = \frac{P_{Bol} dA}{\int_{sphere} P_{Bol} dA} = \frac{e^{\mu B \cos \theta / k_B T} \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{\mu B \cos \theta / k_B T} \sin \theta d\theta} \quad (1.21)$$

Намагниченность есть средняя z -составляющая полного магнитного момента в единице объема, т.е. среднее значение составляющей полного момента в единице объема вдоль направления поля. В рассматриваемом случае составляющая вдоль направления поля (т.е. составляющая z) равна $\mu \cdot \cos \theta$ [5]. Таким образом, намагниченность

$$M = \int N \mu \cos \theta p(\theta, T, B) = N \mu \frac{\int_0^\pi e^{\mu B \cos \theta / k_B T} \cos \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{\mu B \cos \theta / k_B T} \sin \theta d\theta} \quad (1.22)$$

где N – количество моментов в единице объема. После интегрирования получаем:

$$M = N \mu \left[\coth \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{\mu B} \right] = N \mu L(x) \quad (1.23)$$

где $x = \mu B / k_B T$ и $L(x) = \coth(x) - 1/x$ – функция Ланжевена. Для $B \rightarrow \infty$ или $T \rightarrow 0$ $L(x) \rightarrow 1$, что является максимальным значением функции Ланжевена. Таким образом, максимальная намагниченность парамагнетика равна $N\mu$, т.е.

намагниченности, когда ориентировка всех магнитных моментов совпадает с направлением приложения поля.

При малых x функцию Ланжевена можно разложить в ряд Тейлора [7]:

$$L(x) = \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots \quad (1.24)$$

Если x очень мало (т.е. маленькое B или высокое T), то $L(x) \approx x^3$. В этом случае намагниченность можно определить выражением:

$$M = \frac{N\mu x}{3k_B T} = \frac{N\mu^2 B}{3k_B T}. \quad (\text{Small } B, \text{ high } T) \quad (1.25)$$

Отсюда для магнитной восприимчивости парамагнетика получаем:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{M}{B/\mu_0} = \frac{\mu_0 N \mu^2}{3k_B T} \quad (1.26)$$

Как видно, χ парамагнетика не зависит от поля и обратно пропорциональна температуре.

Уравнение (1.26) называется *законом Кюри*, а константа пропорциональности $C = \mu_0 N \mu^2 / 3k_B$ называется *постоянной Кюри*.

Рассмотрим отдельный магнитный момент, который имеет компоненту в направлении z , определяемую выражением $\mu_z = -g\mu_B M_J$, где $-J \leq M_J \leq J$. Выполнение соответствующего суммирования по всем возможным значениям M_J дает следующее уравнение для намагниченности [8]:

$$M = Ng_J \mu_B J \left[\frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} y\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{y}{2J}\right) \right] = Ng_J \mu_B J B_J(y) \quad (1.27)$$

где $y = g_J \mu_B J B / k_B T$ и $B_J(y)$ называется *функцией Бриллюэна*. Примечательно, что при переходе к пределу $J \rightarrow \infty$ мы опять получаем функцию Ланжевена.

Функцию Бриллюэна можно разложить в ряд Тейлора следующим образом [7]:

$$B_J(y) = \frac{J+1}{3J} y - \frac{[(J+1)^2 + J^2](J+1)}{90J^3} y^3 + \dots \quad (1.28)$$

Для очень малых y (малых B , больших T) мы видим, что $B_J(y) \approx (J+1)y/3J$. Таким образом, соответствующее выражение для магнитной восприимчивости парамагнетика принимает следующий вид:

$$\chi = \frac{\mu_0 N g_J^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B T} = \frac{C}{T}. \quad (\text{Small } B, \text{ high } T) \quad (1.29)$$

что является законом Кюри для квантово-механических магнитных моментов.

1.1.5. Ферромагнетизм

При выводе закона Кюри для парамагнитной восприимчивости мы предполагали, что магнитные моменты существенно изолированы друг от друга, т.е. взаимодействиями между ними можно пренебречь. Однако для многих парамагнетиков простой закон Кюри (1.26), (1.29) не соблюдается, т.е. это предположение является очень грубым и взаимодействием между магнитными моментами пренебречь нельзя. В таких парамагнетиках вместо закона Кюри действует следующий закон [3]:

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} \quad (1.30)$$

где C – та же самая константа Кюри, которую мы видели раньше, а Θ называется *температурой Вейсса*, которая является мерой интенсивности взаимодействия между моментами.

При моделировании взаимодействий атомных магнитных моментов Вейсс ввел понятие *молекулярного поля* [9]. Он предположил, что каждый момент будет испытывать действие эффективного поля, которое представляет собой суперпозицию эффектов его взаимодействия со всеми другими моментами в материале, и что это поле пропорционально намагниченности материала. При этом эффективное поле действует на магнитные моменты так же, как и приложенное внешнее магнитное поле. Таким образом, суммарное поле, испытываемое моментом, обусловлено приложенным полем H и молекулярным полем H_m , где [9]:

$$H_m = \lambda M \quad (1.31)$$

Следовательно,

$$\frac{M}{H_{tot}} = \frac{M}{H + H_m} = \frac{M}{H + \lambda M} = \frac{C}{T} \quad (1.32)$$

Используя последние два выражения в уравнении (1.32) и разрешая это равенство относительно M , получаем:

$$M = \frac{CH}{T - \lambda C} \quad (1.33)$$

Отсюда легко получить выражение для магнитной восприимчивости:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T - \Theta} \quad (1.34)$$

где $\Theta = \lambda C$.

Обращаем внимание, что восприимчивость расходится по мере приближения температуры T к Θ . Это расхождение восприимчивости сигнализирует о фазовом переходе в состояние, в котором магнитные моменты спонтанно упорядочены при достаточно низких температурах. Таким состоянием является ферромагнетизм. В ферромагнетике происходит спонтанное упорядочение моментов, так что соседние моменты располагаются параллельно друг другу в макроскопических областях. В теории Вейсса взаимодействие, вызывающее это параллельное выстраивание магнитных моментов, представляет собой молекулярное поле.

Теория молекулярного поля приводит к температуре фазового перехода из парамагнитного в ферромагнитное состояние $T_C = \Theta$ [9]. При температурах выше T_C тепловая энергия преобладает над энергией молекулярного поля, и система является парамагнитной. При температурах ниже T_C энергия молекулярного поля превышает тепловую и существует упорядоченное ферромагнитное состояние. Таким образом, при T_C энергия молекулярного поля и тепловая энергия примерно равны. Это позволяет оценить напряженность молекулярного поля Вейсса: $k_B T_C \approx \mu_0 \mu_B H_m$, так $\mu_0 H_m \approx k_B T_C / \mu_B \mu$. Полагая $T_C \approx 1000$ К (близкую к таковой для железа) [9], находим, что $\mu_0 H_m \approx 10^3$ Тл, что является чрезвычайно большим полем. Позднее было установлено, что это сильное взаимодействие между элементарными магнитными моментами имеет квантово-механическое происхождение. Оно называется *обменным взаимодействием* и возникает из-за перекрытия волновых функций электрона и принципа Паули [3], [9].

Ферромагнитное состояние может быть описано функцией Ланжевена (1.23)

с добавлением молекулярного поля к приложенному полю [9]:

$$M = N\mu L \left[\frac{\mu_0\mu(H + H_m)}{k_B T} \right] \quad (1.35)$$

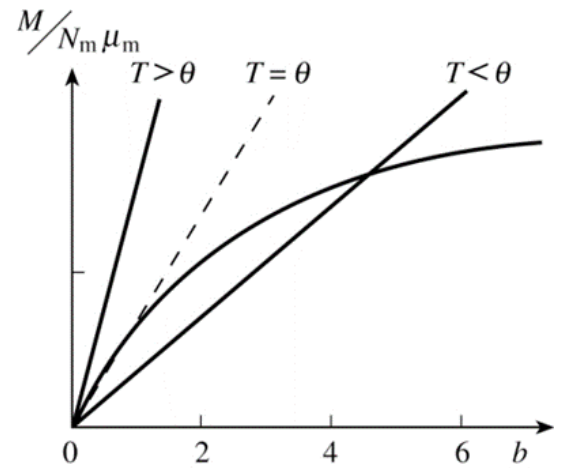
Это дает:

$$\frac{M}{N\mu} = L \left[\frac{\mu_0\mu(H + \lambda M)}{k_B T} \right] \quad (1.36)$$

Решение, дающее ненулевую намагниченность, когда приложенное поле H равно нулю, называется *спонтанной намагниченностью* и характерно для ферромагнитного состояния [1]. Таким образом, уравнение (1.36) становится

$$\frac{M}{N\mu} = L \left[\frac{\mu_0\mu\lambda M}{k_B T} \right] \quad (1.37)$$

Удобным способом нахождения решений уравнения (1.37) является построение графиков обеих частей уравнения и нахождение точек их пересечения. На рисунке это показано для трёх различных значений T . (Заметим, что на рисунке $b = \mu_0\mu\lambda M/k_B T$. Таким образом, левая часть уравнения (1.37) равна $M/N\mu = (k_B T/N\mu_0\mu^2\lambda)b$.



Следовательно, наклон прямой линии, представляющей левую часть уравнения (1.37), пропорционален T).

Температуру перехода можно определить, приравняв наклон прямой линии, представляющей левую часть уравнения (1.37), к функции Ланжевена (представляющей правую часть этого уравнения) в начале координат. Вблизи начала координат ($b = 0$) $L(b) \approx b/3$, как было показано ранее. Таким образом, наклон функции Ланжевена в начале координат равен $1/3$. Наклон прямой линии равен $k_B T/N\mu_0\mu^2\lambda$, как показано выше. Приравнивание наклонов дает:

$$\frac{k_B T_C}{N\mu_0\mu^2\lambda} = \frac{1}{3} \quad (1.38)$$

или же,

$$T_c = \frac{N\mu_0\mu^2\lambda}{3k_B} \quad (1.39)$$

Таким образом, из уравнения (1.39) следует, что температура Кюри пропорциональна постоянной молекулярного поля λ . В этом есть смысл: чем сильнее взаимодействия между моментами, тем больше требуется тепловой энергии для разрушения порядка [1].

Гейзенберг показал, что существование «молекулярного поля» Вейсса можно объяснить с помощью квантово-механического подхода к проблеме многих тел [3]. Соответствующий результат, вытекающий из квантовой механики, заключается в том, что в энергии взаимодействия между соседними атомами существует член электростатического происхождения, который стремится ориентировать электронные спины параллельно друг другу. Этот член называется *обменным интегралом* и не имеет классического аналога. Обменное взаимодействие фактически является следствием принципа запрета Паули. Если два электрона в атоме имеют антипараллельные спины, то они могут иметь одну и ту же атомную или молекулярную орбиталь. В результате они будут пространственно перекрываться, увеличивая электростатическое кулоновское отталкивание. Напротив, если у них параллельные спины, то они должны занимать разные орбитали и поэтому будут иметь меньшее кулоновское отталкивание. Итак, ориентация спинов влияет на пространственную часть волновой функции, а это, в свою очередь, определяет электростатическое кулоновское взаимодействие между электронами [3], [10].

Проведена грубая классическая оценка порядка величины кулоновского отталкивания между двумя электронами. Если среднее расстояние между электронами составляет около 1 Å, то кулоновская энергия равна [3]:

$$U = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \approx \frac{(1.6 \times 10^{-19})^2}{(1.1 \times 10^{-18})(1 \times 10^{-10})} \text{ J} \approx 2.1 \times 10^{-18} \text{ J} \quad (1.40)$$

$$= 1.4 \times 10^5 \text{ K}$$

Энергии для возбужденного состояния гелия были рассчитаны, когда один электрон находится на атомной орбитали 1s, а один – на атомной орбитали 2s, как

для параллельного, так и для антипараллельного расположения спинов, как показано на рис. 1.2.

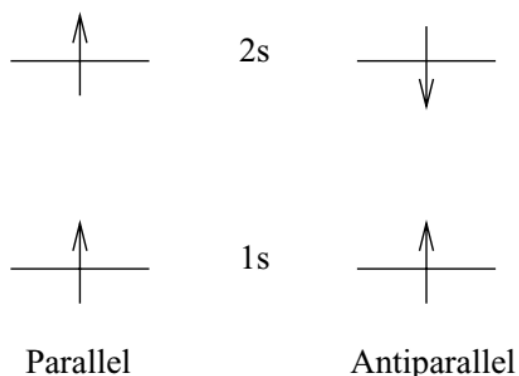


Рисунок 1.2. Параллельное и антипараллельное расположение спинов в первом возбужденном состоянии He [11].

Электронный гамильтониан H можно представить в виде суммы трех членов – по одному члену для каждого из электронов, взаимодействующих с ядром, плюс один для взаимодействия между электронами [11], [12]:

$$H = H_1 + H_2 + H_{12} \quad (1.41)$$

Здесь H_1 и H_2 состоят из кинетической энергии каждого электрона плюс кулоновская энергия между соответствующим электроном и ядром, а H_{12} представляет собой кулоновское взаимодействие между двумя электронами [11], [12]:

$$H_1 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \quad (1.42)$$

$$H_2 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \quad (1.43)$$

$$H_{12} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \quad (1.44)$$

Здесь r_{12} – расстояние между электронами, а Z – атомный номер.

Уравнение Шредингера для этого гамильтониана может быть решено с использованием квантово-механической теории возмущений [13]. Была использована полная формулировка принципа Паули, согласно которой полная

электронная волновая функция системы должна быть антисимметричной по отношению к обмену двумя электронами. Если два электрона занимают одну и ту же молекулярную орбиталь, то их перестановка не повлияет на пространственную часть волновой функции. Однако, чтобы занять одну и ту же молекулярную орбиталь, они должны иметь противоположные спины. Таким образом, перестановка электронов изменит знак спиновой части. Полная волновая функция является произведением спиновой и пространственной частей, и эти сомножители всегда должны иметь противоположные знаки. То есть, любое состояние, антисимметричное с точки зрения перестановки спиновых координат (т.е. в котором спины выстроены антипараллельно), всегда симметрично с точки зрения перестановки пространственных координат. Молекулярная волновая функция He, удовлетворяющая критерию пространственной симметрии, имеет вид [14]:

$$\psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{1s}(r_1)\phi_{2s}(r_2) + \phi_{2s}(r_1)\phi_{1s}(r_2)] \quad (1.45)$$

где ϕ_{1s} и ϕ_{2s} – атомные орбитали 1s и 2s, а r_1 и r_2 – положения электронов 1 и 2. $1/\sqrt{2}$ – нормировочный коэффициент. Здесь состояние, которое симметрично с точки зрения перестановки спиновых координат (т.е. в котором спины выстроены параллельно), должно быть антисимметричным с точки зрения перестановки пространственных координат. Молекулярная волновая функция, удовлетворяющая этому критерию, имеет вид [14]:

$$\psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{1s}(r_1)\phi_{2s}(r_2) - \phi_{2s}(r_1)\phi_{1s}(r_2)] \quad (1.46)$$

Энергия каждого из этих состояний рассчитывается с использованием гамильтониана уравнения (1.41). Используя скобки Дирака для обозначения волновых функций, полная энергия молекулы He E равна [13], [14]:

$$\begin{aligned} E &= \langle \psi(r_1, r_2) | H | \psi(r_1, r_2) \rangle \\ &= \frac{1}{2} \langle [\phi_{1s}(r_1)\phi_{2s}(r_2) + \phi_{2s}(r_1)\phi_{1s}(r_2)] | H_1 + H_2 + H_{12} | \\ &\quad [\phi_{1s}(r_1)\phi_{2s}(r_2) + \phi_{2s}(r_1)\phi_{1s}(r_2)] \rangle \\ &= \frac{1}{2} [\langle \phi_{1s}(r_1) | H_1 | \phi_{1s}(r_1) \rangle + \langle \phi_{2s}(r_1) | H_1 | \phi_{2s}(r_1) \rangle] \end{aligned} \quad (1.47)$$

$$\begin{aligned}
& + \langle \phi_{1s}(r_2) | H_2 | \phi_{1s}(r_2) \rangle + \langle \phi_{2s}(r_2) | H_2 | \phi_{2s}(r_2) \rangle \\
& + \langle \phi_{1s}(r_1) \phi_{2s}(r_2) | H_{12} | \phi_{1s}(r_1) \phi_{2s}(r_2) \rangle \\
& + \langle \phi_{2s}(r_1) \phi_{1s}(r_2) | H_{12} | \phi_{2s}(r_1) \phi_{1s}(r_2) \rangle \\
& \pm \langle \phi_{1s}(r_1) \phi_{2s}(r_2) | H_{12} | \phi_{2s}(r_1) \phi_{1s}(r_2) \rangle \\
& \pm \langle \phi_{2s}(r_1) \phi_{1s}(r_2) | H_{12} | \phi_{1s}(r_1) \phi_{2s}(r_2) \rangle] \\
& = E_1 + E_2 + K \pm J
\end{aligned}$$

Из уравнения (1.46) следует, что энергия параллельной ориентации спинов меньше энергии антипараллельной ориентации на величину $2J$, когда J положителен. Таким образом, положительное значение J благоприятствует параллельной ориентировке спинов, что соответствует ферромагнитному упорядочению [13].

$$E_1 = \langle \phi_{1s}(r_1) | H_1 | \phi_{1s}(r_1) \rangle = \langle \phi_{1s}(r_2) | H_2 | \phi_{1s}(r_2) \rangle \quad (1.48)$$

$$E_2 = \langle \phi_{2s}(r_1) | H_1 | \phi_{2s}(r_1) \rangle = \langle \phi_{2s}(r_2) | H_2 | \phi_{2s}(r_2) \rangle \quad (1.49)$$

$$\begin{aligned}
K & = \langle \phi_{1s}(r_1) \phi_{2s}(r_2) | H_{12} | \phi_{1s}(r_1) \phi_{2s}(r_2) \rangle \\
& = \langle \phi_{2s}(r_1) \phi_{1s}(r_2) | H_{12} | \phi_{2s}(r_1) \phi_{1s}(r_2) \rangle
\end{aligned} \quad (1.50)$$

$$\begin{aligned}
J & = \langle \phi_{1s}(r_1) \phi_{2s}(r_2) | H_{12} | \phi_{2s}(r_1) \phi_{1s}(r_2) \rangle \\
& = \langle \phi_{2s}(r_1) \phi_{1s}(r_2) | H_{12} | \phi_{1s}(r_1) \phi_{2s}(r_2) \rangle
\end{aligned} \quad (1.51)$$

Здесь E_1 и E_2 представляют энергии $1s$ и $2s$ орбиталей соответственно в поле ядра гелия; K – интеграл кулоновского взаимодействия между функциями электронной плотности ϕ_{1s}^2 и ϕ_{2s}^2 ; J – интеграл обменного взаимодействия, которое явно не имеет классического аналога.

1.1.6. Антиферромагнетизм

Обменная связь также может быть отрицательной (что встречается очень часто, особенно среди неметаллических материалов), что приводит к антипараллельному выстраиванию соседних спинов и отрицательному эффективному магнитному полю. Так же, как и для ферромагнетиков, существует

критическая температура упорядочения, называемая у антиферромагнетиков *температурой Нееля*, которая опять же соответствует точке, в которой величина (отрицательной) обменной энергии становится больше тепловой энергии и спины выстраиваются антипараллельно. Выше этой температуры мы можем получить восприимчивость, следуя методу, очень похожему на описанный выше, за исключением того, что мы должны рассматривать две отдельные, встроенные одна в другую подрешетки. Приведем лишь результирующую формулу для магнитной восприимчивости антиферромагнетика, которая аналогична соответствующему выражению для ферромагнетика [9]:

$$\chi = \frac{C}{T + \Theta} \quad (1.52)$$

Ниже температуры Нееля восприимчивость будет зависеть от ориентации поля относительно главных осей в кристалле, но в целом будет уменьшаться до нуля по мере снижения температуры и перехода материала в полностью упорядоченное (антиферромагнитно) магнитное состояние с нулевой результирующей намагниченностью. Температурная зависимость этой магнитной восприимчивости приведена на рис. 1.3 вместе с аналогичными зависимостями для ферромагнетиков и парамагнетиков.

1.1.7. Ферримагнетизм

Ферримагнитные материалы ведут себя аналогично ферромагнитным материалам в том, что они имеют спонтанную намагниченность ниже критической температуры T_C , даже если поле отсутствует. Хотя макроскопически они похожи по магнитному поведению на ферромагнетики, с микроскопической точки зрения они имеют сходство с антиферромагнетиками, если взглянуть на распределение ориентировок их магнитных моментов. Ферримагнетики так же, как антиферромагнетики имеют локализованные моменты, которые выстроены антипараллельно из-за отрицательной обменной связи между соседними магнитными ионами. Однако их результирующая намагниченность не равна ну-

взаимодействия могут быть записаны как магнитное поле, взаимодействующее с локальными магнитными моментами, даже если происхождение полей различно.

1.2.1. Энергия обменного взаимодействия

Обменное взаимодействие мы обсуждали в предыдущем разделе. Для ферромагнитных или антиферромагнитных материалов магнитные моменты внутри этих материалов ориентированы соответственно либо параллельно ($\uparrow\uparrow$), либо антипараллельно ($\uparrow\downarrow$). Характер ориентировки зависит от знака обменного интеграла. Существует два основных типа обменных взаимодействий: (1) внутриатомные обменные взаимодействия, определяющие атомные магнитные моменты, (2) межатомные обменные взаимодействия, влияющие на взаимодействия между соседними магнитными атомами и определяющие намагниченность материала.

Внутриатомные обменные взаимодействия обычно предсказуемы и регулируются правилами Хунда, которые определяют условия, благоприятствующие параллельной ориентировке спинов и определяют величину атомных магнитных моментов. Межатомные обменные взаимодействия предсказать сложнее [15].

Чтобы определить, является ли система многих электронов ферромагнитной, нужно вычислить, для каких, симметричных (параллельных спинов) или антисимметричных (антипараллельные спины), ориентировок спинов энергии ниже. Разность энергий между параллельными или антипараллельными конфигурациями спинов S_i и S_j называется обменным интегралом J_{ex} , а обменная энергия определяется выражением [16]:

$$E_{exch} = -2 \sum_{i,j} J_{ex} S_i \cdot S_j , \quad (1.53)$$

где J_{ex} – обменный интеграл.

Если обменное взаимодействие J_{ex} положительно, то будет наблюдаться спонтанное параллельное выстраивание магнитных моментов. Все

ферромагнетики ведут себя таким образом ниже соответствующих температур Кюри. Если обменное взаимодействие J_{ex} отрицательно, энергетически выгодным будет спонтанное антипараллельное выстраивание магнитных моментов. В последнем случае антиферромагнетизм будет наблюдаться, если магнитные моменты компенсируют друг друга с нулевым суммарным моментом, и ферримагнетизм – если моменты не компенсируют друг друга, что приводит к ненулевому спонтанному результирующему магнитному моменту [9].

Аналогичным параметром является обменная жесткость (постоянная обмена) A , которая связана с силой межатомного обмена и учитывает симметрию решетки [17]:

$$A = \frac{\Lambda}{a} J_{ex} S^2 . \quad (1.54)$$

Здесь a – постоянная кубической решетки, Λ – число магнитных атомов в элементарной ячейке. Параметр A часто используется в микромагнитных расчетах, а также для определения длиннопериодических магнитных корреляций.

Используя намагниченность M вместо магнитных моментов, можно получить обменную энергию, которая может быть представлена интегралом по объему [18]:

$$E_{exch} = \int \frac{A}{M_S^2} \left(\left(\frac{\partial M}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial M}{\partial z} \right)^2 \right) dV , \quad (1.55)$$

где A – постоянная обмена, а m_x , m_y , m_z – компоненты единичного вектора намагниченности в декартовых координатах. Следует отметить, что обменная энергия зависит от частных производных намагниченности по координатам, что часто используется в численных методах моделирования ферромагнитных объектов.

1.2.2. Магнитостатическое взаимодействие (энергия размагничивания)

Наличие внешнего магнитного поля приводит не только к намагничиванию ферромагнитного образца, но и создает магнитное поле внутри и снаружи объема, направленное в сторону, противоположную намагниченности. Это поле

называется размагничивающим полем, так как этот термин указывает на его тенденцию воздействовать на намагниченность таким образом, что уменьшается общий магнитный момент. Размагничивающее поле создается потому, что магнитные моменты на поверхности создают свободные магнитные заряды, называемые магнитными полюсами, которые создают замкнутое магнитное поле между ними (H_{demag}). В результате магнитная индукция B (плотность потока) внутри ферромагнитного материала отличается от поля, связанного с намагниченностью M , как это видно на рис. 1.4.

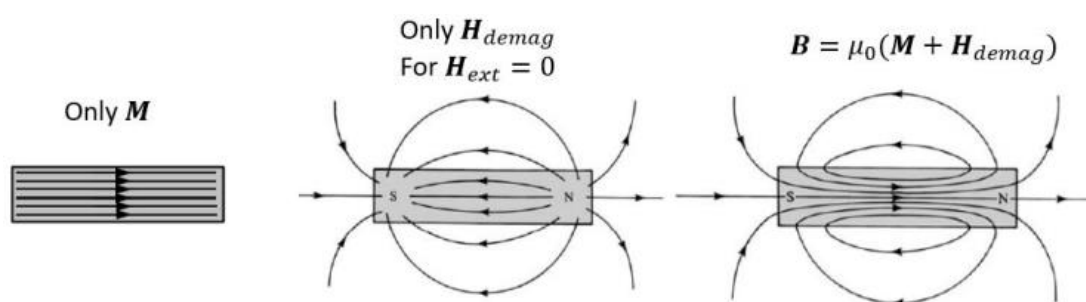


Рисунок 1.4. Сравнение намагниченности M , размагничивающего поля H_{demag} и магнитной индукции B внутри и снаружи ферромагнитного материала [19].

Энергия размагничивания отвечает за образование доменов и доменных стенок в объемных ферромагнитных материалах. В континуальном пределе энергия размагничивания может быть выражена следующим образом [20]:

$$E_{demag} = \frac{1}{2} \mu_0 \int_V \mathbf{H}_{demag}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{M}(\mathbf{r}) dV, \quad (1.56)$$

где $M(\mathbf{r})$ – намагниченность в объёме, положение которого определяется радиус-вектором $\mathbf{r}$, а $H_{demag}(\mathbf{r})$ – размагничивающее поле, действующее на намагниченность, когда на поверхности магнита имеются магнитные полюса. Поле размагничивания является функцией положения, которое возникает в результате взаимодействия всех векторов магнитного поля друг с другом, поэтому вычисление энергии размагничивания является самой трудоёмкой частью любого микромагнитного моделирования.

1.2.3. Энергия магнитной анизотропии

Магнитная анизотропия относится к явлению, при котором магнитная энергия изменяется в зависимости от направления в кристаллической решётке. Следовательно, легкость намагничивания меняется в зависимости от направления намагничивания. Ось, допускающая наиболее легкое намагничивание, называется легкой осью (ось лёгкого намагничивания), направление, связанное с наиболее трудным намагничиванием, называется трудной осью (ось трудного намагничивания) [15]. Энергия, необходимая для поворота намагниченности от направления легкой оси к направлению трудной оси, называется энергией анизотропии.

Существуют различные факторы, влияющие на магнитную анизотропию, в том числе кристаллическая анизотропия (или магнитокристаллическая анизотропия) и анизотропия формы [21]. Кристаллическая анизотропия возникает из-за фиксированного расположения атомов в структуре решетки, поэтому магнитные свойства меняются в зависимости от кристаллографического направления. Этот эффект можно физически объяснить спин-орбитальным взаимодействием электронов внутри атома. Существует связь между спином и орбитальным движением каждого электрона. Спин электрона будет переориентирован под действием приложенного внешнего магнитного поля, которое также влияет на орбиту электрона. Однако орбита электрона сильно связана с решеткой, поэтому она также сопротивляется переориентации спина. Следовательно, энергия, называемая энергией магнитокристаллической анизотропии, требуется для преодоления этого спин-орбитального взаимодействия и переориентации спина с направления легкой оси.

Анизотропия кристалла является внутренним свойством материала и зависит от температуры. Обычно она уменьшается с повышением температуры и обращается в нуль вблизи температуры Кюри [21], [22]

В общем виде энергия анизотропии может быть выражена следующим образом:

$$E_{anis} = \int_V f_{anis}(\mathbf{m}) dV . \quad (1.57)$$

Для одноосной анизотропии подинтегральное выражение обычно записывается в виде ряда Тейлора. В случае учёта слагаемого только первого порядка (1.56) принимает следующий вид:

$$E_{aniso} = \int K_1 \sin^2 \theta dV , \quad (1.58)$$

где θ – угол между намагниченностью и легкой осью. Однако, например, для кобальта функция $f_{anis}(\mathbf{m})$ описывается следующим выражением:

$$f_{aniso}(\mathbf{m}) = -K_1 \cos^2 \theta + K_2 \cos^4 \theta , \quad (1.59)$$

где K_1 и K_2 – константы анизотропии 1-го и 2-го порядка для материала, причём первая константа может быть как положительной, так и отрицательной; когда $K_1 > 0$ высокосимметричная ось является легкой осью для намагничивания, когда $K_1 < 0$, эта ось становится трудной и мы получаем анизотропию типа лёгкая плоскость).

Анизотропия формы, с другой стороны, является свойством, зависящим от внешней формы магнетика. Это связано с эффектом размагничивания. Анизотропия формы связана с полем размагничивания, которое индуцируется наличием свободных магнитных полюсов на поверхности намагниченной частицы [15]. В однородно намагниченных эллипсоидах, если намагниченность направлена вдоль главного направления, размагничивающее поле определяется выражением:

$$H_{demg} = -N_d \mathbf{M} , \quad (1.60)$$

где N_d – коэффициент размагничивания (тензор) в направлении $\mathbf{M}$, соответствующий конкретной форме тела [23]. Каждая ось имеет свой коэффициент размагничивания, связанный между собой выражением $N_x + N_y + N_z = 1$. В бесконечно длинном эллипсоиде (т. е. $z \gg x$) $N_z \rightarrow 0$, а $N_x \rightarrow 1/2$, а в сферическом случае $N_x = N_y = N_z = 1/3$.

1.2.4. Зеемановская энергия

Взаимодействие Зеемана представляет собой затраты энергии на поворот вектора намагниченности от лёгкого направления к направлению приложения внешнего магнитного поля [24]. Это энергетическое слагаемое может быть выражено следующим образом:

$$E_{Zeeman} = -\mu_0 \int_V \mathbf{M}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{H}_{ext} dV, \quad (1.61)$$

где $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ – намагниченность, $\mathbf{H}_{ext}$ – приложенное внешнее магнитное поле. Энергия Зеемана минимальна, когда все локальные магнитные моменты выровнены вдоль направления внешнего магнитного поля. В континуальном пределе энергия считается минимальной, когда вектор намагниченности совпадает с внешним полем.

1.3. Магнитные домены

Макроскопические образцы магнитных материалов обнаруживают наличие магнитных доменов, областей, где атомные магнитные моменты направлены примерно в одном направлении. Наличие доменов с разными направлениями намагниченности приводит к примерной компенсации полного магнитного момента или к средней намагниченности, близкой к нулю. Размер объемов магнитных доменов определяется балансом вкладов различных энергий [21]. По мере увеличения общего числа магнитных доменов магнитостатическая энергия уменьшается. Переходные области между доменами, называемые доменными стенками, возникают в результате конкуренции обменной энергии и энергии магнитокристаллической анизотропии [22]. Магнитостатическая энергия также может быть снижена за счет образования замыкающих доменов, где намагниченность имеет направление, приблизительно параллельное поверхности образца [15]. Этот результат является одним из следствий принципа, известного как избегание полюсов, который выражает тот факт, что уменьшение числа

свободных магнитных полюсов приводит к снижению магнитостатической или энергии рассеяния [9].

В большинстве ферромагнитных материалов отдельные моменты стремятся выстроиться параллельно друг другу, чтобы снизить обменную энергию. Обменная энергия минимальна, когда спины неспаренных электронов параллельны друг другу [21]. Однако параллельное выравнивание спинов и, следовательно, атомные магнитные моменты увеличивают магнитостатическую энергию E_{mag} , которую можно определить как [25]:

$$E_{\text{mag}} = \frac{1}{2} N_d V \mu_0 M_s^2. \quad (1.62)$$

Как показано на рис. 1.5, в намагниченном большом кристалле существуют сильные поля рассеяния в окружающем пространстве, и для уменьшения магнитостатической энергии кристалл лучше разделить на домены с антипараллельными направлениями намагниченности. В этом случае обменная энергия хотя и увеличивается, но уравнивается уменьшением магнитостатической энергии [26].

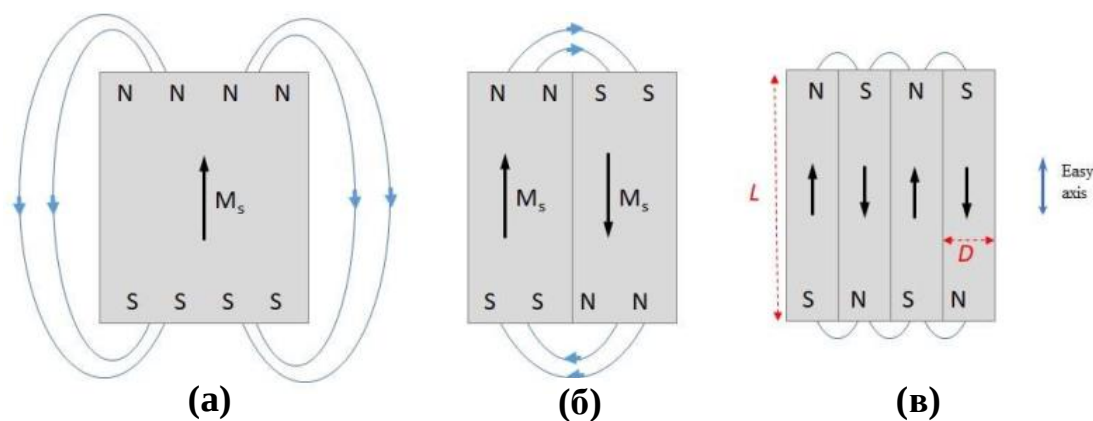


Рисунок 1.5. Разделение намагниченности в одноосном ферромагнитном кристалле: (а) однородное намагничивание; (б) двухдоменное состояние и (в) четырёхдоменное состояние [27].

Как упоминалось ранее, доменные стенки – это области, в которых направление магнитных моментов постепенно меняется от одного направления

намагниченности домена к другому. В основном существует два типа доменных стенок. При этом постепенном изменении направление спинов может поворачиваться либо вдоль оси, перпендикулярной границе раздела доменов, так называемые блоховские стенки; или вдоль оси, лежащей на границе раздела, в неелевские стенки [27]. Схематичное изображение этих двух типов доменных стенок приведено на рис. 1.6.

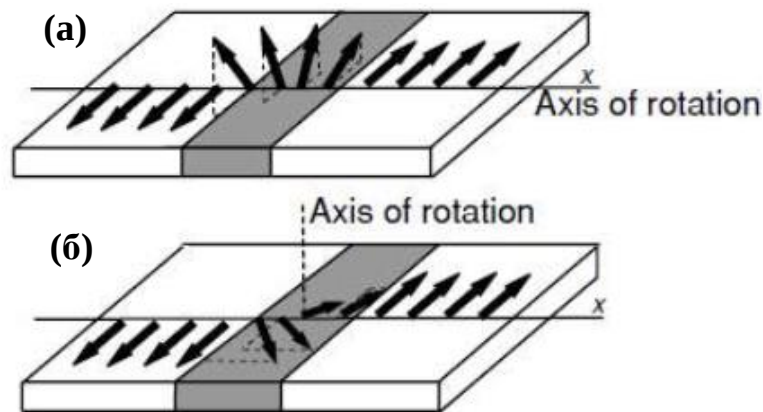


Рисунок 1.6. Схематическое изображение двух типов доменных стенок: (а) стенка Блоха и (б) стенка Нееля [27].

Энергия доменных стенок γ представляет собой баланс конкурирующих энергий обмена и анизотропии, $\gamma = \gamma_{\text{ex}} + \gamma_a$ [15]. Можно показать, что:

$$\gamma = \sqrt{AK_1}, \quad (1.63)$$

где A – константа обмена, а K_1 – первая константа магнитокристаллической анизотропии материала. Ширина доменной стенки также определяется балансом обменной энергии и энергии анизотропии и определяется выражением [26]:

$$\delta_w = \pi \sqrt{\frac{A}{K_1}}. \quad (1.64)$$

1.4. Магнитный гистерезис

Магнитный материал можно охарактеризовать, измерив его намагниченность M как функцию внешнего приложенного поля H . Схематическая кривая $M(H)$, также известная как петля гистерезиса, показана на рис. 1.7. Измерения начинаются с размагниченного состояния (домены уменьшают магнитостатическую энергию до нулевой). При приложении малого поля происходит обратимое вращение намагниченности внутри домена и обратимое движение доменных стенок. При увеличении поля домены, моменты которых выровнены параллельно приложенному полю, растут за счет доменов с другой ориентацией из-за необратимого движения доменных стенок. При достаточно большом поле достигается состояние спонтанной намагниченности, доменов и доменных стенок уже нет. После чего происходит доворот вектора намагниченности к направлению приложения магнитного поля и материал намагничивается до насыщения $M = M_s$ [21]. Когда внешнее магнитное поле выключается, измеренное значение намагниченности отлично от нуля и называется остаточной намагниченностью M_r . Величина этой остаточной намагниченности зависит от распределения легких осей в материале. Для идеально ориентированного материала остаточная намагниченность равна намагниченности насыщения, и $M_r/M_s = 1$. Для материала с изотропной ориентацией зерен это отношение, называемое коэффициентом остаточной намагниченности, составляет $M_r/M_s = 0.5$. Когда приложено достаточно большое обратное поле, намагниченность уменьшится до нуля в поле H_c , называемом коэрцитивной силой. Это происходит за счет необратимого вращения намагниченности или зарождения и распространения обратных доменов [15]. Коэрцитивная сила является мерой сопротивления магнита размагничиванию обратными полями. Более подробно механизмы принуждения будут рассмотрены позже. Другим важным параметром, добротностью материалов для постоянных магнитов, является максимальное энергетическое произведение $(BH)_{\max}$, величина которого равна площади заштрихованной области на рис. 1.7. Оно определяется

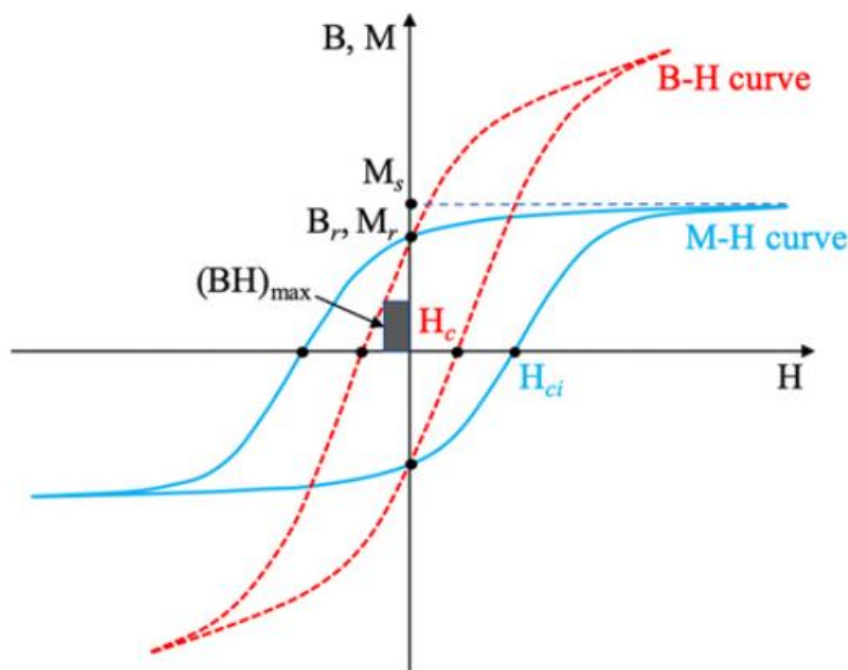


Рисунок 1.7. $M - H$ и $B - H$ петли гистерезиса [21].

как максимальное произведение B и H во втором квадранте петли $B(H)$, где B – плотность магнитного потока, связанная с намагниченностью M , уравнением (1.7).

Чем выше $(BH)_{\max}$, тем большее количество энергии будет запасено в магните, следовательно, будет выполняться больше полезной работы. Величина $(BH)_{\max}$ зависит не только от B_r и H_c , но и от формы петли гистерезиса. Квадратная петля приводит к более высокому $(BH)_{\max}$. Например, в магнитно-ориентированном магните Nd-Fe-B $(BH)_{\max}$ будет больше в направлении, параллельном направлению выравнивания [21].

1.5. Механизмы перемангничивания

1.5.1. Когерентное вращение: модель Стонера-Вольфарта

Модель Стонера-Вольфарта [28] описывает перемангничивание в ферромагнитном кристалле путем когерентного вращения с участием всех

магнитных моментов (т.е. без образования доменов). В такой системе магнитные моменты считаются параллельными. В результате в модели пренебрегается обменным взаимодействием, и полная энергия системы представляет собой сумму зеемановской энергии (исходящей от взаимодействия с внешним полем H_{ext} и стремящейся выровнять моменты вдоль H_{ext}), и магнитокристаллическая энергия, препятствующая отклонению моментов от осей легкого намагничивания. Намагниченность считается однородной, а приложенное поле направлено в направлении легкой оси, как показано на рис. 1.8.

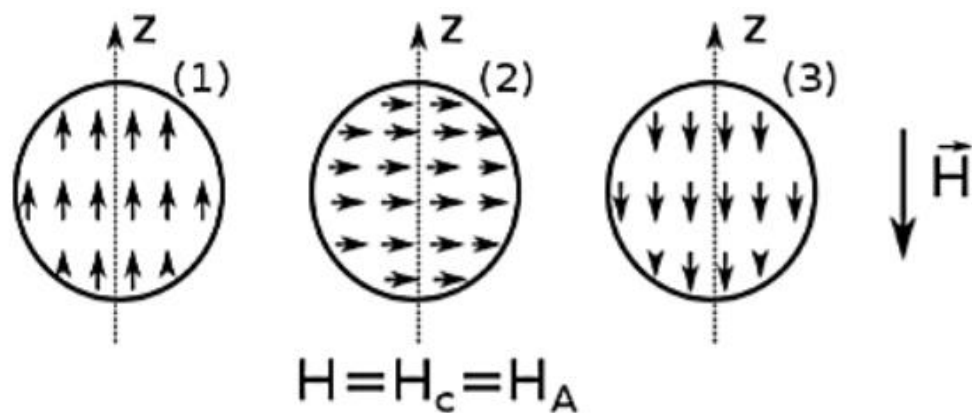


Рисунок 1.8. Когерентное вращение векторов намагниченности, описываемое моделью Стонера-Вольфарта [28].

В случае одноосных систем с сильной магнитокристаллической анизотропией имеется только одна легкая ось для намагничивания. При перевороте намагниченность меняет свое направление, но не величину. Случаи (1) и (3) соответствуют двум минимумам энергии, тогда как случай (2) представляет собой конфигурацию намагниченности вдоль трудной оси. Внешнее поле, необходимое для обращения магнитного момента и определяемое как поле анизотропии H_A , определяется выражением:

$$H_c = H_A = \frac{2K_1}{\mu_0 M_s}. \quad (1.65)$$

Например, поле анизотропии в магнитах Nd-Fe-B, рассчитанное по

собственным свойствам K_1 и M_s , составляет около 6381.6 кА/м при комнатной температуре. На практике для магнитов Nd-Fe-B измеренная коэрцитивная сила составляет всего около 20 ... 30 % от величины теоретического поля анизотропии, определяемого моделью Стонера-Вольфарта. Это несоответствие известно как парадокс Брауна [29] и связано с наличием дефектов в микроструктуре, которые приводят к локальному снижению магнитокристаллической анизотропии [30]. Если из поля магнитной анизотропии (1.65) исключить анизотропию формы, коэрцитивная сила частицы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ должна быть равна:

$$H_c = H_A - N_d M_s . \quad (1.66)$$

1.5.2. Перемагничивание, контролируемое процессами зарождения или закрепления доменных стенок

Перемагничивание состоит из двух этапов: оно начинается на дефектах, благоприятствующих зарождению обратных доменов, а затем происходит распространение этих обратных доменов в пределах всего зерна. В зависимости от соответствующих значений поля, либо трудность зарождения, либо трудность распространения могут быть процессом, который запускает перемагничивание и ограничивает коэрцитивную силу. Если после зарождения переворот намагниченности может распространяться по всей системе при данном фиксированном значении магнитного поля, то в этом случае перемагничивание контролируется зародышеобразованием. Во втором случае, альтернативном, рост домена обратной намагниченности может быть затруднён в результате закрепления его доменной стенки на разного рода магнитных неоднородностях: в этом случае перемагничивание контролируется закреплением (т.е. трудностью роста обратных доменов). На рис. 1.9 показана конфигурация намагниченности в случае перемагничивания путём зарождения и закрепления доменной стенки.

Случай (1) соответствует насыщению. Затем направление приложенного поля меняется на противоположное, и зарождение начинается в точке (2) с образованием небольшого домена с обратной намагниченностью и соответству-

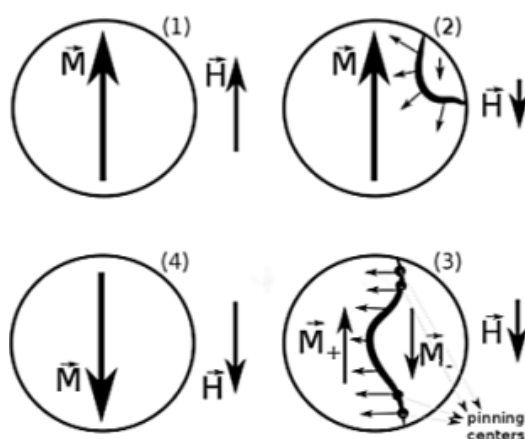


Рисунок 1.9. Конфигурация намагниченности в случае перемагничивания путём зарождения и закрепления доменной стенки [28].

щей доменной стенкой. В точке (3) этот последний начинает двигаться, а затем сталкивается с дефектами (точки на рисунке), которые действуют как центры закрепления доменной стенки. В (4) приложено большое поле, чтобы добиться депиннинга доменной стенки и, наконец, достичь насыщения в противоположном направлении.

Петля магнитного гистерезиса может предоставить информацию о процессе перемагничивания и помогает в анализе механизма коэрцитивной силы. Петля магнитного гистерезиса иллюстрирует прямое влияние внешнего магнитного поля на коэрцитивную силу и показывает процесс намагничивания и перемагничивания магнита [26]. Начальная кривая намагничивания дает ценную информацию о механизме коэрцитивной силы. Для магнитов типа «зарождения» ожидается высокая начальная восприимчивость, тогда как для магнитов типа «закрепление» наблюдается низкая начальная восприимчивость (рис. 1.10).

1.6. Коэрцитивная сила малых частиц

Контроль микроструктуры (размер зерна, текстура и т. д.) может позволить манипулировать внешними характеристиками с использованием различных методов для расчета характерных размеров магнитной фазы (фаз). Априори, это

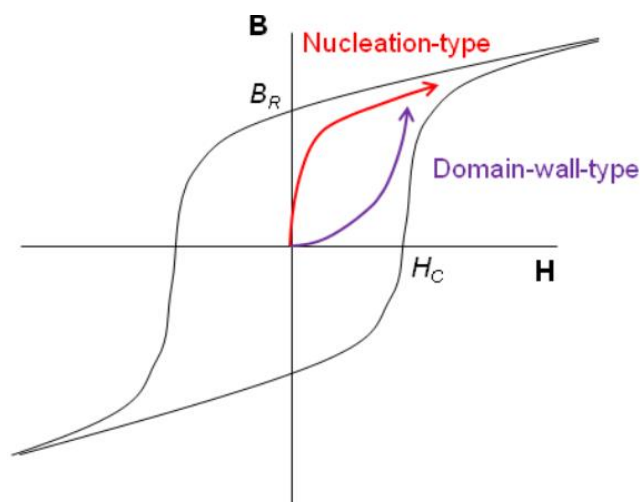


Рисунок 1.10. Схематическое изображение первичных кривых для магнетиков типа зародышеобразования и закрепления доменных стенок [15].

может быть весьма эффективным в случае наноструктурированного магнитного материала [31]. В то время как большие магнитные объекты, такие как зёрна микронного размера, имеют тенденцию к перемагничиванию путем зарождения обратных магнитных областей, которые образуют доменные стенки, системы наночастиц не могут допустить образования доменных стенок, поскольку это процесс связан с существенным повышением энергии [22]. В этом случае перемагничивание происходит за счет когерентного вращения магнитных моментов с соответствующим увеличением коэрцитивной силы H_C , которая может приближаться к большим значениям поля анизотропии H_A .

Критический диаметр частицы, который отделяет перемагничивание в результате зарождения доменной стенки от перемагничивания посредством когерентного вращения, можно оценить путем определения величины увеличения энергии в системе за счет образования доменной стенки. В случае сферической частицы объемом V_{sphere} конкуренция между приростом магнитостатической энергии ($\approx \frac{\mu_0 M_s^2}{12} V_{\text{sphere}}$) и образованием доменной стенки (энергия для двух полусферических доменов равна ($\approx 4\sqrt{A_{\text{ex}} K_1} S_{\text{sphere}}$) дает критический диаметр однодоменности D_s при условии [15]:

$$D_s = 2R_s \sim \frac{72\sqrt{A_{ex}K_1}}{\mu_0 M_s^2} \quad (1.67)$$

Повышение коэрцитивной силы, достигаемое за счет создания изолированных магнитных доменов с критическим радиусом одного домена, является убедительным мотивом для наноструктурной инженерии [26].

На рис. 1.11 показано изменение коэрцитивной силы в зависимости от размера частиц. В разных частях кривых на рисунке, т.е. в разных диапазонах размеров, механизмы перемагничивания различны. При больших размерах частиц они находятся в многодоменном состоянии. В этой многодоменной области намагниченность изменяется за счет движения доменных стенок.

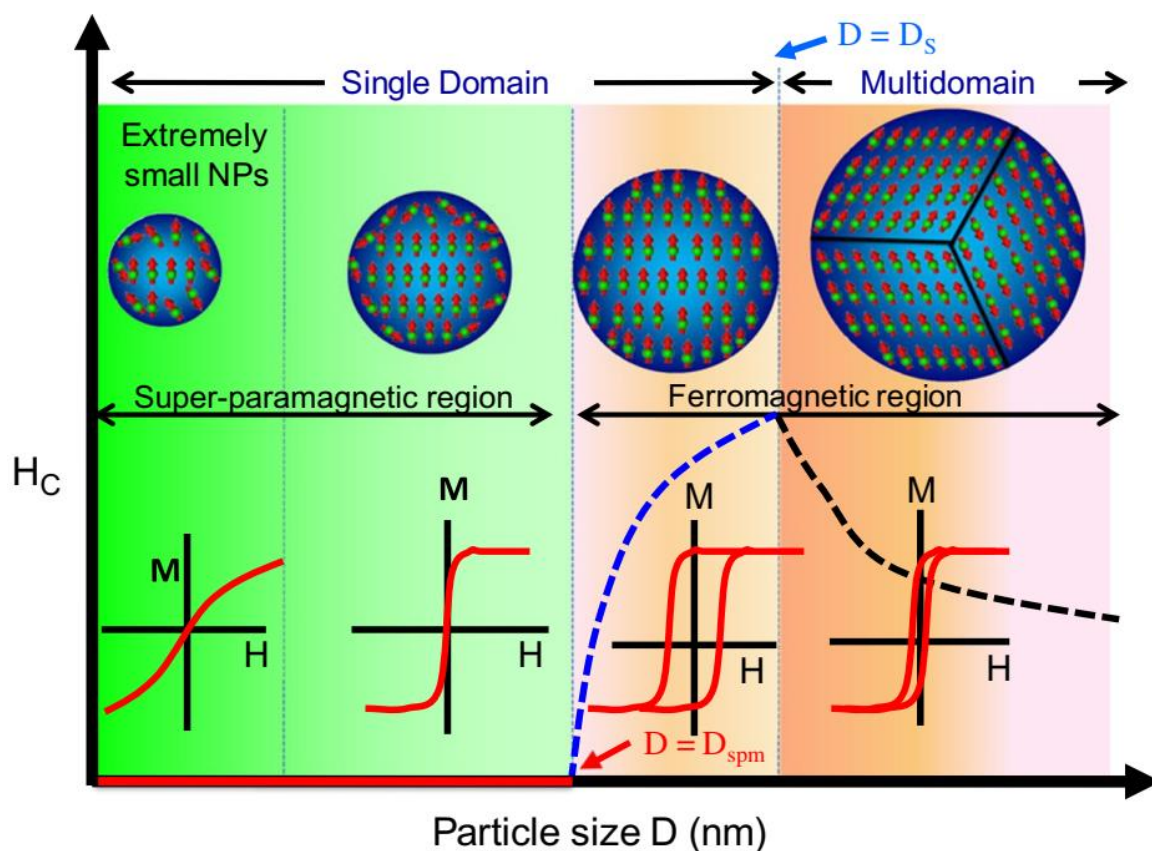


Рисунок 1.11. Изменения магнитной структуры и вида петель гистерезиса при увеличении размера частиц в процессе перехода от суперпарамагнитного состояния к однодоменному, а затем – многодоменному состоянию [32].

Экспериментально установлено, что в этой области для некоторых материалов размерная зависимость коэрцитивной силы имеет следующий вид [25]:

$$H_c = a + \frac{b}{D}. \quad (1.68)$$

Здесь a и b – константы. Значение коэрцитивной силы достигает максимума там, где частица становится однодоменной. Диаметр этого размера является критическим диаметром (D_s) для того, чтобы частица была однодоменной частицей. Частицы размером D_s и меньше в основном меняют свое намагничивание путём вращения вектора намагниченности. Ниже D_s , когда размер частиц уменьшается ниже этого критического диаметра, из-за тепловых эффектов коэрцитивная сила частицы уменьшается согласно:

$$H_c = g - \frac{h}{D^{3/2}} \quad (1.69)$$

где g и h являются константами. Коэрцитивная сила частицы продолжает уменьшаться до другого критического диаметра D_{spm} (критический размер перехода частицы в суперпарамагнитное состояние), а ниже этого значения коэрцитивная сила частицы становится равной нулю. Причина в тепловых эффектах, при очень малом размере они становятся достаточно сильными, чтобы самопроизвольно размагнитить ранее намагниченный до насыщения ансамбль частиц. Эти частицы называются суперпарамагнитными [25].

1.7. Получение наноструктурированных магнитотвёрдых материалов

Получение магнитных наночастиц (МНЧ) и низкоразмерных материалов (в том числе наночастиц и тонких пленок) из их компонентов может осуществляться физическими или химическими процессами. Большинство физических процессов – это процессы «сверху в низ», уменьшающие объем или каким-то образом макроскопический материал до нанометрового масштаба, в то время как химические процессы чаще всего это процессы «снизу вверх», в результате добавления атом за атомом к образующимся частицам [33]. Поскольку подробно

описать все существующие физические методы синтеза МНЧ было бы невозможно, мы остановимся только на двух наиболее представительных.

1.7.1. Закалка расплава (спиннингование)

Спиннингование – это метод, используемый для быстрого затвердевания расплавленных металлов. Сплав обычно затвердевает, имея ту же структуру, что и жидкость, в аморфном или сильно неупорядоченном состоянии. Полученный материал известен как металлическое стекло, для которого можно определить температуру стеклования и температуру кристаллизации. Для кристаллических материалов быстрая закалка расплава может исключить образование неблагоприятных фаз. Его использование в технологиях получения постоянных магнитов (ПМ) представляет собой отправную точку, отличающую их от традиционных методов, таких как порошковая металлургия. Типичная процедура закалки расплава схематично показана на рис. 1.12. Твердый металл плавится индукционными катушками (i) в тигле и выталкивается из тигля под давлением газа (Р). Затем струя расплавленного сплава (А) попадает на медное колесо с водяным охлаждением, которое вращается с высокой скоростью. Жидкость затвердевает при скорости охлаждения до 10^6 °C/с, в результате чего образуются ленты, которые выбрасываются за пределы колеса. В зависимости от скорости вращения колеса, условий инжекции и температуры расплава достигается существенное переохлаждение ниже равновесной температуры замерзания и, следовательно, очень высокая частота зарождения кристаллов [34].

В производстве магнитотвердых материалов этот прием используется для получения лент с мелкими однородными нанокристаллическими зернами. Для кристаллизации лент и развития H_c необходимо отжигать ленты, закалённые из расплава, или регулировать скорость закалки, изменяя скорость вращения колеса. Ленты измельчаются в порошки, затем им можно придать форму изотропных магнитов, связанных полимером, или горячим прессованием в полностью плотные магниты [33].

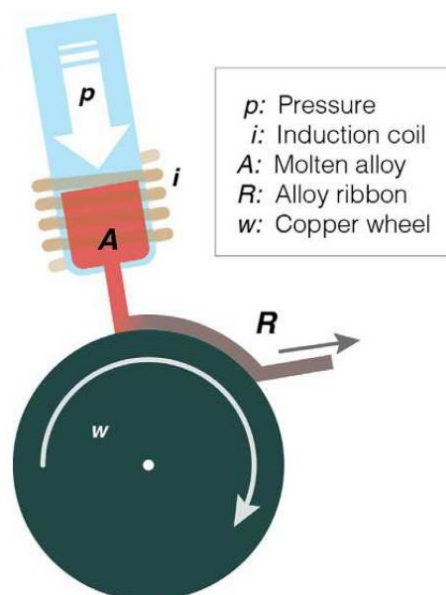


Рисунок 1.12. Схема процесса формирования из расплава. Металл (A) расплавляется индукционной катушкой (i) и под давлением газа (P) проталкивается струей через небольшое отверстие в тигле на вращающийся барабан, где быстро охлаждается, образуя аморфную ленту [33].

1.7.2. Механическое измельчение

Процесс механического измельчения представляет собой высокоэнергетический ударный процесс, который может выполняться в различных мельницах, как правило, в планетарных и вибрационных мельницах, с использованием шаров внутри контейнеров. Планетарные мельницы состоят из нескольких цилиндрических контейнеров, установленных на вращающейся платформе. Планетарные движения включают в себя как горизонтальное вращение вокруг центра основания, так и вокруг оси контейнера. Мельница обеспечивает энергию измельчения благодаря колебательным движениям контейнера с высокой скоростью. В целом, планетарная мельница дает больше гибкости при получении экспериментальных образцов и большого количества порошков, тогда как вибрационные мельницы более эффективны [35].

Существует несколько параметров, влияющих на производство МНЧ путем механического измельчения, и они в основном основаны на эмпирических результатах, а не на теориях и расчетах. Использование определенного типа мельницы уже вводит определенные параметры измельчения, которые необходимо учитывать. Однако общими переменными для контроля являются: (i) материал контейнера, (ii) весовое соотношение шариков и порошка, (iii) скорость/частота измельчения и (iv) время измельчения. Эти параметры перемешаны, поэтому комбинация выбранных значений – это то, что в конечном итоге гарантирует успех. Есть и другие параметры, которые также потребуют отдельного комментария: атмосфера измельчения, температура и возможная среда измельчения [35].

Если бы мы хотели подчеркнуть основные преимущества использования механического измельчения, мы могли бы определить: (i) использование простого и доступного оборудования, (ii) большое разнообразие получаемых МНЧ, (iii) производство огромных количеств МНЧ, (iv) контролируемые размеры частиц и разумное распределение размеров частиц, и (v) в металлах контроль деформации решетки [35].

В процессе механического измельчения структура твердых материалов будет сильно изменяться: размер частиц неорганических неметаллических материалов будет быстро уменьшаться, площадь поверхности частиц будет быстро увеличиваться, возникнут искажения кристаллической решетки, образуются дефекты решетки, будет усиливаться аморфный (некристаллический) характер частиц [36], [37]. В то же время химическая активность увеличится, а условия протекания реакций между неорганическими неметаллическими материалами и другими материалами будут облегчаться, что приведет к так называемому эффекту механоактивации [38]. В процессе механического помола, если химический состав твердого материала не изменяется, его называют механоактивацией, а если химический состав или структура твердого материала также изменяются, его называют механохимической активацией или механосинтезом [39], [40].

1.7.2.1. Механоактивация

Механическая активация – это метод, который может вызвать ряд физических и химических изменений в твердых материалах за счет эффектов сдвига, сжатия, удара, изгиба и растяжения, которые также вызывают химические реакции твердое-жидкое, твердое-газ и твердое-твердое при измельчении в шаровой мельнице [41]

Методы шарового измельчения обычно делятся на сухое шаровое измельчение (СШИ) и мокрое шаровое измельчение (МШИ). СШИ в основном проводят газовой атмосферы, например, аргоновой. МШИ в основном проводится в жидкой среде.

Шаровой помол с добавлением поверхностно-активного вещества (ПАВ) является примером мокрого помола, которая выполняется в присутствии поверхностно-активных веществ (поверхностно-активных веществ) и/или жидкостей-носителей (растворителей). При обычном сухом измельчении металлических систем в шаровой мельнице обычно достигается минимальный средний размер частиц менее микрометра даже в течение продолжительного времени измельчения, поскольку измельченные мелкие частицы могут быть повторно сварены во время помола [42]. Добавление поверхностно-активных веществ вместе с органическими растворителями повышает эффективность измельчения и предотвращает повторную сварку во время шарового измельчения. В результате могут быть получены частицы размером до нанометров. Функция поверхностно-активных веществ во время шарового измельчения многогранна:

1. ПАВ предотвращают повторное слипание измельченных частиц при шаровом измельчении; таким образом, могут быть получены мелкие наночастицы.

2. Модификация поверхности, вызванная ПАВ, может значительно увеличить дисперсию наночастиц в растворителе, что приводит к зависимому от размера времени осаждения в растворах, что дает хорошие возможности для выбора размера наночастиц.

3. ПАВ, нанесенные на поверхности, также действуют как смазочные материалы на поверхности частиц, что приводит к поведению частиц при разрушении, которое отличается от ситуации без поверхностно-активных веществ. Это явление, вероятно, способствует образованию наночастиц и хлопьев с высоким аспектным соотношением.

4. Покрытие частиц ПАВ снижает трение и, таким образом, в некоторой степени повреждение поверхности частиц.

5. ПАВ действуют как защитные слои на поверхности частиц и, таким образом, уменьшают загрязнение от размалывающего шара и пузырьков. В процессе измельчения, как только формируются частицы и/или свежие поверхности, поверхностно-активные вещества адсорбируются через полярные головные группы на поверхности частиц [43], [44].

Длинные углеводородные хвосты ПАВ, которые отталкивают друг друга, помогают предотвратить повторную сварку или агломерацию. Таким образом, после шарового помола получают ультрадисперсные частицы и наблюдают жидкость черного цвета, содержащую дисперсию наночастиц, а также крупные микрометровые частицы и/или хлопья (частицы шлама), которые сразу оседают на дно размольного стакана [22].

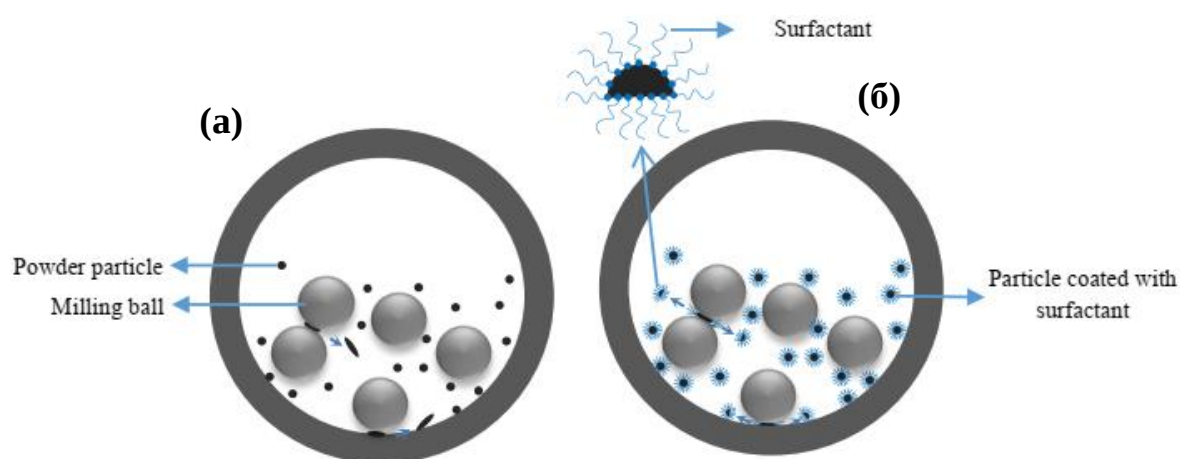


Рисунок 1.13. Схематическое изображение (а) сухого и мокрого (б) процесса шарового измельчения [22], [45].

1.7.2.2. Механохимический синтез

При механохимической активации (МХА) химические реакции инициируются за счет механической энергии [46]. Во время механохимического процесса в высокоэнергетической шаровой мельнице обычно происходит либо реакция восстановления, либо реакция метатезиса (обмена). Эти химические реакции могут быть стационарными или самораспространяющимися с горением. В результате реакции горения обычно образуются частицы микронного размера, размер частиц трудно контролировать из-за необходимости высоких температур. Стационарная реакция обычно приводит к наноразмерному продукту.

В МХА химическая трансформация обеспечивается или поддерживается механическими силами, приводящими к образованию новых материалов/фаз субмикронного или наноразмера. Механизм образования новых фаз в основном основан на одновременном восстановлении и диффузии прекурсоров, активируемых механическими силами [47].

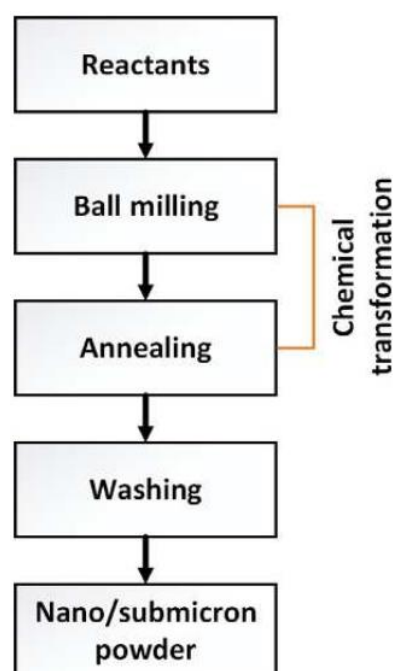


Рисунок 1.14. Типичная блок-схема МХА [33]

1.8. Система $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

Открытие магнитотвёрдых материалов на основе сплавов системы Nd-Fe-B в 1984 году стало результатом интенсивных исследований по поиску замены широко используемым в то время магнитам Sm-Co. Сразу после своего открытия и до сегодняшнего дня постоянные магниты Nd-Fe-B являются постоянными магнитами с наивысшим энергетическим продуктом, что делает их предпочтительными для всех видов высокопроизводительных приложений, которые требуют небольшого объема, малого веса и/или высоких магнитных гистерезисных свойств. Недостатком является то, что они также являются одними из самых дорогих постоянных магнитов из-за их редкоземельного компонента. Магнитная фаза, которой приписывается большинство превосходных магнитных свойств Nd-Fe-B, представляет собой так называемую Φ -(реже также τ_1 -) фазу состава $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, которую также называют 2-14-1 или 2-14-B. Однако для получения высоких эксплуатационных магнитотвёрдых свойств (т.е. высокой коэрцитивной силы) необходимы другие вторичные фазы. Для производства постоянных магнитов фазообразование осуществляют путем получения предварительного сплава, т.е. путем плавления соответствующего элементного состава. Крайне важно подавить образование магнитомягких фаз, особенно α -Fe, во время процесса охлаждения и любой последующей термической обработки, например спекания.

Элементарная ячейка $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ имеет тетрагональную симметрию, содержит 68 атомов, соответствующих 4 формульным единицам и пространственной группе $P4_2/mnm$ [48]. Внутри элементарной ячейки с постоянными решетки $a = 8.80 \text{ \AA}$ и $c = 12.19 \text{ \AA}$ находятся 6 различных типов позиций атомов Fe, 2 типа позиции Nd и 1 тип позиции B (рис. 1.15). Очень характерно, что атомы Fe расположены в виде колец, между которыми лежат атомы Nd. В этом созвездии Fe отвечает за большой магнитный момент и высокую температуру Кюри фазы, Nd с его локализованным 4f-электроном отвечает за высокую магнитокристаллическую анизотропию [49]. Бор не вносит магнитного вклада, однако отвечает за

термодинамическую фазовую стабильность [48]. Ниже температуры 135 К фаза претерпевает спиновую переориентацию и переходит от анизотропии типа «лёгкая ось» к анизотропии типа «лёгкий конус» [48]. При более высоких температурах намагниченность и анизотропия уменьшаются с повышением температуры.

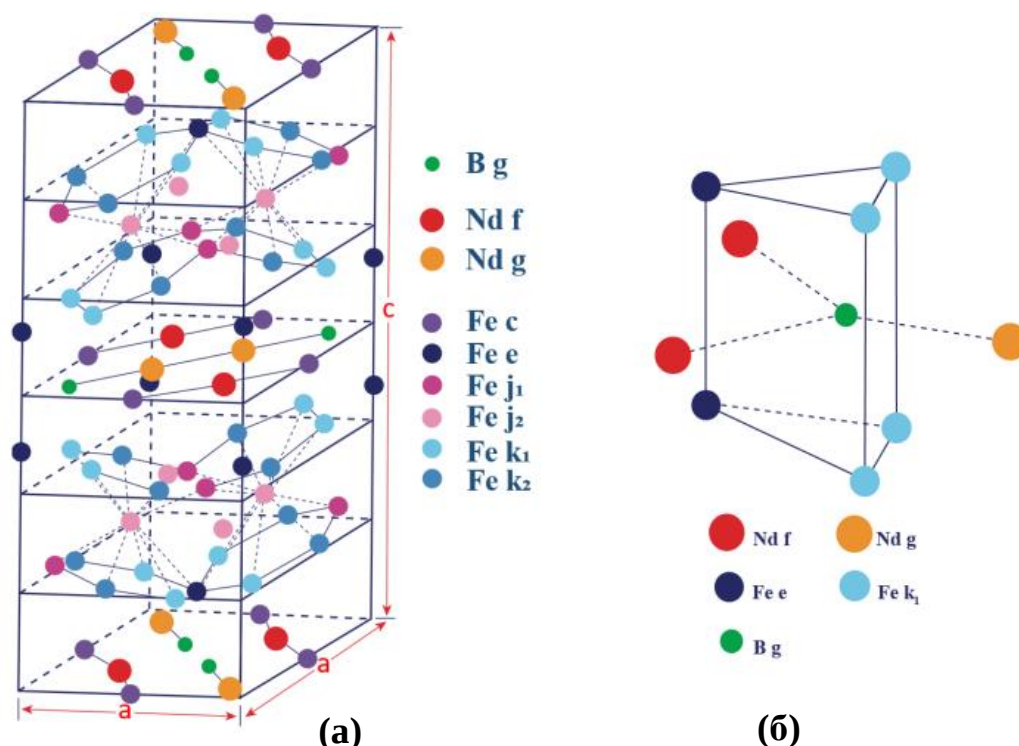


Рисунок 1.15. (а) Элементарная ячейка тетрагонального $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, (б) атом бора находится внутри тригональной призмы в структуре $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [48].

Синтез магнитотвердых наночастиц на основе $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ был отработан методом шарового помола с добавлением поверхностно-активного вещества. Продольный и поперечные размеры кристаллитов уменьшаются со временем измельчения (5, 10 и 20 ч), что указывает на то, что процесс измельчения эффективен для уменьшения размера частиц до нанометрового диапазона, как показано на рисунке. 1.16 [50]. При этом было установлено, что наночастицы, полученные путем измельчения, имеют удлиненную форму стержней и проявляют при комнатной температуре магнитотвёрдые свойства с коэрцитивной

силой до 509.3 кА/м, полученной после измельчения в течение 5 часов, которая уменьшается по мере дальнейшего увеличением времени измельчения (рис. 1.17).

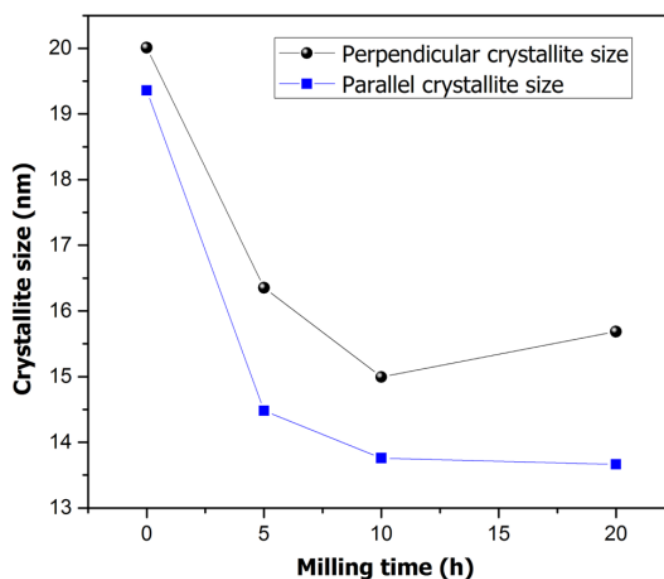


Рисунок 1.16. Изменение продольных и поперечных размеров кристаллитов порошков Nd-Fe-B при различном времени измельчения ($t = 0, 5, 10$ и 20 ч) с ПАВ [50].

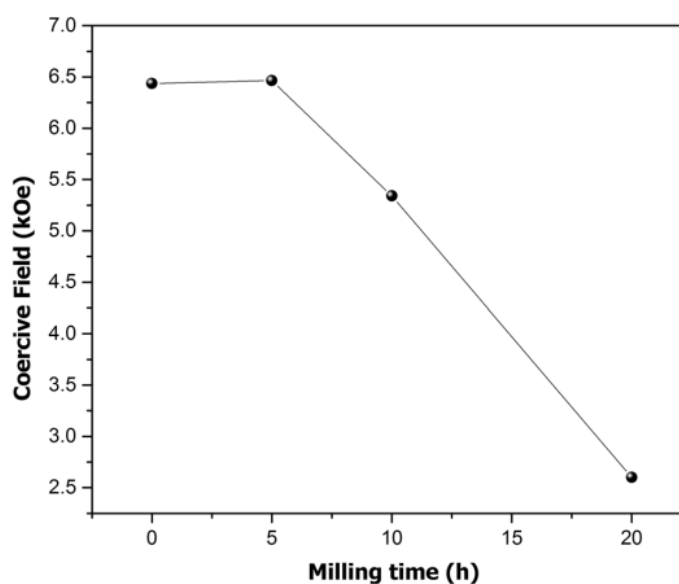


Рисунок 1.17. Изменение коэрцитивной силы порошков Nd-Fe-B при разном времени измельчения ($t = 0, 5, 10$ и 20 ч) с ПАВ при комнатной температуре [50].

Магнитотвёрдые порошки номинального состава $\text{Nd}_{15.5}\text{Fe}_{78.5}\text{B}_6$ был успешно приготовлены путём помола в шаровой мельнице с добавлением ПАВ при низкой температуре (SABMLT) и комнатной температуре (SABMRT) при использовании 2-метилпентана и триоктиламина в качестве растворителя и ПАВ соответственно. На рис. 1.18 показаны рентгенограммы магнитно ориентированных порошков Nd-Fe-B, полученных с помощью SABMRT при разном времени измельчения. Наблюдающееся уширение дифракционных пиков с увеличением времени помола должно быть связано с измельчением зерна и введением микронапряжений в процессе помола [51].

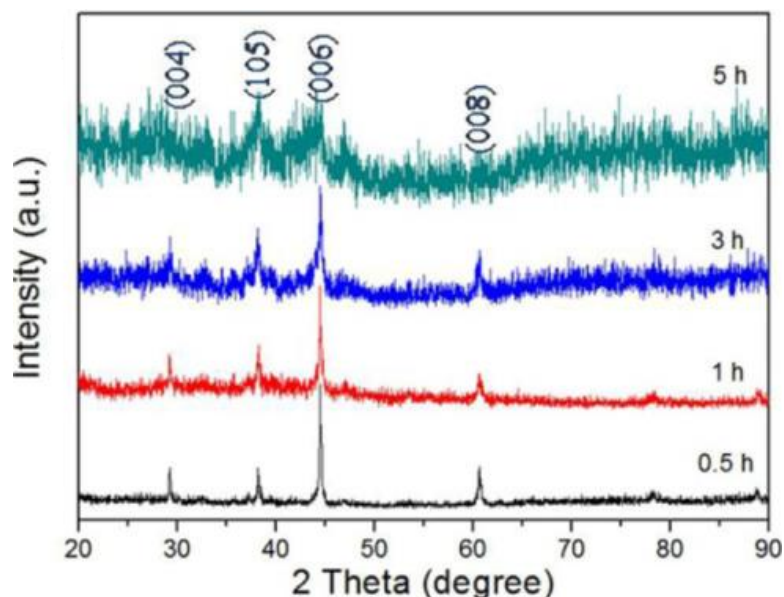


Рисунок 1.18. Рентгенограммы порошков Nd-Fe-B, приготовленных методом SABMRT [51].

Магнитные свойства порошков после помола в зависимости от времени измельчения показаны на рис. 1.19. Коэрцитивная сила порошков Nd-Fe-B, полученных как путём SABMRT, так и SABMLT, сначала увеличивается, а затем уменьшается по мере увеличения времени измельчения (см. рис. 1.19 (a)). Увеличение коэрцитивной силы на начальном этапе связано с непрерывным измельчением зерна частиц Nd-Fe-B, а уменьшение при дальнейшем измельчении

может быть связано с аморфизацией и сильным обменным взаимодействием между мелкими нанокристаллитами [51]. Намагниченность насыщения (M_s) всех порошков уменьшается с увеличением времени измельчения (хорошо видно на рис.1.19 (б)). Уменьшение намагниченности в процессе измельчения в основном связано с аморфизацией фазы Nd-Fe-B, а также частично, возможно, за счет окисления Nd-Fe-B. С увеличением времени измельчения содержание аморфных частиц становится высоким, что приводит к уменьшению намагниченности [51].

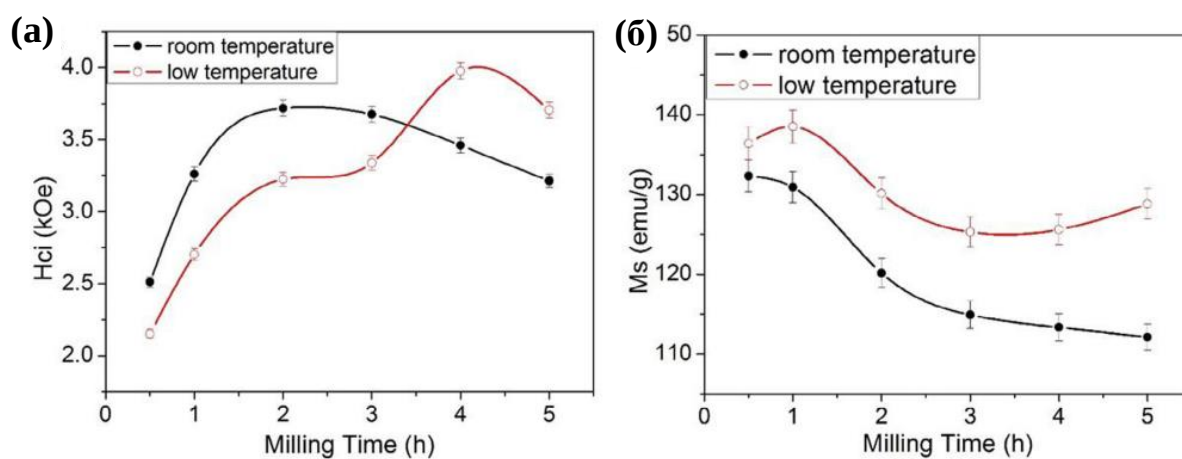


Рисунок 1.19. Зависимость (а) коэрцитивной силы (H_c), (б) намагниченности насыщения (M_s) от времени измельчения [51].

Авторы [52] подвергли сплав стехиометрического состава $Nd_2Fe_{14}B$ механическому измельчению с добавлением ПАВ (олеиновая кислота) в течение 24 и 48 часов. Полученные порошки после измельчения несколько раз промывали этанолом для удаления олеиновой кислоты. Изменение коэрцитивной силы в зависимости от времени измельчения показано в таблице 1.1. Из этих результатов видно, что по мере увеличения времени измельчения коэрцитивная сила и удельная остаточная намагниченность порошков уменьшаются. $(BH)_{max}$ также уменьшается, т.е. лучшими магнитными свойствами обладает сплав в исходном состоянии. Как результат, авторы [52] приходят к заключению, что при уменьшении среднего размера частиц магнитные свойства ухудшаются.

Таблица 1.1. Магнитные гистерезисные свойства порошков $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ после помола с ПАВ в течение $t = 0, 24$ и 48 ч [52].

Время измельчения (ч)	H_c , кА/м	σ_r , Ам ² /кг	σ_s , Ам ² /кг	$(BH)_{\max}$, кДж/м ³
0	541.1	84.5	118.5	91.0
24	127.3	52.6	129.0	16.2
48	191.0	48.9	113.2	19.3

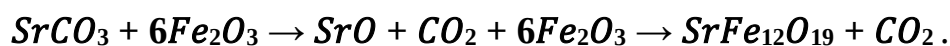
Были исследованы различные растворители для удаления поверхностно-активных веществ из порошков NdFeB , полученных с помощью ПАВ. *K.P. Su et al.* [53] сообщили, что коэрцитивная сила $H_c = 608$ кА/м была получена для порошка $\text{Nd}_{26}\text{Fe}_{71.25}\text{Co}_{1.8}\text{B}_{0.95}$ со средним размером частиц ~ 20 нм, измельченного в течение 2 ч и промытого в гексане. Их исследования также показали, что промывка этанолом является приемлемым методом удаления поверхностно-активных веществ после процессов измельчения. Например, *J.S. Trujillo et al.* [54] сообщали, что H_c нанопорошков сплава $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{66}\text{Ni}_{10}\text{B}_8$ после помола составила всего около 159.2 кА/м, а соответствующий коэффициент прямоугольности (σ_r/σ_s) равнялся 0.54. *K. Simeonidis et al.* [55] получили максимальное энергетическое произведение $(BH)_{\max} = 64.5$ кДж/м³ после измельчения сплава в течение 10 часов, что было значительно выше, чем у того же порошка, измельченного, по сообщению *H.B. Rodriguez et al.* [52], в течение 48 часов $(BH)_{\max} = 19.34$ кДж/м³.

1.9. Гексаферриты М-типа

Исторически гексаферриты являются одними из старейших материалов, которые используются для изготовления постоянных магнитов. Хотя магнетики со структурой М-типа – магнитоплюмбиты, были известны давно, основное внедрение гексаферритов М-типа на рынок постоянных магнитов произошло в начале 1950-х годов [56]. В отличие от большинства других материалов для

постоянных магнитов, гексаферриты являются ферримагнитными, т.е. имеют две антипараллельные магнитные подрешетки с результирующим суммарным магнитным моментом. Также нетипичным для магнитов является то, что ферриты представляют собой оксиды, а это означает, что они достаточно устойчивы к коррозии и окислению. Кроме того, они являются электрическими изоляторами при комнатной температуре, что делает их интересным материалом для приложений, которые создают много вихревых токов внутри магнита. Сырья для гексаферритов достаточно много, а цена низкая, что делает ферриты наиболее используемым материалом (по объему) для постоянных магнитов [57]. Они используются для всех видов приложений, которые не требуют небольшого объема или веса и где цена должна быть как можно ниже, например, недорогие электродвигатели, громкоговорители и т.д. Термин «гексаферрит М-типа» обычно относится к магнитам на основе ферритов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ или $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ в качестве основной магнитной фазы. Поскольку в нашей работе анализируется только последний, все последующие обсуждения, ферритов, гексаферритов или гексаферритов М-типа касаются соединений на основе феррита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Синтез основной фазы происходит в соответствии с реакцией:



Согласно фазовой диаграмме [58], при температурах прокаливания выше 1206 °C образуется основная фаза гексаферрита М-типа.

Гексагональная кристаллическая структура основной фазы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ с пространственной группой $\text{P6}_3/\text{mmc}$ и параметрами решетки $a = 5.884 \text{ \AA}$ (в плоскости гексагональной решетки) и $c = 23.06 \text{ \AA}$ изображена на рис. 1.20. Элементарную ячейку гексаферрита М-типа можно разделить на S- и R-блоки. S-блок – это двухслойный блок, имеющий состав $\text{Fe}_6^{3+}\text{O}_8^{2-}$, содержащий два слоя ионов, повернутые друг относительно друга, при этом каждый содержит по 4 иона O^{2-} и по 3 иона Fe^{3+} в позициях 2a-, 4f₁- и 12k-типа [59]. R-блок – трехслойный, номинального состава $\text{Sr}^{2+}\text{Fe}_6^{3+}\text{O}_{11}^{2-}$, содержит два слоя по 4 иона O^{2-} и один слой, – на основе лиганда SrO_3 с ионами Fe^{3+} в позициях 2b-, 4f₂- и 12k-

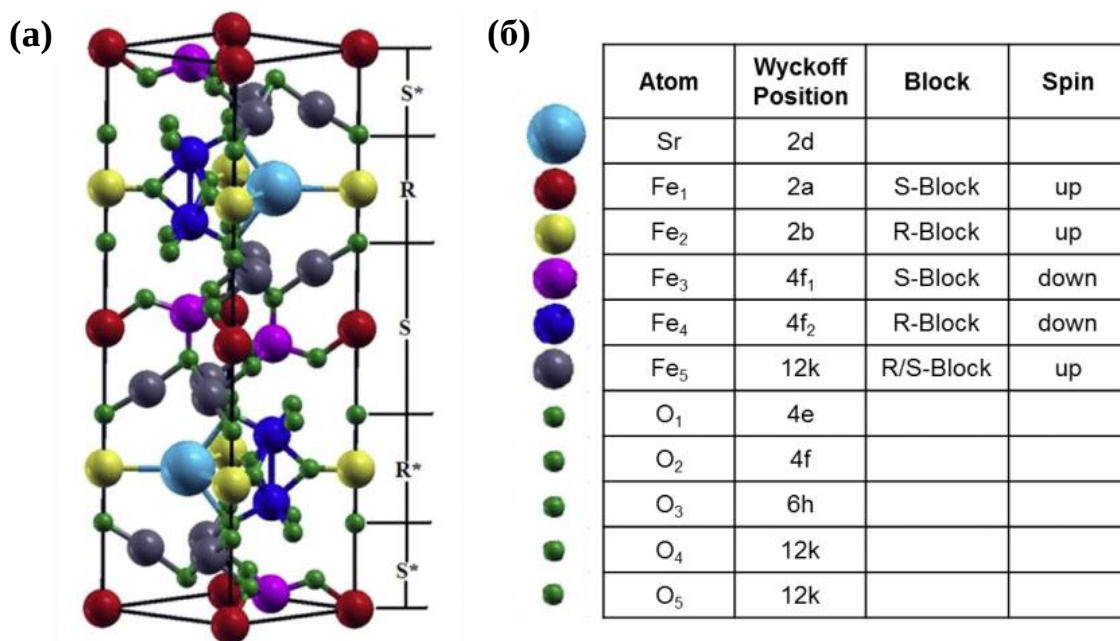


Рисунок 1.20. (а) Кристаллическая структура Sr-гексаферрита М-типа [59] и (б) типы позиций ионов в решетке и ориентировка магнитных моментов ионов Fe.

типа. Звездочки у обозначения блоков на рис. 1.20(а) обозначают поворот соответствующего блока на 180° вокруг оси с. Единственными магнитными ионами в Sr-гексаферрите являются ионы Fe^{3+} , каждый из которых вносит вклад в $5 \mu_B$. Ионы Fe^{3+} занимают три различных типа позиций: тетрагональные, октаэдрические и гексаэдрические. Каждый ион Fe^{3+} окружён несколькими ионами O^{2-} , что позволяет их спинам взаимодействовать с соответствующим «следующим» ионом Fe^{3+} посредством суперобмена. Несмотря на то, что O^{2-} не имеет суммарного спинового момента, он может действовать как посредник, когда речь идет об «обменном» взаимодействии между ионами, отсюда и термин «суперобмен». Применяя этот принцип к элементарной ячейке гексаферрита, можно прийти к выводу, что 16 ионов Fe^{3+} обладают магнитными моментами, направленными «верх», а 8 – «вниз». При $5 \mu_B$ на ион Fe^{3+} это дает $40 \mu_B$ на элементарную ячейку или $20 \mu_B$ на формульную единицу, т.е. молекулу $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Для Ва-гексаферрита это соответствует примерно $100 \text{ Ам}^2/\text{кг}$, что точно согласуется с измеренным значением удельной намагниченности насыщения при 0 К [25].

Легирование ферритов М-типа, как правило, имеет своей целью воздействие на фундаментальные магнитные характеристики соединения, в котором магнитные свойства определяются характером заселения пяти позиций Fe и их магнитной связью посредством сверхобменных взаимодействий, управляемых кислородом. Так, усилить магнитокристаллическую анизотропию можно за счет локального увеличения магнитной анизотропии за счет вклада орбитального момента или изменения кристаллической и химической структур. Учитывая это, проведено большое количество исследований, здесь мы отберем и обсудим работы, сообщающие о получении больших значений коэрцитивной силы или поля анизотропии, чем у лучших коммерческих гексаферритовых магнитов ($\sigma_s = 70 \text{ Ам}^2/\text{кг}$, $H_c \geq 398 \text{ кА/м}$, $H_a = 1.43 \text{ МА/м}$) [60]. Основные свойства из этих работ сведены в таблицу 1.2.

Таблица 1.2. Данные легированных ферритов. x соответствует содержанию примеси, H_c – коэрцитивному полю, σ_s – удельной намагниченности насыщения.

Легиру- ющий элемент	Формула	Маршрут синтеза	x	H_c , МА/м	σ_s , Ам ² /кг	Ссылка
Al	SrFe _{12-x} Al _x O ₁₉	Механохимическая активация + прокаливание	4	0.77	23	[61]
		Микроволновое сжигание	1	0.59	35	[62]
		Стеклование	1.4	0.48	36	[63]
Mn	SrFe _{12-x} Mn _x O ₁₉	Порошковая	5	0.77	35	[64]
		Механосинтез	0.5	0.41	58	[65]
Cr	SrFe _{12-x} Cr _x O ₁₉	СВЧ-гидротермальный синтез	0.3	0.58	30	[66]
Al Ca	Ca _{0.6} Sr _{0.1} La _{0.3} - Fe _{12-x} Al _x O ₁₉	Порошковая	1.4	0.48	36	[67]

В работе [68] порошки $\text{SrNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 1$) получали из прекурсоров-цитратов с использованием золь-гель метода с последующей кристаллизацией в геле. Магнитные измерения показывают значительное улучшение коэрцитивной силы при замещении Nd^{3+} в позициях железа, в то время как незамещенные гексаферриты имеют самое высокое значение удельной намагниченности насыщения.

Изменение коэрцитивной силы в зависимости от размера кристаллитов показано на рис. 1.21. Как видно, она обратно пропорциональна размеру зерна, что, по предположению авторов [69], связано с площадью поверхности. Чем меньше размер зерен, тем больше площадь их поверхности, и она действует как место закрепления движущихся стенок магнитных доменов. Уменьшение размера кристаллитов с увеличением концентрации Nd^{3+} приводит к затруднению пере-

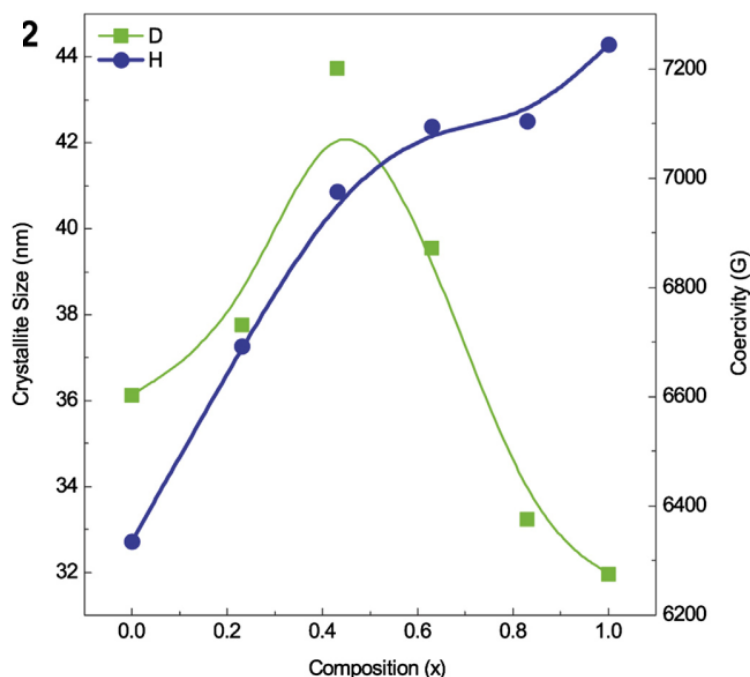


Рисунок 1.21. Влияние содержания Nd^{3+} на коэрцитивную силу наночастиц $\text{SrNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ в зависимости от размера кристаллитов [68].

магничивания, поскольку границы зерен действуют как центры закрепления [69] и, следовательно, частицы могут проявлять магнитотвердые характеристики [68].

Среди всего прочего, уменьшение размера зерен до наномасштаба обычно признается основным способом улучшения коэрцитивной силы магнитного материала. Типичные значения критического размера однодоменности D_s для большинства распространенных магнитных материалов находятся в диапазоне от нескольких десятков до нескольких сотен нм. Для бариевого феррита (BFO) теоретические и экспериментальные оценки предполагают, что D_s составляет около 500 нм [70], [71]. Критические диаметры микронного размера, до 1.5 мкм, также были зарегистрированы для стронциевого феррита [72], [73].

Ожидаемый тренд зависимости коэрцитивной силы от размера частиц был хорошо подтвержден систематическим исследованием, проведенным на семействе поликристаллических образцов BFO, приготовленных с помощью обычной твердофазной реакции [74]. Размер частиц варьировали в диапазоне от 500 нм до нескольких микрон путем повышения температуры прокаливания от 1000 °C до 1400 °C, при этом, как это видно на рис. 1.22, наблюдалось уменьшение коэрцитивной силы по мере увеличения размеров зёрен: от 318 кА/м — для самых мелкозернистых порошков, до 100 А/м — для самых крупнозернистых.

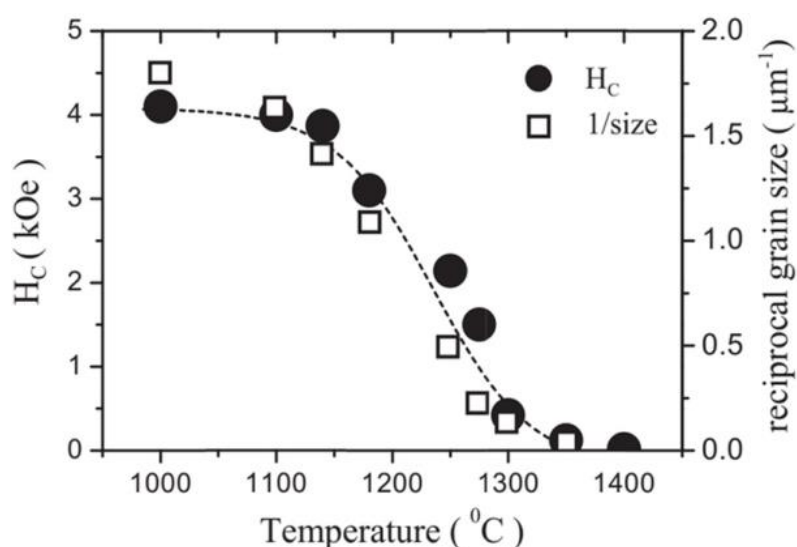


Рисунок 1.22. Изменения коэрцитивной силы (слева) и обратного размера зерна (справа) в зависимости от температуры отжига для серии частиц BFO [60].

Авторы утверждали, что при малом размере кристаллитов коэрцитивная сила определяется закреплением доменных стенок на границах зерен, степень которой пропорциональна величине, обратной размеру зерна. И наоборот, они предположили, что в более крупном многодоменном зерне коэрцитивная сила, возникающая в результате зарождения и закрепления доменных стенок, невелика. Это исследование, с одной стороны, продемонстрировало, как коэрцитивная сила ВFO может легко контролироваться размером зерен, а с другой стороны, подтверждает, что критический размер однодоменности близок к 500 нм [60].

1.10. Обменно-связные магнитотвёрдые материалы

Максимально возможное максимальное энергетическое произведение данного магнитного материала с большой коэрцитивной силой ($H_c > M_s/2$) определяется собственной намагниченностью насыщения:

$$(BH)_{max} \leq \frac{1}{4} \mu_0 M_s^2 . \quad (1.70)$$

Однако большинство магнитотвёрдых материалов с высокой коэрцитивной силой обычно не обладают высокими значениями намагниченности насыщения. В начале 1990-х Кнеллер и Хавиг [75], а затем Скомски и Коуи [76], проанализировав результаты экспериментальных работ Кохорна и др. [77], пришли к заключению, что комбинация в наномасштабе магнитомягкого ферромагнитного материала с высокой намагниченностью насыщения с высококоэрцитивным магнитотвёрдым ферромагнитным материалом в магнитном композиционном материале может привести к значительному повышению $(BH)_{max}$. Сегодня такие магнитные нанокомпозиты известны также, как обменно-связные магнитотвёрдые материалы (магнитные материалы с обменной пружиной — из-за в значительной степени обратимого («пружинящего») магнитного взаимодействия, которое происходит между магнитными компонентами при приложении и снятии приложенного магнитного поля. В идеальном случае кривая размагничивания обменно-связного магнита имеет вид, характерный для однофазных магнетиков, несмотря на существование двух магнитных фаз с очень

разными магнитными характеристиками (рис. 1.23). Межфазная магнитная обменная связь позволяет получить составную систему, в которой используются лучшие свойства составляющих фаз: магнитно-жесткая фаза обеспечивает высокую анизотропию и сопутствующие высокие коэрцитивные поля, в то время как магнитомягкая фаза обеспечивает большую намагниченность насыщения [15].

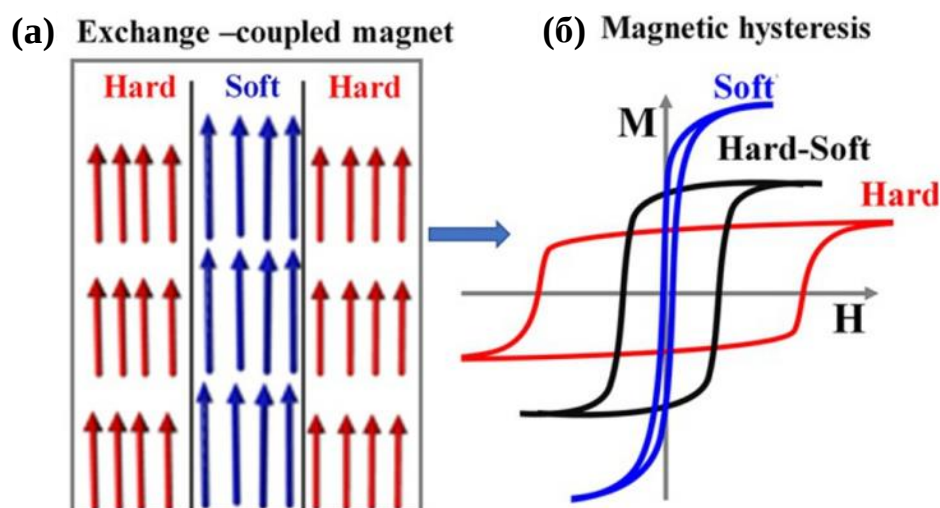


Рисунок 1.23. (а) Схематическое изображение распределения магнитных моментов на границе обменно связанных магнитотвёрдой (*hard*)/магнитомягкой (*soft*) фаз. (б) Соответствующие петли магнитного гистерезиса [32].

В предлагаемых моделях идеальной микроструктуры обменно-связных магнитотвёрдых материалов определяются критические размеры составляющих фаз для достижения наиболее эффективной связи. В частности, наноскопические размеры магнитомягкой фазы d_{max}^s должны быть порядка удвоенной толщины доменных стенок магнитотвёрдой фазы δ_B^h , т.е. $d_{max}^s \leq 2\delta_B^h$ [78], таким образом исключая возможность зарождения обратных доменов и образованию доменных стенок в магнитомягких областях нанокompозита, сохраняя при этом высокую коэрцитивную силу. Таким образом, эта характерная длина магнитной корреляции определяет магнитное поведение в нанокompозитных магнитах.

Магнитотвёрдые/магнитомягкие (Т/М) ферритовые композиты, состоящие из гексаферритов и кубических ферритов-шпинелей различного состава, были

синтезированы многочисленными исследователями в поисках идеального обменно-связного феррита Т/М. Ферритовые наноконпозиты Т/М были исследованы на предмет их магнитных гистерезисных характеристик и/или областей применения. Например, некоторые группы исследователей оценивали интенсивность обменной связи в наноконпозитах. Однако сложное микроструктурное поведение оксидных наноконпозитов создает проблему для достижения на практике ожидаемых характеристик. В ряду исследованных наноконпозитов можно назвать $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ с различными весовыми соотношениями компонентов, наноконпозиты $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ [79], [80], [81], $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [82], $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [83], $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ [81], $\text{SrFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}/\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [84] и $\text{SrFe}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{19}/\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [85].

Т/М наноконпозиты $x\text{NiFe}_2\text{O}_4/(1-x)\text{SrCo}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{O}_{19}$ ($x = 0.00, 0.15, 0.30$ и 0.45) типа ядро/оболочка были синтезированы с помощью измельчения в шаровой мельнице. Исследование их магнитных гистерезисных свойств показало, что удельная намагниченность насыщения конпозитов $x\text{NiFe}_2\text{O}_4/(1-x)\text{SrCo}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{O}_{19}$ увеличивается с повышением температуры прокаливания и уменьшается с увеличением соотношения масс магнитомягкой и магнитотвердой фаз.

Коэрцитивная сила конпозитов $x\text{NiFe}_2\text{O}_4/(1-x)\text{SrCo}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{O}_{19}$ уменьшается почти линейно с увеличением температуры прокаливания и отношения масс (рис. 1.24). Это связано с тем, что NiFe_2O_4 является магнитомягким ферритом, по мере увеличения объема магнитомягкой фазы NiFe_2O_4 возрастает роль дипольных взаимодействий между зернами магнитомягкой фазы и обратные домены в магнитомягкой фазе с низким полем зародышеобразования легко зарождаются. Кроме того, остаточная намагниченность и магнитный момент конпозитов $x\text{NiFe}_2\text{O}_4/(1-x)\text{SrCo}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{O}_{19}$ уменьшаются с увеличением содержания NiFe_2O_4 [86].

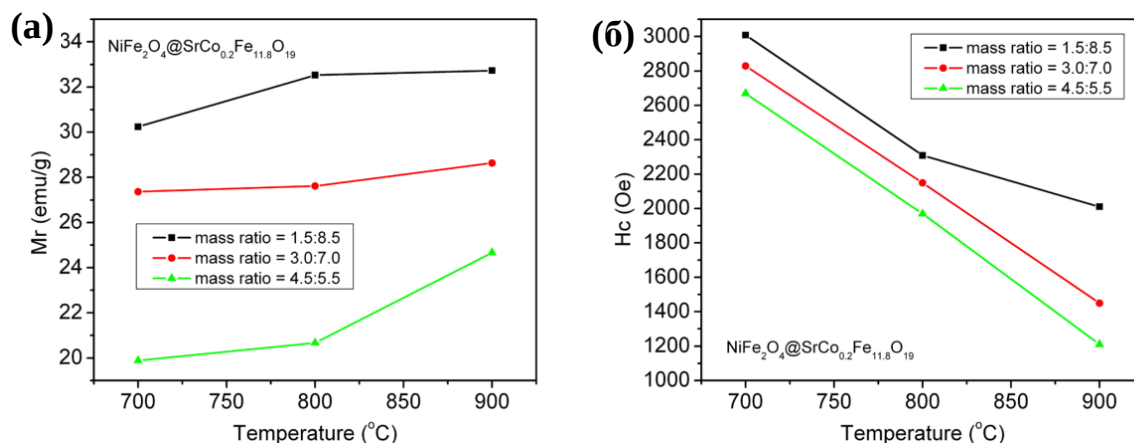


Рисунок 1.24. Зависимость остаточной намагниченности (M_r) (а) и коэрцитивной способности (H_c) (б) композитов $x\text{NiFe}_2\text{O}_4/(1-x)\text{SrCo}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{O}_{19}$ от соотношения масс и температуры прокаливания [86].

Обменно-связные нанокompозиты с магнитотвёрдой фазой $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и магнитомягкой фазой Fe_3O_4 была синтезирована после подбора термообработки, обеспечивающей получение оптимальных размеров и распределения двух фаз. Нанокompозиты, подвергнутые термообработке при 600 °C, демонстрируют лучшие эксплуатационные характеристики, чем исходные материалы, обладая хорошей обменной связью между компонентами. Изменение остаточной намагниченности и коэрцитивной силы нанокompозита с увеличением содержания магнитотвёрдой фазы показано на рис. 1.25 (а). При концентрации магнитотвёрдого BFO 90 мас. % и магнитомягкой фазы 10 % коэрцитивная сила увеличивается и достигает значения 245.6 кА/м, но уменьшается с увеличением концентрации Fe_3O_4 . Кривые размагничивания нанокompозита, подвергнутого термообработке при 600 °C, 2 ч, а также исходных порошков $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и Fe_3O_4 приведены на рис. 1.25 (б). Обменное взаимодействие нанокompозитов, подвергнутых термообработке при 600 °C, дополнительно оценивали путем построения кривых распределения полей перемагничивания (dM/dH -кривых), приведённых на рис. 1.25 (с). Распределение полей перемагничивания обнаруживает один единственный пик для магнитотвёрдого $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, что указывает на завершение перемагничивания в один этап [87].

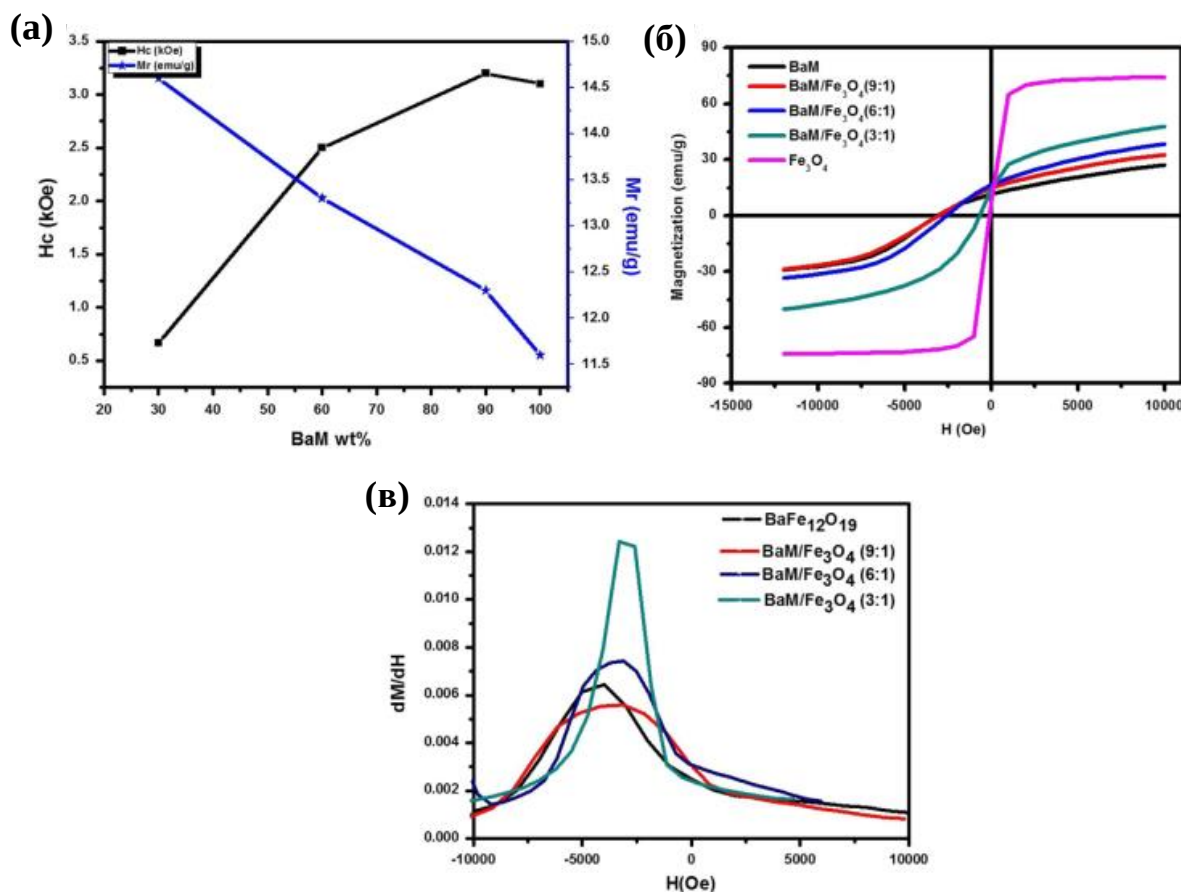


Рисунок 1.25. Магнитные свойства Т/М нанокompозита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Fe}_3\text{O}_4$: (а) H_c и M_r в зависимости от содержания ВФО, (б) кривые размагничивания и (в) распределения полей перемагничивания Т/М нанокompозитов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ разного состава и чистых $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и Fe_3O_4 [87].

1.11. Микромагнетизм

Если говорить вообще, то термин «микромагнетизм» включает в себя моделирование магнитных явлений в субмикронном масштабе. Следовательно, в рамках микромагнетизма можно описать такие особенности, как магнитные домены, доменные стенки, магнитное закрепление и зародышеобразование, в том числе, с учетом микроструктуры материала. Эти микроособенности сильно влияют на характер перемагничивания и гистерезис, поэтому их также можно исследовать с помощью микромагнитных моделей. Когда микромагнетизм был впервые введен Брауном, магнитные проблемы рассматривались аналитически

или полуаналитически. С появлением современных компьютеров Браун вскоре предложил численную обработку микромагнитных уравнений [88]. С ростом вычислительной мощности в 80-х годах микромагнитное моделирование стало важным инструментом для решения магнитных задач [89].

Для расчета конфигураций намагниченности и определения полей зарождения использовался так называемый статический подход. Соответствующие микромагнитные уравнения не зависят от времени и их решение осуществляется путем минимизации энергии магнитной системы. Дальнейшее увеличение вычислительной мощности позволило внедрить зависящую от времени динамическую микромагнетику.

Динамические подходы основаны на уравнении движения, введенном Ландау и Лифшицем [90], а также Гилбертом [91], описывающим эволюцию намагниченности во времени [92]. Поскольку магнетизм является квантово-механическим эффектом, квантово-механическое рассмотрение магнитных явлений может быть ещё более эффективным. Однако огромное количество задействованных атомных спинов в настоящее время препятствует чисто квантово-механическому анализу магнитных материалов с характерными размерами, превышающими нанометры. С другой стороны, классический макроскопический подход, базирующийся на уравнениях Максвелла, не учитывает микромагнитные свойства.

Микромагнетизм является континуальной теорией и пренебрегает квантово-механическими спинами и заменяет их непрерывным векторным полем. Основное предположение состоит в том, что ориентация спина изменяется лишь незначительно от одной точки решетки к другой. С этим классическим приближением квантово-механических эффектов микромагнитная теория также называется квазиклассической теорией. Объединяя классическое описание магнитных эффектов, таких как обменное взаимодействие, на нанометровом масштабе, с более крупномасштабными эффектами, такими, как энергия размагничивания, например, теория микромагнетизма является лучшим доступным инструментом для исследования распределения намагниченности

материала в наноразмерном диапазоне – до микрометрового диапазона.

Теория микромагнетизма базируется на нескольких основных предположениях [93], [94]:

1. Спиновые операторы модели Гейзенберга заменяются классическими векторами, предполагающими почти параллельное расположение соседних спинов.

2. Намагниченность M определяется как пространственная плотность магнитных моментов.

3. Величина намагниченности постоянна по ферромагнитному образцу и зависит от температуры.

4. Температура постоянна во времени и пространстве.

Практическая важность и полезность микромагнетизма также выражается в четырех основаниях для проведения микромагнитных исследований, а именно [95]:

1. Для подтверждения или интерпретации экспериментальных результатов.
2. Для проверки или оптимизации конструкции устройства.
3. Для предсказания новых явлений.
4. Для подтверждения (приближения) аналитических теорий.

1.11.1. Уравнение Ландау–Лифшица–Гилберта (ЛЛГ)

Полная магнитная энергия E ферромагнитной системы выражается как сумма различных вкладов [24]:

$$E = E_{exch} + E_{demag} + E_{anis} + E_{Zeeman}, \quad (1.71)$$

где E_{exch} , E_{demag} , E_{anis} и E_{Zeeman} – энергия обмена, энергия размагничивания, энергия анизотропии и энергия Зеемана соответственно. В своей интегральной форме полная энергия E является функцией векторного поля намагниченности M (или приведённого (единичного) векторного поля намагниченности $m = M/M_s$), определяемого выражением:

$$E(\mathbf{M}) = \int \left(\frac{A}{M_s^2} (\nabla \mathbf{M})^2 + \frac{1}{2} \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_{demg}(\mathbf{r}) + f_{anis}(\mathbf{m}) - \mu_0 \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_{ext} \right) dV \quad (1.72)$$

Вкратце, первый член подинтегральной суммы представляет собой энергетическое выражение для обменного взаимодействия, которое зависит от пространственной производной намагниченности. A – константа обмена, параметр материала, характеризующий силу обменного взаимодействия. Второй член связан с энергетическим вкладом магнитостатических взаимодействий. $\mathbf{H}_{demag}$ – размагничивающее поле, оно является функцией единичного векторного поля намагниченности $\mathbf{m}$. Третий член – энергия магнитокристаллической анизотропии. Функция единичного вектора намагниченности $f_{anis}(\mathbf{m})$ имеет разный вид в зависимости от типа кристаллической решетки. Последний член описывает энергию Зеемана, энергию, зависящую от угла разориентировки между намагниченностью $\mathbf{M}$ и внешним полем $\mathbf{H}_{ext}$.

Производная полной энергии E по намагниченности $\mathbf{M}$ является векторным полем, которое также определяется вкладом обменного взаимодействия, магнитокристаллической анизотропии, магнитостатического взаимодействия и зеемановского взаимодействия. Это векторное поле называется эффективным полем $\mathbf{H}_{eff}$ и определяется выражением [24]:

$$\mathbf{H}_{eff} = - \frac{1}{\mu_0} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{M}} \quad (1.73)$$

Равновесная конфигурация распределения намагниченности соответствует минимальной энергии. Следовательно, состояние равновесия достигается, когда [24]:

$$\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{eff} = 0. \quad (1.74)$$

Уравнение, описывающее эволюцию намагниченности во времени, представляет собой обыкновенное дифференциальное уравнение (ОДУ), называемое уравнением Ландау-Лифшица-Гильберта (ЛЛГ), и имеет следующий вид [96]:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -|\bar{\gamma}| \mathbf{M} \times \mathbf{H}_{eff} - \frac{|\bar{\gamma}| \alpha}{M_s} \mathbf{M} \times (\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{eff}) \quad (1.75)$$

Первый член в правой части уравнения описывает тот факт, что если

существует угол между намагниченностью и эффективным полем, то на намагниченность также действует крутящий момент; изменение во времени поля намагниченности пропорционально моменту, константа пропорциональности γ называется гиромагнитным отношением. Соответствующее движение намагниченности представляет собой прецессию вокруг направления эффективного поля, как это показано на рис. 1.26 (а). Второй член описывает потери энергии и локальные диссипативные явления, препятствующие бесконечному продолжению прецессии [97]. Константа α (безразмерная) является коэффициентом затухания. Наличие диссипативных явлений приводит к затуханию прецессии намагниченности, которая ориентируется в направлении эффективного поля, как показано на рис. 1.26 (б).

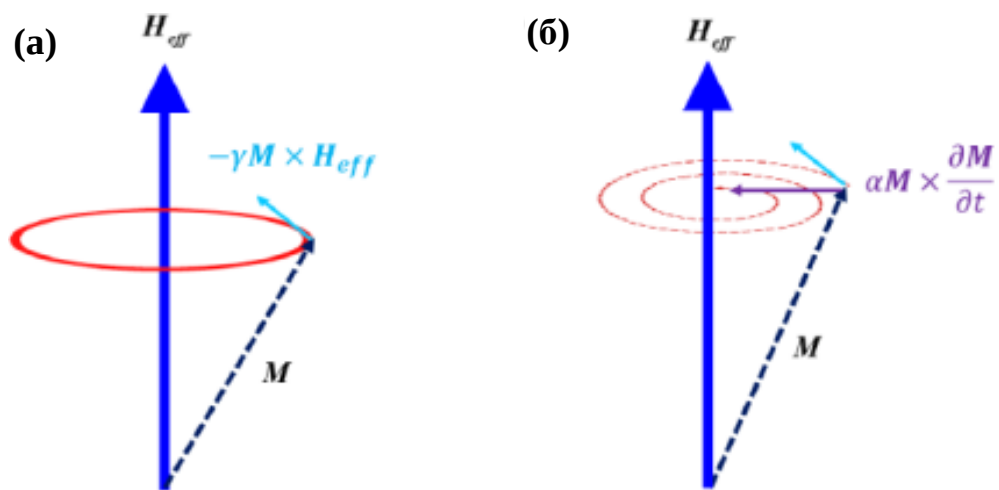


Рисунок 1.26. Схематическое изображение прецессии намагниченности вокруг эффективного магнитного поля: (а) при отсутствии потерь энергии, (б) с потерями энергии, что приводит к затуханию прецессии [97].

1.11.2. Вычислительная микромагнетика в OOMMF

Трёхмерный микромагнитный расчет с использованием программного пакета OOMMF использует метод конечных разностей (FDM), который требует дискретизации образца [98]. Метод делит образец на параллелепипеды

одинакового объема, называемые ячейками [98], затем рассматривает физические свойства как постоянные внутри каждой ячейки, например, в этом методе общая намагниченность является ступенчатой функцией, так как ее значение постоянно внутри каждой отдельной ячейки, и он может быть разным между ячейками. Размер ячеек является важным параметром. Его важность во время микромагнитного моделирования двояка.

Первый аспект, который следует учитывать, заключается в том, что при моделировании округлых объектов возникает ошибка, связанная со ступенчатой дискретизацией объекта. На результаты моделирования влияет размер ячеек (разрешение сетки); меньший размер ячейки позволяет лучше разрешать криволинейную геометрию [99]. Например, на рис. 1.27 показано, насколько сложно разрешить геометрию сферы со слишком большими ячейками, и демонстрируется эффект от изменения количества ячеек в геометрии скругления.

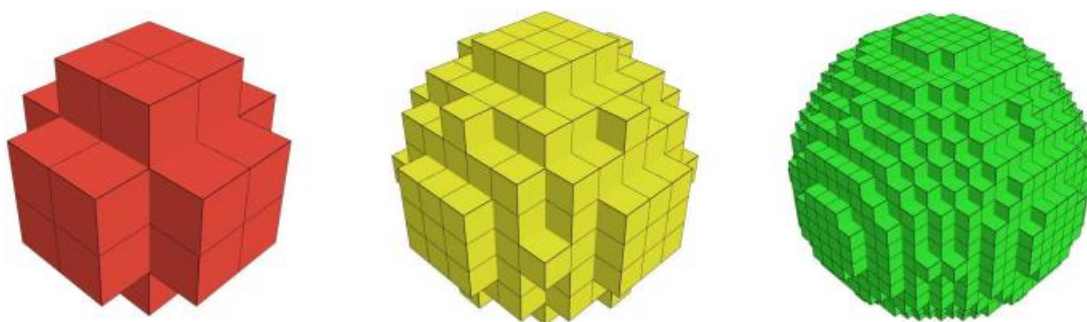


Рисунок 1.27. Влияние изменения количества ячеек на геометрию объекта, в данном случае – сферы. $4^3 = 64$ ячейки (слева) дают плохое разрешение формы сферы. Увеличение этого числа до $9^3 = 729$ ячеек (в центре) улучшает разрешение, но $19^3 = 6859$ ячеек (справа) дает гораздо более «сферическое» представление [99].

Второй аспект, который следует учитывать, заключается в том, что в микромагнитном моделировании каждая ячейка намагничивается однородно. Это означает, что атомы внутри ячейки считаются выровненными во время всего моделирования. Если ячейки достаточно малы, это приемлемое допущение,

поскольку в атомном масштабе обменное взаимодействие является наиболее значимым энергетическим членом [100].

Длина обмена — это параметр материала, определяющий масштаб длины, на котором направление намагниченности существенно не меняется. По этой причине для выполнения микромагнитного моделирования важно зафиксировать сторону ячейки, чтобы она была равна или меньше длины обмена. Длина обмена рассчитывается с учетом [101], [102]:

$$l_{ex} = \sqrt{\frac{A}{\frac{1}{2}\mu_0 M_s^2}} \quad (1.76)$$

Длина обмена l_{ex} дает нам количественную меру для требуемого разрешения сетки.

Принимая во внимание эти два аспекта, меньший размер ячейки приводит к лучшему моделированию. Однако, чтобы установить размер ячеек для моделирования, следует также учитывать вычислительные возможности. Делая сетку в n раз более мелкой, количество ячеек в моделировании увеличивается на n^3 (поскольку система является трехмерной), что приводит к значительному увеличению вычислительных затрат [100].

1.11.3. Дискретизация

Когда конкретная геометрия принимается для моделирования, она должна быть дискретизирована на множество меньших кубических ячеек, чтобы можно было использовать метод конечных разностей. Каждая ячейка однородно намагничена, т.е. в микромагнитном моделировании считается, что все атомные магнитные моменты внутри этой клеточной области ведут себя как одна частица. Это приемлемое допущение, поскольку в масштабе атомной длины обменное взаимодействие, ответственное за однородное выравнивание магнитных моментов, в подавляющем большинстве случаев является наиболее значимым энергетическим членом. Затем эти меньшие ячейки можно использовать для моделирования. Отдельные ячейки моделирования представляют определенное

количество магнитного материала.

Очевидно, что в этом случае более мелкая сетка дискретизации – меньший размер ячейки моделирования – более желательна, чем более грубая сетка, особенно когда в геометрии имеются криволинейные поверхности. На рис. 1.27 показано влияние изменения количества ячеек на геометрию объекта. В случае чрезвычайно грубой дискретизации с использованием метода конечных разностей сфера может больше походить на прямоугольный параллелепипед, чем на сферу (рис. 1.27, слева). Плохое представление формы в дискретной модели может сказаться на влиянии анизотропии формы (см. раздел 1.2.3) на намагниченность и впоследствии отрицательно сказаться на результатах.

1.11.4. Эволюция намагниченности

Программный пакет OOMMF предлагает два способа определения стабильной конфигурации намагниченности образца. Одна из возможностей состоит в том, чтобы выполнить моделирование минимизации энергии: в этом случае магнитное состояние достигается, подчиняясь прямым методам минимизации энергии. Необходимо лишь указать максимальный угол разориентировки двух векторов, намагниченности (M) и эффективного поля. Когда разница между этими двумя векторами меньше допуска, система достигла состояния равновесия. Другая возможность состоит в том, чтобы выполнить динамическое моделирование, в котором магнитное состояние изменяется от начальной конфигурации, подчиняясь динамике ЛЛГ; в этом случае программа-решатель ОДУ OOMMF многократно интегрирует дифференциальное уравнение ЛЛГ (1.74) [98].

На рис. 1.28 показана упрощенная блок-схема примерного алгоритма моделирования. Различные алгоритмы могут различаться в деталях, но основная структура остается неизменной. Прогон вычислений можно разбить на иерархические уровни выполнения, этапы и шаги. Шаг моделирования продвигает численное интегрирование ЛЛГ-уравнения на один временной шаг

следующим образом. Начиная с начальной конфигурации намагниченности, вычисляются соответствующие магнитные поля, например, обменные поля или поля рассеяния. По эффективному полю и текущей намагниченности решается ЛЛГ-уравнение. Затем путем численного интегрирования вычисляется намагниченность для следующего временного шага. Наконец, проводится оценка ошибки и размер шага для следующих шагов. Если ошибка ниже заданной границы, моделирование продолжается, в противном случае шаг повторяется с меньшим временным шагом.

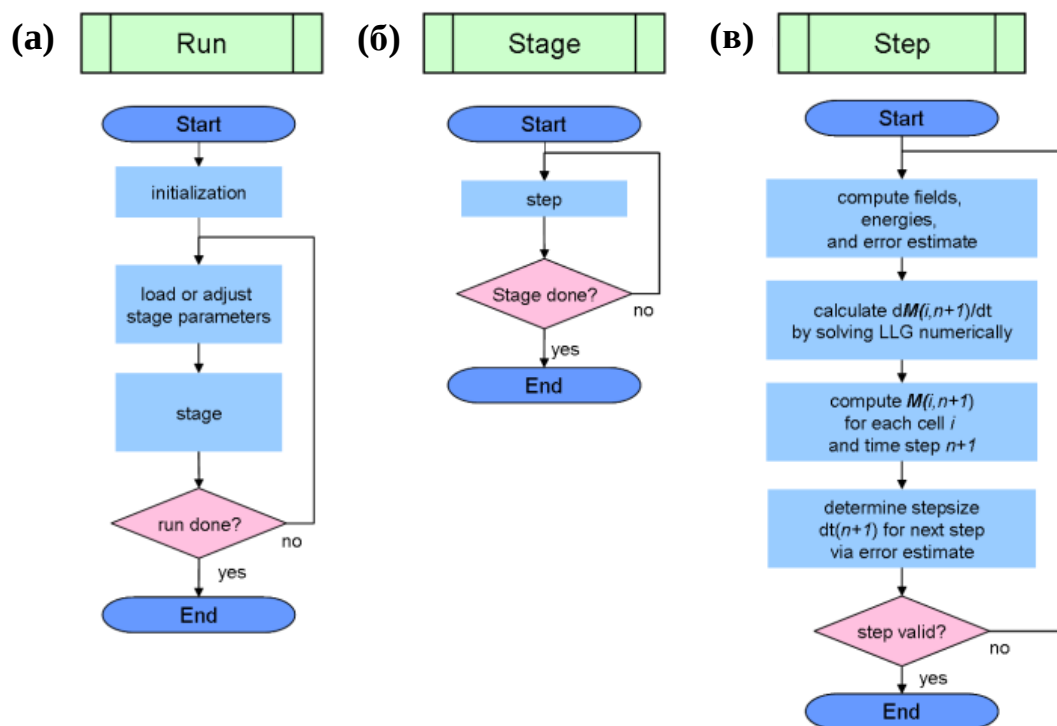


Рисунок 1.28. Блок-схема программы микромагнитного моделирования, решающая уравнение ЛЛГ: (а) блок-схема запуска моделирования, состоящего, возможно, из нескольких этапов, (б) блок-схема этапа, состоящего из многих шагов, и (в) блок-схема необходимых процедур чтобы продвинуть симуляцию на один временной шаг.

Моделирование продолжается с теми же внешними параметрами до тех пор, пока не будет выполнен некоторый критерий остановки, например,

продолжительность времени вычислений, количество шагов или изменение намагниченности. Затем некоторые параметры моделирования изменяются, и моделирование продолжается снова или полностью останавливается. Стадия определяет ряд шагов с одинаковыми внешними параметрами. Этапы особенно полезны, если в процесс моделирования надо добавить что-то ещё, например, когда нужно смоделировать магнитный гистерезис, развертку частоты и т.п.

Чтобы оценить оптимальные характеристики изотропных нанокомпозитов $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$, магнитные свойства системы мягких сфер были смоделированы с изменением размера магнитотвёрдых зёрен и объемной доли магнитомягкой фазы с использованием программного обеспечения для микромагнитного моделирования Mumax³. Оказалось, что коэрцитивная сила растёт с увеличением D_h для $V_s \leq 22\%$, причем сначала с возрастающей скоростью, а затем, при $V_s > 22\%$, с убывающей скоростью. На рис. 1.29(а) видно, что при сравнительно небольшом объеме магнитомягкой фазы ($V_s \leq 22\%$), изотропные нанокомпозиты $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ ведут себя как однофазные нанокристаллические материалы. Когда объем магнитомягкой фазы больше 50%, коэрцитивная сила намного меньше, чем поле закрепления для магнитокристаллической анизотропии типа «лёгкая плоскость».

С другой стороны, остаточная намагниченность имеет тенденцию к снижению с увеличением D_h , а уменьшение степени остаточной намагниченности зависит от объемной доли магнитомягкой фазы. Аналитически установлено, что для обменно-связанных нанокомпозитов остаточная намагниченность увеличивается с уменьшением размера зерен магнитомягкой фазы [38]. Чем выше объемная доля магнитомягкой фазы, тем быстрее падает остаточная намагниченность. Кроме того, при заданном D_h по мере увеличения V_s остаточная намагниченность сначала увеличивается, достигает максимума при определенном значении V_s , а затем уменьшается, как показано на рис. 1.29 (б). Например, в случае $D_h = 5$ нм остаточная намагниченность продолжает расти, достигая максимума при $V_s = 51\%$, а затем уменьшается с увеличением V_s . Наибольшая остаточная намагниченность при заданном размере магнитотвёрдых зёрен связана

с объемной долей магнитомягкой фазы. Остаточная намагниченность достигает максимальных значений с более высоким V_s для меньшего D_h .

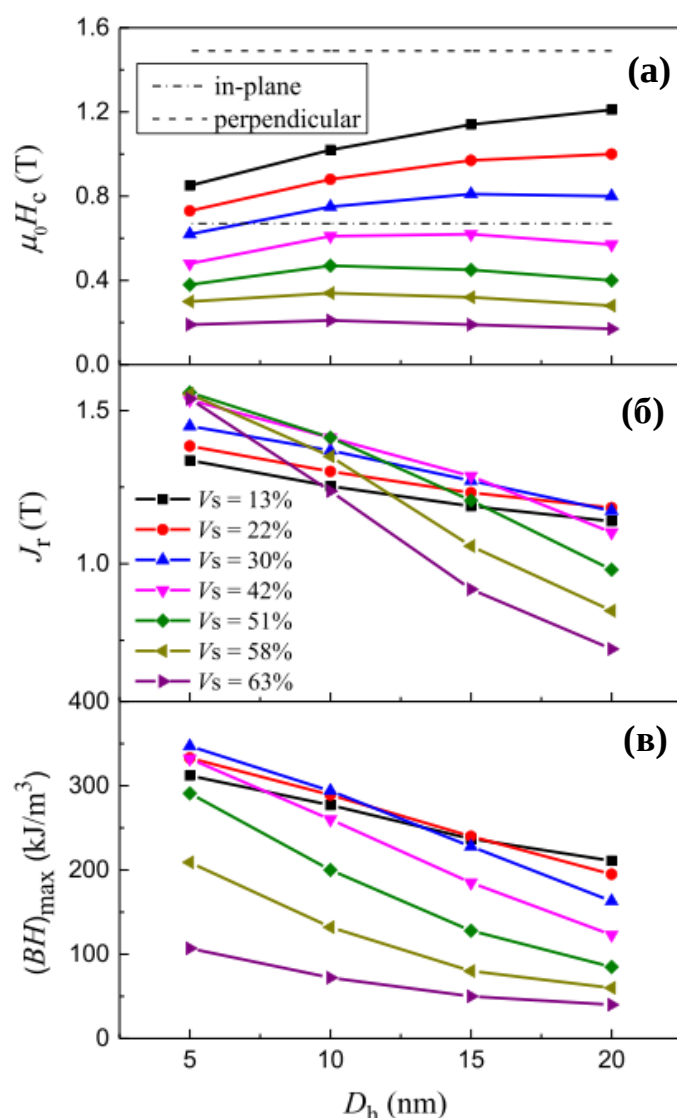


Рисунок 1.29. Изменение коэрцитивной силы H_c (а), остаточной намагниченности J_r (б) и энергетического произведения $(BH)_{\max}$ (в) с увеличением размера твердого зерна D_h при различных объемных долях мягкой фазы, V_s [103].

График зависимости $(BH)_{\max}$ от D_h на рис. 1.29(в) показывает, что $(BH)_{\max}$ уменьшается с увеличением D_h при любых объемных долях магнитомягкой фазы. Чем меньше размер магнитотвердого зерна, тем больше энергетическое произведение. Наибольшее энергетическое произведение при заданном D_h зависит

от объемной доли магнитомягкой фазы. В частности, оптимальная $(BH)_{\max} = 347$ кДжм⁻³ достигается при $D_h = 5$ нм и $V_s = 30\%$. Это показывает увеличение на 53 кДжм⁻³ и 109 кДжм⁻³ соответственно по сравнению с $(BH)_{\max} = 294$ кДжм⁻³ при $D_h = 10$ нм и $V_s = 30\%$, и 238 кДжм⁻³ при $D_h = 15$ нм и $V_s = 30\%$ [103].

Микромагнитным методом конечных элементов рассчитаны кривые размагничивания для нанокompозитных постоянных магнитов $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ с различной ориентацией магнитотвёрдых зёрен. Результаты показывают, что как остаточная намагниченность, так и коэрцитивная сила увеличиваются с улучшением степени ориентировки магнитотвёрдых зёрен. Кривые размагничивания демонстрируют однофазный характер размагничивания для образцов с размером зерна $d = 10$ нм и двухфазный характер для образцов с $d = 20$ и 30 нм. На рис. 1.30(б) приведены кривые размагничивания и соответствующие им полевые зависимости полных восприимчивостей χ^{total} для магнитов, содержащих 20% $\alpha\text{-Fe}$ с $d = 20$ нм. На рис. 1.30(в) приведены зависимости H_c от стандартного отклонения угла разориентировки зёрен σ (характеризует степень текстуры в системе), которая монотонно увеличивается с улучшенным выравниванием магнитотвёрдых зёрен, что аналогично наблюдающемуся в системе невзаимодействующих зёрен [104].

1.12. Постановка цели и задача исследование

В приведённом выше обзоре литературных данных представлено краткое описание и анализ основных положений, касающихся темы диссертации. Описаны микроструктура и механизмы формирования коэрцитивной силы магнитов Nd-Fe-B и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Описаны основные понятия и энергетические термины, используемые при микромагнитном моделировании методом конечных элементов. Проведен анализ основных методов получения магнитных наночастиц (механическое измельчение и быстрая закалка расплава) и влияние их параметров на характеристики получаемых наноструктур. Исследованы конкретные примеры удаления поверхностно-активных веществ из порошков Nd-Fe-B , полученных

методом ПАВ с использованием различных растворителей, и их влияние на магнитные и структурные свойства.

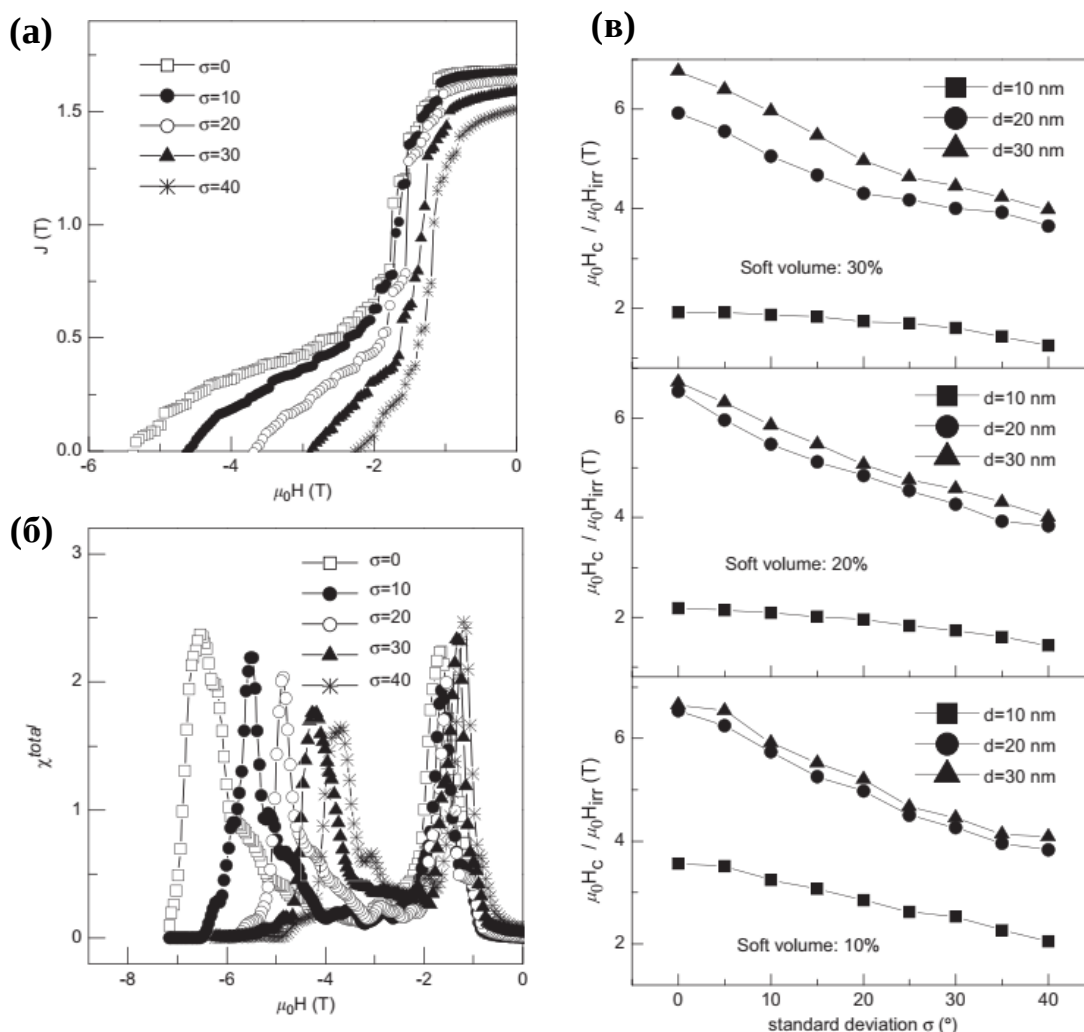


Рисунок 1.30. Кривые размагничивания (а) и соответствующие полевые зависимости полных восприимчивостей χ^{total} (б) для магнитов, содержащих 20% α -Fe с $d = 20$ нм. (в) Зависимость H_c от стандартного отклонения угла разориентировки зёрен σ [104].

Анализ литературы показывает, что, по-видимому, эффективным и простым путем улучшения магнитных гистерезисных свойств гексаферритов М-типа для использования их в качестве материалов для постоянных магнитов является замещение катионов в определенных узлах кристаллической структуры магнетоплюмбита. Увеличение коэрцитивной силы путем замещения некоторых

катионов обычно сопровождается снижением намагниченности, что совокупно, тем не менее, может приводить к умеренному улучшению максимального энергетического произведения $(BH)_{\max}$. Последнее очевидно потребует оптимизации параметров процесса синтеза замещённых ферритов с целью получения материала с требуемой структурой и морфологией: чтобы повысить анизотропию формы, уменьшить размер кристаллитов в субмикронном диапазоне и т.п., для получения более высокой коэрцитивной силы.

Что касается обменно-связанных Т/М наноконпозиционных систем, то, как это было показано, получены многообещающие результаты как на основе металлов, так и оксидов, используемых в качестве магнитомягкой фазы. К сожалению, природа межфазной магнитной связи сильно зависит от размера частиц, формы и распределения фаз, и, таким образом, оптимизация режимов обработки наноконпозиционных порошков для получения эффективных и надежных обменно-связных магнитотвёрдых материалов является важной задачей, которую необходимо решить в первую очередь. В настоящей работе определённого прогресса на этом пути предполагается достичь на примере наноструктурированных магнитотвёрдых материалов на основе гексаферрита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и быстрозакалённого сплава системы Nd-Fe-B, полученных, в том числе, с использованием высокоэнергетического измельчения.

В процессе анализа литературных данных определены обобщенные данные, которые могут быть использованы в качестве отправной точки для разработки исходных теорий Т/М наноконпозитов, решающих задачу, связанную с надлежащим аналитическим моделированием этих систем. Этому безусловно будет способствовать разработка адекватных моделей, которые дадут возможность выполнения аналитических расчетов и получения данных (с жесткими структурными и геометрическими требованиями, которые должны быть выполнены для получения эффективной и надежной обменной связи в разрабатываемых Т/М наноконпозиционных системах) для эффективного планирования экспериментальных работ.

В качестве общей перспективы (с точки зрения применения) стоит

отметить, что разрабатываемые многокомпонентные магнитотвёрдые материалы, такие, как легированный неодимом гексаферрит стронция с высокой коэрцитивной силой и Т/М наноконпозиты на основе феррита стронция, могут найти применение в ряде практических приложений для замены редкоземельных магнитов.

В свете вышесказанного, **целью** настоящей работы является:

Синтез порошков, экспериментальное и теоретическое исследование закономерностей формирования высококоэрцитивного состояния в магнитотвёрдых наноконпозитах на основе гексаферрита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и быстрозакалённых сплавов системы Nd-Fe-B, полученных методом высокоэнергетического измельчения и последующего отжига.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решались следующие **задачи**:

1. Получить порошки гексаферрита стронция с нанокристаллической структурой методом высокоэнергетического помола (механосинтеза) и последующего отжига и исследовать различными методами их фазовый состав, размер нанокристаллитов, морфологию частиц и магнитные гистерезисные свойства.

2. Исследовать влияние легирования Nd на фазово-структурное состояние, микроструктуру и магнитные гистерезисные свойства наноструктурированных порошков гексаферрита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, полученных методом высокоэнергетического помола с последующим отжигом при высоких температурах.

3. Установить взаимосвязь между составом, фазово-структурным состоянием, магнитными гистерезисными свойствами и обменными взаимодействиями в наноконпозитах $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Co}$, полученных методом высокоэнергетического помола с последующим отжигом при высоких температурах.

4. Отработать методику высокоэнергетического помола (механоактивации) и исследовать влияние его длительности на фазово-структурное состояние и магнитные гистерезисные свойства порошков закристаллизованного

быстрозакалённого сплава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$.

5. Проанализировать полученные экспериментальные данные с использованием компьютерного микромагнитного моделирования процессов перемангничивания магнитных нанокompозитов для определения механизмов их магнитного твердения в зависимости от фазово-структурного состояния.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБРАЗЦЫ

2.1. Получение образцов и методы исследований

В этой главе рассматриваются материалы и процессы получения, а также основные методы характеристики образцов для исследований. Блок-схема, показанная ниже, на рис. 2.1, представляет собой схему плана экспериментальных и теоретических (моделирование) исследований. В частности, на схеме приведены основные этапы синтеза порошков магнитотвёрдых материалов с использованием высокоэнергетического помола, а также методы и инструменты, используемые для характеристики порошков на разных этапах их обработки.

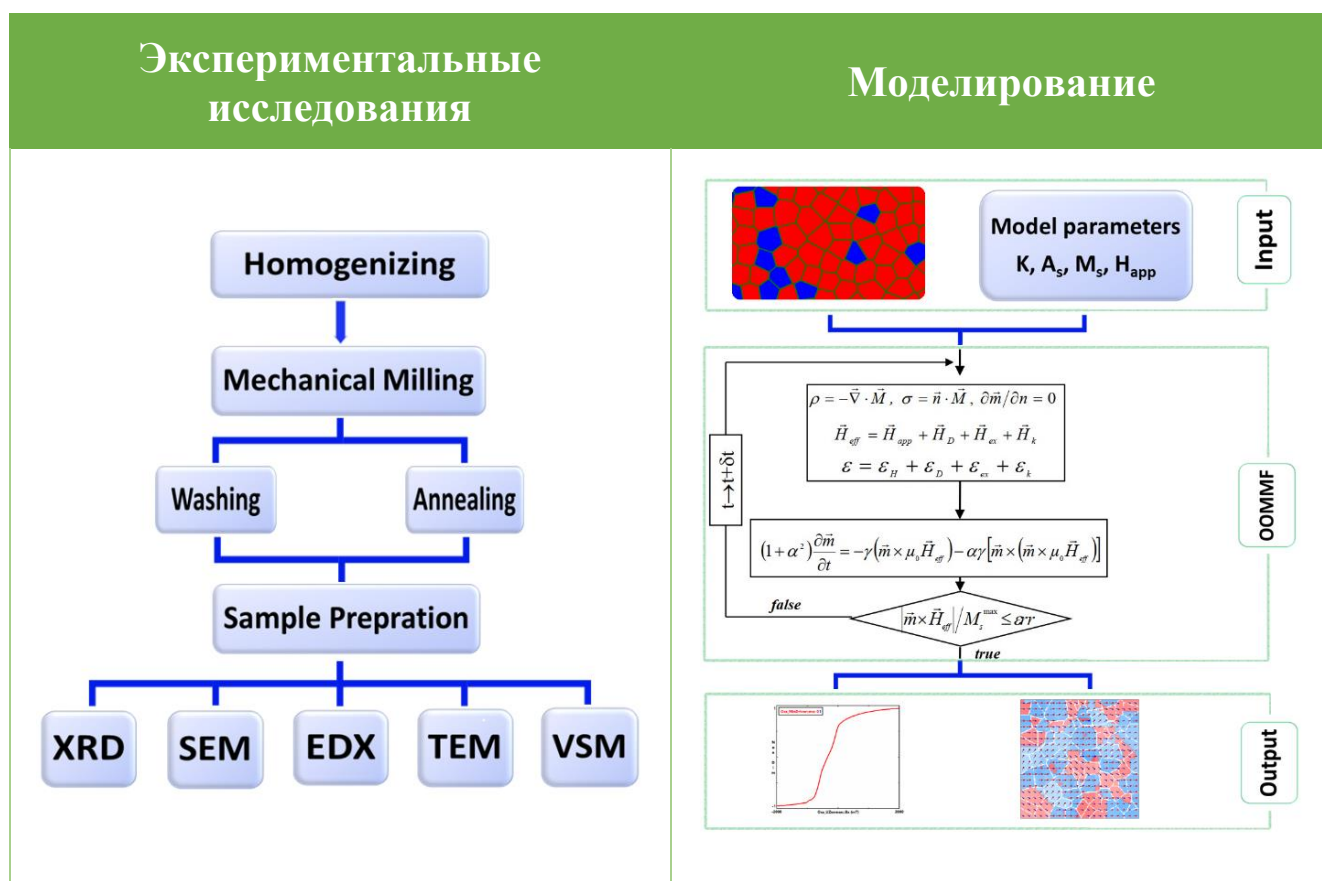


Рисунок 2.1. Блок-схема экспериментальных (с использованием высокоэнергетического помола) и теоретических (моделирование) исследований образцов магнитотвёрдых материалов, полученных в настоящей работе.

2.2. Исходные материалы

2.2.1. Порошки быстрозакалённого сплава Nd-Fe-B

Быстрозакалённый сплав номинального состава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$ получали закалкой расплава на внешней поверхности медного барабана диаметром 200 мм при частоте вращения 1800 об/мин (~ 18.9 м/с). Полученные чешуйки и фрагменты лент растирали в агатовой ступке и просеивали через сито -100 мкм. Просеянные порошки, находящиеся в аморфно-кристаллическом состоянии, для завершения процесса кристаллизации отжигали в вакууме при 500°C в течение 30 мин. После отжига на порошках были достигнуты следующие магнитные гистерезисные характеристики: коэрцитивная сила $H_c = 659.8$ кА/м (~ 8.29 кЭ), удельная намагниченность насыщения (в поле 2 Тл) $\sigma_s = 115.0$ А·м²/кг, удельная остаточная намагниченность $\sigma_r = 82.5$ А·м²/кг, отношение удельной остаточной намагниченности к удельной намагниченности насыщения $\sigma_r/\sigma_s = 0.72$.

2.2.2. Порошки гексаферрита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

Коммерческий $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ использовали в качестве эталона сравнения его магнитных гистерезисных свойств с магнитными гистерезисными свойствами синтезированных нами методом высокоэнергетического помола порошков номинального состава $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ из смесей порошков оксида железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ чистотой более 95 % и карбоната стронция SrCO_3 чистотой 98 % (таблица 2.1), взятых в заданной пропорции. На синтезированных порошках были достигнуты следующие магнитные гистерезисные свойства: (а) в состоянии после высокоэнергетического помола длительностью 6 час – $H_c = 152.1$ кА/м (~ 1.91 кЭ), $\sigma_s = 57.4$ А·м²/кг, $\sigma_r = 27.3$ А·м²/кг, $\sigma_r/\sigma_s = 0.48$; (б) после отжига при 1000°C , 2 часа – $H_c = 250.7$ кА/м (~ 3.15 кЭ), $\sigma_s = 66.1$ А·м²/кг, $\sigma_r = 34.4$ А·м²/кг, $\sigma_r/\sigma_s = 0.52$.

Таблица 2.1. Исходные материалы, поверхностно-активные вещества и растворители, использованные в экспериментальной работе.

Материала	Химическая формула	Чистота	Производитель
Гексаферрит стронция М-типа	$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	99 %	Сигма
Карбонат стронция	SrCO_3	98%	Реахим
Оксид железа	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	>95%	Сигма
Оксид неодима	Nd_2O_3	90%	Сигма
Кобальт (порошок)	Co	91%	Реахим
Олеиновая кислота	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	95 %	Реахим
Гептан	C_7H_{16}	99.8 %	Реахим
Ацетон	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	95 %	Сигма
Толуол	C_7H_8	98 %	Сигма
Этиловый спирт	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	98 %	Сигма

2.3. Оборудование и методика эксперимента

2.3.1. Механическое измельчение

Высокоэнергетическое измельчение порошков чаще всего проводят в шаровых планетарных мельницах. Схематично принципиальная схема работы шаровой планетарной мельницы показана на рис. 2.2 [105]. Шаровые мельницы – это, по сути, «мельницы» для измельчения грубых (дисперсностью сотни мкм) материалов до получения порошков с частицами микронных размеров. В общем случае, в процессе высокоэнергетического помола в шаровой мельнице механическая энергия шаров используется или для измельчения порошкообразного материала до очень дисперсного состояния (когда химический

состав и фазово-структурное состояние измельчаемого материала не изменяется, — этот процесс называется механоактивацией), или для активации химических и/или фазово-структурных изменений в измельчаемом материале, таких как изменение состава, фазовые превращения, включая разупорядочение, аморфизация и т.п. (этот процесс называется механосинтезом).

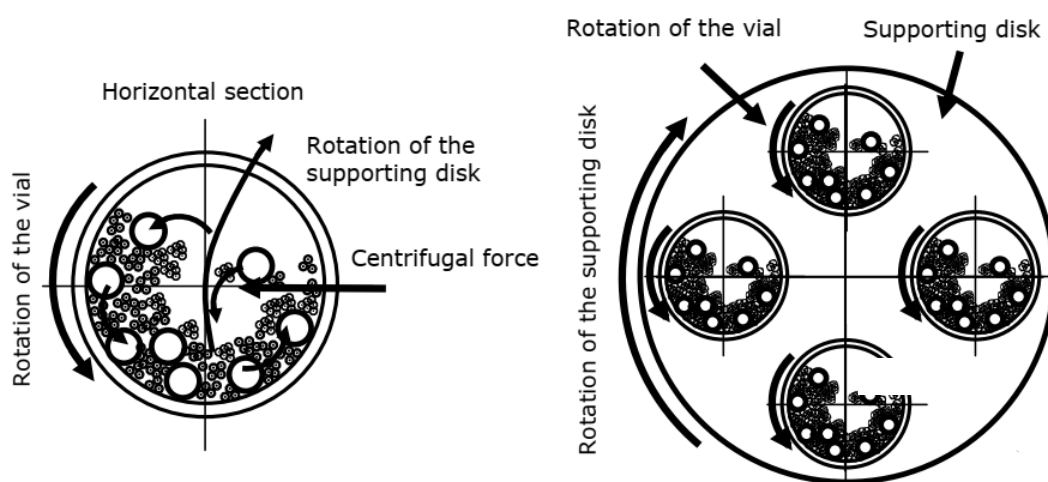


Рисунок 2.2. Принципиальная схема планетарной мельницы [105].

В нашей работе метод высокоэнергетического помола использовали как для механоактивации порошков быстрозакалённого сплава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$, так и для получения порошков чистого гексаферрита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ из смесей порошков оксида железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и карбоната стронция SrCO_3 , и гексаферрита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, легированного различными оксидами или металлическим Co, — из смесей порошков $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, SrCO_3 , оксида неодима Nd_2O_3 или порошков Co, взятых в заданной пропорции, в присутствии поверхностно-активных веществ и/или растворителей. Высокоэнергетический помол проводили на шаровой планетарной мельнице «Активатор 2S» (рис. 2.3) с использованием размольных стаканов из закалённой нержавеющей стали объемом 80 мл при скоростях вращения водила и барабанов 400 об/мин. Отношение веса порошка к весу шаров оставалось неизменным и составляло 1:10. Характеристики шаров приведены в таблице 2.2.



Рисунок 2.3. Фотография планетарной мельницы, используемой в настоящей работе, планетарная шаровая мельница «Активатор 2S».

Таблица 2.2. Характеристики шаров и отношение веса порошка к весу шаров.

Диаметр шаров (мм)	Количество шаров (а)	Общая масса шаров (г)	Общая масса порошка (г)	Соотношение веса шаров и измельчаемого порошка
8	56	220.9	22.2	10:1
10	10			
12	9			

2.3.2. Получение наноструктурированных порошков и композитов

2.3.2.1. Получение наноструктурированных порошков сплава



Измельченные порошки сплава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$ (15 г) смешивали с

гептаном (12 мл) и олеиновой кислотой (1.2 мл) и помещали в размольные стаканы. Как видно на фотографии на рис. 2.3, у мельницы «Активатор 2S» их два. Помол проводили в атмосфере аргона в течениет 0.5, 1, 2, 4 и 8 часов. В целях исключения нагрева порошков из-за выделяемого при измельчении тепла каждый час помол прерывали на 10 минут, не прекращая охлаждения стаканов водой. По окончании процесса помола порошки в этаноле или толуоле центрифугировали в специальных кюветах в течение 1 часа для удаления олеиновой кислоты и гептана. После чего проводили повторное диспергирование порошков в ультразвуковой ванне в среде этанола или толуола соответственно в течение 1 часа. Процесс центрифугирования-диспергирования в ультразвуковой ванне повторяли трижды.

Результаты исследований наноструктурированных порошков сплава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$ приведены в главе 5 настоящей диссертационной работы.

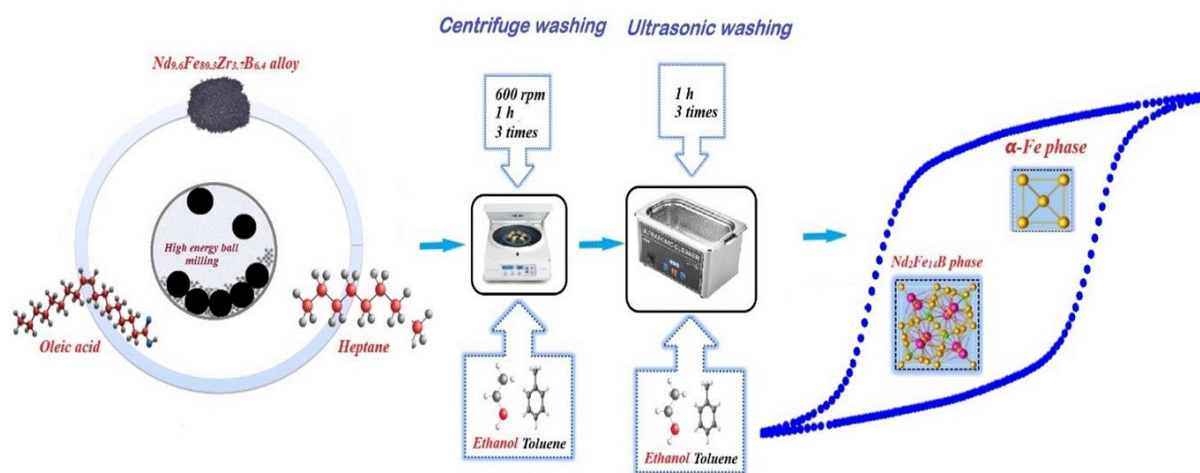


Рисунок 2.4. Блок-схема процесс получения наноструктурированных порошков сплава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$.

2.3.2.2. Синтез наноструктурированных порошков ферритов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$

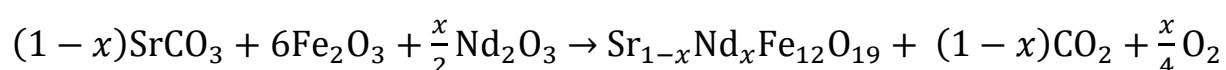
Для синтеза порошков ферритов номинального состава $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, где $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ и 0.5 , необходимые количества порошков-прекурсоров SrCO_3 ,

Nd_2O_3 и Fe_2O_3 были рассчитаны на 7.485 г конечного продукта. Для этого были использованы электронные весы с точностью не хуже 0.001 г. Составы приготовленных смесей порошков приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3. Вес компонентов смеси порошков, взятых для приготовления ферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ посредством высокоэнергетического помола.

x	Вес компонентов смеси порошков (г)			Общая вес смеси (г)
	SrCO_3	Fe_2O_3	Nd_2O_3	
0	1.002	6.484	-	7.486
0.1	0.901	6.484	0.104	7.489
0.2	0.798	6.484	0.203	7.485
0.3	0.701	6.484	0.301	7.486
0.4	0.603	6.484	0.402	7.489
0.5	0.499	6.484	0.504	7.487

Предполагалось, что в процессе высокоэнергетического помола, в соответствии с уравнением:



будет протекать реакция образования гексаферрита $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$.

Стехиометрические смеси исходных материалов SrCO_3 , Nd_2O_3 , Fe_2O_3 (согласно таблице 2.3) и 5 мл ацетона загружали в размольный стакан емкостью 80 мл. Процесс проводили на воздухе в течение 6 ч при комнатной температуре. Порошки, полученные после высокоэнергетического помола, подвергали термообработке (отжигу) при температуре 1000 °С в течение 2 часов, которую проводили в трубчатой печи сопротивления. До температуры термообработки порошки нагревали со скоростью 10 °С/мин. По завершении отжига порошки охлаждали на воздухе.

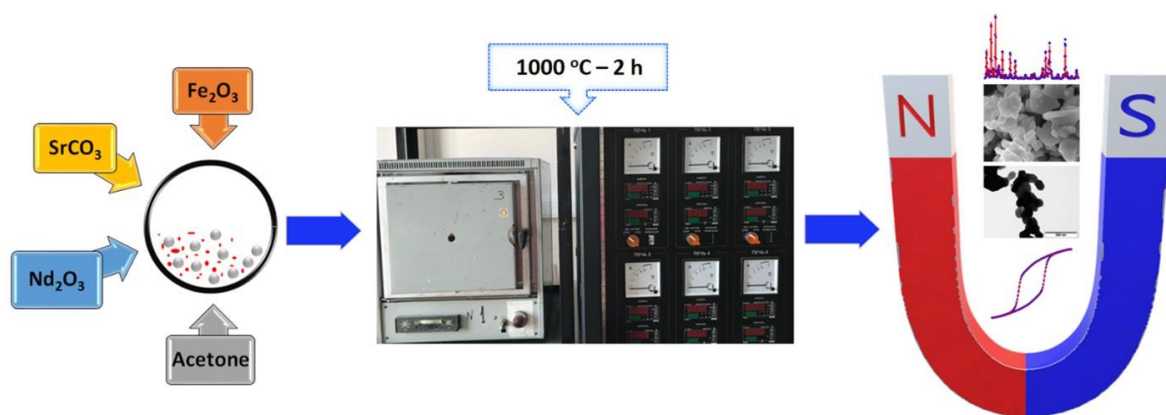


Рисунок 2.5. Технологическая схема синтеза порошков $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$.

Результаты исследований наноструктурированных порошков ферритов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ приведены в главе 3 настоящей диссертационной работы.

2.3.2.3. Получение магнитотвёрдых нанокомпозитов на основе феррита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

Магнитотвёрдые нанокомпозиты на основе феррита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, синтезированные и исследованные в настоящей работе, предположительно представляют собой двухфазную магнитную систему, состоящую из нанокристаллитов магнитотвёрдой фазы, в качестве которой выступает феррит стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, и магнитомягкой фазы, роль которой может играть металлический кобальт и/или фаза типа магнетита (Fe_3O_4).

При получении магнитотвёрдых нанокомпозитов методом совместного высокоэнергетического помола порошков $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и кобальта, на первом этапе отдельно были синтезированы порошки феррита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Также, как и в пп. 2.3.2.2, прекурсорами при получении SFO служили порошки карбоната стронция SrCO_3 и оксида железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Взятые в необходимой пропорции порошки указанных соединений в помольном стакане смешивали с 5 мл ацетона. Высокоэнергетический помол смеси проводили при комнатной температуре в

течение 6 часов. После помола порошки отжигали при 1000 °С в течение 2 часов (методом рентгеновского фазового анализа было подтверждено 100%-ное содержание фазы гексаферрита).

На втором этапе, для получения нанокompозитов номинального состава $(100-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$, где $x = 10, 20$ и 30 мас. % (в таблице 2.4 приведены весовые составы приготовленных смесей порошков), синтезированный SFO и промышленно выпускаемый порошок Co смешивали с 5 мл ацетона и подвергали высокоэнергетическому помолу в течение 6 час. Порошки после помола отжигали на воздухе при 800, 900 и 1000 °С в течение 2 часов с целью формирования в них двухфазной структуры.

Таблица 2.4. Вес порошков $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и Co, взятых для приготовления посредством высокоэнергетического помола магнитно двухфазных нанокompозитов $(100-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$.

$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}:\text{Co}$	Вес компонентов смеси порошков (г)		Общий вес (г)
	$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	Co	
90:10	19.969	2.218	22.187
80:20	17.749	4.437	22.186
70:30	15.531	6.656	22.187

Технологическая схема синтеза $(100-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$ приведена на рис. 2.6. Результаты исследований магнитотвёрдых нанокompозитов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Co}$ приведены в главе 4 настоящей диссертационной работы.

2.4. Методы исследований

2.4.1. Рентгеновская дифрактометрия (РФА)

Рентгеновские лучи – это электромагнитное излучение с типичными энер-

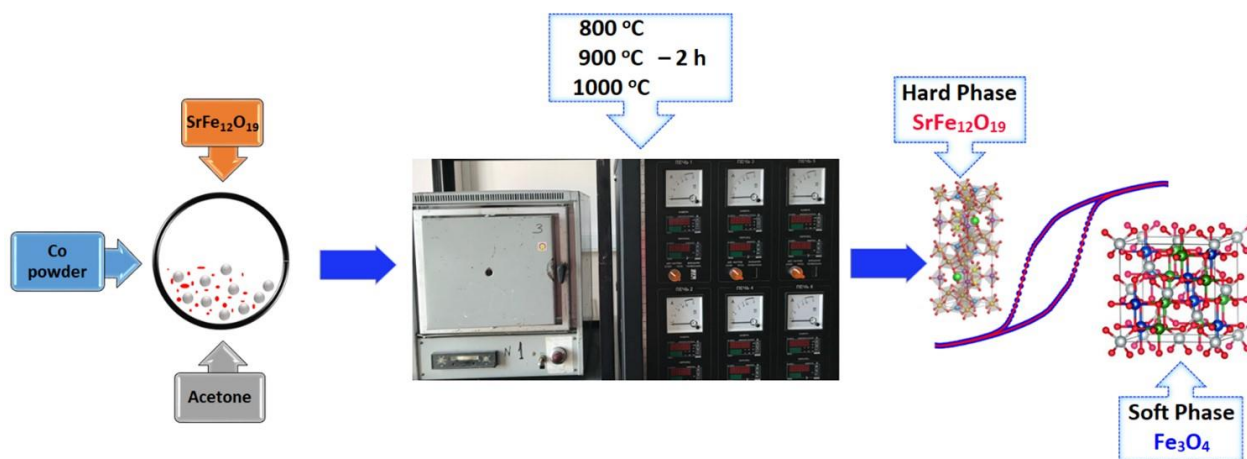


Рисунок 2.6. Технологическая схема синтеза магнитотвёрдых нанокompозитов номинального состава $(100-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$, где $x = 10, 20$ и 30 мас. %.

гиями фотонов в диапазоне 100 эВ ... 150 кэВ. Для дифракционных приложений используются только коротковолновые рентгеновские лучи в диапазоне длин волн от нескольких ангстрем до $0.1 \text{ \AA}$ (1 кэВ ... 120 кэВ). При этом, поскольку длина волны рентгеновских лучей имеет тот же порядок, что и размер атомов, они идеально подходят для исследования расположения атомов и молекул в структуре широкого класса материалов. Более того, рентгеновские лучи высокой энергии могут проникать глубоко в материалы и предоставлять информацию об их объемной структуре. Источниками рентгеновских лучей, как правило, являются либо рентгеновские трубки с катодами из различных металлов, либо источники синхротронного излучения. В рентгеновской трубке, которая является наиболее распространённым источником рентгеновского излучения, используемым в лабораторных рентгеновских приборах, рентгеновские лучи генерируются, когда сфокусированный электронный пучок, ускоренный в поле высокого напряжения, бомбардирует неподвижную или вращающуюся цель. Когда электроны сталкиваются с атомами в мишени и замедляются, генерируется непрерывный спектр рентгеновского излучения (тормозное излучение) [106]. Высокоэнергетические электроны могут выбивать электроны с внутренних оболочек атомов, ионизируя их. В процессе рекомбинации, когда свободный

электрон заполняет вакантную позицию в электронной оболочке атома, испускается рентгеновский фотон с энергией, характерной для материала мишени.

Рентгеновские лучи в основном взаимодействуют с электронами. Когда рентгеновские фотоны сталкиваются с электронами, они могут рассеиваться упруго или неупруго. При упругом рассеянии падающее рентгеновское излучение не теряет энергии, а меняет свое направление, и при этом передается только импульс (томсоновское рассеяние) [107]. В дифракционных экспериментах регистрируемые рентгеновские лучи являются упруго рассеянными, поскольку рассеянные рентгеновские лучи несут информацию о распределении электронов в материалах. Наоборот, в процессе неупругого рассеяния (комptonовское рассеяние [108]) рентгеновские лучи передают часть своей энергии электронам, и длина волны рассеянного рентгеновского излучения отличается от длины волны падающего рентгеновского излучения.

В материале дифрагированные электромагнитные волны от разных атомов могут интерферировать друг с другом. Распределение интенсивности дифрагированного пучка сильно зависит от интерференции волн, дифрагированных от разных атомов. Если атомы в веществе расположены периодически, как в кристаллах, то дифрагированные волны будут иметь интерференционные максимумы (пики) с той же симметрией, что распределение атомов. Таким образом, измеренное распределение интенсивности позволяет сделать вывод о распределении атомов в материале. Положения пиков на рентгенограмме напрямую связаны с расстояниями между атомами. На рис. 2.7 показана дифракционная геометрия монохроматического рентгеновского луча, рассеивающегося на кристаллической структуре. Периодически расположенные атомы в кристалле образуют разные плоскости решетки. Для данного набора плоскостей решетки с межплоскостным расстоянием (d) условие возникновения дифракции (пика) определяется законом Брэгга [109]:

$$2d \sin \theta = n\lambda . \quad (2.1)$$

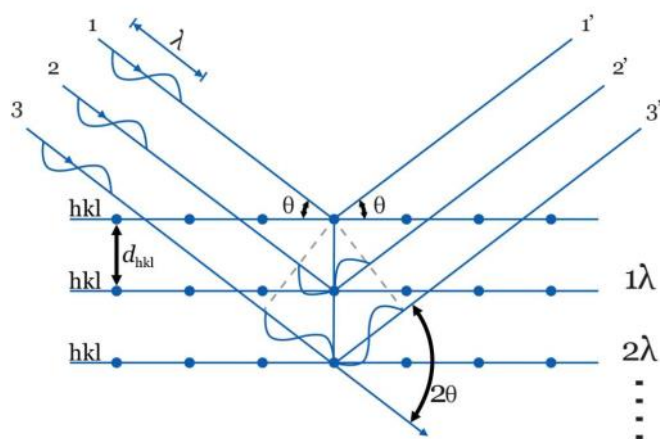


Рисунок 2.7. Геометрия дифракции монохроматических рентгеновских лучей [4].

В уравнении (2.1) λ представляет собой длину волны рентгеновского излучения, θ – угол рассеяния и n – целое число, определяющее порядок дифракционного пика. Хотя атомы используются в качестве точек рассеяния для получения условий дифракции, в общем случае закон Брэгга применим к центрам рассеяния, состоящим из любого периодического распределения электронной плотности. Другими словами, закон остается верным, если атомы заменить молекулами или совокупностью молекул, таких как коллоиды, полимеры и белки.

2.4.1.1. Порошковая дифракция

Порошковая рентгеновская дифракция является одним из наиболее широко используемых методов рентгеновской дифракции для характеристики материалов. Образцы для этой методики представляют собой порошки, состоящие из мелких монокристаллических зёрен. Порошковый метод рентгеновской дифракции можно использовать также для исследования частиц в жидких суспензиях или поликристаллических твердых телах (объемных или тонких пленках). В последнем случае термин «порошок» используется для образцов, в которых кристаллиты (зёрна) ориентированы случайным образом. При записи двумерной дифракционной картины на ней видны концентрические кольца пиков

рассеяния, соответствующие различным расстояниям в кристаллической решетке. Положения и интенсивность пиков используются для определения базовой структуры (или фазы) материала. В нашей работе для проведения рентгеновских дифракционных исследований мы использовали рентгеновский дифрактометр типа ДРОН-4, фото которого приведено на рис. 2.8, с монохроматизированным Co-K_α – излучением ($\lambda = 1.791 \text{ \AA}$).



Рисунок 2.8. Фотография дифрактометра ДРОН-4.

2.4.1.2. Расчет размера кристаллитов

Определение размера кристаллитов имеет первостепенное значение для нанокристаллических материалов, поскольку их характеристики и свойства по своей природе зависят от размера. Преимущество метода рентгеновской дифракции перед просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ) при определении размера кристаллитов заключается в анализе образца путём

усреднения по гораздо большей его площади, а также в простоте приготовления образца для исследований.

В нашей работе мы использовали метод рентгеновской дифракции с поправкой на инструментальное уширение, определённое на стандартном образце – монокристалле Ge. Как известно, размер кристаллитов $\langle D \rangle$ и микродеформация ϵ влияют на уширение рентгеновских дифракционных линий, при этом для определения этих параметров обычно используют уравнение Вильямсона-Холла [110]:

$$\beta \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{D} + 4\epsilon \sin \theta \quad (2.2)$$

где β – ширина пика на половине высоты, θ – угол Брэгга, λ – длина волны Co-K α -излучения (1.791 Å). Используя программное обеспечение Rigaku PDXL, значения β определяли как функцию угла отражения 2θ . При этом, построив зависимость $\beta \cos \theta$ от $4 \sin \theta$ на полученном линейном графике величину $\langle D \rangle$ можно определить по точке пересечения прямой с осью абсцисс, а величину ϵ – по углу наклона графика.

Фазовый анализ проводили с использованием базы данных порошковой дифракции PDF-2. В дополнение к фазовому анализу также был проведен анализ по методу Ритвельда. В методе Ритвельда строится модельный спектр, и методом наименьших квадратов подгоняются параметры этого модельного спектра таким образом, чтобы наилучшим образом соответствовать экспериментальному спектру [111]. Процедура подгонки модели продолжается до тех пор, пока в итерационном процессе не будет получено наилучшее соответствие между модельным и экспериментальным спектрами. Используя этот метод, можно рассчитать массовые доли фаз. Соответствующие расчёты были сделаны с использованием программного пакета Rigaku PDXL.

При анализе дифрактограмм по методу Ритвельда для точного определения фона использовали функцию псевдо-Фойгта Томпсона-Кокса-Хастинга. При этом количественный анализ дифрактограмм уточнённым методом Ритвельда опирается на коэффициенты надежности, а именно, коэффициент качества (χ^2),

ожидание R (R_{exp}), фактор Брэгга (R_B) и коэффициент нормированного профиля (R_{wp}). Все они связаны не с фактически наблюдаемыми брэгговскими интенсивностями, а с теми, которые получаются с помощью модельного спектра, следовательно, свидетельствуют в пользу той или иной используемой модели разложения.

Значения R_B могут быть рассчитаны путем распределения наблюдаемых и рассчитанных интенсивностей перекрывающихся отражений в соответствии со структурной моделью по формуле [112]:

$$R_B = \frac{\sum(yi(obs) - yi(cal))}{\sum(yi(obs))} \quad (2.3)$$

где $y_i(obs)$ — наблюдаемая интенсивность на шаге i , $y_i(cal)$ — расчетная интенсивность. Значение брэгговской интенсивности R_B можно использовать для наблюдения за качеством подгонки структурной модели, являясь надёжным индикатором для оценки возможности повышения точности, особенно в случае небольших вариаций параметров модельного спектра.

Величина R_{wp} является важным фактором и зависит в основном от фона спектра, а не от значений интенсивности линий. Его можно определить как [112]:

$$R_{wp} = \left[\frac{(\sum(yi(obs) - yi(cal))^2)}{\sum(yi(obs))^2} \right]^{1/2} \quad (2.4)$$

Если фон был вычтен, то $y_i(obs)$ после вычитания считается чистой интенсивностью. Высокий фон создаст маленькое R_{wp} , поскольку значительная часть интенсивности приходилась на фоновую функцию.

Ожидаемое значение R (R_{exp}) — это минимальное значение R_{wp} , доступное при использовании определенного количества подгоночных параметров. Малые значения R_{wp} могут сбивать с толку, если рассчитанный фон высок; в этом случае легче провести хорошую подгонку к медленно меняющемуся фону, чем к наборам профилей брэгговских отражений. Окончательное значение R_{wp} должно быть близко к статистически значимому значению R_{exp} [112]:

$$R_{exp} = \left[\frac{(N-P)}{\sum_i^N (yi(obs))^2} \right]^{1/2} \quad (2.5)$$

где N – количество наблюдений, а P – количество параметров. По сути, параметр R_{exp} отражает качество экспериментальных данных.

Качество подгонки представляет собой отношение коэффициентов R_{wp} и R_{exp} и не может быть меньше 1. При хорошем согласии расчётного и экспериментального спектров значение коэффициента качества подгонки меньше 2 [112]:

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right) \quad (2.6)$$

2.4.2. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

В обычных оптических микроскопах изображение создается либо прошедшими световыми лучами, либо лучами, отраженными от поверхности образца. С другой стороны, в электронном микроскопе падающий пучок состоит из когерентного пучка электронов. В отличие от светового луча, электронные лучи всегда взаимодействуют с образцом с помощью различных механизмов, создавая сложный набор сигналов [113]. Эти сигналы включают обратнорассеянные электроны, вторичные электроны, электроны Оже и характеристическое рентгеновское излучение, как показано на рис. 2.9.

Во время формирования изображения в СЭМ электронный луч (e-beam) проходит по поверхности образца, и растр электронного луча согласуется с растром катодно-лучевой трубки, ЖК- или плазменного экрана. На рис. 2.10 показаны компоненты системы формирования изображений СЭМ. Сигнал с детектора используется для регулировки интенсивности соответствующего пикселя экрана [9]. Большой сигнал приводит к большой интенсивности свечения экрана, а изображение строится побитно в виде растровой схемы "вперед-назад".

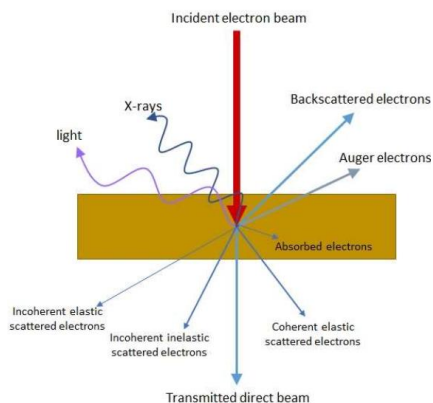


Рисунок 2.9. Взаимодействие между падающим электронным пучком и образцом [2].

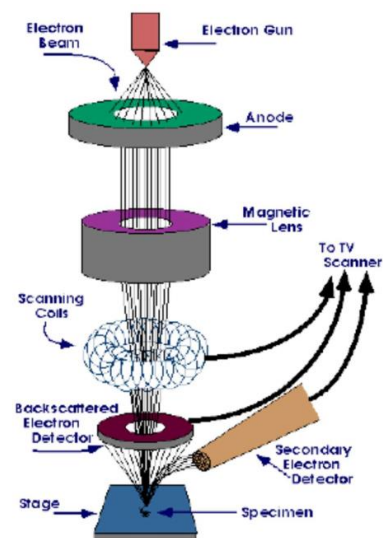


Рисунок 2.10. Схема основных элементов СЭМ [113].

В электронной пушке создается хорошо сфокусированный пучок электронов, который направляется вниз по колонне к образцу. Колонна должна находиться в высоком вакууме для манипулирования электронным пучком и минимизации взаимодействий и рассеяния электронов. Пучок точно фокусируется с помощью электромагнитной или электростатической линзы и ряда диафрагм. Луч сканирует поверхность образца с помощью отклоняющих сканирующих катушек. Затем сигнал от образца собирается и используется для регулировки интенсивности на демонстрационном экране. Катушки отклонения луча подключаются к выходу и синхронизируются с ним [9].

2.4.3. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДРС)

При воздействии первичного электронного пучка на образец электроны внутренних оболочек выбиваются, и атом переходит в возбужденное электронное состояние. Впоследствии пустая электронная орбиталь заполняется электроном, из внешних оболочек. Разница в энергиях между состояниями сопровождается испусканием фотона. Поскольку разница энергий зависит от электронной

конфигурации атома, испускаемый характеристический рентгеновский луч является "отпечатком пальца" атома, участвующего во взаимодействии. Собранный рентгеновский спектр позволяет проанализировать элементный состав образца в месте исследования методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДРС) [10]. Этим методом могут быть обнаружены элементы с атомными номерами в диапазоне от 4 до 92; однако не все приборы могут определять легкие элементы (с $Z < 10$). Поскольку энергия испускаемых рентгеновских лучей зависит от элемента, качественный анализ материала может быть выполнен путем идентификации линий на спектре. Определение концентрации различных элементов требует измерения интенсивности линий для каждого элемента в образце и для тех же элементов в калибровочных стандартах известного состава [11]. Сканирование электронного пучка по образцу линейно (принцип "растра") дает картирование, представляющее распределение элементов. Точечное разрешение рентгеновского картирования намного ниже, чем у изображений, полученных с помощью вторичных электронов, поскольку рентгеновские сигналы выходят из гораздо более глубоких областей объема взаимодействия. Системы сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), тесно связанные с электронным зондом, в основном используются для получения электронных изображений, но они тоже могут быть использованы для картирования элементов и даже для локального анализа, если добавить рентгеновский спектрометр. На рис. 2.11 приведена схема детектора ЭДРС. В данном исследовании анализ микроструктуры методами СЭМ- и ЭДРС-анализ проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Bruker AX-S Quantax 200 (рис. 2.10).

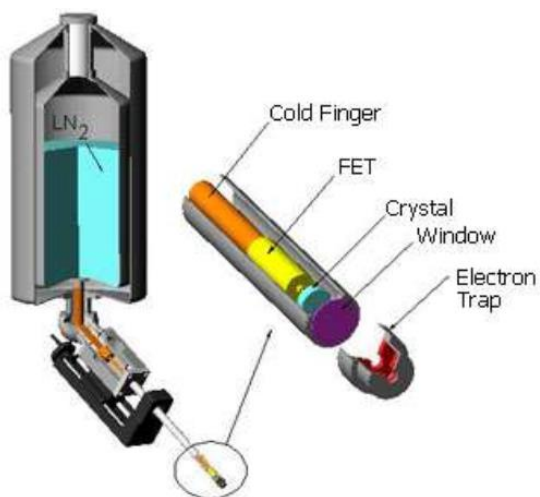


Рисунок 2.11. Схематическое изображение детектора ЭДРС [4].



Рисунок 2.12. Фотография СЭМ марки Bruker AX-S Quantax 200.

2.4.4. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) позволяет получить морфологическую, композиционную и кристаллографическую информацию об образце в нанометровом масштабе. В ПЭМ электроны из эмиссионной пушки

проходят через очень тонкий образец и формируют изображение его внутренней структуры. Более толстые участки и участки, содержащие более тяжелые элементы, выглядят темнее из-за более интенсивного поглощения и рассеяния элементами электронов. Кроме того, дифракция от кристаллических плоскостей приводит к появлению дифракционной картины, характерной для кристаллической структуры, и позволяет определить ориентацию изображенных зерен.

В зависимости от того, какой луч выбран – проходящий или дифрагированный, полученное изображение называется соответственно изображением в светлом или темном поле. ПЭМ-изображение высокого разрешения (HR) дает информацию об ориентации кристаллов и межплоскостном расстоянии в них. Дифракционные картины возникают в результате упругого рассеяния электронного пучка решеткой образца и подчиняются закону Брэгга [12]. Картины электронной дифракции от выбранных областей образца, могут быть использованы для идентификации монокристаллических, поликристаллических и аморфных областей образцов, создающих соответственно яркие точки, маленькие точки, образующие кольцо, и диффузное кольцо. Для текстурированного поликристаллического образца получены картины ЭД в виде колец, состоящих из небольших дуг вместо отдельных точек [13]. Дифракционные картины могут быть сформированы также путем применения быстрого преобразования Фурье к ПЭМ изображению высокого разрешения (изображению решетки) [12]. В данной работе картины ED были использованы для наблюдения за разориентацией зерен нанометрового размера в поликристаллических чешуйках быстрозакалённого сплава.

ПЭМ-исследования проводили для изучения морфологических и кристаллографических характеристик наночастиц и чешуек быстрозакалённого сплава, полученных методом высокоэнергетического помола. В работе использовали микроскоп марки JEM-1400, работающий при напряжении 200 кВ. Образцы для ПЭМ готовили путем диспергирования наночастиц и чешуек в растворителях (этанол или гептан) и нанесения одной-двух капель дисперсии на

медные сеточки с углеродным покрытием. Образцы для ПЭМ с крупными частицами и чешуйками микрометрового или субмикрометрового размера были приготовлены путем смешивания частиц порошка с наночастицами TiN (размер <15 нм). Наночастицы TiN использовали в качестве опорной среды между частицами образца и смолой, что снижало быстрое измельчение довольно слабой смолы. Смесь порошков заливали смолой и формировали маленькие шарики диаметром около 3 мм. Шарики нарезали в виде небольших срезов, которые утоняли с помощью алмазной полировки, а затем подвергали ионной полировке до достижения электронной прозрачности.



Рисунок 2.13. Фотография ПЭМ марки JEM-1400.

2.4.5. Измерения магнитных свойств с помощью вибромагнитометра

Принцип работы магнитометра с вибрирующим образцом (вибромагнитометра) основан на законе индукции Фарадея. Закон Фарадея гласит, что электродвижущая сила генерируется в катушке, когда происходит изменение связанного с катушкой потока, и изменяющееся магнитное поле создает э.д.с. [114]. Схема вибромагнитометра, использованного в настоящей работе (типа VSM-250), приведена на рис. 2.14. В этой измерительной установке

магнитный образец колеблется вдоль вертикальной оси между двух измерительных катушек. Э.д.с., индуцируемую в этих катушках, можно измерить, и эта э.д.с. дает информацию об изменении индукции магнитного поля в образце.

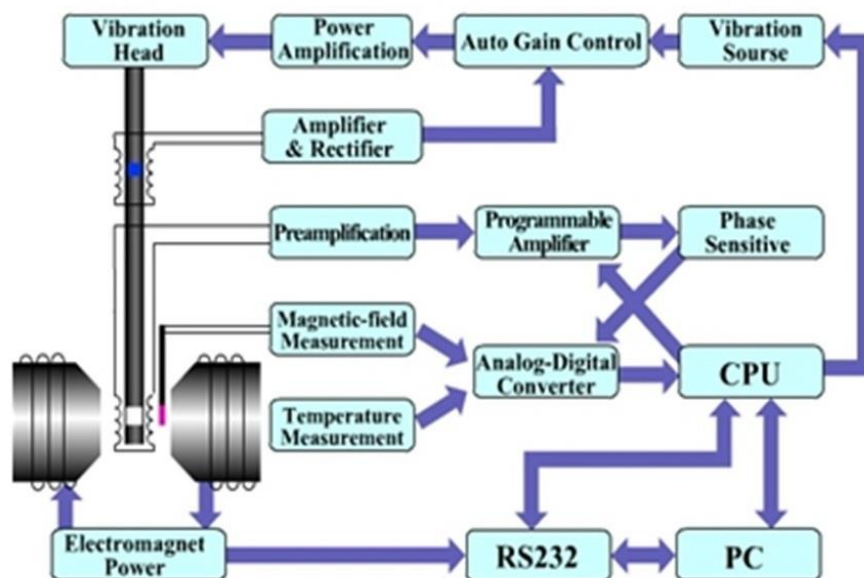


Рисунок 2.14. Схема вибромагнитометра VSM-250 [13].

Как всё это работает. Генератор выдает синусоидальный сигнал фиксированной частоты, который магнитомеханическая система установки преобразует в вертикальную вибрацию штока. Образец, закрепленный на штоке в держателе образца, колеблется с заданной частотой и амплитудой. Типичные значения частоты и амплитуды составляют от 60 до 80 Гц и 1 мм соответственно. Закреплённый в штоке образец центрируется между двумя полюсными наконечниками электромагнита, который создает магнитное поле высокой однородности.

Лабораторные вибромагнитометры возможны с напряженностью поля в несколько тесла. Фотография использованного в настоящей работе вибромагнитометра марки VSM-250, с максимальной напряжённостью магнитного поля 1.8 Тл, приведена на рис. 2.15.



Рисунок 2.15. Фотография вибромагнитометра марки VSM-250.

Стационарные измерительные катушки установлены на полюсах электромагнита, и их симметрия совпадает с магнитным центром образца. Следовательно, изменение магнитного потока, возникающее из-за вертикального движения намагниченного образца, индуцирует напряжение на катушках. Поле, создаваемое электромагнитами, H_0 , не влияет на напряжение, создаваемое в катушках; он используется только для намагничивания образца. Согласно Фарадею, напряжение (э.д.с. индукции), создаваемое на одном витке измерительной катушки, можно записать как: $U_{ind} = \frac{\partial \Phi}{\partial t}$, где Φ — магнитный поток, проходящий через катушки [15]. Постоянное магнитное поле H_0 , создаваемое электромагнитом, намагничивает образец, если он магнитный, в направлении, совпадающем с направлением поля H_0 . Чем сильнее H_0 , тем больше намагничивание. Магнитные дипольные моменты образца создают магнитное поле вокруг образца. Движение образца вверх и вниз приводит к изменению магнитного поля рассеяния в зависимости от времени, что может быть обнаружено с помощью измерительных катушек. Переменное магнитное поле индуцирует электрический ток в измерительных катушках в соответствии с законом индукции Фарадея. Этот ток пропорционален намагниченности образца. Чем больше намагниченность, тем больше индукционный ток.

2.5. Численные методы

В настоящей работе микромагнитное моделирование было выполнено в субзёрненном масштабе на поликристаллических моделях с использованием кода объектно-ориентированной микромагнитной структуры (OOMMF) [115].

Микромагнитное моделирование методом конечных элементов (КЭ), выполняемое с помощью OOMMF, состоит из следующих этапов:

- Создание геометрии модели и генерация конечно-элементной сетки (программа MicroStructPy)
- Создание входных файлов (фундаментальные магнитные характеристики материала, начальное состояние для векторов намагниченности и настройка параметров моделирования, таких как направление внешнего поля и время развертки поля)
- Расчет перемагничивания (код OOMMF)
- Построение смоделированной кривой размагничивания
- Визуализация перемагничивания в модели (программа ParaView)

2.5.1. Генерация сетки

MicroStructPy – это генератор сетки статистической микроструктуры, написанный на Python (рис. 2.16). Этот программный пакет включает в себя классы и методы для создания сетки путем (i) создания списка геометрий зёрен, (ii) заполнение ими области, (iii) выполнения тесселяции Лагерра геометрий зёрен и (iv) построение качественной неструктурированной сетки. Результаты можно визуализировать и сравнивать с заданными параметрами микроструктуры. MicroStructPy точно воспроизводит 2D- и 3D-поликристаллические микроструктуры с произвольным количеством фаз, их объемных долей и распределений, каждая из которых включает возможность быть представленной неравноосными (удлинёнными) зёрнами. В рамках этого программного пакета могут создаваться сетки также для аморфных фаз и пористых материалов. Сетки

подходят для прямого численного моделирования, наиболее распространенного метода в вычислительной механике материалов и геомеханике [116].

Как видно на рис. 2.17, завершающим этапом создания 2D-поликристаллической микроструктуры является разбиение поверхности на треугольники (в нашем случае, размером 2 нм). После этого сетки экспортируется и далее преобразуется во входной файл OOMMF.

2.5.2. Входные файлы для OOMMF и расчета перемангничивания

Код OOMMF является общедоступным программным обеспечением, доступным бесплатно на веб-сайте Национального института стандартов и технологий (NIST) и был разработан Донахью и Портером в 1997 году [115]. Это набор программ, работающих вместе для решения магнитных задач. В частности, OOMMF позволяет моделировать элементы любой формы и отображать изменения магнитной конфигурации на каждом шаге поля на петле гистерезиса [115]. Для начала работы с OOMMF необходимо определить решаемую магнитную проблему, которая формулируется путем создания входного микромагнитного файла (MIF), рис. 2.18. Этот файл должен содержать всю информацию, необходимую для решения задачи, например, такую, как геометрические размеры объекта, геометрию и размер ячейки, слагаемые энергии и основные магнитные параметры, которые используются при моделировании. При этом очень важно использовать такие значения параметров, которые являются репрезентативными для моделируемого объекта, чтобы программа могла предоставить релевантные и информативные результаты.

```

import matplotlib.pyplot as plt
import microstructpy as msp
import numpy as np
import scipy.stats
from scipy.spatial import distance

# Create Materials
material_1 = {
    'name': 'Matrix',
    'material_type': 'Matrix',
    'fraction': 3,
    'max_volume': 0.1,
    'color': 'b',
    'shape': 'circle',
    'size': 0.4
}
material_2 = {
    'name': 'Inclusions',
    'fraction': 7,
    'max_volume': 0.1,
    'color': 'r',
    'shape': 'circle',
    'size': 0.4
}
materials = [material_1, material_2]
# Create Domain
domain = msp.geometry.Square(side_length=10, corner=(0, 0))
# Create List of Un-Positioned Seeds
seed_area = 0.5*domain.area
rng_seeds = {'size': 0}
seeds = msp.seeding.SeedList.from_info(materials,
seed_area,
rng_seeds)
# Position Seeds in Domain
seeds.position(domain, pos_dists={}, rng_seed=0, hold=[], max_attempts=10000, rtol=0, verbose=False)
# Create Polygonal Mesh
pmesh = msp.meshing.PolyMesh.from_seeds(seeds, domain)
# Create Triangular Mesh
tmesh = msp.meshing.TriMesh.from_polymesh(pmesh,
materials,
min_angle =0.01,
max_edge_length=0.1,
max_volume=0.001)

# Plot outputs
seed_colors = [materials[s.phase]['color'] for s in seeds]
seeds.plot(facecolors=seed_colors, edgecolor='none')
plt.axis('off')
poly_colors = [seed_colors[n] for n in pmesh.seed_numbers]
pmesh.plot(facecolors=poly_colors, edgecolor='green', linewidths=0.5, alpha=1)
tmesh.plot(facecolors='none', edgecolors='w', linewidth=0.1)
plt.savefig('7304043.tiff', dpi=1600)
plt.clf()

```

Рисунок 2.16. Скрипт программы MicroStructPy на языке Python.

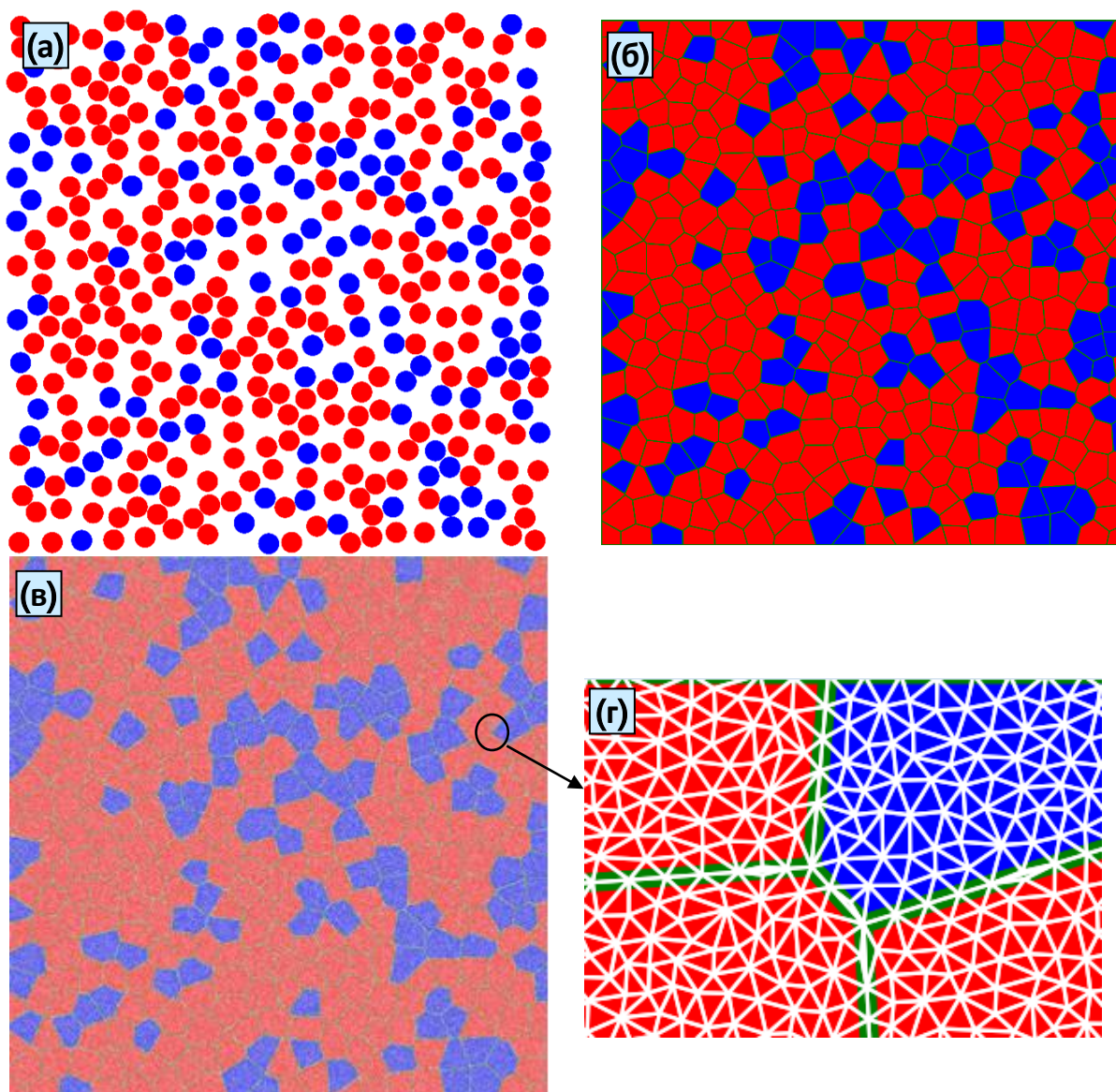


Рисунок 2.17. Основные этапы создания 2D-поликристаллической микроструктуры: (а) заполнение области частицами, (б) создание диаграммы мощности Вороного, (в) преобразование диаграммы в неструктурированную сетку и (г) наноструктурирование пространства и формирование сетчатой структуры.

Есть еще три входных файла, необходимых для запуска расчётов в OOMMF. Первый определяет параметры материала, второй определяет начальное состояние намагниченности в каждом зерне, а третий задаст контрольные параметры для моделирования. Параметры первых двух файлов подробно описаны в таблице 2.5.

Таблица 2.5. Перечень входных параметров для запуска расчётов в OOMMF.

Наименование параметра	Обозначение	Ед. изм
Азимутальный угол оси одноосной анизотропии относительно оси z	Θ	радианы
Полярный угол оси одноосной анизотропии относительно оси x	ϕ	радианы
Первая константа одноосной анизотропии	K_1	Дж/м ³
Вторая константа анизотропии	K_2	Дж/м ³
Намагниченность насыщения	I_s	А/м
Константа обмена	A	Дж/м
Коэффициент демпфирования Гилберта	α	-

Третий входной файл содержит все необходимые параметры для расчета методом конечных элементов. В первой части файла определяется название проблемы, начальное и конечное время моделирования. Дополнительный параметр указывает количество выходных файлов (интервал времени, по истечении которого создается очередной выходной файл). Эти промежуточные выходные файлы полезны для отслеживания динамики системы. Во втором разделе файла приводятся данные, специфичные для модели конечных элементов (например, размер сетки...). В последнем, третьем разделе файла подробно описывается направление внешнего поля и диапазон его значений.

Когда все входные файлы заданы, выполняется расчет перемагничивания в OOMMF. А именно, уравнение Ландау-Лифшица-Гильберта решается в каждом узле сетки. Расчет дает лог-файл со временем, общей намагниченностью в направлениях x , y и z и внешним полем в направлениях x , y и z . Эволюцию намагниченности в направлении z как функцию внешнего поля вдоль направления

```

1  # MIF 2.1
2  # MIF Example File: imageatlas.mif
3  # Description: Example use of the Oxs_ImageAtlas class.
4  set pi [expr {4*atan(1.0)}]
5  set mu0 [expr {4*$pi*1e-7}]
6  set grain_count 4
7  Parameter phideg 10;           #phideg in degrees, from 0 to 90, 0 is all z.
8  RandomSeed 1
9  Specify Oxs_ImageAtlas:atlas {
10     xrange {0 350e-9}
11     yrange {0 350e-9}
12     zrange {0 35e-9}
13     viewplane xy
14     image 64S0101T0001GB05.tif
15     colormap {
16         blue    region_0
17         red     region_1
18         white   region_3
19         green   region_2
20     }
21 }
22 Specify Oxs_RectangularMesh:mesh {
23     cellsize {2.5e-9 2.5e-9 2.5e-9}
24     atlas :atlas
25 }
26 Specify Oxs_Exchange6Ngbr: {
27     atlas :atlas
28     A {
29         region_0 region_0 0.26e-12
30         region_1 region_1 6.6e-12
31         region_1 region_2 3e-12
32         region_1 region_0 3e-12
33         region_2 region_0 3e-12
34         region_2 region_2 3e-12
35     }}
36 # Uniaxial Anisotropy
37 ### This Proc generates TEXTURED random unit vector ###
38 #####
39 set phirange [expr {1-cos($phideg*$pi/180.)}]
40 proc Texture {} {
41     global pi phirange
42     set theta [expr {(2.*rand()-1.)*$pi}]
43     set costheta [expr {cos($theta)}]
44     set sintheta [expr {sin($theta)}]
45
46     set cosphi [expr {1.0-$phirange*rand()}]
47     set sinphi [expr {1.0-$cosphi*$cosphi}]
48     if {$sinphi>0.0} { set sinphi [expr {sqrt($sinphi)}} ]
49
50     set x [expr {$sinphi*$costheta}]
51     set y [expr {$sinphi*$sintheta}]
52     set z [expr {$cosphi}]
53
54     return [list $x $y $z]
55 }
56 ### This Proc generates a second random unit vector ###
57 #####
58 proc RandomUnitVec {} {
59     global pi
60
61     set theta [expr {(2.*rand()-1.)*$pi}]
62     set costheta [expr {cos($theta)}]
63     set sintheta [expr {sin($theta)}]
64
65     set cosphi [expr {1.93 - 2.*rand()}]
66     set sinphi [expr {1.0-$cosphi*$cosphi}]
67     if {$sinphi>0.0} { set sinphi [expr {sqrt($sinphi)}} ]

```

Рисунок 2.18 (начало). Пример ввода MIF.

```

68
69     set x [expr {$sinphi*$costheta}]
70     set y [expr {$sinphi*$sintheta}]
71     set z [expr {$cosphi}]
72
73     return [list $x $y $z]
74 }
75 ### This sets two vectors for each grain region ###
76 #####
77 set A_axes {}
78 for {set i 0} {$i<$grain_count} {incr i} {
79     lappend A_axes region_$i
80     lappend A_axes [RandomUnitVec]
81 }
82 set B_axes {}
83 for {set i 0} {$i<$grain_count} {incr i} {
84
85     lappend B_axes region_$i
86     set B_temp [Texture]
87
88     set Ax [lindex [lindex $A_axes [expr {2*$i+1}]] 0]
89     set Ay [lindex [lindex $A_axes [expr {2*$i+1}]] 1]
90     set Az [lindex [lindex $A_axes [expr {2*$i+1}]] 2]
91
92     set Bxtemp [lindex $B_temp 0]
93     set Bytemp [lindex $B_temp 1]
94     set Bztemp [lindex $B_temp 2]
95
96     while {[expr abs($Ax*$Bxtemp + $Ay*$Bytemp + $Az*$Bztemp) > 0.9] } {
97         set B_temp [RandomUnitVec]
98         set Bxtemp [lindex $B_temp 0]
99         set Bytemp [lindex $B_temp 1]
100        set Bztemp [lindex $B_temp 2]
101    }
102    set Bx [expr {$Ay*$Bztemp-$Az*$Bytemp}]
103    set By [expr {$Az*$Bxtemp-$Ax*$Bztemp}]
104    set Bz [expr {$Ax*$Bytemp-$Ay*$Bxtemp}]
105
106    #set norm [expr {sqrt($Bx*$Bx+$By*$By+$Bz*$Bz)}]
107    lappend B_axes [list $Bx $By $Bz]
108 }
109 Specify Oxs_AtlasVectorField:A_axes [subst {
110     atlas :atlas
111     norm 1.0
112     values [list $A_axes]
113 }]
114 Specify Oxs_AtlasVectorField:B_axes [subst {
115     atlas :atlas
116     norm 1.0
117     values [list $B_axes]
118 }]
119
120 # ua_u file
121 Specify Oxs_FileVectorField:ua_u {
122     file ua_u.ovf
123     atlas :atlas
124 }
125 Specify Oxs_UniaxialAnisotropy: [subst {
126     K1 { Oxs_AtlasScalarField {
127         atlas :atlas
128         values {
129
130             region_0 0.0E6
131             region_1 0.32E6
132             region_3 0.0E6
133             region_2 0.0E6
134

```

Рисунок 2.18 (продолжение). Пример ввода MIF.

```

135         }
136     }}
137     axis :A_axes
138
139 }}
140
141 Specify Oxs_FileVectorField:anisC1 {
142     file anisC1.ovf
143     atlas :atlas
144     norm 1.0
145 }
146 Specify Oxs_CubicAnisotropy: [subst {
147     K1 { Oxs_AtlasScalarField {
148         atlas :atlas
149         values {
150             region_0 0.011E6
151             region_1 0.0E6
152             region_3 0.0E6
153             region_2 0.0E6
154         }
155     }}
156     axis1 {1 1 0}
157     axis2 {0 0 1}
158 }}
159
160 Specify Oxs_UZeeman [subst {
161     multiplier [expr {0.001/$mu0}]
162     Hrange {
163         { 0 0 0 2000 200 0 10 }
164         { 2000 200 0 -2000 -200 0 20 }
165         { -2000 -200 0 2000 200 0 20 }
166     }
167 }
168 ]]
169
170 Specify Oxs_Demag {}
171 Specify Oxs_CGEvolve {}
172 # m0 file
173 Specify Oxs_FileVectorField:m0 {
174     file m0.omf
175     atlas :atlas
176 }
177 Specify Oxs_MinDriver {
178     basename imageatlas
179     evolver Oxs_CGEvolve
180     stopping_mxHxm 0.1
181     checkpoint_interval 240
182     mesh :mesh
183     Ms { Oxs_AtlasScalarField {
184         atlas :atlas
185         values {
186             region_0 4.8e5
187             region_1 3.9e5
188             region_3 0.0E5
189             region_2 0.0e5
190         }
191     }}
192     m0 :m0
193 }

```

Рисунок 2.18 (окончание). Пример ввода MIF.

z можно изобразить в виде расчётной кривой размагничивания. Таки образом, программный пакет OOMMF используется для решения системы дифференциальных уравнений в частных производных для стандартных задач магнитостатики, в которых индукция B и магнитное поле H являются неизвестными:

$$\operatorname{div} \vec{B} = 0 \text{ и } \operatorname{rot} \vec{H} = \vec{I} \quad (2.7)$$

Соотношение между двумя векторами зависит от материала [19]. Внутри объема ферромагнитных зерен соотношение учитывает вклад намагниченности I , в то время как в немагнитных материалах (например, в воздушном зазоре) этот член исчезает:

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \vec{I} \quad (2.8)$$

В поликристаллической модели допускается только переворот намагниченности магнитотвёрдых зерен I , и ее направление следует рассматривать как входные данные для каждой последующей итерации. Когда материал является ферро- или ферримагнетиком, его намагниченность определяется выражением:

$$\vec{I} = \mu_0 \cdot \chi(\vec{H}) \cdot \vec{H} \quad (2.9)$$

Причём магнитная восприимчивость χ может быть функцией магнитного поля.

Перемагничивание происходит в каждом зерне, когда проекция локального магнитного поля H вдоль оси z , усредненная по объему зерна, превышает коэрцитивную силу H_c , приписываемую зерну. При этом предполагается, что распределение коэрцитивной силы в отдельных зёрнах массива является гауссовским. Среднее значение $\langle H_c \rangle$ и стандартное отклонение σ_{H_c} определяются по результатам наилучшей подгонки расчётных и экспериментальных кривых размагничивания.

В начале моделирования предполагается, что все зёрна намагничены в направлении $+z$, что приводит к состоянию остаточной намагниченности, достигаемому после намагничивания материала до насыщения. Внешнее размагничивающее поле прикладывается к магниту с небольшими приращениями ΔH на каждом шаге, при этом каждый раз проверяется выполнение условия перемагничивания для всех зёрен и, при его выполнении, направление намагниченности соответствующего зерна меняется на противоположное. Поскольку перемагничивание каждого зерна изменяет общее магнитостатическое

поле образца, соответствующую процедуру на каждом шаге итерации повторяют до тех пор, пока не будет достигнуто равновесие (картина намагничивания зёрен не стабилизируется). Только после этого, с учетом обновленной картины распределения намагниченности зёрен, выполняется следующий шаг с новым приращением поля.

На рис. 2.19 приведен пример построения кривой размагничивания, смоделированной для трёхмерного магнита, состоящего из 500 кубических зёрен ($10 \times 10 \times 5$). Используемое приращение ΔH равно примерно 10 кА/м, номера некоторых из шагов итерации помечены цифрами на рис. 2.19. Кроме того, приведены расчётные значения усреднённой коэрцитивной силы $\langle H_c \rangle$ и соответствующего стандартного отклонения σ_{H_c} .

2.5.3. Порядок работы с программным пакетом OOMMF

ШАГ 1: Открыть окно mmLaunch

Откройте командную строку и создайте ссылку на корневой каталог OOMMF, затем введите `tcshoommf.tcl` или дважды щелкните `oommf.tcl`, чтобы открыть окно запуска `oommf`. Откроется небольшое окно с надписью `mmLaunch` в фоновом режиме. Затем в исходном окне появится приглашение открыть окно `mmLaunch`.

ШАГ 2: Открыть окно Solver

В окне `mmLaunch` в опциях меню доступно следующее: `mmArchive` – используется для автоматического сохранения данных полей скалярной и векторной формы; `mmDataTable` – используется для отображения текущих значений скалярных выходных данных; `mmDisp` – используется для записи векторных полей; `mmGraph` – используется для создания двумерных графиков x - y ; `mmSolve2D` – используется для смены решателя 2D-задач; `Oxsii` – используется для изменения решателя 3D-задач; `mmProbEd` – используется для изменения проблемных параметров задач для `mmSolve2D` или `Oxsii` [118].

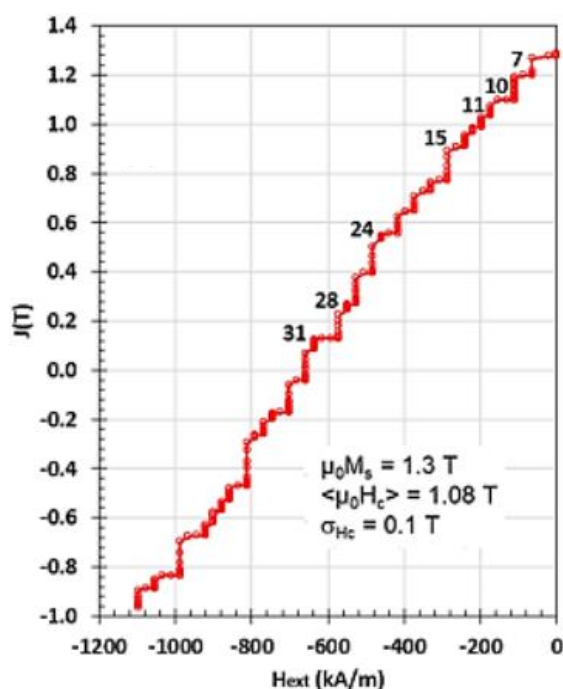


Рисунок 2.19. Моделирование методом конечных элементов кривой размагничивания поликристаллического массива из $10 \times 10 \times 5$ кубических зёрен.

Каждая точка (открытый красный кружок) соответствует очередному шагу итерации, определяемому приращением ΔH размагничивающего поля [117].

Открыть mmDisp, mmGraph и mmData Table, которые зависят от типа выходной формы, которую мы хотим получить. Типы материалов и детали геометрии могут быть изменены в соответствии с нашими требованиями, как показано на рис. 2.20. Для выполнения 2D-моделирования с помощью OOMMF следует воспользоваться программой mmSolve2D. При необходимости 3D-моделирования с помощью OOMMF следует использовать Oxsii (расширяемый интерактивный интерфейс решателя OOMMF).

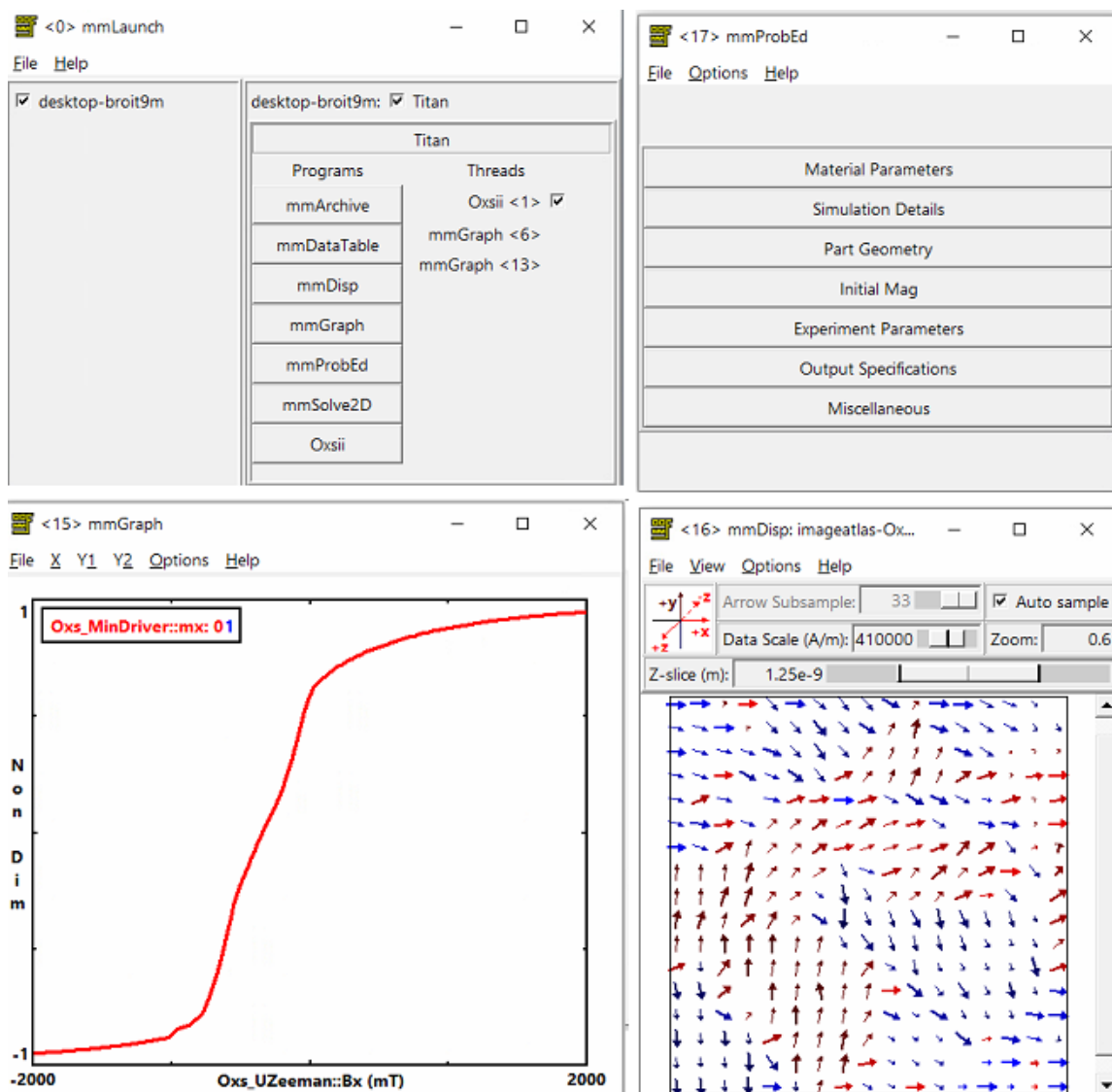


Рисунок 2.20. Моментальный снимок экрана в процессе 2D-моделирования кривой намагничивания-размагничивания и картина соответствующего распределения намагниченности в зёрнах.

С помощью программного пакета OOMMF нами проведено моделирование процесса намагничивания-перемагничивания двуслойной плёнки, состоящей из магнитомягкого (Fe_3O_4) и магнитотвёрдого ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) слоёв. При этом длина и ширина обоих слоёв приняты равными 300 нм. Собственные магнитные свойства $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и Fe_3O_4 приведены в таблице 2.6. При расчёте мы воспользовались драйвером «Oxs_MinDriver» и решателем «Oxs_CGsolve». Размер ячейки приняли равным 5 нм, что примерно равно ширине стенки Блоха в магнитотвёрдом материале. То, как графически отображается процесс вычислений в окне

mmGraph OOMMF (зависимость m_x от B_x (mT) и распределение магнитных моментов в ячейках массива) хорошо видно в нижней части рис. 2.20.

Таблица 2.6. Магнитные параметры $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и Fe_3O_4

Материалы	K_1 (МДж/м ³)	A (пДж/м)	σ_s (А/м)
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	0.36 [119]	6.6 [119]	3.9×10^5 [120]
Fe_3O_4	-0.011 [121]	12 [121]	4.8×10^5 [121]

2.5.4. Визуализация процесса перемагничивания

Постобработка результатов работы с программным пакетом OOMMF, а именно, наблюдение за перемагничиванием в рассматриваемой модели, выполняется с использованием программы ParaView [122]. Изображения распределения направлений намагниченности могут быть сформированы для различных внешних приложенных полей. Цель состоит в том, чтобы получить объёмное изображение твёрдого тела, окрашенного в соответствии со значением намагниченности ячеек в направлении z . Фактически векторы намагниченности по направлениям $+z$ и $-z$ окрашены соответственно в оттенки красного и синего цветов.

2.5.5. Пример применения и верификация результатов моделирования

Пример визуализации моделирования процесса размагничивания в системе кубических зерен с помощью программного пакета OOMMF взят из работы [23]. Объект состоит из 64 зерен $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ размерами $300 \times 300 \times 100$ нм³.

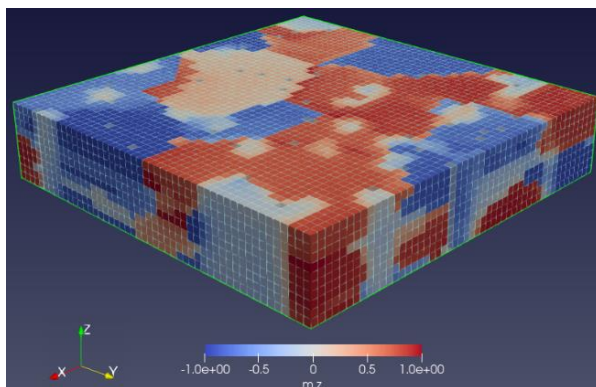


Рисунок 2.21. 3D-моделирование методом конечных элементов распределения намагниченности в нанокompозите $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Fe}_3\text{O}_4$, состоящем из 64 зерен [23].

Точность результатов моделирования процессов перемангничивания методом конечных элементов с помощью программного пакета OOMMF и полученных экспериментально [117], можно проверить, сравнив их между собой. Проведённые нами расчёты показывают, как это видно на рис. 2.22, они очень хорошо согласуются между собой. Т.е. моделирование с помощью программного пакета OOMMF является весьма эффективным способом определения характера и параметров физических процессов, протекающих в магнитотвёрдых материалах.

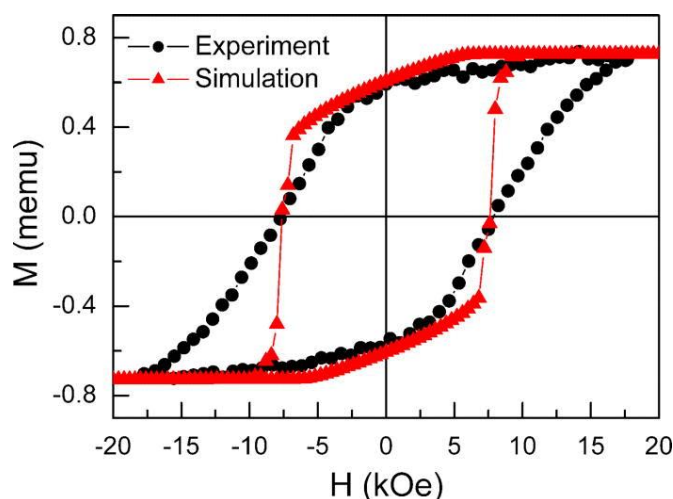


Рисунок 2.22. Петли магнитного гистерезиса, полученные нами в результате моделирования процессов перемангничивания методом конечных элементов с помощью программного пакета OOMMF и экспериментально [117].

ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЙ Nd^{3+} НА МИКРОСТРУКТУРУ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ГЕКСАФЕРРИТА $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

3.1. Отработка режимов синтеза гексаферрита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

3.1.1. Влияние длительности высокоэнергетического помола

С целью получения фазы гексаферрита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ порошки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и SrCO_3 , взятые в необходимой пропорции, измельчали в течение 1.5 ... 6 ч и отжигали при 1000 °С в течение 2 ч. Дифрактограммы полученных порошков приведены на рис. 3.1. Из результатов их анализа следует, что в полученных порошках наблюдается высокое содержание фазы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (93 ... 95 об. %), а в качестве минорной фазы присутствует небольшое количество $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Полученные результаты показывают, что длительность высокоэнергетического помола в интервале 1.5 ... 6 ч не приводит к заметным различиям в объемной содержании фазы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ в механоактивированных порошках, отожжённых при 1000 °С, 2 ч.

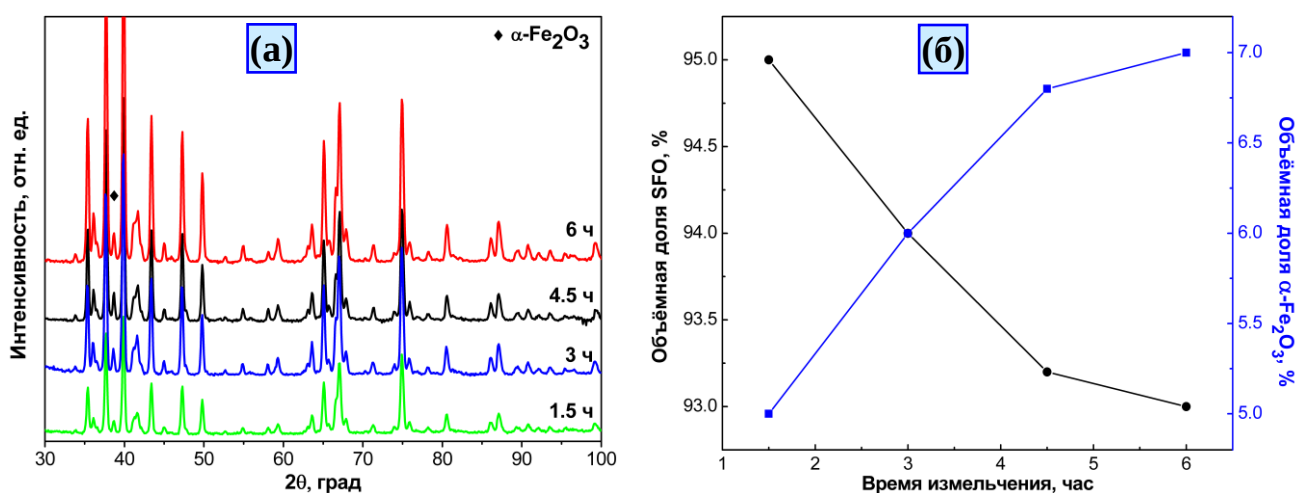


Рисунок 3.1. Дифрактограммы (а) и изменение объемной доли фаз (б) в порошках после помола длительностью 1.5 ... 6 ч и отжига при 1000 °С, 2 ч.

На рис. 3.2(а) приведены петли магнитного гистерезиса порошков, а на рис. 3.2(б) – изменения коэрцитивной силы и удельной намагниченности в поле 1.8 Тл ($\sigma_{1.8}$) отожжённых при 1000 °С, 2 ч порошков $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ в зависимости от длительности высокоэнергетического помола.

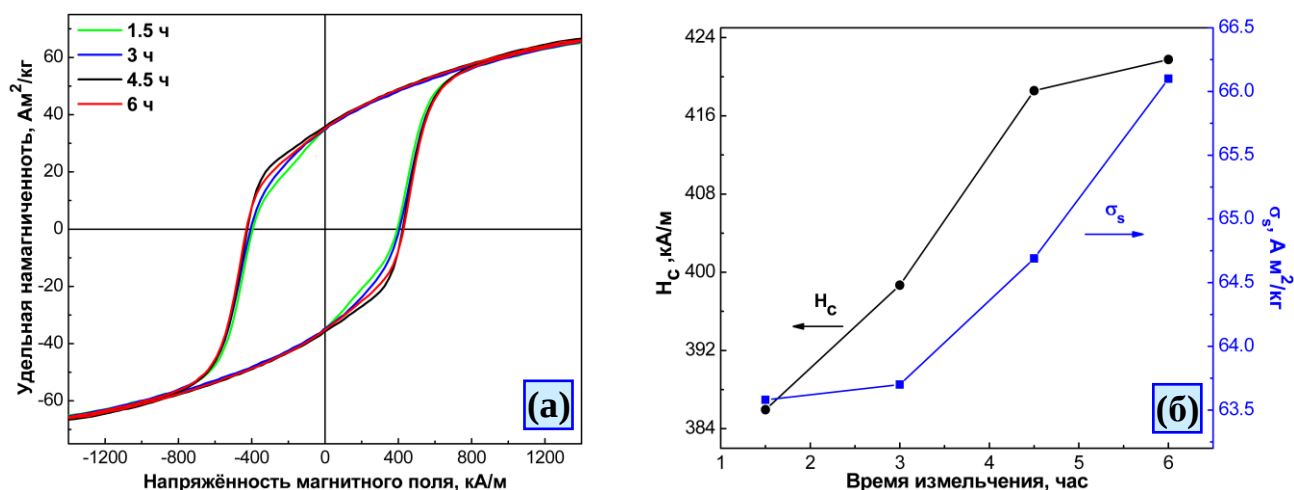


Рисунок 3.2. (а) Петли магнитного гистерезиса, а также (б) изменения коэрцитивной силы (H_c) и удельной намагниченности в поле 1.8 Тл ($\sigma_{1.8}$) отожжённых при 1000 °С, 2 ч порошков $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ в зависимости от длительности высокоэнергетического помола.

Как видно на рис. 3.2(б), $\sigma_{1.8}$ незначительно увеличивается (с 63.6 до 66.1 А·м²/кг) по мере увеличения длительности помола с 1.5 до 6 ч (удельная остаточная намагниченность одновременно возрастает с 32.8 до 34.8 А·м²/кг), тогда как соответствующее повышение H_c в интервале длительностей помола 1.5 ... 4.5 ч представляется довольно существенным (с 385.9 до 418.6 кА/м). Наибольшие значения $\sigma_{1.8}$ и H_c наблюдаются после помола в течение 6 ч – 66.1 А·м²/кг и 421.8 кА/м соответственно.

Наблюдающиеся изменения σ_s и H_c по мере увеличения длительности помола можно объяснить двумя основными факторами: повышением реакционной активности порошков-прекурсоров и связанным с этой активностью более полным протеканием реакции образования феррита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, а

также повышением дисперсности микроструктуры [123]. При коротких временах измельчения фактор диспергирования обеих фазовых составляющих играет доминирующую роль в определении магнитных гистерезисных свойств, обуславливая быстрое увеличение H_c . При больших длительностях помола (≥ 4.5 ч) измельчение микроструктуры замедляется и определяющим становится фактор активности, что подтверждается замедлением снижения объёмного содержания фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 3.1(б)).

3.1.2. Влияние температуры отжига

В целях дальнейшей оптимизации режима синтеза и магнитных гистерезисных свойств образующегося феррита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, порошки после высокоэнергетического помола длительностью 6 ч отжигали на воздухе при температурах 800, 900, 1000 и 1100 °C в течение 2 часов. Соответствующие дифрактограммы приведены на рис. 3.3.

На рис. 3.3(а) видно, что дифрактограмма порошка после помола представляет собой суперпозицию спектров чистых SrCO_3 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а на всех дифрактограммах отожжённых механоактивированных порошков присутствуют дифракционные пики фазы гексаферрита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. В порошках, отожженных при температурах 800 и 900 °C, помимо фазы гексаферрита стронция присутствуют относительно интенсивные линии фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, указывающие на значительное её содержание (18 и 13 об. % соответственно). После отжига при 1000 и 1100 °C количество фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ заметно снижается (до 7 и 3 об. % соответственно). При этом, как это следует из результатов, приведённых на рис. 3.3(б), фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, предположительно, должна полностью исчезнуть после отжига при температурах 1130 ... 1140 °C, что почти на 70 градусов меньше, чем это должно происходить в соответствии с фазовой диаграммой (при 1206 °C [58]). То есть механоактивация заметно понижает температуру завершения реакции образования гексаферрита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

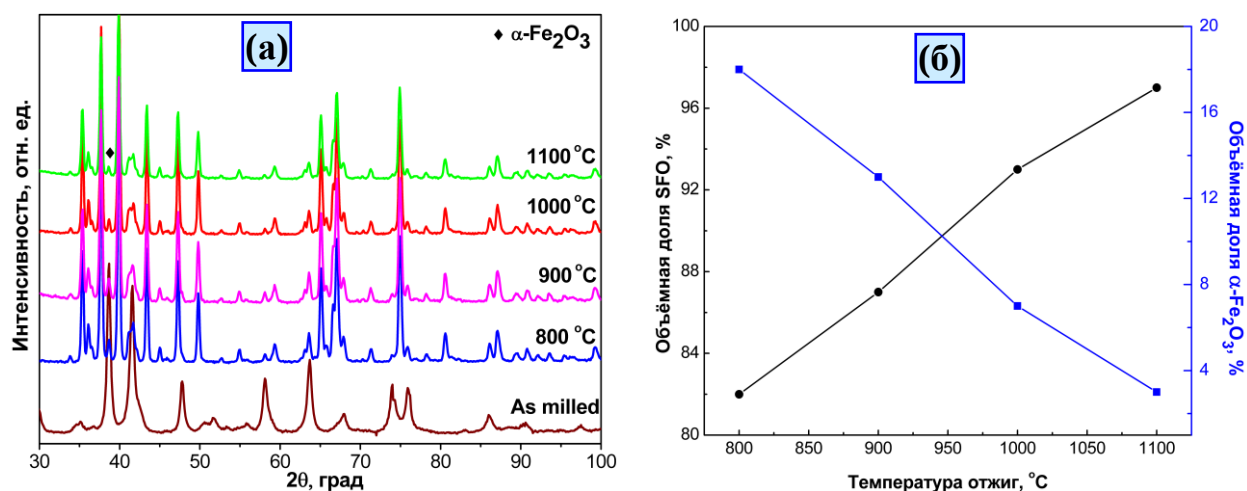


Рисунок 3.3. Дифрактограммы (а) и изменение объёмной доли фаз (б) в порошках после помола в течение 6 ч и отжига при 800, 900, 1000 и 1100 °C, 2 ч.

На рис. 3.4(а) приведены петли магнитного гистерезиса, а на рис. 3.4(б) – изменения H_c и $\sigma_{1.8}$ порошков, полученных после высокоэнергетического помола в течение 6 ч и отжига при температурах 800, 900, 1000 и 1100 °C в течение 2 ч.

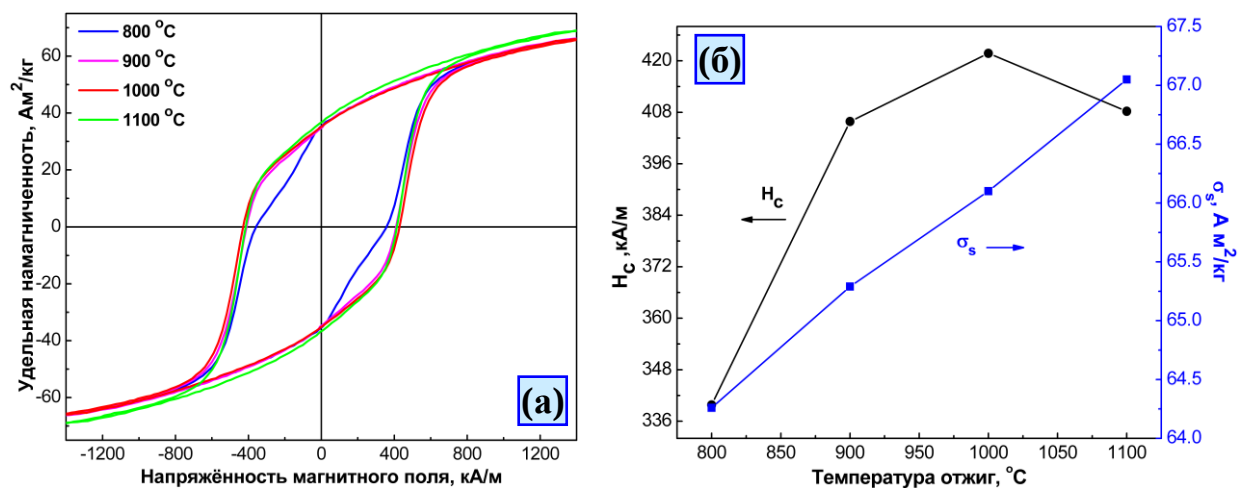


Рисунок 3.4. (а) Петли магнитного гистерезиса, а также (б) изменения коэрцитивной силы (H_c) и удельной намагниченности в поле 1.8 Тл ($\sigma_{1.8}$) порошков, полученных после помола в течение 6 ч и отжига при 800, 900, 1000 и 1100 °C, 2 ч.

Как видно на рис.3.4(б), в зависимости от температуры отжига коэрцитивная сила порошков изменяется по кривой с максимумом при 1000 °С, после чего наблюдается её снижение. Можно предположить, что такое поведение коэрцитивной силы связано с изменениями размеров кристаллитов магнитотвёрдой фазы. Т.е. ниже 1000 °С их размер не превышает критического размера однодоменности, а выше этой температуры кристаллиты становятся достаточно большими, чтобы перейти в многодоменное состояние. Что также подтверждается результатами рентгеноструктурных исследований, в соответствии с которыми после отжига при 1100 °С размер кристаллитов *D* фазы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ находится в диапазоне 109 ... 160 нм. Эти изменения в микроструктуре отражаются в постепенном изменении доминирующего механизма перемангничивания [124], переходе от когерентного вращения магнитных моментов однодоменных зёрен к механизму зарождения и роста обратных доменов, характерному для многодоменных частиц.

Что касается удельной намагниченности насыщения, то, как видно на рис. 3.4(б), она почти линейно увеличивалась с повышением температуры отжига от 800 до 1100 °С за счет уменьшения объёмного содержания минорных немагнитных фаз и симбатного увеличения объёмной доли фазы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

3.2. Фазовый состав и структура порошков $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$

3.2.1. Результаты рентгеноструктурного анализа – фазовый состав порошков $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0.5$)

Как видно на рис. 3.5, фаза со структурой гексаферрита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (JCPDS # 80-1198) является доминирующей в синтезированных порошках $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, где $0 \leq x \leq 0.5$ (параметры синтеза детально описаны в п. 2.3.2.2) – дифракционные пики при значениях угла $2\theta = 35.4^\circ, 37.7^\circ, 39.9^\circ, 43.4^\circ, 47.3^\circ$ и 49.8° соответствуют наиболее сильным плоскостям дифракции (110), (107), (114), (203), (205) и (206) гексагонального $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Однако во всех случаях в качестве

второй минорной фазы присутствует кубический α -Fe₂O₃ (JCPDS # 89–0599). Дифракционные линии (104), (110), (024) и (116) при значениях $2\theta = 38.65^\circ$, 41.48° , 58.06° и 63.61° однозначно идентифицируют фазу α -Fe₂O₃.

Наличие α -Fe₂O₃ в магнитных порошках гексаферрита Sr_{1-x}Nd_xFe₁₂O₁₉ с содержанием Nd (x) от 0 до 0.5 может быть обусловлено незавершенностью реакций Sr²⁺ и Fe³⁺ с образованием SrFe₁₂O₁₉ в условиях синтеза [67]. Как показано на рис. 3.6а, интенсивность линий (107) и (114) уменьшается по мере увеличения концентрации ионов Nd, при этом увеличивается интенсивность линий α -Fe₂O₃. В результате, с увеличением концентрации Nd³⁺ увеличивается содержание фазы α -Fe₂O₃ за счет фазы М-типа [125]. При высокой концентрации легирующей примеси Nd³⁺, учитывая низкую растворимость редкоземельных ионов в гексаферрите SrFe₁₂O₁₉, их введение приводит к образованию соединения SrFeO_{2.83}.

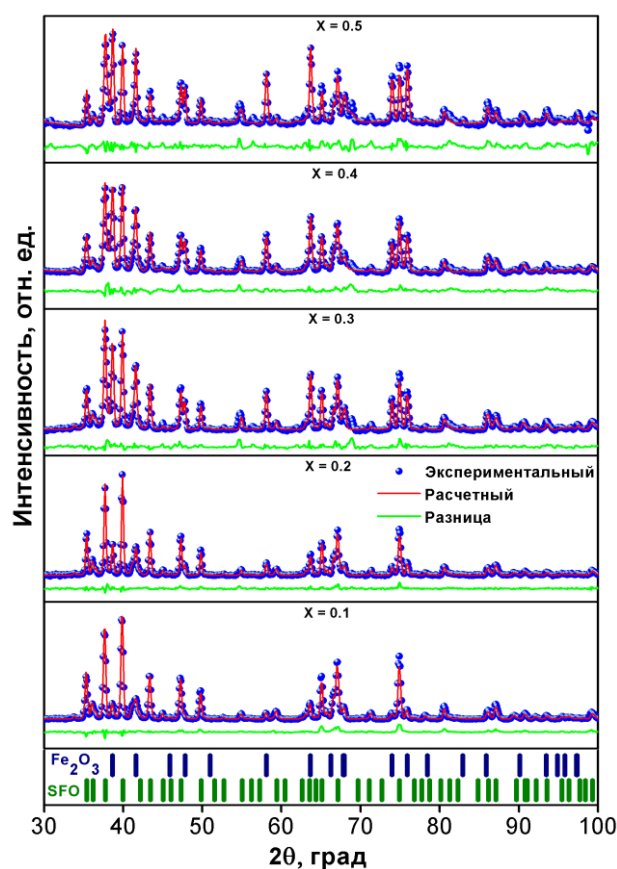


Рисунок 3.5. Рентгеновские дифракционные спектры порошков Sr_{1-x}Nd_xFe₁₂O₁₉, где $x = 0.1 \dots 0.5$, и штрих-диаграммы гексаферрита SrFe₁₂O₁₉ и α -Fe₂O₃.

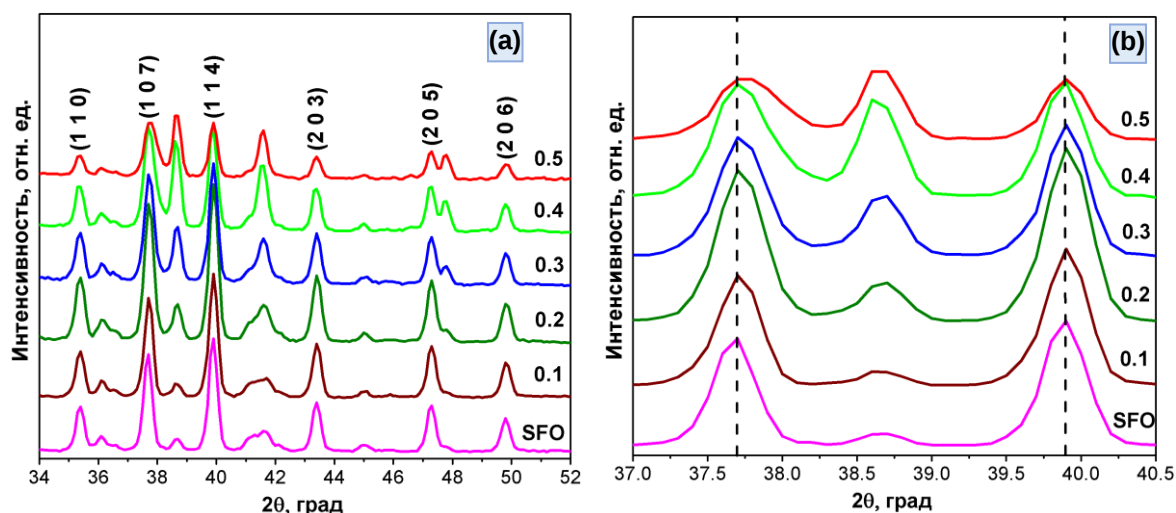


Рисунок 3.6. Рентгенограммы порошков гексаферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) в диапазоне углов $2\theta = 34^\circ \dots 52^\circ$ (а) и фрагменты дифрактограмм в диапазоне углов $2\theta = 37^\circ \dots 40.5^\circ$ (б).

Коэффициенты Ритвельда (параметры аппроксимации) χ^2 , R_p и R_{wp} исследованных порошков гексаферрита $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Объемная доля фаз и параметры аппроксимации методом Ритвельда рентгеновских дифракционных спектров порошков $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$.

x	Фазовый состав, об. %			Параметры подгонки		
	$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SrFeO}_{2.83}$	R_p	R_{wp}	χ^2
0	95	5	-	3.26	4.60	3.10
0.1	94	6	-	3.33	5.34	2.56
0.2	90	10	-	2.69	3.65	3.17
0.3	75	23	2	3.61	4.98	4.01
0.4	60	35	5	2.40	3.13	2.52
0.5	36	55	9	4.18	5.56	3.01

3.2.2. Сравнительный анализ размеров кристаллитов в порошках $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0.5$)

Используя экспериментально полученные рентгеновские дифракционные спектры, рис. 3.5, а также различные методы их анализа, можно определить размер кристаллитов и микронапряжения в исследованных порошках.

3.2.2.1. Метод Шеррера

Шеррер получил свое уравнение для идеального состояния идеально параллельного, бесконечно узкого и монохроматического пучка рентгеновских лучей, дифрагирующего на монодисперсном порошке кристаллитов кубической формы [126]. Уширение дифрагированного брэгговского пика в нанокристаллах связано с размером кристаллитов и эффектами внутренней деформации. Это уширение часто состоит из одной физической и инструментальной частей уширения, последнее можно скорректировать следующим соотношением [127]:

$$\beta_{hkl} = [\beta_{measured}^2 - \beta_{instrumental}^2]^{1/2}, \quad (3.1)$$

где β_{hkl} – скорректированное уширение пика.

Инструментальное уширение и физическое уширение образца измерялись по полуширине линий. Таким образом, с помощью метода Шеррера можно рассчитать размер частиц без учета вклада деформации. Размер кристаллитов и внутреннюю микродеформацию рассчитывали, используя следующие уравнения:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl}\cos\theta} \quad (3.2)$$

$$\varepsilon = \frac{\beta_{hkl}}{4\tan\theta} \quad (3.3)$$

где K – морфологический параметр или коэффициент формы, равный 0.94, длина волны (λ) рентгеновского излучения равна 1.791 Å для $\text{Co}_{K\alpha}$ излучения, угол

брэгговской дифракции (θ) и полуширина, в качестве которой берётся β_{hkl} , выраженная в радианах.

Монши [128] были внесены некоторые модификации уравнения Шеррера. Было замечено, что уравнение Шеррера даёт всё более завышенные значения размеров областей когерентного рассеяния (или нанокристаллитов) по мере уменьшения значений d_{hkl} (расстояния между дифрагирующими плоскостями) и увеличения значений 2θ , поскольку произведение $\beta \cdot \cos\theta$ нельзя сохранять постоянным. Модифицирование уравнения Шеррера состоит в том, что размер областей когерентного рассеяния определяют для каждого основного пика. При этом ошибка в оценке размера областей когерентного рассеяния уменьшается. Как следствие, получаем:

$$\beta_{hkl} = \frac{K\lambda}{D \cos\theta} = \frac{K\lambda}{D} \frac{1}{\cos\theta} \quad (3.4)$$

$$\ln\beta_{hkl} = \ln\left(\frac{K\lambda}{D}\right) + \ln\left(\frac{1}{\cos\theta}\right) \quad (3.5)$$

Как это следует из уравнения (3.5), в координатах $\ln\left(\frac{1}{\cos\theta}\right)$ vs $\ln\beta_{hkl}$ мы должны получить прямую линию с наклоном около единицы и пересечением оси ординат в точке $\ln\left(\frac{K\lambda}{D}\right)$, по которой и был рассчитан размер областей когерентного рассеяния (или нанокристаллитов), см. рис. 3.7.

Как видно на рис. 3.6а, в диапазоне $2\theta = 34^\circ \dots 52^\circ$ наблюдается несколько интенсивных линий (пики) N. Предполагается, что все эти пики должны давать одинаковые значения для размера областей когерентного рассеяния. Но, как видно на рис. 3.7, для каждого пика было получено своё значение, при этом для каждого из них есть также и своя систематическая ошибка. После соответствующей коррекции нами было установлено, что по мере увеличения содержания Nd в порошках $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ с $x = 0$ до $x = 0.5$, происходит увеличение размеров областей когерентного рассеяния (нанокристаллитов) с 60.9 до 97.5 нм.

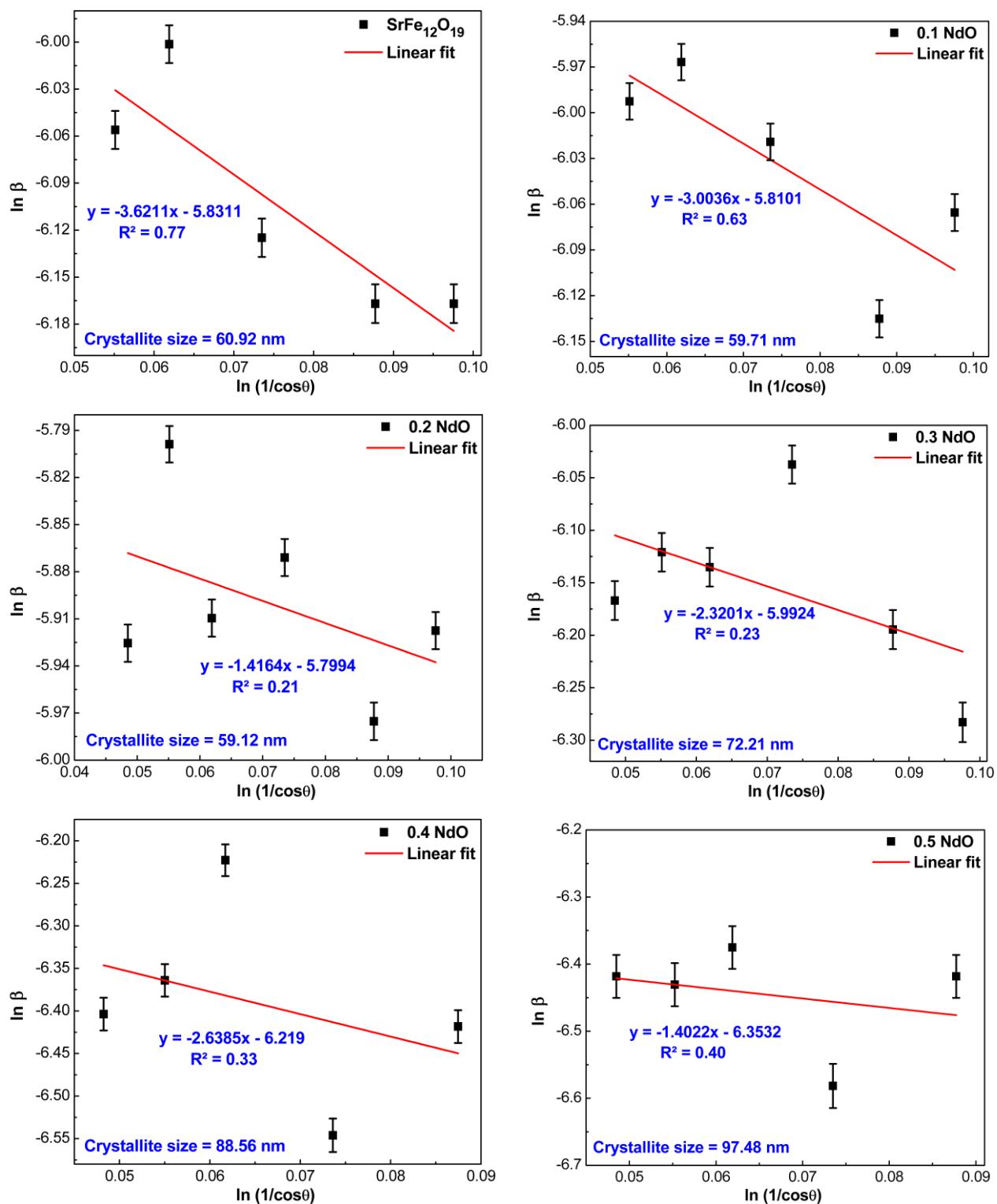
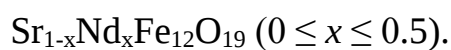


Рисунок 3.7. Графики Шеррера для порошков гексаферритов



3.2.2.2. Метод Вильямсона-Холла (В-Х)

По сравнению с формулой Шеррера, метод В-Х учитывает эффект вызванного деформацией уширения дифракционных линий и может использоваться для расчета собственной деформации отдельно от размера кристаллитов. Как уже упоминалось, уширение физической дифракционной линии происходит за счет размера и микродеформации нанокристаллов. Поэтому полное уширение можно записать в виде [127]:

$$\beta_{total} = \beta_{size} + \beta_{strain} \quad (3.6)$$

где β_{size} – уширение за счет размера и β_{strain} – уширение из-за микронапряжений.

Собственная деформация влияет на физическое уширение профиля РФА, и это уширение β_{strain} связано с эффективными микронапряжениями и углом Брэгга уравнением (4.7):

$$\beta_{hkl} = \frac{K\lambda}{D\cos\theta} + 4\epsilon\tan\theta \quad (3.7)$$

уравнение (3.7) может быть математически представлено следующим образом:

$$\beta_{hkl}\cos\theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\epsilon\sin\theta \quad (3.8)$$

По наклону прямой линии в координатах $\sin\theta$ и $\beta_{hkl}\cos\theta$ можно оценить деформацию, а средний размер кристаллитов можно оценить путем экстраполяции линии до пересечения с осью y с помощью уравнения (3.9), см. рис. 3.8:

$$D = \frac{K\lambda}{\text{intercept}(y)} \quad (3.9)$$

В результате выполненных построений по определению значений $\beta_{hkl}\cos\theta$ в точке пересечения и расчётов было установлено, что по мере увеличения содержания Nd в порошках $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ с $x = 0$ до $x = 0.5$, происходит увеличение размеров областей когерентного рассеяния (нанокристаллитов) с 49.4

до 89.5 нм. Однако в принципе этот метод вообще нереалистичен из-за учета изотропности.

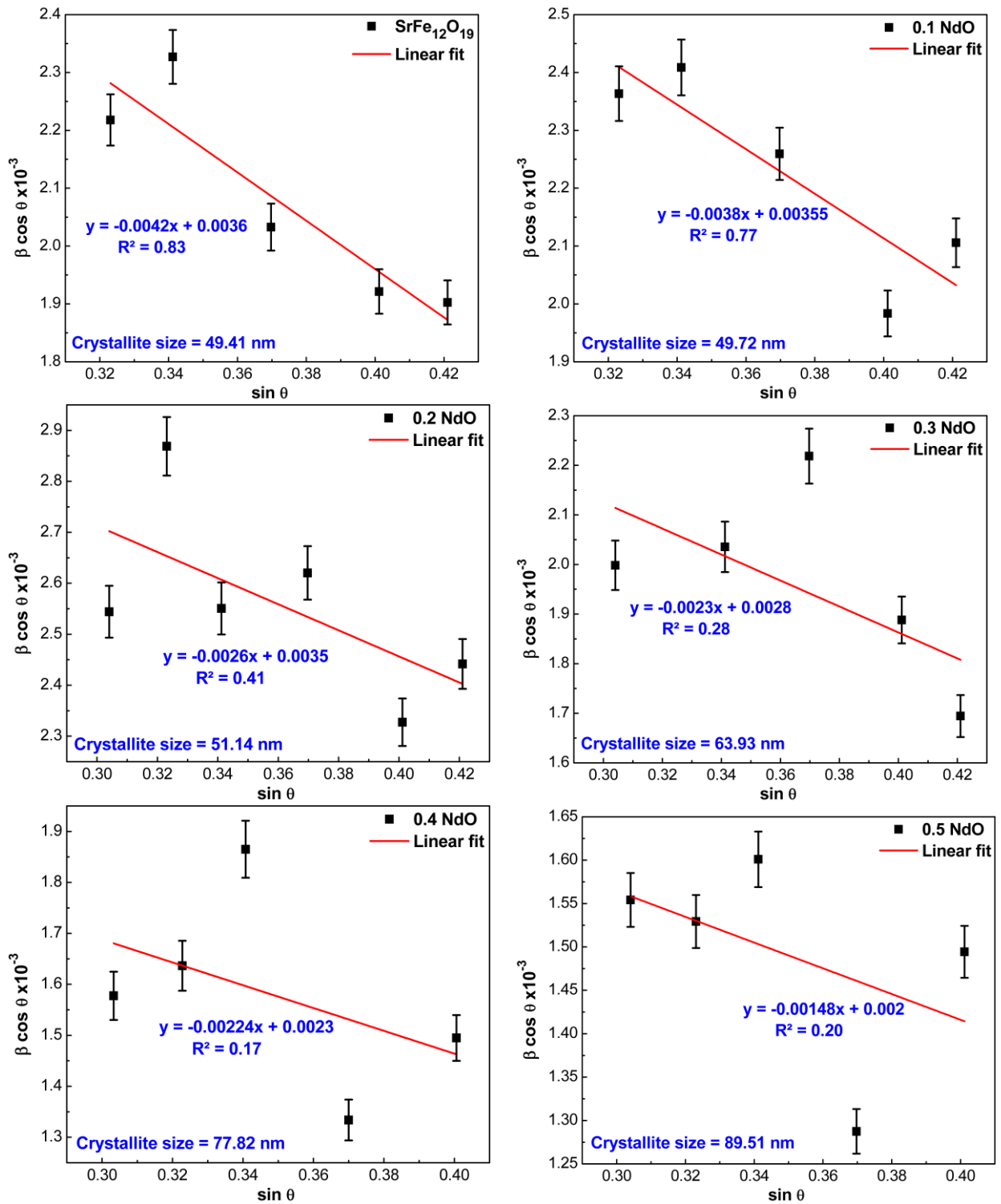
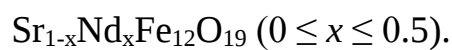


Рисунок 3.8. Графики Вильямсона-Холла для порошков гексаферритов



3.2.2.3. Метод размерно-деформационных графиков (РДГ)

В ряде моделей (например, в методе размерно-деформационных графиков (РДГ)) профили рентгеновских дифракционных линий анализируют, представляя их в виде суперпозиции двух функций: Лоренца и Гаусса. В модели РДГ размерное уширение профиля линии рассматривается как функция распределения Лоренца, а уширение, вызванное деформацией, рассматривается как функция распределения Гаусса. Результирующее уширение линии в этом графическом методе может быть представлено, как [129]:

$$\beta = \beta_L + \beta_G \quad (3.10)$$

где β_L – размерное уширение, описываемое функцией Лоренца, а β_G – уширение, обусловленное микродеформациями, описываемое функцией Гаусса.

Метод РДГ позволяет получать хорошие результаты для изотропных образцов при малых углах дифракции. Но при больших значениях (θ) точность аппроксимации становится неудовлетворительной [130]. В первую очередь это связано с большой ошибкой в данных рентгеновского структурного анализа при больших углах, вызванного существенным перекрытием дифракционных линий.

В рамках метода РДГ анализ экспериментальных данных выполняется с использованием следующего уравнения [131]:

$$(d_{hkl}\beta_{hkl}\cos\theta)^2 = (K\lambda/D)(d_{hkl}^2\beta_{hkl}\cos\theta) + (\varepsilon/2)^2, \quad (3.11)$$

где d_{hkl} – расстояние между (hkl) плоскостями.

Из уравнения (3.11) следует, что в координатах $(d_{hkl}\beta_{hkl}\cos\theta)^2$ как функция $(d_{hkl}^2\beta_{hkl}\cos\theta)$ мы должны получить прямую линию, наклон которой позволяет определить среднее значение величины областей когерентного рассеяния (или нанокристаллитов) D , а по точке пересечения с осью ординат – рассчитать значение микродеформации порошков. Полученные нами результаты в рамках метода РДГ приведены на рис. 3.9. Было установлено, что, как и в рассмотренных ранее случаях, по мере увеличения содержания Nd в порошках

$\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ с $x = 0$ до $x = 0.5$, размер нанокристаллитов увеличивается с 66.5 до 99.4 нм.

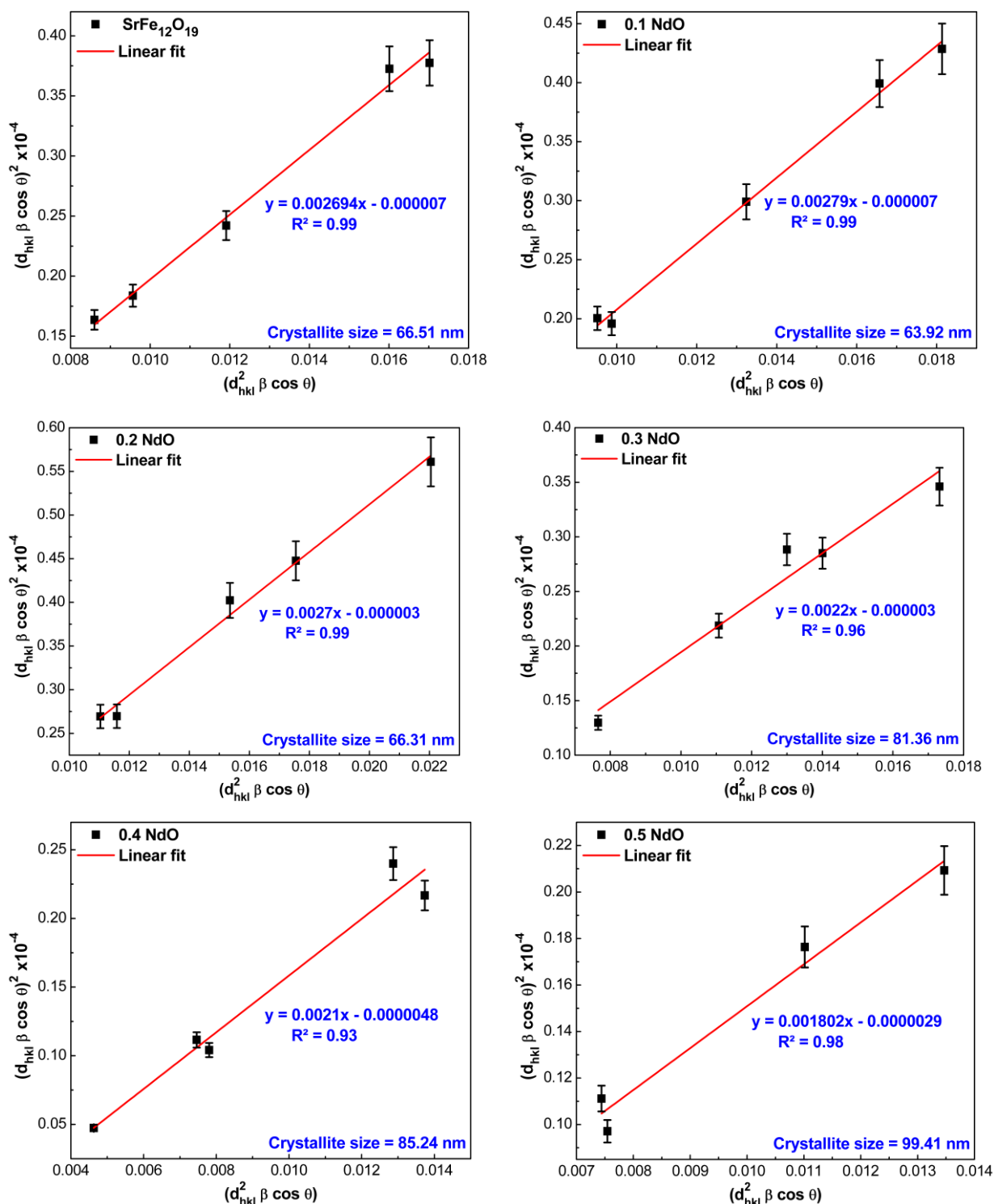


Рисунок 3.9. Графики в координатах размер-деформация для порошков гексаферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$).

3.2.2.4. Метод Гальдера-Вагнера (Г-В)

В приведённых выше методах Шерера и Вильямсона-Холла уширение рентгеновских дифракционных линий в связи с конечностью размеров областей когерентного рассеяния предполагалось как функция Лоренца, а уширение, обусловленное микродеформацией, – как функция Гаусса. Но на самом деле форма рентгеновских дифракционных линий не описывается ни функцией Лоренца, ни функцией Гаусса, поскольку область максимума линии действительно хорошо описывается функцией Гаусса, однако её хвосты спадают слишком быстро, и, с другой стороны, довольно хорошо описываются функцией Лоренца, которая, однако, не заполняет всю площадь брэгговского дифрагированного пика [127].

Метод Гальдера-Вагнера основан на предположении, что уширение пика представляет собой симметричную функцию Фойгта, являющуюся сверткой функций Лоренца и Гаусса. Следовательно, для функции Фойгта полная ширина на половине максимума физического профиля в методе Г-В может быть записана как:

$$\beta_{hkl}^2 = \beta_L \beta_G + \beta_G^2, \quad (3.12)$$

где β_L и β_G – полная ширина на половине максимума функции Лоренца и Гаусса, соответственно.

Этот метод придает больший вес пикам Брэгга в диапазоне малых и средних углов, где перекрытие дифракционных пиков невелико. Теперь связь между размером кристаллита и деформацией решетки по методу Г-В определяется выражением [127]:

$$\left(\frac{\beta^*}{d^*}\right)^2 = \frac{1}{D} \left(\frac{\beta^*}{d^{*2}}\right) + \left(\frac{\epsilon}{2}\right)^2 \quad (3.13)$$

$$\text{где } \beta^* = \frac{\beta_{hkl} \cos \theta}{\lambda} \text{ и } d^* = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}.$$

Очевидно, что в координатах $\frac{\beta^*}{d^{*2}}$ vs $\left(\frac{\beta^*}{d^*}\right)^2$ мы должны получить прямые линии, при этом их наклон должен соответствовать среднему размеру областей когерентного рассеяния (или нанокристаллитов), а точка пересечения с осью ординат определяет величину внутренней деформации нанокристаллов.

Нами были построены соответствующие зависимости, приведённые на рис. 3.10, и по ним рассчитаны средние размеры областей когерентного рассеяния. Оказалось, что по мере увеличения содержания Nd в порошках $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ с $x = 0$ до $x = 0.5$, происходит увеличение размеров областей когерентного рассеяния (нанокристаллитов) с 66.5 до 99.5 нм [126]. При этом можно утверждать, что по сравнению с ранее рассмотренными методами, метод Гальдера-Вагнера более точен (т.е. описание уширения дифракционных линий симметричными функциями Фойгта представляется более реалистичным), – на рис. 3.10 видно хорошее соответствие между аппроксимирующими прямыми линиями и экспериментально полученными точками.

3.2.2.5. Сравнение результатов расчёта размера областей когерентного рассеяния, полученных разными методами

Сводные данные о результатах анализа уширения линий рентгеновских дифракционных спектров порошков гексаферрита $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($0 < x < 0.5$) с точки зрения размеров областей когерентного рассеяния (или нанокристаллитов), выполненного разными методами, приведены в таблице 3.2.

Анализ данных о размерах областей когерентного рассеяния (или нанокристаллитов) в порошках гексаферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, где $0 < x < 0.5$, приведённых в таблице 3.2, позволяет заключить, что все использованные методы анализа рентгеновских дифракционных спектров однозначно свидетельствуют об увеличении размера областей когерентного рассеяния (нанокристаллитов) по мере увеличения концентрации Nd в системе.

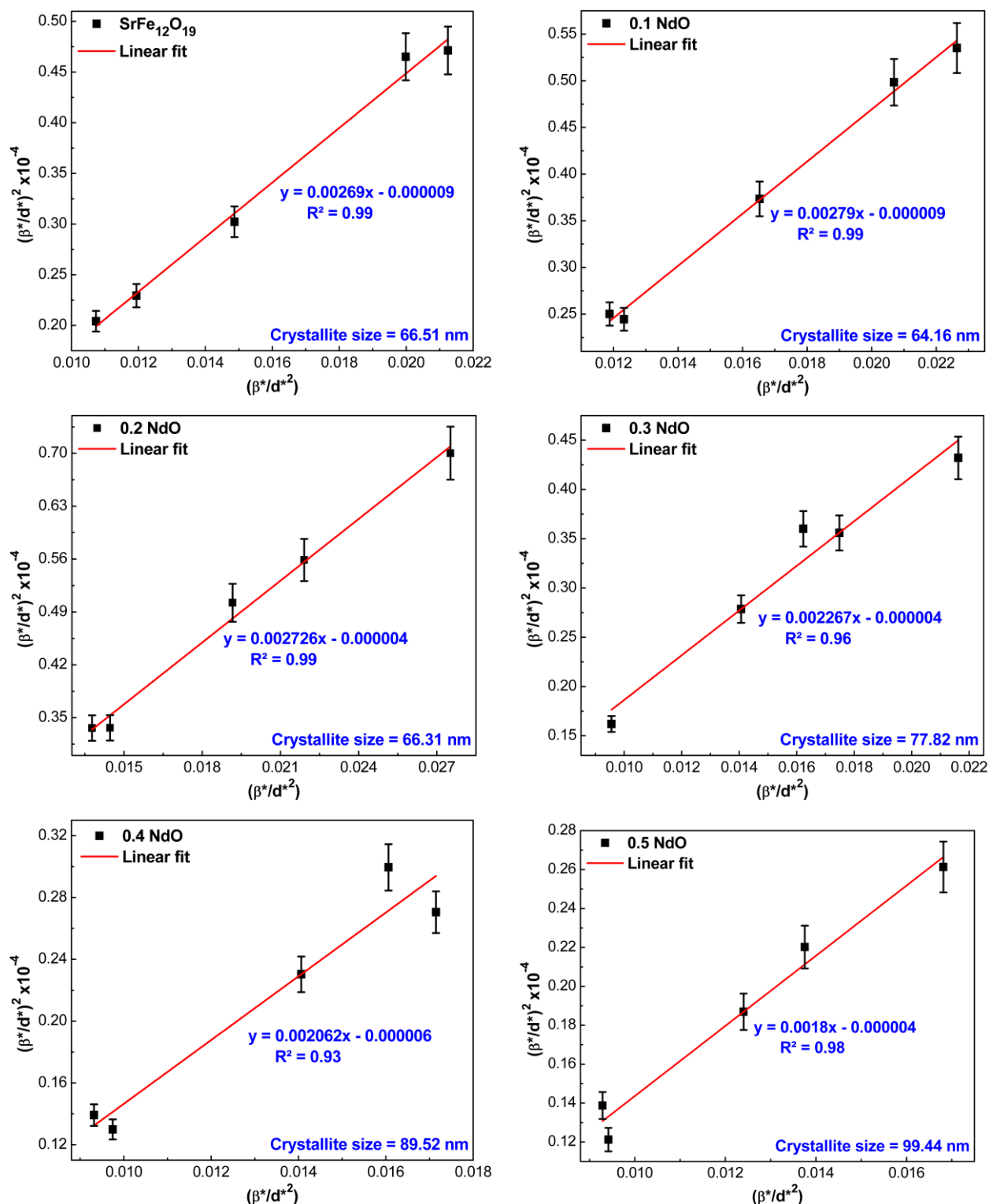


Рисунок 3.10. Графики Гальдера-Вагнера для порошков гексаферритов

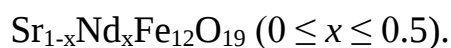


Таблица 3.2. Сравнительный размер кристаллов для всех порошков гексаферрита $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$.

x	Метод Шерера	Метод В-Х	Метод Г-В	РДГ
0	60.9	49.4	66.5	66.5
0.1	59.7	47.7	63.9	63.3
0.2	59.1	51.1	66.3	66.3
0.3	72.2	63.9	77.8	81.4
0.4	88.6	77.8	89.5	85.2
0.5	97.5	89.5	99.4	99.4

Что же касается вопроса о том, какой из методов более предпочтителен, т. е. позволяет более точно описать экспериментально полученные спектры, то для ответа на него обратимся к полученным значениям коэффициентов корреляции R^2 , – они могут служить одним из косвенных параметров для дифференциации всех изученных линейных методов. При этом метод можно считать более точным, если R^2 меньше всего отличается от 1 или, другими словами, экспериментально полученные точки располагаются непосредственно или очень близко к линии аппроксимации. Как это следует из уравнений, приведённых на рис. 3.7 ... рис. 3.10, по этому критерию методы Гальдера-Вагнера (Г-В) и размерно-деформационных графиков (РДГ) более точны, чем метод Шерера или метод Вильямсона-Холла (В-Х), что позволяет предположить, что эти методы больше подходят для анализа рентгеновских дифракционных спектров, полученных в нашем исследовании.

Из результатов, приведённых в таблице 3.2, видно также, что размер областей когерентного рассеяния (нанокристаллитов) в порошках гексаферритов $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ существенно не изменяется при увеличении содержания Nd^{3+} до $x = 0.2$ и заметно увеличивается при $x \geq 0.3$. В этой связи можно предположить, что деформация решетки, создаваемая ионами Nd^{+3} , до $x = 0.2$ может поглощаться

(диссипировать) в кристаллической структуре зёрен гексаферрита, не меняя её типа, но при $x \geq 0.3$ решётка не может «поглотить» всю возникающую деформацию и, как следствие, в ней нарастают микронапряжения, решётка гексаферрита становится неустойчивой, в структуре порошков появляются крупные кристаллиты фазы $\text{SrFeO}_{2.83}$, количество которой возрастает по мере увеличения x , таблица 3.1. Наглядно последнее можно представить следующим образом. Как известно [132], ограниченно растворимые в матричной фазе замещающие/легирующие элементы всегда располагаются на или вблизи поверхности зёрен, чтобы минимизировать упругую энергию. Если же размер зерна увеличивается, отношение поверхности к объёму уменьшается, что уменьшает доступную долю поверхности зёрен для их «адсорбции». В результате энергия системы уменьшается путём образования новой фазы, которая компенсирует избыток упругой энергии, возрастающей по мере увеличения концентрации легирующего элемента.

Мы проанализировали приведённые в таблице 3.2 значения размеров областей когерентного рассеяния (или нанокристаллитов) в порошках $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, где $0 \leq x \leq 0.5$, полученные методом Гальдера-Вагнера, линейной функцией, функцией Гаусса и двумя линейными функциями и, как видно на рис. 3.11, наилучшими представляются результаты их аппроксимации двумя линейными функциями: (1) в диапазоне $x = 0 \dots 0.2$ $\langle D \rangle = 65.9$ нм; (2) в диапазоне $0.2 < x \leq 0.5$ $\langle D \rangle = 47.1$ нм.

3.2.3. Параметры решетки порошков $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0.5$)

Постоянные кристаллической решетки синтезированных соединений определяли методом рентгеновской дифракции. При этом принимали во внимание, что вблизи поверхности кристаллитов на постоянные решетки влияют дефекты поверхности, которые могут немного отклонять их величину от стандартных значений [133].

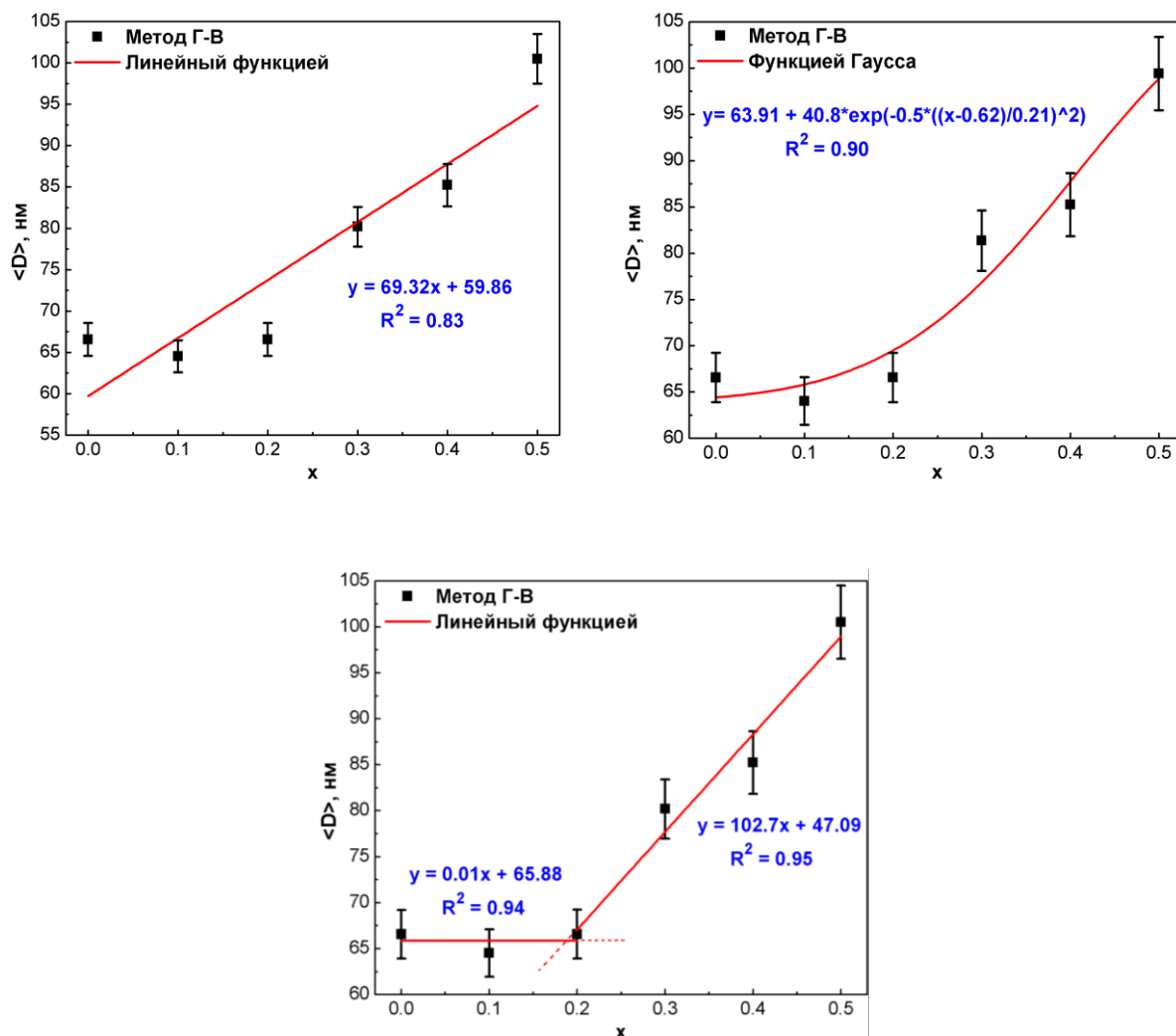


Рисунок 3.11. Результаты аппроксимации размеров областей когерентного рассеяния (или нанокристаллитов) в порошках $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, где $0 \leq x \leq 0.5$, полученные методом Гальдера-Вагнера, линейной функцией (а), функцией Гаусса (б) и двумя линейными функциями (в).

Постоянные решетки порошков гексаферрита можно рассчитать, зная длину волны λ источника рентгеновского дифрактометра и межплоскостное расстояние (d) [133]. Это расстояние (d) определяется по закону дифракции (закону Брэгга):

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3.15)$$

Постоянные решетки порошков гексаферрита могут быть получены с использованием формулы для межплоскостных расстояний в гексагональных структурах, имеющей следующий вид [134]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.16)$$

Объем элементарной ячейки фазы с гексагональной структурой рассчитывают по формуле [134]:

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \quad (3.17)$$

Рассчитанные в нашей работе по формуле (3.16) параметры решетки (a и c), отношение (c/a), а также объёмы элементарных ячеек фазы со структурой гексаферрита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ в синтезированных порошках $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, где $0 \leq x \leq 0.5$, приведены в таблице 3.3. При этом наиболее интенсивные, основные линии, по которым проводился расчёт, приведены на рис. 3.6(б).

Таблица 3.3. Расчетные значения параметров решетки (a и c), отношения (c/a) и объёмы элементарных ячеек фазы со структурой гексаферрита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ в синтезированных порошках $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, где $0 \leq x \leq 0.5$.

x	c (Å)	a (Å)	V (Å ³)	c/a
0	23.12	5.891	695.0	3.925
0.1	23.08	5.888	693.0	3.920
0.2	23.08	5.889	693.3	3.920
0.3	23.07	5.891	693.5	3.917
0.4	23.09	5.889	693.6	3.922
0.5	23.07	5.886	692.0	3.919

Как видно на рис. 3.6(б), положение линий не изменяется по мере увеличения концентрации Nd в гексаферрите SFO до $x = 0.3$. Однако при

дальнейшем увеличении концентрации Nd максимумы линий смещаются в сторону больших углов.

Как видно из результатов, приведённых в таблице 3.3, параметры решетки a и c флуктуируют с увеличением x вследствие различия ионных радиусов Fe^{3+} (0.64 Å), Sr^{2+} (1.18 Å) и Nd^{3+} (0.98 Å) [135]. В частности, мы предполагаем, что ионы Nd^{3+} замещают преимущественно ионы Sr^{2+} , однако существует ненулевая вероятность того, что некоторое количество ионов Nd^{3+} замещает ионы Fe^{3+} , что и обуславливает флуктуации параметров решетки [136],[137].

Ионы Nd^{3+} имеют большие ионные радиусы, чем Fe^{3+} , и меньшие ионные радиусы, чем Sr^{2+} . Однако замещения Nd и в подрешётке Sr, и в подрешётке Fe никак не оказывают систематического влияния на изменения параметров решетки соединений $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ в целом. То есть, увеличение параметров решётки в результате замещений Fe на Nd, компенсируются их уменьшением в результате замещений Sr на Nd, – 0.5 атомов Nd на формульную единицу явно недостаточно для изменения параметров решетки.

Тем не менее, из результатов, приведённых в таблице 3.3, видно, что для порошков с концентрацией Nd $x > 0.4$ наблюдается небольшое смещение дифракционных пиков в сторону больших углов (рис. 3.6(б)). Но мы уже отмечали, что при малых концентрациях легирующего элемента его присутствие ограничивается приповерхностными слоями зёрен. При этом вероятность изменения параметра решетки фазы очень мала, хотя возможно появление слабой асимметрии дифракционных линий. Подтверждение вышесказанному мы наблюдали на дифракционных спектрах соединений $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ при $x \leq 0.3$. Такое содержание Nd можно считать верхней границей «малости» концентрации этого легирующего элемента [132]. Если же степень легирования превосходит эту границу, избыточные атомы легирующего элемента «размазываются» по объёму фазы или делают неустойчивой фазу гексаферрита, трансформируя её в новую фазу (как это следует из результатов, приведённых в таблице 3.1, в структуре порошков появляются крупные кристаллиты фазы $\text{SrFeO}_{2.83}$, количество которой возрастает по мере увеличения x). При этом в первом случае, опять же, из-за

малости средней концентрации Nd в объёме, – мы опять не видим существенных изменений параметра решетки фазы гексаферрита [132].

По утверждению *T.R. Wagner* [138] анализ отношения параметров c/a может быть использован для количественной оценки типа структуры, т.к. структура гексаферрита М-типа остаётся устойчивой, если отношение меньше 3.98. Из результатов, приведённых в таблице 3.3, видно, что значения отношения c/a для фазы со структурой гексаферрита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ в магнитных порошках номинального состава $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, где $0 \leq x \leq 0.5$, находятся в диапазоне от 3.919 до 3.925, что соответствует области устойчивости фазы со структурой гексаферрита М-типа. Последнее подтверждается также тем, что объем элементарной ячейки фазы со структурой гексаферрита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (таблица 3.3) в магнитных порошках номинального состава $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, где $0 \leq x \leq 0.5$, меняется незначительно из-за его более сильной зависимости от параметра решетки « a », на который практически не влияет замена Fe^{3+} на Nd^{3+} [139].

3.3. Морфология поверхности частиц порошков $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0.5$)

Размер и морфология частиц порошков $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, где $0 \leq x \leq 0.5$, изучены методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. В качестве примера, на рис. 3.12 приведены СЭМ- и ПЭМ-изображения порошков с $x = 0$ и $x = 0.3$. Исследование микроструктуры с помощью СЭМ показало, что все порошки состоят из пластинчатых частиц гексагональной формы (что согласуется с их гексагональной структурой), с поперечными размерами от 200 до 300 нм. Причём этот размер не зависит от концентрации легирующего элемента x .

Средний размер кристаллитов, определенный другими методами, меньше среднего размера частиц, полученного с помощью, СЭМ. Поэтому мы пришли к выводу, что каждая частица наблюдаемая в СЭМ, образована агрегацией нескольких кристаллитов [140].

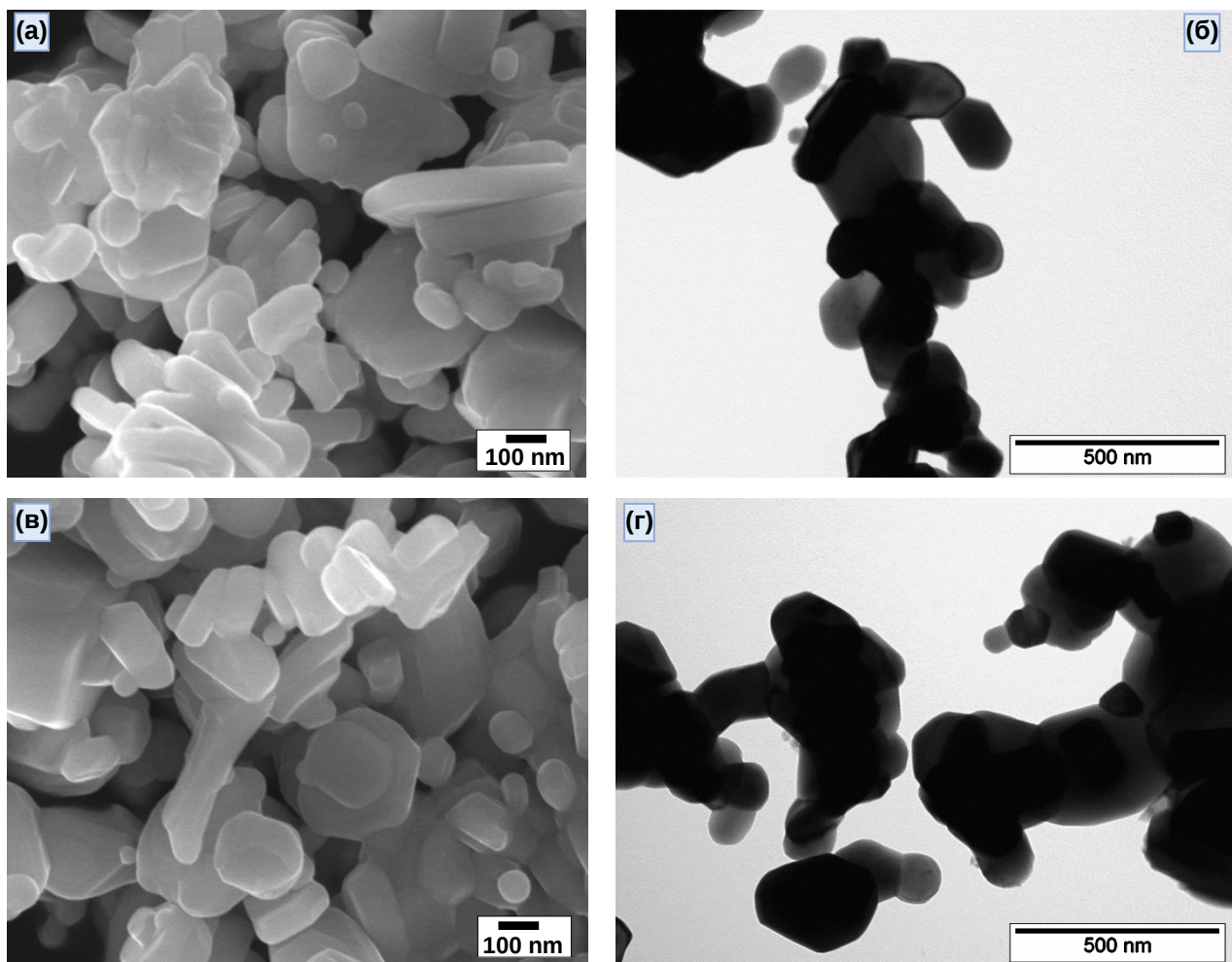


Рисунок 3.12. Микрофотографии, полученные с помощью, СЭМ (а) и (в) и ПЭМ (б) и (г), для порошков $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ с $x = 0$ (а), (б) и 0.3 (в), (г) соответственно.

3.4. Магнитные свойства порошков $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0.5$)

На рис. 3.13 приведены петли магнитного гистерезиса порошков номинального состава $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, где $0 \leq x \leq 0.5$, измеренные при комнатной температуре. Значения коэрцитивной силы, удельной намагниченности в поле 1.8 Тл ($\sigma_{1.8}$), удельной остаточной намагниченности и величины отношения $\sigma_r/\sigma_{1.8}$ приведены в таблице 3.4.

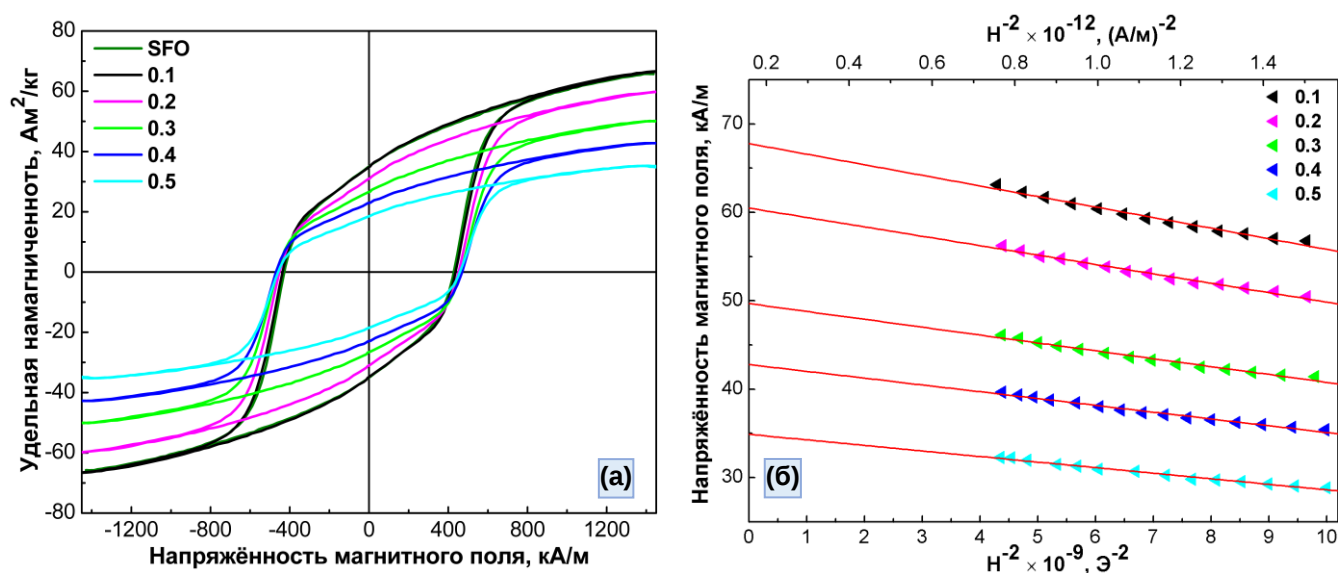


Рисунок 3.13. Петли магнитного гистерезиса, измеренные при комнатной температуре, (а) и линейаризованные графики зависимости удельной намагниченности σ от H^{-2} (б) порошков $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0.5$).

Таблица 3.4. Магнитные гистерезисные свойства порошков $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0.5$).

x	H_c , кА/м	$\sigma_{1.8}$, А·м²/кг	σ_r , А·м²/кг	$\sigma_r/\sigma_{1.8}$
0	424.1	65.81	34.97	0.531
0.1	431.3	66.62	34.80	0.522
0.2	445.6	59.81	31.12	0.520
0.3	452.8	50.14	26.59	0.530
0.4	460.0	42.81	22.95	0.536
0.5	446.4	35.23	18.51	0.525

Из вида петель гистерезиса, рис. 3.13, следует, что удельная намагниченность всех исследованных порошков не достигает насыщения даже в поле напряжённостью 1.8 Тл, а перемангничивание в сильных поля осуществляется вращением магнитных моментов отдельных частиц. С учётом закона

приближения к насыщению *W.F. Brown Jr.* [141] предложил использовать следующее выражение для оценки величин удельной намагниченности насыщения и поля магнитной анизотропии:

$$\sigma = \sigma_s \left(1 - \frac{b}{H^2} \right) \quad (3.18)$$

где b – параметр, связанный с магнитокристаллической анизотропией.

На рис. 3.13(б) приведены зависимости полученных нами величин удельной намагниченности σ от $1/H^2$. Как видим, для порошков $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ всех исследованных составов в таких координатах удельная намагниченность изменяется по линейному закону, о чём свидетельствует точное совпадение экспериментально полученных значений удельной намагниченности и соответствующих аппроксимационных прямых.

Учитывая вид уравнения (3.18), удельную намагниченность насыщения определяли по точке пересечения прямой с осью ординат. При этом наклон соответствующих линий равен произведению σ_s и b . Следовательно, определив σ_s , можно определить величину параметр b . Зная величину параметр b , с помощью приближённого уравнения для одноосных магнитных нанохнаночастиц [142]:

$$K_{eff} = \sigma_s \left(\frac{15b}{4} \right)^{0.5} \quad (3.19)$$

можно определить величину эффективной константы анизотропии (K_{eff}).

Для гексаферрита стронция, в предположение, что гексагональная ось c является осью лёгкого намагничивания, *B.D. Cullity* [143] получил, что эффективная константа анизотропии $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ K_{eff} чуть больше 3.3×10^5 Дж/м³ (или $\sim 6.22 \times 10^5$ эрг/г). Для $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ нами получена $K_{eff} = 2.78 \times 10^5$ Дж/м³, что находится в хорошем соответствии с результатами *B.D. Cullity* [143].

Как известно [144], своей магнитной твердостью гексаферрит стронция обязан магнитокристаллической анизотропии. Следовательно, полученные нами значения K_{eff} (таблица 3.5) для порошков $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ в значительной своей

Таблица 3.5. Расчётные значения σ_s , K_{eff} , H_a и H_d для порошков $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12}O_{19}$ ($0 \leq x \leq 0.5$).

x	σ_s , А·м ² /кг	K_{eff} , 10 ⁵ Дж/м ³	H_a , кА/м	H_d , кА/м
0	67.2	2.78	1249.4	366.1
0.1	67.0	2.78	1249.4	350.1
0.2	60.0	2.49	1257.3	334.2
0.3	48.6	2.07	1265.3	318.4
0.4	42.6	1.86	1297.1	310.4
0.5	34.7	1.48	1281.2	318.3

части могут быть связаны именно с одноосной магнитокристаллической анизотропией. Причём именно в значительной части, но не полностью, т.к. в случае нанопорошков мы, как минимум, имеем дело с двумя видами полей магнитной анизотропии: H_a и H_d , где H_a – поле магнитокристаллической анизотропии, а H_d – поле анизотропии формы, которое можно определить выражением [145]:

$$H_d = N_d \sigma_s, \quad (3.20)$$

где N_d – коэффициент размагничивания. Учитывая форму полученных нами частиц, поле анизотропии формы лежит в базисной плоскости [140].

Для расчёта поля магнитокристаллической анизотропии (H_a) мы воспользовались уравнением [143]

$$H_a = \frac{2K_{eff}}{\sigma_s} \quad (3.21)$$

Полученные нами с помощью уравнений (3.20) и (3.21) значения H_d и H_a приведены в таблице 3.5. При этом заметим, что форма и размеры зёрен играют важную роль в определении коэрцитивной силы магнитотвердых материалов.

В соответствии с теорией Стонера-Вольфарта для невзаимодействующих однодоменных частиц, для коэрцитивной силы высокоанизотропных порошков гексаферритов можно записать [146];

$$H_c = 0.48(H_a - H_d) \quad (3.22)$$

Подставляя в уравнение (3.22) уравнения (3.20) и (3.21), для коэрцитивной силы получаем [147]:

$$H_c = 0.48 \left[\left(\frac{2K_{eff}}{\sigma_s} \right) - N_d \sigma_s \right] \quad (3.23)$$

Используя экспериментально полученные нами значения H_c , приведённые в таблице 3.4, а также расчётные значения σ_s и K_{eff} , приведённые в таблице 3.5, нами с помощью уравнения (3.22) определены значения H_d . Как видно из полученных результатов, приведённых в таблице 3.5, H_d , которое зависит только от формы частиц, находится в очень узком диапазоне значений (310.4 ... 366.1 кА/м), при этом по абсолютной величине значения H_d почти в четыре раза меньше соответствующих значений H_a , то есть магнитокристаллическая анизотропия фазы гексаферрита стронция действительно даёт основной вклад в магнитное твердение синтезированных нами порошков $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12}O_{19}$.

Из результатов, приведённых в таблице 3.5 и на рис. 3.14, видно, что удельная намагниченность насыщения σ_s частиц в порошках $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12}O_{19}$, где $x = 0 \dots 0.5$, по мере увеличения x уменьшается быстрее, чем эффективная константа магнитной анизотропии (K_{eff}), что, в соответствии с уравнением (3.21), должно приводить к увеличению напряжённости поля магнитной анизотропии H_a и, следовательно, коэрцитивной силы порошков [68].

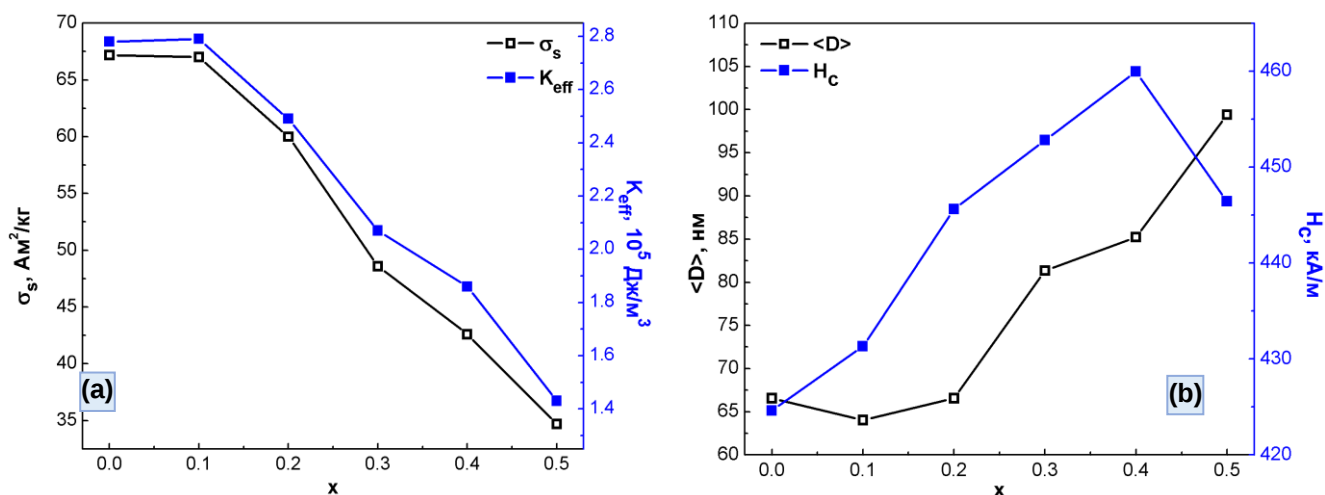


Рисунок 3.14. Изменение (а) намагниченности насыщения и константы магнитной анизотропии и (б) размера кристаллитов и коэрцитивной силы в зависимости от содержания Nd (x) для порошков гексаферрита.

Действительно, на рис. 3.14 видно, что σ_s порошков $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ уменьшается, а коэрцитивная сила увеличивается (примерно на 9 % при $x = 0.4$) при увеличении степени замещения ионов Fe^{3+} на Nd^{3+} . Однако в общем случае увеличение H_c порошков $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ при увеличении в них содержания Nd (x) от 0 до 0.5 зависит от множества факторов. В частности, увеличение H_c можно объяснить следующими тремя причинами:

(1) Согласно уравнению (3.23), уменьшение σ_s с увеличением содержания Nd (x) должно приводить к увеличению H_c [67].

(2) Корреляциями H_c с размерами частиц H_c . Увеличение размера частиц с увеличением содержания Nd (x), как видно на рис. 3.10(б), также коррелирует с изменением H_c порошков [67], однако в рассматриваемом случае необходимо учитывать корреляцию в изменениях $H_c(x)$ с интегральным параметром – полем анизотропии формы $H_d(x)$.

(3) Присутствием минорных фаз. Как видно из результатов, приведённых в таблице 3.1, магнитные порошки с содержанием Nd (x) от 0 до 0.5 содержат в качестве второй фазы частицы антиферромагнитного $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, что, учитывая закрепление доменных стенок как доминирующий механизм перемангничивания в

сравнительно слабых полях (полях порядка H_c), а также возрастание объёмного содержания фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с ростом x , должно приводить к возрастанию H_c .

Удельная намагниченность насыщения σ_s для чистого $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ при $x = 0$ составляет $67.2 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$, что больше, чем полученные нами значения для порошков $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, легированных Nd^{3+} (таблица 3.5). Можно предположить, что уменьшение значения σ_s в случае легирования Nd может быть вызвано следующими причинами:

(1) Присутствием минорной фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в порошках, что отмечалось в разделе 3.2.1 (таблица 3.1).

(2) Появление ионов Nd^{3+} в решётке $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ приводит к появлению локальных напряжений, которые могут вызывать нарушение порядка в ориентировке магнитных моментов, например, возникновение локальной неколлинеарности магнитных моментов [68].

(3) Разница ионных радиусов между Fe^{3+} ($0.64 \text{ \AA}$) и Nd^{3+} ($0.98 \text{ \AA}$) увеличивает расстояние между магнитными ионами, что наряду с микродеформациями, неизбежно приводит к ослаблению сверхобменных взаимодействий между ними [68].

(4) Замена каждого Fe^{3+} ($5 \mu_B$) ионами Nd^{3+} ($3 \mu_B$) приводит к уменьшению результирующего магнитного момента на $2 \mu_B$ и, следовательно, может привести к уменьшению удельной намагниченности насыщения [68].

Уменьшение σ_t обусловлено, во-первых, теми же причинами, что и причины, вызывающие уменьшение σ_s [148], например, присутствием антиферромагнитного $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и слабомагнитной фазы $\text{SrFeO}_{2.83}$ [149], а, во-вторых, факторами, которые мы также обсуждали выше, приводящими к снижению H_c при $x = 0.5$.

Значения величины отношения $\sigma_t/\sigma_{1.8}$ для синтезированных порошков $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ приведены в таблице 3.4. Из теории Стонера-Вольфарта следует, что, если это отношение больше 0.5, материал состоит из взаимодействующих тем или иным способом (посредством обменного и/или дипольного взаимодействия) однодоменных частиц, а если меньше 0.5, то какое-либо магнитное

взаимодействие между частицами отсутствует, и/или порошки являются многодоменными [150], [151]. У исследованных нами порошков величина отношения $\sigma_T/\sigma_{1.8}$ изменялась в диапазоне 0.536 ... 0.520, что указывает на то, что в полученных порошках $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ магнитотвёрдая фаза на основе замещённого гексаферрита стронция представлена однодоменными, обменно взаимодействующими между собой кристаллитами.

3.5. Заключение по главе 3

Подводя итог результатам комплексных исследований влияния замещений Nd^{3+} на фазовый состав, структуру, морфологию частиц и магнитные гистерезисные свойства наноструктурированных порошков $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, где $0 \leq x \leq 0.5$, синтезированных посредством высокоэнергетического помола взятых в необходимой пропорции высокочистых порошков-прекурсоров SrCO_3 , Nd_2O_3 и Fe_2O_3 , можно отметить следующее.

1. В результате сравнительного анализа рентгеновских дифракционных спектров методом Шерера, методом Вильямсона-Холла, методом Гальдера-Вагнера и методом размерно-деформационных графиков показано, что методы Гальдера-Вагнера и размерно-деформационных графиков позволяют получить более точные данные о размерах областей когерентного рассеяния (в исследуемых порошках они совпадают с размерами нанокристаллитов и увеличиваются с примерно 65 до 100 нм при увеличении x от $x = 0$ до $x = 0.5$).

2. Показано, что удельная намагниченность насыщения $\sigma_{1.8}$ порошков $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ в поле 1.8 Тл монотонно уменьшается с 65.81 А·м²/кг при $x = 0.1$ до 35.23 А·м²/кг при $x = 0.5$. При этом коэрцитивная сила с ростом x монотонно возрастает, достигая максимума при $x = 0.4$ ($H_c \approx 460$ кА/м (5.78 кЭ)), что на 9 % больше, чем у порошков с $x = 0$ ($H_c \approx 424$ кА/м (5.33 кЭ)), а затем, при $x = 0.5$, уменьшается примерно до 446.5 кА/м (5.61 кЭ).

3. Установлено, что величины отношения $\sigma_T/\sigma_{1.8}$ для синтезированных порошков $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ изменяется в диапазоне 0.536 ... 0.520. При этом

отношение $\sigma_r/\sigma_{1.8} > 0.5$, что указывает на то, что в соответствующих порошках $\text{SrFe}_{12-x}\text{Nd}_x\text{O}_{19}$ магнитотвёрдая фаза на основе замещённого гексаферрита стронция представлена однодоменными, обменно взаимодействующими между собой кристаллитами. Т. е. в этих порошках реализуется обменно-связное состояние.

4. Используя закон приближения к насыщению, определены значения удельной намагниченности насыщения σ_s Nd-замещённой фазы гексаферрита $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0.5$), а также выполнены оценки соответствующих величин эффективной константы анизотропии (K_{eff}), поля магнитной анизотропии (H_a) и поля анизотропии формы (H_d).

ГЛАВА 4. ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ СОСТАВОМ, МАГНИТНЫМИ ГИСТЕРЕЗИСНЫМИ СВОЙСТВАМИ И ОБМЕННЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ В НАНОКОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

4.1. Рентгеновские дифракционные исследования

Композиционные порошки $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Co}$, состоящие из магнитотвёрдой ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, далее также SFO) и магнитомягкой (Co) фаз получали путём совместного высокотемпературного помола порошков SrCO_3 , Fe_2O_3 и Co, взятых в заданной пропорции, в течение 6 час и последующего отжига в диапазоне температур $T_{\text{отж}} = 800 \dots 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ длительностью 2 часа. Полученные рентгеновские дифракционные спектры всех синтезированных порошков анализировали методом Ритвельда с использованием программы программного комплекса Rigaku-PDXL [152]. При этом фазовый состав композитов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Co}$ определяли в предположение, что структура магнитотвёрдой фазы относится к пространственной группе $R\bar{6}3/mmc$, а магнитомягкой – к пространственной группе $Fd\bar{3}m$ [152]. Экспериментально полученные и расчётные дифракционные спектры, а также их разность (невязка) для всех исследованных порошков приведены на рис. 4.1. Как видно, спектры невязки демонстрирует хорошее соответствие между экспериментальными и расчётными спектрами.

Как видно на рис. 4.1, по мере увеличения массовой доли Co (мас. %) и температуры отжига монотонно увеличивается интенсивность дифракционного спектра фазы Fe_3O_4 [153]. При $800 \text{ }^\circ\text{C}$ присутствие фазы Co_3O_4 объясняется незавершенностью реакций, протекающих в процессе отжига. После отжига при $900 \text{ }^\circ\text{C}$ и выше в порошках появляется фаза типа феррита-перовскита SrFeO_3 . В спектре всех полученных композитов после отжига пики металлического Co отсутствовали, что свидетельствовало о том, что Co целиком растворяется в структуре $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, а также участвует в образовании оксидной фазы Fe [154].

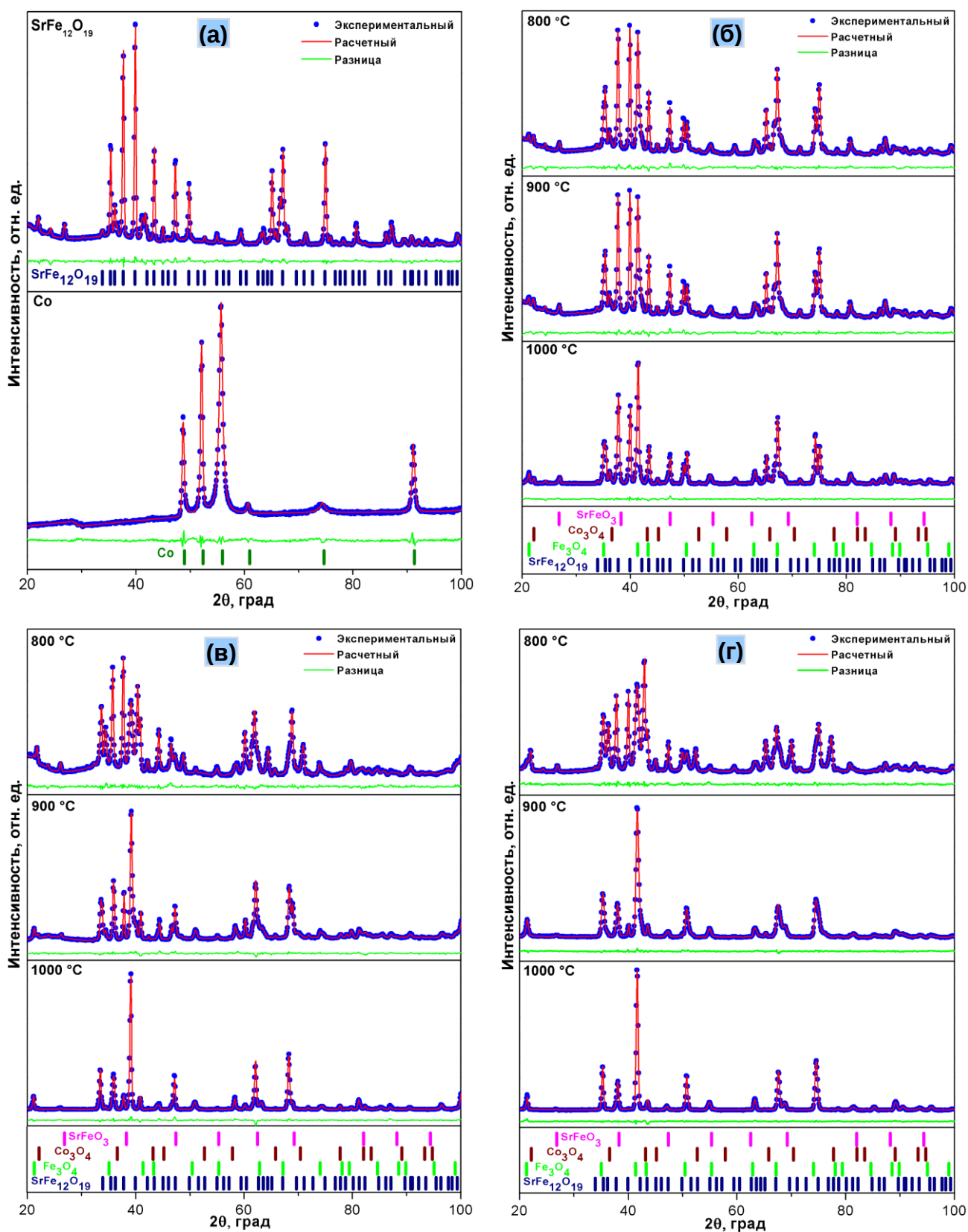


Рисунок 4.1. Рентгеновские дифракционные спектры порошков $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и Co (а), а также нанокompозитов $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$, где $x = 0.1$ (б), 0.2 (в) и 0.3 (г), отожженных при $T_{\text{отж}} = 800, 900$ и 1000 °C, 2 час.

Объемная доля фаз и параметры подгонки экспериментальных спектров, такие как R_p , R_{wp} и параметр качество подгонки χ^2 [155], приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1. Состав образцов x , объемная доля фаз и параметры подгонки НК $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$, отожженных при $T_{\text{отж}} = 800, 900$ и 1000 °C, 2 час.

x	$T_{\text{отж}}$ (°C)	Фазовый состав (%)				Подгоночные параметры		
		$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	Fe_3O_4	Co_3O_4	SrFeO_3	R_p	R_{wp}	χ^2
0	1000	100	-	-	-	1.52	1.85	2.02
0.1	800	82	13	5	-	2.26	2.88	3.34
	900	61	37	-	2	2.21	2.80	3.11
	1000	55	40	-	5	2.14	2.24	2.95
0.2	800	66	17	17	-	1.47	1.87	2.28
	900	49	44	1	6	1.72	2.26	2.26
	1000	12.5	76	-	11.5	1.64	2.35	2.05
0.3	800	45	28	25	2	1.85	2.24	2.35
	900	11	81	-	8	2.08	2.45	2.15
	1000	5	80	-	15	1.98	2.19	2.57

На рис. 4.2 (а, б и в) приведены фрагменты дифракционных спектров в диапазонах углов 2θ , равных $34^\circ \dots 52^\circ$ и $37^\circ \dots 42.5^\circ$ для порошков нанокompозитов $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$, где $x = 0.1$ (а), 0.2 (б) и 0.3 (в), отожженных при 800, 900 и 1000 °C, 2 час, на которых хорошо различимы дифракционные пики при значениях $2\theta = 35.4^\circ, 37.7^\circ, 39.9^\circ, 43.4^\circ, 47.3^\circ$ и 49.8° , соответствующие наиболее сильным дифрагирующим плоскостям (110), (107), (114), (203), (205) и (206) гексагонального $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Линии на спектрах, расположенные при значениях $2\theta = 35.21^\circ, 41.5^\circ$ и 50.5° , соответствуют дифрагирующим плоскостям (200), (311) и (400) фазы Fe_3O_4 , свидетельствуя о её присутствии в порошках. При

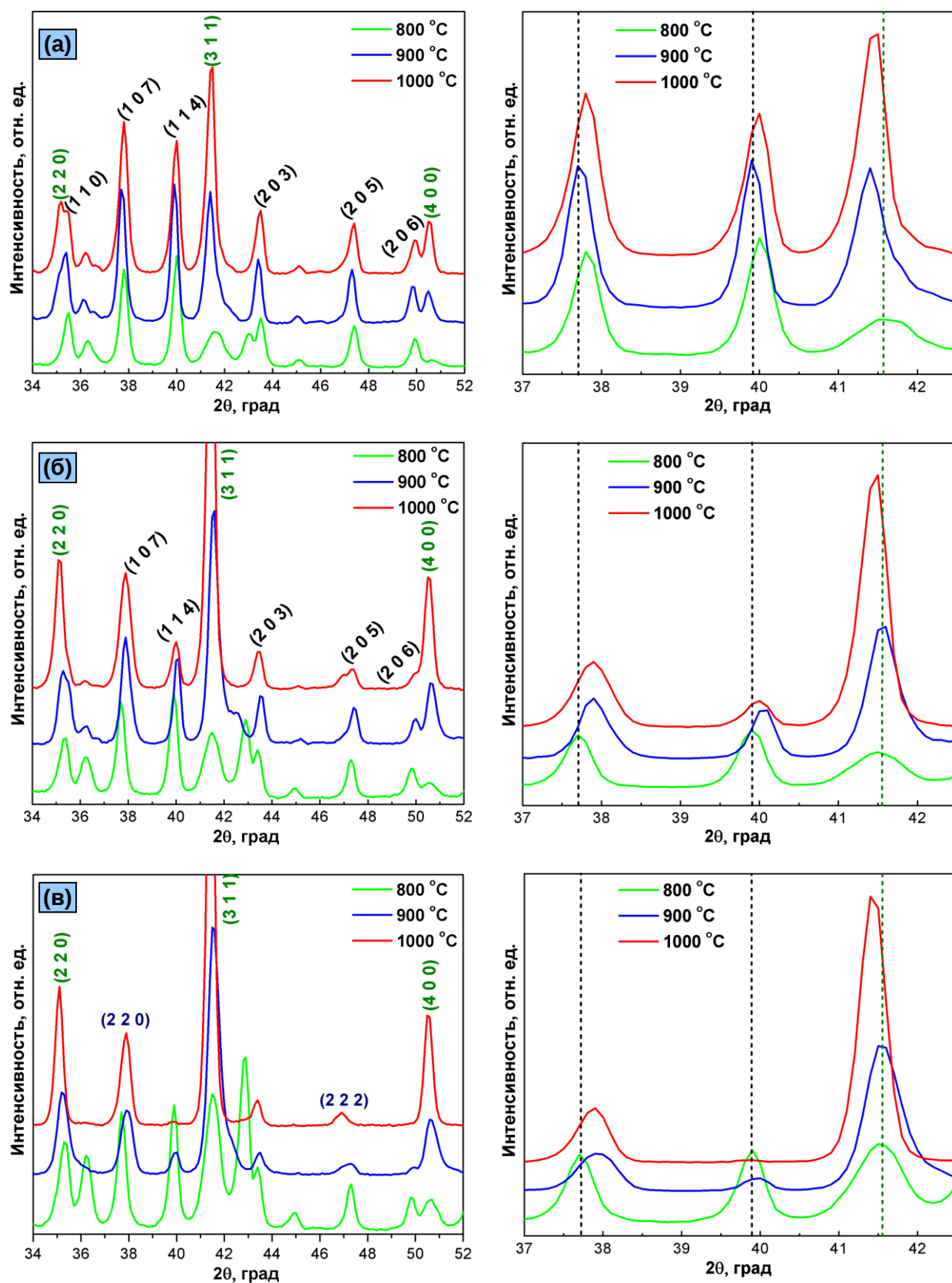


Рисунок 4.2. Фрагменты дифрактограмм, приведённых на рис. 4.1, порошков нанокомпозитов $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$ с $x = 0.1$ (а), 0.2 (б) и 0.3 мас. % Co (в).

0.3 мас. % Co (рис. 4.2(в)) линии с $2\theta = 37.88^\circ$ и 46.89° соответствуют плоскостям (220) и (222) фазы SrFeO_3 .

Относительная интенсивность пиков $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ от плоскостей типа (107), (114) уменьшалась с увеличением содержания Co и температуры отжига. Наоборот, фаза Fe_3O_4 становится доминирующей в нанокompозитных системах, демонстрируя пики высокой интенсивности, по мере увеличения содержания Co и температуры отжига.

Параметры решетки (a и c) и объем элементарной ячейки (V_{cell}) фазы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ были определены по формулам [50]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.1)$$

$$V_{\text{cell}} = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \quad (4.2)$$

а параметр решётки и объем элементарной ячейки кубического Fe_3O_4 , – по формулам [50]:

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (4.3)$$

$$V_{\text{cell}} = a^3 \quad (4.4)$$

где d_{hkl} – межплоскостное расстояние, соответствующее пикам (107) и (114) для фазы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и (311) для Fe_3O_4 , h , k и l – индексы Миллера.

Как видно из результатов, приведённых в таблице 4.2, а также на рис. 4.2, в нанокompозитах $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Co}$ дифракционный пик (114) фазы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ несколько сдвигается в сторону больших углов с увеличением содержания Co и температуры отжига. Это связано с тем, что радиус иона Co^{2+} (0.74 Å) меньше, чем у Sr^{2+} (1.18 Å) [156], поэтому замена части ионов Sr^{2+} в гексагональном $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ на ионы Co^{2+} вызовет сжатие элементарной ячейки, что приведет к увеличению угла дифракционного пика (114) фазы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Подобное явление также наблюдалось для магнитных нанокompозитов [86]. Обнаружено смещение дифракционного пика (311) фазы Fe_3O_4 в сторону меньших углов. На наш взгляд,

это связано с тем, что ионный радиус Co^{2+} (0.74 Å) [156] больше, чем у Fe^{3+} (0.64 Å) [157], что приводит к увеличению параметра решетки фазы Fe_3O_4 . Таким образом, мы установили, что ионы Co^{2+} присутствуют во всех фазах, наблюдающихся в нанокompозитах $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Co}$.

Таблица 4.2. Расчетные параметры решетки и размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) магнитотвёрдой ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) и магнитомягкой (Fe_3O_4) фаз в нанокompозитах $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$, где $x = 0.1, 0.2$ и 0.3 , отожженных при $T_{\text{отж}} = 800, 900$ и 1000 °C, 2 час.

x	$T_{\text{отж}}$ (°C)	Параметры фазы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$					Параметры фазы Fe_3O_4		
		a (Å)	c (Å)	V_{cell} (Å ³)	c/a	$\langle D \rangle$ (нм)	a (Å)	V_{cell} (Å ³)	$\langle D \rangle$ (нм)
0	1000	23.1	5.89	694.0	3.922	85	-	-	-
0.1	800	23.0	5.87	687.5	3.920	48	8.36	585.9	25
	900	23.1	5.88	692.0	3.922	81	8.39	590.9	40
	1000	23.0	5.86	685.5	3.929	65	8.38	589.1	62
0.2	800	23.1	5.89	692.3	3.921	51	8.38	589.0	34
	900	23.0	5.87	685.6	3.920	85	8.36	586.1	42
	1000	23.0	5.88	687.3	3.903	60	8.38	589.4	55
0.3	800	23.1	5.88	692.5	3.925	55	8.37	586.7	41
	900	22.9	5.89	686.8	3.892	49	8.38	590.0	46
	1000	-	-	-	-	-	8.37	587.2	53

Из результатов, приведённых в таблице 4.2, видно, что параметры элементарной ячейки a , c и V_{cell} фазы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ изменяются по мере увеличения массовой доли Co от 0.1 до 0.3 и температуры отжига от 800 до 1000 °C. При

800 °C значения параметров ячейки a , c и V_{cell} фазы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ слабо изменяются по мере увеличения содержания Co , что подтверждает высказанное ранее предположение о том, что ионы Co не очень эффективно внедряются в решетку феррита при этой температуре. В то же время, при 900 °C, когда массовое содержание Co увеличивается с 0.2 до 0.3, параметр c увеличивается с 5.867 до 5.885 Å. Это увеличение, как уже говорилось, объясняется большим ионным радиусом замещенного Sr^{2+} (1.18 Å) по сравнению с Co^{2+} (0.74 Å), а также увеличением доли Fe_3O_4 и изменением растворимости между твердой и мягкой фазами [158], [154]. Величина V_{cell} $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ также увеличилась с 685.6 Å³ до 686.8 Å³.

Размер областей когерентного рассеяния (предполагается, что он равен среднему размеру кристаллитов фаз Fe_3O_4 и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ соответственно) в нанокompозитах $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$ оценивали по уширению рентгеновских линий с помощью уравнения Шеррера [159]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.5)$$

где K – морфологический параметр или коэффициент формы, равный 0.94 нм⁻¹, длина волны $\lambda = 1.791$ Å для $\text{Co}_{K\alpha}$ излучения. Угол Береговской дифракции (θ) и полуширина линии (β) в этом уравнении измеряются в радианах.

Из-за перекрытия большинства линий $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и Fe_3O_4 , для вычислений были использованы три линии $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (при $2\theta = 37.71^\circ$ (107), 39.93° (114), 43.42° (203)) и одна сильная линия Fe_3O_4 (при $2\theta = 41.45^\circ$ (311)).

Как видно из результатов, приведённых в таблице 4.2, при увеличении количества магнитомягкой фазы наблюдается рост размера кристаллитов как магнитотвёрдой, так и магнитомягкой фазы. Примечательной особенностью является то, что с повышением температуры отжига с 800 до 900 °C в нанокompозите $0.9\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/0.1\text{Co}$ размер кристаллитов магнитотвёрдой фазы увеличивается с 48 до 81 нм, тогда как размер кристаллитов фазы Fe_3O_4 увеличивается с 15 до 40 нм. При этом разница скоростей роста кристаллитов магнитотвёрдой и магнитомягкой фаз, а также средних размеров кристаллитов

этих фаз по мере увеличения температуры отжига может быть связана с разницей в механизмах их образования. При этом складывается впечатление, что кристаллиты Fe_3O_4 препятствуют росту кристаллитов фазы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, поэтому они будут увеличиваться в размерах быстрее [159].

4.2. Морфология частиц синтезированных порошков

Морфологию порошков, размеры частиц и распределение элементов в нанокompозитах $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$ исследовали с помощью сканирующего (СЭМ) и просвечивающего (ПЭМ) электронных микроскопов. В качестве примера на рис. 4.3 и 4.4, соответственно, приведены СЭМ- и ПЭМ-изображения порошков нанокompозита $0.9\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/0.1\text{Co}$. На полученных СЭМ- и ПЭМ-микрофотографиях мы наблюдаем сильную агломерацию наночастиц, что может быть обусловлено высокой температурой отжига порошков [160].

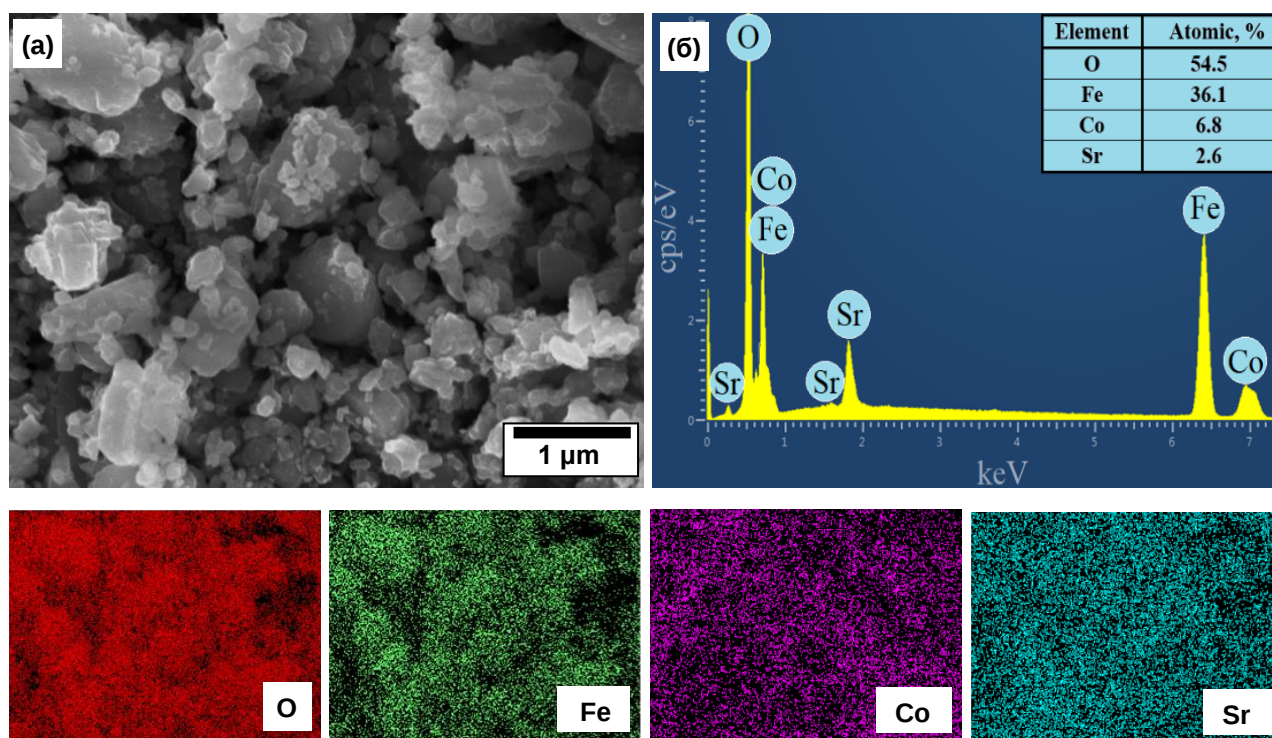


Рисунок 4.3. СЭМ-изображение (а), ЭДС -спектр (б) и ЭДС -карты распределения элементов O, Fe, Co и Sr в порошках нанокompозита $0.9\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/0.1\text{Co}$.

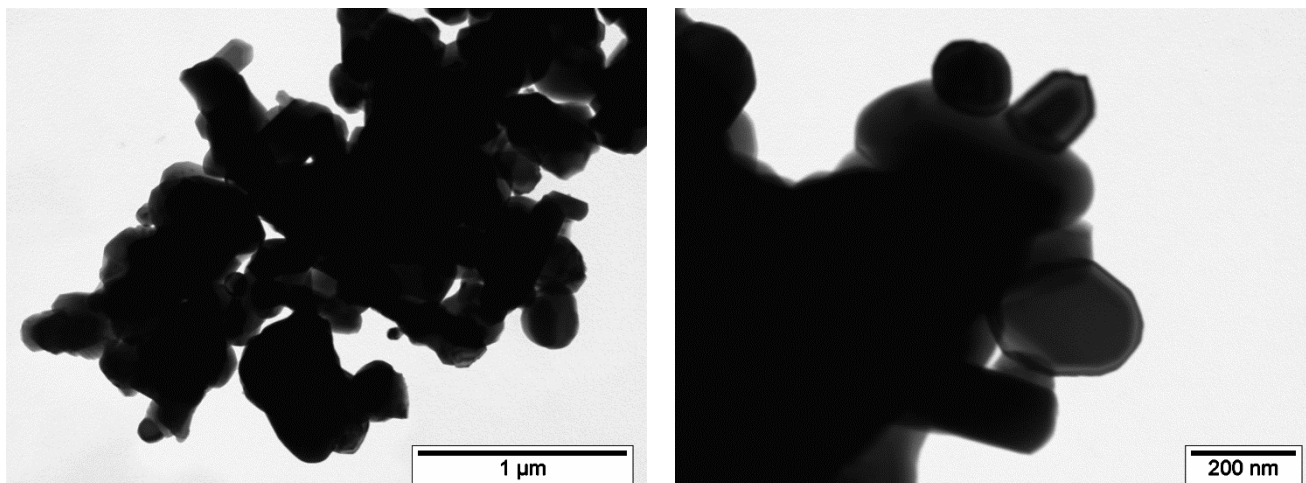


Рисунок 4.4. ПЭМ-изображение порошка нанокompозита $0.9\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/0.1\text{Co}$.

Молекулярная масса $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ больше, чем у Fe_3O_4 , поэтому поглощающая способность $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ выше [161] и на электронных микрофотографиях фаза $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ выглядит более тёмной, чем фаза Fe_3O_4 . Из картографического ЭДС - анализа порошков нанокompозита $0.9\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/0.1\text{Co}$, результаты которого приведены на рис. 4.3 внизу, ясно видно, что все основные элементы (O, Fe, Co и Sr) распределены по объёму наночастиц равномерно, что свидетельствует о дисперсности фаз $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и Fe_3O_4 (т.е. соответствует нашему предположению о совпадении размеров ОКР и размеров кристаллитов указанных фаз) и их равномерном распределении по объёму частиц нанокompозитов.

4.3. Магнитные гистерезисные свойства

Петли магнитного гистерезиса, измеренные при комнатной температуре, чистого $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и нанокompозита $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$ с различным массовым содержанием Co приведены на рис. 4.5. Как видно, с увеличением содержания Co (x) и температуры отжига площадь петель гистерезиса становится меньше, т. е. соответствующие порошки демонстрируют умеренные магнитотвердые свойства. Можно предположить, что при замещении Fe на Co, одноосная магнитокристаллическая анизотропия феррита $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Co})_{12}\text{O}_{19}$ ослабевает.

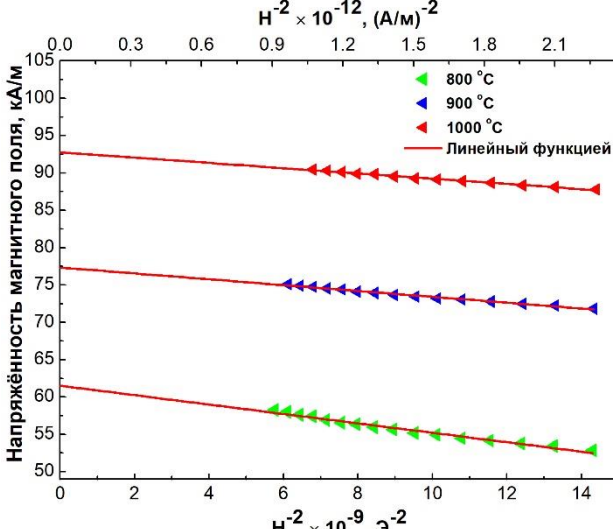
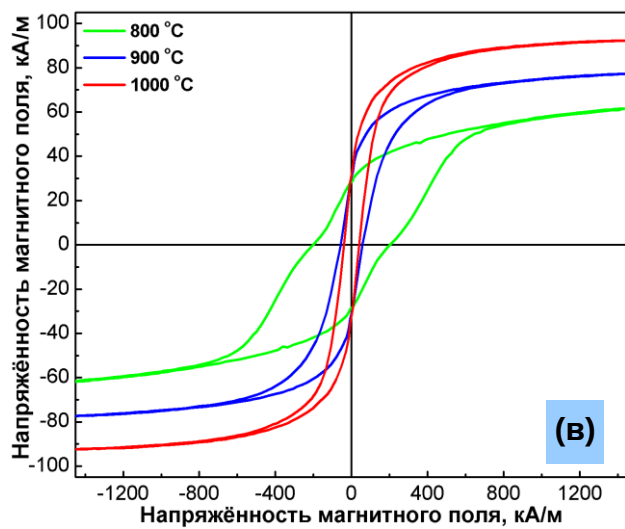
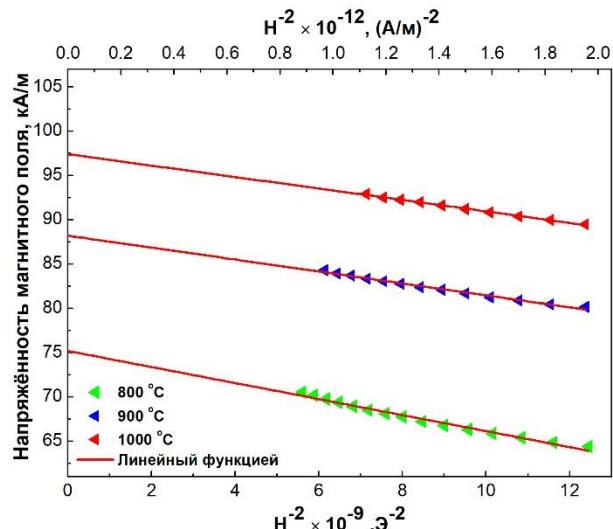
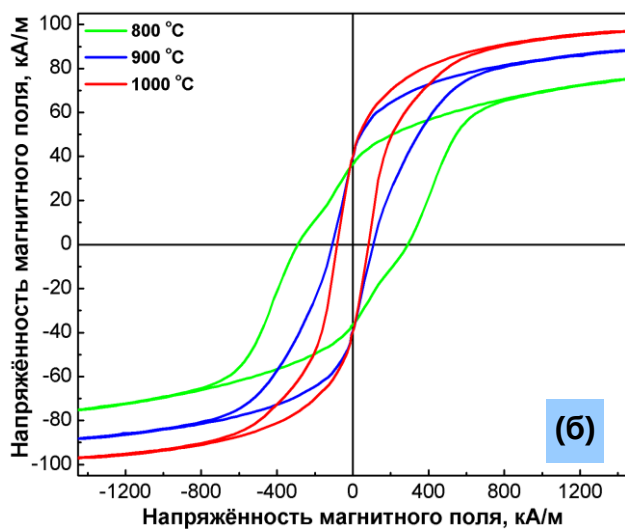
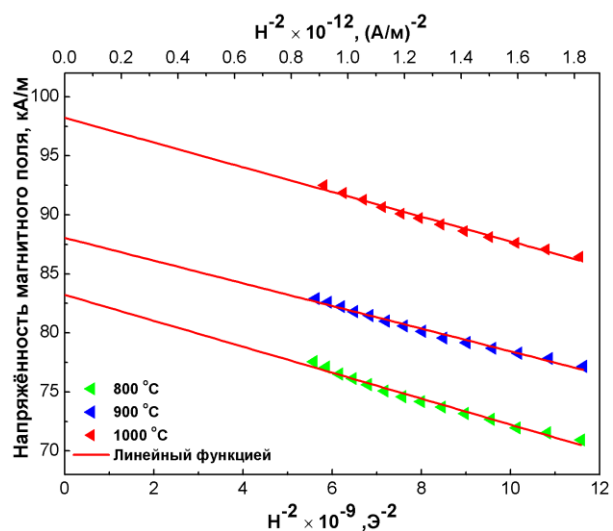
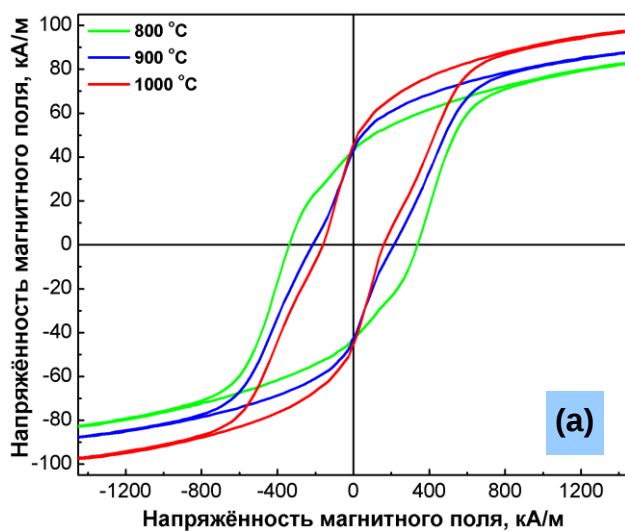


Рисунок 4.5 (начало). Петли магнитного гистерезиса порошков нанокмпозитов $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$, где $x = 0.1$ (а), 0.2 (б) и 0.3 (в).

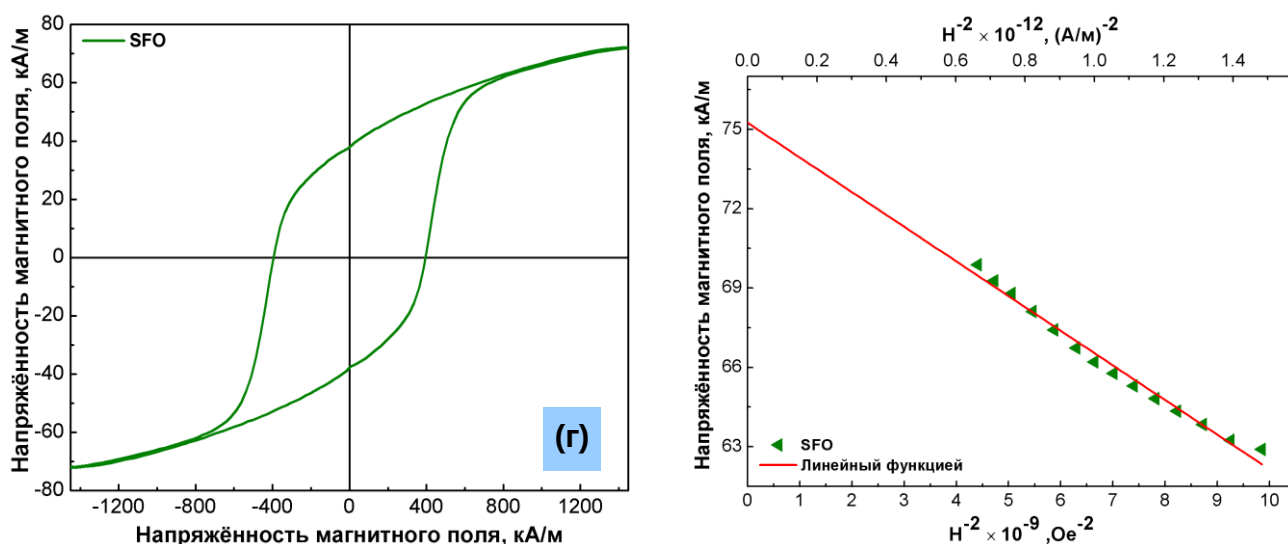


Рисунок 4.5 (окончание). Петли магнитного гистерезиса порошков нанокompозитов $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$, где $x = 0.1$ (а), 0.2 (б) и 0.3 (в), отожженных при $T_{\text{отж}} = 800, 900$ и 1000 °C, 2 час, а также чистого $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (г). В правом столбце приведены соответствующие зависимости σ_s от H^{-2} образцов, аппроксимированные линейными функциями.

Сосуществование магнитотвердой и магнитомягкой фаз предопределяет сложное ферромагнитное поведение нанокompозитов $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$ [155], которое зависит от морфологии микроструктуры и определяется соотношениями между тремя типами магнитных взаимодействий в системе: между кристаллитами магнитотвёрдой фазы, между кристаллитами магнитотвёрдой и магнитомягкой фаз и между кристаллитами магнитомягкой фазы. Эти взаимодействия условно можно разделить на слабые дипольные взаимодействия (взаимодействия между кристаллитами только магнитотвёрдой фазы или только магнитомягкой фазы или между кристаллитами магнитотвёрдой фазы и крупными кристаллитами магнитомягкой фазы) и сильное обменное взаимодействие между нанокристаллитами магнитотвёрдой и магнитомягкой фаз. Доминирование последнего, в случае оптимального объёмного содержания магнитомягкой фазы, способствует улучшению магнитотвёрдых характеристик нанокompозитного материала. Наоборот, доминирование дипольных взаимодействий между

кристаллитами приводит к снижению магнитотвёрдых параметров композитного материала по сравнению с ожидаемым результатом/поведением [82], [162].

На рис. 4.5 (б, в) видно, что с увеличением содержания магнитомягкой фазы диполь-дипольное взаимодействие между зёрнами магнитомягкой фазы становится явно преобладающим над обменным взаимодействием между кристаллитами магнитотвёрдой и магнитомягкой фаз. Как следствие, петли магнитного гистерезиса порошков с $x = 0.2$ и 0.3 , отожженных при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, всё больше приближаются по виду к петлям гистерезиса магнитомягких материалов, существенно отличаясь (особенно по величине коэрцитивной силы) от петель магнитного гистерезиса идеально обменно-связных наноконпозиционных материалов.

Петли гистерезиса всех исследованных наноконпозитов $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$, рис. 4.5(а, б, в) не являются гладкими (односвязными), как в случае чистого $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, рис. 4.5(г), а наблюдаемые перегибы в окрестности нулевых полей указывают на присутствие в их структуре двух, существенно различающихся по магнитной твёрдости, фаз, которые перемагничиваются независимо друг от друга, т.к. относительно слабо связаны между собой обменным взаимодействием [163]. Последнее же, как известно, зависит от различных факторов, включая способ и режимы синтеза магнитного материала, объёмной доли и размеров зёрен магнитотвёрдой и магнитомягкой фаз, интенсивности обменного взаимодействия между ними, обменной длины и т.д. [164].

Магнитные свойства наноконпозитов $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$, где $x = 0.1, 0.2$ и 0.3 , отожженных при $T_{\text{отж}} = 800, 900$ и $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 час, а также порошков чистого $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ приведены в таблице 4.3, а на рис. 4.6 в графическом виде представлены изменения коэрцитивной силы (H_c), удельной намагниченности насыщения в поле 1.8 Тл (σ_s), удельной остаточной намагниченности (σ_r), отношения σ_r/σ_s , эффективной константы одноосной анизотропии K_{eff} и поля анизотропии H_a в зависимости от температуры отжига.

Как видно на рис. 4.6(а), H_c порошков $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$ ($x = 0.1, 0.2$ и 0.3) монотонно уменьшается с увеличением x и температуры отжига. Порошки

нанокompозита $0.9\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/0.1\text{Co}$, отожженные при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, имеют самую высокую из полученных нами H_c [334.2 кА/м (4.2 кЭ)], тогда как порошки нанокompозита $0.7\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/0.3\text{Co}$, отожженные при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, наоборот, имеют самую низкую H_c [38.2 кА/м (0.48 кЭ)].

Таблица 4.3. Магнитные свойства нанокompозитов $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$, где $x = 0.1, 0.2$ и 0.3 , отожженных при $T_{\text{отж}} = 800, 900$ и $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 час, а также порошков чистого $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

x	$T_{\text{отж}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	H_c , кА/м (кЭ)	σ_s , А·м ² /кг	σ_r , А·м ² /кг	σ_r/σ_s	$K_{\text{eff}}, 10^5$ Дж/м ³	H_a , кА/м (кЭ)
0	1000	389.9 (4.9)	75.2	35.9	0.51	3.23	1281.2 (16.10)
0.1	800	334.2 (4.2)	83.2	42.0	0.51	3.11	1119.6 (14.07)
	900	206.9 (2.6)	88.1	41.8	0.48	2.98	1017.0 (12.78)
	1000	167.1 (2.1)	97.6	46.6	0.47	3.04	935.8 (11.76)
0.2	800	286.5 (3.6)	75.5	35.8	0.48	2.75	1092.6 (13.73)
	900	111.4 (1.4)	88.5	38.0	0.45	2.57	873.0 (10.97)
	1000	79.6 (1.0)	96.9	40.8	0.42	2.45	760.0 (9.55)
0.3	800	183.0 (2.3)	62.0	27.0	0.45	2.12	1028.1 (12.92)
	900	55.7 (0.7)	77.3	30.1	0.39	1.81	701.1 (8.81)
	1000	39.8 (0.5)	92.3	30.3	0.34	1.71	555.4 (6.98)

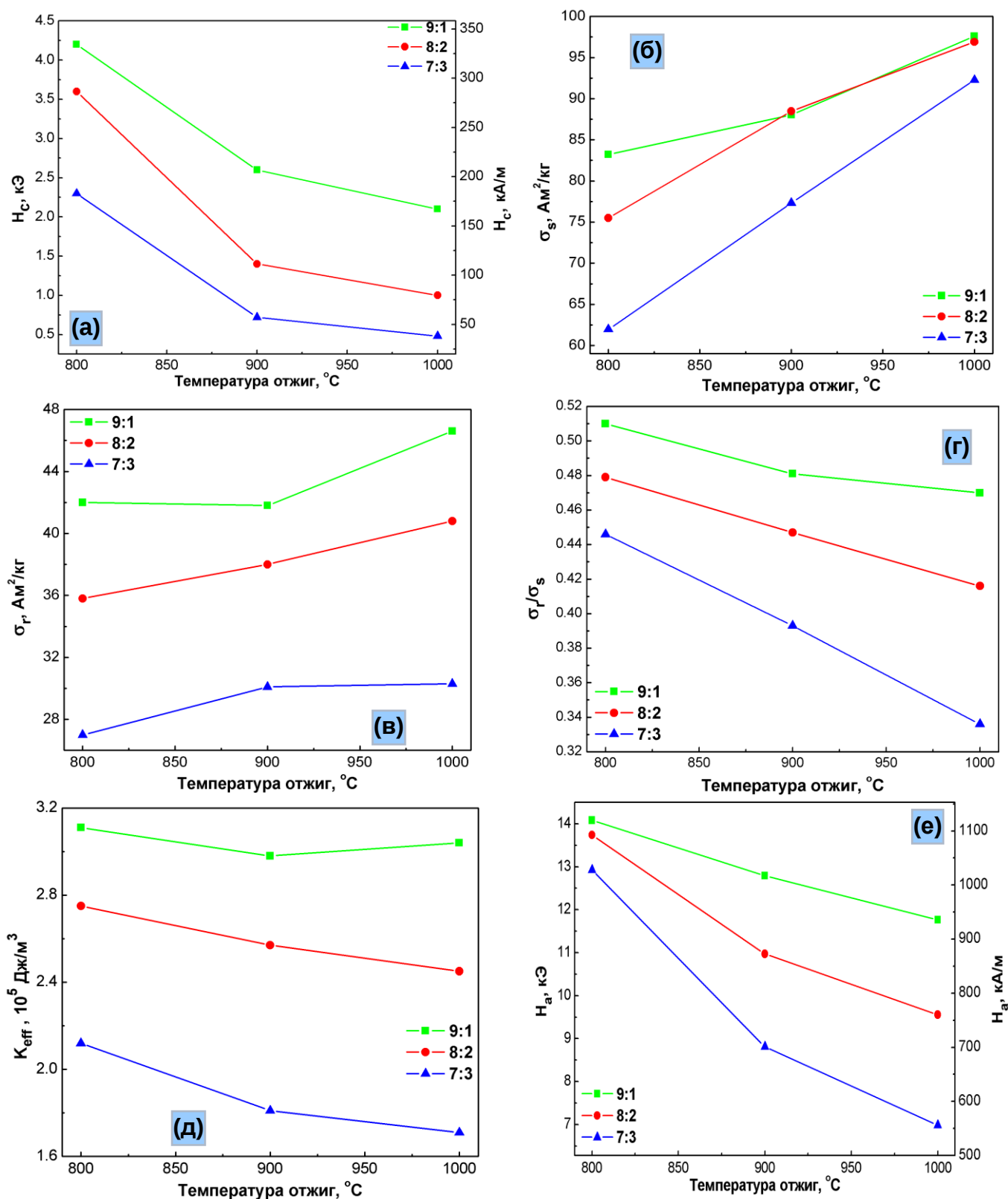


Рисунок 4.6. Изменение H_c (а), σ_s (б), σ_r (в), σ_r/σ_s (г), K_{eff} (д) и H_a (е) нанокмпозитов $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$, где $x = 0.1, 0.2$ и 0.3 , отожженных при 800, 900 и 1000 °C, 2 час, в зависимости от содержания Co (x) и температуры отжига.

Можно предположить две основные причины снижения коэрцитивной силы в магнитных наноконпозиционных системах. Во-первых, при увеличении объёмного содержания магнитомягкой фазы дипольное взаимодействие между магнитными моментами магнитомягких зёрен становится значительным [165]. Как следствие, ввиду низкого поля зародышеобразования, в них легко образуются домены обратной намагниченности, что и приводит к снижению коэрцитивной силы композита [166]. Во-вторых, магнитомягкие зёрна индуцируют дополнительные внутренние размагничивающие поля. Как следствие, при приложении размагничивающего поля доменные стенки легко перемещаются в пределах магнитомягких зёрен к границе раздела с соседними магнитотвёрдыми зёрнами и, за счет явления обменной связи между зёрнами, облегчают зарождение обратных доменов в них и перемагничивание магнитотвёрдой фазы. Таким образом, результирующая коэрцитивная сила композита также уменьшается по сравнению с коэрцитивной силой магнитотвёрдой фазы [167].

Удельную намагниченность насыщения различных композитов можно определить, воспользовавшись выражением для удельной намагниченности в приближении Стонера-Вольфарта [135]:

$$\sigma = \sigma_s \left(1 - \frac{b}{H^2} \right) \quad (4.6)$$

В уравнении (4.6), b – параметр, связанный с магнитокристаллической анизотропией.

В правом столбце рис. 4.6 полученные значения σ отложены в зависимости от обратного квадрата напряжённости намагничивающего поля. Здесь же приведены прямые линейной подгонки соответствующих экспериментальных данных. Как видим, для всех исследованных порошков имеет место хорошее или, по меньшей мере, удовлетворительное согласие между ними. Удельную намагниченность насыщения σ_s определяли, в соответствии с уравнением (4.6), по точке пересечения прямой с осью ординат. Кроме того, наклон этих линий является произведением σ_s и b , следовательно, определив σ_s , легко рассчитать значение параметра b . Подставляя полученное значение b в уравнение (4.7),

можно определить величину эффективной константы анизотропии (K_{eff}) для одноосного магнетика [142], [143].

$$K_{eff} = \sigma_s \left(\frac{15b}{4} \right)^{0.5} \quad (4.7)$$

Далее, зная K_{eff} и величину удельной намагниченности насыщения σ_s , с помощью уравнения (4.7) [143] можно рассчитать поле магнитной анизотропии (H_a) нанокompозита $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$.

$$H_a = \frac{2K_{eff}}{\sigma_s} \quad (4.8)$$

Сводка полученных нами экспериментально и расчётным путём значений основных магнитных характеристик нанокompозитов $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$, где $x = 0.1, 0.2$ и 0.3 , отожженных при $T_{отж} = 800, 900$ и 1000 °C, 2 час, а также порошков чистого $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, представлена в таблице 4.3. Как видно из результатов, приведённых в таблице 4.3 и на рис. 4.6(б, в), значения σ_s и σ_r порошков $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$ увеличиваются с повышением температуры отжига. При этом порошки нанокompозита $0.9\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/0.1\text{Co}$, отожженные при 1000 °C, имеют самые высокие из полученных значений σ_s и σ_r (97.6 и 46.6 А·м²/кг, соответственно), а порошки $0.7\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/0.3\text{Co}$, отожженные при 800 °C, имеют самые низкие значения σ_s и σ_r (62.0 и 27.0 А·м²/кг, соответственно).

Как видно на рис. 4.6(б), значения σ_s для всех композитов монотонно увеличиваются с повышением температуры отжига. Поскольку в данном случае результирующая удельная намагниченность определяется как суммарный магнитный момент единицы массы вещества, целесообразно увеличивать общую намагниченность нанокompозита за счет увеличения массовой доли магнитомягкой фазы, имеющей более высокую удельную намагниченность насыщения. С другой стороны, если нет обменного взаимодействия между кристаллитами магнитомягкой фазы с кристаллитами магнитотвёрдой фазы или оно очень слабое, неколлинеарное расположение спинов на границе раздела магнитотвёрдой и магнитомягкой фаз будет приводить к снижению результирующей намагниченности насыщения [168].

Анализируя изменения отношения σ_r/σ_s (рис. 4.6(г)) для порошков нанокompозитов $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$, где $x = 0.1, 0.2$ и 0.3 , отожженных при 800, 900 и 1000 °C, можно заключить, что даже в порошках, у которых петли гистерезиса не являются односвязными (имеется ступенька в нулевых полях), обменное взаимодействие между зёрнами магнитомягкой и магнитотвёрдой фаз имеет место.

Обменное взаимодействие между зёрнами магнитомягкой и магнитотвёрдой фаз приводит к тому, что магнитные моменты магнитомягкой фазы выстраиваются параллельно магнитным моментам соседних зерен магнитотвёрдой фазы. Следовательно, остаточная намагниченность композитов должна увеличиваться по мере увеличения содержания магнитомягкой фазы. Однако из-за недостаточно высокой анизотропии феррита [169] и малости характерной длины обменной связи [168] ориентирующее влияние обменного взаимодействия на ориентировку магнитных моментов в объёме зёрен магнитомягкой фазы ослабевает. Это наблюдается в результате увеличения размеров зёрен магнитомягкой фазы по мере увеличения температуры отжига и/или отсутствия магнитотвёрдых зёрен по соседству с некоторыми магнитомягкими зёрнами в случае большого содержания магнитомягкой фазы в нанокompозитах $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$ с высоким содержанием Co. Это приводит к наблюдаемому снижению отношения σ_r/σ_s в порошках, отожжённых при температурах выше 900 °C, а также при $x > 0.1$.

Как видно на рис. 6.6(г), с повышением температуры отжига отношение σ_r/σ_s почти линейно уменьшается с ростом x . Однако величина $\sigma_r/\sigma_s = 0.51$ (что больше Стонер-Вольфартовского предела для невзаимодействующих частиц, равного 0.5), полученная для порошков нанокompозита $0.1\text{Co}/0.9\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, отожженных при 800 °C, свидетельствует о том, что в них, благодаря однодоменной структуре зёрен, обменные взаимодействия превышают дипольные и реализуется обменно-связное состояние. Однако по мере увеличения объемной доли магнитомягкой фазы Fe_3O_4 в нанокompозите $0.1\text{Co}/0.9\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (в силу вышеназванных причин) значения σ_r/σ_s уменьшаются с 0.51 до 0.47 при 800 и

1000 °C соответственно, указывая на то, что порошки имеют многодоменную структуру [170].

Магнитная анизотропия является важным характеристическим параметром для магнитных наночастиц, который влияет на их остаточную намагниченность и процессы перемангничивания (тем самым, на коэрцитивную силу). Очевидным тому подтверждением являются работы по разработке магнитных наноматериалов для устройств записи и хранения данных с высокой плотностью [171].

Полученные нами с помощью уравнения (4.7) значения эффективной константы одноосной магнитной анизотропии K_{eff} для всех исследованных порошков приведены в таблице 4.3. На рис. 4.6(д) хорошо видно, что значения K_{eff} уменьшаются по мере увеличения концентрации магнитомягкой фазы, что, как уже отмечалось, обусловлено преобладанием слабых дальнедействующих дипольных взаимодействий над гораздо более сильными, но короткодействующими обменными взаимодействиями [27]. В работе Альмесьер и др. [172] сообщается об аналогичном поведении K_{eff} в порошках нанокompозита $\text{Sr}_{0.3}\text{Ba}_{0.4}\text{Pb}_{0.3}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}/\text{CuFe}_2\text{O}_4$. При этом авторы наблюдаемое снижение K_{eff} также связывают с увеличением содержания магнитомягкой фазы.

Распределения полей перемангничивания $dM(H)/dH$ являются не только наглядной иллюстрацией процессов перемангничивания в системах со сложными магнитными взаимодействиями, но также позволяют судить об эффективности обменной связи между зёрнами магнитотвёрдой и магнитомягкой фаз в магнитных нанокompозитах. Нами построены распределения полей перемангничивания $dM(H)/dH$ (приведены на рис. 4.7) для всех исследованных порошков нанокompозитов $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$, где $x = 0.1, 0.2$ и 0.3 , отожженных при 800, 900 и 1000 °C, 2 час. Как видно на рисунках, после отжига при 800 °C в порошках $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$ с $x = 0.1$ и 0.2 наиболее интенсивным является пик в окрестности сильных полей (более 400 кА/м), что свидетельствует о наличии сильного обменного взаимодействия между зёрнами магнитотвёрдой и магнитомягкой фаз в этих порошках. Однако уже при $x = 0.3$ интенсивности «обменного» и «дипольного» пиков (максимум последнего в окрестности 80

кА/м) сравниваются, т. е. обменное взаимодействие между зёрнами в этих порошках заметно ослабевает.

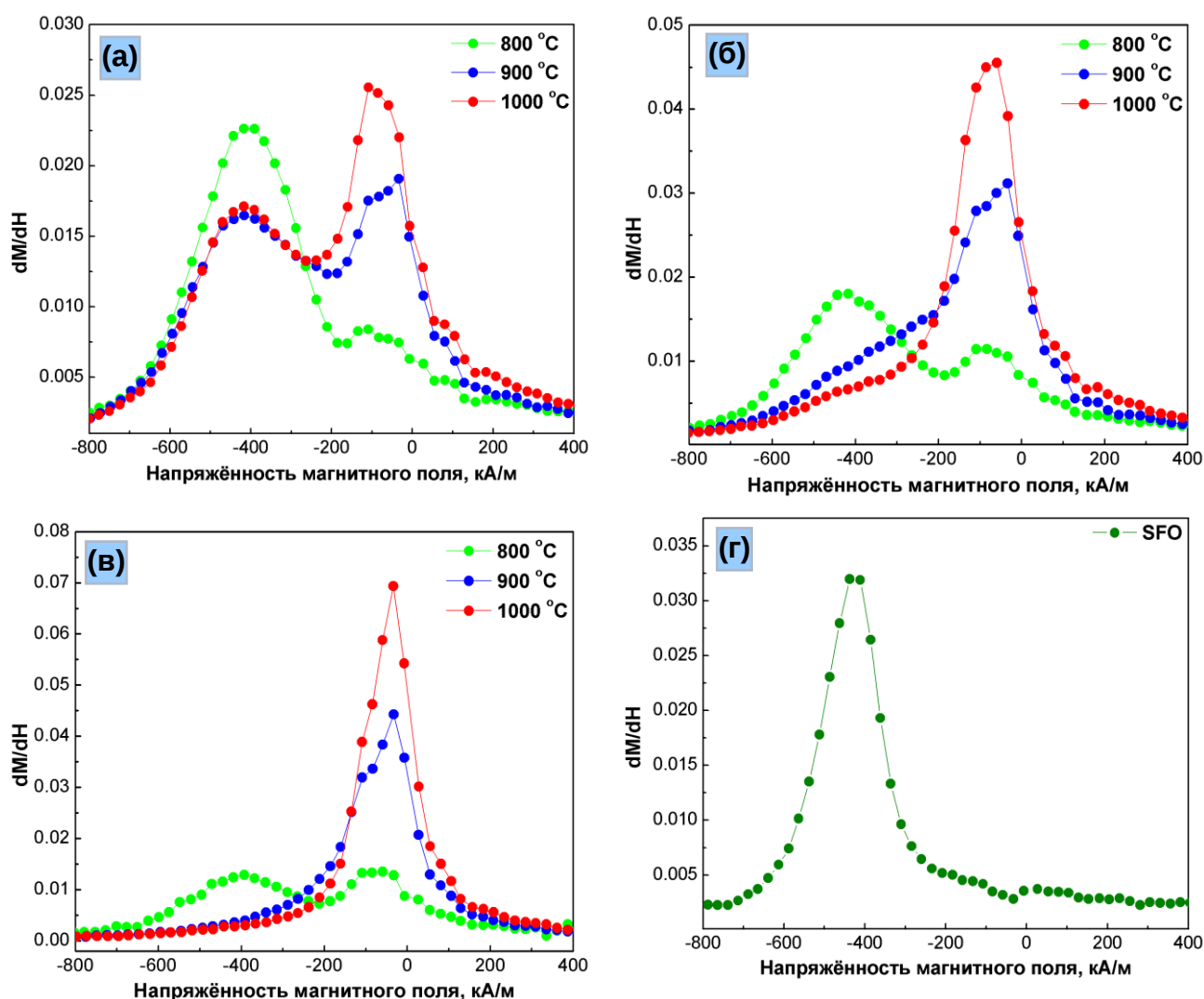


Рисунок 4.7. Распределения полей перемагничивания $dM(H)/dH$ в порошках нанокompозитов $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$, где $x = 0.1$ (а), 0.2 (б) и 0.3 (в), отожженных при 800, 900 и 1000 °C, 2 час, а также в наноструктурированном $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (г).

После отжига при 900 °C и 1000 °C в порошках нанокompозитов $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$ с $x = 0.1$ и 0.2 обменное взаимодействие между зёрнами слабее дипольного, а при $x = 0.3$ его проявления становятся меньше чувствительности эксперимента. То есть можно считать, что на перемагничивание порошков нанокompозита $0.7\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/0.3\text{Co}$, отожжённых при 900 °C и 1000 °C, обменные

взаимодействия между зёрнами магнитотвёрдой и магнитомягкой фаз не оказывают влияния.

В общем случае можно отметить, что увеличение интенсивности «дипольного» пика по мере увеличения объёмного содержания магнитомягкой фазы в нанокompозитах $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$ свидетельствует о том, что возрастает доля зёрен магнитомягкой фазы, которые не связаны обменным взаимодействием с зёрнами магнитотвёрдой фазы [168]. Кроме того, большая ширина «дипольного» пика, характерная для порошков нанокompозитов $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$ с $x = 0.1$ и 0.2 после всех исследованных температур отжига, а также для порошков $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$ с $x = 0.3$ после отжига при 800°C , указывает на то, что распределение по размерам зёрен магнитомягкой фазы, не участвующих в обменном взаимодействии с зёрнами магнитотвёрдой фазы, является очень широким [168].

Размер магнитотвёрдых и магнитомягких зёрен является одним из наиболее важных и эффективных параметров для получения оптимальной обменной связи в магнитотвёрдых/магнитомягких нанокompозитах [173]. Наиболее эффективно обменное взаимодействие в магнитных нанокompозитах проявляется, когда размеры кристаллитов магнитомягкой фазы равны или меньше приблизительно удвоенной толщине блоховской доменной стенки в магнитотвёрдой фазе (δ_B). Известно [120], что ширина доменной стенки в гексаферрите $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, определяемая выражением:

$$b_{cs} = \pi \left(\frac{A_s}{2K_h} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.9)$$

где A_s – константа обмена магнитомягкой фазы, равная 1.2×10^{-11} Дж/м [121] и K_h – эффективная константа анизотропии магнитотвёрдой фазы 3.2×10^5 Дж/м³ (расчетная) или 3.6×10^5 Дж/м³ согласно [119], равна $\delta_B \approx 13.4$ нм.

То есть для получения достаточно сильной обменной связи размер зерен магнитомягкой фазы должен быть меньше $2b_{cs} \approx 25.2 \dots 26.8$ нм.

Из результатов рентгеноструктурного анализа (таблица 4.2) следует, что размер зёрен магнитомягкой фазы в порошках $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$ с 0.1 мас. % Co,

отожженных при 800 °С, находится в диапазоне критических размеров, необходимых для реализации обменной связи, что вполне согласуется с результатами, приведёнными на рис. 4.6(г) и рис. 4.7 (а), являясь косвенным подтверждением достоверности полученных нами результатов.

4.4. Заключение по главе 4

Процесс высокоэнергетического помола с последующим отжигом механоактивированных порошков при температурах 800, 900 и 1000 °С успешно использован для синтеза порошков магнитотвёрдых нанокмполитов номинального состава $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$, где $x = 0.1, 0.2$ и 0.3 . Рентгенофазовый анализ показал сосуществование гексаферрита М-типа $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ в качестве магнитотвёрдой фазы и феррита-шпинели Fe_3O_4 в качестве магнитомягкой фазы.

Установлено, что по мере увеличения содержания Co (x) и температуры отжига механоактивированных порошков $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$: (1) увеличивается объемная доля магнитомягкой фазы Fe_3O_4 ; (2) увеличивается средний размер зёрен магнитомягкой и магнитотвёрдой фаз; (3) петли магнитного гистерезиса сужаются; (4) магнитотвердые свойства порошков падают, при этом порошки нанокмполита $0.9\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/0.1\text{Co}$, отожженные при 800 °С, имеют наибольшую из измеренных H_c и σ_r/σ_s (последнее больше Стонер-Вольфартовского предела, что свидетельствует о реализации в них обменно-связного состояния), а после отжига при 1000 °С – наибольшие значения σ_s и σ_r .

Указанные изменения фазово-структурного состояния механоактивированных порошков $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$ коррелируют с графиками распределения полей перемангничивания $dM(H)/dH$, которые свидетельствуют, в частности, о наличии сильного обменного взаимодействия между зёрнами магнитотвёрдой и магнитомягкой фаз в порошках $0.9\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/0.1\text{Co}$, отожжённых при 800 °С. Предполагается, что синтезированные материалы обладают достаточно высокими магнитотвёрдыми свойствами и могут быть использованы в устройствах магнитной записи и постоянных магнитах.

ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ПОМОЛА НА МАГНИТНЫЕ ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА ЗАКРИСТАЛЛИЗОВАННОГО БЫСТРОЗАКАЛЁННОГО СПЛАВА $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$

5.1. Рентгеновские дифракционные спектры порошков

$\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$

На рис. 5.1 приведены рентгеновские дифракционные спектры исходного быстрозакалённого порошка сплава номинального состава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$ и порошков сплава после высокоэнергетического помола длительностью 0.5, 1, 2, 4 и 8 час, промытых в толуоле и этаноле, соответственно (описание процесса получения порошков для исследований приведено в пп. 2.3.2.1). Анализ спектров показывает (в таблице 5.1 в качестве примера приведён фазовый состав и параметры подгонки спектров порошков, промытых в толуоле, а также параметры решётки и дифракционного спектра фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), что после измельчения и промывки все порошки состоят из магнитотвердой фазы типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (тетрагональная структура, пространственная группа P42/mnm), а также небольшого количества магнитомягкой фазы $\alpha\text{-Fe}$ (кубическая структура, пространственная группа $\text{Im}\bar{3}\text{m}$) и оксида Nd_2O_3 . Стабильность магнитотвердой фазы и малое количество обнаруживаемых оксидов можно объяснить использованием поверхностно-активного вещества и растворителей.

Как видно из результатов, приведённых в таблице 5.1, по мере увеличения времени измельчения с 0.5 до 8 ч дифракционные линии фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ становятся шире и демонстрируют монотонное уменьшение интенсивности, что очевидно является следствием уменьшения размера зёрен, а также накоплением дефектов структуры [174].

Наблюдаемое отношение интенсивностей линий (006) и (105) ($I_{(006)}/I_{(105)}$) порошков, промытых в толуоле, намного больше, чем у порошков, промытых в

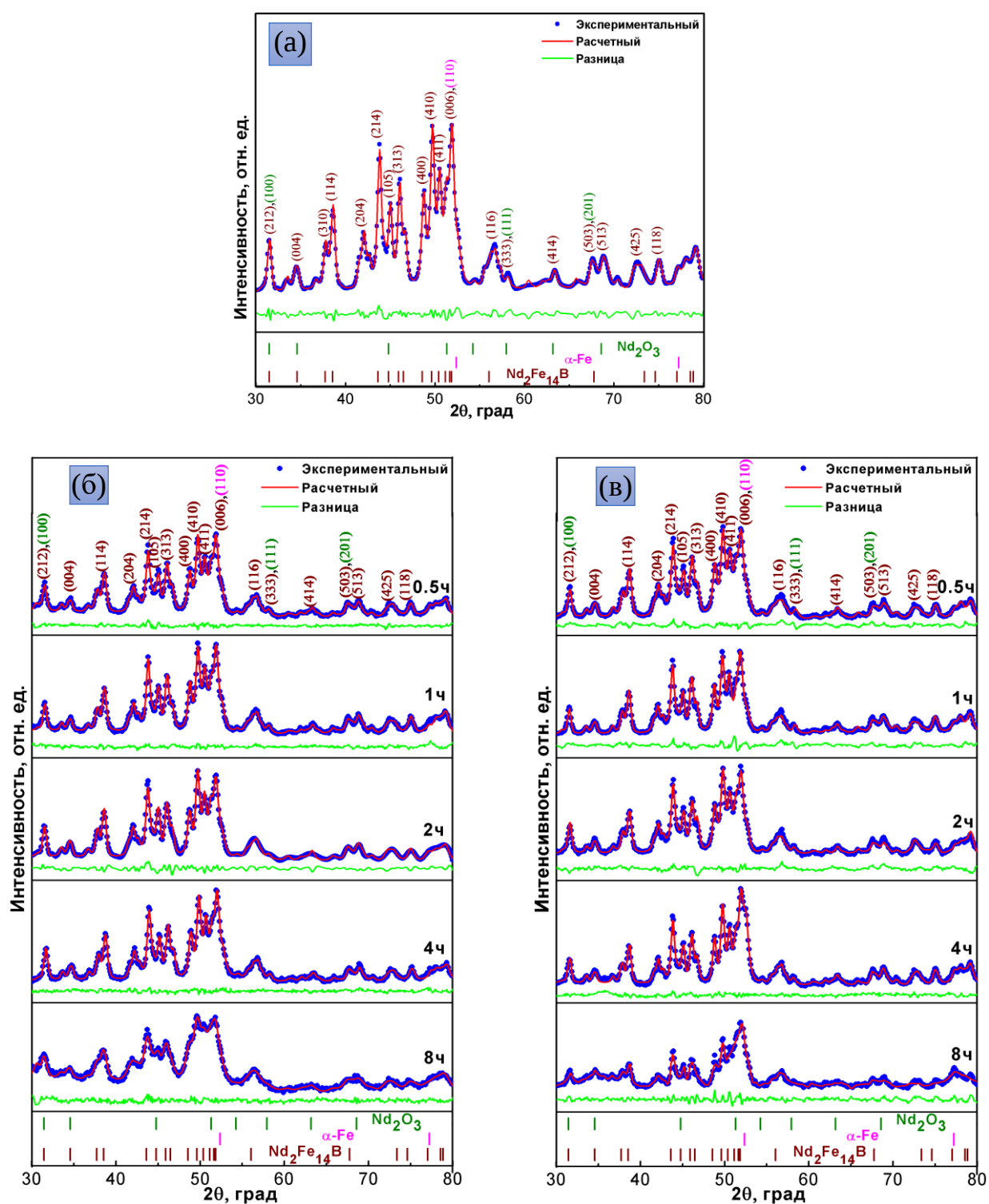


Рисунок 5.1. Рентгеновские дифракционные спектры исходного быстрозакалённого порошка сплава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$ (а) и порошков сплава после высокоэнергетического помола длительностью 0.5, 1, 2, 4 и 8 ч, промытых в толуоле (б) и этаноле (в).

Таблица 5.1. Объемная доля фаз, параметры решётки (a , c , V_{cell}) и дифракционных спектров (отношение интенсивностей линий $I_{(006)}/I_{(105)}$, ширина линии (006) на половине высоты) фазы $Nd_2Fe_{14}B$, а также подгоночные параметры расчётных дифракционных спектров порошков сплава $Nd_{9.6}Fe_{80.3}Zr_{3.7}B_{6.4}$ в исходном состоянии и после измельчения в течение 0.5 ... 8 ч, а затем последовательно промывали в толуоле.

Время измельчения, час	Фазовый состав, %			Параметры решётки и дифракционного спектра фазы $Nd_2Fe_{14}B$					Параметры подгонки		
	$Nd_2Fe_{14}B$	α -Fe	Nd_2O_3	a , нм	c , нм	V_{cell} , Å ³	$I_{(006)}/I_{(105)}$	$\Delta\theta_{(006)}$, град	R_{wp}	R_{exp}	χ^2
0	94 ± 2	4 ± 2	2 ± 1	8.775	12.121	933.4	5.01	0.86	1.82	1.38	1.65
0.5	92 ± 2	5 ± 2	3 ± 1	8.782	12.132	935.7	4.65	0.95	1.84	1.48	1.47
1	92 ± 2	5 ± 2	4 ± 1	8.783	12.133	935.9	4.26	1.16	1.61	1.22	1.65
2	90 ± 2	6 ± 2	4 ± 1	8.784	12.134	936.1	3.74	1.18	1.89	1.35	1.87
4	87 ± 2	8 ± 2	5 ± 1	8.785	12.137	936.5	3.12	1.37	1.86	1.48	1.51
8	81 ± 2	12 ± 2	7 ± 1	8.801	12.146	943.3	2.99	2.10	1.92	1.4	1.86

этаноле, т.е. степень ориентировки у первых выше. В этой связи можно предположить, что у порошков $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$, промытых в толуоле, прямоугольность петель магнитного гистерезиса должна быть больше.

Как видно из результатов, приведённых в таблице 5.1, при увеличении времени измельчения с 0.5 до 8 ч параметры решетки a и c увеличиваются. Это увеличение может быть связано с большим количеством дефектов (межузельных атомов), возникающих в процессе измельчения [1].

Изменения размеров областей когерентного рассеяния $\langle D \rangle$ (учитывая дисперсность микроструктуры порошков исходного сплава этот размер можно отождествить с размерами кристаллитов фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) и микродеформации решётки ϵ , рассчитанные по уширению линий соответствующего дифракционного спектра, приведены на рис. 5.2. Напомним, что для фазово-структурного анализа рентгеновских дифракционных спектров, включая определение величин $\langle D \rangle$ и ϵ , мы использовали программный пакет Rigaku PDXL. Параметры подгонки, а именно: R_{exp} и R_{wp} – экспериментальный и расчётный профили спектров соответственно, χ^2 – критерий качества подгонки, приведены в таблице 5.1.

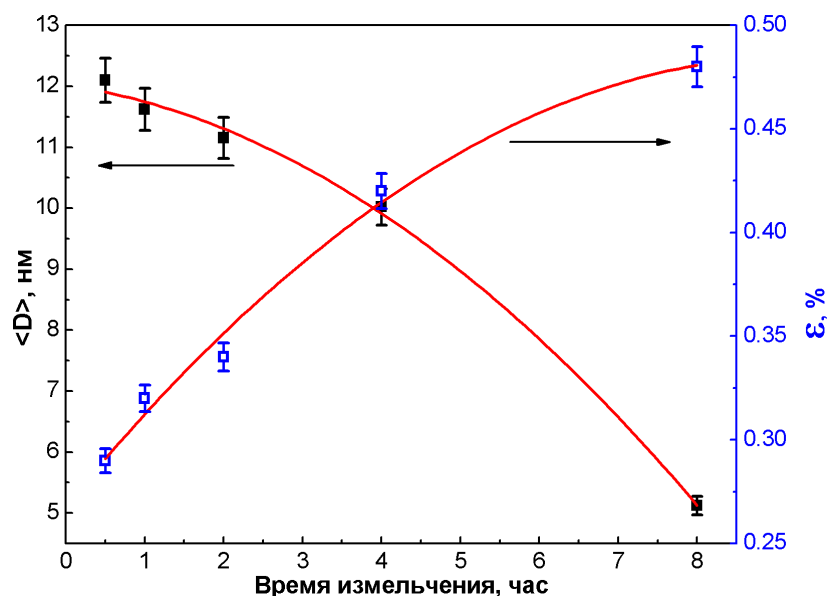


Рисунок 5.2. Средний размер кристаллитов $\langle D \rangle$ и микродеформация ϵ фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в порошках $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$, измельченных 0.5 ... 8 час и промытых в толуоле (красные линии – результат полиномиальной аппроксимации).

На рис. 5.2 видно, что при увеличении времени измельчения из-за взаимодействий порошок-порошок, порошок-шарики и порошок-стенка значения микродеформации решётки ε увеличиваются почти в два раза (с 0.29 до 0.48 %), а параметр $\langle D \rangle$ наоборот, уменьшается более чем в два раза (с 12.1 до 5.12 нм), после 8 ч измельчения, т. е. процесс механоактивации более эффективно снижает $\langle D \rangle$.

Анализ рентгеновских дифракционных спектров показывает, что высокоэнергетический помол влияет на анизотропию закристаллизованных быстрозакалённых порошков сплава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$. Как видно из результатов, приведённых в таблице 5.1, по мере увеличения времени измельчения с 0.5 до 8 ч ширина пика $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (006) на половине высоты постепенно увеличивается. Одновременно происходит уменьшение величины отношения $I_{(006)}/I_{(105)}$. Всё это указывает на то, что длительное измельчение ухудшает кристаллическую текстуру фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, делая их всё более и более изотропными [174].

5.2. Влияние промывочных жидкостей на морфологию частиц

На рис. 5.3 представлены микрофотографии, полученные с помощью saniрующего электронного микроскопа, порошков сплава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$ после помола в течение 0.5 ... 8 час, промытых в толуоле (столбец слева) и этаноле (столбец справа) соответственно. Как видно на фото, по мере увеличения продолжительности помола происходит уменьшение толщины и поперечных размеров частиц. При этом после 2 часов измельчения частицы приобрели окончательную равноосную форму вследствие баланса между скоростью холодной сварки и процессом дробления. При большей длительности помола заметных изменений в морфологии частиц не происходило, они лишь становились мельче, стремясь к определённому предельному значению.

Следует отметить, что средний размер частиц порошков, промытых в толуоле, меньше, чем у порошков, промытых в этаноле. Различаются они и морфологически. Порошки, промытые в этаноле, в основном состоят из частиц

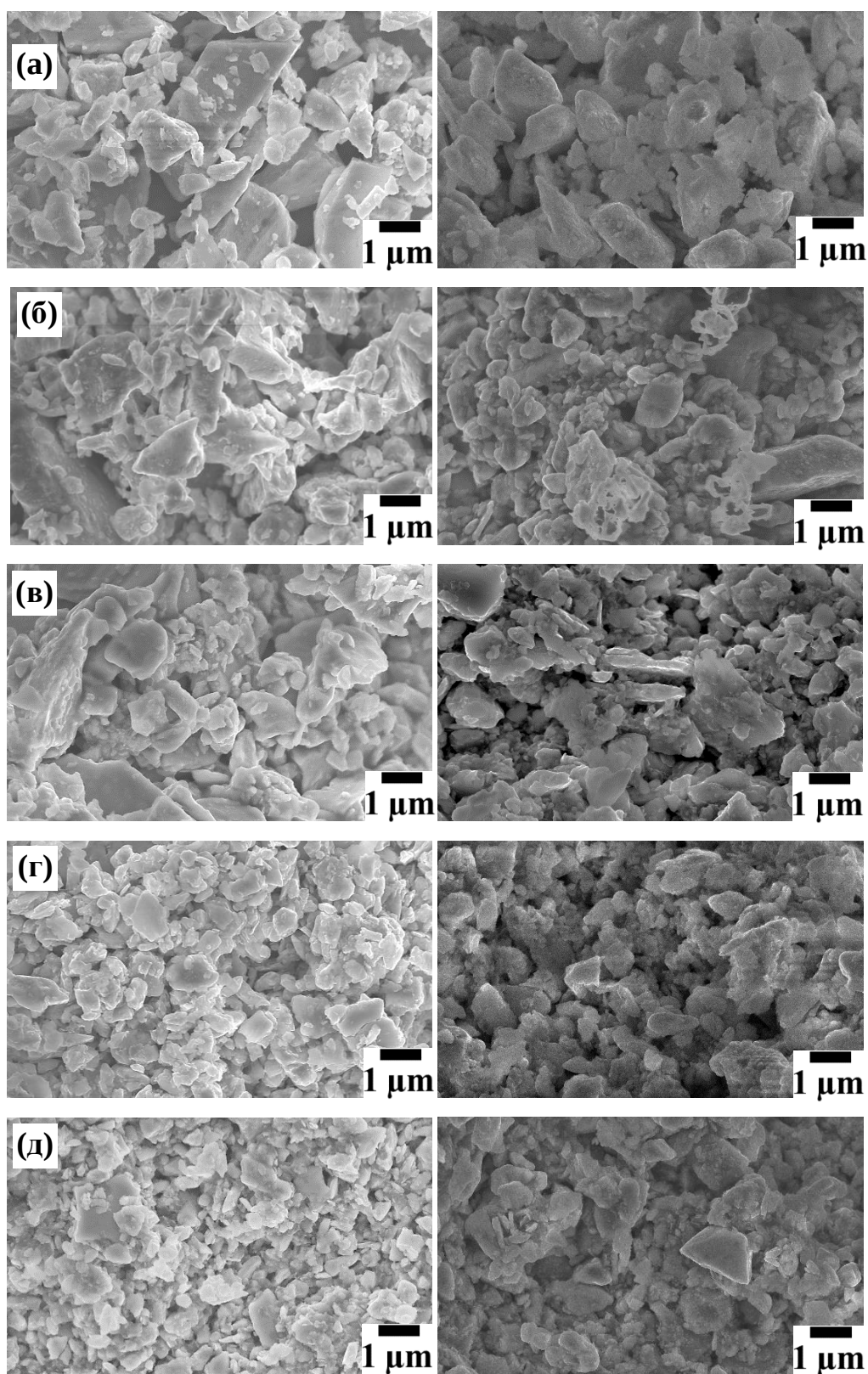


Рисунок 5.3. СЭМ-изображения порошков $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$, измельченных в течение (а) 0.5 ч, (б) 1 ч, (в) 2 ч, (г) 4 ч и (д) 8 ч, а затем промытых в толуоле (левый столбец) или этаноле (правый столбец).

неправильной формы микронного размера. Можно предположить, что этанол недостаточно полно удаляет олеиновую кислоту с поверхности частиц и после промывки они опять слипаются, образуя агломераты. Наоборот, в порошках, промытых в толуоле, были обнаружены даже субмикронные наночастицы. То есть толуол хорошо растворяет олеиновую кислоту и после промывки в нём поверхность порошков чистая, их слипания не происходит.

В этой связи можно отметить, что, как жирная кислота, олеиновая кислота является практически неполярным соединением. Следовательно, следуя принципу «подобное растворяется в подобном», олеиновая кислота легче растворяется в неполярном растворителе (толуоле), чем в полярном растворителе (этаноле) [175]. Олеиновая кислота представляет собой поверхностно-активное вещество с карбоксильными группами (гидрофильные, полярные) и длинными углеродными цепями (гидрофобные, неполярные). Свойства соответствующих водородных связей и полярность молекулы олеиновой кислоты позволяют понять её поведение [175].

На рис. 5.4 приведено СЭМ-изображение и результаты энергодисперсионного анализа (ЭДС) порошка сплава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$, измельченного в течение 1 часа и промытого в толуоле. ЭДС-анализ показал равномерное распределение Nd и Fe во всех проанализированных областях, что свидетельствует об однородности химического состава и структуры порошков.

5.3. Магнитные гистерезисные свойства порошков $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$

На рис. 5.5(а) и рис. 5.5(б) приведены петли магнитного гистерезиса порошков быстрозакалённого сплава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$, измельченных в течение 0.5 ... 8 час и промытых в этаноле и в толуоле, соответственно. Как видно, все они очень широкие, что указывает на высокие магнитотвёрдые свойства всех исследованных порошков [55].

На рис. 5.6(а) приведены зависимости коэрцитивной силы H_c порошков сплава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$ от длительности помола. Как видно, они имеют немо-

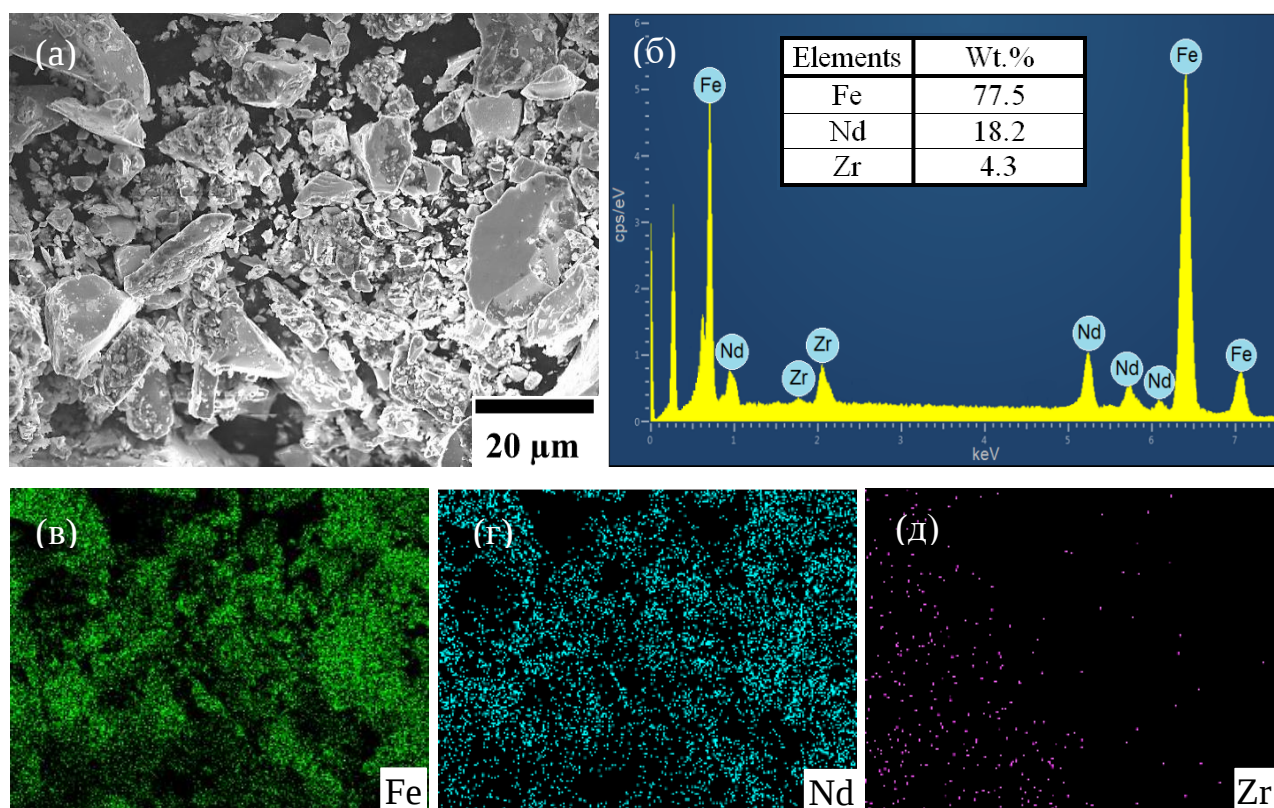


Рисунок 5.4. (а) СЭМ -изображение, (б) ЭДС-спектр порошка сплава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$, измельченного в течение 1 часа и промытого в толуоле. ЭДС-картирование Fe (в), Nd (г) и Zr (д).

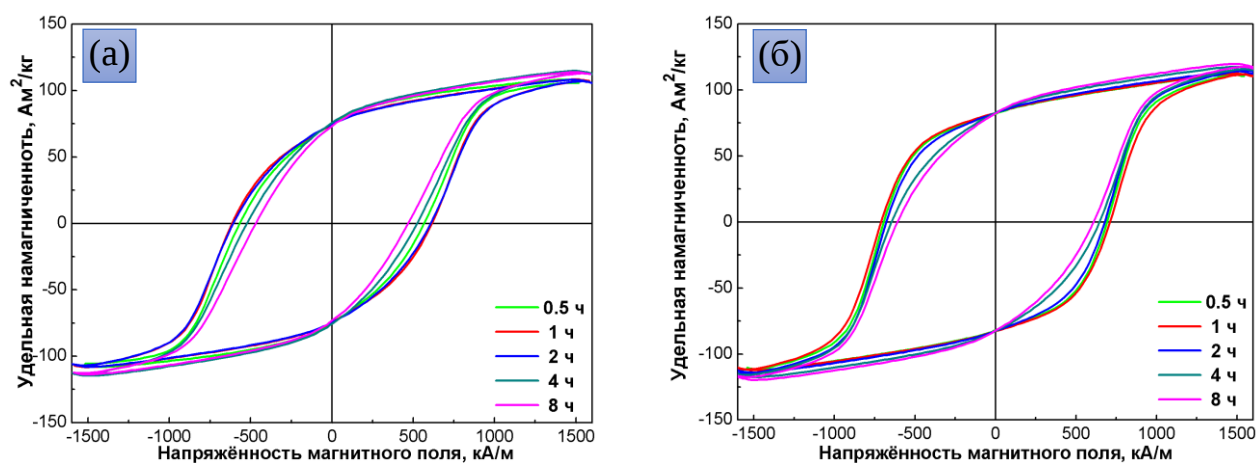


Рисунок 5.5. Петли магнитного гистерезиса порошков сплава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$, измельченных в течение 0.5 ... 8 час, промытых в этаноле (а) и толуоле (б).

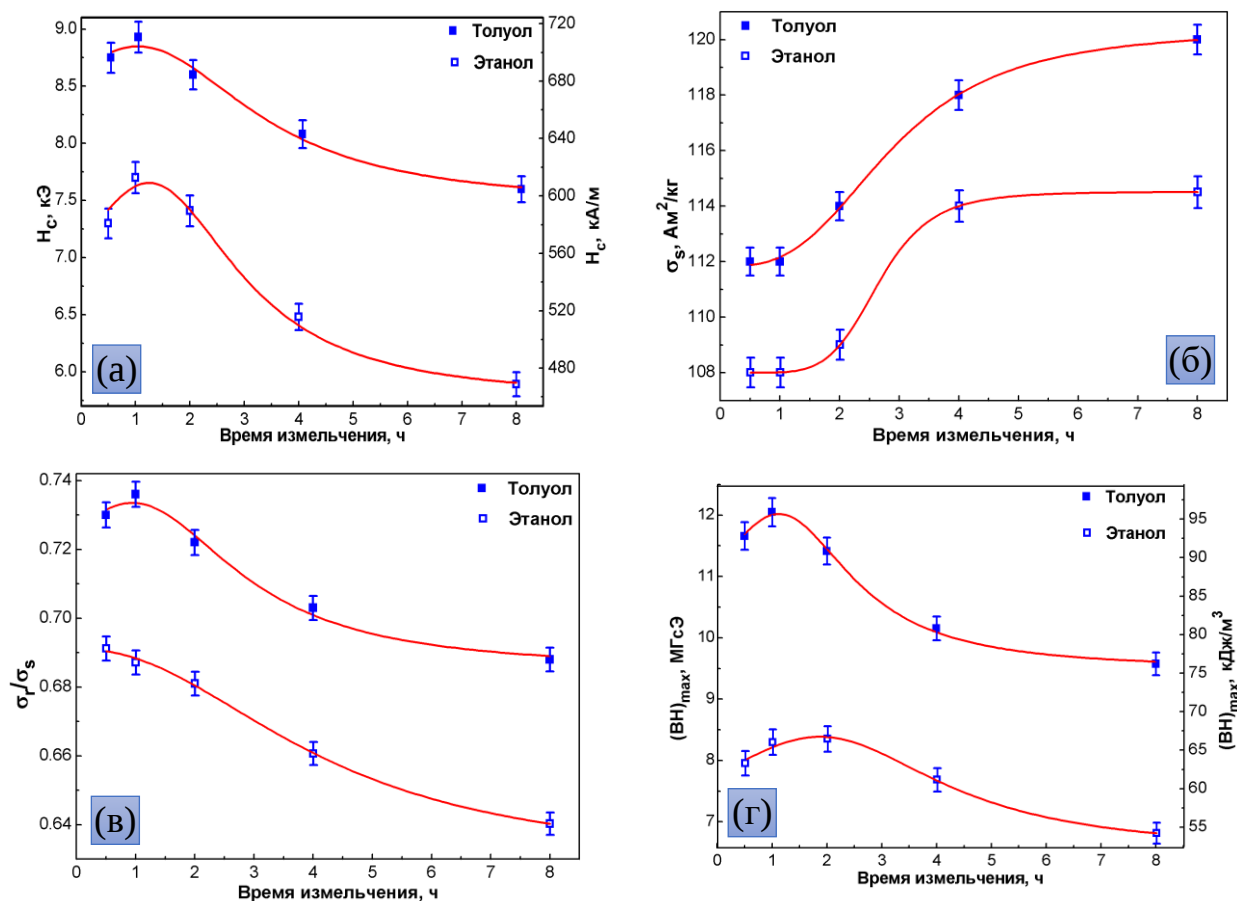


Рисунок 5.6. Изменения коэрцитивной силы H_c (а), удельной намагниченности в поле 2 Тл σ_s (б), величины отношения σ_r/σ_s (в) и максимального энергетического произведения $(BH)_{\max}$ (г) порошков сплава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$, измельченных в течение 0.5 ... 8 час, а затем промытых в толуоле и этаноле. Аппроксимацию экспериментальных значений проводили с помощью функции Лоренца.

нотонный характер, при этом и для порошков, промытых в толуоле, наибольшее значение $H_c = 709.8$ кА/м (≈ 8.92 кЭ), и для порошков, промытых в этаноле, наибольшее значение $H_c = 615.1$ кА/м (≈ 7.73 кЭ), достигаются после помола в течение 1 часа, снижаясь до 604.8 кА/м (≈ 7.60 кЭ) и 468.7 кА/м (≈ 5.89 кЭ) соответственно после помола длительностью 8 часов.

В работах [176-178] наибольшие значения H_c были получены: для порошков $\text{Nd}_{15.5}\text{Fe}_{78.5}\text{B}_6$, промытых гексаном/спиртом, $H_c = 266.6$ кА/м (3.35 кЭ); для порошков $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, промытых этанолом, $H_c = 510.9$ кА/м (6.42 кЭ), и для

порошков $\text{Nd}_{26}\text{Fe}_{71.25}\text{Co}_{1.8}\text{B}_{0.95}$, промытых гексаном, $H_c = 608.0$ кА/м (7.64 кЭ) (таблица 5.2). То есть полученное нами наибольшее значение коэрцитивной силы на сплаве достехиометрического состава, существенно выше.

Результаты рентгеновских дифракционных исследований (рис. 5.1, таблица 3.1) и СЭМ-изображения порошков (рис. 5.3) показывают, что причиной увеличения коэрцитивной силы в процессе увеличения длительности помола до 1 часа может быть уменьшение размеров частиц [55], а последующее снижение H_c (при больших длительностях помола) может быть связано с увеличением объёмной доли магнитомягких фаз, – α -Fe и аморфной фазы [179] в результате распада магнитотвёрдой фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

На рис. 5.6(б) видно, что увеличение длительности измельчения приводит к увеличению значений удельной намагниченности в поле 2 Тл σ_s со 112 до 120 $\text{А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ у порошков, промытых в толуоле, и со 108 до 114 $\text{А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ у порошков, промытых в этаноле. Это увеличение также, вероятно, связано с увеличением объёмного содержания фазы α -Fe, обладающей высокой удельной намагниченностью насыщения ($\sigma_s = 210 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$) [180].

Немонотонный характер изменения величины отношения σ_r/σ_s (рис. 5.6(в)), учитывая результаты рентгеновского фазового анализа, может быть следствием развития двух конкурирующих процессов: (а) усиления ориентирующего влияния обменного взаимодействия между кристаллитами магнитотвёрдой фазы в результате измельчения порошков (на начальном этапе помола) и (б) ослабления обменной связи между кристаллитами магнитотвёрдой фазы в результат появления аморфной фазы (магнитомягкой прослойки) между ними в процессе помола большой длительности [55].

Анализируя результаты, приведённые на рис. 5.6, можно заключить, что по сравнению с порошками сплава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$, промытыми после помола в этаноле, магнитные гистерезисные свойства порошков, промытых в толуоле, выше, что, в принципе, является косвенным свидетельством того, что олеиновая кислота лучше растворяется в неполярном растворителе (толуоле), в отличие от

Таблица 5.2. Сравнение магнитных свойств порошков NdFeB, полученных с помощью ВЭП.

Состав сплава	Время измельче- ния (ч)	Промывочный растворитель	H_c , кА/м (кЭ)	σ_s , А·м ² /кг	σ_r , А·м ² /кг	σ_r/σ_s	$(BH)_{\max}$, кДж/м ³ (MGOe)	Ссылка
Nd ₂₆ Fe _{71.25} Co _{1.8} B _{0.95}	2	Гексан	604.9 (7.64)	-	-	0.58	-	[176]
Nd _{15.5} Fe _{78.5} B ₆	2	Гексан/ спирт	266.6 (3.35)	107	62.1	0.58	-	[181]
Порошок Nd ₂ Fe ₁₄ B	10	Этанол	350.1 (4.40)	109	-	-	64.5 (8.1)	[55]
Nd ₁₆ Fe ₆₆ Ni ₁₀ B ₈	2	Этанол	148.0 (1.86)	79	43	0.54	-	[177]
Порошок Nd ₂ Fe ₁₄ B	5	Этанол	509.3 (6.40)	101	66	0.65	-	[178]
Порошок Nd ₂ Fe ₁₄ B	48	Этанол	190.9 (2.40)	113.2	48.9	0.43	19.3 (2.43)	[182]
Nd _{9.6} Fe _{80.3} Zr _{3.7} B _{6.4}	1	Толуол	709.8 (8.92)	112	82.7	0.74	97.9 (12.3)	This work

полярного растворителя (этанол). Это приводит к меньшему количеству оставшегося поверхностно-активного вещества на поверхности частиц и, как следствие, более высоким значениям удельной намагниченности и связанным с нею магнитным гистерезисным характеристикам (σ_r , σ_r/σ_s , $(BH)_{\max}$).

Вышесказанное подтверждается тем, что для всех исследованных порошков величина отношения $\sigma_r/\sigma_s > 0.5$ (стонер-вольфартовский предел для однодоменных невзаимодействующих частиц), а наибольшее из полученных значений σ_r/σ_s равно 0.74, что значительно больше значений $\sigma_r/\sigma_s = 0.58$ и 0.65, полученных в работах [178,181] на порошках сплавов $\text{Nd}_{15.5}\text{Fe}_{78.5}\text{B}_6$ и $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ соответственно. То есть исследованные нами порошки находятся в обменно-связном состоянии, а обменное взаимодействие между зёрнами $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ является очень сильным.

Как видно на рис. 6(г), промывка порошков $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$ в толуоле после 1 часа измельчения даёт наибольшее значение для максимального энергетического произведения $(BH)_{\max} = 97.9 \text{ кДж/м}^3$ ($\approx 12.3 \text{ MGOe}$). Это значение, как видно из результатов, приведённых в таблице 5.2), на 34 % и 80 % выше, чем полученные значения $(BH)_{\max}$ для порошков $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$, измельченных в течение 10 и 48 часов соответственно [55,182].

Следовательно, как это следует из вышесказанного, а также видно из сравнения свойств порошков после помола исследованного нами сплава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$ и свойств механоативированных порошков на основе сплавов системы Nd-Fe-B, приведённых в работах (таблица 5.2), процедура промывки, а также тип промывочной жидкости оказывают существенное влияние на магнитные гистерезисные свойства быстрозакалённых порошков, подвергнутых высокоэнергетическому помолу в шаровой мельнице в присутствии поверхностно-активных веществ.

На рис. 5.7 приведены изменения H_c в зависимости от среднего размера кристаллитов $\langle D \rangle$ (рис. 5.7(а)) и объёмного содержания фазы $\alpha\text{-Fe}$ (рис. 5.7(б)). Как видно, в обоих случаях полученные зависимости свидетельствуют об очевидной

корреляции H_c как с $\langle D \rangle$, так и с количеством α -Fe в порошках. В частности, H_c достигает максимального значения при $\langle D \rangle = 11.6$ нм, после чего происходит её резкое падение, обусловленное изменением механизма перемангничивания порошков в результате ослабления обменного взаимодействия между кристаллитами основной магнитотвёрдой фазы, – механизм когерентного вращения магнитных моментов в обменно связанных кристаллитах заменяется на механизм смещения границ доменов взаимодействия, что очень похоже на переход кристаллитов из однодоменного в многодоменное состояние [183].

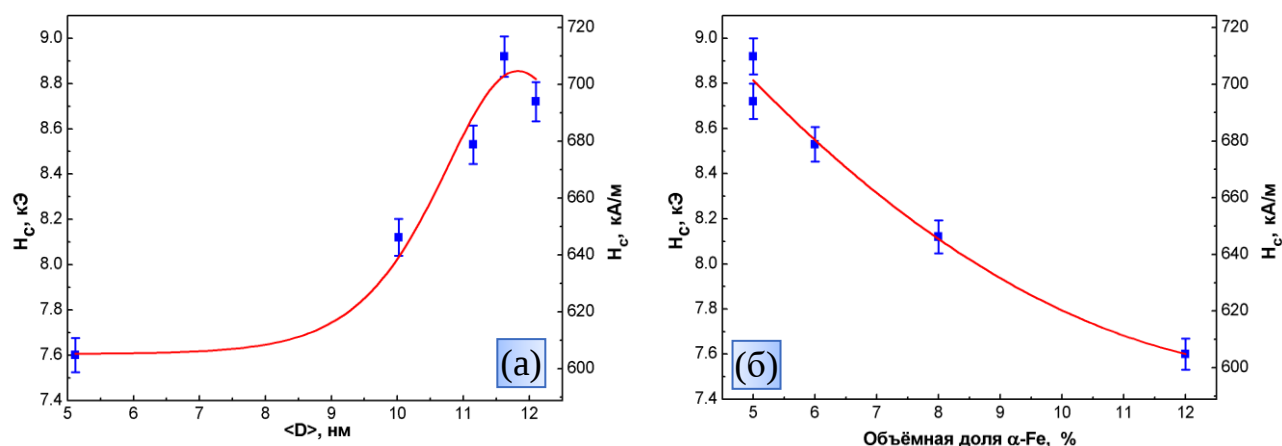


Рисунок 5.7. H_c порошков $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$, измельченных от 0.5 до 8 ч, а затем промытых в толуоле, в зависимости от $\langle D \rangle$ (а) и от объемной доли α -Fe (б).

Аппроксимацию проводили с помощью функции Лоренца (красная линия).

Из результатов, приведённых в таблице 5.1, видно, что по мере увеличения времени измельчения с 0.5 до 8 часов в порошках увеличивается объемное содержание магнитомягкой фазы α -Fe. При этом следует отметить, что масса мелющих шариков (из нержавеющей стали) оставалась неизменной до и после процесса измельчения, что позволяет предположить, что образовавшееся α -Fe является прямым результатом разложения фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. С другой стороны, на рис.

5.7(б) видно, что с увеличением объемной доли α -Fe (одновременно увеличивается содержание аморфной фазы) H_c монотонно уменьшается, что, как уже говорилось, может быть связано с образованием доменов взаимодействия в результате магнитного контакта зёрен $Nd_2Fe_{14}B$ [180,184].

5.4. Удельная намагниченность насыщения магнитотвердой фазы

Связь между фазовым составом и σ_s порошков рассчитывали по аддитивному вкладу фаз в общую удельную намагниченность [185]:

$$\sigma_s = \sigma_N V_N + \sigma_{Fe} V_{Fe} \quad (5.1)$$

или используя соотношение [186]:

$$\sigma_s = \frac{\sigma_N \rho_N V_N + \sigma_{Fe} \rho_{Fe} V_{Fe}}{\rho_N V_N + \rho_{Fe} V_{Fe}} \quad (5.2)$$

В то время как σ_r определяется [184]:

$$\sigma_r = k_N \sigma_N V_N + 0.832 \sigma_{Fe} V_{Fe} \quad (5.3)$$

где σ_N , $\sigma_{Fe} = 164$ и $210 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ – соответственно удельная намагниченность насыщения $Nd_2Fe_{14}B$ и α -Fe [180], $\rho_N = 7642 \text{ кг/м}^3$, $\rho_{Fe} = 7873 \text{ кг/м}^3$ – теоретическая плотность $Nd_2Fe_{14}B$ и α -Fe [187] и V_N , V_{Fe} – объемная доля фаз $Nd_2Fe_{14}B$ и α -Fe соответственно. Коэффициент K_N – отношение остаточной намагниченности к намагниченности насыщения магнитотвердой фазы $Nd_2Fe_{14}B$, равное 0.5 для кристаллитов при их случайной ориентации и 0.832 для магнитотвердых однодоменных частиц $Nd_2Fe_{14}B$ и магнитомягкой фазы (α -Fe) [184,185].

Используя уравнения (5.1) и (5.2), ожидаемые значения σ_N были оценены по экспериментальным значениям σ_s , V_N и V_{Fe} (таблица 5.3). Отличие экспериментально полученной удельной намагниченности ($\sigma_N = 108.0 \pm 2.5 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$) и расчётной удельной намагниченности ($\sigma_N = 164 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$) [180], вероятно, является результатом

того, что атомы Zr входят в решетку фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и замещают позиции Fe и Nd [188], уменьшая тем самым её удельную намагниченность.

Таблица 5.3. Экспериментально полученные значения σ_s и σ_r для порошков $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$, измельченных в течение от 0.5 до 8 часов, а затем промытых в толуоле. Расчётные значения удельной намагниченности фазы со стехиометрией $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$: $\sigma_N(\text{A})$ – использовано уравнение (5.1), $\sigma_N(\text{B})$ – использовано уравнение (5.2) и $\Delta\sigma_N$ – разность $\sigma_N(\text{A}) - \sigma_N(\text{B})$.

Время измельчения (ч)	Экспериментально полученные значения		$\sigma_N (\text{A} \cdot \text{M}^2/\text{кг})$		$\Delta \sigma_N$ ($\text{A} \cdot \text{M}^2/\text{кг}$)
	$\sigma_s (\text{A} \cdot \text{M}^2/\text{кг})$	$\sigma_r (\text{A} \cdot \text{M}^2/\text{кг})$	A	B	
0	115	82.5	111.0	110.8	0.12
0.5	112	81.9	106.7	106.5	0.15
1	112	82.7	106.6	106.5	0.16
2	114	82.6	107.6	107.4	0.18
4	118	82.5	109.5	109.3	0.24
8	120	82.3	106.7	106.3	0.38

5.5. Обменные взаимодействия и обменно-связное состояние в механоактивированных порошках сплава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$

Обменно-связные наноконпозиционные магнитотвёрдые материалы состоят из связанных обменным взаимодействием кристаллитов магнитотвёрдой или магнитотвёрдой и магнитомягкой фаз. Наноконпозиты $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ обладают высоким значением удельной намагниченности σ_s благодаря высокой намагниченности фазы $\alpha\text{-Fe}$ и высоким значением H_c благодаря высокой коэрцитивной силе фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$; следовательно, величины отношения σ_r/σ_s и

$(BH)_{\max}$ этих наноккомпозитов должны иметь повышенное значение [14].

В основе механизма перемагничивания наноккомпозитов $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ лежит взаимное выравнивание магнитных моментов в соседних зернах [183]. Согласно теории Стонера-Вольфарта (С-В), если бы оси лёгкого намагничивания в зёрнах одноосных магнетиков были ориентированы случайным образом, а сами зёрна были бы намагничены до насыщения, то отношение σ_r/σ_s было бы равно примерно 0.5 [189]. В этой связи увеличение $\sigma_r/\sigma_s = K_N$ до примерно 0.73, как это видно на рис. 5.8, наблюдаемое уже через 1 ч измельчения, можно объяснить уменьшением $\langle D \rangle$, что приводит к усилению обменной связи между зёрнами магнитотвёрдой фазы и между магнитотвёрдой и магнитомягкой фазами. Дальнейшее увеличение длительности высокоэнергетического помола приводит к монотонному снижению K_N , которое может быть связано с: (а) увеличением объемной доли и неоднородным распределением магнитомягкой фазы [190] (табл. 5.1), а также (б) с накоплением дефектов структуры на поверхности зёрен в процессе измельчения [190] (рис. 5.2). В совокупности эти факторы приводят к уменьшению характерной обменной длины, что и обуславливает уменьшение K_N за счет ослабления эффекта обменной связи.

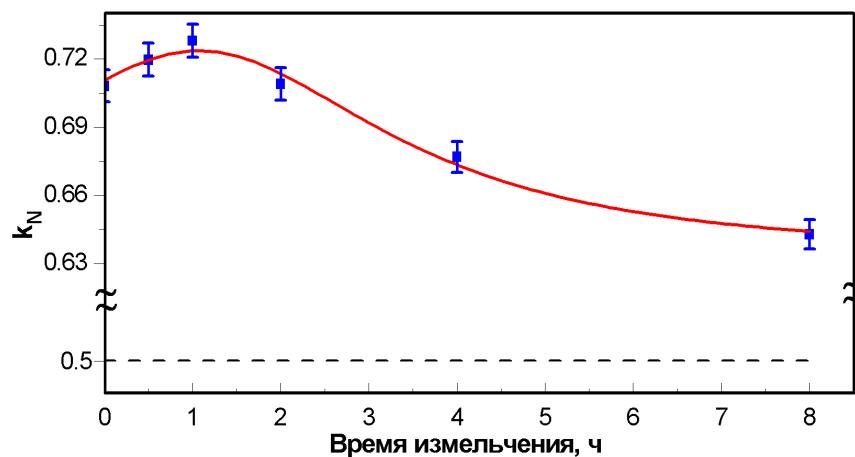


Рисунок 5.8. K_N как функция длительности высокоэнергетического помола. Экспериментальные данные аппроксимированы функцией Лоренца (красная линия). Пунктирная линия показывает значение, в соответствии с моделью (С-В).

Как известно, распределение полей переключения ($dM(H)/dH$ от H) характеризует механизм перемангничивания, включая вклад и эффективность межзёрненного обменного взаимодействия. Как видно на рис. 5.9, полученное нами распределение полей переключения имеет два пика. Сравнительно небольшой пик наблюдается вблизи нулевого поля, причём его высота увеличивается по мере увеличения длительности помола, коррелируя с содержанием магнитомягкой фазы (α -Fe + аморфная фаза) в нанокompозите, что указывает на то, что не все кристаллиты магнитомягкой фазы связаны обменным взаимодействием с кристаллитами магнитотвёрдой фазы, а их перемангничивание осуществляется путём смещения границ доменов взаимодействия.

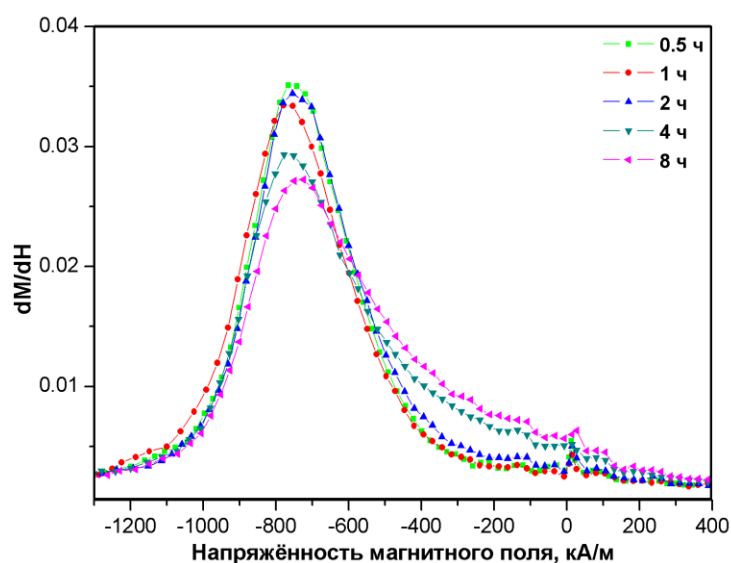


Рисунок 5.9. Кривые $dM(H)/dH$ для порошков $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$, измельченных в течение 0.5 ... 8 часов и промытых в толуоле.

Большой пик, с максимумом в области сильных отрицательных полей, характеризующим коэрцитивную силу нанокompозита, непосредственно связан с перемангничиванием кристаллитов магнитотвёрдой фазы, а также обменно связанных между собой кристаллитов магнитотвёрдой и магнитомягкой фаз [191].

Относительная узость пиков ($dM(H)/dH$) для порошков, измельчённых в течение 0.5, 1 и 2 ч свидетельствует об узости распределению кристаллитов по размерам, а также доминировании процессов перемагничивания путём когерентного вращения магнитных моментов зёрен, связанных между собой однородным по величине обменным взаимодействием [192]. Дальнейшее увеличение длительности помола (≥ 4 ч) приводит к размыванию большого пика, т. е. обменное взаимодействие между зёрнами становится всё более и более неоднородным и всё больший объём материала перемагничивается путём смещения доменных границ [21].

5.6. Заключение по главе 5

1. Установлено, что в исследованных быстрозакалённых порошках $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$ основными фазами являются магнитотвёрдый интерметаллид $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, магнитомягкое $\alpha\text{-Fe}$ и оксид неодима Nd_2O_3 . При этом по мере увеличения длительности высокоэнергетического помола до 8 час, количество фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ уменьшается с примерно 94 до 81 %, а содержание фаз $\alpha\text{-Fe}$ и Nd_2O_3 увеличивается с примерно 4 до 12 и с примерно 2 до 7 %, соответственно. При этом средний размер ОКР (кристаллитов) $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ уменьшается с примерно 12 до 5 нм, а микродеформация увеличивается с примерно 0.27 до 0.48 %.

2. Показано, что магнитные гистерезисные свойства порошков зависят от типа промывочной жидкости. В частности, промывка порошков $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$ после механоактивации в толуоле является эффективным способом удаления значимого количества ПАВ с поверхности порошков.

3. Установлено, что во всех исследованных порошках реализуется обменно-связное состояние с сильной обменной связью между зёрнами магнитотвёрдой ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) и магнитомягкой ($\alpha\text{-Fe}$) фаз (что наглядно подтверждается полученными фактически мономодальными распределениями полей перемагничивания $dM(H)/dH$), при этом величины отношения σ_r/σ_s существенно больше стонер-вольфартовского

предела, равного 0.5, а наибольшее из полученных значений (после механоактивации длительностью 1 час) σ_r/σ_s равно 0.74.

4. Используя экспериментально полученные значения σ_s и объемных долей магнитных фаз, различными методами проведена оценка нижнего предела для значения удельной намагниченности насыщения фазы типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в исследованных порошках $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$: $\sigma_N = 108.0 \pm 2.5 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$.

ГЛАВА 6. МОДЕЛИ СТРУКТУРЫ И МИКРОМАГНИТНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ МАГНИТНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Микромагнитный метод конечных элементов (ММКЭ) признан одним из самых мощных инструментов для инжиниринга геометрии микроструктур и моделирования магнитных свойств обменно-связных нанокomпозиционных магнитов, состоящих из наноразмерных зёрен магнитотвёрдой и магнитомягкой фаз, включая обменно-связные нанокomпозиты $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Fe}_3\text{O}_4$. В частности, ММКЭ позволяет моделировать процессы намагничивания и размагничивания магнитов путем минимизации магнитной свободной энергии Гиббса или решения динамического микромагнитного уравнения Ландау-Лифшица-Гилберта (ЛЛГ) [193].

В настоящей главе приведены результаты выполненных нами с помощью ММКЭ исследований влияния размера зерна и объемной доли магнитомягкой фазы (здесь и далее Fe_3O_4 выступает в качестве магнитомягкой фазы) на магнитные гистерезисные свойства обменно-связных нанокomпозитов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Fe}_3\text{O}_4$, в предположение, что магнитные гистерезисные свойства двухфазных обменно-связных нанокomпозитов зависят в основном от обусловленного обменным взаимодействием с магнитотвёрдой фазой магнитного твердения («обменного твердения») магнитомягкой фазы и, следовательно, очень чувствительны к размеру зерна и объёмной доле магнитомягкой фазы.

6.1. Форма кривой размагничивания магнитных нанокomпозитов

В результате микромагнитного моделирования нанокomпозитов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ с объемной долей магнитомягкой фазы менее 20 % были получены гладкие (односвязные) кривые размагничивания, свидетельствующие о том, что эти нанокomпозиты ведут себя как магнитно однофазные материалы, рис. 6.1(а, б). То

есть в этих изотропных нанокompозитах магнитные моменты магнитомягкой фазы сохраняют ориентировку, параллельную намагниченности соседних зерен магнитотвердой фазы, изменяющуюся под действием внешнего магнитного поля. При этом реализуя синергетический эффект, проявляющийся в возрастании результирующей намагниченности в следствие коллинеарной ориентировки магнитных моментов зёрен магнитотвёрдой и магнитомягких фаз, достигаемый в результате эффективного межфазного обменного взаимодействия [194].

Для нанокompозитов с объёмной долей магнитомягкой фазы более 20 % перемангничивание не является односвязным. На кривой размагничивания появляются перегибы или ступеньки, свидетельствующие о магнитно двухфазном состоянии, рис. 6.1(в, г), что, в свою очередь, указывает на то, что не все магнитные моменты в магнитомягких зёрнах достаточно сильно обменно связаны с магнитными моментами магнитотвёрдой фазы [195].

Наиболее эффективно обменное взаимодействие в магнитных нанокompозитах проявляется, когда размеры кристаллитов магнитомягкой фазы равны или меньше приблизительно удвоенной толщине блоховской доменной стенки в магнитотвердой фазе (δ_B). То есть характеристическая длина обменной связи (b_{cs}) для магнитомягкой фазы равна примерно:

$$b_{cs} = \pi \left(\frac{A_s}{2K_h} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6.1)$$

где A_s – константа обмена магнитомягкой фазы, равная 1.2×10^{-11} Дж/м и K_h – эффективная константа анизотропии магнитотвердой фазы 3.2×10^5 Дж/м³ (расчетная) или 3.6×10^5 Дж/м³ согласно [67], [139].

То есть для получения достаточно сильной обменной связи размер зёрен магнитомягкой фазы должен быть меньше $2b_{cs} \approx 25.2 \dots 26.8$ нм, рис. 6.1(а, б).

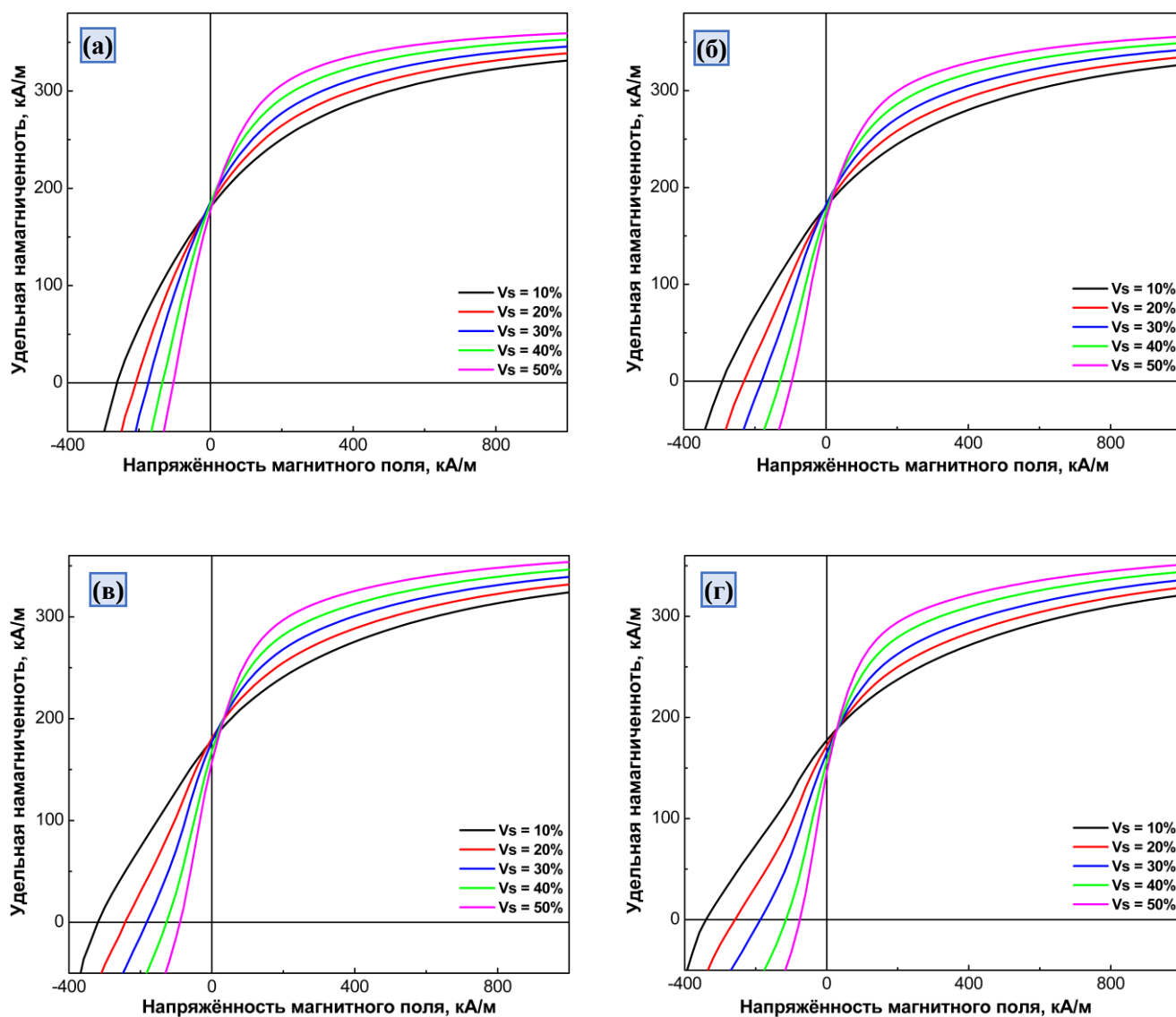


Рисунок 6.1. Кривые размагничивания нанокompозитов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ с различной объемной долей магнитомягкой фазы Fe_3O_4 (V_s), при $D = 10$ нм (а), $D = 20$ нм (б), $D = 30$ нм (в) и $D = 40$ нм (г).

Что же касается полученных результатов для нанокompозитов с объёмной долей магнитомягкой фазы более 20 % мас., то неизбежно встречающиеся в этом случае контакты зёрен магнитомягкой фазы приводят к образованию более крупных областей, обладающих свойствами многодоменного магнитомягкого материала. Это явление не позволяет межзёрённому обменному взаимодействию полностью

подавлять дипольное взаимодействие в центре таких областей и вызывает возникновение магнитного вихревого состояния [196]. Следовательно, во втором квадранте кривая размагничивания имеет вогнутую форму (рис. 6.1(в, г)).

6.2. Коэрцитивная сила магнитных нанокompозитов

Коэрцитивную силу нанокompозитов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ численно исследовали при различных объемных долях магнитомягкой фазы Fe_3O_4 (в диапазоне 10 ... 50 %) и размерах зёрен (10 ... 40 нм). На рис. 6.2(а) показано изменение коэрцитивной силы с увеличением размера зерна D . Как видно, при $V_s \leq 30\%$ коэрцитивная сила H_c увеличивается с увеличением размера зерна. Как правило, по мере увеличения размера зерна энергия магнитокристаллической анизотропии увеличивается (т.е. увеличиваются эффективное значение констант анизотропии), при этом явление возрастания коэрцитивной силы с увеличением размера зерна наблюдается ниже порога однодоменности в наноструктурированных магнитных материалах [197].

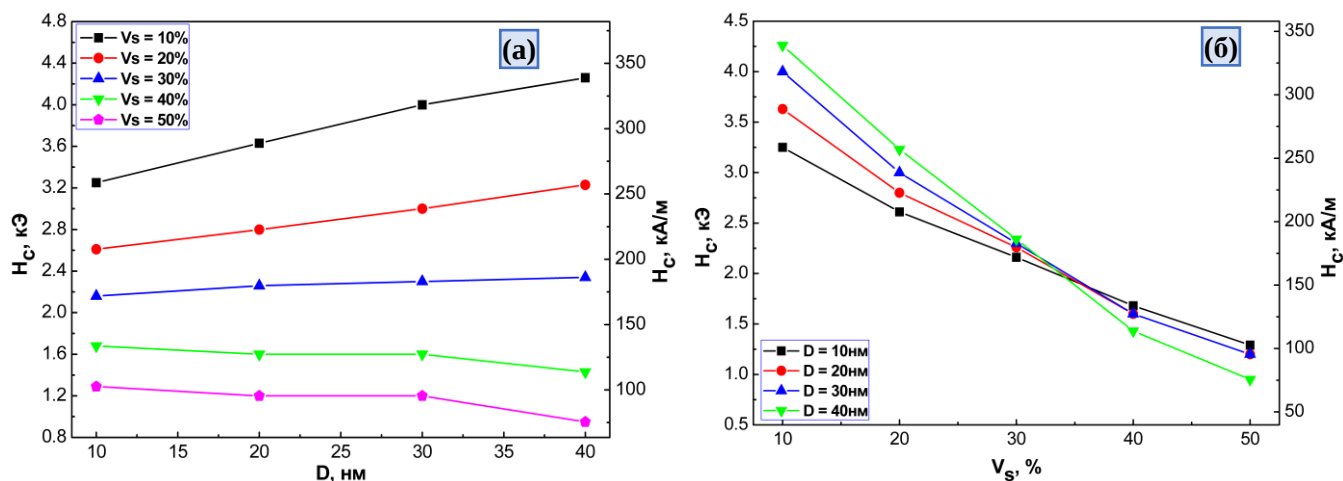


Рисунок 6.2. Зависимости коэрцитивной силы H_c (а) от размера зерна D при различных объемных содержаниях Fe_3O_4 (V_s) и (б) от объемной доли V_s (Fe_3O_4) при различных размерах зёрен D .

Приведенные в Главе 4 результаты свидетельствуют о том, что увеличение коэрцитивной силы с увеличением размера зерна в определённых пределах (до 40 нм) наблюдается и в порошках обменно-связных нанокompозитов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Fe}_3\text{O}_4$. Однако дело обстоит иначе (коэрцитивная сила снижается), если $V_s = 40\%$ и более. В этом случае площадь контакта зёрен магнитомягкой фазы больше, чем площадь контакта между зёрнами магнитомягкой и магнитотвёрдой фаз. Это приводит к тому, что уменьшается эффективность обменного взаимодействия [198]. С другой стороны, для соприкасающихся зёрен магнитомягкой и магнитотвёрдой фаз критическим становится размер зёрен магнитомягкой фазы в сравнении с характеристической длиной обменной связи (25.2 ... 26.8 нм), обеспечивающей эффективное обменное взаимодействие. На больших расстояниях (при больших размерах зёрен магнитомягкой фазы) при размагничивании магнитные моменты в магнитомягкой фазе могут менять направление, отклоняясь от направления намагничивания соседних зёрен магнитотвёрдой фазы, так что возникает дополнительное поле размагничивания, индуцированное магнитомягкими зёрнами, что ещё больше снижает коэрцитивную силу нанокompозита [199]. Следовательно, при размерах зёрен магнитомягкой фазы более 40 нм внутри зёрен магнитомягкой фазы существует область, обменно не связанная с намагниченностью магнитотвёрдой фазы. Это приводит к уменьшению поля зародышеобразования системы и, следовательно, коэрцитивной силы нанокompозита [200]. Кроме того, даже если размеры зёрен магнитомягкой фазы находятся в пределах 40 нм, при объемной доле магнитомягкой фазы более 40 %, область, не участвующая в обменных взаимодействиях, также увеличивается, и поле зародышеобразования резко уменьшается. Естественно, что при одинаковых размерах зёрен магнитотвёрдой и магнитомягкой фаз коэрцитивная сила уменьшается с увеличением объемной доли магнитомягкой фазы. На рис. 6.2(б) представлены зависимости коэрцитивной силы от размера зерен магнитомягкой и магнитотвёрдой фаз при изменении V_s от 10 % до 50 %. Как видно, в подтверждение

вышесказанного, коэрцитивная сила уменьшается с увеличением объемной доли магнитомягкой фазы для любого заданного размера зерна магнитотвердой фазы.

6.3. Намагниченность насыщения магнитных нанокомпозитов

Расчётные изменения намагниченности насыщения нанокомпозитов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ приведены на рис. 6.3. При отсутствии обменного взаимодействия между частицами неколлинеарная ориентировка моментов на границе раздела магнитотвердой и магнитомягкой фаз приводит к снижению намагниченности насыщения [201]. Если обменное взаимодействие между двумя фазами отсутствует, то намагниченность насыщения композита будет определяться соотношением [202]:

$$\sigma_s = \sigma_{sh}V_h + \sigma_{ss}V_s, \quad (6.2)$$

где σ_{sh} и σ_{ss} – намагниченность насыщения магнитотвердой и магнитомягкой фаз, а V_h и V_s – массовые доли магнитотвердой и магнитомягкой фаз соответственно.

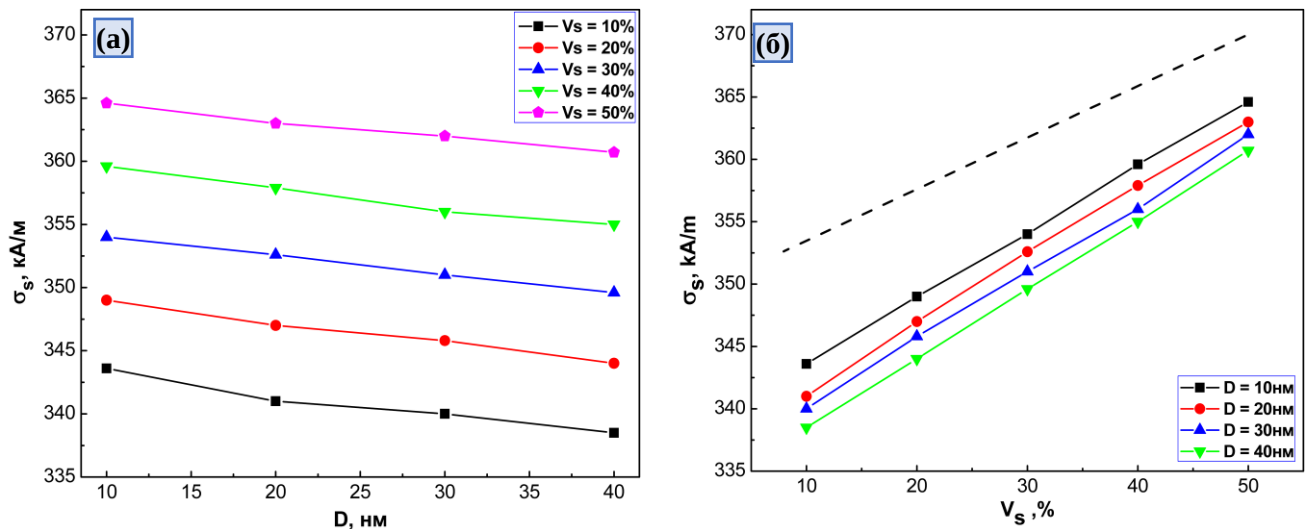


Рисунок 6.3. Зависимости намагниченности насыщения σ_s (а) от размера зерна D при различных объемных содержаниях Fe_3O_4 (V_s) и (б) от объемной доли V_s (Fe_3O_4) при различных размерах зёрен D .

Как видно на рис. 6.3(б), намагниченность насыщения в большинстве нанокompозитов ниже, чем предсказанное значение, рассчитанное по уравнению (6.2). Причиной этого может быть пониженная плотность магнитомягкой и/или магнитотвёрдой фаз, а также более низкая, чем теоретическая, намагниченность насыщения этих фаз в реальных нанокompозитах. Наблюдающееся практически линейное возрастание намагниченности насыщения по мере увеличения объемной доли V_s магнитомягкой фазы Fe_3O_4 и синхронное в нанокompозитах $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ с различными размерами зёрен является косвенным подтверждением этого предположения [202], [203].

6.4. Остаточная намагниченность магнитных нанокompозитов

На рис. 6.4(а) представлены зависимости остаточной намагниченности нанокompозитов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ от размера зерна при различной объемной доле магнитомягкой фазы. Как видно, по мере увеличения размера зерна при любом содержании магнитомягкой фазы остаточная намагниченность уменьшается. Это означает, что размеры зёрен магнитотвёрдой и магнитомягкой фаз должны быть как можно меньше, чтобы получить более высокую остаточную намагниченность [204].

Максимальные значения остаточной намагниченности получены при размерах зёрен 10 нм и 20 нм при $V_s = 30\%$, – 185 и 182 кА/м соответственно. Высокие значения остаточной намагниченности при $D < 30$ нм и $V_s \leq 30\%$ связаны с тем, что характеристическая длина обменного взаимодействия магнитотвёрдой и магнитомягкой фаз для магнитомягкой фазы составляет 25.2 ... 26.8 нм.

На рис. 6.4(а) видно также, что чем выше объемная доля магнитомягкой фазы, тем быстрее падает остаточная намагниченность. Кроме того, при D равном 10 и 20 нм по мере увеличения V_s (рис. 6.4(б)) остаточная намагниченность сначала увеличивается, достигая максимума при $V_s = 30\%$, а затем уменьшается. В случае $D = 30$ нм остаточная намагниченность возрастает по мере увеличения V_s до 20 %, а

затем уменьшается с увеличением V_s . Наибольшая остаточная намагниченность при заданном размере зерна связана с содержанием магнитомягкой фазы. Остаточная намагниченность имеет наибольшие значения при более высоких содержаниях магнитомягкой фазы V_s и при меньших размерах зёрен D , что вполне согласуется с рассмотренными выше изменения намагниченности насыщения в зависимости от размера зёрен и объёмного содержания магнитомягкой фазы Fe_3O_4 , рис. 6.3.

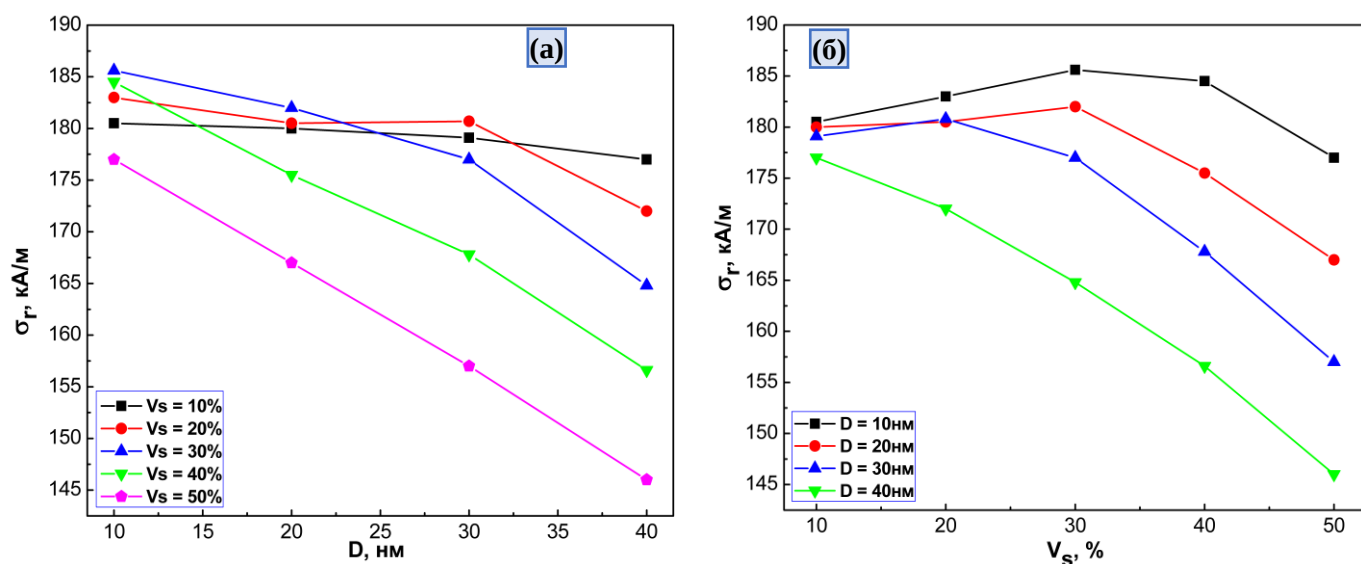


Рисунок 6.4. Зависимости остаточной намагниченности σ_r (а) от размера зерна D при различных объёмных содержаниях Fe_3O_4 (V_s) и (б) от объёмной доли V_s (Fe_3O_4) при различных размерах зёрен D .

Поскольку направление всех магнитных моментов зёрен магнитотвердой фазы соответствует направлению внешнего магнитного поля, снижение σ_r следует считать обусловленным уменьшением остаточной намагниченности магнитомягкой фазы [205]. В случае если наноккомпозит содержит менее 20 % магнитомягкой фазы Fe_3O_4 , её зерна в наноккомпозитах отделены друг от друга зернами магнитотвердой фазы и не взаимодействуют. Следовательно, зерна магнитомягкой фазы могут быть полностью связаны обменным взаимодействием с зернами магнитотвердой фазы,

даже если D зёрен достигает критического значения 40 нм. Однако в случае $V_s \geq 20\%$ невозможно гарантировать отсутствие взаимодействия зёрен магнитомягкой фазы друг с другом. Более того, при образовании агломератов из нескольких, даже очень маленьких зёрен Fe_3O_4 , последние могут оказаться слишком большими, чтобы быть эффективно обменно-связанными с зёрнами магнитотвёрдой фазы. То есть зёрна из центральной части таких агломератов, также как и ядра крупных зёрен магнитомягкой фазы, не связаны с зёрнами магнитотвёрдой фазы обменным взаимодействием [206].

Таким образом, чем слабее межзёренное обменное взаимодействие (МЗОВ) и крупнее зёрна магнитомягкой фазы (Fe_3O_4), тем меньше доля обменно-связанных магнитных моментов в зёрнах Fe_3O_4 [207]. В результате легко понять причину уменьшения σ_r по мере увеличением D в нанокompозитных магнитах, содержащих 30 % и более фазы Fe_3O_4 .

6.5. Повышение остаточной намагниченности

В полном соответствии с теоретическим расчетом остаточной намагниченности σ_r в зависимости от содержания магнитомягкой фазы [208], рассчитанные нами коэффициенты прямоугольности петли гистерезиса (т.е. отношение σ_r/σ_s) для нанокompозитов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ с $D = 10$ нм и $V_s \leq 30\%$ не изменялись с увеличением содержания магнитомягкой фазы, рис. 6.5 (кривая чёрного цвета). Поскольку поле анизотропии магнитомягкой фазы слабое, магнитные моменты в зернах магнитомягкой фазы легко отклоняются от оси легкого намагничивания и ориентируются параллельно легким направлениям соседних зерен магнитотвёрдой фазы за счет межзёренного обменного взаимодействия [168]. В результате σ_r увеличивается с увеличением содержания магнитомягкой фазы. Этот результат дополнительно подтверждает предположение о наличии обменного

взаимодействия между магнитотвёрдой и магнитомягкой фазами в исследованном нами нанокompозите.

Согласно теории Стонера–Вольфарта [209], в невзаимодействующем ансамбле однодоменных зёрен с одноосной магнитокристаллической анизотропией и изотропным распределением лёгких осей намагничивания отношение $\sigma_r/\sigma_s = 0.5$. Однако, если соседние зёрна связаны посредством обменного взаимодействия, межфазные магнитные моменты магнитомягких зерен ориентируются параллельно магнитным моментам магнитотвёрдых зерен, что приводит к $\sigma_r > 0.5 \sigma_s$ [208]. В этом отношении в двухфазной системе повышение остаточной намагниченности за счет обменного взаимодействия между магнитотвёрдыми и магнитомягкими фазами оказывается весьма эффективным.

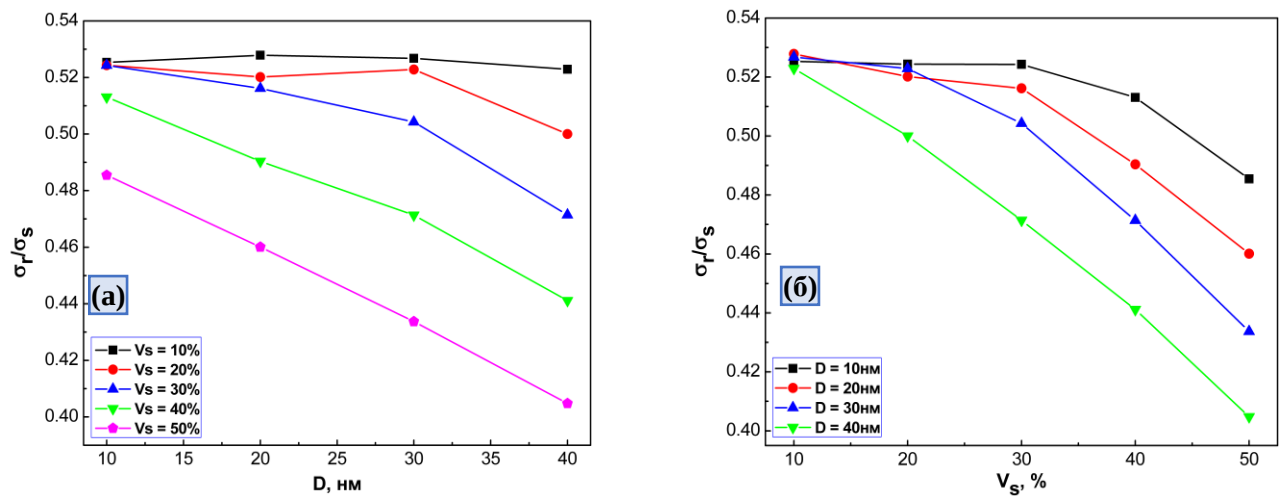


Рисунок 6.5. Зависимости отношения σ_r/σ_s (а) от размера зерна D при различных объемных содержаниях Fe_3O_4 (V_s) и (б) от объемной доли V_s (Fe_3O_4) при различных размерах зёрен D .

В результате выполненных нами расчётов установлено, что отношение σ_r/σ_s нанокompозитов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ равно 0.52 в случае $D = 10$ нм и $V_s \leq 30\%$. Это свидетельствует о наличии межзёренного обменного взаимодействия между

магнитотвёрдой и магнитомягкой фазами. Это соотношение уменьшается с увеличением содержания магнитомягкой фазы при всех размерах зёрен в диапазоне 10 ... 40 нм. При увеличении количества магнитомягкой фазы взаимодействие на границе зерен магнитомягкой и магнитотвёрдой фазы постепенно снижается за счет уменьшения обменного взаимодействия [210].

6.6. Максимальное энергетическое произведение магнитных нанокompозитов

Одним из преимуществ нанокompозитных обменно-связных магнитотвёрдых материалов, таких как $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Fe}_3\text{O}_4$, является то, что они могут иметь большое максимальное энергетическое произведение вследствие добавления магнитомягкой фазы с высокой намагниченностью насыщения. Максимальное энергетическое произведение $(BH)_{\text{max}}$ является одним из основных показателей оценки качества постоянных магнитов [211]. Максимальное энергетическое произведение системы можно легко рассчитать по изменениям намагниченности в зависимости от приложенного размагничивающего поля.

На рис. 6.6(а) показано изменение $(BH)_{\text{max}}$ в зависимости от размера зерна при различной объёмной доле магнитомягкой фазы. Видно, что максимальное энергетическое произведение уменьшается с увеличением размера зерна независимо от объёмной доли мягкой фазы.

Максимумы $(BH)_{\text{max}}$ при разных размерах зерен проявляются при разной объёмной доле мягкой фазы. При размерах зерен 20 нм, 30 нм и 40 нм и $V_s = 30 \%$ значения $(BH)_{\text{max}}$ составляют 10.5 кДж/м³, 10.0 кДж/м³ и 8.9 кДж/м³ соответственно, что меньше на 2.7 %, 7.4 % и 17.6 % по сравнению с $(BH)_{\text{max}}$ в нанокompозите с размером зерна 10 нм (10.8 кДж/м³). Отсюда можно заключить, что размер зерна должен быть как можно меньше, чтобы получить высокое значение максимального энергетического произведения.

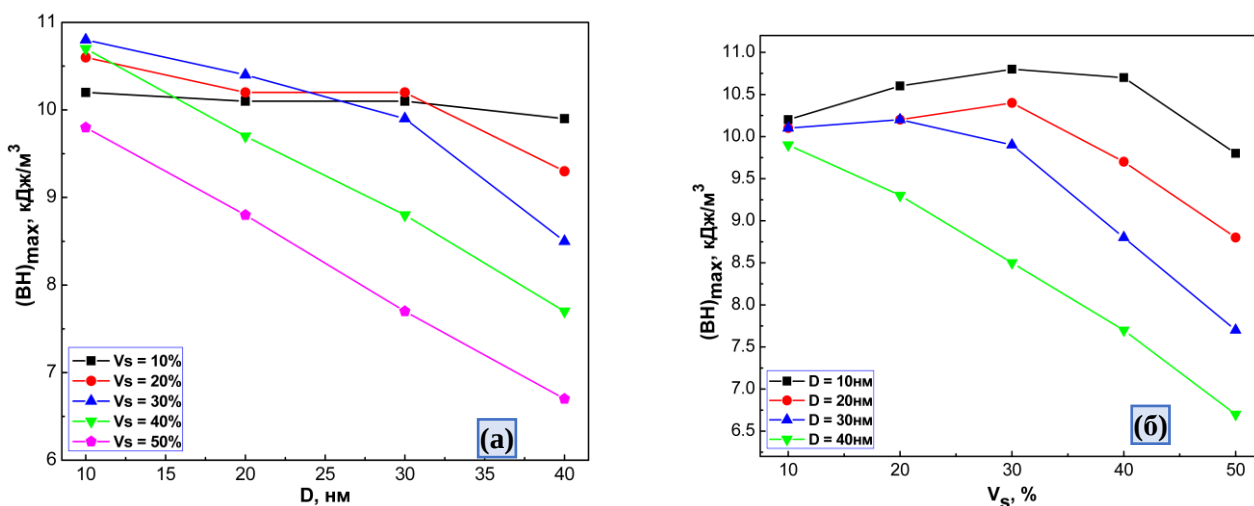


Рисунок 6.6. Зависимости максимального энергетического произведения $(BH)_{\max}$ (а) от размера зерна D при различных объемных содержаниях Fe_3O_4 (V_s) и (б) от объемной доли V_s (Fe_3O_4) при различных размерах зёрен D .

На рис. 6.6(б) представлена зависимость максимального энергетического произведения от объемной доли магнитомягкой фазы Fe_3O_4 при одинаковых и одновременно изменяющихся размерах зёрен магнитомягкой и магнитотвёрдой фаз. В случае, когда размеры зерен магнитотвёрдой и магнитомягкой фаз равны 10 нм, обеспечивается максимальное значение $(BH)_{\max}$, равное 10.8 кДж/м^3 , при $V_s = 30\%$. $(BH)_{\max}$ монотонно уменьшается с увеличением V_s для $D \geq 30 \text{ нм}$. Это означает, что увеличение $(BH)_{\max}$ в нанокompозитных магнитах $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ проявляется только при $D \leq 30 \text{ нм}$.

6.7. Распределение полей перемангничивания в магнитных нанокompозитах

Характерные особенности межфазного обменного взаимодействия проявляются на кривых распределения полей перемангничивания в зависимости от

напряжённости размагничивающего поля H (кривых $dM/dH = f(H)$), рис. 6.7.

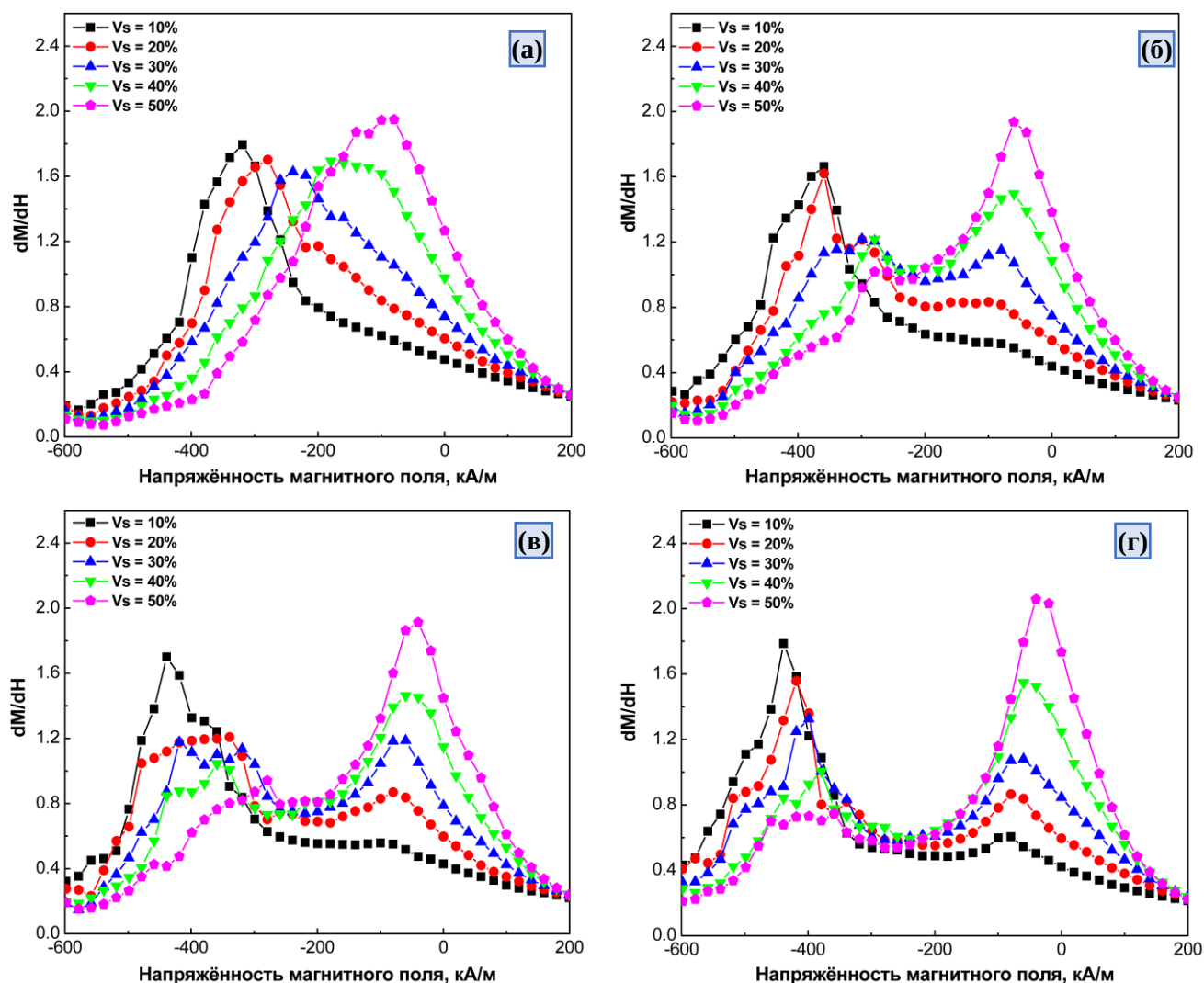


Рисунок 6.7. Влияние объёмного содержания магнитомягкой фазы на распределение полей перемагничивания (dM/dH кривых размагничивания) для размер зерна D , равного 10 нм (а), 20 нм (б), 30 нм (в) и 40 нм(г).

В исследованных нанокompозитах $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ распределение полей перемагничивания обнаруживает только один пик в поле высокой коэрцитивной силы для $D = 10$ нм, рис. 6.7(а) и для $D = 20$ нм и 30 нм при $V_s = 10\%$ масс. рис. 6.7(б) и (в) соответственно, что указывает на то, что перемагничивание этих

наноккомпозитов происходит за одну стадию. Однако с увеличением D и содержания магнитомягкой фазы в композите на кривых dM/dH наблюдаются два частично перекрывающихся отчетливых пика (рис. 6.7(б ... г)), что указывает на то, что процесс перемангничивания происходит в две стадии, причём вторая стадия перемангничивания начинается до завершения первой [212].

Как правило, два отчетливых максимума ожидаются для смеси магнитотвёрдой и магнитомягкой фаз, не связанных обменным взаимодействием, или, если взаимодействие между твердой и мягкой фазами слабое. Следовательно, ширину пиков dM/dH в окрестности поля коэрцитивной силы можно интерпретировать как оценку эффективности межфазного обменного взаимодействия: чем выше и уже пик, тем сильнее обменное взаимодействие между магнитомягкой и магнитотвёрдой фазами. Широкие пики и длинные хвосты свидетельствуют о наличии заметной доли кристаллитов, слабо обменно связанных с магнитотвёрдой фазой [212]. В нашем случае слабая связь хорошо иллюстрируется наличием на кривых dM/dH от H , рис. 6.7(б ... г) нескольких пиков: (i) пик в малых полях, соответствует не связанной обменным взаимодействием магнитомягкой фазе; (ii) пик в полях в окрестности H_c соответствует обменно-связанному состоянию, и (iii) ниспадающее «плечо» при более высоких магнитных полях соответствует не связанным обменным взаимодействием зёрнам магнитотвёрдой фазы [213]. В конечном итоге, значительная ширина кривых dM/dH от H свидетельствует о широком диапазоне размеров кристаллитов как магнитомягкой, так и магнитотвёрдой фаз, участвующих в обменном взаимодействии разной интенсивности и эффективности. В целом наилучшее поведение при перемангничивании наблюдалось для наноккомпозитов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} - 10$ мас. % Fe_3O_4 с $D = 10$ нм.

6.8. Схема перемангничивания магнитных наноккомпозитов

Схема перемангничивания помогает понять магнитное поведение материалов.

На рис. 6.8 показано распределение намагниченности в состоянии остаточной намагниченности, рассчитанная для нанокompозита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/20\% \text{Fe}_3\text{O}_4$.

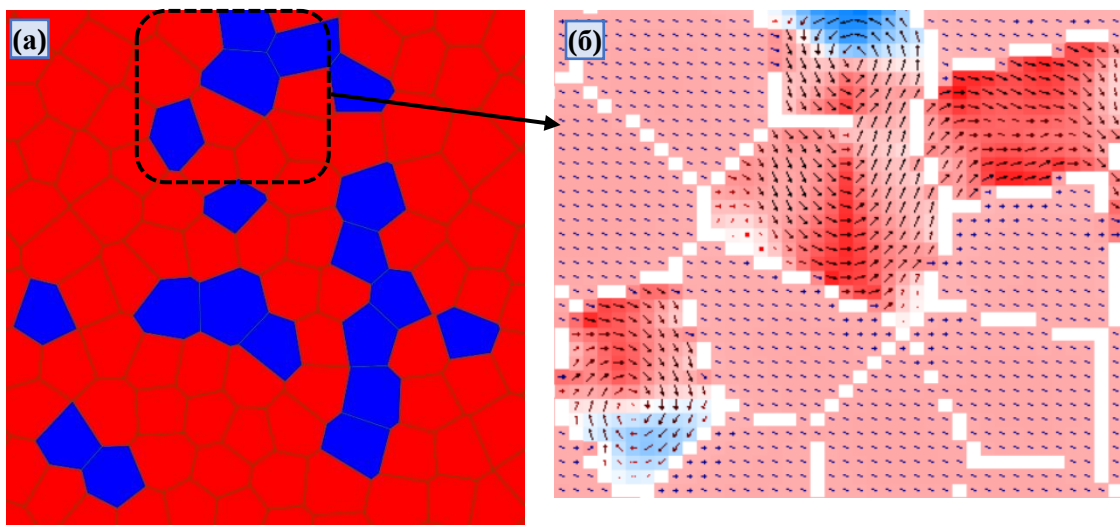


Рисунок 6.8. (а) Сечение нанокompозита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/20\% \text{Fe}_3\text{O}_4$ в имитационной модели: синий цвет – фаза Fe_3O_4 , красный цвет – фаза $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, зеленый цвет – границы зерен. (б) 2D-эволюция магнитных моментов, рассчитанная OOMMF на границе раздела $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/20\% \text{Fe}_3\text{O}_4$ с $D = 30$ нм в состоянии остаточной намагниченности (при $H = 0$).

Распределение намагниченности в зернах магнитомягкой фазы является результатом конкуренции обменного взаимодействия магнитомягкой и магнитотвёрдой фаз и дипольного взаимодействия. В магнетиках с малым размером зерна или низким содержанием магнитомягкой фазы распределение намагниченности в основном определяется межзёрненным обменным взаимодействием (МЗОВ) и редко зависит от дипольного взаимодействия [214]. Однако намагниченность в центре зёрен магнитомягкой фазы, когда размер зерна больше характерной длины обменной связи, редко подвергается влиянию МЗОВ и в основном контролируется дипольным взаимодействием. Кроме того,

нельзя быть уверенными в отсутствии контактов зёрен магнитомягкой фазы в рассматриваемой модели, поскольку $V_s > 10\%$. При этом несколько взаимодействующих зерен магнитомягкой фазы следует рассматривать как одно большое зерно. Как следствие, в нанокompозите с большим V_s могут образовываться большие области, обладающие свойствами магнитомягкого материала.

Как показано на рис. 6.8(а), в магните с $V_s = 20\%$ имеется много взаимодействующих зёрен магнитомягкой фазы. Поскольку диапазон обменного взаимодействия имеет величину порядка δ_B , межзёренное обменное взаимодействием не может подавить дипольное взаимодействие в большой магнитомягкой области и приводит к возникновению состояния магнитного вихря и, как следствие, к низкой остаточной намагниченности [215].

6.9. Сравнение результатов моделирования с полученными экспериментальными данными

Чтобы проверить правильность нашей структурной модели, мы сравнили экспериментальные и расчетные данные для нанокompозита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Fe}_3\text{O}_4$, приведённые в Главе 4 настоящей работы.

Средние размеры зерен (в предположении, что они совпадают с размером соответствующих областей когерентного рассеяния) и объемные доли магнитомягкой и магнитотвёрдой фаз в порошках определяли путем анализа рентгеновских дифракционных спектров, предполагая фазу гексаферрита М-типа $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ в качестве магнитотвёрдой фазы и магнетита Fe_3O_4 — в качестве магнитомягкой фазы.

Петли магнитного гистерезиса порошков нанокompозита $90\%\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/10\%\text{Co}$, отожженных при 800, 900 и 1000 °С, были измерены при комнатной температуре.

На рис. 5.9 показаны расчетные, полученные с помощью программного пакета OOMMF, и экспериментальные петли магнитного гистерезиса порошков

нанокompозита 90% $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ /10%Co, отожженных при 800, 900 и 1000 °C. Можно отметить, что формы расчётных и экспериментальных петель достаточно хорошо согласуются друг с другом. Это сходство свидетельствует о правильном выборе (п. 2.6.2) значений фундаментальных характеристик фаз и о реалистичности модельной структуры нанокompозита [216]. На рис. 6.10 видно также, что прямоугольность и форма петель гистерезиса ухудшаются по мере увеличения содержания магнитомягкой фазы вследствие ослабления обменного взаимодействия в центре зерен магнитомягкой фазы [217].

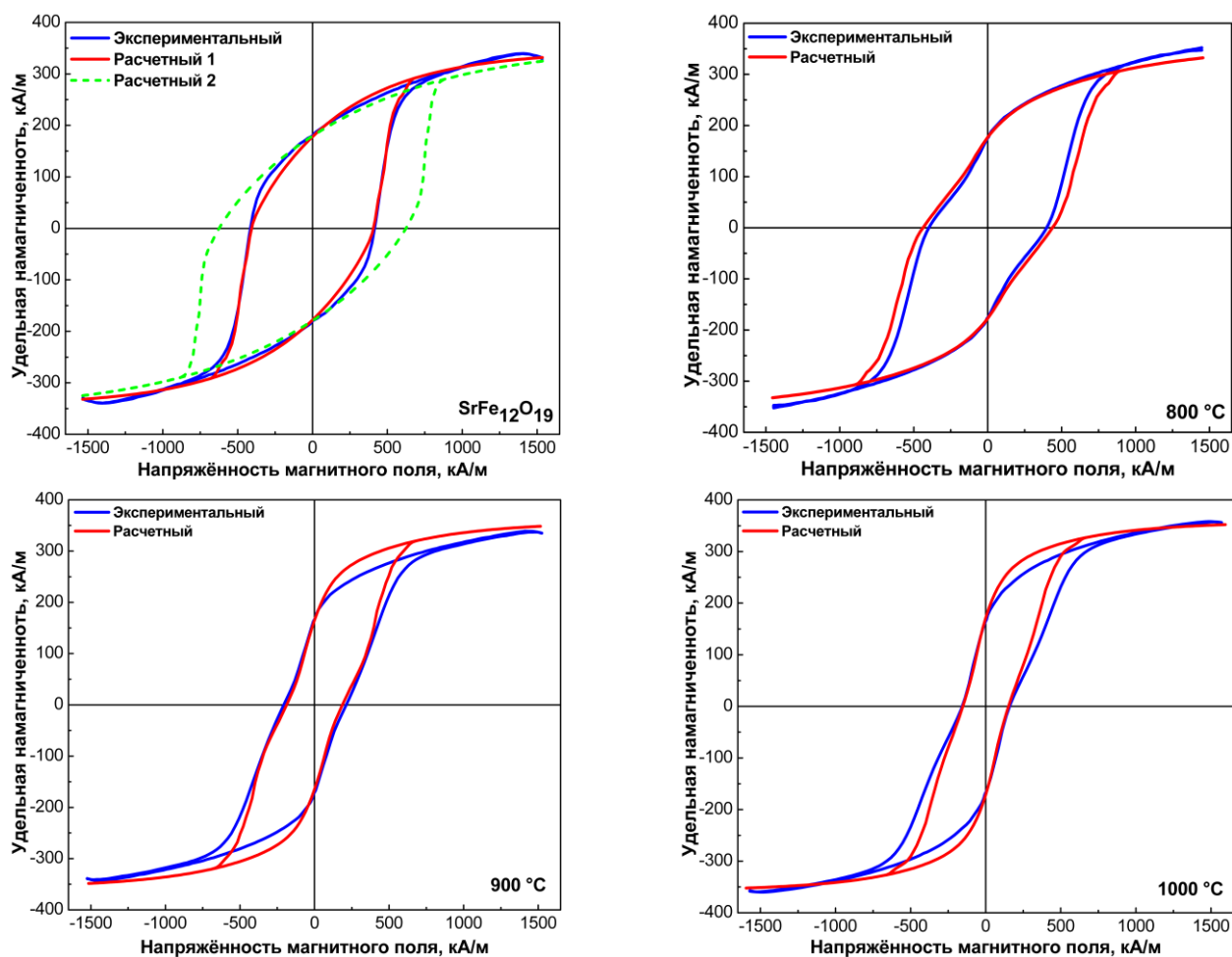


Рисунок 6.9. Расчетные и экспериментальные петли гистерезиса порошков нанокompозита 90% $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ /10%Co, отожженных при 800, 900 и 1000 °C.

6.10. Заключение по главе 6

1. Установлено, что при реальных физических значениях подгоночных параметров моделей (основные магнитные характеристики магнитотвёрдых и магнитомягких фаз, морфологические характеристики структуры) экспериментальные и расчётные кривые намагничивания и петли гистерезиса хорошо согласуются между собой. В частности, показано, что для нанокмпозитов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ максимальное значение $(BH)_{\text{max}} = 10.8 \text{ кДж/м}^3$ может быть получено, когда размеры зёрен магнитотвёрдой ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) и магнитомягкой (Fe_3O_4) фаз равны 10 нм, а объёмная доля магнитомягкой фазы $V_s = 30 \%$.

2. Показано, что предложенная в работе численная модель может стать мощным и надёжным инструментом, позволяющим существенно ускорить, за счёт сокращения необходимого количества дорогостоящих, трудо- и энергоёмких экспериментов, процесс разработки нового поколения нанокмпозиционных магнитотвёрдых материалов с высокими гистерезисными характеристиками.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

В результате проведённых исследований отработаны методики и режимы синтеза методом высокоэнергетического измельчения и последующего отжига: (а) из высокочистых порошков-прекурсоров SrCO_3 , Fe_2O_3 и Nd_2O_3 – наноструктурированных порошков гексаферрита стронция $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, где $0 \leq x \leq 0.5$, (б) из порошков-прекурсоров SrCO_3 , Fe_2O_3 и металлического кобальта – магнитных нанокомпозитов номинального состава $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$, где $x = 0.1, 0.2$ и 0.3 , (в) наноструктурированных порошков быстрозакалённого сплава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$. Выполнены комплексные экспериментальные исследования фазово-структурных изменений и магнитных гистерезисных свойств наноструктурированных порошков и нанокомпозитов на основе гексаферрита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и наноструктурированных порошков быстрозакалённого сплава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$ в зависимости от режимов их получения, а также методом компьютерного микромагнитного моделирования процессов перемагничивания – теоретические исследования закономерностей формирования в них высококоэрцитивного состояния.

1. Различными структурными и физическими методами исследован фазовый состав, размер кристаллитов, морфология частиц и магнитные гистерезисные свойства отожжённых по оптимальному режиму (1000°C , 2 ч) наноструктурированных порошков гексаферрита стронция $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, где $0 \leq x \leq 0.5$.

1.1. В результате сравнительного анализа рентгеновских дифракционных спектров методом Шерера, методом Вильямсона-Холла, методом Гальдера-Вагнера и методом размерно-деформационных графиков установлено, что методы Гальдера-Вагнера и размерно-деформационных графиков позволяют получить более точные данные о размерах областей когерентного рассеяния (в исследуемых порошках они совпадают с размерами нанокристаллитов и увеличиваются с примерно 65 до 100 нм

при увеличении x от $x = 0$ до $x = 0.5$), что позволяет рекомендовать их для анализа рентгеновских дифракционных спектров наноструктурированных порошков на основе $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, полученных различными методами.

1.2. Показано, что удельная намагниченность насыщения $\sigma_{1.8}$ порошков $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ в поле 1.8 Тл монотонно уменьшается с 65.81 А·м²/кг при $x = 0.1$ до 35.23 А·м²/кг при $x = 0.5$. При этом коэрцитивная сила с ростом x монотонно возрастает, достигая максимума при $x = 0.4$ ($H_c \approx 460$ кА/м (5.78 кЭ)), что на 9 % больше, чем у порошков с $x = 0$ ($H_c \approx 424$ кА/м (5.33 кЭ)), а затем, при $x = 0.5$, уменьшается примерно до 446.5 кА/м (5.61 кЭ).

1.3. Установлено, что величины отношения $\sigma_r/\sigma_{1.8}$ для синтезированных порошков $\text{SrFe}_{12-x}\text{Nd}_x\text{O}_{19}$ изменяется в диапазоне 0.536 ... 0.520. При этом отношение $\sigma_r/\sigma_{1.8} > 0.5$, что указывает на то, что в соответствующих порошках $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ магнитотвёрдая фаза на основе замещённого гексаферрита стронция представлена однодоменными, обменно взаимодействующими между собой кристаллитами. Т. е. в этих порошках реализуется обменно-связное состояние.

1.4. Используя закон приближения к насыщению [$\sigma = \sigma_s(1 - b/H^2)$], где b – параметр, связанный с магнитокристаллической анизотропией], определены значения удельной намагниченности насыщения σ_s Nd-замещённой фазы гексаферрита $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0.5$), а также выполнены оценки соответствующих величин эффективной константы анизотропии (K_{eff}), поля магнитной анизотропии (H_a) и поля анизотропии формы (H_d).

2. Различными структурными и физическими методами исследован фазовый состав, размер кристаллитов, морфология частиц и магнитные гистерезисные свойства отожжённых в диапазоне температур 800 ... 1000 °С, 2 ч порошков нанокмпозитов номинального состава $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$, где $x = 0.1, 0.2$ и 0.3 .

2.1. Установлено, что после высокотемпературных отжигов механоактивированных порошков $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$ в них отсутствует фаза металлического кобальта, при этом, по мере увеличения содержания Co (x) и

температуры отжига увеличивается объемная доля магнитомягкой фазы Fe_3O_4 , увеличивается средний размер зёрен магнитомягкой и магнитотвёрдой фаз, петли магнитного гистерезиса сужаются, – магнитотвердые свойства порошков падают.

2.2. Установлено, что изменения фазово-структурного состояния механоактивированных порошков нанокompозитов номинального состава $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$ после отжига в диапазоне температур $800 \dots 1000^\circ\text{C}$, 2 ч, коррелируют с графиками распределения полей перемагничивания $dM(H)/dH$. Последние, при этом, наглядно свидетельствуют о наличии обменного взаимодействия между зёрнами магнитотвёрдой и магнитомягкой фаз, интенсивность которого резко уменьшается по мере увеличения x и повышения температуры отжига.

2.3. Порошки нанокompозита $0.9\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/0.1\text{Co}$, отожженные при 800°C , имеют наибольшую из измеренных H_c (390 кА/м (4.9 кЭ)) и $\sigma_r/\sigma_s > 0.5$, что свидетельствует о реализации в них обменно-связного состояния (распределения полей перемагничивания $dM(H)/dH$ также подтверждает существование в них сильного обменного взаимодействия между зёрнами магнитотвёрдой и магнитомягкой фаз, а из результатов рентгеноструктурного анализа следует, что размер кристаллитов магнитомягкой фазы находится в диапазоне критических размеров, необходимых для реализации обменной связи), а после отжига при 1000°C – наибольшие значения σ_s ($97.6 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$) и σ_r ($46.6 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$).

2.4. Используя закон приближения к насыщению, определены значения удельной намагниченности насыщения σ_s нанокompозитов номинального состава $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$, где $x = 0.1, 0.2$ и 0.3 , а также проведена оценка соответствующих величин эффективной константы анизотропии (K_{eff}) и поля магнитной анизотропии (H_a).

3. Оработана методика высокоэнергетического помола (механоактивации) с добавлением поверхностно-активных веществ (ПАВ, олеиновая кислота + гептан) порошков быстрозакалённого сплава номинального состава $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$.

Исследовано влияние длительности помола (в интервале 0.5 ... 8 час) на фазово-структурное состояние и магнитные гистерезисные свойства механоактивированных порошков.

3.1. Установлено, что в исследованных порошках $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$ основными фазами являются магнитотвёрдый интерметаллид $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, магнитомягкое $\alpha\text{-Fe}$ и оксид неодима Nd_2O_3 . При этом, по мере увеличения длительности высокоэнергетического помола до 8 час, количество фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ уменьшается с примерно 94 до 81 %, а содержание фаз $\alpha\text{-Fe}$ и Nd_2O_3 увеличивается с примерно 4 до 12 и с примерно 2 до 7 % соответственно. При этом средний размер ОКР (кристаллитов) $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ уменьшается с примерно 12 до 5 нм, а микродеформация увеличивается с примерно 0.27 до 0.48 %.

3.2. Показано, что магнитные гистерезисные свойства порошков зависят от типа промывочной жидкости. В частности, промывка порошков $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$ после механоактивации в толуоле является эффективным способом удаления значимого количества ПАВ с поверхности порошков.

3.3. Установлено, что во всех исследованных порошках реализуется обменно-связное состояние с сильной обменной связью между зёрнами магнитотвёрдой ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) и магнитомягкой ($\alpha\text{-Fe}$) фаз (что наглядно подтверждается полученными фактически мономодальными распределениями полей перемагничивания $dM(H)/dH$), при этом величины отношения σ_r/σ_s существенно больше стонер-вольфартовского предела, равного 0.5, а наибольшее из полученных значений (после механоактивации длительностью 1 час) σ_r/σ_s равно 0.74.

3.4. Используя экспериментально полученные значения σ_s и объемных долей магнитных фаз, различными методами проведена оценка нижнего предела для значения удельной намагниченности насыщения фазы типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в исследованных порошках $\text{Nd}_{9.6}\text{Fe}_{80.3}\text{Zr}_{3.7}\text{B}_{6.4}$: $\sigma_N = 108.0 \pm 2.5 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$.

4. В субзёрненном масштабе на поликристаллических моделях с использованием программного пакета OOMMF выполнено компьютерное

микромагнитное моделирование процессов перемангничивания магнитных нанокомпозитов, а также, путём подгонки параметров поликристаллических моделей, проведён анализ полученных в работе экспериментальных данных: кривые намагничивания, параметры петель магнитного гистерезиса, распределение полей перемангничивания dM/dH , нанокомпозитов из порошков $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/x\text{Co}$, где $x = 0.1, 0.2$ и 0.3 , с целью определения механизмов их магнитного твердения.

4.1. Установлено, что при абсолютно физических значениях подгоночных параметров моделей (основные магнитные характеристики магнитотвёрдых и магнитомягких фаз, морфологические характеристики структуры) экспериментальные и расчётные кривые намагничивания и петли гистерезиса хорошо согласуются между собой. В частности, показано, что для нанокомпозитов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ максимальное значение $(BH)_{\text{max}} = 10.8$ кДж/м³ может быть получено, когда размеры зёрен магнитотвёрдой ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) и магнитомягкой (Fe_3O_4) фаз равны 10 нм, а объёмная доля магнитомягкой фазы $V_s = 30$ %.

4.2. Показано, что предложенная в работе численная модель может стать мощным и надёжным инструментом, позволяющим существенно ускорить, за счёт сокращения необходимого количества дорогостоящих, трудо- и энергоёмких экспериментов, процесс разработки нового поколения нанокомпозиционных магнитотвёрдых материалов с высокими гистерезисными характеристиками.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

FWHM	половина максимума полной ширины
H	Магнитное поле
H _d	Размагничивающее поле
H _{ext}	Внешнее магнитное поле
J	Обменный интеграл
ЛЛГ	Ландау-Лифшиц-Гилберт
σ	намагниченность
σ_s	Намагниченность насыщения
OOMMF	Объектно-ориентированный микромагнитное моделирование
СЭМ	Сканирующая электронная микроскопия
T _C	Критическая температура
T _N	Нееля температура
ПЭМ	Просвечивающая электронная микроскопия
μ_0	Магнитная проницаемость в вакууме
H _c	коэрцитивная сила
D	Размер кристаллита
D _c	Критический размер однодоменности
E _a	Магнитокристаллическая энергия
V	Объем
S	Спиновый момент
L	Орбитальный момент
J	Полный момент
g	Гиромагнитное отношение
γ	Энергия доменной стенки

A	Константа обменного взаимодействия
K	Константа анизотропии
H_{demag}	Поле размагничивания
N_d	Размагничивающий фактор
T	Тесла
RETM	Редкоземельный переходный металл
ПАВ	Поверхностно-активное вещество
VSM	Вибромагнитометр
EDX	Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
FE	Конечный элемент
MM	Микромагнитная модель
at. %	Атомный процент
$(BH)_{\text{max}}$	Максимальное энергетическое произведение
δ_w	Ширина доменной стенки
K	Константа анизотропии
l_{ex}	Длина обменного взаимодействия
m	Магнитный момент
wt.%	Массовый процент
XRD	Рентгеновская дифрактометрия

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Buschow, K.H.J.; Boer, F.R. Physics of magnetism and magnetic materials. Springer. 2003. Vol. 7.
2. Haken, H.; Wolf, H.C. Orbital and spin magnetism. Fine structure. Springer Berlin Heidelberg. 1987. Vol. 11.
3. Spaldin, N.A. Magnetic materials: fundamentals and applications. Cambridge university press. 2010. Vol. 5.
4. Jewett, J.W.; Serway, R. Physics for scientists and engineers with modern physics. Vectors. 2008. Vol. 1.
5. Stöhr, J.; Siegmann, H.C. Magnetic moments and their interactions with magnetic fields. 2006. Vol. 12.
6. Ma, S.K. Statistical mechanics. World Scientific Publishing Company. 1985. Vol. 9
7. Kröger, M. Simple, admissible, and accurate approximants of the inverse Langevin and Brillouin functions, relevant for strong polymer deformations and flows // J. Non-Newton. Fluid Mech. 2015. Vol. 223. P. 77-87.
8. Dresselhaus, M. Solid state physics part iii magnetic properties of solids. Massachusetts Institute of Technology. 1999. Vol. 8.
9. Ketterson, J.B. Ferromagnetism and antiferromagnetism. The Physics of solids. Oxford University Press. 2016. Vol. 25.
10. Flax, L. Theory of the anisotropic Heisenberg ferromagnet. National Aeronautics and Space Administration. 1970. Vol. 13.
11. Phillips, A.C. Introduction to quantum mechanics. John Wiley & Sons. 2013. Vol. 10.
12. Quiney, H. Relativistic quantum mechanics of atoms and molecules. Springer. 2001. Vol. 15.
13. Fernández, F.M. Introduction to perturbation theory in quantum mechanics. CRC press. 2000. Vol. 22.

14. Lim, Y.K. Problems and solutions on quantum mechanics. World Scientific. 1998. Vol. 6.
15. Jimenez-Villacorta, F.; Lewis, L.H. Advanced permanent magnetic materials. nanomagnetism. 2014. Vol. 8.
16. Ju, X. Micromagnetic simulation of field-coupled devices from Co/Pt nanomagnets. Diss. Technische Universität München. 2012.
17. Moreno, R.; Evans, R.F.L.; Khmelevskyi, S.; Muñoz, M.C.; Chantrell, R.W.; Chubykalo-Fesenko, O. Temperature-dependent exchange stiffness and domain wall width in Co // Phys. Rev. B. 2016. Vol. 94. P. 104433.
18. Wysin, G.M. Magnetic excitations and geometric confinement. IOP Publishing. 2015. Vol. 9.
19. Bertotti, G. Micromagnetic parameters. Hysteresis in magnetism. Academic Press. San Diego. 1998. Vol. 5.
20. Krishnan, K.M. Fundamentals and applications of magnetic materials. 2016. Vol. 12.
21. Gallagher, K. Mechanically alloyed Sm-Co hard magnetic materials. Diss. Trinity College Dublin 2002.
22. Pal, S.K. Anisotropic hard magnetic nanoparticles and nanoflakes obtained by surfactant-assisted ball milling. Diss. Der Fakultät Maschinenwesen der Technischen Universität Dresden. 2016.
23. Getzlaff, M. Fundamentals of magnetism. Springer Science & Business Media. 2010. Vol. 9.
24. Michels, A. Magnetic small-angle neutron scattering: A probe for mesoscale magnetism analysis. Oxford University Press. 2021. Vol. 16.
25. Cullity, B.D.; Graham, C.D. Introduction to magnetic materials. John Wiley & Sons. 2011. Vol. 3.
26. Koylu-Alkan, O.H. Mechanochemical synthesis of rare earth 3D transition metal submicron particles with the $R_2Fe_{14}B$ structure. Diss. University of Delaware. 2018.

27. Bowler, N. Eddy-current nondestructive evaluation. Springer New York. 2019. Vol. 8.
28. Stoner, E.C.; Wohlfarth, E.P. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys // IEEE Trans. Magn. 1991. Vol. 27. P. 3475-3518.
29. Brown Jr, W.F. Virtues and weaknesses of the domain concept // Rev. Mod. Phys. 1945. Vol. 17. P. 15-19.
30. Vial, F.; Joly, F.; Nevalainen, E.; Sagawa, M.; Hiraga, K.; Park, K.T. Improvement of coercivity of sintered NdFeB permanent magnets by heat treatment // J. Magn. Mater. 2002. Vol. 242-245. P. 1329-1334.
31. Balamurugan, B.; Sellmyer, D.J.; Hadjipanayis, G.C.; Skomski, R. Prospects for nanoparticle-based permanent magnets // Scr. Mater. 2012. Vol. 67. P. 542-547.
32. Mohapatra, J.; Liu, J.P. Handbook of magnetic materials. Elsevier. 2018. Vol. 27.
33. El-Gendy, A.A.; Barandiarán, J.M.; Hadimani, R.L. Magnetic nanostructured materials: From lab to fab. Elsevier. 2018. Vol. 15.
34. Gutfleisch, O. Controlling the properties of high energy density permanent magnetic materials by different processing routes // J. Phys. D: Appl. Phys. 2000. Vol. 33. P. R157.
35. Alonso, J.; Barandiarán, J.M.; Barquín, L.F.; García-Arribas, Magnetic nanostructured materials. Elsevier. 2018. Vol. 14.
36. Sharafi, S.; Gomari, S. Effects of milling and subsequent consolidation treatment on the microstructural properties and hardness of the nanocrystalline chromium carbide powders // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2012. Vol. 30. P. 57-63.
37. Lee, J.S.; Choi, M.S.; Hung, N.V.; Kim, Y.S.; Kim, I.W.; Park, E.C.; Jeong, S.J.; Song, J.S. Effects of high energy ball-milling on the sintering behavior and piezoelectric properties of PZT-based ceramics // Ceram. Int. 2007. Vol. 33. P. 1283-1286.
38. Razmjou, A.; Mansouri, J.; Chen, V. The effects of mechanical and chemical modification of TiO₂ nanoparticles on the surface chemistry, structure and fouling

- performance of PES ultrafiltration membranes // J. Membr. Sci. 2011. Vol. 378. P. 73-84.
39. Sharma, A.; Srivastava, K.; Devra, V.; Rani, A. Modification in properties of fly ash through mechanical and chemical activation // J. Am. Chem. 2012. Vol. 2. P. 177-187.
 40. Akçay, K.; Sirkecioğlu, A.; Tatlıer, M.; Savaşçı, Ö.T.; Erdem-Şenatalar, A. Wet ball milling of zeolite HY // Powder Technol. 2004. Vol. 142. P. 121-128.
 41. Hewitt, S.A.; Kibble, K.A. Effects of ball milling time on the synthesis and consolidation of nanostructured WC–Co composites // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2009. Vol. 27. P. 937-948.
 42. Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling // Prog. Mater. Sci. 2001. Vol. 46. P. 1-184.
 43. Yang, M.M.; Bao, X.H.; Li, W.X. First principle study of ethanol adsorption and formation of hydrogen bond on Rh(111) surface // J. Phys. Chem. C. 2007. Vol. 111. P. 7403-7410.
 44. Gabay, A.M.; Akdogan, N.G.; Marinescu, M.; Liu, J.F.; Hadjipanayis, G.C. Rare earth-cobalt hard magnetic nanoparticles and nanoflakes by high-energy milling // J. Phys. Condens. Matter. 2010. Vol. 22.
 45. Ghobrial, S.; Cole, K.M.; Kirk, D.W.; Thorpe, S.J. Characterization of amorphous Ni-Nb-Y nanoparticles for the Hydrogen evolution reaction produced through surfactant-assisted ball milling // Electrocatalysis. 2019. Vol. 10. P. 680-689.
 46. Tsuzuki, T.; McCormick, P.G. Mechanochemical synthesis of nanoparticles // J. Mater. Sci. 2004. Vol. 39. P. 5143-5146.
 47. Alamdari, H.; Royer, S. Perovskites and related mixed oxides: Concepts and applications. John Wiley & Sons. 2015. Vol. 25.
 48. Herbst, J.F. $R_2Fe_{14}B$ materials: Intrinsic properties and technological aspects // Rev. Mod. Phys. 1991. Vol. 63. P. 819-898.

49. Fähnle, M.; Hummler, K.; Liebs, M.; Beuerle, T. Ab initio electron theory for hard-magnetic rare-earth-transition-metal intermetallics // *Appl. Phys. A*. 1993. Vol. 57. P. 67-76.
50. Irfan, H.; Ezhil Vizhi, R.; Saravanan, P. Processing and characterization of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ nanocomposite ferrites towards permanent magnet applications // *J. Mater. Sci.* 2020. Vol. 31. P. 10585-10592.
51. An, X.; Jin, K.; Abbas, N.; Fang, Q.; Wang, F.; Du, J.; Xia, W.; Yan, A.; Liu, J.P.; Zhang, J. High anisotropic NdFeB submicro/nanoflakes prepared by surfactant-assisted ball milling at low temperature // *J. Magn. Mater.* 2017. Vol. 442. P. 279-287.
52. Rodriguez, H.B.; Herrera, J.P.P.; Lozano, D.O.; Martínez, Y.R.; Alcázar, G.A.P.; Alfonso, L.E.Z. Study of magnetic and structural properties of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ and $\text{Fe}_{93.28}\text{Si}_{6.72}$ alloys produced by mechanical alloying with surfactant // *Hyperfine Interact.* 2019. Vol. 240. P. 85.
53. Su, K.P.; Liu, Z.W.; Zeng, D.C.; Huo, D.X.; Li, L.W.; Zhang, G.Q. Structure and size-dependent properties of NdFeB nanoparticles and textured nano-flakes prepared from nanocrystalline ribbons // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2013. Vol. 46. P. 245003.
54. Trujillo Hernández, J.S.; Tabares, J.A.; Pérez Alcázar, G.A. Comparative magnetic and structural properties study of micro- and nanopowders of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ doped with Ni // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2017. Vol. 30. P. 3423-3430.
55. Simeonidis, K.; Sarafidis, C.; Papastergiadis, E.; Angelakeris, M.; Tsiaoussis, I.; Kalogirou, O. Evolution of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ nanoparticles magnetism during surfactant-assisted ball-milling // *Intermetallics*. 2011. Vol. 19. P. 589-595.
56. Kools, F. Science and Technology of ferrite magnets: modelling of coercivity and grain growth inhibition. Diss. Technische Universiteit Eindhoven. 2003.
57. Gutfleisch, O.; Willard, M.A.; Brück, E.; Chen, C.H.; Sankar, S.G.; Liu, J.P. Magnetic materials and devices for the 21st century: Stronger, lighter, and more energy efficient // *Adv. Mater.* 2011. Vol. 23. P. 821-842.

58. Helbig, T.O. Demagnetizing and hardening mechanisms in Nd-Fe-B and Sr-hexaferrite permanent magnets. Diss. Technische Universität Darmstadt. 2018.
59. Moitra, A.; Kim, S.; Kim, S.G.; Erwin, S.C.; Hong, Y.K.; Park, J. Defect formation energy and magnetic properties of aluminum-substituted M-type barium hexaferrite // *Comput. Condens. Matter*. 2014. Vol. 1. P. 45-50.
60. Pullar, R.C. Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics // *Prog. Mater. Sci.* 2012. Vol. 57. P. 1191-1334.
61. Rhein, F.; Karmazin, R.; Krispin, M.; Reimann, T.; Gutfleisch, O. Enhancement of coercivity and saturation magnetization of Al^{3+} substituted M-type Sr-hexaferrites // *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 690. P. 979-985.
62. Sahu, R.K.; Mohanta, O.; Pramanik, A.K. XPS study on the correlation of magnetic properties and site occupancy of Al doped $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ // *J. Alloys Compd.* 2012. Vol. 532. P. 114-120.
63. Kazin, P.E.; Trusov, L.A.; Zaitsev, D.D.; Tretyakov, Y.D.; Jansen, M. Formation of submicron-sized $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ with very high coercivity // *J. Magn. Magn. Mater.* 2008. Vol. 320. P. 1068-1072.
64. Tenorio-González, F.N.; Bolarín-Miró, A.M.; Sánchez-De Jesús, F.; Vera-Serna, P.; Menéndez-González, N.; Sánchez-Marcos, J. Crystal structure and magnetic properties of high Mn-doped strontium hexaferrite // *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 695. P. 2083-2090.
65. Sharma, P.; Rocha, R.A.; Medeiros, S.N.; Hallouche, B.; Paesano, A. Structural and magnetic studies on mechanosynthesized $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ // *J. Magn. Magn. Mater.* 2007. Vol. 316. P. 29-33.
66. Katlakunta, S.; Meena, S.S.; Srinath, S.; Bououdina, M.; Sandhya, R.; Praveena, K. Improved magnetic properties of Cr^{3+} doped $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ synthesized via microwave hydrothermal route // *Mater. Res. Bull.* 2015. Vol. 63. P. 58-66.

67. Yang, Y.; Wang, F.; Liu, X.; Shao, J.; Huang, D. Magnetic and microstructural properties of Al substituted M-type Ca–Sr hexaferrites // J. Magn. Magn. Mater. 2017. Vol. 421. P. 349-354.
68. Thakur, A.; Singh, R.R.; Barman, P.B. Synthesis and characterizations of Nd³⁺ doped SrFe₁₂O₁₉ nanoparticles // Mater. Chem. Phys. 2013. Vol. 141. P. 562-569.
69. Yu, R.H.; Basu, S.; Zhang, Y.; Parvizi-Majidi, A.; Xiao, J.Q. Pinning effect of the grain boundaries on magnetic domain wall in FeCo-based magnetic alloys // J. Appl. Phys. 1999. Vol. 85. P. 6655-6659.
70. Kitakami, O.; Goto, K.; Sakurai, T. A study of the magnetic domains of isolated fine particles of Ba ferrite // J. Appl. Phys. 1988. Vol. 27. P. 2274-2277.
71. Shirk, B.T.; Buessem, W.R. Magnetic properties of Barium ferrite formed by crystallization of a glass // J. Am. Ceram. Soc. 1970. Vol. 53. P. 192-196.
72. Wohlfarth, E.P. Magnetic properties of single domain ferromagnetic particles // J. Magn. Magn. Mater. 1983. Vol. 39. P. 39-44.
73. Guo, Z.-B.; Ding, W.-P.; Zhong, W.; Zhang, J.-R.; Du, Y.-W. Preparation and magnetic properties of SrFe₁₂O₁₉ particles prepared by the salt-melt method // J. Magn. Magn. Mater. 1997. Vol. 175. P. 333-336.
74. Dho, J.; Lee, E.K.; Park, J.Y.; Hur, N.H. Effects of the grain boundary on the coercivity of barium ferrite BaFe₁₂O₁₉ // J. Magn. Magn. Mater. 2005. Vol. 285. P. 164-168.
75. Kneller, E.F.; Hawig, R. The exchange-spring magnet: A new material principle for permanent magnets // IEEE Trans. Magn. 1991. Vol. 27. P. 3588-3600.
76. Gutfleisch, O. Controlling the properties of high energy density permanent magnetic materials by different processing routes // J. Phys. D: Appl. Phys. 2000. Vol. 33. P. R157-R172.
77. Coehoorn, R.; De Mooij, D.B.; Duchateau, J.P.; Buschow, K.H.J. Novel permanent magnetic materials made by rapid quenching // J. Phys. 1988. Vol. 49. P. 669-670.

78. Fischer, R.; Leineweber, T.; Kronmüller, H. Fundamental magnetization processes in nanoscaled composite permanent magnets // *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* 1998. Vol. 57. P. 10723-10732.
79. Pahwa, C.; Narang, S.B.; Sharma, P. Composition dependent magnetic and microwave properties of exchange-coupled hard/soft nanocomposite ferrite // *J. Alloys Compd.* 2020. Vol. 815.
80. Liu, X.S.; Zhong, W.; Yang, S.; Jiang, H.Y.; Gu, B.X.; Du, Y.W. Synthesis and exchange-coupling interaction in nanocomposite $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ permanent ferrites // *Acta. Phys. Sin.* 2002. Vol. 51. P. 1131-1132.
81. Tyagi, S.; Baskey, H.B.; Agarwala, R.C.; Agarwala, V.; Shami, T.C. Development of hard/soft ferrite nanocomposite for enhanced microwave absorption // *Ceram. Int.* 2011. Vol. 37. P. 2631-2641.
82. Roy, D.; Shivakumara, C.; Anil Kumar, P.S. Observation of the exchange spring behavior in hard-soft-ferrite nanocomposite // *J. Magn. Magn. Mater.* 2009. Vol. 321. P. L11-L14.
83. Yang, H.; Ye, T.; Lin, Y.; Liu, M. Exchange coupling behavior and microwave absorbing property of the hard/soft ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) ferrites based on polyaniline // *Synth. Met.* 2015. Vol. 210. P. 245-250.
84. Torkian, S.; Ghasemi, A.; Razavi, R.S. Magnetic properties of hard-soft $\text{SrFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}/\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite synthesized by one-pot sol-gel auto-combustion // *J. Magn. Magn. Mater.* 2016. Vol. 416. P. 408-416.
85. Almessiere, M.A.; Slimani, Y.; Baykal, A. Structural, morphological and magnetic properties of hard/soft $\text{SrFe}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{19}/(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4)_y$ nanocomposites: Effect of vanadium substitution // *J. Alloys Compd.* 2018. Vol. 767. P. 966-975.
86. Xia, J.; Ning, Y.; Luo, Y.; Chen, W.; Wu, X.; Wu, W.; Li, Q.; Li, K. Structural and magnetic properties of soft/hard $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SrCo}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{O}_{19}$ core/shell composite prepared by the ball-milling-assisted ceramic process // *J. Mater. Sci.* 2018. Vol. 29. P. 13903-13913.

87. Remya, K.P.; Prabhu, D.; Amirthapandian, S.; Viswanathan, C.; Ponpandian, N. Exchange spring magnetic behavior in BaFe₁₂O₁₉/Fe₃O₄ nanocomposites // J. Magn. Magn. Mater. 2016. Vol. 406. P. 233-238.
88. Brown, W.F. Micromagnetics, domains, and resonance // J. Appl. Phys. 1959. Vol. 30. P. S62-S69.
89. Evans, R.F.L.; Ostler, T.A.; Chantrell, R.W.; Radu, I.; Rasing, T. Ultrafast thermally induced magnetic switching in synthetic ferrimagnets // Appl. Phys. Lett. 2014. Vol. 104.
90. Landau, L.; Lifshits, E. On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies // Ukr. J. Phys. 2008. Vol. 53.
91. Gilbert, T.L. A Lagrangian formulation of gyromagnetic equation of the magnetization field // Phys. Rev. 1955. Vol. 100. P. 1243.
92. Lakshmanan, M. The fascinating world of the Landau-Lifshitz-Gilbert equation: An overview // Philos. Trans. Royal Soc. 2011. Vol. 369. P. 1280-1300.
93. Andreas, C.; Gliga, S.; Hertel, R. Numerical micromagnetism of strong inhomogeneities // J. Magn. Magn. Mater. 2014. Vol. 362. P. 7-13.
94. Bañas, L.; Prohl, A.; Slodička, M. Modeling of thermally assisted magnetodynamics // J. Numer. Anal. 2008. Vol. 47. P. 551-574.
95. Leliaert, J.; Mulkers, J. Tomorrow's micromagnetic simulations // J. Appl. Phys. 2019. Vol. 125.
96. Suess, D.; Tsiantos, V.; Schrefl, T.; Fidler, J.; Scholz, W.; Forster, H.; Dittrich, R.; Miles, J.J. Time resolved micromagnetics using a preconditioned time integration method // J. Magn. Magn. Mater. 2002. Vol. 248. P. 298-311.
97. Scott, J.N. A combined experimental and computational study of Ni₃Pt/Ir/Co synthetic ferrimagnets : taking atomistic spin simulation into the laboratory. Diss. Queen's University Belfast. 2020.
98. Kumar, D.; Adeyeye, A.O. Techniques in micromagnetic simulation and analysis // J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. Vol. 50. P. 343001.

99. Proenca, M.P.; Muñoz, M.; Villaverde, I.; Migliorini, A.; Raposo, V.; Lopez-Diaz, L.; Martinez, E.; Prieto, J.L. Deterministic and time resolved thermo-magnetic switching in a nickel nanowire // *Sci. Rep.* 2019. Vol. 9.
100. Fischbacher, J.; Kovacs, A.; Gusenbauer, M.; Oezelt, H.; Exl, L.; Bance, S.; Schrefl, T. Micromagnetics of rare-earth efficient permanent magnets // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2018. Vol. 51. P. 193002.
101. Helmut, K.; Manfred, F. Micromagnetism and the microstructure of ferromagnetic solids. Cambridge university press. 2009. Vol.12.
102. Seberino, C.; Bertram, H.N. Concise, efficient three-dimensional fast multipole method for micromagnetics // *IEEE Trans. Magn.* 2001. Vol. 37. P. 1078-1086.
103. Kim, C.S.; Ding, S.L.; O, Y.J.; Zha, L.; Yun, C.; Yang, W.Y.; Han, J.Z.; Liu, S.Q.; Du, H.L.; Wang, C.S.; et al. Micromagnetic study for optimum performance of isotropic Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe nanocomposite bulk magnets // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2021. Vol. 54. P. 245003.
104. He, S.l.; Zhang, H.w.; Rong, C.b.; Chen, J.; Sun, J.r.; Shen, B.g. Investigation on magnetic properties of orientated nanocomposite Pr₂Fe₁₄B/ α -Fe permanent magnets by micromagnetic finite-element method // *J. Magn. Magn. Mater.* 2012. Vol. 324. P. 3853-3858.
105. Suryanarayana, C. // *Prog. Mater. Sci.* 2004. Vol. 46. P. 1-472.
106. Überall, H. High-energy interference effect of Bremsstrahlung and pair production in crystals // *Phys. Rev.* 1956. Vol. 103. P. 1055-1067.
107. Thomson, J. J. Conduction of electricity through gases. University press. 1927. Vol. 2.
108. Compton, A.H. A quantum theory of the scattering of X-rays by light elements // *Phys. Rev.* 1923. Vol. 21. P. 483-502.
109. Bragg, W.H.; Bragg, W.L. The reflection of X-rays by crystals. *Proc. R. Soc. Lond.* 1913. Vol. 88 A.

110. Devesa, S.; Rooney, A.P.; Graça, M.P.; Cooper, D.; Costa, L.C. Williamson-hall analysis in estimation of crystallite size and lattice strain in $\text{Bi}_{1.34}\text{Fe}_{0.66}\text{Nb}_{1.34}\text{O}_{6.35}$ prepared by the sol-gel method // J. mater. sci. eng. B. 2021. Vol. 263. P. 114830
111. Will, G. Powder diffraction: The rietveld method and the two stage method to determine and refine crystal structures from powder diffraction data. Springer Science & Business Media. 2006. Vol. 22.
112. Bagade, A.A.; Ganbavle, V.V.; Mohite, S.V.; Dongale, T.D.; Sinha, B.B.; Rajpure, K.Y. Assessment of structural, morphological, magnetic and gas sensing properties of CoFe_2O_4 thin films // J. Colloid Interface Sci. 2017. Vol. 497. P. 181-192.
113. Yablon, D.G. Scanning Probe Microscopy for industrial applications: Nanomechanical characterization. John Wiley & Sons. 2013. Vol. 15.
114. Owens, F.J. The Physics of magnetic nanostructures. John Wiley & Sons. 2015. Vol. 5.
115. Donahue, M.J.; Porter, D.G. OOMMF user's guide, version 1.0. National Institute of Standards and Technology. 2012. Vol. 20.
116. Hart, K.A.; Rimoli, J.J. MicroStructPy: A statistical microstructure mesh generator in Python // SoftwareX. 2020. Vol. 12. P. 100595.
117. Si, W.; Zhao, G.P.; Ran, N.; Peng, Y.; Morvan, F.J.; Wan, X.L. Deterioration of the coercivity due to the diffusion induced interface layer in hard/soft multilayers // Sci. Rep. 2015. Vol. 5.
118. Sundara Mahalingam, S.; Manikandan, B.V.; Arockiaraj, S. Review - micromagnetic simulation using OOMMF and experimental investigations on nanocomposite magnets // J. Phys. Conf. Ser. 2019. Vol. 1172. P. 012070.
119. Jing, P.; Du, J.; Wang, J.; Wei, J.; Pan, L.; Li, J.; Liu, Q. Width-controlled M-type hexagonal strontium ferrite ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) nanoribbons with high saturation magnetization and superior coercivity synthesized by electrospinning // Sci. Rep. 2015. Vol. 5.

120. Xia, A.; Zuo, C.; Zhang, L.; Cao, C.; Deng, Y.; Xu, W.; Xie, M.; Ran, S.; Jin, C.; Liu, X. Magnetic properties, exchange coupling and novel stripe domains in bulk $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/(\text{Ni,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ composites // J. Phys. D: Appl. Phys. 2014. Vol. 47.
121. Niraula, G.; Coaquira, J.A.H.; Zoppellaro, G.; Villar, B.M.G.; Garcia, F.; Bakuzis, A.F.; Longo, J.P.F.; Rodrigues, M.C.; Muraca, D.; Ayes, A.I.; et al. Engineering shape anisotropy of Fe_3O_4 - γ - Fe_2O_3 hollow nanoparticles for magnetic hyperthermia // ACS Appl. Nano Mater. 2021. Vol. 4. P. 3148-3158.
122. Ahrens, J.; Geveci, B.; Law, C. ParaView: An end-user tool for large data visualization. Visualization handbook. Elsevier Academic Press. 2011. Vol. 8.
123. Chen, D.; Zeng, D.; Liu, Z. Synthesis, structure, morphology evolution and magnetic properties of single domain strontium hexaferrite particles // Mater. Res. Express 2016. Vol. 3. P. 045002.
124. Hirayama, T.; Ru, Q.; Tanji, T.; Tonomura, A. Observation of magnetic-domain states of barium ferrite particles by electron holography // Appl. Phys. Lett. 1993. Vol. 63. P. 418-420.
125. Godara, S.K.; Kaur, M.P.; Kaur, V.; Malhi, P.S.; Singh, M.; Verma, S.; Jasrotia, R.; Ahmed, J.; Tamboli, M.S.; Sood, A.K. Investigation of microstructural and magnetic properties of Ca^{2+} doped strontium hexaferrite nanoparticles // J. King Saud Univ. Sci. 2022. Vol. 34.
126. Akl, A.A.; Hassanien, A.S. Comparative microstructural studies using different methods: Effect of Cd-addition on crystallography, microstructural properties, and crystal imperfections of annealed nano-structural thin $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ films // Phys. B: Condens. Matter. 2021. Vol. 620.
127. Chavan, G.T.; Sabah, F.A.; Kamble, S.S.; Prakshale, V.M.; Pawar, S.T.; Patil, S.; Lee, S.; Sikora, A.; Deshmukh, L.P.; Cho, Y. Novel synthesis method for quaternary $\text{Cd}(\text{Cu}, \text{Zn})\text{Se}$ thin films and its characterizations // Ceram. Int. 2020. Vol. 46. P. 74-80.

128. Hassanien, A.S.; Akl, A.A. Electrical transport properties and Mott's parameters of chalcogenide cadmium sulphoselenide bulk glasses // J. Non-Cryst. Solids 2016. Vol. 432. P. 471-479.
129. Balzar, D.; Ledbetter, H. Voigt-function modeling in Fourier analysis of size- and strain-broadened X-ray diffraction peaks // J. Appl. Crystallogr. 1993. Vol. 26. P. 97-103.
130. Akl, A.A.; El Radaf, I.M.; Hassanien, A.S. Intensive comparative study using X-Ray diffraction for investigating microstructural parameters and crystal defects of the novel nanostructural ZnGa₂S₄ thin films // Superlattices Microstruct. 2020. Vol. 143.
131. Mote, V.; Purushotham, Y.; Dole, B. Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles // J. Theor. Appl. Phys. 2012. Vol. 6.
132. Manglam, M.K.; Kar, M. Effect of Gd doping on magnetic and MCE properties of M-type barium hexaferrite // J. Alloys Compd. 2022. Vol. 899.
133. Sa'aedi, A.; Akl, A.A.; Hassanien, A.S. Effective role of Rb doping in controlling the crystallization, crystal imperfections, and microstructural and morphological features of ZnO-NPs synthesized by the sol-gel approach // CrystEngComm. 2022. Vol. 24. P. 4661-4678.
134. Hassanien, A.S.; Akl, A.A.; Saaedi, A.H. Synthesis, crystallography, microstructure, crystal defects, and morphology of Bi_xZn_{1-x}O nanoparticles prepared by sol-gel technique // CrystEngComm. 2018. Vol. 20. P. 1716-1730.
135. Almessiere, M.A.; Slimani, Y.; Baykal, A. Impact of Nd-Zn co-substitution on microstructure and magnetic properties of SrFe₁₂O₁₉ nanohexaferrite // Ceram. Int. 2019. Vol. 45. P. 963-969.
136. Abraham, A.G.; Manikandan, A.; Manikandan, E.; Vadivel, S.; Jaganathan, S.K.; Baykal, A.; Renganathan, P.S. Enhanced magneto-optical and photo-catalytic properties of transition metal cobalt (Co²⁺ ions) doped spinel MgFe₂O₄ ferrite nanocomposites // J. Magn. Magn. Mater. 2018. Vol. 452. P. 380-388.

137. Godlyn Abraham, A.; Manikandan, A.; Manikandan, E.; Jaganathan, S.K.; Baykal, A.; Sri Renganathan, P. Enhanced opto-magneto properties of $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) ferrites nano-catalysts // J. Nanoelectron. Optoelectron. 2017. Vol. 12. P. 1326-1333.
138. Wagner, T.R. Preparation and crystal structure analysis of magnetoplumbite-type $\text{BaGa}_{12}\text{O}_{19}$ // J. Solid State Chem. 1998. Vol. 136. P. 120-124.
139. Basma, H.; Rahal, H.T.; Awad, R. Enhancement of the magnetic properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ nanoparticles // J. Magn. Mater. 2021. Vol. 539.
140. Auwal, I.A.; Güner, S.; Güngüneş, H.; Baykal, A. $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$) hexaferrites: Synthesis, characterizations, Hyperfine Interact. and magneto-optical properties // Ceram. Int. 2016. Vol. 42. P. 12995-13003.
141. Brown Jr, W.F. Theory of the approach to magnetic saturation // Phys. Rev. 1940. Vol. 58. P. 736-743.
142. Amir, M.; Geleri, M.; Güner, S.; Baykal, A.; Sözeri, H. Magneto optical properties of $\text{FeB}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ nanoparticles // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2015. Vol. 25. P. 1111-1119.
143. Cullity, B.D. On the nucleation of a magnetic domain wall in a perfect crystal // IEEE Trans. Magn. 1972. Vol. 8. P. 354.
144. Auwal, I.A.; Güngüneş, H.; Güner, S.; Shirsath, S.E.; Sertkol, M.; Baykal, A. Structural, magneto-optical properties and cation distribution of $\text{SrBi}_x\text{La}_x\text{Y}_x\text{Fe}_{12-3x}\text{O}_{19}$ ($0.0 \leq x \leq 0.33$) hexaferrites // Mater. Res. Bull. 2016. Vol. 80. P. 263-272.
145. Skomski, R.; Coey, J.M.D. Magnetic anisotropy - How much is enough for a permanent magnet? // Scr. Mater. 2016. Vol. 112. P. 3-8.
146. Golubenko, Z.V.; Kamzin, A.S.; Ol'khovik, L.P.; Khvorov, M.M.; Sizova, Z.I.; Shabatin, V.P. Stoner-Wohlfarth-type behavior of a close-packed array of high-anisotropy hexaferrite nanoparticles // Phys. Solid State 2002. Vol. 44. P. 1698-1702.

147. Kools, F.; Morel, A.; Grössinger, R.; Le Breton, J.M.; Tenaud, P. LaCo-substituted ferrite magnets, a new class of high-grade ceramic magnets; Intrinsic and microstructural aspects // J. Magn. Magn. Mater. 2002. Vol. 242-245. P. 1270-1276.
148. Bhat, B.H.; Want, B. Magnetic behaviour of Neodymium-substituted Strontium hexaferrite // Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. 2016. Vol. 122. P. 1-7.
149. Sharma, P.; Verma, A.; Sidhu, R.K.; Pandey, O.P. Influence of Nd^{3+} and Sm^{3+} substitution on the magnetic properties of Strontium ferrite sintered magnets // J. Alloys Compd. 2003. Vol. 361. P. 257-264.
150. Sudakar, C.; Subbanna, G.N.; Kutty, T.R.N. Wet chemical synthesis of multicomponent hexaferrites by gel-to-crystallite conversion and their magnetic properties // J. Magn. Magn. Mater. 2003. Vol. 263. P. 253-268.
151. Naeem Ashiq, M.; Fahad Ehsan, M.; Javed Iqbal, M.; Najam-Ul-Haq, M. Role of Zr-Co substitution at iron site on structural, magnetic and electrical properties of Sr-hexaferrites nanomaterials synthesized by the sol-gel combustion method // J. Magn. Magn. Mater. 2013. Vol. 332. P. 93-97.
152. Irfan, H.; Ezhil Vizhi, R. Enhancement of the maximum energy product in $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ nanocomposites synthesized by the co-precipitation method // Nanotechnology. 2020. Vol. 31.
153. Harikrishnan, V.; Vizhi, R.E. A study on the extent of exchange coupling between $(1-x)(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19})/(x)(\text{CoFe}_2\text{O}_4)$ magnetic nanocomposites synthesized by solgel combustion method // J. Magn. Magn. Mater. 2016. Vol. 418. P. 217-223.
154. Chakraborty, S.; Bhattacharyya, N.S.; Bhattacharyya, S. Effect of Co substitution on absorption properties of $\text{SrCo}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ hexagonal ferrites based nanocomposites in X-band // J. Magn. Magn. Mater. 2017. Vol. 443. P. 244-251.
155. Mathews, S.A.; Babu, D.R. Role of exchange coupling between the hard and soft magnetic phases on the absorption of microwaves by $\text{SrFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}/\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanocomposite // Ceram. Int. 2022. Vol. 48. P. 7533-7549.

156. Zhou, K.; Chen, W.; Wu, X.; Wu, W.; Lin, C.; Wu, J. Improvement of the coercivity of Cobalt ferrites induced by substitution of Sr^{2+} ions for Co^{2+} ions // J. Electron. Mater. 2017. Vol. 46. P. 4618-4626
157. Li, Q.; Wu, X.; Ye, S.; Wu, W.; Xia, J.; Zhou, K.; Huang, Y. Simultaneous enhancements of magnetization and remanence in sufficiently exchange-coupled $\text{Co}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{Nd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4/\text{Co}_7\text{Fe}_3(\text{Co})$ composites // J. Magn. Magn. Mater. 2020. Vol. 498. P. 166150.
158. Slimani, Y.; Algarou, N.A.; Almessiere, M.A.; Sadaqat, A.; Vakhitov, M.G.; Klygach, D.S.; Tishkevich, D.I.; Trukhanov, A.V.; Güner, S.; Hakeem, A.S.; et al. Fabrication of exchange coupled hard/soft magnetic nanocomposites: Correlation between composition, magnetic, optical and microwave properties // Arab. J. Chem. 2021. Vol. 14.
159. Torkian, S.; Ghasemi, A. Energy product enhancement in sufficiently exchange-coupled nanocomposite ferrites // J. Magn. Magn. Mater. 2019. Vol. 469. P. 119-127.
160. Maltoni, P.; Sarkar, T.; Varvaro, G.; Barucca, G.; Ivanov, S.A.; Peddis, D.; Mathieu, R. Towards bi-magnetic nanocomposites as permanent magnets through the optimization of the synthesis and magnetic properties of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ nanocrystallites // J. Phys. D: Appl. Phys. 2021. Vol. 54.
161. Radmanesh, M.A.; Ebrahimi, S.A.S.; Yourdkhani, A.; Khanmohammadi, H. Investigation of magnetic interactions in core/shell structured $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$ nanocomposite // J. Supercond. Nov. Magn. 2012. Vol. 25. P. 2757-2762.
162. Yang, H.; Liu, M.; Lin, Y.; Dong, G.; Hu, L.; Zhang, Y.; Tan, J. Enhanced remanence and $(\text{BH})_{\text{max}}$ of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ composite ceramics prepared by the microwave sintering method // Mater. Chem. Phys. 2015. Vol. 160. P. 5-11.
163. Wang, L.; Yang, C.; Zhang, L.; Hu, Y.; Li, J.; Xu, S.; Li, H. The exchange coupling interaction in $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ hard and soft magnetic nanocomposites // Vacuum 2020. Vol. 181.

164. Algarou, N.A.; Slimani, Y.; Almessiere, M.A.; Baykal, A.; Guner, S.; Manikandan, A.; Ercan, I. Enhancement on the exchange coupling behavior of $\text{SrCo}_{0.02}\text{Zr}_{0.02}\text{Fe}_{11.96}\text{O}_{19}/\text{MFe}_2\text{O}_4$ (M = Co, Ni, Cu, Mn and Zn) as hard/soft magnetic nanocomposites // J. Magn. Magn. Mater. 2020. Vol. 499. P. 166308.
165. Rong, C.b.; Zhang, H.w.; Chen, R.j.; He, S.l.; Shen, B.g. The role of dipolar interaction in nanocomposite permanent magnets // J. Magn. Magn. Mater. 2006. Vol. 302. P. 126-136.
166. Shan, Z.S.; Liu, J.P.; Chakka, V.M.; Zeng, H.; Jiang, J.S. Energy barrier and magnetic properties of exchange-coupled hard-soft bilayer // IEEE Trans. Magn. 2002. Vol. 38. P. 2907-2909.
167. Jiang, J.S.; Pearson, J.E.; Liu, Z.Y.; Kabius, B.; Trasobares, S.; Miller, D.J.; Bader, S.D.; Lee, D.R.; Haskel, D.; Srajer, G. Improving exchange-spring nanocomposite permanent magnets // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 85. P. 5293-5295.
168. Neupane, D.; Ghimire, M.; Adhikari, H.; Lisfi, A.; Mishra, S.R. Synthesis and magnetic study of magnetically hard-soft $\text{SrFe}_{12-y}\text{Al}_y\text{O}_{19}$ - x Wt.% $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanocomposites // AIP Adv. 2017. Vol. 7. P. 055602.
169. Torkian, S.; Ghasemi, A.; ShojaRazavi, R.; Tavoosi, M. Structural and magnetic properties of high coercive Al-substituted Strontium hexaferrite nanoparticles // J. Supercond. Nov. Magn. 2016. Vol. 29. P. 1627-1640.
170. Algarou, N.A.; Slimani, Y.; Almessiere, M.A.; Sadaqat, A.; Trukhanov, A.V.; Gondal, M.A.; Hakeem, A.S.; Trukhanov, S.V.; Vakhitov, M.G.; Klygach, D.S. Functional $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Sm}_{0.02}\text{Fe}_{11.98}\text{O}_4/x(\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4)$ hard-soft ferrite nanocomposites: structure, magnetic and microwave properties // Nanomaterials 2020. Vol. 10.
171. Zareef Khan, M.; Abbas, H.; Nadeem, K.; Iqbal, A.; Papst, I.-L. Concentration dependent exchange coupling in $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ nanocomposites // J. Alloys Compd. 2022. Vol. 922. P. 166105.

172. Almessiere, M.A.; Slimani, Y.; Baykal, A. Exchange spring magnetic behavior of $\text{Sr}_{0.3}\text{Ba}_{0.4}\text{Pb}_{0.3}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}/(\text{CuFe}_2\text{O}_4)_x$ nanocomposites fabricated by a one-pot citrate sol-gel combustion method // *J. Alloys Compd.* 2018. Vol. 762. P. 389-397.
173. López-Ortega, A.; Estrader, M.; Salazar-Alvarez, G.; Roca, A.G.; Nogués, J. Applications of exchange coupled bi-magnetic hard/soft and soft/hard magnetic core/shell nanoparticles // *Phys. Rep.* 2015. Vol. 553. P. 1-32.
174. Pal, S.K.; Schultz, L.; Gutfleisch, O. Effect of milling parameters on SmCo_5 nanoflakes prepared by surfactant-assisted high energy ball milling // *J. Appl. Phys.* 2013. Vol. 113
175. Ikushima, Y.; Saito, N.; Goto, T. Selective extraction of Oleic, Linoleic, and Linolenic Acid Methyl-Esters from their mixture with supercritical Carbon-dioxide entrainer systems and a correlation of the extraction efficiency with a solubility parameter // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1989. Vol. 28. P. 1364-1369.
176. Su, K.P.; Liu, Z.W.; Zeng, D.C.; Huo, D.X.; Li, L.W.; Zhang, G.Q. Structure and size-dependent properties of NdFeB nanoparticles and textured nano-flakes prepared from nanocrystalline ribbons // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2013. Vol. 46.
177. Hernandez, J.S.T.; Tabares, J.A.; Alcazar, G.A.P. Comparative magnetic and structural properties study of micro- and nanopowders of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ doped with Ni // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2017. Vol. 30. P. 3423-3430.
178. Naranjo, C.E.E.; Hernandez, J.S.T.; Salgado, M.J.R.; Tabares, J.A.; Maccari, F.; Cortes, A.; Alcazar, G.A.P. Processing and characterization of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ microparticles prepared by surfactant-assisted ball milling // *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 2018. Vol. 124.
179. Savchenko, A.G.; Menushenkov, V.P.; Plastinin, A.Y.; Shchetinin, V.; Bordyuzhin, I.G.; Ryazantsev, V.A.; Verbetskii, V.N.; Movlaev, E.A. Effect of the milling time on the magnetic properties of powder compositions of the $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ intermetallic compound and Nd-Fe-B alloy // *Russ. Metall.* 2017. P. 807-812.

180. Saiden, N.M.; Schrefl, T.; Davies, H.A.; Hrkac, G. Micromagnetic finite element simulation of nanocrystalline α -Fe/Nd₂Fe₁₄B/Fe₃B magnets // J. Magn. Magn. Mater. 2014. Vol. 365. P. 45-50.
181. An, X.X.; Jin, K.P.; Abbas, N.; Fang, Q.L.; Wang, F.; Du, J.; Xia, W.X.; Yan, A.; Liu, J.P.; Zhang, J. High anisotropic NdFeB submicro/nanoflakes prepared by surfactant-assisted ball milling at low temperature // J. Magn. Magn. Mater. 2017. Vol. 442. P. 279-287.
182. Akdogan, N.G.; Akdogan, O. Synthesis of Nd-Fe-B/Fe hybrid micro-magnets // AIP Adv. 2019. Vol. 9. P. 125139.
183. Savchenko, A.G.; Menushenkov, V.P.; Plastinin, A.Y.; Shchetinin, I.V.; Rafal'skii, A.I.; Bordyuzhin, I.G.; Ryazantsev, V.A.; Verbetskii, V.N. Phase composition and magnetic properties of Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe nanocomposites prepared by mechanical alloying // Russ. Metall. 2018. P. 354-358.
184. Cheng, Z.H.; Zhang, J.X.; Kronmuller, H. Magnetically soft phase in magnetization reversal processes of nanocomposite Sm₂Fe₁₅Ga₂C_x/ α -Fe permanent magnetic materials // Phys. Rev. B. 2003. Vol. 68.
185. Zhang, M.; Zhang, Z.D.; Sun, X.K.; Liu, W.; Geng, D.Y.; Jin, X.M.; You, C.Y.; Zhao, X.G. Remanent enhancement of nanocomposite (Nd, Sm)₂Fe₁₄B/ α -Fe magnets // J. Alloys Compd. 2004. Vol. 372. P. 267-271.
186. Park, J.; Hong, Y.K.; Lee, W.; Kim, S.G.; Rong, C.; Poudyal, N.; Liu, J.P.; Choi, C.J. A simple analytical model for magnetization and coercivity of hard/soft nanocomposite magnets // Sci. Rep. 2017. Vol. 7.
187. Li, L.; Tirado, A.; Nlebedim, I.C.; Rios, O.; Post, B.; Kunc, V.; Lowden, R.R.; Lara-Curzio, E.; Fredette, R.; Ormerod, J. Big area additive manufacturing of high performance bonded NdFeB magnets // Sci. Rep. 2016. Vol. 6.
188. Chen, Z.; Smith, B.R.; Brown, D.N.; Ma, B.M. Effect of Zr substitution for rare earth on microstructure and magnetic properties of melt-spun (Nd_{0.75}Pr_{0.25})_{12.5-x}Zr_xFe₈₂B_{5.5} (x=0-3) ribbons // J. Appl. Phys. 2002. Vol. 91. P. 8168-8170.

189. Komogortsev, S.V.; Fel'k, V.A.; Iskhakov, R.S.; Shadrina, G.V. Micromagnetism in a planar system with a random magnetic anisotropy and two-dimensional magnetic correlations // J. Exp. Theor. Phys. 2017. Vol. 125. P. 323-332.
190. Coehoorn, R.; Demooij, D.B.; Dewaard, C. Meltspun permanent-magnet materials containing Fe_3B as the main phase // J. Magn. Magn. Mater. 1989. Vol. 80. P. 101-104.
191. Gutoiu, S.; Isnard, O.; Chicinas, I.; Popa, F.; Takacs, A.; Pop, V. The influence of milling and annealing conditions on the structural and magnetic behavior of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ hard/soft magnetic nanocomposites // J. Alloys Compd. 2015. Vol. 646. P. 859-865.
192. Chen, W.; Xiao, C.Y.; Huang, C.; Wu, X.H.; Wu, W.W.; Wang, Q.S.; Li, J.T.; Zhou, K.W.; Huang, Y.F. Exchange-coupling behavior in soft/hard $\text{Li}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ core/shell composite synthesized by the two-step ball-milling-assisted ceramic process // J. Mater. Sci. 2019. Vol. 30. P. 1579-1590.
193. Li, W.; Zhao, L.Z.; Zhou, Q.; Zhong, X.C.; Liu, Z.W. Effects of grain boundary configuration and characteristics on the demagnetization process and coercivity of anisotropic NdFeB magnets // Comput. Mater. Sci. 2018. Vol. 148. P. 38-45.
194. Liu, J.P. Exchange-Coupled Nanocomposite Permanent Magnets. 2009. Vol. 12.
195. Radmanesh, M.A. Synthesis and magnetic properties of hard/soft $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanocomposite magnets // J. Magn. Magn. Mater. 2012. Vol. 324. P. 3094-3098.
196. Meng, X.L. Nanocrystalline $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ composite fibers with enhanced exchange coupling behavior // RSC Adv. 2015. Vol. 5. P. 48005-48011.
197. Krishnan, K. Fundamentals and applications of magnetic materials. Oxford University Press. 2016. Vol. 5.
198. Kim, C.S.; Zha, L.; Li, M.N.; Yang, W.Y.; Han, J.Z.; Liu, S.Q.; Du, H.L.; Wang, C.S.; Yang, J.B. Micromagnetic simulation for optimizing nanocomposite

- Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe permanent magnets by changing grain size and volume fraction // J. Magn. Magn. Mater. 2021. Vol. 523. P. 167622.
199. Radmanesh, M.A.; Seyyed Ebrahimi, S.A. Synthesis and magnetic properties of hard/soft SrFe₁₂O₁₉/Ni_{0.7}Zn_{0.3}Fe₂O₄ nanocomposite magnets // J. Magn. Magn. Mater. 2012. Vol. 324. P. 3094-3098.
200. Zhao, G.P.; Zhang, H.W.; Feng, Y.P.; Yang, C.; Huang, C.W. Nucleation or pinning: Dominant coercivity mechanism in exchange-coupled permanent/composite magnets // Comput. Mater. Sci. 2008. Vol. 44. P. 122-126.
201. Torkian, S.G. Magnetic properties of hard-soft SrFe₁₀Al₁₂O₁₉/Co_{0.8}Ni_{0.2}Fe₂O₄ ferrite synthesized by one-pot sol-gel auto-combustion // J. Magn. Magn. Mater. 2016. Vol. 416. P. 408-416.
202. Ryo, H.S.; Hu, L.X.; Yang, Y.L. Micromagnetic study for magnetic properties of exchange coupled nanocomposite magnetic systems with Nd₂Fe₁₄B grains embedded in α -Fe matrix // J. Magn. Magn. Mater. 2017. Vol. 426. P. 46-52.
203. Ryo, H.S.; Hu, L.X.; Kim, J.G.; Yang, Y.L. Micromagnetic finite element study for magnetic properties of nanocomposite exchange coupled Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe multilayer systems // J. Magn. Magn. Mater. 2017. Vol. 426. P. 328-333.
204. Han, G.B.; Gao, R.W.; Fu, S.; Feng, W.C.; Liu, H.Q.; Chen, W.; Li, W.; Guo, Y.Q. Effective anisotropy between magnetically soft and hard grains in nanocomposite magnets // Appl. Phys. A. 2005. Vol. 81. P. 579-582.
205. Maltoni, P.; Sarkar, T.; Barucca, G.; Varvaro, G.; Locardi, F.; Peddis, D.; Mathieu, R. Tuning the magnetic properties of hard-soft SrFe₁₂O₁₉/CoFe₂O₄ nanostructures via composition/interphase coupling // J. Phys. Chem. C. 2021. Vol. 125. P. 5927-5936.
206. He, S.L. Investigation on magnetic properties of orientated nanocomposite Pr₂Fe₁₄B/ α -Fe permanent magnets by micromagnetic finite-element method // J. Magn. Magn. Mater. 2012. Vol. 324. P. 3853-3858.

207. Schrefl, T.; Schmidts, H.F.; Fidler, J.; Kronmüller, H. The role of exchange and dipolar coupling at grain boundaries in hard magnetic materials // J. Magn. Magn. Mater. 1993. Vol. 124. P. 251-261.
208. Dahal, J.N. Exchange-coupling behavior in $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ nanocomposites // Ceramics. 2019. Vol. 2. P. 100-111.
209. Stoner, E. and Wohlfarth, E. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys // IEEE Trans. Magn. 1991. Vol. 27. P. 3475-3518.
210. Zhao, G.P. Remanence enhancement in nano-structured composite magnets // J. Condens. Matter Phys. 1999. Vol. 11. P. 3323.
211. Buschow, K.H. Handbook of magnetic materials. Elsevier. 2015. Vol. 8.
212. Han, Q.; Meng, X.; Lu, C. Exchange-coupled $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ composites with enhanced microwave absorption performance // J. Alloys Compd. 2018. Vol. 768. P. 742-749.
213. Chakraborty, A.H. Magnetic properties of $\text{SmCo}_5 + 10 \text{ wt\% Fe}$ exchange-coupled nanocomposites produced from recycled SmCo_5 // Nanomaterials 2020. Vol. 10.
214. Rong, C.b.; Zhang, H.w.; Du, X.b.; Zhang, J.; Zhang, S.y.; Shen, B.g. Precise simulation of the magnetization behavior of nanocrystalline $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ magnets by micromagnetic finite element method // J. Magn. Magn. Mater. 2004. Vol. 277. P. 221-227.
215. Guslienko, K.Y. Magnetic vortex state stability, reversal and dynamics in restricted geometries // J. Nanosci. Nanotechnol. 2008. Vol. 8. P. 2745-2760.
216. Li Y, Y.M. Effect of magnetic soft phase on the magnetic properties of bulk anisotropic $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ nanocomposite permanent magnets // Mater. Res. Express. 2018. Vol. 5.
217. Krupinski, M.S. Magnetic reversal in perpendicularly magnetized antidot arrays with intrinsic and extrinsic defects // Sci. Rep. 2019. Vol. 9. P. 1-11.