

# Магнитные материалы

- Основы теории магнетизма, типы магнитных материалов.
- Магнитомягкие и магнитожесткие материалы.
- Пути повышения магнитной энергии материалов.
- Магнитодиэлектрики (ферриты).
- Новые магнитоактивные композиты и материалы для магнитной записи. Нанокompозиты.
- Материалы с коллосальным магнетосопротивлением.
- Магнитокалорические материалы.
- Спинтроника.

# Определения

Под магнитными свойствами веществ подразумевается способность взаимодействовать с магнитным полем. Соответственно, в качестве магнитных материалов обычно рассматривают:

- магнетики (вещества в которых под действием магнитного поля могут возникать магнитные домены из в той или иной степени упорядоченных "спинов" магнитно-активных составляющих) - "ферромагнетики" по аналогии с "ферроэлектриками",
- магнитные полупроводники,
- материалы с колоссальным магнеторезистивным эффектом (влияние магнитного поля на проводимость),
- материалы с магнитокалорическим эффектом (влияние магнитного поля на фазовые переходы и поглощение тепла), и др.

# Основные формулы

Материал в магнитном поле напряженностью  $H$  изменяет плотность силовых линий до  $B = H + 4\pi M_{об}$ , где  $M_{об}$  – магнитный момент образца единицы объема. Магнитная проницаемость  $P = B/H = M_{об} + 4\pi\chi$ , в вакууме  $B = H$ .

$$M_{об} = p_m/v, M_r = p_m/m$$

Слабомагнитные среды:  $M \sim H$ ,  $\chi_{об} = M_{об}/H$ ,  $\chi_r = M_r/H$ ,  $\chi_M = \chi_r \cdot M_m \mu_{об} = 1 + 4\pi\chi_{об}$

$B < H$ ,  $M < 0$ ,  $\chi < 0$  – диамагнетики ( $\chi_r \approx -10^{-6}$  см<sup>3</sup>/Г)

$B > H$ ,  $M > 0$ ,  $\chi > 0$  – парамагнетики ( $\chi_r \sim 10^{-6}$ - $10^{-4}$  см<sup>3</sup>/Г)

$B \gg H$ ,  $M \gg 0$ ,  $\chi \gg 0$  – ферромагнетики ( $\chi_r \gg 1$ )

$B = H$ ,  $M = -H/4\pi$ ,  $4\pi\chi_{об} = -1$  - сверхпроводник

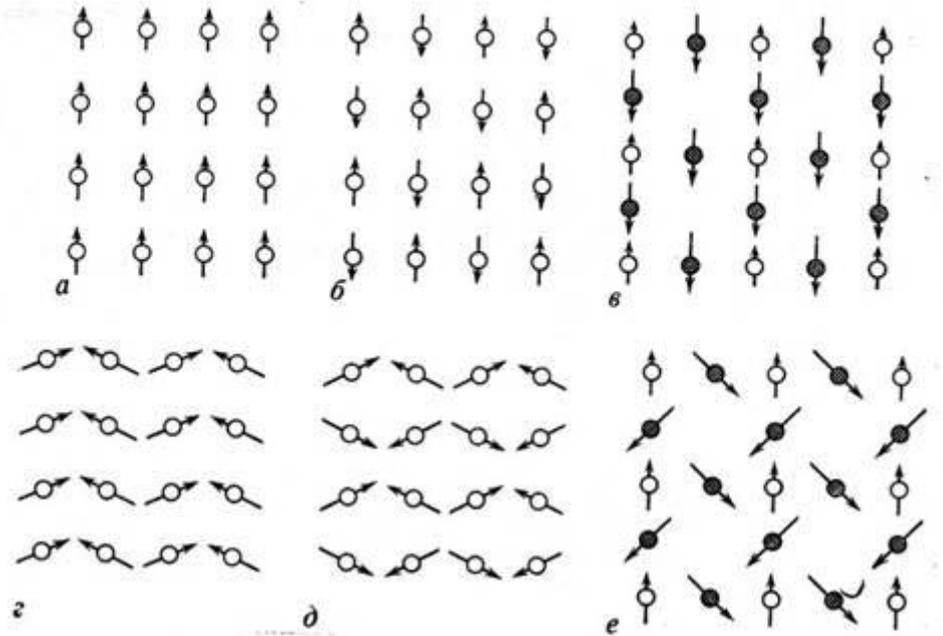
Диамагнетизм: прецессия электронов, эффект мал

Парамагнетизм: неспаренные электроны: магнитный момент  $\mu_B = e\hbar/2m_e c$

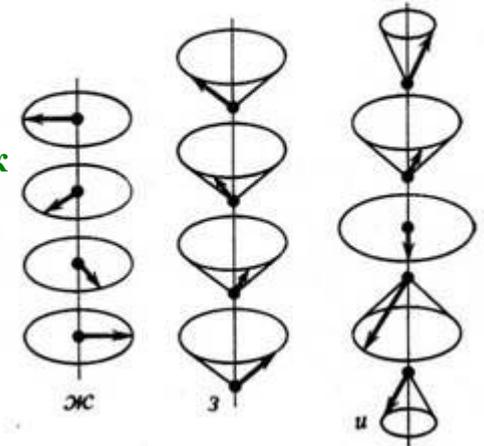
Орбитальное движение  $\rightarrow$  орбитальный магнитный момент, в твердых телах часто подавлен,  $\mu_{эфф} = g(s(s+1))^{1/2} \mu_B$   $g \approx 2$

Несвязанные магнитные моменты:  $\chi'_M = N \mu_{эфф}^2 / 3kT$

# Типы



- а - ферромагнетик
- б - антиферромагнетик
- в - коллинеарный ферримагнетик
- г - слабый ферромагнетик
- д - слабонеколлинеарный антиферромагнетик
- е - сильнотеколлинеарный ферримагнетик
- ж - геликоидальное упорядочение



Р и с. 148  
Различные типы магнитных структур

Температурная зависимость магнитной восприимчивости парамагнитных (а), ферромагнитных (б) и антиферромагнитных (в) веществ.

# Природа магнитного вещества

- 1) Обменные взаимодействия (короткодействующие)  $\uparrow\uparrow\uparrow$ ; J, S;  $W_{\text{обм}} \rightarrow T_C, T_N$
- 2) Магнитокристаллические ( $K_{\text{м.кр.}}, W_{\text{м.кр.}}$ ); оси легкого намагничивания
- 3) Магнитоупругое –  $\lambda = \Delta l/l$  – магнитострикция,  $W_{\text{м.упр.}}$

	$T_C, ^\circ\text{C}$	решетка	оси легкого намагничивания	число электронов	$V_S, \text{Тл}$
Fe	768	ОЦК	100	2.1	2.18
Co	1020	гекс.	0001	1.7	1.82
Ni	358	ГЦК	111	0.6	0.64

Магнитостатические взаимодействия – обусловлены реальной структурой материала

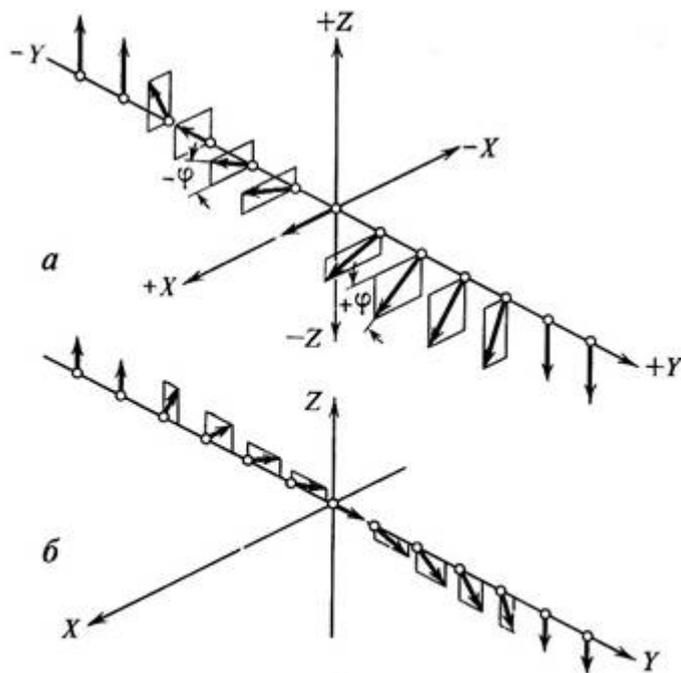
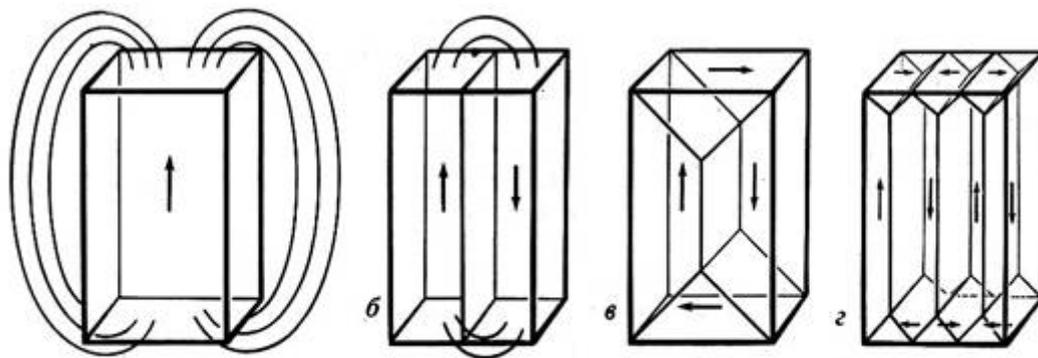
$$W_{\text{м.ст.}} \sim H^2 dv$$

$$H_{\text{внутр.}} \sim H + H_0, H_0 = -4\pi N M_{\text{об.}}$$

N – размерный фактор

$$W_{\text{общ}} = W_{\text{обм}} + W_{\text{м.кр.}} + W_{\text{м.упр.}} + W_{\text{м.ст.}} = \min$$

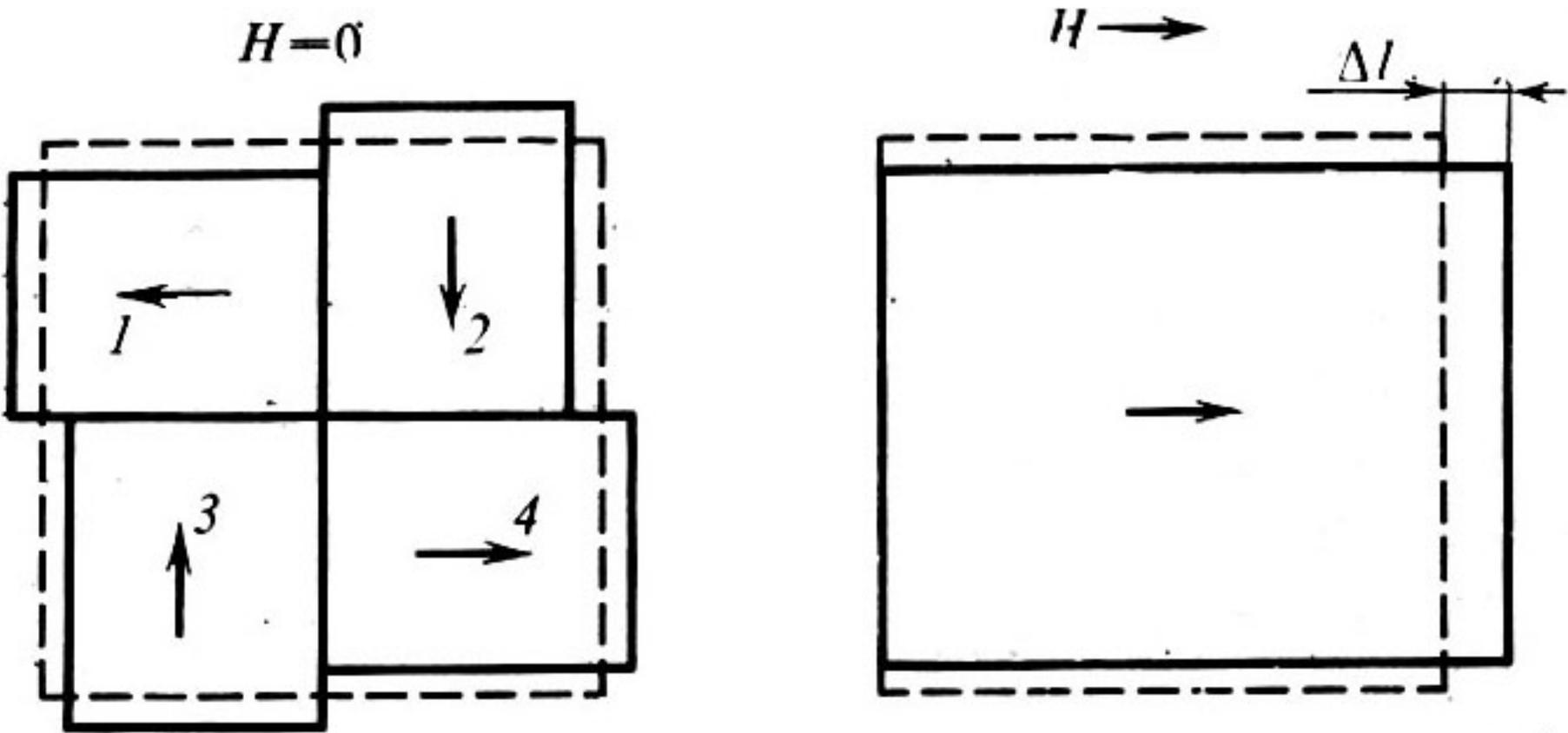
# Домены



Разбиение одноосного кристалла на домены (по Ландау и Лифшицу)

Два типа 180-градусных границ  
 а — блоховская;  
 б — неелевская

# Магнитострикция



# Химический состав

- Металлы и сплавы (продукты кристаллизации расплавов или вакуумного испарения)
- Оксиды – ферриты, СП купраты, манганиты РЗЭ и КМС (керамика, пленки, м-кристаллы)
- Халькошпинели – магнитные полупроводники  $M\text{Cr}_2\text{X}_4$  ( $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ), ( $M = \text{Cd}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn}$ )
- Наноккомпозиты
- Композициты, магнитные жидкости

*$T_c$  у ферромагнитных элементов (3d, 4f)*

*Fe – 1043K*

*Co – 1388K*

*Ni – 627 K*

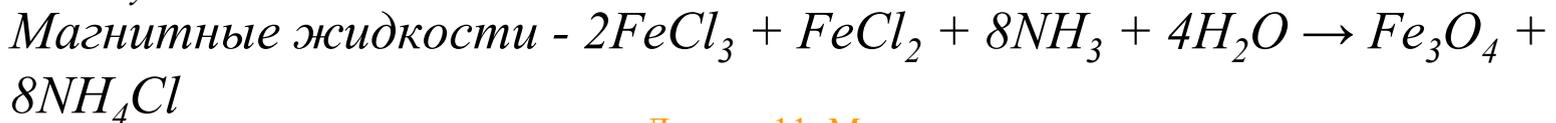
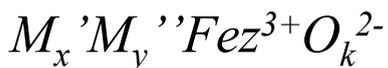
*Dy – 105*

$$c_p = f(T)$$

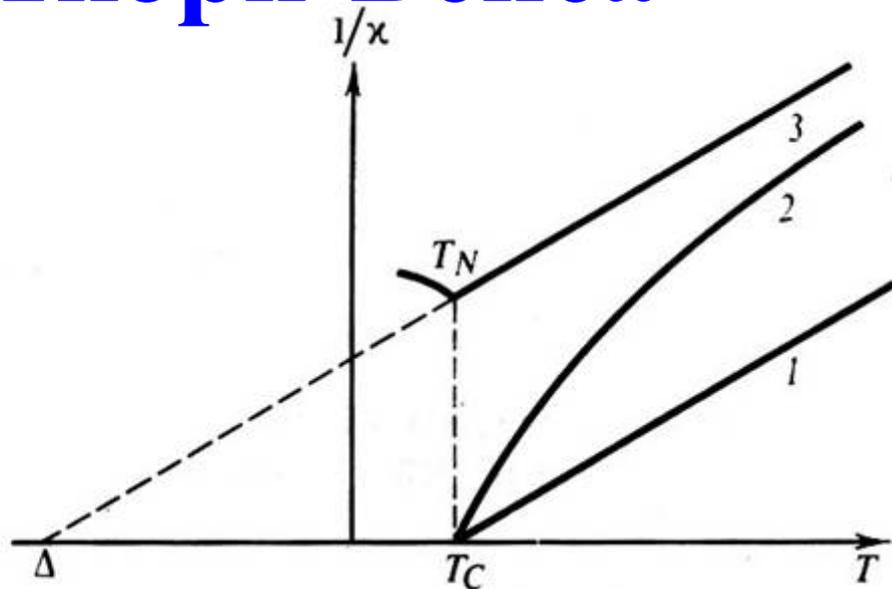
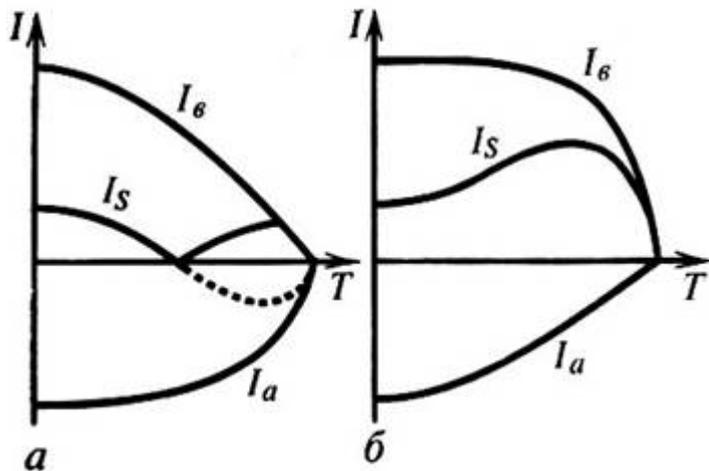
$$\rho = f(T)$$

*Скомпенсированные антиферромагнетики – MnO, FeO, NiO, CoO*

*Нескомпенсированные антиферромагнетики – ферримагнетики –*



# Закон Кюри-Вейсса



Примеры аномальной зависимости  $I_S(T)$  для ферримагнетиков

Зависимость  $1/\chi$  от  $T$  для ферромагнитных (1), ферримагнитных (2) и антиферромагнитных (3) кристаллов

$$\chi'_M = C/T, \text{ чаще } \chi'_M = C / (T - \Theta)$$

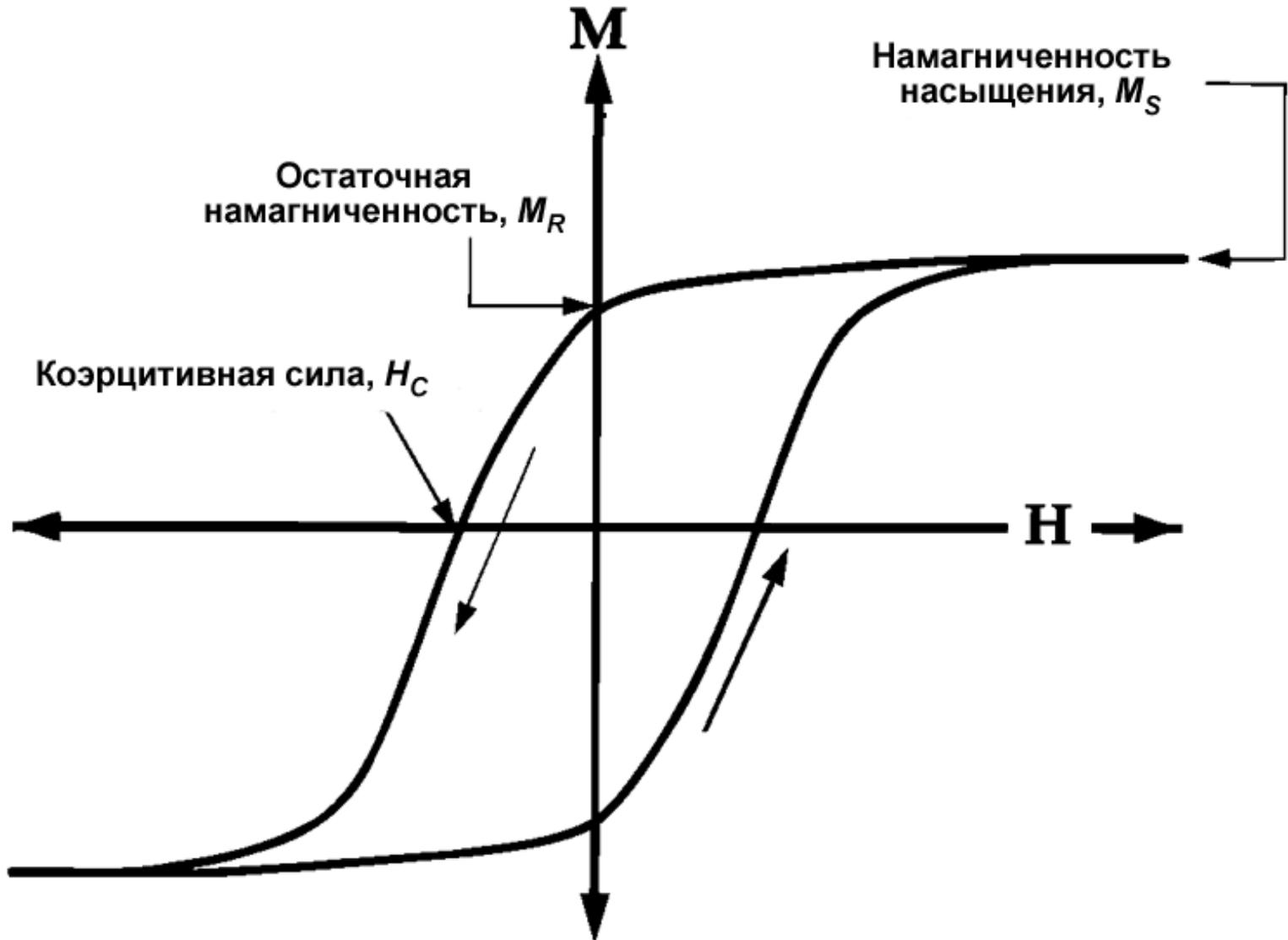
$$\mu_{\text{эфф}} (T \rightarrow \infty) = \sqrt{8C} \mu_B$$

$$\mu_{\text{эфф}} (T) = \sqrt{8\chi'_M T} \mu_B$$

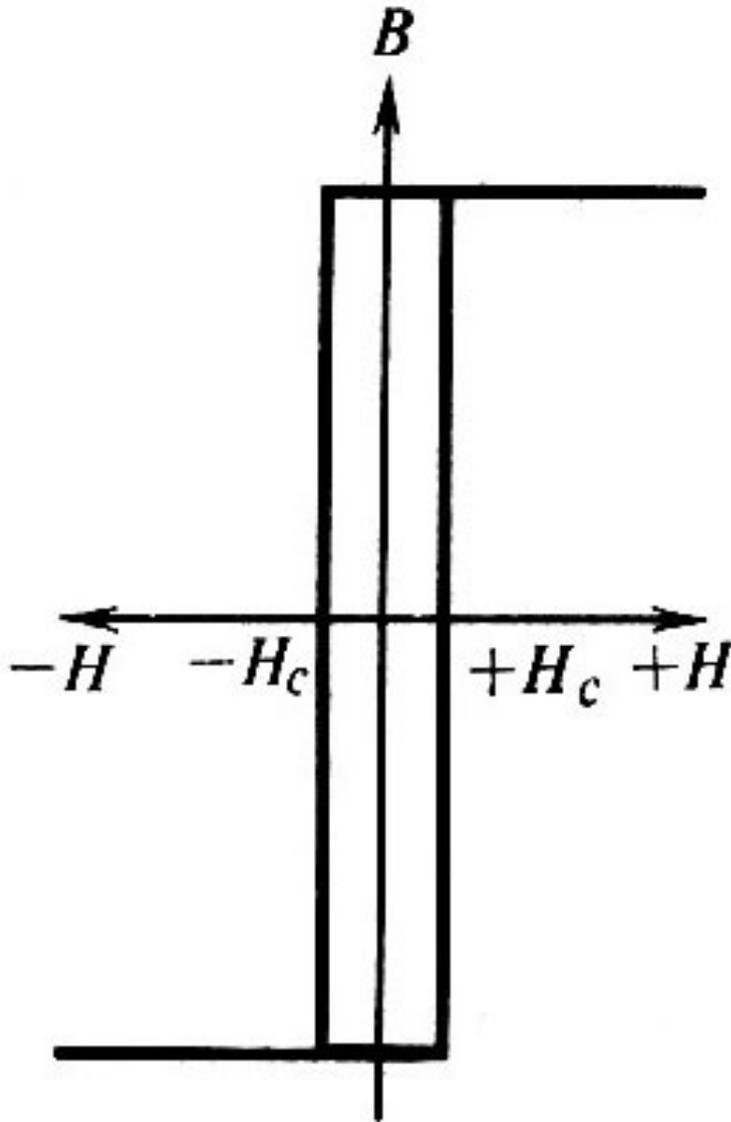
Парамагнетики:  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{VCl}_4, \dots$

В твердом теле возможно взаимодействие между магнитными центрами: парамагнитное (разупорядоченное), ферромагнитное, антиферромагнитное

# Петля гистерезиса



# Прямоугольная Петля Гистерезиса



Условия получения

- 1) Высокая степень симметрии кристаллической решетки
  - 2) Преобладает  $K_1$  анизотропия над другими,  $K_1 < 0$
  - 3) Высокая однородность – однофазность, минимальная пористость, однородный размер зерен
  - 4) Равномерно распределенные магнитные неоднородности
- $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  – высокая плотность и однородность ( $< 1200^\circ\text{C}$ )  
 $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$   $x = 0.2 - 0.8$ ;  $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$   $x = 0.01-0.05$   
 $\text{Li}_x\text{Mg}_{(1-2x)}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$   $x = 0.25-0.5$

Для СВЧ: высокая  $\rho$ , малые диэлектрические потери  $\rightarrow$  уменьшение содержания  $\text{Fe}^{2+}$  (и примеси  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

1. Однородность шихты
  2. Недостаток  $\text{Fe}_2\text{O}_3$
  3. Кислородная обр.
  4. Добавление ( $\text{Mn}^{2+}$ )
  5. Замещение  $\text{Fe}^{3+}$  на  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$
- Li-феррит, Mg-Al-Fe-O, Mg-Cr-Fe-O

Магнитная запись – микрочастицы ферро- в матрице  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  – удлин. част.

Максимальная коэрцитивная сила – однодомен., концентрация  $< 10\%$ ,  $200\text{nm} > d > 30\text{nm}$

При  $d < 30\text{nm}$  - суперпарамагнетизм

# Примеры

	$H_c$ , кА/м	$(BH)_{\max}$ , кДж/м <sup>3</sup>	$\rho^{-6}$ , Ом·м
Мартенситные стали Fe + 1C	5	2.8	40
$\gamma$ -Fe $\rightarrow$ $\alpha$ -Fe + FeC <sub>x</sub>	20	8	75
Fe-Ni-Al			
Fe-Ni-Co-Al (термохимия)	100	40	50
SmCo <sub>5</sub>	800	170	49
Легкие РЗЭ ФМ			
Тяжелые РЗЭ АФМ			
Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B	450	440	90
$R_2O_3 + 10Co + 3CaH_2 \rightarrow 2RCO_5 + 3CaO + 3H_2$			
$Sm_2O_3 + Co + Ca \rightarrow H_2 \rightarrow CaO + Sm_2Co_5$			

# Классификация

$\Delta E \sim (\alpha f B_{\max})^2 / \rho$ ,  $\rho$  – удельное сопротивление

По  $H_c$  – магнитомягкие и магнитотвердые

$T_c$  – термостабильные  $\text{Co}_2\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$

$\alpha$  – от 0.5 до 0.99

$\mu$  – высокопроницаемые

$\rho$  от  $10^{-8}$  до  $10^{12}$  Ом·см

Материалы:

1. Технически чистое железо (малоугл.), Fe-Co сплавы
2. Электро-технические стали
3. Пермаллой (Fe-Ni-...)
4. Магнитодиэлектрики
5. Аморфные материалы
6. Ферриты

	$\mu_H$	$\mu_{\max}$	$H_c$ , А/м	$B_S$ , Тл	$\rho$ , Ом м
1	250	3500-4500	40-100	2.18	$10^{-7}$
2	200-600	3000-8000	10-65	1.89	$(2-6) \cdot 10^{-7}$
3	$2 \cdot 10^3 - 10^5$	$1.5 \cdot 10^4 - 3 \cdot 10^5$	0.65-4	0.7-1.6	$(1.6-8.5) \cdot 10^{-7}$
6	$10 - 2 \cdot 10^4$	$40 - 3.5 \cdot 10^4$	0.25-1700	0.15-0.46	$10^{-3} - 10^8$
4	5-250	-	-	-	-

# Магнитомягкие и магнитотвердые материалы

## Магнитомягкие

Общие требования:

1. Узкая петля гистерезиса,  $H_c$  мало
2. Высокие значения  $\mu_H$ ,  $\mu_{max}$
3. Высокое  $B_S$
4. Минимальные AC потери (гистерезис, вихревые токи)  $\rightarrow$  низкие  $K$ ,  $\lambda$ , однородное  $B$ , высокая  $\rho$

## Магнитотвердые

Требования – высокие  $H_c$ ,  $B_r$ , энергия  $B \cdot H$

1. Сталь (мартенсит)
2. Сплавы (Fe-Ni-Al-(Co) алнико)
3. Интерметаллиды РЗМ-Co
4. Соединения Nd-Fe-B
5. Ферриты

Высокоуглеродные стали – закалка – структура мартенсита ( $\sim 200^\circ\text{C}$ ) – пласт. тетрагональные о.ц. решетки

Легирование – W, Cr, Co, Mo – повышение устойчивости структуры мартенсита

$H_c \sim 10\text{-}50\text{кА/м}$ ,  $\frac{1}{2}(BH)_{max} \sim 1\text{кДж/м}^3$

# Железо и сталь

Технически чистое железо – выплавление, очистка от углерода, отжиг 600 – 1250°C (уменьшение дефектов и гомогенное распределение углерода)

Факторы – примеси, размер и структура зерен, структура дефектов

Fe: содержание C < 0.05%, Mn, Si, P, S < 0.05% ( $\gamma \rightarrow \alpha$  910°C)

Fe-Co сплавы ( $\alpha$ -Fe) – до 50% Co,  $B_S = 2.43$  Тл; легирование Ti, W, Mo, Cr,...

Использование – электромагниты

Электро-техническая сталь – твердый раствор Si (0.5-5%) в Fe

Fe - K =  $4.7 \cdot 10^4$  Дж/м<sup>3</sup>; Fe, 8% Si – K =  $1.5 \cdot 10^4$  Дж/м<sup>3</sup>

$\lambda_{100}$  – уменьшение – 6% Si –  $\lambda=0$  - >6%  $\lambda < 0$

$\lambda_{111}$  – увеличение от отрицательного значения через 0

$\rho$  – увеличение с Si

$H_C$  – увеличение с C ( $Fe_3C$ , C); малоугловые границы – уменьшение  $H_C$

Текстурирование – прокатка, отжиг (рекристаллизация, >900°C):

ребровая, кубическая текстуры.

Применение – низкочастотные сердечники трансформаторов

# Сплавы

Пермаллоу – сплавы Fe-Ni

	$\mu_{\max}$	$H_C$	$B_S$ , Тл	$\rho$
Низкое Ni (<50%)	$6 \cdot 10^4$	5	1.6	$6 \cdot 10^{-7}$
Высокое Ni (>70%)	$3 \cdot 10^5$	0.65	0.75	$3 \cdot 10^{-7}$

Классические пермаллоу – 78.5% Ni,  $K_1, \lambda_S \sim 0 \rightarrow$  высокая чувствительность к напряжению

Двойной т/о – отжиг 1300°C (H<sub>2</sub>), длительный отпуск 400-500°C

Легирование Mo, Cr, Mn, ... (увеличение  $\rho, \mu_H$ , упрощенный т/о)

Супермаллой: 79%Ni, 5%Mo, 15%Fe, 0.5%Mn

$H_C = 0.3 \text{ А/м}, B_S = 0.79 \text{ Тл}, \mu_{\max} \approx 10^6, \mu_H \approx 10^5$

Повышение  $\rho$  – низкое содержание никеля, легирование Cr, Si.

Применение – сердечники трансформаторов, магнитные экраны

Магнитодиэлектрики – композиты

Магнитная фаза: альсифер (Fe-Si-Al), ~ 10% Si, ~7% Al

карбонильное железо

пермаллой (с Mo)

Изолятор – жидкое стекло, полимеры

Низкие AC потери

Применение – сердечники ВЧ трансформаторов

Аморфные материалы – Fe, Co, Ni (75-85%); B, C, Si, P (15-20%); легирование Cr, Ta, V, Mn, др.

Получение – быстрое охлаждение

Высокая химическая гомогенность (нет зерен)  $\rightarrow$  узкая петля гистерезиса

# АЛЬНИКО

Fe-Ni-Al-(Co) – Ni: 20-33%, Al: 11-17%

Легирование Ti – увеличение  $H_c$  (удал. C – TiC), +Co – увеличение  $H_c$ ,  $B_r$

Гомог.тв. 1200-1300°C охлаждение -  $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$  (близкие параметры)

$\alpha$  – почти чистый  $\alpha$ -Fe, пластинки  $\geq 0.1 \times 0.001$  мкм

$\alpha_2$  –  $Fe_6Ni_7Al_7$  матрица

+Co – распад с образованием сразу магнитной фазы  $\alpha$  – Fe =>

Текстурирование термомагнитной обработкой: охлаждение 1280-900-600 °C (200-25 K/мин),  $H=160$ кА/м, отпуск 500-600°C, 5-20ч

$H_c \sim 15 \cdot 10^4$  А/м,  $\frac{1}{2}(BH)=4 \div 40$  кДж/м<sup>3</sup>

Высокие  $H_c$  и энергия обусловлены в основном анизотропной формой  $\alpha$  – Fe частиц

# Интерметаллиды

РЗЭ – Co:  $RCo_5$ ,  $R_2Co_{17}$

Структура: гексагональная, 1 ось легкого намагничивания

$$S = 5S_{Co} + S_R$$

R – тяжелый РЗМ (Gd – Yb)

$$S = 5S_{Co} - S_R$$

R – легкий РЗМ (La, Ce, Sm)

	$YCo_5$	$CeCo_5$	$SmCo_5$	$Y_2Co_{17}$	$Sm_2Co_{17}$
$H_a$ , МА/м	10.4	14-17	17-23	1.2-1.45	8.5
$B_S$ , Тл	1.06	0.77	0.97	1.25	1.2
$T_C$ , °С	648	374	724	940	920
$W_{max}$ , кДж/м <sup>3</sup>	108	59	93	156	144

Синтез – перитектическая кристаллизация ~ 1300°С, гомогенизирующий отжиг ~ 1200°С

$Sm_2Co_{17}$  – конгруэнтное плавление,  $SmCo_5$  – инконгруэнтное плавление

Спекание порошков: размол -> дислокации -> увеличение  $H_C$

прессование в магнитном поле  $H_C \sim 10^6$  А/м

$R_2Fe_{14}B$  – структура: тетрагональная, 1 ось легкого намагничивания

$H_C$  до  $1.6 \cdot 10^6$  А/м,  $W$  до 400 кДж/м<sup>3</sup>

Синтез – быстрая закалка – вращающийся диск, прокатка (20 м/с) -> сферические зерна

$Nd_2Fe_{14}B$  20-100μm;  $W \sim 100$  кДж/м<sup>3</sup>

Порошковый – прессование в магнитном поле 10кЭ, 200МПа; спекание 1100°С, 1ч, отжиг 600°С 1ч;  $W \sim 400$  кДж/м<sup>3</sup>

$T_C \sim 530-640$ К,  $H_A = 0$  юб – 12МА/м,  $K_1 = 4.2 \cdot 10^6$  Дж/м<sup>3</sup>

Оптические свойства – спекаемые порошки гетерофазны ( $Nd_2Fe_{14}B$ ,  $Nd_{1+\epsilon}Fe_4B_4$ ,  $\alpha$ -Fe, Nd-обогащенные оксиды Nd)

# Оксидные магнитные материалы

В основном – ферриты:  $n\text{MO}_x \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$

- шпинели,
- гранаты,
- гексаферриты,
- ортоферриты.

Природа спонтанной намагниченности: антиферромагнитные сверхобменные взаимодействия → несколько подрешеток с разным направлением спина

# Основные типы ферритов

(H)						1	H	2	He			
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne					
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar					
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni			
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr					
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd			
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe					
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt			
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn					
Fr	Ra	Ac	Ku									

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

1

2

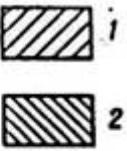
3

4

Химические элементы, оксиды которых образуют с оксидом железа индивидуальные ферриты со структурой шпинели (1); граната (2); перовскита (3) и гексаферрита (4)

# Используемые компоненты

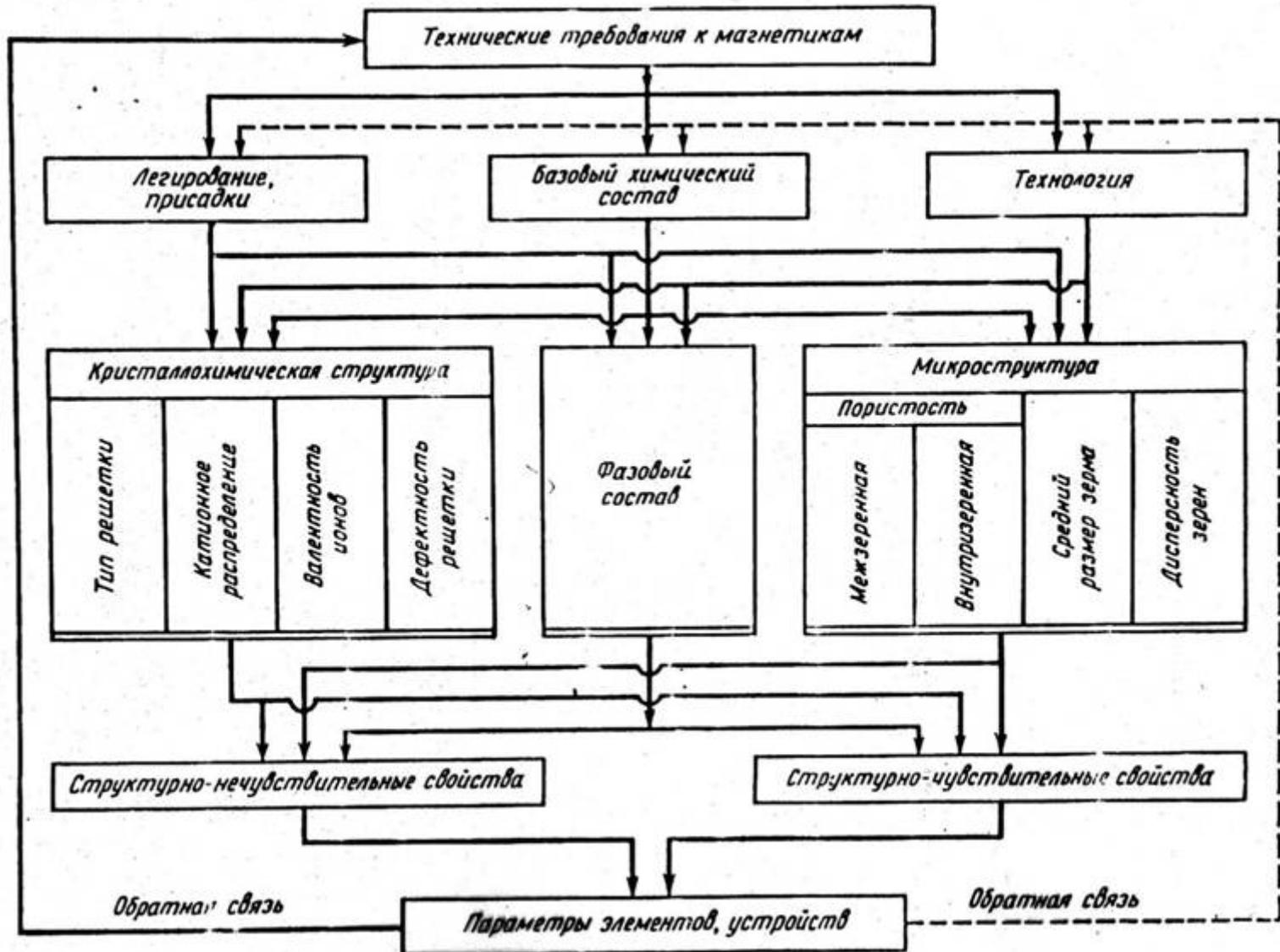
(H)						1	H	2	He				
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne						
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar						
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni				
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
Pb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd				
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe						
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt				
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn						
Fr	Ra	Ac	Ku										
Ce*	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu



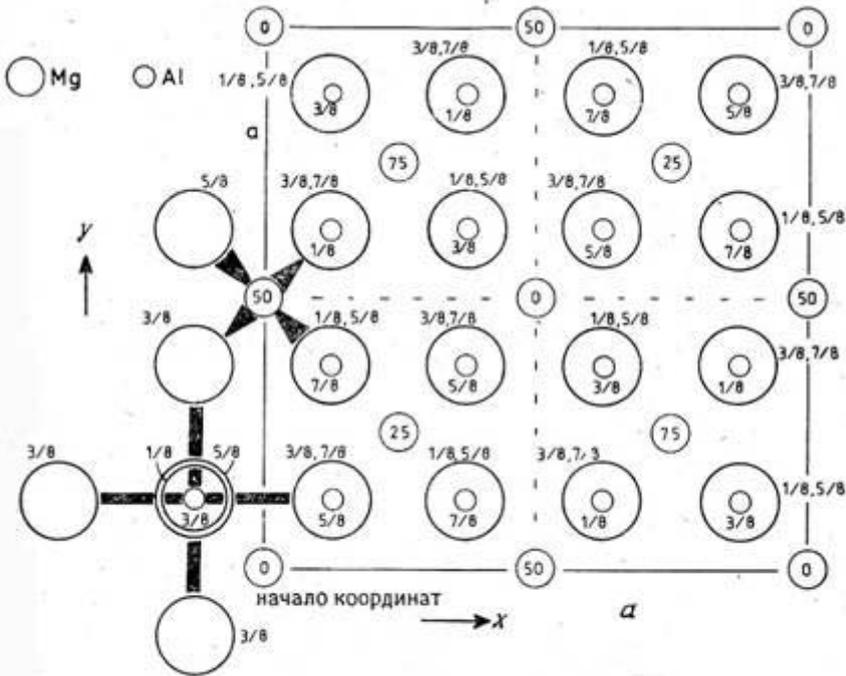
1  
2

Химические элементы, соединения которых используются в технологии ферритов в качестве основных компонентов (1) и микрокомпонентов (2)

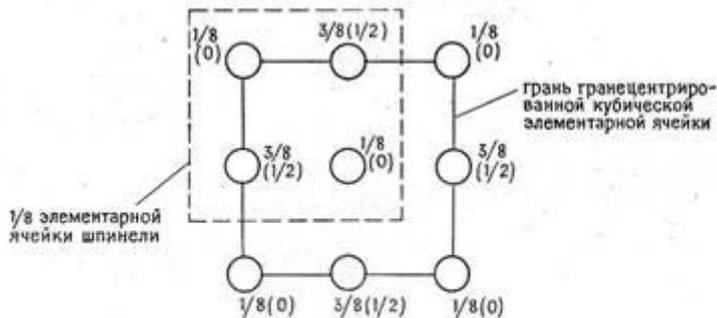
# Контроль свойств ферритов



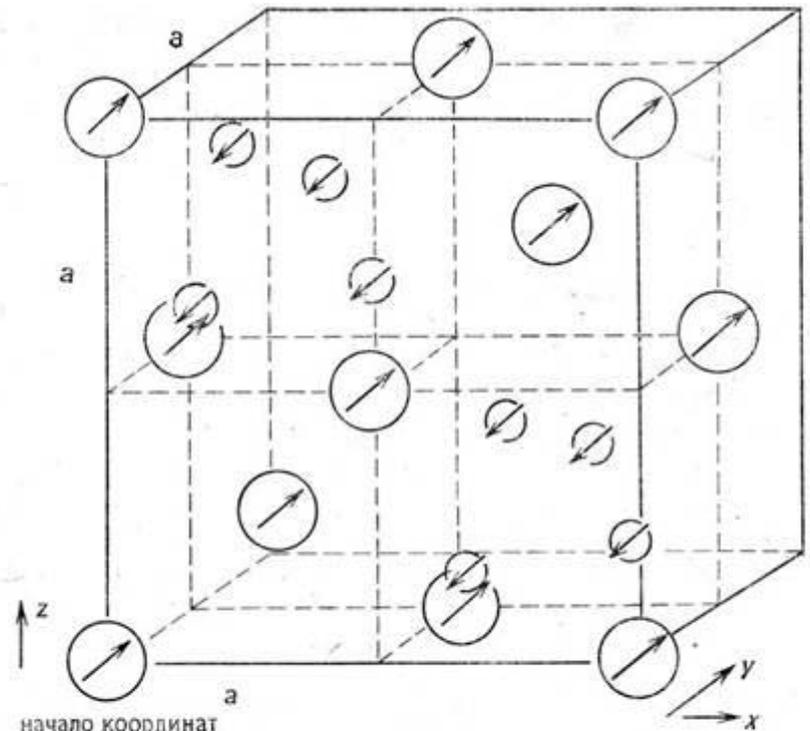
# Шпинель



Проекция структуры шпинели.



Фрагмент структуры шпинели, демонстрирующий плотнейшую упаковку ионов кислорода.



Магнитная структура антиферромагнитной и ферримагнитной шпинелей.

Шпинели  $AB_2O_4$

# Описание

Феррит	Ст.обр.	$\mu_A$	$\mu_B$	$\mu_T$	$\mu_{\text{масс.}}$	$\lambda_s \cdot 10^6$	$K_L \cdot \frac{\text{OPE}}{\text{СМБ}}$	$T_c$	$4\pi M_s, \text{ZC}$
$\text{MnFe}_2\text{O}_4$	0,2	5	5+5	5	4,6	-5	$-2,8 \cdot 10^4$	300	5000
$\text{FeFe}_2\text{O}_4$	1	5	4+5	4	4,1	+40	$-1,1 \cdot 10^5$	580	6000
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	1	5	3+5	3	3,7	-110	$+0,9 \cdot 10^6$	520	5300
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	1	5	2+5	2	2,3	-26	$-6,2 \cdot 10^4$	585	3400
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$	1	5	1+5	1	1,3				
$\text{MgFe}_2\text{O}_4$	1	5	0+5	0	1,1	-6	$-2,5 \cdot 10^4$	450	1500
$\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$	L	5	0+7,5	2,5	2,6	-8	-	690	3900
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	0	0	5-5	0	0				

Кубические  $Fd\bar{3}m$ ,  $n = 8$ . КПУ кислорода, в пустотах:  $\frac{1}{2}$  окт – В,  $\frac{1}{8}$  тетр. – А.

$[A_{1-\delta}B_{\delta}][A_{\delta}B_{2-\delta}]_0O_4$ ,  $\delta$  – степень обращения

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ :  $[\text{Fe}^{3+}]_T[\text{V}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}^{3+}]_O O_4$

Факторы распределения:

1. Ионные радикалы, электронное строение:  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  - окт.,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  - люб.,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  - тетр.

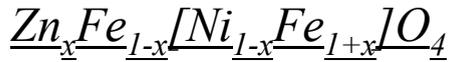
2. Электростатическая энергия – высокий заряд – октаэдр

$\delta = f(T)$ :  $\delta(1+\delta)/(1-\delta)^2 = e^{-E/kT}$   $E$  – энергия перераспределения октаэдр  $\leftrightarrow$  тетраэдр

$\delta$  увеличивается с  $T$ ,  $\angle \text{AOB} \approx 125^\circ$ ,  $\angle \text{BOB} \approx 90^\circ$   $A \uparrow B \downarrow B \downarrow$

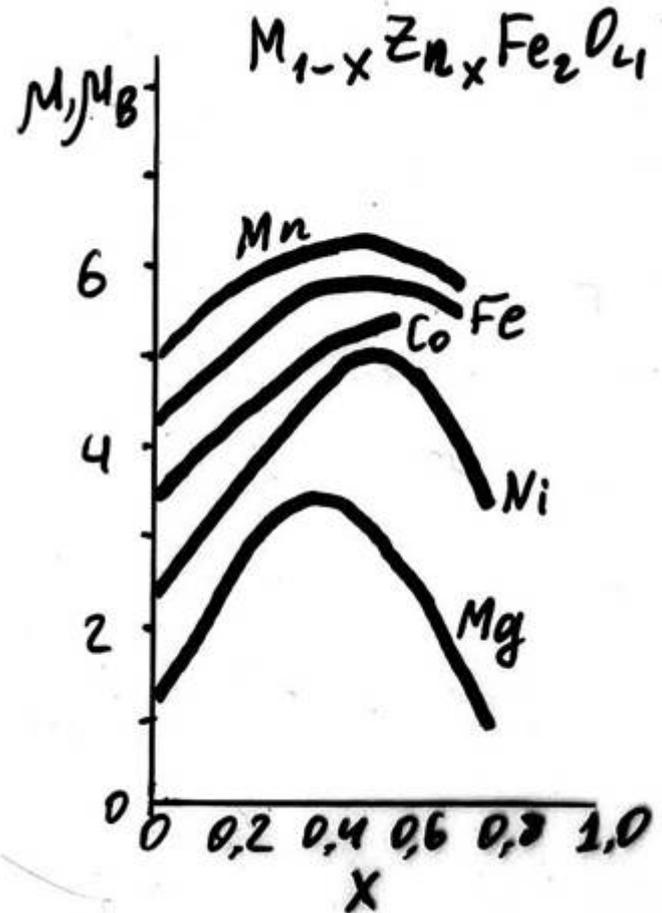
$\mu = \mu_B - \mu_A$  (в магнетонах Бора, « $\mu_B$ »),  $\mu_A = gS_A = n_A$ ,  $\mu_B = gS_B = n_B$

# Эффекты легирования

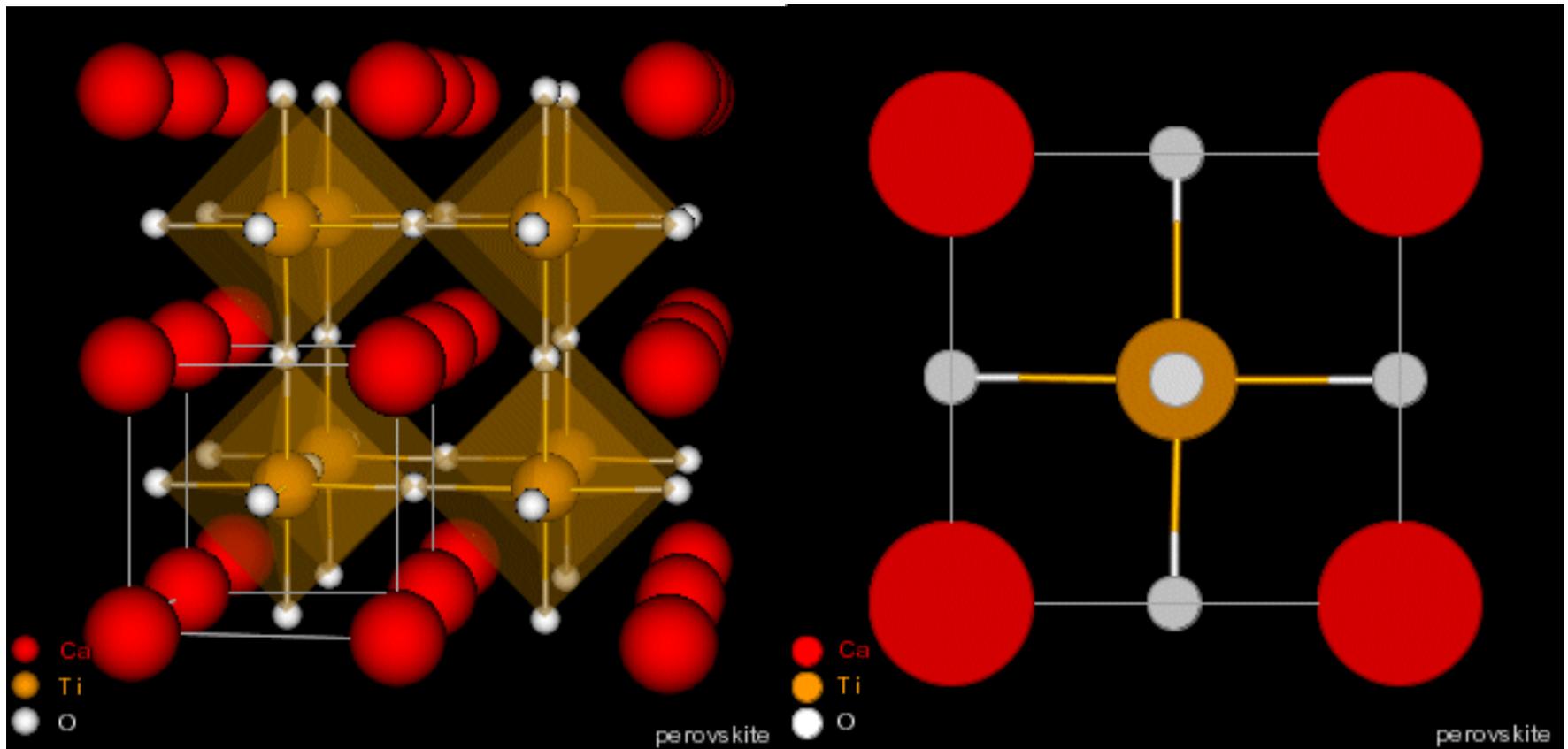


Никель-цинковые ферриты

Аналогично М-цинк:  $M = Mn, Fe, Co, Ni, Mg$   
С увеличением содержания Zn  $T_C$  падает  
Добавки  $Li_2O$  – увеличение  $\mu_H$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$  –  
температурная стабильность,  
 $CoO$  – част. Хар.,  $MnO$ ,  $CoO$  –  $\rho$  увеличивается  
 $Mn-Zn-Fe-O$   $Mn^{2+} + Fe^{3+} \leftrightarrow Mn^{3+} + Fe^{2+}$   
(охлаждение в вакууме)  
 $Li-Zn-Fe-O$  высокая  $\rho$   $10^4 - 10^7$  Ом·см,  $T_C$   
 $Cu-Zn-Fe-O$  легче спекается (образуется в  $O_2$ )  
 $Co-Zn-Fe-O$  положительный  $K_1$ , высокая  $M_S$   
Компенсация  $K_1$ , уменьшение термического  
коэффициента



# Перовскиты



Перовскиты  $ABO_3$

Лекция 11. Магнетики

# Примеры

## Ортоферриты

$MFeO_3$  – искаженный перовскит

$M$  – РЗЭ.  $Fe^{3+}$  - к.ч.6,  $M$  – к.ч.12

Применение в запоминающих устройствах

Слабые ферромагнетики (неколлинеарные)

## Манганиты

$(La, M)MnO_3$ ,  $M = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$ , La замещен на РЗЭ

Ферромагнитный сверхобмен ( $Mn^{3+}, Mn^{4+}$ )

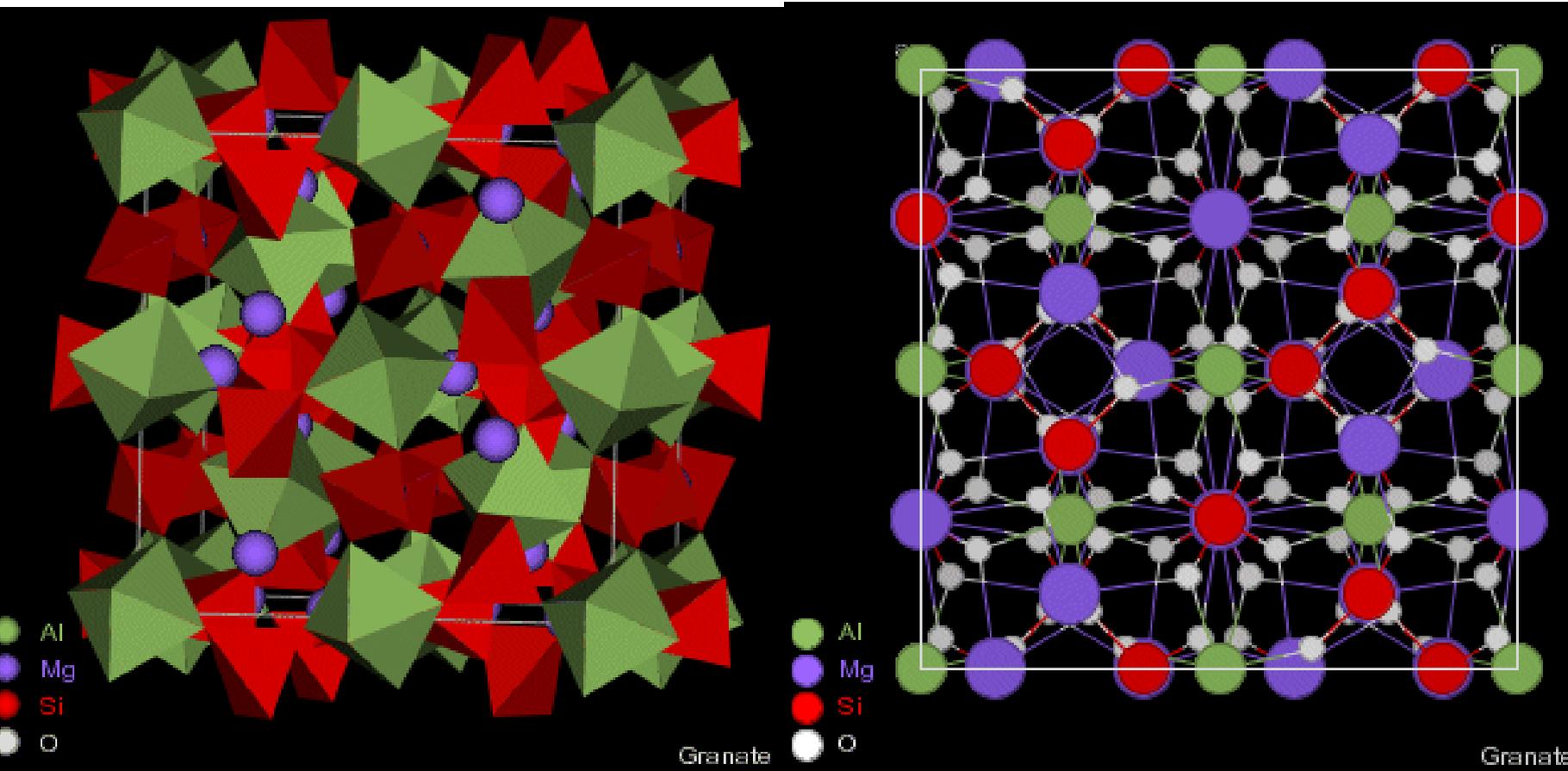
$La_{1-x}Ca_xMnO_3$

Гигантский магнеторезистивный эффект

Ферро: металл

Норм.: диэлектрик

# Феррогранаты



Структурный тип граната

Ферриты со структурой граната:  $(M_2^{3+}O_3^{2-})_3(Fe_2^{3+}O_3^{2-})_5 = 2 M_3Fe_5O_{12}$

# Описание

Кубическая объемно-центрированная решетка ионов O – тетраэдр **d**, октаэдр **a**, додекаэдр **c**  $\{M_3\}_c[Fe_2^{3+}]_a(Fe_3^{3+})_dO_{12} - 1/8$  э.я.

M – PЗЭ с  $r > 1.14A$

c = PЗЭ,  $Cu^{2+}$ , Ag, K, Sr, Ba, Bi, Pb

a –  $Sb^{5+}$ ,  $Nb^{5+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Re^{4+}$ ,  $Rh^{4+}$

d –  $Si^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Fe^{4+}$

Неограниченное замещение  $Fe^{3+}$  на  $Ga^{3+}$ ,  $Al^{3+}$

**Магн. момент**  $n_B = |(\mu_\alpha - \mu_a) - \mu_c| = |3\mu(Fe) - 12\mu(Fe) - 3\mu(R)|$

Для  $Gd_3Fe_5O_4$   $n_B = 16 \mu_B$

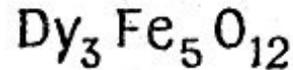
Для любого  $R_3Fe_5O_{12}$   $n_B = 5 - 3 \mu(R)$

Особенности: 1 – есть точка компенсации

2 – TC = 548-567K (изменяется очень мало),  $\mu$  - разные

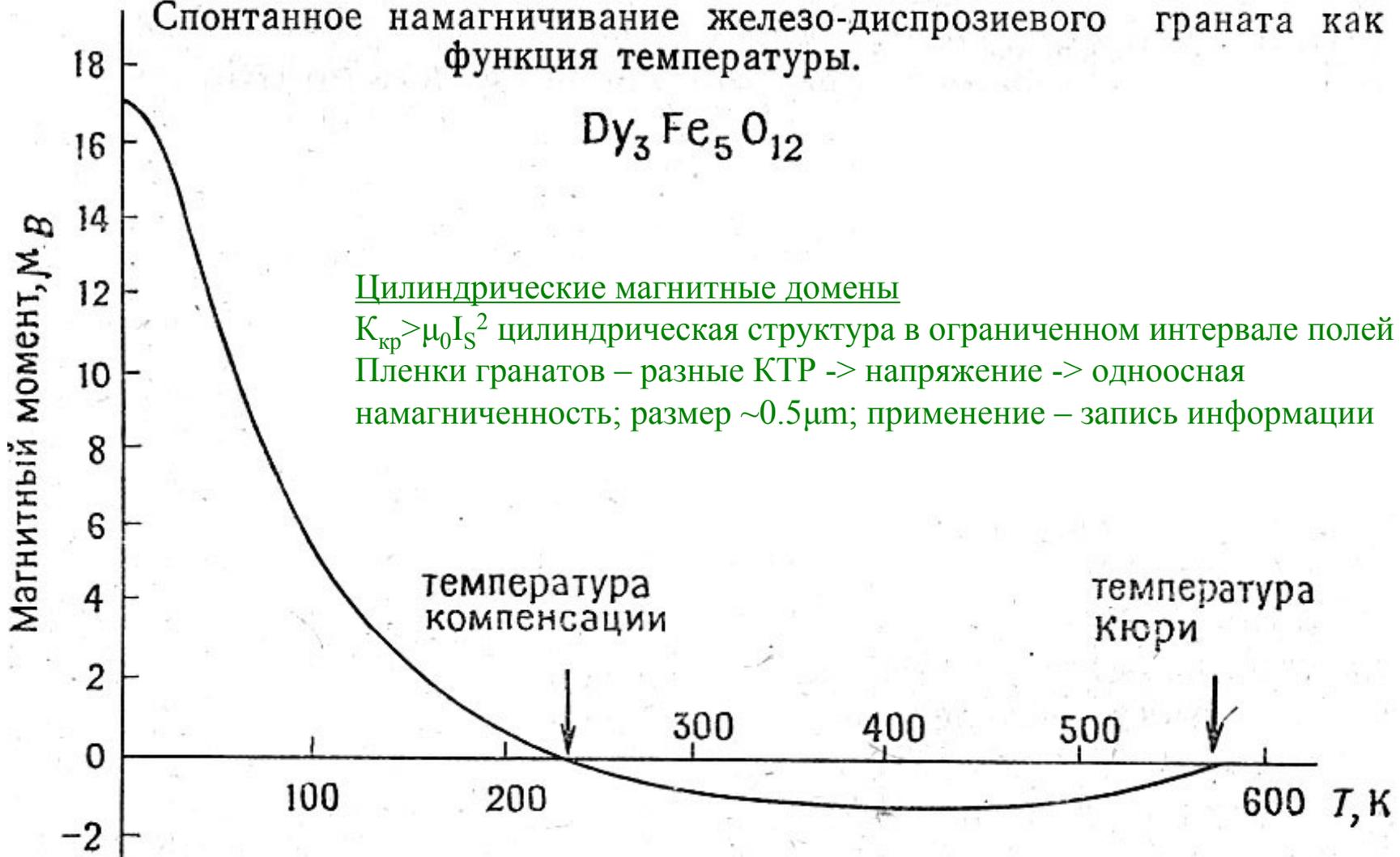
# Свойства феррогранатов

Спонтанное намагничивание железо-диспрозиевого граната как функция температуры.

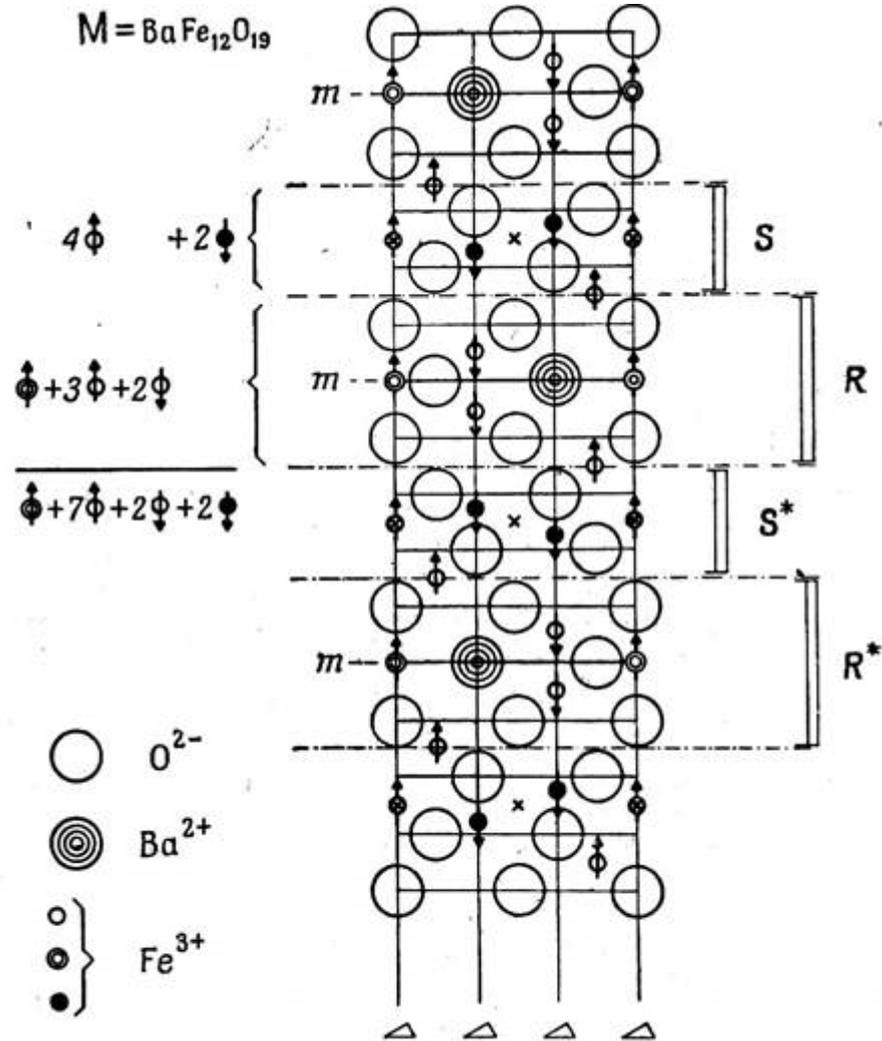
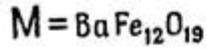


Цилиндрические магнитные домены

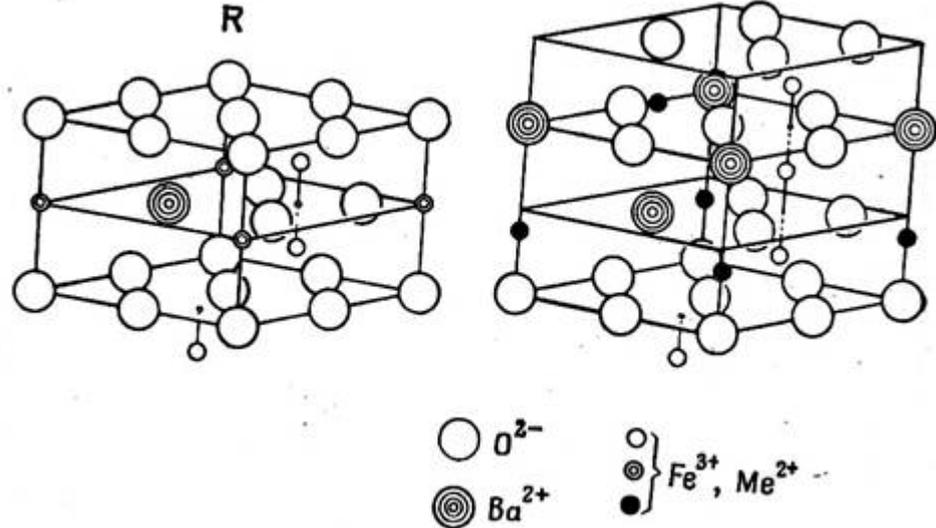
$K_{\text{кр}} > \mu_0 I_s^2$  цилиндрическая структура в ограниченном интервале полей  
Пленки гранатов – разные КТР -> напряжение -> одноосная намагниченность; размер  $\sim 0.5 \mu\text{m}$ ; применение – запись информации



# Магнетоплюмбиты



Сечение структуры магнетоплюмбита М с осью с, направленной вертикально.



Пространственное изображение блоков R и T, являющихся соответственно частью структур типа M и Y.

В блоке T имеются два смежных слоя, содержащих ионы бария.

## Гексаферриты

Гексагональный  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{BaM}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ ,

$\text{Ba}_2\text{M}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ , ...

г.п.у. – O,  $\text{Ba}^{2+}$  замещает  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ : тетраэдр – 2,

октаэдр – 9, тригональная бипирамида – 1

1 ось легкого намагничивания – c;  $8\text{Fe}\uparrow$ ,  $4\text{Fe}\downarrow$   $\mu = 20\mu_B$

Магнитотвердые,  $H_A \sim 17000\text{Э}$ ,  $K_1 = 3.3 \cdot 10^6 \text{ эрг/см}^3$

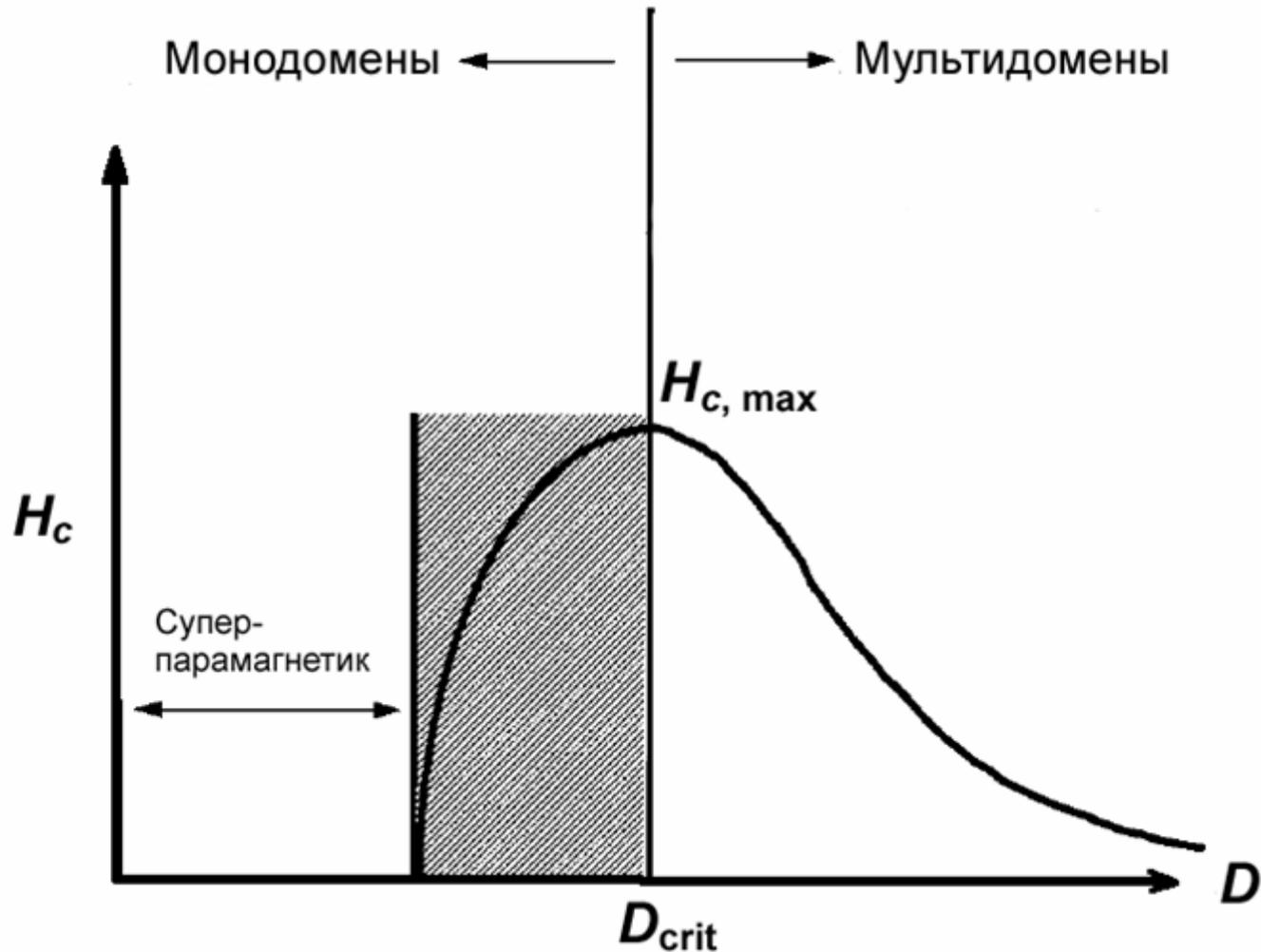
Для увеличения  $H_c$ : однодоменные зерна  $d_{кр} \sim 1.3\mu\text{м}$

увеличение дефектной микроструктуры ->

добавление ~1% каолина -> уменьшение размера

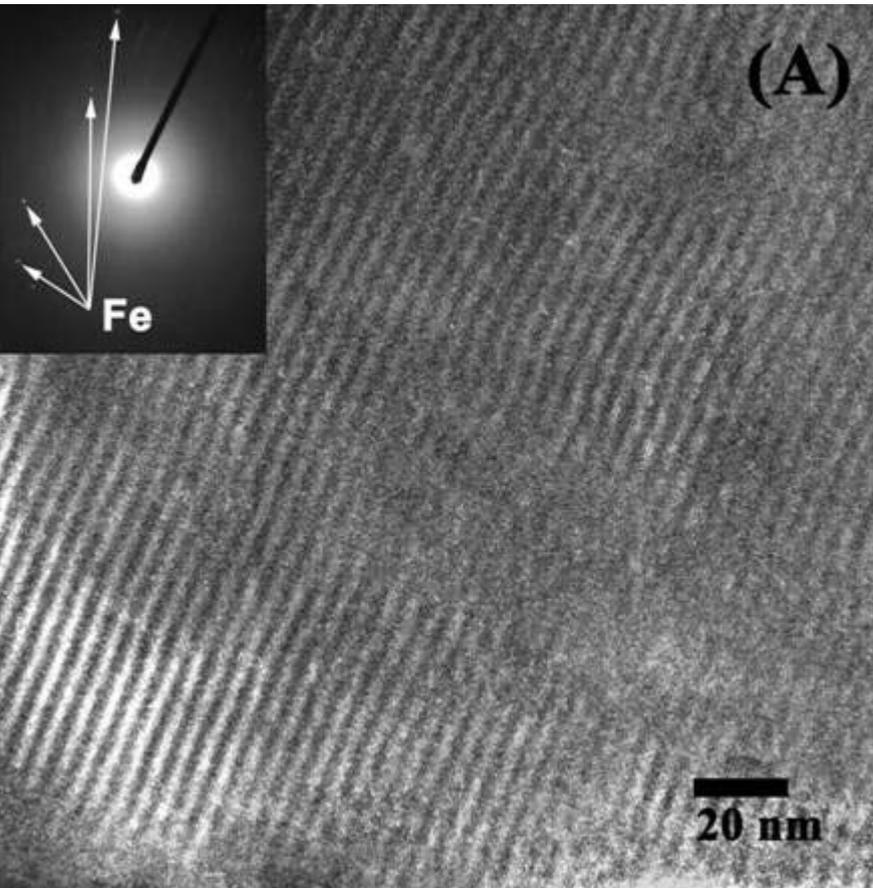
зерен

# Магнитные свойства наночастиц

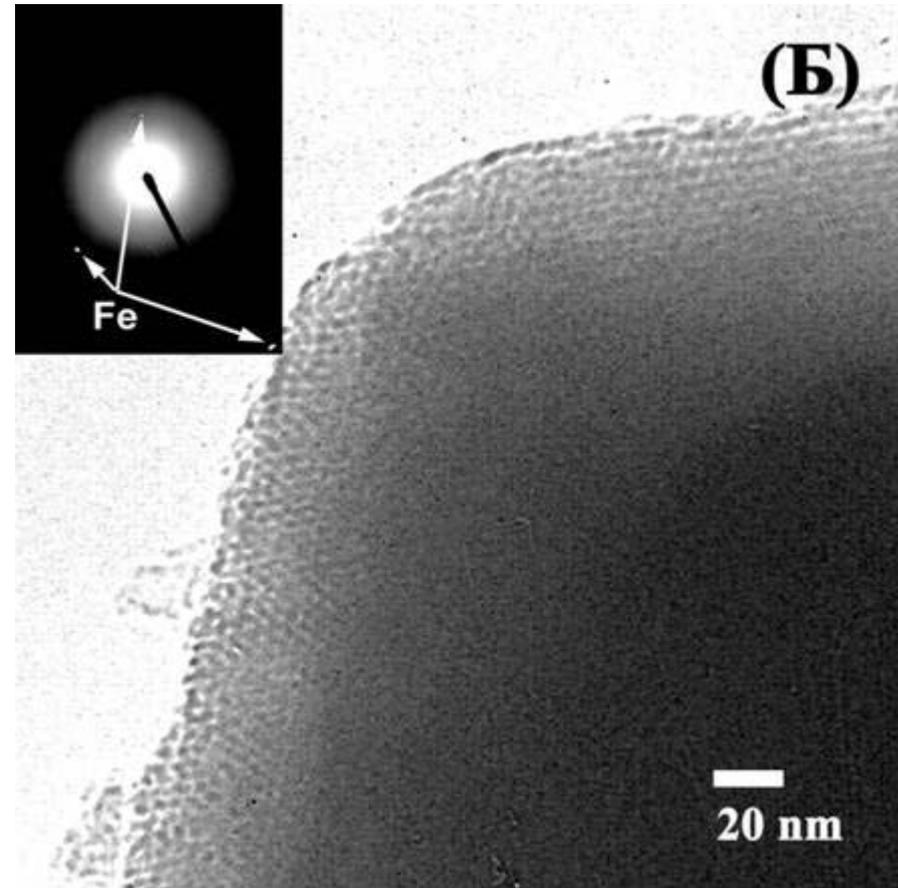


Зависимость коэрцитивной силы от размера частиц.

# Нити железа в мезопористой матрице



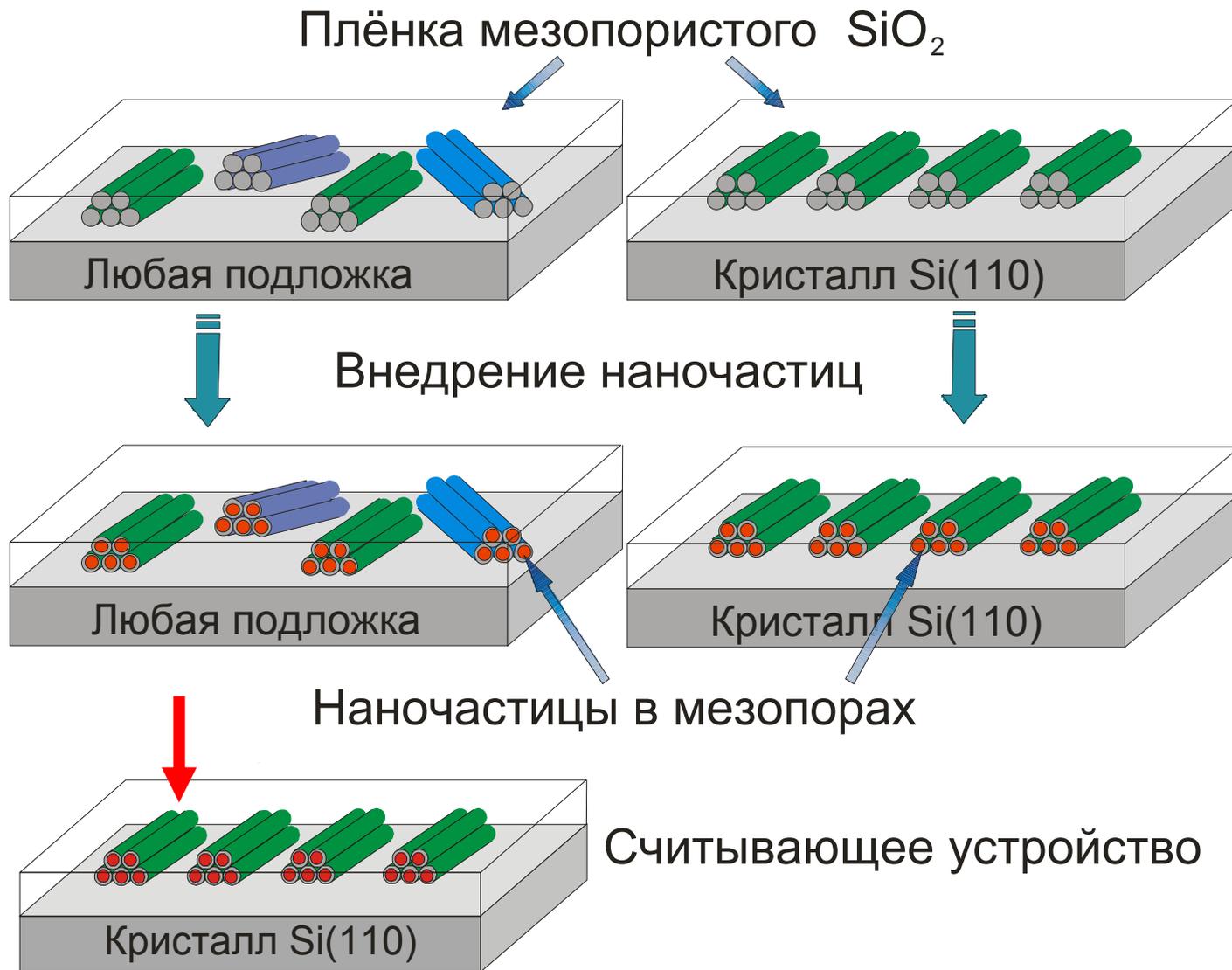
продольное сечение



поперечное сечение

**Диаметр частиц 1-2 нм; длина - более 100 нм**

# Магнитные устройства хранения информации



# Материалы с рекордными магнитными характеристиками

Co:  $T_C = 1404\text{K}$

Сплав 60%Fe – 40%Co:  $B_S = 2.43\text{ Тл}$

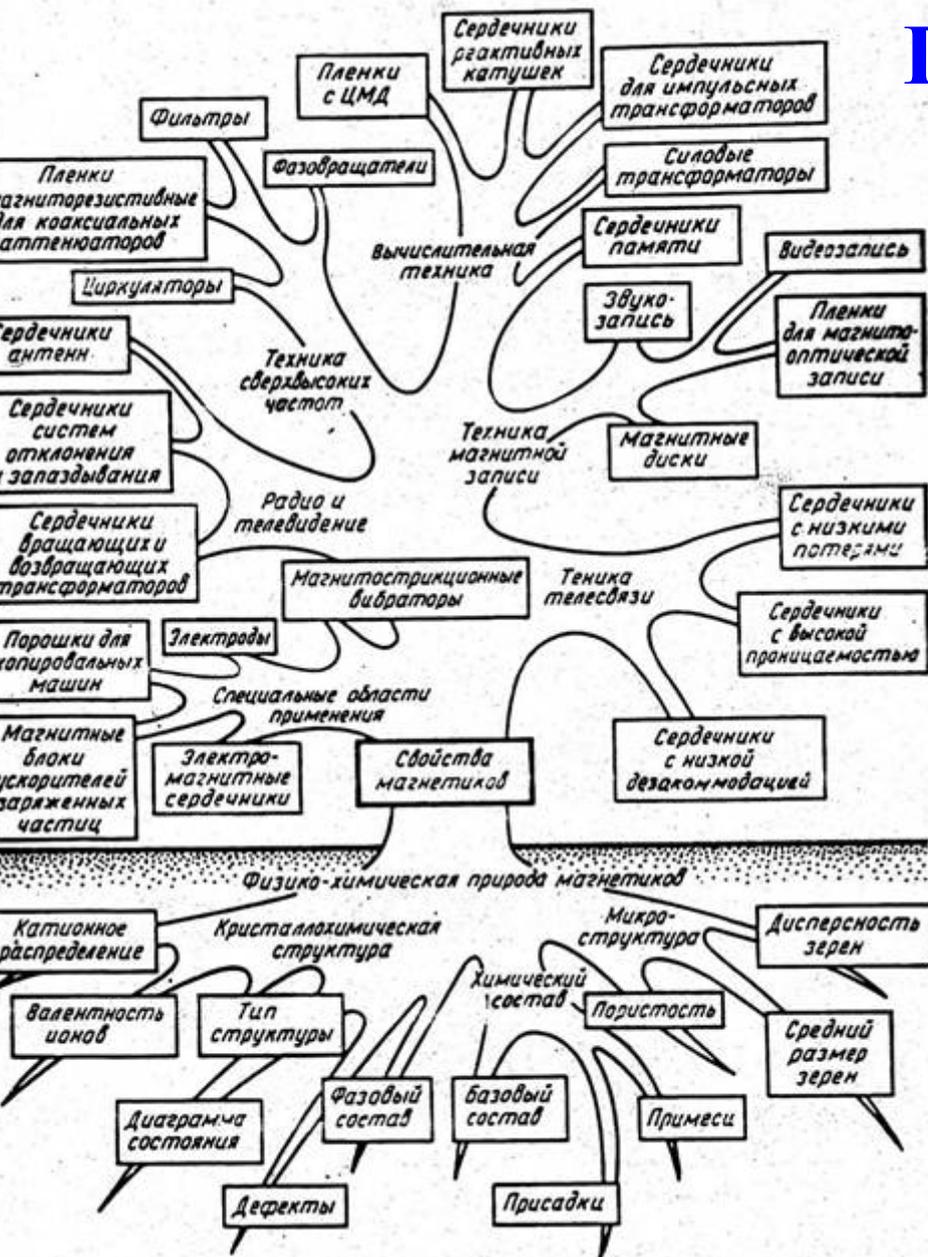
Супермаллой:  $\mu_H = 10^5$ ,  $H_C = 0.3\text{А/м}$

79%Ni; 5%Mo; 15%Fe; 0.5%Mn:  $\mu_{\text{max}} = 10^6$

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ :  $H_C = 1600000\text{А/м}$ ,  $W_M = 400\text{ кДж/м}^3$

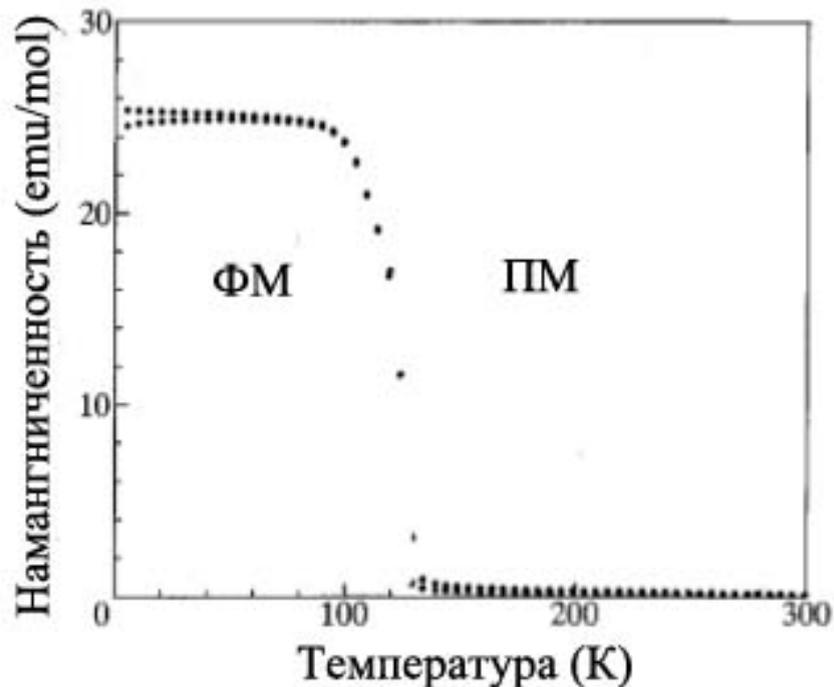
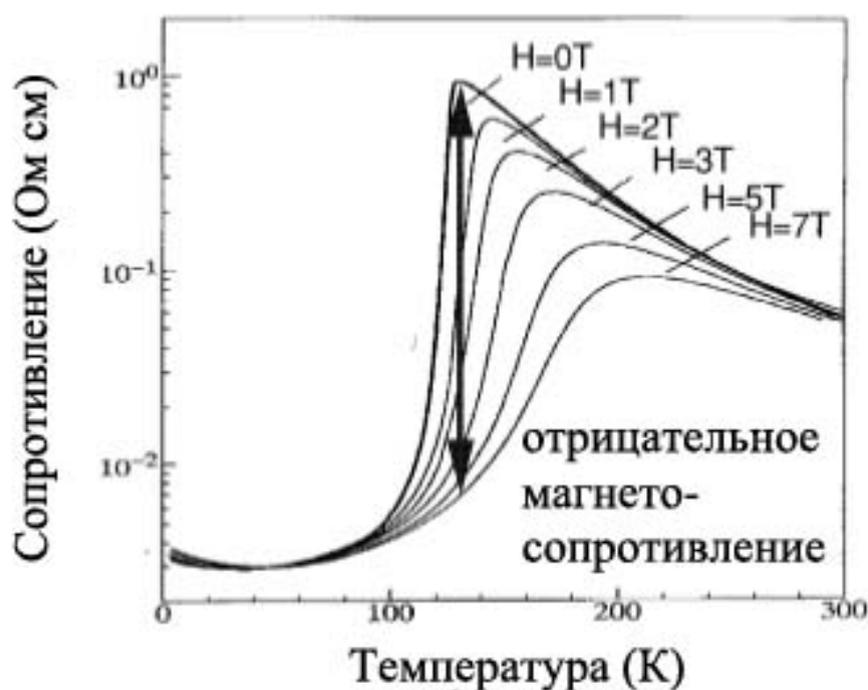
$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ :  $\rho = 10^{14}\text{ Ом}\cdot\text{см}$

# Применение ферритов



- Электроника
- КОМПЬЮТЕРЫ
- СВЯЗЬ
- носители информации
- ПОСТОЯННЫЕ МАГНИТЫ

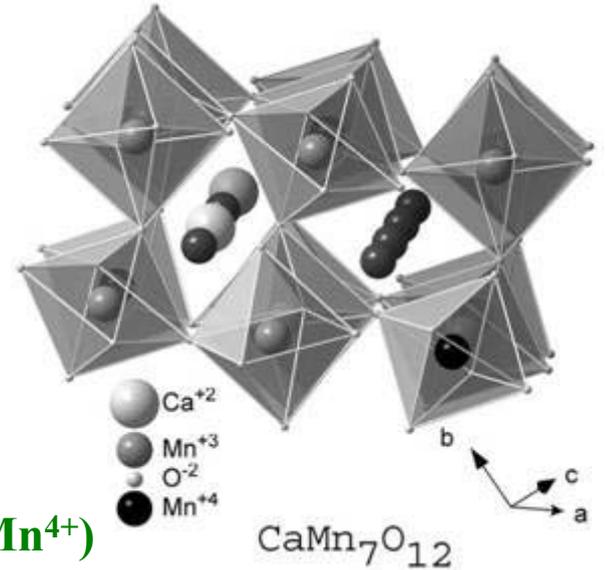
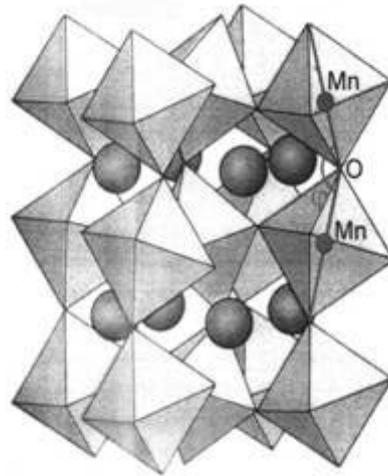
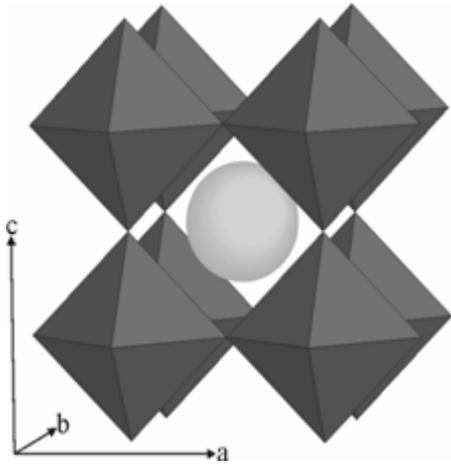
# Магнетосопротивление



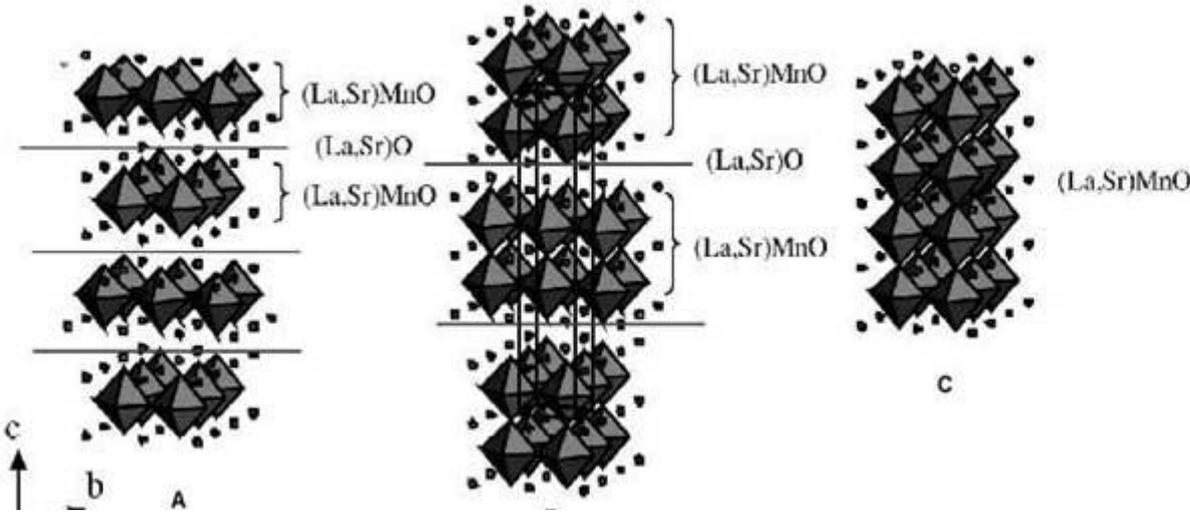
$$MR = [R(0) - R(H)] / R(0),$$

где  $R(H)$  и  $R(0)$  – сопротивления при данной температуре в заданном и нулевом магнитных полях.

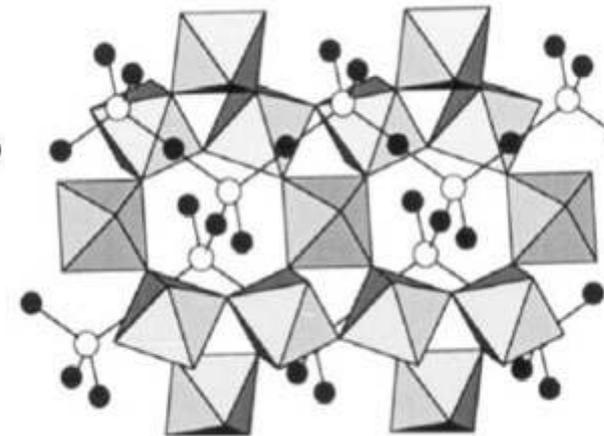
# КМС-материалы (структура)



Перовскит: идеальный или искаженный (Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup>)

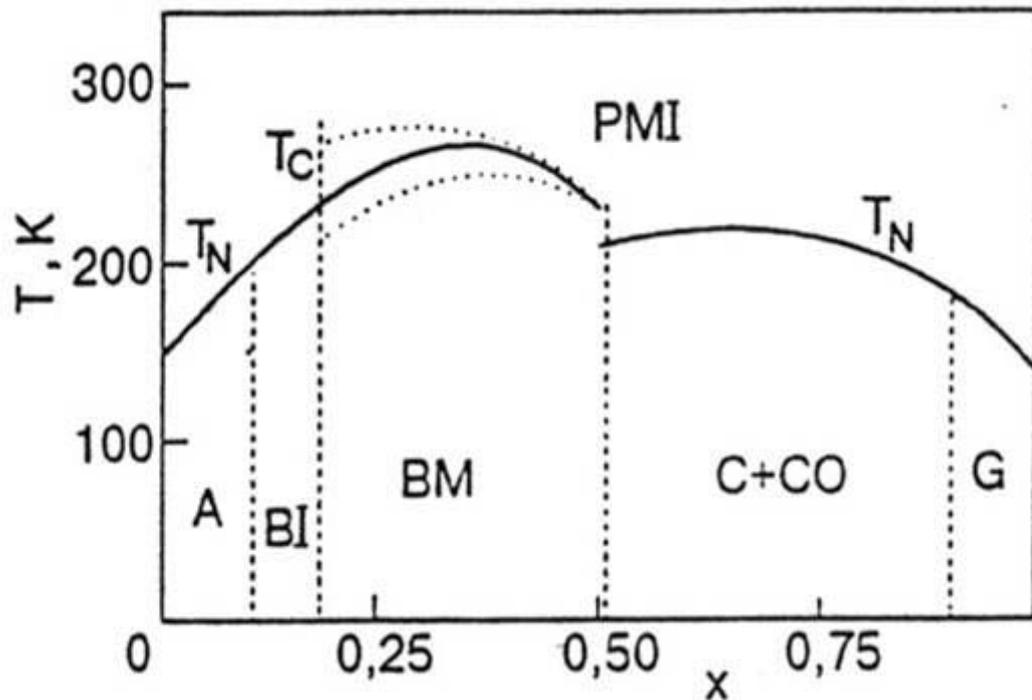
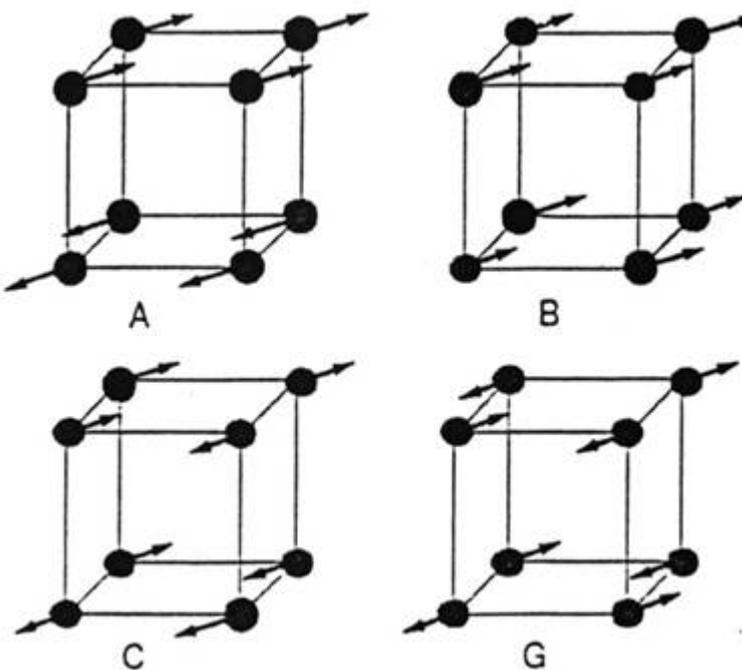


Фазы Раддлесдена-Поппера (R<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>)<sub>n+1</sub>Mn<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub> (n≥1)



Пирохлор Tl<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

# Физическая фазовая диаграмма $R_{1-x}A_xMnO_3$



**АФМ диэлектрик со структурой А-типа (область А);**

**ФМ диэлектрик со структурой В-типа (ВІ);**

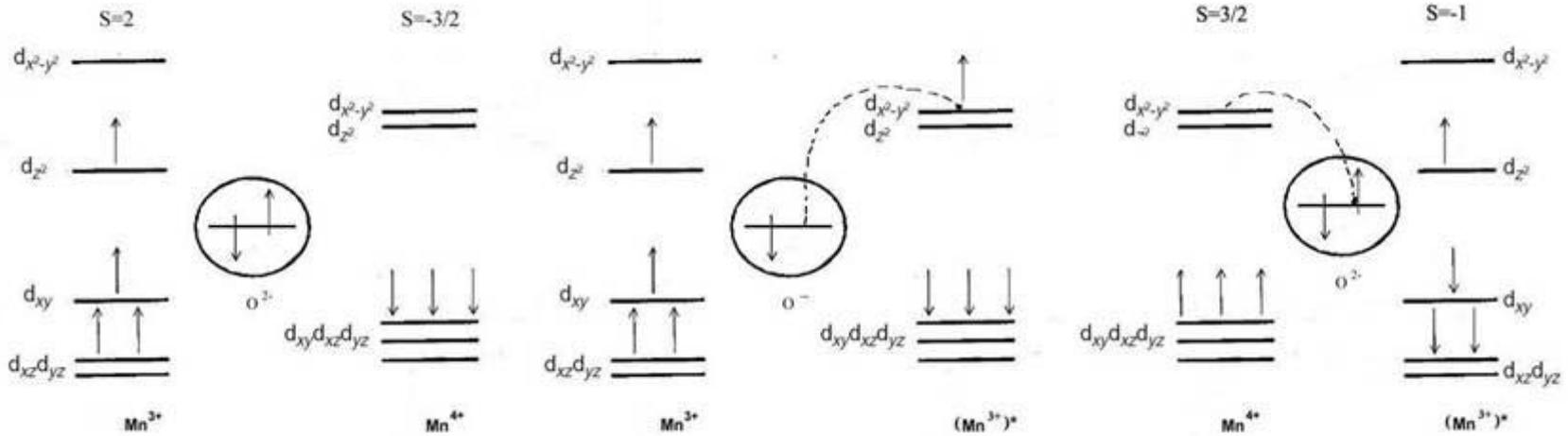
**АФМ диэлектрик со структурой С-типа и зарядовым упорядочением (С÷СО);**

**АФМ диэлектрик со структурой G-типа (G).**

**Пунктирные линии ограничивают область КМС.**

# Двойной обмен

а



б

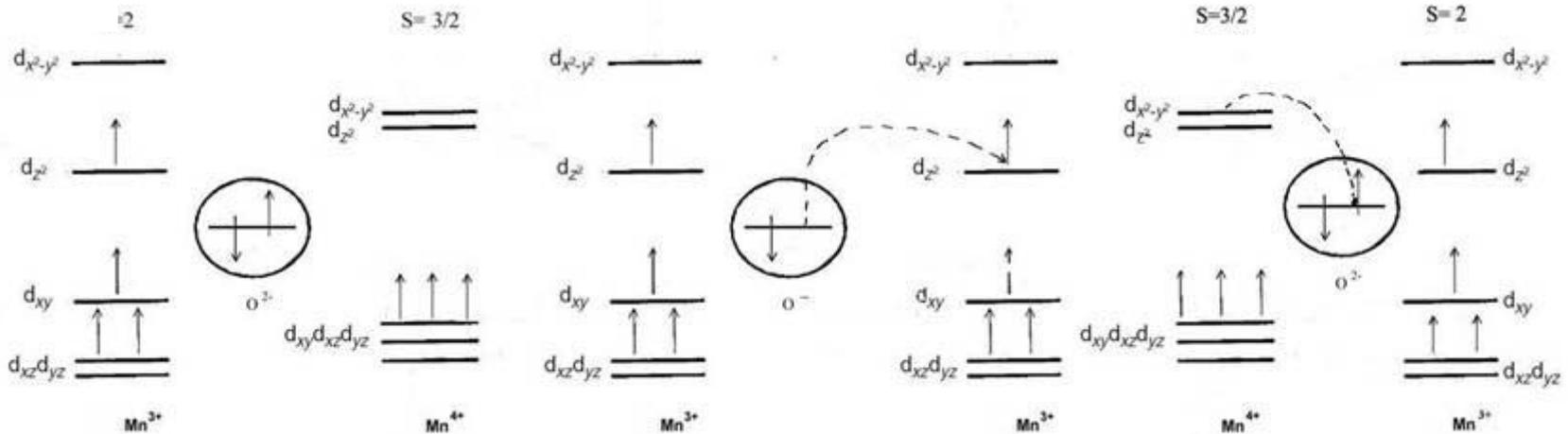
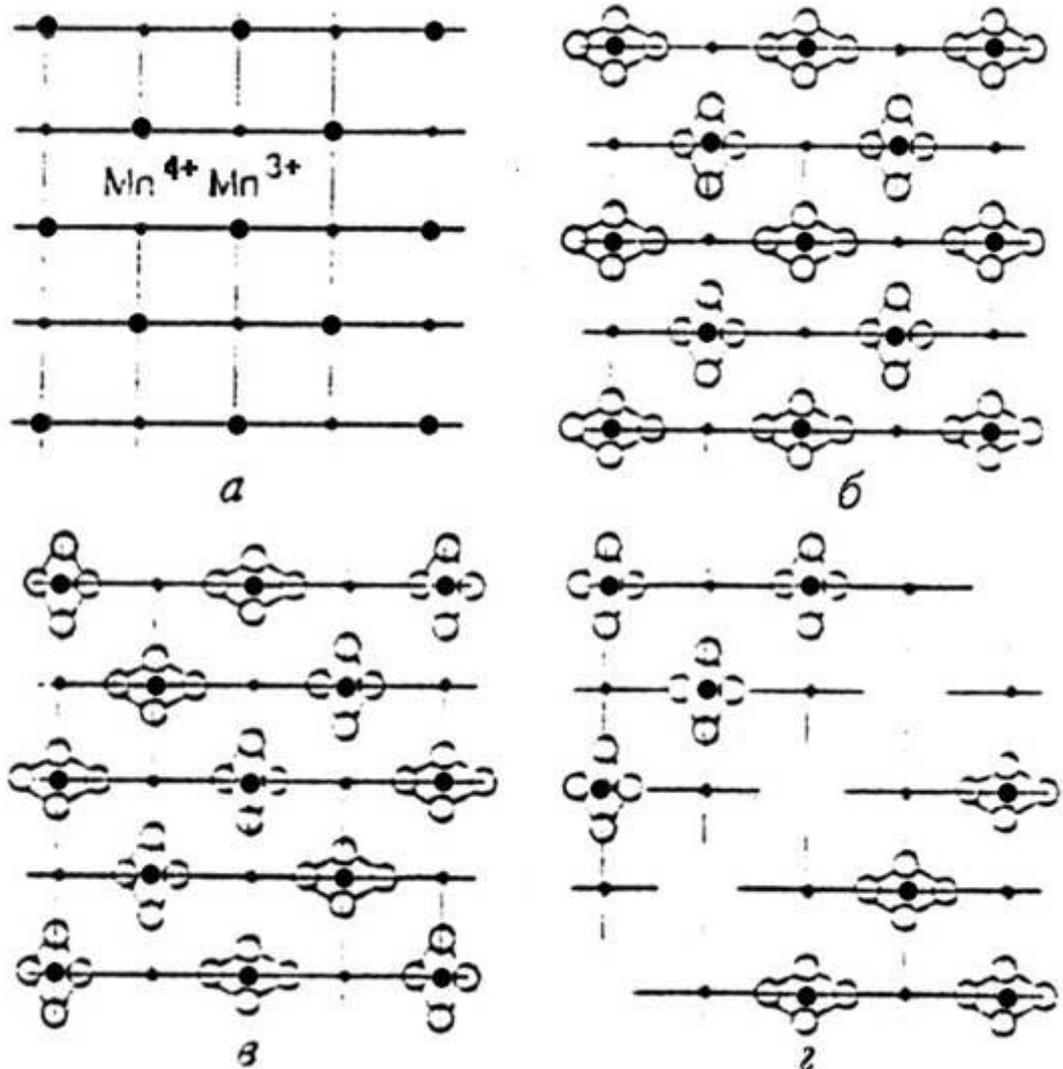


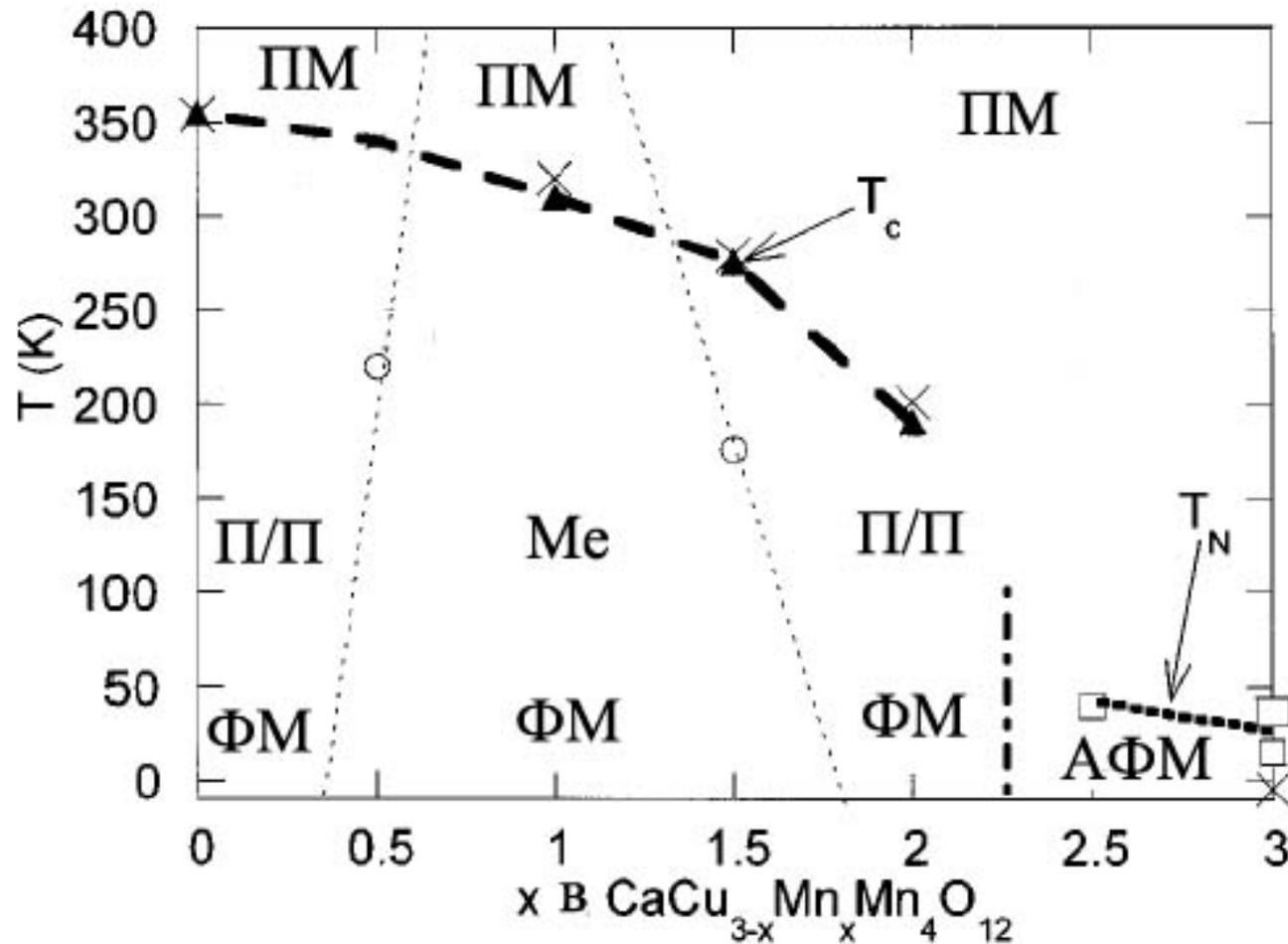
Схема двухэтапного переноса электронной конфигурации (носителя) между ионами марганца, имеющими противоположные (а) или одинаковые (б) направления спинов.

# Зарядовое и спиновое упорядочения



Вид зарядового упорядочения (а) и соответствующих ему возможных типов орбитального упорядочения (б-г) в системе  $R_{1-x}A_xMnO_3$  ( $x=0.5$ ).

# $\text{Ca}(\text{Mn,Cu})_7\text{O}_{12}$

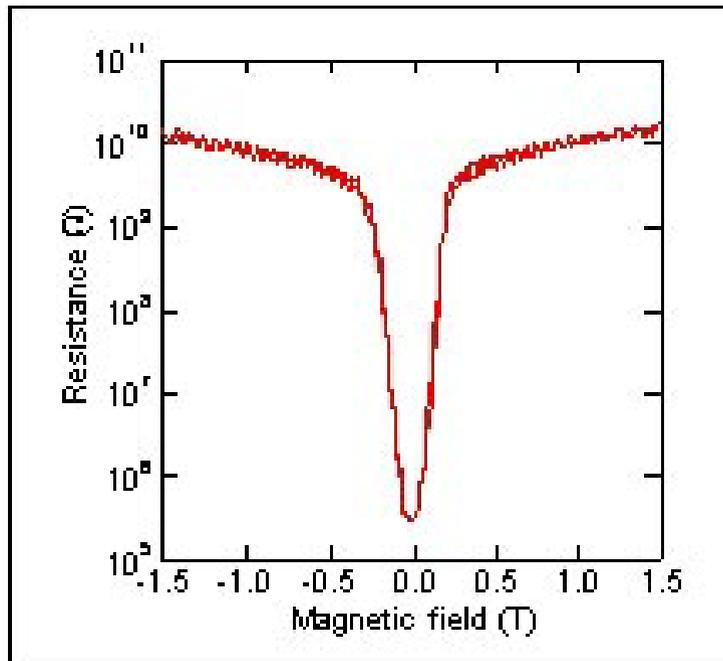


Фазовая диаграмма  $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ , включающая области парамагнитного (ПМ), ферромагнитного (ФМ), антиферромагнитного (АФМ) упорядочения, а также полупроводниковый и металлический типы проводимости.

# КМС-переключатели

MnSb

Magnetoresistive switch effect



MR Ratio (%) =  
 $((R(H) - R(0)) / R(0)) \times 100$

880% @ 0.1 T

320000% @ 0.2 T

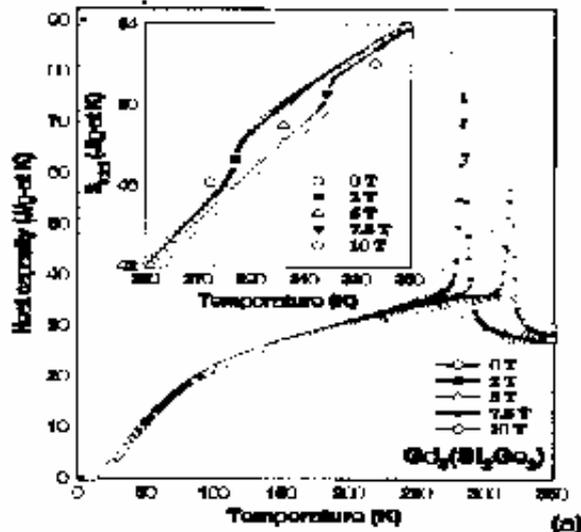
@ Room temperature

MnSb - H. Akinaga  
*et al.* APL, 2000

Magnetic field dependence of the resistance

WTEC Spin Electronics Workshop: November 2, 2001  
Sponsored by NSF, DOD (OSD), DARPA, ONR, and NIST

# Магнитокалорический эффект



Entropy (S) vs. temp. (T) cycle is similar to "Carnot cycle".

V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr., *Phys. Rev. Lett.* 78, 4494 (1997)

## Magnetic vs. Conventional refrigeration

### Magnetic

Solid refrigerant

Environmentally friendly  
(heat transfer fluids such as air, water-alcohol, etc)

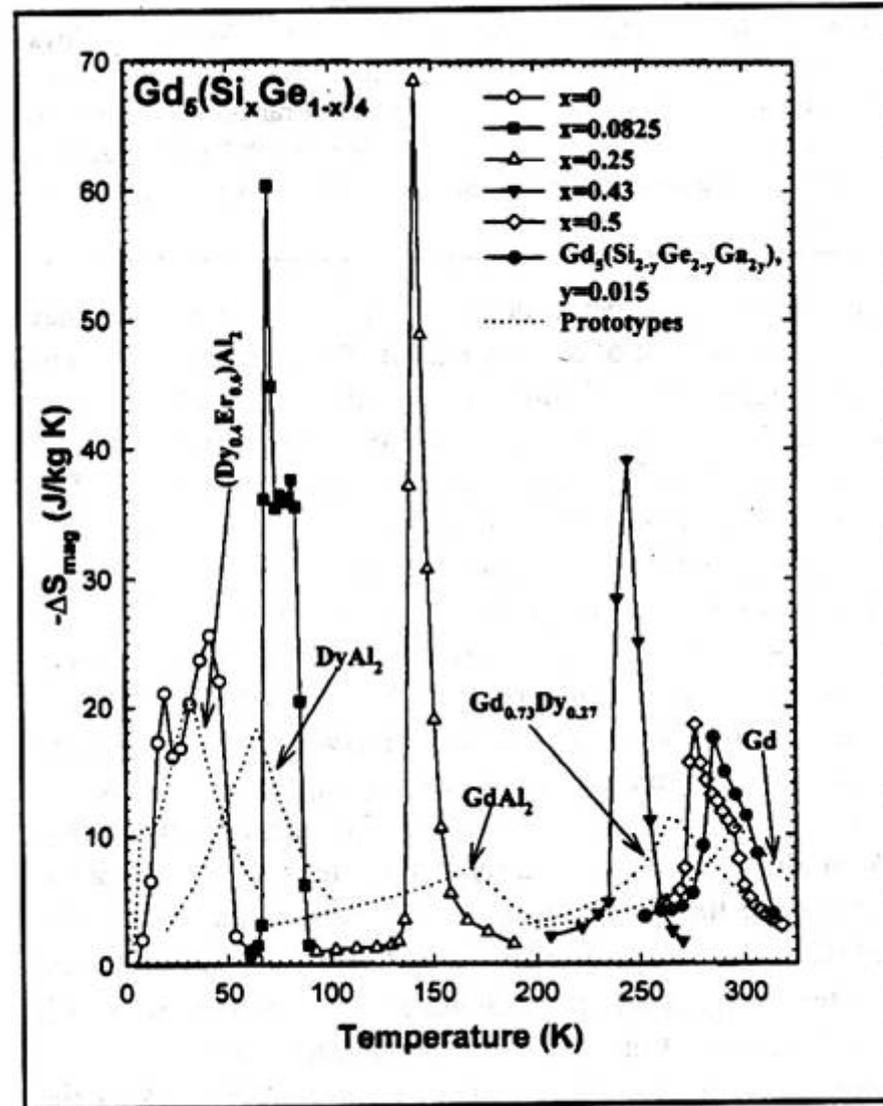
Efficiency~60%

### Conventional

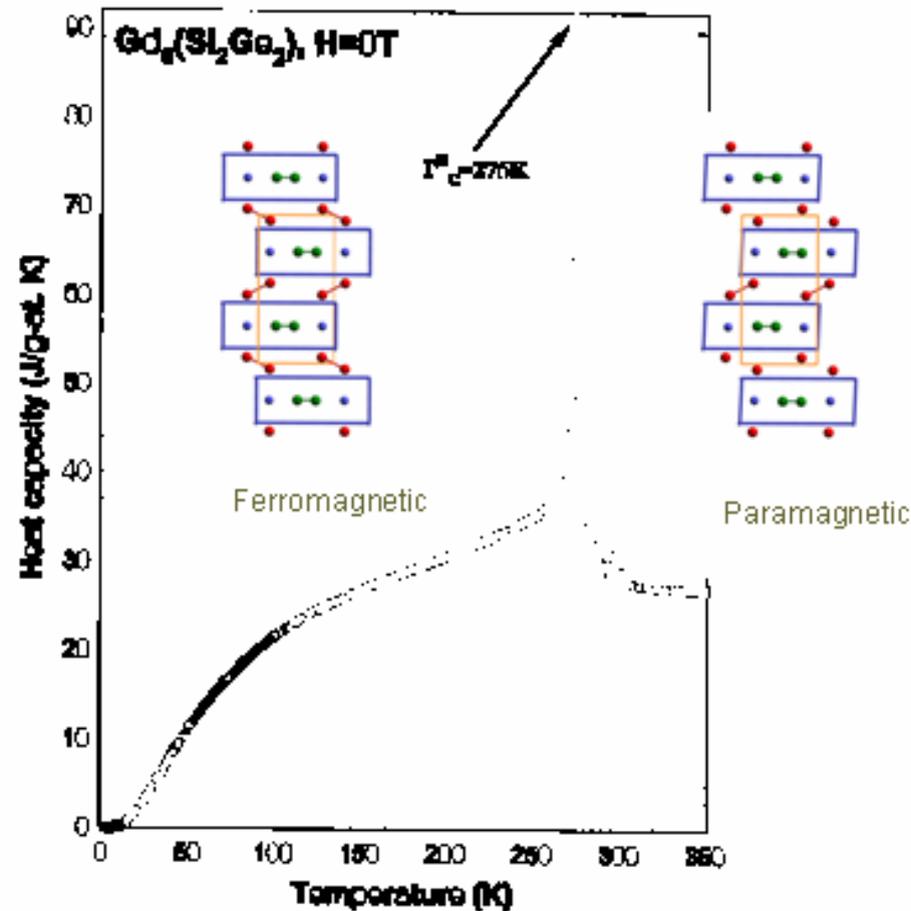
Liquid refrigerant

Ozone-depleting;  
global-warming

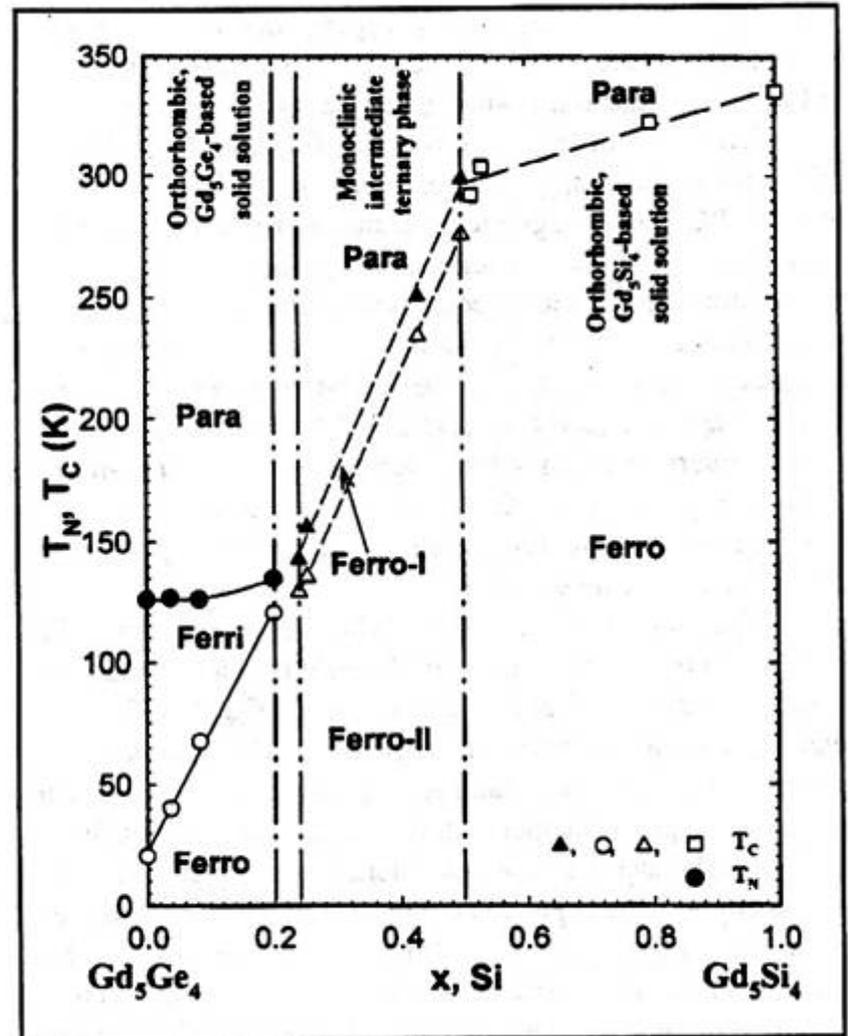
Efficiency~25-40%



# Фазовые переходы

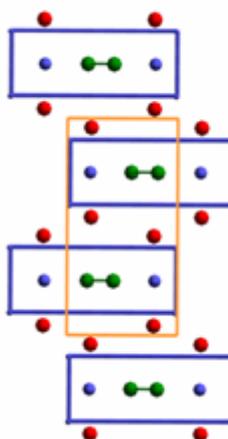
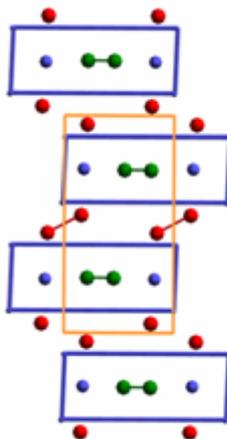
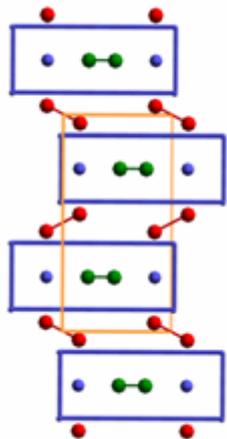
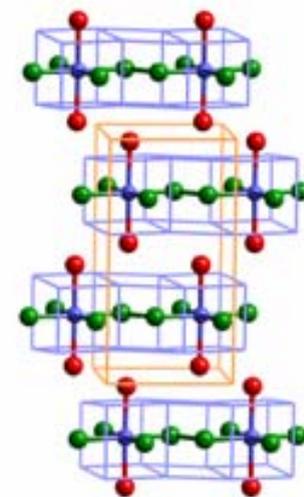
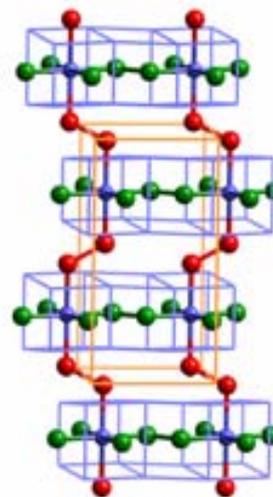
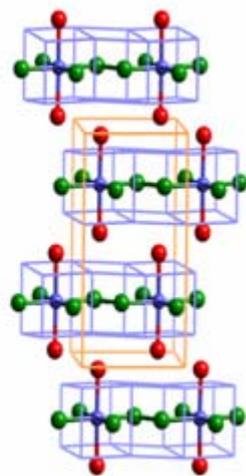
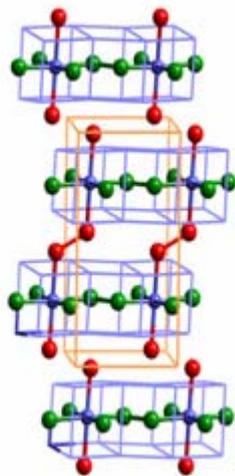
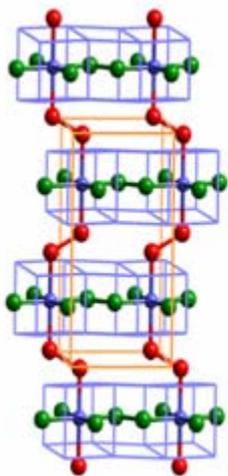


Ferro-to-paramagnetic transition at 276K



# Структура ( $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ , 298K)

ФМ



Crystal system  
Structure type  
space group  
a, Å  
b, Å  
c, Å  
cell volume, Å<sup>3</sup>  
R

163K

orthorhombic  
 $Gd_5Si_4$   
 $Pnma$   
7.5222(16)  
14.793(5)  
7.7941(10)  
867.3(3)  
0.0410 ( $F_o > 4\sigma$ )

273K

orthorhombic  
 $Sm_5Ge_4$   
 $Pnma$   
7.6583(9)  
14.793(2)  
7.7554(9)  
878.63(18)  
0.0392 ( $F_o > 4\sigma$ )

$x < 0.5$

$0.4 < x < 0.5$

$x < 0.3$

“ $Gd_5Si_4$ ”

“ $Gd_5Si_2Ge_2$ ”

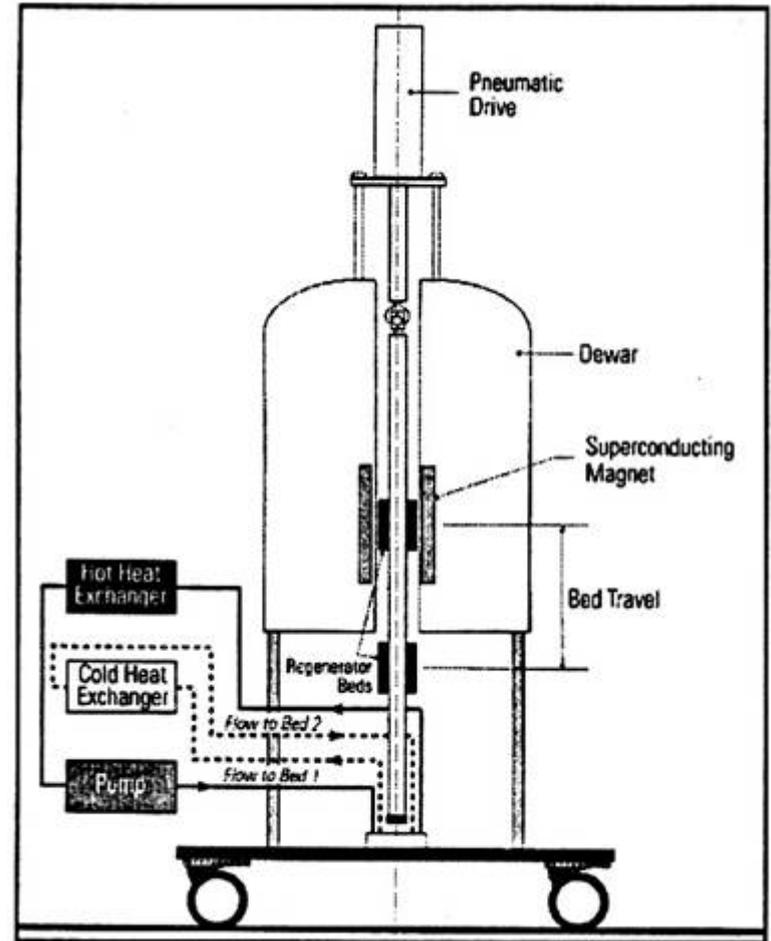
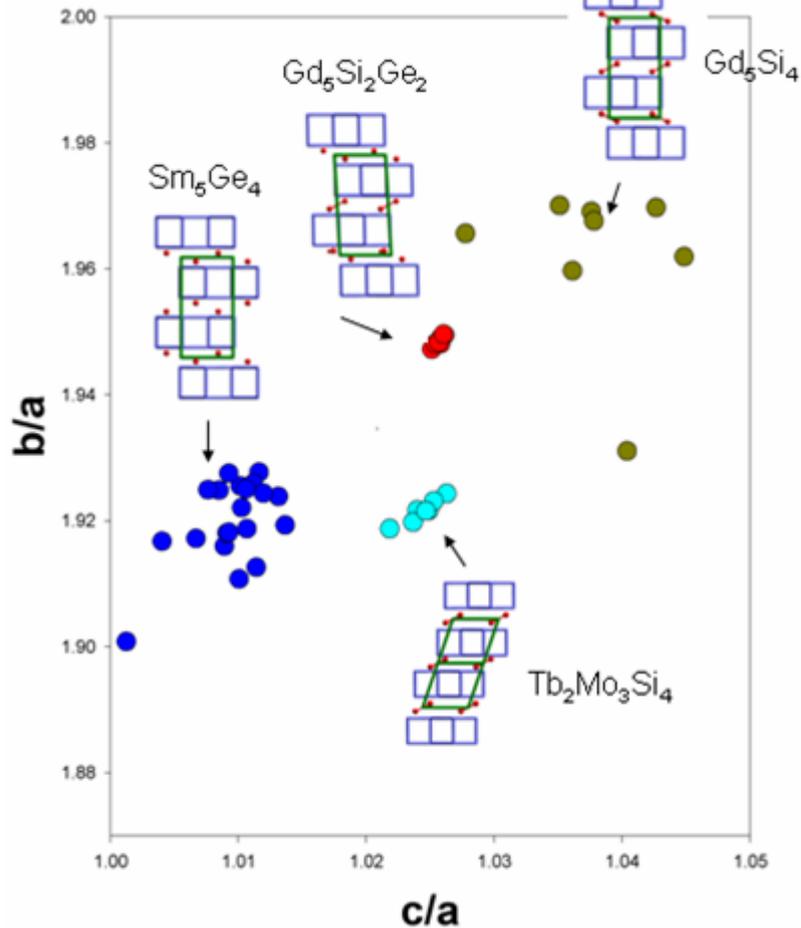
“ $Sm_5Ge_4$ ”

$T=Si, Ge (Gd^{3+})_5(T_2^{6-})_2(3e^-)$   $(Gd^{3+})_5(T_2^{6-})_{1.5}(T^4)(2e^-)$   $(Gd^{3+})_5(T_2^{6-})(T_2^{6-})_2(1e^-)$

V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr., *J. Alloys Compd.* **260**, 98-106 (1997)

Получение: дуговая плавка

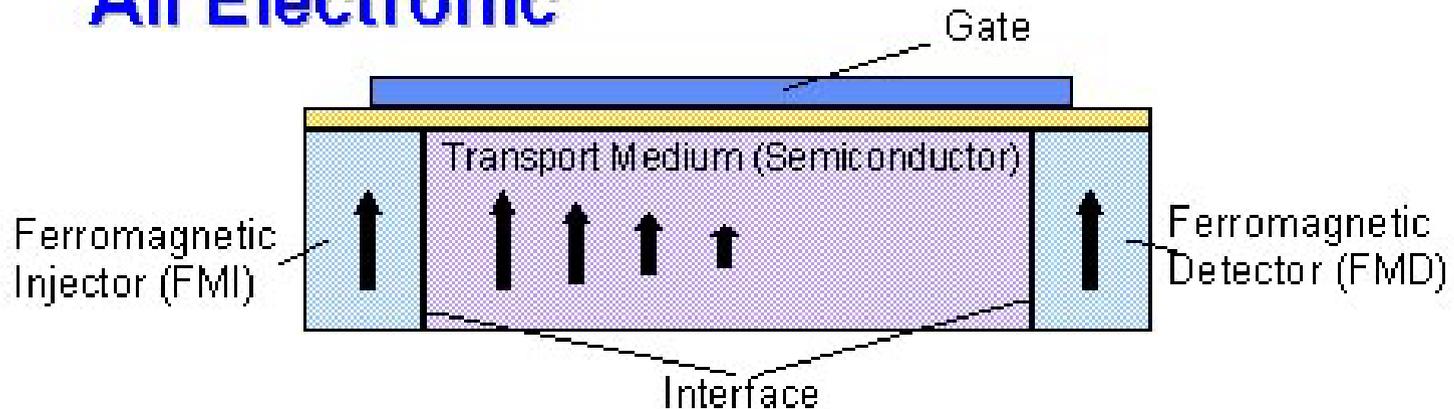
# Применение



При переходе в те или иные кристаллические модификации половина связей (Si, Ge) – (Si, Ge) разрывается/образуется (фазовый переход 1 рода!), что связано с поглощением/выделением теплоты. Этот переход чувствителен к магнитному полю при наличии магнитного элемента (Gd).

# Спинтроника (идея)

## All Electronic



(1) Schmidt *et al.*  
PRB (2000)



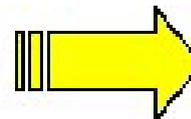
$$\frac{\sigma_{\text{FMI}}}{\sigma_{\text{SC}}} \leq 1$$

To get measurable spin  
polarization in medium

(2) Neglect Interface Scattering

### Partial Solution:

- a) Tunneling / Spin Filter
- b) ~ 100 % Spin Polarization



**Materials**

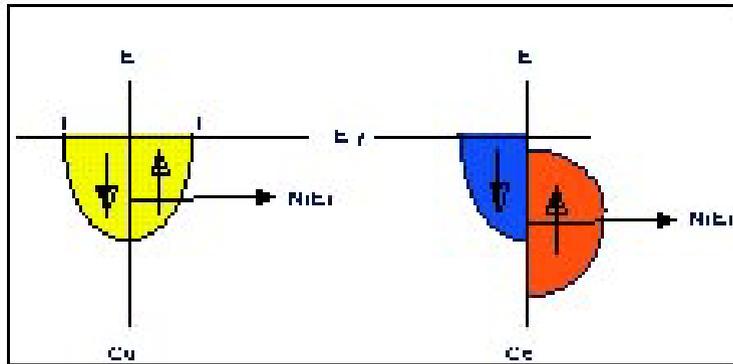
WTEC Spin Electronics Workshop: November 2, 2001  
Sponsored by NSF, DOD (OSD), DARPA, ONR, and NIST

# Спинтроника (возможные механизмы)



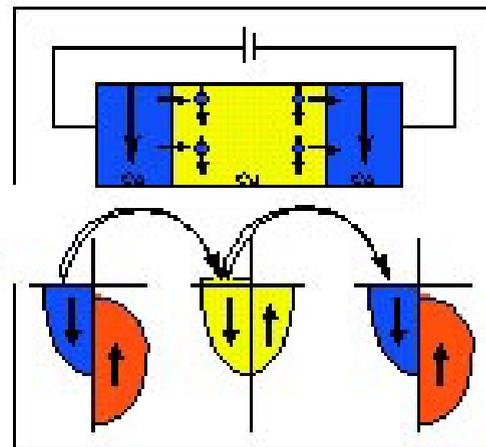
## Spintronics

Defense Science Office

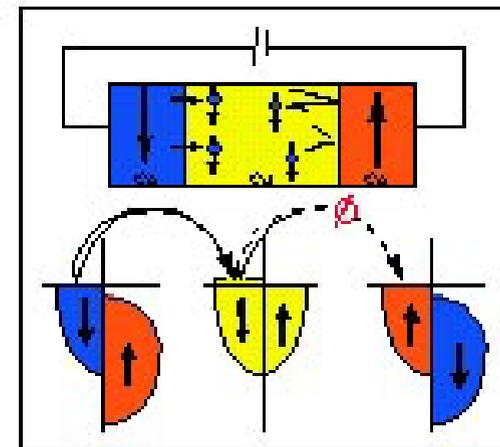


Metallic Energy States

Spin Bottleneck   
 Magnetoresistance



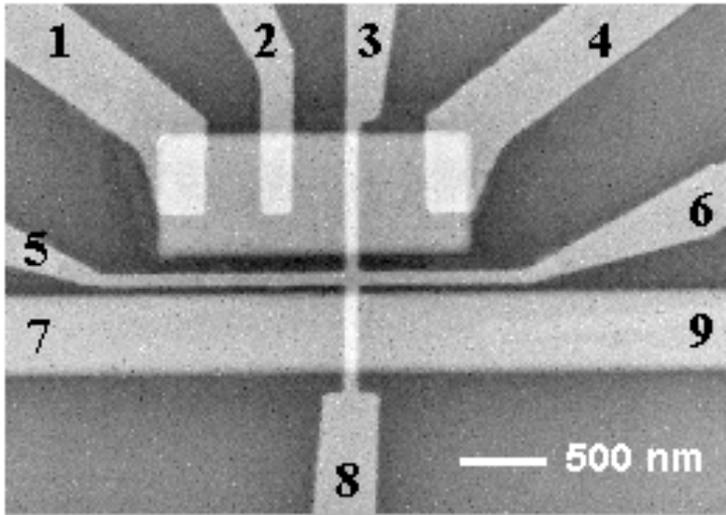
Low Resistance



High Resistance

# Прототипы устройств

a



(a), Scanning electron microscope image of the mesoscopic spin valve junction.

The two wide horizontal strips are the ferromagnetic electrodes Py1 and Py2.

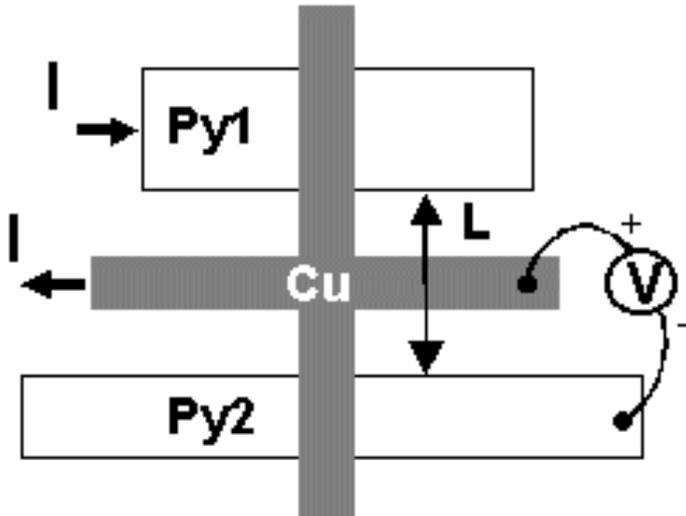
The vertical arms of the Cu cross (contacts 3 and 8) lay on top of the Py strips, the horizontal arms of the Cu cross form contacts 5 and 6.

Contacts 1, 2, 4, 7 and 9 are attached to Py1 and Py 2 to allow four terminal AMR measurements of the Py electrodes.

(b), Schematic representation of the non-local measurement geometry.

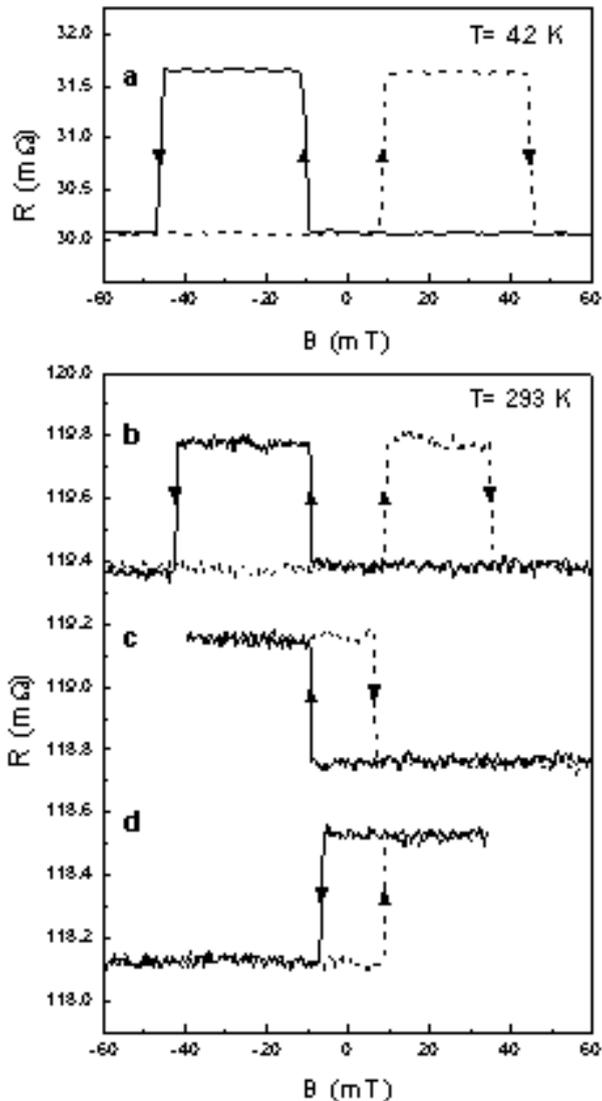
Current is entering from contact 1 and extracted at contact 5. The voltage is measured between contact 6 and contact 9.

b



<http://www.fwn.rug.nl/fdl/spin.html>

# Эффекты / свойства



Typical data of the spin valve effect, showing the spin accumulation:  
(a) at  $T = 4.2 \text{ K}$ . (b) at Room Temperature.  
(c) and (d) The "memory effect" : At zero  $B$ -field the device can have two values (high and low), depending on the magnetic history. The measurements are taken from a sample in the non-local geometry for a sample with 250 nm Py electrode spacing. An increase in resistance is observed, when the magnetization configuration is changed from parallel to anti-parallel. The solid (dashed) lines correspond to the negative (positive) sweep direction.

# Контрольные вопросы

1. Назовите основные типы магнитных материалов, используемых в настоящее время (перечислить).
2. Назовите ферромагнитные материалы с рекордными свойствами.
3. Опишите основные точки / участки петли гистерезиса: в общем случае, ППГ, для наночастиц.
4. Приведите примеры и способы получения магнитомягких и магнито жестких материалов.
5. Какими кристаллическими структурами обладают ферриты? (перечислить, примеры)
6. Где практически используются ферриты и материалы на их основе?
7. Что такое магнетосопротивление и из-за чего оно возникает?
8. Что такое магнитокалорический эффект?

# Литература

1. Б.Е.Левин, Ю.Д.Третьяков, Л.М.Летюк. Физико-химические основы получения, свойств и применения ферритов. М.: Металлургия, 1979.
2. Технология производства материалов магнитоэлектроники. Под ред. Л.М.Летюка. М.: Металлургия, 1994.
3. А.Вест, Химия твердого тела, т.2
4. С.N.R.Rao, A.Arulraj, A.K.Cheetham, B.Raveau // *J.Phys.: Condens. Matt.* v.12, pp.R83-R106 (2000).
5. Ph.Boullay, M.Hervieu, and B.Raveau // *J. Solid State Chem.*, v.132, pp. 239-248 (1997).
6. Z. Zeng, M.Greenblatt, J.E. Sunstrom, M.Croft, S.Khalid // *J. Sold State Chem.* v.147, pp. 185-198 (1999).
7. V.K.Pecharsky, K.A.Gschniedner, *Phys. Rev. Lett.*, 78, 4494 (1997).
8. 16 NOVEMBER 2001 VOL 294 SCIENCE

# Типичные вопросы контрольной

1. Назовите все (возможно большее число) классы материалов, рассматривавшихся в курсе лекций и приведите по 2-3 формулы типичных представителей каждого из них.
2. Как получить материал .....
3. Опишите структуру.....
4. Какие критерии позволяют осуществлять поиск новых.....?
5. Какие существуют методы .....
6. Какие принципы используются для .....
7. Опишите принцип действия и назовите устройства, основанные на использовании «комбинированного»..... - ..... эффекта.
8. Закончите уравнение квазихимической реакции.....
9. Составьте ячейку для измерения эдс реакции.....
10. Вопрос по теме текущей научной работы или по выбору (если тема работы не связана с материаловедением).