

磁性颗粒复合体磁渗流区矫顽力异常的研究^{*}

张晓渝 陈亚杰

(苏州大学物理系, 苏州 215006)

(2002 年 9 月 23 日收到 2002 年 12 月 22 日收到修改稿)

制备了 MnZn 铁氧体/SiO₂ 颗粒复合体, 研究了磁性颗粒复合体的有效磁导率 μ 、比磁化强度 σ 以及矫顽力 H_c 随磁性颗粒含量的变化. 研究发现, 在 MnZn 铁氧体体积百分含量为 90%—98% 的区域, 复合体的有效磁导率 μ 的变化速率发生突变, 出现磁渗流现象, 从实验得到的体系磁渗流阈值 $V_c = 97.9\%$. 在磁渗流区, 矫顽力表现出异常行为. 结果表明, 这种异常行为与复合体微观结构有着密切关系. 在磁渗流前, 矫顽力 H_c 的变化主要来源于磁性颗粒间磁偶极子的相互作用, 而在磁渗流后, 颗粒复合体比磁化强度 σ 的增大是决定矫顽力呈下降趋势的主要因素.

关键词: 颗粒复合体, 磁渗流, 矫顽力

PACC: 7500, 8160H, 7550G

1. 引言

随着材料科学的发展, 复合材料以其独有的特性受到国内外材料研究人员的广泛关注. 复合材料不仅保持了原有各组分的物理性质, 而且由于各组分之间耦合等相互作用, 显示出比单一组分更加优越的性能. 自 20 世纪 90 年代以来, 磁电阻效应在磁传感器、磁电阻读出磁头等方面已得到了广泛的应用^[1]. 目前, 对各种材料磁电阻效应的研究是关注的热点之一. 磁性颗粒复合体在磁电阻效应上有着巨大的发展潜力, 在 CrO₂^[2], Fe₃O₄^[3,4] 等磁性颗粒复合体中均发现存在巨大的负磁电阻效应. 特别是在对复合体导电行为的研究工作中, 发现体系电导率发生突变的区域, 即复合体系的电渗流区, 常常表现出极为丰富的物理内容^[2]. 许多研究表明, 上述现象的出现与复合体渗流区的微观结构密切相关. 在磁性颗粒与非磁颗粒组成的复合体中, 磁性颗粒间的磁关联程度对复合体的磁性能起着至关重要的作用, 而磁关联程度又与复合体中磁性颗粒的浓度是密切相关的. 在磁性颗粒复合体中磁导率是表征其磁关联程度的一项指标. 因此, 磁导率发生突变的区域, 复合体微观结构也必然存在着特殊性, 从而可能导致复合体其他磁性能出现异常的表现. 在对磁性颗粒复合体 Fe/Si^[5], Co 铁氧体-Fe-Ba 铁氧体^[6] 等磁

性能的实验研究中, 有关磁性能突变现象的系统研究报道较少. 但是, 1998 年 Kechrakos^[7] 曾运用蒙特卡罗计算预言在复合体磁性能发生突变的区域, 矫顽力 H_c 应该存在极大值, 而我们的实验也印证了他的预言. 因而, 本文主要研究磁性/非磁颗粒复合体的有效磁导率、矫顽力和比磁化强度, 并具体分析体系微观结构所导致的复合体磁性能的变化.

2. 实 验

本实验采用具有亚铁磁性的 MnZn 铁氧体粉末与非磁 SiO₂ 粉末, 通过机械混合制备成磁性颗粒复合体. 实验样品的 MnZn 铁氧体体积百分含量 V 分别为 100%, 99.3%, 98.4%, 97.9%, 97.7%, 93%, 89%, 80%, 50%, 40%. 将配制后的混合粉末压制成型样品, 成型时压力保持在 20—30 MPa, 样品的尺寸为外径 15 mm, 内径 7 mm, 高度 4 mm.

使用 HP4191A 阻抗分析仪测量不同组分样品的有效磁导率. 采用日本理研 BHV-55 型振动样品磁强计 (VSM) 测量样品的比磁化强度以及矫顽力. 在 Hitachi S-350 扫描电子显微镜 (SEM) 下观察样品结构形貌, PV990 EDS 能谱仪测定样品微区成分元素. 由 SEM 分析可知, MnZn 铁氧体颗粒的平均粒径为 1 μm , SiO₂ 颗粒的平均粒径为 10 μm .

^{*} 江苏省教育委员会自然科学基金 (批准号: Q1108907) 资助的课题.

3. 结果及讨论

通过对样品有效磁导率 μ 的测量,发现随着复合体中磁性颗粒的增加,磁的连续性加强,体系导磁能力增强,有效磁导率呈上升趋势.在 MnZn 铁氧体体积含量在 $V = 98\%$ 附近时,复合体有效磁导率上升速率发生了显著的变化,表明在这个区域的两侧复合体磁性能存在较大差异.类似于复合体电渗流行为,认为这个区域是磁性/非磁性颗粒复合体系的磁渗流区.由于颗粒复合体是由两种颗粒无规混合而成的,运用 Bruggeman 有效介质近似(EMA)模型进行拟合^[8],

$$0 = V \frac{\mu_a - \mu}{\mu_a + 2\mu} + (1 - V) \frac{\mu_b - \mu}{\mu_b + 2\mu},$$

其中 μ_a , μ_b 和 μ 分别表示 MnZn 铁氧体、SiO₂ 颗粒和复合体的有效磁导率, V 为磁性颗粒体积百分含量.拟合结果如图 1 所示.从图 1 可以发现,复合体有效磁导率随 MnZn 铁氧体含量的变化趋势基本符合 Bruggeman 有效介质理论的预言.但是, MnZn 铁氧体体积浓度在 90%—98% 区域时,理论曲线与实验值存在一定差异,这也说明了 Bruggeman 有效介质理论不适用于渗流区附近电磁行为的研究,而需要用改进的有效介质模型或渗流理论来解释.

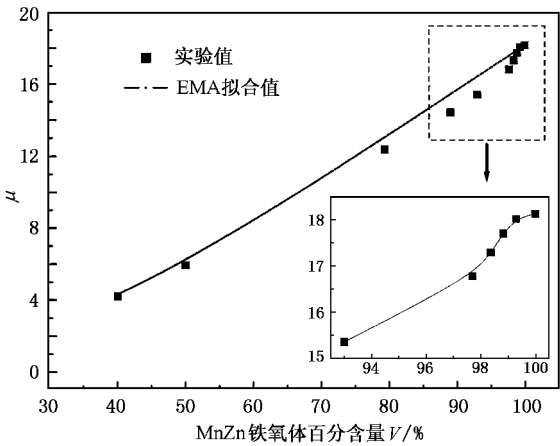


图 1 颗粒复合体有效磁导率 μ 随 MnZn 铁氧体体积百分含量 V 的变化关系

根据 Thommerel 等^[9]对复合体渗流阈值的定义,取 $d^2\mu/dV^2$ 的最大值,得到复合体系磁渗流阈值 $V_c = 97.9\%$.对 SEM 图进行分析可知,实验中所用的 MnZn 铁氧体颗粒和 SiO₂ 颗粒可近似为球形,并且由于两者平均颗粒尺寸存在着较大的差异,较大尺

寸的 SiO₂ 颗粒上分布着一定数量的 MnZn 铁氧体小颗粒,如图 2 所示.

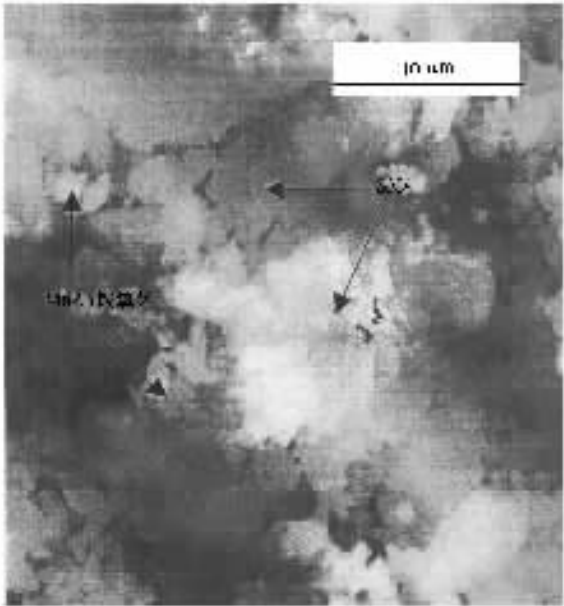


图 2 MnZn 铁氧体 $V = 97.9\%$ 样品的 SEM 形貌图

鉴于这种具有不同粒径的两相复合体微观结构的特殊性, Kusy^[10]提出并详细分析了由不同粒径颗粒组成的复合体,其渗流阈值存在较大的差异.因此,我们采用适合本实验的渗流模型理论来加以分析.

$$V_c = \frac{10[1 + (n_1/n_2)]}{1 + (n_1/n_2) + (\varphi/2\chi_c)(r_p/r_m)}, \quad (1)$$

式中 φ 和 χ_c 是与颗粒复合体中 MnZn 铁氧体颗粒在实际空间堆集方式相关的参数, r_p 和 r_m 分别是 MnZn 铁氧体颗粒和弥散的 SiO₂ 颗粒半径, n_1/n_2 表示较大的 SiO₂ 颗粒间隙中存在的 MnZn 铁氧体颗粒数与 SiO₂ 颗粒表面上分布的磁性颗粒数之比.根据 Kusy 的观点,通常在三维导电网络中取 $\varphi = 1.27$, $\chi_c = 0.42$.本实验中,由 SEM 图可知, $r_p = 0.5 \mu\text{m}$, $r_m = 5 \mu\text{m}$.因此,如果采用实验中获得的渗流阈值 $V_c = 97.9\%$ 以及其他相应参量,可以由(1)式估算出 $n_1/n_2 = 6.05$,而 $n_1/n_2 \approx 6$ 意味着 SiO₂ 颗粒间隙中的 MnZn 铁氧体颗粒数大约是 SiO₂ 颗粒球面上分布的磁性颗粒数的 6 倍.从有效磁导率发生突变的样品 SEM 图(图 2)中进行分析,可以看到 SiO₂ 颗粒间隙和表面的磁性颗粒数之比明显大于 1.因此, $n_1/n_2 = 6$ 与实验情况是基本符合的.

采用在磁渗流阈值附近标度理论对复合体有效

磁导率 μ 的临界指数进行拟合,标度定律^[11]为

$$\mu = A(V_c - V)^{-t_\mu},$$

其中 t_μ 为磁渗流阈值的临界指数, A 是与 MnZn 铁氧体磁导率相关的参数. 通过对实验数据的拟合, 我们得到 $t_\mu = 0.52 \pm 0.11$.

由于磁性颗粒复合体在 MnZn 铁氧体体积含量增加的同时体系出现磁渗流现象, 因此我们特别关注在磁渗流阈值 V_c 附近磁学量的变化. 对颗粒复合体比磁化强度 σ 和矫顽力 H_c 进行了测量, 结果如图 3 和图 4 所示.

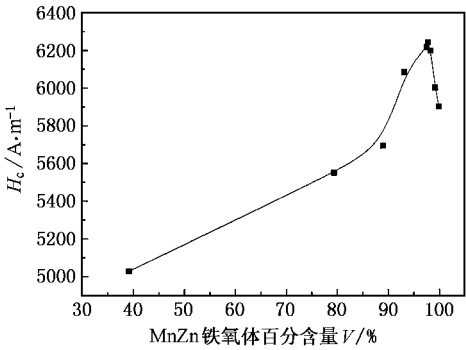


图 3 颗粒复合体矫顽力 H_c 与 MnZn 铁氧体体积百分含量 V 的关系

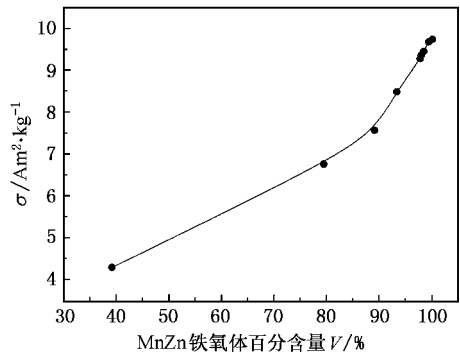


图 4 颗粒复合体比磁化强度 σ 与 MnZn 铁氧体体积百分含量 V 的关系

从图 3、图 4 可以看到, 复合体的比磁化强度 σ 随 MnZn 铁氧体体积含量的增加而增大, 而矫顽力 H_c 在磁渗流区出现异常行为, 即随着磁性颗粒的增多, 在 $V = 97.9\%$ 处矫顽力出现一个明显的峰值. 我们认为复合体矫顽力在磁渗流区的这种异常行为与体系在磁渗流区磁导率的突变有着密切的关系.

在磁渗流前 $V < V_c$ 的区域, 复合体矫顽力随着 MnZn 铁氧体含量的增加, 磁性颗粒间距变小, 磁偶

极子相互作用逐渐增强, 从而导致复合体矫顽力增大. Adrianas 等^[12]也发现在 NiZn 铁氧体/SiO₂ 颗粒复合体中, 在一定磁性颗粒浓度下其矫顽力出现一最大值. 而 Chien^[13]在研究导体/绝缘颗粒复合体矫顽力时, 发现体系矫顽力在渗流区的增大与绝缘颗粒尺寸密切相关. 在本实验中, 作者认为随着 MnZn 铁氧体磁性颗粒的逐渐增多, 体系的磁网络结构更加完善, 复合体矫顽力的增大主要来自磁偶极子相互作用增强的贡献. 这与 Kechrakos 等^[7]利用蒙特卡罗近似对单畴颗粒复合体系矫顽力进行模拟计算的结果相符, 即颗粒复合体系矫顽力的大小取决于磁性颗粒偶极子相互作用和材料的磁晶各向异性. 当集合体颗粒磁晶各向异性很小时, 磁偶极子相互作用占主要地位. 而磁晶各向异性较大时, 磁偶极子相互作用的贡献渐渐减弱, 模拟结果表明矫顽力随磁性颗粒浓度变化几乎呈现出线性的关系. 因此, 在本系统中随着磁性颗粒的增加, 磁偶极子相互作用的贡献导致复合体矫顽力呈上升趋势. 同样的实验现象也存在于 Fe-SiO₂^[14]以及 CoFe₂O₄-SiO₂^[15]复合体中.

然而, 当 $V > V_c$ 时, 复合体中 MnZn 铁氧体体积浓度较大, 磁性颗粒含量的增加并不会引起磁偶极子相互作用明显的增大. 所以, 矫顽力的下降并非是偶极子相互作用所导致. 那么是什么原因使得体系矫顽力随 MnZn 铁氧体颗粒的增多而呈下降趋势呢? 作者认为, 在这个区域复合体中可能存在对矫顽力产生决定性影响的另一种机制. 一方面, 由于复合体微观结构存在着较多的磁性颗粒团聚体, 如果将单畴颗粒形成的团聚体近似看作为一个多畴颗粒^[11], 则复合体矫顽力的下降就不难理解了. 另一方面, 实际体系中磁性颗粒尺寸分布较宽, 复合体中并非都是单畴颗粒. 因此, 处理实际体系时应采用 Kneller^[16]提出的在高浓度磁性颗粒复合体中的混合矫顽力模型, 则更适合本实验的颗粒复合体系统, 该模型表达如下:

$$\begin{aligned} \bar{H}_c &= \frac{H_c \chi_x}{\chi_x + \chi_y + \chi_z} \\ &= \frac{H_c}{1 + \frac{2H_c}{x \left(\frac{yVM_s}{3KT} + \frac{z}{NM_s} \right)}}, \end{aligned} \quad (2)$$

式中 χ_x , χ_y 和 χ_z 分别为单畴、超顺磁和多畴颗粒的磁化率, H_c 为无相互作用的单畴颗粒集合体矫顽力, x , y 和 z 分别为单畴、超顺磁和多畴颗粒体积百

分含量, N 为单个颗粒的退磁因子, M_s 为饱和磁化强度. Kneller 等认为颗粒集合体是由单畴、超顺磁和多畴三种颗粒组成, 所以复合体矫顽力也应为三种颗粒矫顽力的平均值. 由于复合体磁性颗粒的增多或减少并不改变三种颗粒的相对浓度, 即 x, y, z 的值不变, 因此 (2) 式可简化为

$$\begin{aligned} \bar{H}_c &\propto \left[1 + \left(M_s + \frac{1}{M_s} \right)^{-1} \right]^{-1} \\ &= \frac{M_s + 1}{2M_s + 1}. \end{aligned} \tag{3}$$

从 (3) 式可知, 颗粒复合体矫顽力取决于体系的磁化强度 M_s . 由图 4 可以看出, 复合体比磁化强度 σ 是随 MnZn 铁氧体含量的增加而单调增加. 在磁性颗粒占绝大多数的复合体结构中, 由 (3) 式计算可知随着 M_s 的增加, \bar{H}_c 必定降低.

综上所述, 我们认为磁渗流区矫顽力 H_c 的突变主要来源于复合体微观结构的贡献. 这种结构决定了磁偶极子相互作用对矫顽力 H_c 的贡献.

4. 结 论

通过对磁性 MnZn 铁氧体颗粒和非磁 SiO₂ 颗粒组成的复合体磁性能的研究, 复合体有效磁导率 μ 和比磁化强度 σ 随着体系中 MnZn 铁氧体含量的增加而增大, 在磁性颗粒增加的同时复合体磁性能上升的速率发生显著的变化, 出现磁性能突变的磁渗流区. 通过取 $d^2\mu/dV^2$ 的最大值, 可以确定复合体磁渗流阈值 $V_c = 97.9\%$, 有效磁导率临界指数为 $t_\mu = 0.52 \pm 0.11$. 研究表明复合体在磁渗流区的微观结构, 导致了矫顽力的异常行为. 在磁渗流前, 磁性颗粒偶极子相互作用的不断加强, 使得复合体矫顽力随着 MnZn 铁氧体含量的增加呈上升趋势; 在磁渗流之后, 磁偶极子相互作用贡献很小. 由 Kneller 的混合矫顽力模型可以很好地解释实验现象, 颗粒复合体的比磁化强度的增大导致了复合体矫顽力 H_c 随铁氧体含量的增加而减小.

[1] Bai H L , Jiang E Y 2000 *Chin . Sci . Bull .* **45** 2134 (in Chinese)
[白海力、姜恩永 2000 科学通报 **45** 2134]

[2] Coey J M D , Berkowitz A E , Balcells L I 1998 *et al Phys . Rev . Lett .* **80** 3815

[3] Hsu J H , Chen S Y , Chang C R 2001 *J . Magn . Magn . Mater .* **242** 479

[4] Wang H , Zhao H W *et al* 2002 *Chin . Phys .* **11** 178

[5] Zhou T J , Wang D H , Zhan J R *et al* 1997 *Acta Phys . Sin .* **46** 2250 (in Chinese) [周铁军、王敦辉、章建荣等 1997 物理学报 **46** 2250]

[6] Ding J , Miao W F *et al* 1998 *J . Allo . Comp .* **281** 32

[7] Kechrakos D , Trohidou K N 1998 *J . Magn . Magn . Mater .* **177** 943

[8] Bruggeman D A G 1935 *Amm . Phys . (Leipzig)* **24** 636

[9] Thommerel E , Valmalette J C *et al* 2002 *Mater . Sci . Eng . A* **328** 67

[10] Kusy R P 1977 *J . Appl . Phys .* **48** 5301

[11] Wu K , Wu J Q , Wang Z J *et al* 1996 *Acta Phys . Sin .* **45** 1905 (in Chinese) [吴 克、吴军桥、王志军等 1996 物理学报 **45** 1905]

[12] Albuquerque A S , Ardisson J D , Waldemar A A M 1999 *J . Magn . Magn . Mater .* **192** 277

[13] Chien C L 1991 *J . Appl . Phys .* **69** 5267

[14] Alonso-Sanudo M , Blackwell J J , O 'Grady K *et al* 2000 *J . Magn . Magn . Mater .* **221** 207

[15] Ding J , Chen Y J , Shi Y *et al* 2000 *Appl . Phys . Lett .* **77** 3621

[16] Kneller E P , Wohlfarth E P 1948 *Phil . Trans . Roy . Soc . London A* **240** 599

Abnormal coercivity behaviour in the magnetic percolation region of a magnetic granular composite^{*}

Zhang Xiao-Yu Chen Ya-Jie

(*Department of Physics , Suzhou University , Suzhou 215006 , China*)

(Received 23 September 2002 ; revised manuscript received 22 December 2002)

Abstract

MnZn-ferrite/SiO₂ particle composites are prepared by mechanical balling. We study the relations of effective permeability μ , specific magnetization σ and coercivity H_c with the MnZn-ferrite concentration. The results indicate that an abrupt change emerges in effective permeability when the volume percentage of MnZn-ferrite particles is near $V = 98\%$, which means that a magnetic percolation phenomenon occurs in the system. Meanwhile, it is found that the coercivity H_c exhibits an anomalous behaviour that depends strongly on the microstructure of the composite. Above the percolation threshold, the variation of coercivity can be mostly explained in terms of dipolar interaction between magnetic particles, whereas below the percolation threshold, the decrement of H_c is ascribed dominantly to increasing specific magnetization σ . At the same time, we determine the measured percolation threshold $V_c = 97.9\%$, which can be derived from the maximum of $d^2\mu/dV^2$.

Keywords : composite , magnetic percolation , coercivity

PACC : 7500 , 8160H , 7550G

^{*} Project supported by the Science Research Foundation of Education Committee of Jiangsu Province ,China(Grant No. Q1108907).