

磁性纳米颗粒膜的微磁学模拟^{*}

江建军[†] 袁 林 邓联文 何华辉

(华中科技大学电子科学与技术系, 武汉 430074)

(2005 年 12 月 21 日收到, 2006 年 1 月 4 日收到修改稿)

用微磁学方法对磁性纳米颗粒膜的磁特性进行了模拟, 采用的模型是由 122 个磁性纳米颗粒组成的面心立方 (fcc) 结构体系. 结果表明: 在该体系中, 偶极相互作用对体系的静态磁结构的影响显著, 而交换相互作用的影响表现不明显. 在此基础上, 本文还采用有效媒质理论计算分析了磁性合金颗粒不同体积比时颗粒膜的磁谱和表征电磁参量发生显著变化的逾渗现象和逾渗阈值, 并完成了对高磁损耗磁性纳米颗粒膜的材料设计.

关键词: 微磁学, 纳米颗粒膜, 逾渗阈值, 磁导率, 材料设计

PACC: 7540M, 3520M, 7540G, 7570

1. 引 言

高频微磁器件的发展和新一代微波吸波材料对软磁薄膜材料的高频性能提出了更高要求, 磁性纳米颗粒膜因其特有的复合结构而成为这类材料研究中的热点. 纳米颗粒膜材料是纳米尺寸的磁性颗粒被非晶态绝缘介质相有效地隔离和包裹而形成的复合材料, 该结构中纳米磁性颗粒的表面积大, 颗粒与颗粒之间的相互作用可归结为偶极相互作用和交换耦合作用, 并显著影响颗粒膜的静态磁性能和动态磁特性. 而且, 随着磁性合金颗粒体积分数的变化, 会出现电磁性能发生显著变化的逾渗现象, 此时合金颗粒体积分数的临界值就是所谓的逾渗阈值. 另一方面, 鉴于磁性材料结构和物性的复杂性, 微磁学计算模拟^[1-5]成为重要的研究手段. Harter 等人^[1]计算了由 8 个矩形单畴颗粒组成体系的磁导率及其磁谱, 并通过数值处理后得到该体系的逾渗阈值, 但计算时没有考虑该颗粒体系的随机各向异性. 本文在此基础上模拟了由 122 个磁性纳米颗粒组成的面心立方 (fcc) 结构纳米磁性颗粒体系的磁结构, 更接近纳米颗粒膜的实际, 并应用有效媒质理论计算了纳米磁性颗粒膜的磁谱和逾渗阈值, 同时完成了对高磁损耗磁性纳米颗粒膜的材料设计.

2. 微磁学模型

磁性材料数值模拟是基于每个晶格经典自旋的动力学行为符合 Landau-Lifshitz (LL) 方程:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{eff}}) - \frac{\gamma\alpha}{M_s}(\mathbf{M} \times (\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{eff}})) \quad (1)$$
$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = \mathbf{H}_0 + \frac{A}{M_s^2} \nabla^2 \mathbf{M} + K_1(\mathbf{M} \cdot \mathbf{e}_z)\mathbf{e}_z + K_s(\mathbf{M} \cdot \mathbf{n})\mathbf{n} + \mathbf{H}_d \quad (2)$$

其中 \mathbf{M} 为磁化矢量, t 为时间, α 为唯象衰减因子, γ 为旋磁比, 其值为 $2.21 \times 10^5 \text{ A/m}$, M_s 为饱和磁化强度, \mathbf{H}_{eff} 表示总有效场, 包含外场项、交换项、磁晶各向异性项、磁表面各向异性项和退磁场项, \mathbf{H}_0 为外加磁场, \mathbf{H}_d 为退磁场, A 为交换常数, K_1 为磁晶各向异性常数, K_s 为磁表面各向异性常数, \mathbf{e}_z 为易轴方向, \mathbf{n} 为样品表面的法向.

LL 方程是非线性的微分方程, 通常采用数值解法. 本文采用 GNU 程序 magpar^[4]来计算, 这是一个基于有限元方法的程序, 采用三维网格和三维分布的磁化方向, 没有考虑表面能的影响. 作者对其进行了功能扩展, 表面能对颗粒磁导率的影响将另作专文讨论.

^{*} 国家自然科学基金(批准号:50371029)、新世纪优秀人才支持计划(批准号:NCET-04-0702)和湖北省杰出青年基金计划(批准号:2005ABB002)资助的课题.

[†] E-mail: jiangjj@hust.edu.cn

3. 计算模拟

3.1. 磁偶极作用和交换耦合作用

分析模型是由 122 个直径为 10nm ^[6] 铁磁颗粒构成的 fcc 结构, 示意图如图 1 所示(下文所示的磁化矢量图均是该切面上颗粒的磁化矢量方向), 并对不同合金颗粒填充率的体系进行了分析比较, 同时对考虑和忽略退磁场作用的两种情况做了比较. 铁磁颗粒材料的内禀磁性能为 $4\pi M_s = 2.45\text{T}$, $K_1 = 10^5\text{J/m}^3$. 整个颗粒体系宏观表现为无序各向异性, $A = 2.5 \times 10^{-11}\text{J/m}$, α 取为 0.5 以加速计算. 有限元网格点的平均间距为 1.2nm (四面体网格), 远小于交换长度 $l_{\text{ex}} = \sqrt{2\mu_0 A / J_s^2} = 3.23537\text{nm}$.

填充率分别为 0.1—0.6 时, 体系处于基态时 $z = 0$ 切面上纳米颗粒的三维磁化方向如图 2 所示, 可见, 除体积分数为 0.1 时的磁化矢量与初态相比变化不大外, 其他体积分数时的磁化矢量与初态相比均发生了明显变化, 而且体积分数增大时, 磁化矢量方向趋于面内, 并在面内形成“vortex”结构, 以降低退磁能. 图 3 是 $9 \times 9 \times 1$ 的 2 维纳米颗粒体系, 填充因子为 0.6 (2 维填充因子) 时的磁化矢量分布, 可见磁化矢量方向基本位于面内, 且形成“vortex”结构和条状类似的单畴结构; 另外, 磁化矢量方向主要集

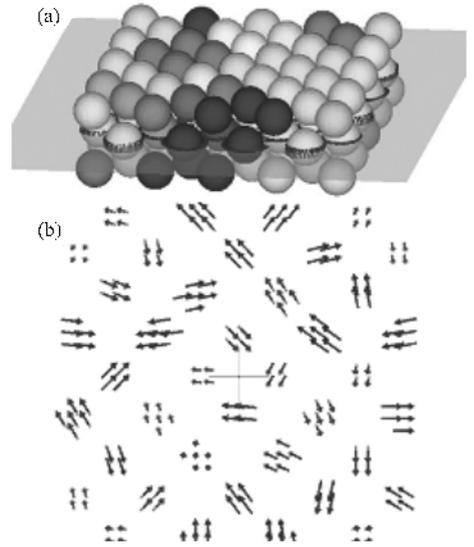


图 1 (a)122 个磁性颗粒组成的 fcc 结构体系的示意图, 其中灰色的切面为 $z = 0$ 平面, 小箭头代表该切面颗粒的三维磁化矢量 (b) 该切面上颗粒的易轴方向

中在 x, y 轴和与其成 45° 角的方向. 不同体积分数时纳米颗粒体系的退磁能如表 1 所示. 依退磁能公式 $E_{\text{demag}} = -\frac{\mu_0}{2} \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_{\text{demag}} = -\frac{\mu_0}{2} \mathbf{N} \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{M}$ 求得退磁因子, 其中 μ_0 为真空磁导率. 退磁因子与体积分数的关系如图 4 所示, 可见基本呈线性关系, 没有表现出

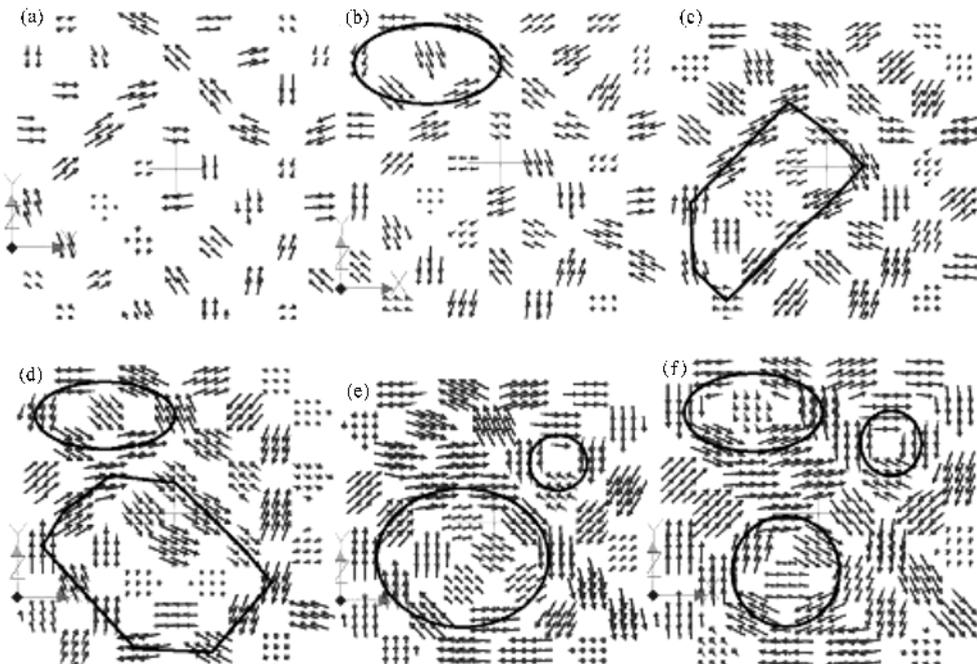


图 2 中间层磁性颗粒的磁化方向, 磁性颗粒的体积分数分别为 (a) 0.1 (b) 0.2 (c) 0.3 (d) 0.4 (e) 0.5, (f) 0.6.

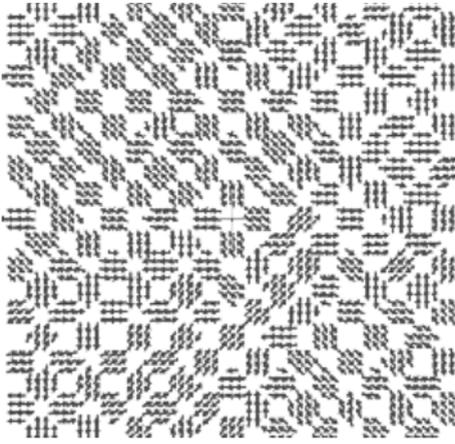


图3 2维颗粒体系填充因子为0.6时的磁化方向

表1 交换常数分别为 2.5×10^{-11} J/m 和 1.00×10^{-10} J/m 且具有不同颗粒体积分数的体系的退磁能和退磁因子 (该退磁因子为磁化矢量方向的退磁因子,其他两个对角分量(相等)可以由三者之和为1的关系推得,因此可以把考虑颗粒间相互作用后的磁性纳米球形颗粒等效成椭球颗粒)

| 体积分数 | $A = 2.5 \times 10^{-11}$ J/m | | $A = 1.00 \times 10^{-10}$ J/m | |
|------|-------------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| | 退磁因子 | 退磁能/ $J \cdot m^{-3}$ | 退磁因子 | 退磁能/ $J \cdot m^{-3}$ |
| 0.1 | 0.31382 | 749492.3 | 0.31385 | 749582.3 |
| 0.2 | 0.28746 | 686542.2 | 0.28759 | 686852.1 |
| 0.3 | 0.25989 | 620700.6 | 0.26023 | 621502.2 |
| 0.4 | 0.23353 | 557748.6 | 0.23423 | 559406.1 |
| 0.5 | 0.2034 | 485787.6 | 0.20441 | 488185.9 |
| 0.6 | 0.17449 | 416735.3 | 0.17703 | 422800.6 |

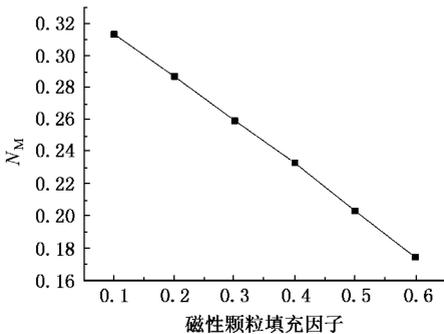


图4 颗粒磁化方向退磁因子与填充因子的关系

3.2. 磁谱

考虑纳米颗粒体系磁谱时,应考虑无序各向异性引起交换平均各向异性的影响^[7],当交换长度大于磁性颗粒直径时,交换平均各向异性常数 $K = (K_1^4/A^3)D^6$,其中 K_1 为各向异性常数, A 为交换系数, D 为颗粒直径大小;当交换长度小于颗粒直径时, $K = K_1$.最近有文献报道对交换长度小于颗粒

逾渗现象.为了对比,表1中还列出了交换系数 $A = 1.0 \times 10^{-10}$ J/m 时的退磁能和退磁因子,可见交换系数从 2.5×10^{-11} J/m 增大到 1.00×10^{-10} J/m 时,随体积分数增大,退磁能增幅变大,其原因是体积分数增大时,颗粒之间距离更小,颗粒表面的磁化矢量由于交换作用的增大而更接近该颗粒中心的磁化矢量,因此颗粒表面的磁化矢量受偶极相互作用的影响变小,使退磁能增幅变大.但总的来说体系的退磁能和退磁因子变化不大,亦即体系的磁结构基本保持不变.由此可见,交换作用对颗粒体系的磁结构的影响是非常微弱的,颗粒间的作用主要表现为偶极作用.

直径时应进行修正^[8],本文针对体系的交换长度小于颗粒直径情形,暂且不考虑这种修正,仍将交换平均各向异性常数视为 $K = K_1$.

根据 LLG 方程,可以得到孤立颗粒与频率相关的磁导率张量,其对角元分量分别为:

$$\mu_{xx} = \frac{\omega_m(\omega_0 + \omega_m(N_y - N_z)) + \omega_m(N_y^a - N_z^a)}{\omega_{fmr}^2 - \omega^2} + 1, \quad (3)$$

$$\mu_{yy} = \frac{\omega_m(\omega_0 + \omega_m(N_x - N_z)) + \omega_m(N_x^a - N_z^a)}{\omega_{fmr}^2 - \omega^2} + 1, \quad (4)$$

$$\mu_{zz} = 1, \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \omega_{fmr}^2 = & (\omega_0 + \omega_m(N_y - N_z)) + \omega_m(N_y^a - N_z^a) \\ & \times (\omega_0 + \omega_m(N_x - N_z)) + \omega_m(N_x^a - N_z^a) \\ & - N_{12}^2 \omega_m^2 - N_{12}^2 \omega_m^2, \end{aligned} \quad (6)$$

其中 $\omega_m = \mu_0 \gamma M_s$, $\omega_0 = \mu_0 \gamma H_k + i\alpha\omega$, ω 为外加磁场频率, H_k 为磁晶各向异性场, N_x, N_y, N_z, N_{12} 分别为张量退磁因子的三对角分量和第一行第二列的非对角分

量 $n_x^a, n_y^a, n_z^a, n_{12}^a$ 分别为各向异性场等效张量退磁因子的三对角分量和第一行第二列的非对角分量.

应用 Bruggeman 有效媒质理论^[9]可以得到复合材料的有效磁导率. 本文考虑的纳米颗粒膜体系是两相的, 分别为磁性颗粒和 SiO_2 电介质相. 对非球形颗粒情形, Bruggeman 方程的形式是

$$c \frac{\mu_p - \mu_{\text{eff}}}{\mu_{\text{eff}} + (\mu_p - \mu_{\text{eff}})N_k}$$

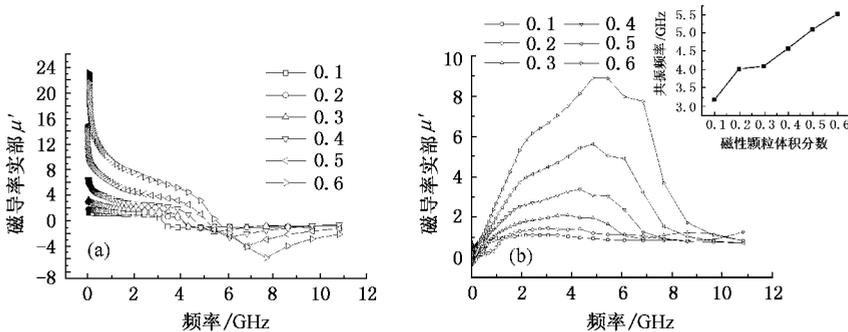


图5 不同磁性颗粒体积时的磁谱 (a)实部 (b)虚部

基于上述过程, 衰减因子 α 取为 0.05, 假定等效椭球的长轴随机地位于面内和垂直于膜面, 位于面内的概率随体积分数变化的规律与退磁因子随体积分数变化规律相一致, 基本为线性变化(从填充因子为 0.1 时的 0.7 变化到填充因子为 0.6 时的 0.95). 经过 30 次计算结果的平均, 得到不同体积分数时体系的磁谱如图 5. 图 5(b) 中的小图表示的是不同体积分数时的共振频率, 它们是实部磁导率的过零点频率. 可以看出, 虚部磁导率的共振线宽非常宽, 磁导率的实部和虚部行为与文献^[10]相似. 随磁性颗粒体积分数增大, 磁导率的实部和虚部均呈上升趋势, 这主要是由于随着磁性成分的增多使复合材料的饱和磁化强度明显增大. 磁谱共振频率随体积分数的增大而增高, 其原因是垂直于薄膜膜面方向的退磁因子变大而导致共振频率增高.

图 6 是不同磁性纳米颗粒体积分数时体系的低频磁导率实部. 当体积分数小于 0.4 时, 纳米颗粒膜复合体系的低频磁导率实部基本呈线性变化, 而体积分数高于 0.4 时, 低频磁导率实部线性变化趋势的斜率明显变大, 表明体积分数为 0.4 时, 为一临界点, 即纳米磁性颗粒膜体系表现出逾渗现象, 逾渗阈值大小为 0.4, 这与实验研究结果^[11]基本一致.

3.3. 材料设计

基于以上过程, 进一步计算了具有不同磁晶各

$$+ (1 - c) \frac{1 - \mu_{\text{eff}}}{\mu_{\text{eff}} + (1 - \mu_{\text{eff}})N_k} = 0, \quad (7)$$

其中 c 为磁性颗粒的体积分数, μ_p 为单颗粒的磁导率(通过对一个随机主轴的等效椭球颗粒和随机磁晶各向异性的纳米颗粒体系进行平均化处理而得到的该体系的平均化磁导率 μ_p), μ_{eff} 为复合材料的有效磁导率, N_k 为磁性颗粒在磁场方向上的形状因子.

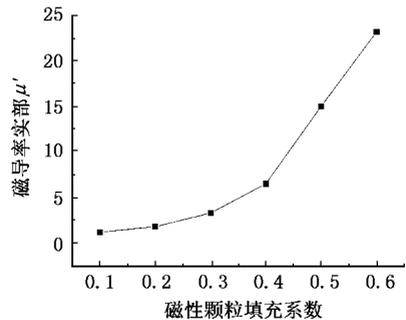


图6 低频段实部磁导率与磁性颗粒体积分数的关系

向异性常数的磁性颗粒膜磁谱以助于材料设计. 计算结果表明, 随着磁晶各向异性常数增大, 磁各向异性场增大, 从而共振频率增高, 而磁导率降低. 且磁导率虚部的共振线宽增大, 即相当于其等效衰减因子 α 增大了. 限于篇幅其磁谱没有给出. 不同体积分数、磁晶各向异性常数分别为 $9.0 \times 10^3 \text{ J/m}^3$, $1.0 \times 10^4 \text{ J/m}^3$, $2.0 \times 10^4 \text{ J/m}^3$, $3.0 \times 10^4 \text{ J/m}^3$, $4.0 \times 10^4 \text{ J/m}^3$, $5.0 \times 10^4 \text{ J/m}^3$, $7.0 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ 时 2GHz 处的磁导率如图 7 所示. 图中灰度值代表磁导率的值. 根据设计所要求的磁导率数值, 由图即可以读出所需磁性颗粒的体积分数和磁晶各向异性常数的范围, 即实现了材料设计的过程. 若要求实现在 2GHz 处, 使磁性颗粒膜的虚部在 50 以上, 则要求磁性颗粒的体积分

数在 0.4 以上,而磁性颗粒的磁晶各向异性在 $9.0 \times 10^3 \text{ J/m}^3$ 到 $2.5 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ 之间.

4. 结 论

对磁性纳米颗粒膜体系微磁学计算模拟表明,与磁偶极作用相关的退磁场能对体系的静态磁结构影响显著,而表征交换相互作用的交换能作用不明显.磁性颗粒体积分数较高时,颗粒的磁化矢量趋于平行于膜面.有效媒质理论的计算分析表明,纳米颗粒膜中磁性颗粒体积分数含量上升时,磁导率实部、虚部均增大,共振频率增高,并从低频磁导率实部的变化趋势推断颗粒膜的逾渗阈值为 0.4 ,与实验研究结果相符.为实现纳米颗粒膜在 2GHz 处的高磁损耗,如磁导率虚部大于 50 ,必须保证磁性颗粒的体积分数在 0.4 以上,而磁性颗粒的磁晶各向异性在 $9.0 \times 10^3 \text{ J/m}^3$ 到 $2.5 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ 之间.

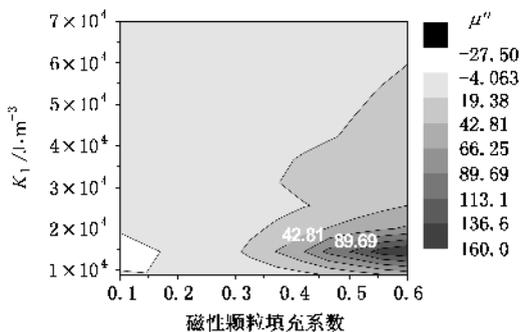


图 7 2GHz 时,颗粒膜的磁导率虚部与磁性颗粒的磁晶各向异性常数和填充因子的关系.色标表示颗粒膜磁导率虚部的大小

- [1] Harter A W , Mohler G , Moore R L *et al* 2002 *IEEE-NANO* 499
- [2] He P B , Liu W M 2005 *Phys. Rev. B* **72** 064410
- [3] He P B , Xie X C , Liu W M 2005 *Phys. Rev. B* **72** 172411
- [4] Scholz W , Fidler J , Schrefl T *et al* 2003 *Comp. Mater. Sci.* **28** 366
- [5] Xiao J J , Sun C , Xue D S *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1605 (in Chinese) [肖君军、孙超、薛德胜等 2001 物理学报 **50** 1605]
- [6] Deng L W , Jiang J J , Feng Z K *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 4359 (in Chinese) [邓联文、江建军、冯则坤等 2004 物理学报 **53** 4359]
- [7] Herzer G 1990 *IEEE Trans. Mag.* **26** 1397
- [8] Han G B , Gao R W , Yan S S *et al* 2004 *J. Magn. Magn. Mater.* **281** 6
- [9] Bruggeman D A G 1935 *Ann. Phys. (Leipzig)* **24** 636
- [10] Wu M Z , Zhang Y D , Hui S 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 4404
- [11] Gomez J , Butera A , Barnard J A 2004 *Phys. Rev. B* **70** 054428

Micromagnetics study of the magnetic nano-granular films^{*}

Jiang Jian-Jun[†] Yuan Lin Deng Lian-Wen He Hua-Hui

(*Department of Electronic Science and Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China*)

(Received 21 December 2005 ; revised manuscript received 4 January 2006)

Abstract

The nano-granular magnetic films were investigated using the micromagnetics method in this paper. The nano-granular magnetic film model studied consisted of an aggregate of 122 spherical nano-granules with an fcc structure. The computational results showed that the effect of the dipolar interaction of the system on the static magnetic structure is remarkable, while the effect of exchange interaction is indistinct. The frequency dependent permeability spectra of granular films with different volume ratio of magnetic components were simulated and the percolation phenomena of nanostructural magnetic films were extensively analyzed. Thus, the percolation threshold of the system studied was obtained according to the effective medium theory. Furthermore, the design of nano-granular magnetic films with large magnetic losses were carried out.

Keywords : micromagnetics, nanogranular film, percolation threshold, magnetic permeability, materials design

PACC : 7540M, 3520M, 7540G, 7570

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50371029), the New Century Excellent Talents in University (Grant No. NCET-04-0702), and the Elitist in Natural Science Foundation of Hubei Province (Grant No. 2005ABB002).

[†] E-mail : jiangjj@hust.edu.cn