

МАГНИТНОЕ СОСТОЯНИЕ СИСТЕМ РАЗНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ ГЕКСАГОНАЛЬНОГО ФЕРРИТА БАРИЯ В МАЛЫХ ПОЛЯХ

© Л.П.Ользовик*, Т.Г.Кузьмичева*, Ю.А.Мамалуй**, А.С.Камзин

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Харьковский государственный университет, 310077 Харьков, Украина

** Донецкий государственный университет, 340055 Донецк, Украина

(Поступила в Редакцию 29 марта 1996 г.)

В окончательной редакции 22 мая 1996 г.)

Проведено экспериментальное исследование намагниченности в диапазоне $H = 25-540$ Ое и $T = 300\text{ К} - T_c$ систем разной дисперсности гексагонального феррита $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$. Установлено, что в системе нанокристаллов толщиной в несколько параметров решетки s в области $T \ll T_c$ возможен переход из магнито-стабильного в суперпарамагнитное состояние. На примере систем, отличающихся только толщиной пластинчатых микрокристаллов, показана степень влияния открытой поверхности («поверхностной» анизотропии) на магнитные параметры (T_c, σ) ферритового материала по сравнению с макроскопическим аналогом.

Актуальность изучения высокодисперсных систем гексагональных ферритов определяется прежде всего их прикладной значимостью — использованием в качестве записывающей среды. Связанная с этим проблема увеличения плотности магнитной записи обусловила главную тенденцию совершенствования порошковых ферритовых материалов — уменьшение ливейных размеров частиц. Однако, как оказалось, магнитные свойства высокодисперсных систем существенно отличаются от свойств макроскопического аналога. Так, у бариевого феррита с удельной поверхностью частиц $S_{\text{спец}} \lesssim 50\text{ м}^2/\text{г}$ уменьшение намагниченности может достигать 30% [1-4]. Причина этого заключается в повышении роли поверхности при уменьшении размеров кристаллов и в проявлении размерного эффекта при достижении критического объема частиц. Эти факторы в первом случае приводят к возмущению магнитной структуры приповерхностного слоя микрокристалла [5-7], а во втором — к переходу в качественно новое магнитное состояние (суперпарамагнетизм). Вполне вероятно, что такой переход для реальной высокодисперсной системы может произойти в рабочем интервале температур носителя магнитной записи. В связи с этим возникает проблема магнитной нестабильности функциональных материалов и необходимость определения диапазона полей и температур ее существования.

В данной работе была поставлена задача экспериментального исследования магнитного состояния слабозмущенных внешним магнитным полем систем микросталлов гексагонального феррита $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ в зависимости от их дисперсности. При этом за основу были взяты результаты теоретического анализа температурной зависимости намагниченности ансамбля однодоменных частиц при переходе в суперпарамагнитное (СП) состояние в слабом магнитном поле [8].

1. Экспериментальные образцы и методы их получения

Высокодисперсная магнитная система по сравнению с макрокристаллом, как известно, является плохим модельным объектом, так как независимо от способа получения порошка всегда реально существует дисперсия частиц по размерам. Кроме того, в случае многокомпонентного соединения (феррита) не исключена также и неоднородность порошка по составу.

Чтобы приблизить исследуемый объект к понятию «модельного», нами был выбран базовый состав гексагонального феррита М-типа —

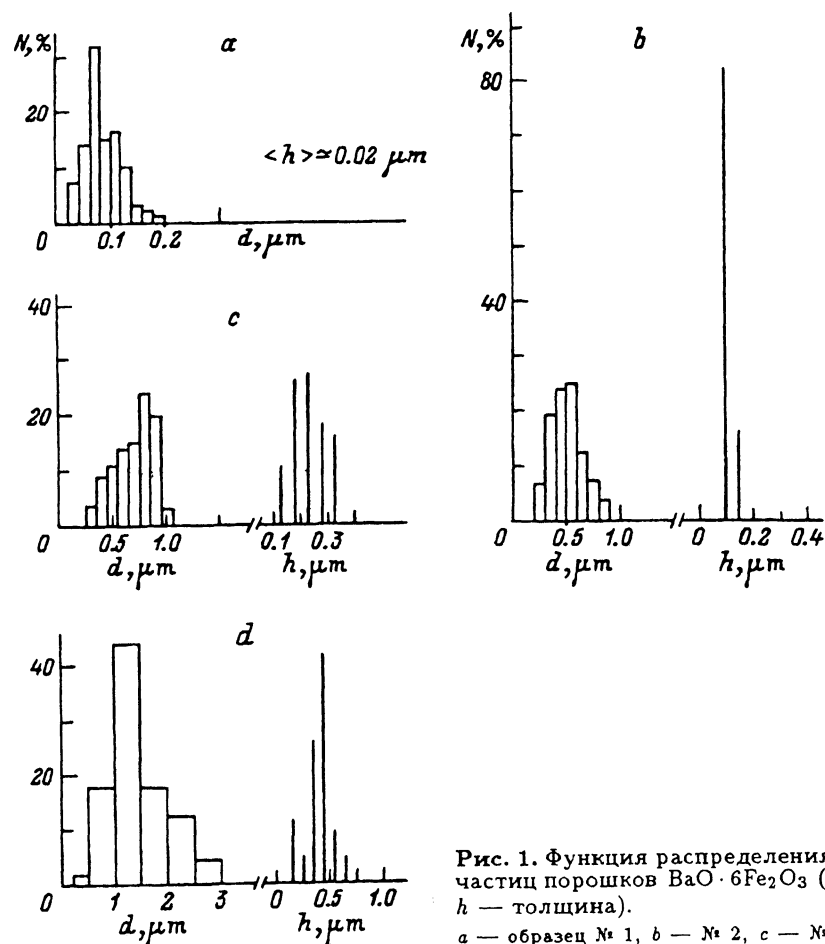


Рис. 1. Функция распределения по размерам частиц порошков $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ (d — диаметр, h — толщина).

a — образец № 1, b — № 2, c — № 3, d — № 4.

$\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, обладающего одноосной магнитокристаллической анизотропией (ОЛН \parallel С), с большими константами анизотропии и обменной связи (ОЛН — ось легкого намагничивания).

Для получения порошковых образцов использовались технологии, обеспечивающие относительно высокую однородность частиц по размерам, возможность управления процессом формирования микрокристаллов с заданными геометрическими параметрами, а также воспроизводимость получаемых результатов.

Экспериментальные образцы по традиции первоначально классифицировались на условно однодоменные со средним диаметром частиц $d_m \approx 0.05, 0.5, 0.75 \mu\text{m}$ и многодоменные ($d_m \gtrsim 1.5 \mu\text{m}$). Нанодисперсные порошки синтезировались криохимическим методом [9] с последующей термообработкой при $T = 800^\circ\text{C}$. Для получения всех остальных образцов использовался оптимизированный метод соосаждения из расплава [10]. Принадлежность синтезированных ферритовых порошков к структурному типу М была подтверждена рентгеновскими и мессбауэровскими исследованиями. Функция распределения по размерам частиц данных порошковых образцов, приведенная на рис. 1, получена на основании электронно-микроскопических исследований со статистикой 200–500 частиц. Самые мелкие частицы с $d \approx 0.02 \mu\text{m}$ не имеют четкой огранки, более крупные — по форме близки к шестиграннику.

2. Экспериментальные данные и обсуждение результатов

Специфику высокодисперсной системы гексаферрита бария — пластинчатую форму частиц — более наглядно отражает параметр h/c (толщина кристалла, нормированная на постоянную решетки c). Открытая поверхность базисной плоскости такого кристалла по сравнению с боковой является более сильным источником возмущения его кристаллической и магнитной структуры. В связи с этим была проведена нетрадиционная классификация исследуемых ферритовых порошков, результаты которой представлены на рис. 2. Видно, что в образце № 1 содержится порядка 55 % частиц, по толщине не превышающих 10 параметров решетки c ; в образце № 2 содержится 80 % частиц с $h/c = 50$, частицы образца № 3 имеют $\langle h/c \rangle \sim 100$, а диапазон толщин h/c многодоменных частиц (образец № 4) составляет 100–300.

На данных термически размагниченных образцах (плотность упаковки частиц $\rho \lesssim 3 \text{ g/cm}^3$) были исследованы температурные зависимости удельной намагниченности σ при фиксированных значениях магнитного поля ($H = 25\text{--}540 \text{ Oe}$) в диапазоне 293–733 К.

Как видно из рис. 3, кривые $\sigma(T)$ образца № 1 имеют вид, типичный для системы малых частиц. Согласно теоретическим модельным представлениям, развитым в работе [8], максимум намагниченности вблизи T_c характеризует переход системы магнитоустойчивых однодоменных частиц в СП-состояние. Для реальной (с дисперсией по объему) системы частиц этот переход происходит в интервале температур $T_B^{(1)}\text{--}T_B^{(2)}$ (T_B — температура блокировки). Температура, при которой наблюдается максимум на кривой $\sigma(T)$, соответствует $T_B^{(2)}$. Для данного образца, как и ожидалось, $T_B^{(2)}$ с ростом поля смещается в сторону более

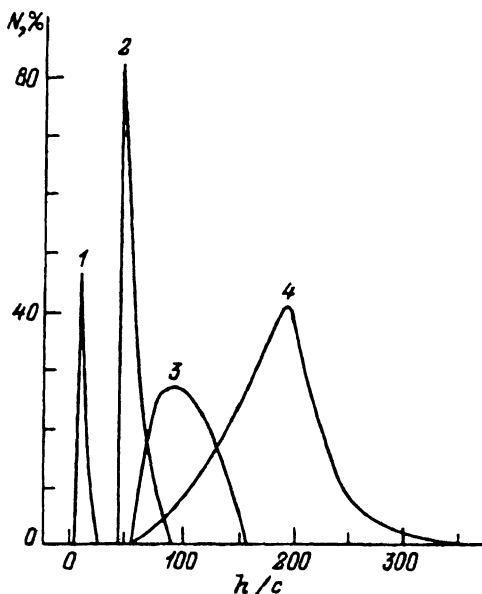


Рис. 2. Функция распределения пластинчатых частиц по толщине, нормированной на параметр решетки с феррита.

1 — образец № 1, 2 — № 2, 3 — № 3, 4 — № 4.

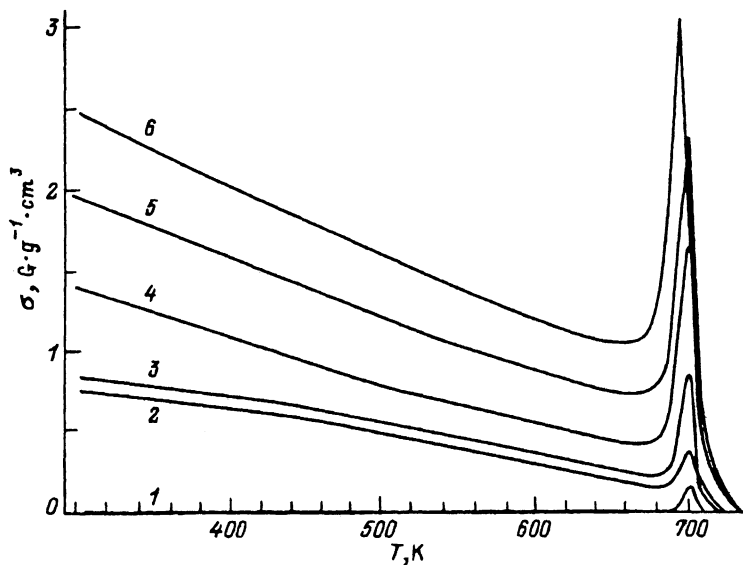


Рис. 3. Температурная зависимость намагниченности нанодисперсного порошка феррита бария (образец № 1) в малых полях.

H (Oe): 1 — 25, 2 — 62, 3 — 124, 4 — 246, 5 — 370, 6 — 540.

низких температур с одновременным размытием максимума намагниченности. Так, для кривых $\sigma(T)$, соответствующих $H = 25, 540$ Oe, $T_B^{(2)} = 703, 693$ K. Температура, отвечающая началу процесса перехода системы в СП-состояние $T_B^{(1)}$, согласно [8], соответствует той точке

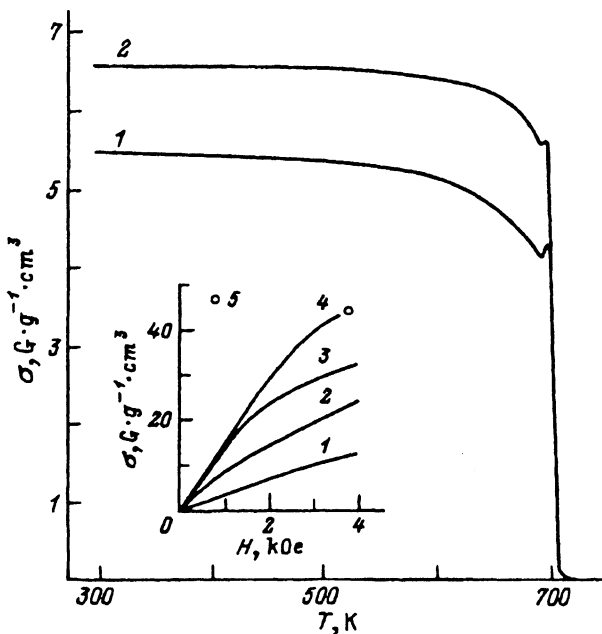


Рис. 4. Температурная зависимость намагниченности высокодисперсных порошков феррита бария в поле 540 Ое.

1 — система № 2, 2 — № 3. На вставке — намагниченность систем магнитоустойчивых неориентированных частиц феррита бария в зависимости от поля при 300 К: 1 — система № 1, 2 — № 2, 3 — № 3, 4 — № 4, 5 — поликристалл.

на кривой $\sigma(T)$, в которой нарушается монотонное уменьшение намагниченности и происходит ее резкое возрастание. Тогда применительно к данной системе $T_B^{(1)}$ находится в интервале температур 693–673 К для $H = 25\text{--}540$ Ое.

На рис. 4 выборочно (для $H = 540$ Ое) представлены зависимости $\sigma(T)$ ферритовых порошков, частицы которых имеют одинаковую функцию распределения по диаметру ($d_m = 0.5\text{--}0.75 \mu\text{m}$), но отличаются по толщине примерно в 2 раза ($\langle h_2 \rangle \approx 0.1 \mu\text{m}$ и $\langle h_3 \rangle \approx 0.2 \mu\text{m}$). Видно, что характер зависимостей $\sigma(T)$ иной по сравнению с образцом № 1. На кривых отсутствуют признаки перехода в СП-состояние. Имеющий место узкий пик намагниченности в непосредственной близости к T_c скорее всего обусловлен эффектом Гопкинсона в его традиционной трактовке [11]. Следует отметить, что значения намагниченности исследуемых систем однодоменных частиц (№1, 2, 3) в области существования магнитоустойчивого состояния существенно занижены и коррелируют с толщиной среднестатистической частицы. Чем тоньше частицы, тем ниже значение намагниченности системы (вставка на рис. 4).

Для многодоменных кристаллов, по толщине превосходящих 100 параметров решетки, величина намагниченности в области малых полей (вставка на рис. 4) и ее температурные зависимости аналогичны таковым для макрокристаллов.

Подойти к пониманию наблюдаемых различий в свойствах анизотропных по форме малых частиц одноосного ферритмагнетика позволяет следующий вариант «оболочечной» модели [5]. Пластинчатый

условно однодоменный микрокристалл в общем случае рассматривается как двухфазная система, состоящая 1) из центральной части, не возмущенной открытой поверхностью и характеризующейся одноосной магнитокристаллической анизотропией с ОЛН $\parallel C$, и 2) из приповерхностной зоны, включающей открытую поверхность (для гексаферрита, как указано выше, мы выделяем только безисную плоскость).

Ранее [12] нами было обнаружено нарушение стехиометрии на открытой поверхности базисной плоскости кристалла $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, которое составляет не менее 20%, при этом дефектность структуры, убывающая, распространяется на прилежащие слои. Следствием образования вакансионной структуры открытой поверхности и приповерхностной зоны является локальное изменение расположения ионов в ближайшем окружении, а следовательно, понижение по сравнению с центральной областью частицы симметрии ряда кристаллографических позиций, занимаемых ионами железа [13]. В таком случае гексагональная ось C может стать не единственной осью легкого намагничивания, а магнитная структура приповерхностной зоны кристалла будет отличаться от таковой в центральной его части.

Возможного изменения обменного взаимодействия в приповерхностной зоне частиц проведенными в данной работе исследованиями не было обнаружено: значение температуры Кюри (определенное из температурной зависимости намагниченности в малых полях) как для систем наночастиц толщиной до 10 параметров решетки, так и для макрокристаллов толщиной на порядок выше составляет $T_c = 450 \pm 5^\circ\text{C}$.

В то же время распределение полей анизотропии для системы наночастиц (№ 1), полученное (согласно [14]) из полевой зависимости остаточной намагниченности при комнатной температуре (в качестве примера), охватывает интервал полей 18–9 кОе. Верхний предел близок к значению поля магнитокристаллической анизотропии макрокристалла (17.8 кОе). Учет поля анизотропии формы (NJ_s) понижает значение эффективного поля анизотропии не более чем на 2 кОе ($H_a = H_{ac} - NJ_s$, [14], $J_s = 316$ Ое при 300 К, $N = 5.69$ при $d/h = 3$). Таким образом, в данной высокоанизотропной системе наночастиц проявляется вклад (до 7 кОе) «поверхностной» анизотропии.

В связи с вышесказанным можно предположить, что в стабилизации конкретного магнитного состояния микрокристалла $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ решающую роль играет эффективная анизотропия — соотношение трех основных ее вкладов: магнитокристаллической (одноосной), формы и «поверхностной». Роль «поверхностной» анизотропии возрастает с уменьшением толщины частицы [15]. Подтверждением этому служат данные по намагниченности. Системы однодоменных частиц № 1 и 3, характеризующиеся одной и той же магнитокристаллической анизотропией (состав одинаков), одинаковой анизотропией формы частиц ($(d/h)_1 \simeq (d/h)_3 \simeq 3$), различающиеся только толщиной (10 и 100 параметров решетки c), при одинаковых внешних условиях (H , T) имеют существенно отличающиеся значения намагниченности. Не исключено, что в ультратонких кристаллах толщиной $h \simeq 3$ –5 параметров решетки c ($d \simeq 0.02 \mu\text{m}$) возмущение магнитной структуры распространяется на весь объем частицы в целом и тогда СП-переход при $T_B^{(1)}$ происходит на фоне угловой («скошенной») магнитной структуры, не характерной для макрокристалла.

Таким образом, в работе экспериментально показано, что магнитное состояние слабозмущенной внешним магнитным полем системы малых частиц высокоанизотропного ферритмагнетика $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ существенно зависит от дисперсности.

Для пластинчатых микрокристаллов толщиной более 100 параметров решетки характерно магнитостабильное состояние, аналогичное состоянию макрокристалла и обусловленное главным образом магнитокристаллической анизотропией.

У однодоменных кристаллов толщиной менее 100 параметров решетки существенно возрастает роль «поверхностной» анизотропии, в результате чего магнитная структура становится неоднородной по объему частицы, и величина намагниченности понижается с уменьшением ее толщины.

В системе нанодисперсных кристаллов толщиной менее 10 параметров решетки на фоне «скошенной» магнитной структуры при достижении критического объема частиц ($\approx 1 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3$) с ростом температуры реализуется постепенный переход из магнитостабильного в супермагнитное состояние (за 50° до T_c при $H \approx 500 \text{ Oe}$).

Список литературы

- [1] S. Kurisu, T. Ido, H. Yokoyama. IEEE Trans. Magn. MAG-23, 5, 3137 (1987).
- [2] P. Gönert, E. Sinn, M. Rosler. Key-Eng. Mater. 58, 129 (1991).
- [3] X.Z. Zhou, A.H. Morrish, Z.W. Li. IEEE Trans. Magn. 27, 6, 4654 (1991).
- [4] А.С. Камзин, Т.Г. Кузьмичева, Л.П. Ольховик. Письма в ЖТФ 20, 9, 83 (1994).
- [5] J.M.D. Coey. Phys. Rev. Lett. 27, 1140 (1971).
- [6] A.H. Morrish, K. Haneda, P.J. Schurer. J. de Phys. 37, C6, 301 (1976).
- [7] X. Battle, X. Obradors, M. Medarde, J. Rodriguez-Carvajal, M. Pernet, M. Vallet-Regi. J. Magn. Magn. Mater. 124, 228 (1993).
- [8] H. Pfeifer, W. Schüppel. J. Magn. Magn. Mater. 130, 92 (1994).
- [9] T.G. Kuz'mitcheva, L.P. Ol'khovik, V.P. Shabatin. IEEE Trans. Magn., 1, 800 (1995).
- [10] N.M. Borisova, Z.V. Golubenko, T.G. Kuz'mitcheva, L.P. Ol'khovik, V.P. Shabatin. J. Magn. Magn. Mater. 114, 317 (1992).
- [11] С. Тикадзуми. Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения. Мир. М. (1987).
- [12] Л.П. Ольховик, Е.Д. Ковтун, Т.Г. Кузьмичева. Тез. докл. 2 конф. «Физические явления в твердых телах». Харьков (1995). С. 116.
- [13] Ю.А. Мамалуй, Л.П. Ольховик, Л.Ф. Чечерская. Физика и техника высоких давлений 12, 17 (1983).
- [14] H. Pfeiffer. Phys. Stat. Sol. (a) 118, 295 (1990).
- [15] L. Neel. J. Phys. Rad. 15, 225 (1954).