

# Исследование магнитного состояния высокодисперсной системы $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ с размером частиц, близким к критическому

© З.В. Голубенко, А.С. Камзин\*, Л.П. Ольховик, З.И. Сизова

Харьковский государственный университет,  
310099 Харьков, Украина

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

(Поступила в Редакцию 22 января 1998 г.)

Исследовалось магнитное состояние полученной с использованием криохимической технологии системы высокоанизотропных нанокристаллов  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  толщиной в несколько параметров решетки и объемом, близким к критическому ( $\sim 10^{-18} \text{ cm}^3$ ). Обнаружен переход частиц в суперпарамагнитное состояние и показана роль внешнего магнитного поля в его формировании. Получена ( $H-T$ )-диаграмма в интервале температур  $300 \text{ K}-T_c$ , на которой выделен ряд областей, нехарактерных для макрообъекта, обусловленных, в частности, распределением по полям анизотропии в системе и нарушением магнитной структуры в приповерхностной зоне частиц. Обнаружены относительно большие области магнитных полей и температур, где существенную роль играют процессы обратимого вращения вектора намагниченности частиц с объемом, близким к критическому.

Известно, что в формировании макроскопических магнитных свойств высокодисперсных систем существенную роль играет размерный фактор. Суть последнего заключается в том, что при достижении частицами критического объема  $V_c$ , определяемого из условия равенства энергии магнитной анизотропии и тепловой энергии, магнитный момент частицы уже не закреплен вдоль оси легкого намагничивания (ОЛН), а флуктуирует в пространстве [1]. Подобное поведение частиц, называемое суперпарамагнитным (СПМ), экспериментально наблюдалось ранее в оксидных системах с относительно низкой магнитокристаллической анизотропией, например в  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Co-Ti}$ -замещенной системе бариевого феррита [2,3]. Представляло интерес обнаружить СПМ-состояние в системе частиц высокоанизотропного ферритового материала.

## 1. Объект исследования

В работе исследовался гексагональный феррит бария с незамещенной магнитной матрицей  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Благодаря его высокой магнитной анизотропии пороговый размер частиц для СПМ-поведения даже в области температур, близких к температуре Кюри ( $T_c = 723 \text{ K}$ ), очень мал. Это значительно усложняет технологическую задачу. Для ее решения в данной работе исходная ферритообразующая смесь получалась с использованием нетрадиционной криохимической технологии [4] с последующей термообработкой смеси при  $T \leq 800^\circ\text{C}$ , обеспечивающей практически полную ферритизацию [5]. В результате была получена система однодоменных частиц размером от 20 до 140 нм, в которой до 70% частиц имеют размер менее 100 нм. Тем самым был практически достигнут нижний предел однодоменности для порошка феррита бария [6]. При этом, как показали мессбауэровские исследования, в системе при 300 К отсутствовала парамагнитная фракция.

## 2. Исследование температурной и полевой зависимостей намагниченности

На термически размагниченных порошковых образцах ( $\rho \sim 3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) с беспорядочно ориентированными частицами исследовались полевые ( $H \leq 17 \text{ kOe}$ ) и температурные ( $300 \text{ K}-T_c$ ) зависимости удельной намагниченности ( $\sigma$ ). На рис. 1 приведены зависимости  $\sigma(T)$  для ряда фиксированных значений магнитного поля. Для их анализа использовался подход Пфейфера, теоретически обоснованный им для случая малых полей ( $H \ll H_a$ , где  $H_a$  — поле анизотропии) [3]. Согласно [3], при повышении температуры вследствие перехода частиц системы в СПМ-состояние должно наблюдаться значительное увеличение намагниченности (максимум). Температура  $T_B$ , при которой происходит резкое увеличение  $\sigma$ , называется температурой блокировки. В реальных высокодисперсных системах СПМ-переход происходит в интервале температур ( $T_B^{(1)}-T_B^{(2)}$ ). Температура начала перехода  $T_B^{(1)}$  определяется по положению минимума кривой  $\sigma(T)$ ,  $T_B^{(2)}$  — конец перехода — по положению максимума.

Эксперимент, проведенный в данной работе, впервые показал, что аномалия температурной зависимости  $\sigma$  имеет место и в больших полях ( $H \leq H_a$ ). При этом с ростом поля максимум смещается в сторону более низких температур, ширина его увеличивается, амплитуда уменьшается. В полях 7 и 7.5 кОе на кривых наблюдается точка перегиба, а аномалия при 8 кОе проявляется лишь на дифференциальной кривой  $d\sigma/dT = f(T)$  при 394 К.

Смещение аномалии по температуре обусловлено зависимостью  $T_B$  от приложенного поля [7]

$$T_{BH} = T_{B0}(1 - H/H_a)^2, \quad H \ll H_a, \quad (1)$$

где  $T_{B0}$  и  $T_{BH}$  соответствуют  $H = 0$  и  $H \neq 0$ .

Влияние магнитного поля может быть выражено также в терминах критического объема частицы  $V_s$  [8]

$$V_{SH} = V_{S0} / (1 - H/H_a)^2, \quad (2)$$

где  $V_{S0}$  — критический объем частицы в нулевом поле. Как видно, с увеличением поля критический объем увеличивается, т.е. поле облегчает переход частиц в СПМ-состояние.

На основе соотношения (2) была проанализирована возможность СПМ-перехода для частиц исследуемой системы при комнатной температуре в присутствии внешнего поля. Параметр  $V_{S0}$  определяется из условий

$$KV_{S0} = 25kT \quad \text{или} \quad H_a I_s V_{S0} = 50kT \quad (3)$$

( $K$  — константа эффективной магнитной анизотропии,  $k$  — постоянная Больцмана,  $I_s$  — намагниченность насыщения). Для более мелких частиц исследуемой системы  $H_a \cong 8 \text{ kOe}$ . Величина намагниченности насыщения  $I_s$  при 300 К составляет 306 Г. Рассчитанное значение  $V_{S0} \cong 0.8 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3$  меньше реального минимального объема частиц  $V = 3.1 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3$ , определенного с помощью электронной микроскопии. Однако в поле  $H \cong 5 \text{ kOe}$  критический объем частиц становится соизмеримым с реально наблюдаемым и, как следствие этого, в системе возникает возможность преодоления энергетического барьера, связанного с магнитной анизотропией, т.е. разблокирования наиболее мелких частиц и возникновения СПМ-состояния. Как указывалось выше [3], переход в это состояние должен привести к увеличению намагниченности. В данной работе при исследовании кривых  $\sigma(H)$  был обнаружен "скачок" намагниченности в интервале полей ( $H_{cr}^{(1)} - H_{cr}^{(2)}$ ), которые мы назовем критическими. На рис. 2 критические поля указаны стрелкой.  $H_{cr}^{(1)}$  определялось по "отрыву" кривой  $\sigma(H)$  от начального линейного участка. Определение  $H_{cr}^{(2)}$  непосредственно из кривой  $\sigma(H)$  затруднительно. Поэтому, исходя из предположения о том, что  $H_{cr}^{(2)}$

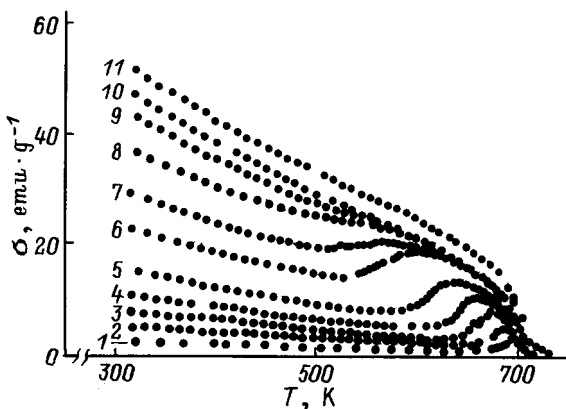


Рис. 1. Температурная зависимость удельной намагниченности при фиксированных значениях магнитного поля.  $H$  (кОе): 1 — 0.5, 2 — 2.2, 3 — 3.5, 4 — 4.1, 5 — 4.6, 6 — 6.0, 7 — 6.5, 8 — 7.0, 9 — 7.5, 10 — 8.0, 11 — 10.0.

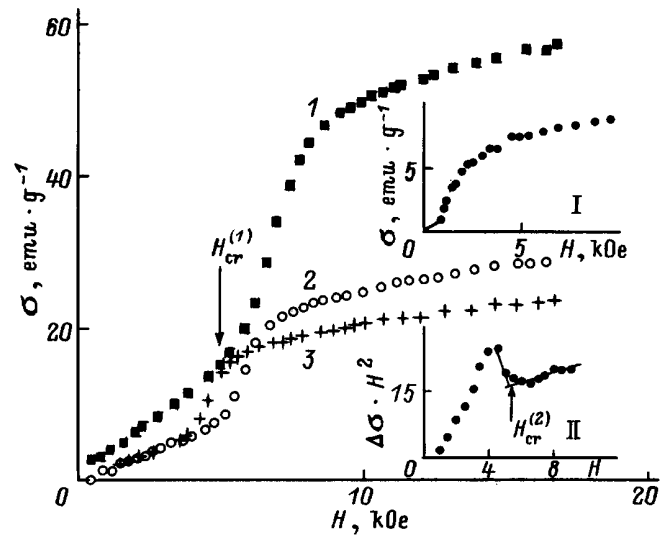


Рис. 2. Изотермы полевой зависимости удельной намагниченности.  $T$  (К): 1 — 300, 2 — 470, 3 — 620. На вставках:  $T = 694$  (I) и  $620$  К (II).

должно соответствовать началу участка приближения к насыщению на кривой намагничивания, все экспериментальные кривые  $\sigma(H)$  были обработаны по методу Акулова [9]. В качестве примера на рис. 2 (вставка II) приведена зависимость  $\Delta\sigma \cdot H^2$  от  $H$  ( $\Delta\sigma = \sigma_s - \sigma(H)$ ) для  $T = 620$  К. Там же показано, как определялось  $H_{cr}^{(2)}$ .

Хотя экспериментально определенное значение  $H_{cr}^{(1)}$  (300 К) = 5 кОе согласуется с оцененным по формуле (2), независимость характера кривой  $\sigma(H)$  и  $H_{cr}^{(1),(2)}$  от температуры в достаточно удаленной от  $T_c$  и относительно большой области (300–500 К) указывает на то, что величина обнаруженного эффекта обусловлена не только стимулированным магнитным полем переходом в СПМ-состояние самых мелких частиц в системе, составляющих всего 8%. Проведенные исследования частных петель гистерезиса показали, что нестандартный вид основной кривой намагничивания отражает также специфику процессов намагничивания в системе однодоменных частиц с объемом, близким к критическому. Так, при 300 К область полей вплоть до 4 кОе соответствует обратимым процессам вращения вектора намагниченности (остаточная намагниченность  $\sigma_r = 0$ ), в диапазоне  $H_{cr}^{(1)} < H < H_{cr}^{(2)}$   $\sigma_r \neq 0$ , что указывает на необратимость процессов намагничивания.

### 3. (H–T)-диаграмма магнитного состояния

На основании данных о критических параметрах  $T_B^{(1),(2)} = f(H)$  и  $H_{cr}^{(1),(2)} = f(T)$ , а также о распределении частиц по полям анизотропии была построена (H–T)-диаграмма магнитного состояния системы нанокристаллов  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  для температурного интервала

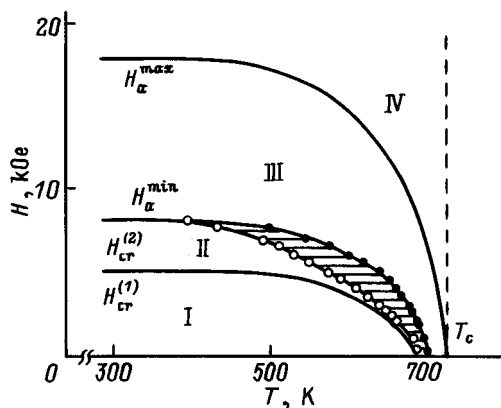


Рис. 3. Диаграмма магнитного состояния.

300 К– $T_c$  (рис. 3). Значения температур блокировки  $T_B^{(1)}$  и  $T_B^{(2)}$  обозначены на диаграмме светлыми и темными кружками соответственно. Зависимости  $H_{cr}^{(1),(2)}(T)$  показаны сплошными линиями.

На полученной диаграмме при  $T < T_c$  выделяются четыре области. Область I, расположенная под линией  $H_{cr}^{(1)}(T)$ , однозначно соответствует магнитному состоянию частиц, заблокированному эффективной магнитной анизотропией (магнитокристаллической, анизотропией формы, "поверхностной"). Процессы намагничивания в этой области протекают обратимо. В области II, ограниченной линиями  $H_{cr}^{(1)}(T)$  и  $H_{cr}^{(2)}(T)$ , происходит постепенный (по полю и/или по температуре) переход частиц с  $V = V_{SH}$  в состояние с незакрепленным относительно ОЛН магнитным моментом. При этом данное состояние неоднородно в пределах области II. Заштрихованная на диаграмме подобласть между линиями  $T_B^{(1)}(H)$  и  $T_B^{(2)}(H)$  составляет лишь часть области между линиями  $H_{cr}^{(1)}(T)$  и  $H_{cr}^{(2)}(T)$ . Остановимся подробнее на анализе магнитного состояния в заштрихованной части области II. В невозмущенной внешним магнитным полем данной высокоанизотропной системе частиц переход в СПМ-состояние становится возможным только за 30 К до  $T_c$ . Поле  $H \leq 2$  кОе сравнительно слабо влияет на поведение системы. Дальнейшее увеличение магнитного поля приводит к заметному понижению температур блокировки. Однако, как оказалось,  $T_B^{(1)}$  в большей степени зависит от величины поля, чем  $T_B^{(2)}$ . Соответственно температурный интервал реализации СПМ-состояния  $\Delta T_B = T_B^{(1)} - T_B^{(2)}$  меняется с полем (рис. 4). Из графика видна двоякая роль магнитного поля в осуществлении СПМ-перехода. Вначале поле как дополнительный фактор к тепловой энергии стимулирует процесс разблокирования частиц ( $2 < H \leq 6$  кОе), затем само создает блокирующий эффект.

В полях выше  $H_{cr}^{(2)}$  (области III–IV) все частицы системы находятся в состоянии, заблокированном внешним магнитным полем. Выделение области III обусловлено

распределением частиц системы по полям анизотропии, которое является следствием распределения по размерам. Функции распределения частиц по  $H_a$  получены из полевых зависимостей остаточной намагниченности по методу, развитому для высокодисперсных систем в [10]. При 300 К верхний предел  $H_a \cong 18$  кОе практически совпадает со значением поля магнитокристаллической анизотропии [11], т.е. это значение относится к наиболее крупным частицам, для которых вклады анизотропии формы и поверхностной анизотропии минимальны. Причем учет анизотропии формы сдвигает  $H_a$  в сторону меньших значений не более чем на 2 кОе. Вклад поверхностной анизотропии проявляется в наличии значений  $H_a < 16$  кОе, а нижний предел распределения  $H_a \cong 8$  кОе соответствует самым малым частицам, для которых влияние структурно-возмущенного поверхностного слоя наиболее ощутимо. Значение  $H_a^{\min}$  совпадает со значением  $H_{cr}^{(2)}$ ; следовательно, линия  $H_{cr}^{(2)}(T)$  отражает температурную зависимость  $H_a$  для частиц с минимальной энергией анизотропии. Верхняя граница области III определяется температурной зависимостью поля магнитокристаллической анизотропии.

Итак, область III — это область приближения высокодисперсной системы к насыщению, где внешнее магнитное поле постепенно блокирует магнитные моменты всех частиц, преодолевая энергию магнитной анизотропии.

В высокополевой области IV происходит подавление локальной неколлинеарности магнитных моментов ионов поверхностного слоя частиц, вызванной нарушением обменных связей. Как известно, специфической особенностью высокодисперсных систем являются заниженные по сравнению с макроскопическим объектом значения намагниченности насыщения. Этот факт обычно связывают с существованием так называемой "скошенной" магнитной структуры в приповерхностной области частиц. Причем даже в оксидных соединениях с относительно низкой магнитной анизотропией ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [12], CrO<sub>2</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [13]) признаки "скошенной" структуры сохраняются и в полях  $H \sim 50$ –80 кОе, намного превышающих поле анизотропии. Последнее дает основание предположить, что указанные особенности магнитной структуры малых частиц связаны помимо изменения магнитной

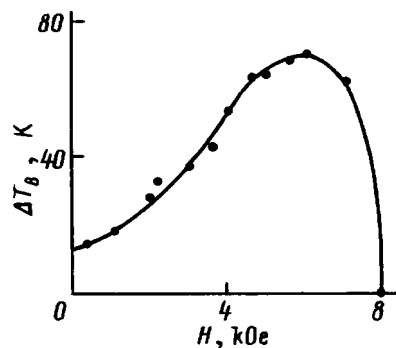
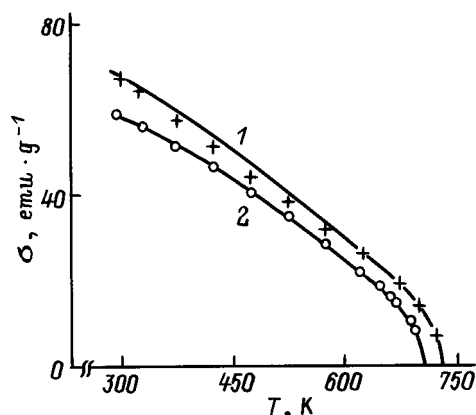


Рис. 4. Зависимость температурного интервала реализации СПМ-перехода от величины магнитного поля.



**Рис. 5.** Температурная зависимость удельной намагниченности феррита бария. 1 —  $\sigma_s$ , поликристаллический образец [11], точки на кривой —  $\sigma(H \rightarrow \infty)$ , порошковый образец. 2 —  $\sigma(H = H_a)$ , порошковый образец.

анизотропии с нарушением обменного взаимодействия в структурно-дефектной открытой поверхности частицы и прилегающих к ней слоях [14]. Подтверждением этого явились результаты экстраполяции зависимостей  $\sigma(H)$  к бесконечно большому полю. Как видно из рис. 5, экстраполяционные значения  $\sigma$  для нанодисперсного порошка при всех температурах соответствуют литературным данным для макрообъекта.

Таким образом, в работе исследовано влияние температурно-полевых воздействий на формирование магнитного состояния высокодисперсной системы частиц  $BaO \cdot 6Fe_2O_3$  с объемом, близким к критическому, и толщиной в несколько параметров решетки.

На основании данных исследования температурных и полевых зависимостей намагниченности построена  $(H-T)$ -диаграмма, на которой в интервале температур 300 К– $T_c$  выделены четыре области состояний: состояния, заблокированного эффективной магнитной анизотропией; суперпарамагнитного состояния; две области состояний, заблокированных внешним магнитным полем, одна из которых — область приближения к насыщению, достаточно протяженная по полю в связи с распределением частиц по полям анизотропии, вторая (высокополевая) — область подавления полем локальной неколлинеарности магнитных моментов ионов поверхностного слоя частиц с нарушенным обменным взаимодействием.

Один из авторов (А.С. Камзин) благодарит Российский фонд фундаментальных исследований за поддержку работы (грант № 96-02-00038).

## Список литературы

- [1] С.В. Вонсовский. Магнетизм. Наука, М. (1971). 1032 с.
- [2] S. Morup, J.A. Dumesis, H. Topsøe. In: Applications of Mössbauer spectroscopy / Ed. Richard L. Cohen. Acad. Press (1980). V. II. P. 17.

- [3] H. Pfeiffer, W. Schüppel. J. Magn. Magn. Mater. **130**, 92 (1994).
- [4] Т.Г. Кузьмичева, Л.П. Ольховик, В.П. Шабатин. А. с. 1724584. Заявка № 4843538 СССР. Приор. 28.06.1990.
- [5] L.P. Ol'khovik, N.M. Borisova, T.G. Kuz'micheva, V.P. Shabatin. Functional Mater. **3**, 1, 84 (1996).
- [6] K. Goto, M. Jto, T. Sakurai. Jpn. J. Appl. Phys. **19**, 1339 (1980).
- [7] R.W. Chantrell, M. El-Hilo, R. O'Grady. IEEE Trans. Magn. **27**, 4, 3570 (1991).
- [8] H. Pfeiffer. Phys. Stat. Sol. (a) **120**, 233 (1990).
- [9] С. Тикадзуми. Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения. Мир, М. (1987). 420 с.
- [10] E. Kneller. In: Handbuch der Physik / Ed. S. Flügge and H.J. Wijn. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, N.Y. (1996). XVIII/2.
- [11] Я. Смит, Х. Вейн. Ферриты. ИЛ, М. (1962). 504 с.
- [12] A. Morrish, K. Haneda. J. Magn. Magn. Mater. **35**, 105 (1983).
- [13] K. Haneda. Can. J. Phys. **65**, 1233 (1987).
- [14] A.S. Kamzin, V.L. Rozenbaum, L.P. Ol'khovik, E.D. Kovtun. J. Magn. Magn. Mater. **161**, 139 (1996).