

Магнитная анизотропия системы нанокристаллических частиц $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$

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

Харьковский государственный университет,
310000 Харьков, Украина

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

(Поступила в Редакцию 13 февраля 1998 г.
В окончательной редакции 7 апреля 1998 г.)

Исследована магнитная анизотропия системы частиц бариевого феррита со средним диаметром 60 nm. По методу приближения намагниченности к насыщению определены значения эффективной константы анизотропии в интервале температур 4.2 К– T_c . Наблюдаемое отличие от значения константы магнитокристаллической анизотропии объясняется отрицательным вкладом "поверхностной" анизотропии. Сделана оценка этого вклада в зависимости от размера частиц.

Гексагональный феррит бария $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ имеет коллинеарную пятиподрешеточную магнитную структуру и одноосную магнитокристаллическую анизотропию с осью легкого намагничивания (ОЛН), параллельной гексагональной оси c .

Энергия магнитокристаллической анизотропии одноосного кристалла может быть записана в виде

$$E_a = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots, \quad (1)$$

где K_1 и K_2 — константы анизотропии, θ — угол между направлением магнитного момента и ОЛН. Константа K_1 феррита бария положительна и значительно больше, чем K_2 .

Для однодоменных частиц наряду с магнитокристаллической анизотропией существенную роль могут играть два других вида магнитной анизотропии: "поверхностная" и анизотропия формы.

Энергия анизотропии формы, отнесенная к единице объема, есть

$$E_a^f = K_f, \quad (2)$$

где константа анизотропии формы K_f для одноосного кристалла равна $\frac{Nl_s^2}{2}$ (l_s — намагниченность насыщения, N — размагничивающий фактор кристалла, равный разности размагничивающих факторов вдоль оси, $N_{||}$, и перпендикулярно ей, N_{\perp}). Для пластинчатой шестигранной частицы гексаферрита бария, рассматриваемой как сжатый эллипсоид вращения, малая ось которого совпадает с гексагональной осью c ,

$$N(R) = N_{||} - N_{\perp} = 2\pi \left\{ \left[\frac{3R^2}{R^2 - 1} \right] \times \left[1 - \frac{1}{\sqrt{R^2 - 1}} \arccos \left(\frac{1}{R} \right) \right] - 1 \right\}, \quad (3)$$

где $R = d/h$, d — диаметр, h — толщина частицы [1].

"Поверхностная" анизотропия обусловлена наличием структурно-дефектной открытой поверхности, влияние которой тем значительнее, чем меньше частица. При

этом под "поверхностной" анизотропией подразумевается магнитная анизотропия приповерхностной зоны конечной толщины [2]. Для ее характеристики можно ввести константу K_s .

С учетом вкладов всех трех упомянутых видов анизотропии эффективная константа анизотропии запишется следующим образом:

$$K_{ef} = K_1 - K_f + K_s \frac{V_s}{V}, \quad (4)$$

где V — объем частицы, V_s — объем ее приповерхностного слоя.

Константы магнитокристаллической анизотропии и анизотропии формы для рассматриваемых частиц противоположны по знаку, знак константы и величина вклада "поверхностной" анизотропии неоднозначны и могут быть выяснены лишь путем анализа результатов экспериментального исследования эффективной анизотропии.

В данной работе исследовалась магнитная анизотропия системы нанокристаллических частиц феррита бария с незамещенной магнитной матрицей.

Исследуемый порошковый образец был получен с использованием нетрадиционной криохимической технологии [3].

В качестве исходных ферритообразующих компонентов применялись воднорастворимые совместимые соли $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Для стабилизации химической однородности нитратной системы использовался комплексообразующий агент Cit -ион. Сублимированная ферритообразующая смесь подвергалась термообработке при относительно низкой (для феррита бария) температуре ($T \leq 800^\circ\text{C}$), оказавшейся достаточной в данном случае для обеспечения практически полной ферритизации. В результате была получена система однодоменных пластинчатых частиц размером от 20 до 160 nm (рис. 1). Мессбауэровские исследования при 300 К показали отсутствие каких-либо примесных фаз, а также парамагнитной фракции.

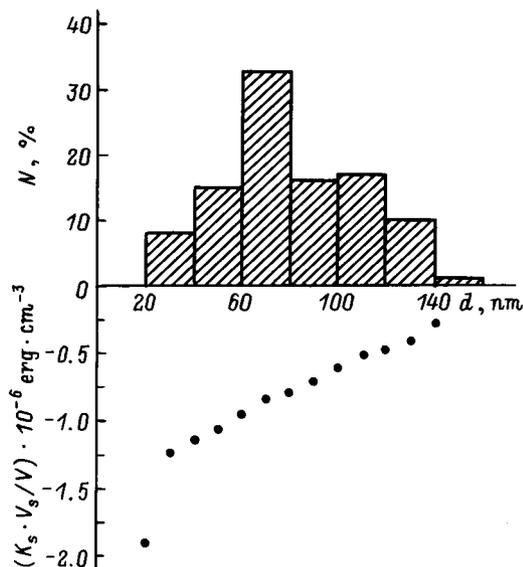


Рис. 1. Зависимость вклада "поверхностной" анизотропии в эффективную константу от дисперсности системы при 300 К.

Для определения эффективной константы магнитной анизотропии использовался закон приближения намагниченности к насыщению [4] в виде

$$I(H) = I_s(1 - A/H - B/H^2 - \dots). \quad (5)$$

Член A/H приписывается существованию неоднородностей, которые могут тормозить процессы намагничивания. В данном исследовании этот вопрос не анализировался.

Коэффициент B в разложении (5) связан с магнитной анизотропией. Для одноосного гексагонального кристалла [5]

$$B = \frac{4 K_{ef}^2}{15 I_s}. \quad (6)$$

На рис. 2 представлены кривые намагничивания $\sigma(H)$ для ряда температур, измеренные на термически размагниченном плотноупакованном порошковом образце, и соответствующие им кривые $\Delta\sigma \cdot H^2 = f(H)$ ($\Delta\sigma = \sigma_s - \sigma(H)$, σ — удельная намагниченность). Области приближения к насыщению на кривой $\Delta\sigma \cdot H^2 = f(H)$ соответствует прямолинейный участок ab , при экстраполяции которого к оси ординат отсекается отрезок, равный $B \cdot \sigma_s$. Следует отметить несвойственный макрообъекту (поликристаллу или порошку, состоящему из более крупных частиц) характер кривой намагничивания, который особенно наглядно проявляется на кривых $\Delta\sigma \cdot H^2 = f(H)$. Линейному участку подхода к насыщению ab предшествует область с ярко выраженным максимумом, который с ростом температуры постепенно сглаживается и при 649 К отсутствует. Наблюдаемая особенность, по-видимому, связана со спецификой процессов намагничивания в системе однодоменных ультрамалых частиц.

На рис. 3 приведена полученная температурная зависимость эффективной константы анизотропии исследуемого порошка в сравнении с зависимостью $K_1(T)$ для поликристалла [6]. Как видно, в температурном интервале $4.2\text{ К} - T_c$ K_{ef} меньше по величине, чем K_1 . Сделанные оценки показали, что учет вклада только анизотропии формы, на котором акцентируется внимание, например, в работе [7], недостаточен для объяснения наблюдаемого в рассматриваемом случае различия. Так, при 300 К даже для частиц системы с максимальным значением $d/h = 4$ он равен $K_f = -0.3 \cdot 10^6 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-3}$, что составляет лишь 10% от K_1 . Отсюда можно сделать вывод о том, что вклад "поверхностной" анизотропии в K_{ef} отрицателен.

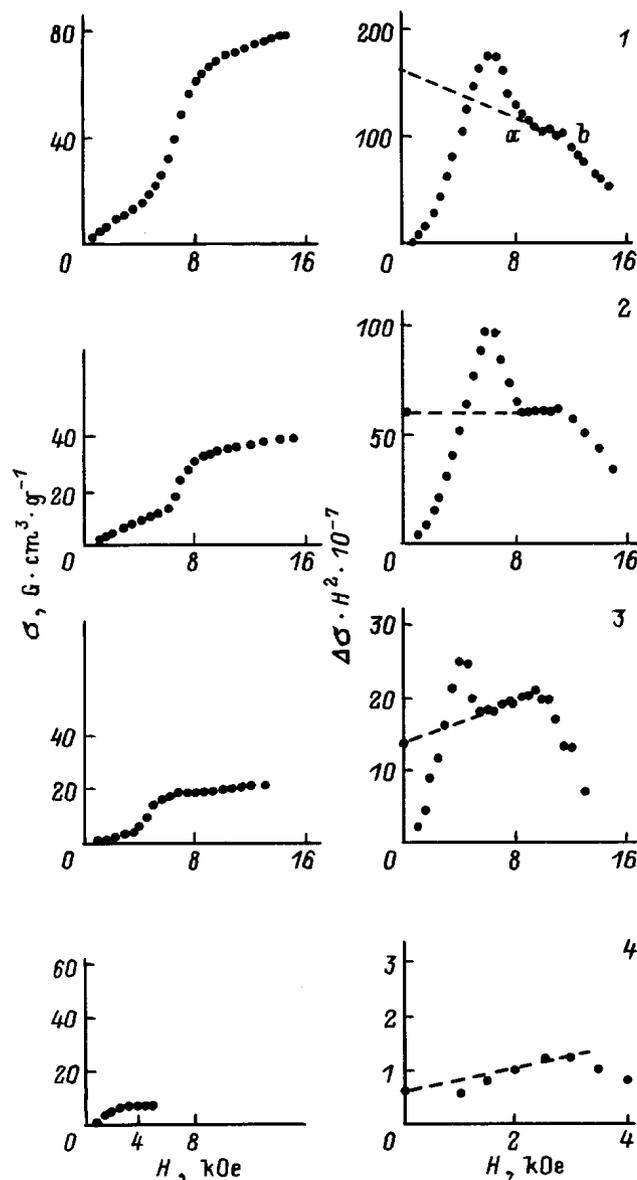


Рис. 2. Экспериментальные и обработанные по закону приближения к насыщению кривые намагничивания нанокристаллического порошка. T (К): 1 — 4.2, 2 — 474, 3 — 620, 4 — 694.

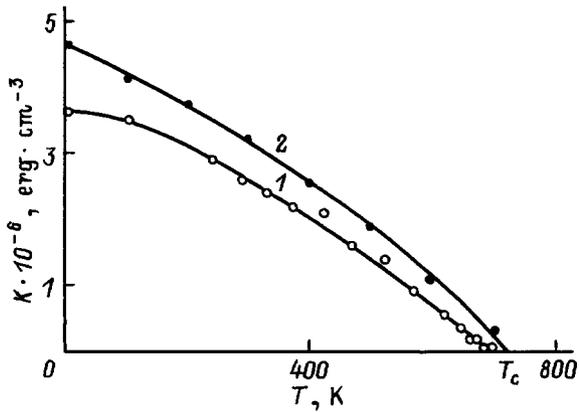


Рис. 3. Температурная зависимость констант анизотропии бариевого феррита. 1 — $K_{\text{ef}}(T)$, исследуемая система нанокристаллов, 2 — $K_1(T)$, поликристалл [6].

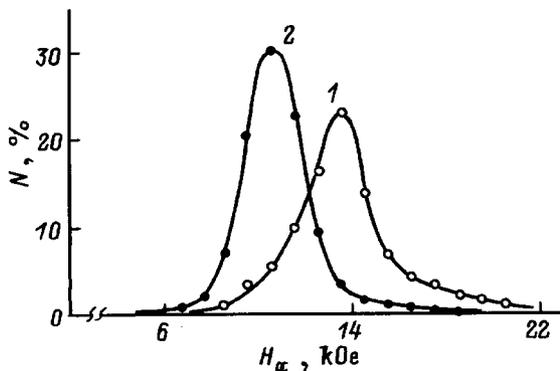


Рис. 4. Распределение частиц системы нанокристаллов по полям анизотропии. T (K): 1 — 300, 2 — 600.

Как было показано в [8], нарушение стехиометрии ($n \neq 6$) на открытой поверхности базисной плоскости микрокристаллов $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ составляет не менее 20%, при этом дефектность структуры, убывая, распространяется на прилежащие слои. Следствием образования вакансионной структуры в приповерхностной зоне является локальное изменение расположения ионов в ближайшем окружении ионов Fe^{3+} , а следовательно, понижение симметрии занимаемых ими кристаллографических позиций. Соответственно одноионные вклады Fe^{3+} в магнитную анизотропию должны измениться.

Как отмечалось выше, величина эффекта возрастает с уменьшением размера частиц. Поскольку в исследуемой, как и в любой реальной системе, существует распределение частиц по размерам, оценка интегрального вклада "поверхностной" анизотропии (17% от K_{ef} при 300 K) не отражает в достаточной степени ее значимость. В связи с этим в данной работе была рассчитана зависимость вклада "поверхностной" анизотропии в K_{ef} от дисперсности системы. Из полевой зависимости остаточной намагниченности по методу, развитому в [9], было получено распределение частиц по полям эффективной

магнитной анизотропии (H_a^{ef}) (рис. 4). Верхний предел распределения H_a^{ef} относится к наиболее крупным частицам, для которых отрицательные долевые вклады анизотропии формы и "поверхностной" анизотропии минимальны. Нижний предел соответствует малым частицам ($d \sim 20$ nm), для которых влияние структурно возмущенного поверхностного слоя наиболее ощутимо. Значение верхнего предела распределения H_a^{ef} завышено по сравнению с полем магнитокристаллической анизотропии [6] на 20% для 300 K и на 10% для 600 K. Возможность такого расхождения отмечалась в работе [10], в которой указывается, что расчет распределения по полям анизотропии путем дифференцирования полевой зависимости остаточной намагниченности дает лишь первое приближение. Сопоставление распределений частиц по полям анизотропии и размерам позволило рассчитать K_f в зависимости от размера частиц системы и в результате с использованием формулы (4) получить зависимость вклада "поверхностной" анизотропии в K_{ef} от дисперсности системы (рис. 1). Как видно из этого рисунка, вклад "поверхностной" анизотропии для частиц с $d \sim 20$ nm при 300 K составляет около 60% от магнитокристаллической. В диапазоне 40–160 nm он монотонно убывает, изменяясь в результате практически на порядок.

Учитывая, что толщина самых мелких частиц в системе ($d \approx 20$ nm) может составлять несколько (вплоть до двух) параметров c решетки, можно предположить, что нарушение кристаллической и возмущение магнитной структуры распространяются на весь объем таких частиц. В этом случае $V_s/V \sim 1$ и величина вклада "поверхностной" анизотропии ($-1.9 \cdot 10^6$ erg \cdot cm $^{-3}$) соответствует константе K_s . Для самых крупных частиц системы ($d \approx 160$ nm) объем приповерхностной зоны мал по сравнению с объемом частицы ($V_s/V \ll 1$), и, следовательно, вклад "поверхностной" анизотропии в K_{ef} стремится к нулю. При 600 K константа $K_s = -0.6 \cdot 10^6$ erg \cdot cm $^{-3}$, т.е. в интервале температур 300–600 K K_s , как и K_1 , уменьшается в 3 раза. Это указывает на то, что природа "поверхностной" и магнитокристаллической анизотропии одна и та же, а изменение вклада "поверхностной" анизотропии $K_s \cdot V_s/V$ в K_{ef} в зависимости от размера частиц определяется только изменением долевого вклада объема приповерхностной зоны.

Таким образом, в работе установлено, что "поверхностная" анизотропия в исследуемой системе нанокристаллических частиц бариевого феррита вносит отрицательный по отношению к магнитокристаллической анизотропии вклад в эффективную константу, что коррелирует с фактом существования "скошенной" магнитной структуры в приповерхностном слое [10]. Показано, что для высокоанизотропного ферритового материала "поверхностная" анизотропия соизмерима с магнитокристаллической лишь в нанометровом диапазоне.

Один из авторов (А.С. Камзин) благодарит Российский фонд фундаментальных исследований за поддержку данной работы, грант № 98-02-18279.

Список литературы

- [1] A.H. Morrish. The Physical properties of magnetism. Wiley, N. Y. (1965).
- [2] J.M.D. Coey. Phys. Rev. Lett. **27**, 1140 (1971).
- [3] L.P. Ol'khovik, N.M. Borisova, T.G. Kuz'micheva, V.P. Shabat'ın. Functional Materials **3**, 1, 84 (1996).
- [4] С. Тикадзуми. Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения. Мир, М. (1987). 420 с.
- [5] R. Grössinger. Phys. Stat. Sol. (a) **66**, 665 (1981).
- [6] Я. Смит, Х. Вейн. Ферриты. ИЛ, М. (1962). 504 с.
- [7] H. Pfeiffer, W. Schüppel. Phys. Stat. Sol. (a) **119**, 259 (1990).
- [8] A.S. Kamzin, V.L. Rozenbaum, L.P. Ol'khovik, E.D. Kovtun. J. Magn. Magn. Mater. **161**, 139 (1996).
- [9] E. Kneller. In: Handbuch der Physik / Ed. S. Flügge and H.J. Wijn. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, N. Y. (1996). XVIII/2.
- [10] K. Haneda, A.H. Morrish. IEEE Trans. Magn. **25**, 3, 2597 (1989).