

Эффекты взаимодействующих наночастиц высокоанизотропного ферритмагнетика

© Л.П. Ольховик, З.И. Сизова, Е.В. Шуринова, А.С. Камзин*

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,
Харьков, Украина

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kamzin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 28 мая 2009 г.)

Исследованы полевые и температурные зависимости параметров межчастичного магнитного взаимодействия в плотноупакованной системе нанокристаллов высокоанизотропного гексагонального феррита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ с распределением частиц по диаметру в интервале 10–100 нм и объемами, отвечающими критерию „малых стонер-вольфартовских частиц“. Показано, что результирующее межчастичное взаимодействие в интервале температур $300 \leq T \leq 640$ К отрицательно по знаку, тогда как при $T > 640$ К — положительно. Максимальные значения параметра Δm позволяют классифицировать взаимодействие по величине как среднее. Установлена корреляция температурных зависимостей параметров взаимодействия с проявлением в системе размерного и поверхностного эффектов, присущих малым частицам (переход в суперпарамагнитное состояние, „поверхностная“ анизотропия, ослабленное обменное взаимодействие в структурно-дефектном приповерхностном слое частиц).

Работа выполнена в рамках госбюджетной НИР (№ ГР0109 U001430) и Международного российско-украинского проекта (2009–2010 гг.) при поддержке фонда фундаментальных исследований МОН Украины (проект Ф 28.7/014) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 09-02-90447).

1. Введение

Наблюдаемое отличие магнитных свойств ансамблей малых частиц от свойств макроскопического аналога определяется тремя специфическими факторами: размерным, поверхностным и коллективным, обусловленным межчастичным магнитным взаимодействием.

Размерный фактор проявляется, когда реальный объем частицы V становится сопоставим с критическим (суперпарамагнитным) значением V_S . Последний зависит от константы эффективной магнитной анизотропии, температуры и внешнего магнитного поля. Поверхностный фактор непосредственно связан с существованием в кристалле структурно-дефектного приповерхностного слоя, толщина которого зависит от фундаментальных характеристик материала — констант обменного взаимодействия и магнитокристаллической анизотропии. В том случае, когда в качестве объекта исследования используются порошковые образцы, подключается дополнительный фактор, обусловленный межчастичным магнитным взаимодействием.

Выяснение влияния межчастичных магнитных взаимодействий на поведение реального ансамбля частиц, характеризуемого распределением по объемам, неоднородной магнитной структурой в пределах отдельно взятой частицы, беспорядочной ориентацией осей легкого намагничивания, является нетривиальной задачей как с теоретической, так и с экспериментальной точки зрения. В последнем случае задача усложняется зависимостью параметров межчастичного взаимодействия от плотности упаковки и степени агрегации частиц в образце, их магнитного состояния, температуры и внешнего магнит-

ного поля. Из-за трудностей учета всех перечисленных факторов свойства коллективного состояния взаимодействующих частиц изучены далеко не досконально.

Среди исследуемых высокодисперсных оксидных магнетиков особый интерес для изучения коллективных эффектов как явления представляет система нанокристаллов высокоанизотропного гексагонального феррита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. В этой системе в реально достижимом диапазоне температур и внешнего магнитного поля реализуется несколько магнитных состояний (магнито-стабильное, суперпарамагнитное, смешанное, парамагнитное), а также отчетливо проявляются поверхностные эффекты.

В настоящей работе наряду с определением параметров межчастичного взаимодействия ставилась задача установления взаимосвязи всех трех специфических факторов, формирующих магнитные свойства системы малых частиц, — размерного, поверхностного и коллективного.

2. Объект исследования

Для решения поставленной задачи были синтезированы однодоменные частицы $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ с объемом, близким к критическому суперпарамагнитному, измеримые по толщине со структурно-дефектным приповерхностным слоем [1]. По данным мессбауэровских исследований макроскопических монокристаллов гексаферрита бария толщина структурно-дефектного приповерхностного слоя в базисной плоскости при 300 К составляет 2–5 нм [2].

Полученные порошковые образцы были аттестованы по следующим показателям: однофазность порошка в целом и индивидуальных частиц, их структурное совершенство, отсутствие конгломератов, соответствие линейных размеров частиц критерию однодоменности, степень морфологической и гранулометрической однородности, обеспечивающая идентичность магнитного состояния частиц в пределах реального распределения по размерам.

По данным электронно-микроскопических исследований частицы синтезированного ферритового порошка имеют шестигранную пластинчатую форму с распределением по диаметру 10–100 nm и по толщине 5–30 nm. Так как для указанных диапазонов линейных размеров выполняется условие $V \leq 1000V_S$, то все частицы порошкового образца подпадают под классификацию „малые стонер-вольфартовские (SW) частицы“ [3]. Поведение такой модельной нанодисперсионной системы частиц во внешнем магнитном поле достаточно хорошо описывается с помощью существующих теоретических моделей: характер кривой намагничивания — теорией Stoner, Wohlfarth [4]; температурная зависимость поля эффективной магнитной анизотропии — теорией Pfeiffer [5], учитывающей влияние термических флуктуаций магнитных моментов частиц с объемом $V \cong V_S$.

Магнитные параметры исследуемого порошкового образца заметно отличаются от параметров макроскопического аналога. Так, зафиксировано понижение намагниченности насыщения на 15%, константы эффективной магнитной анизотропии на 25%, температуры Кюри на 3.5%. При этом обнаружено, что переход в парамагнитное состояние начинается с открытой поверхности кристалла за 30 K, а завершается переход всего приповерхностного слоя за 5 K до температуры Кюри объема кристалла [6].

3. Определение параметров взаимодействия при различных температурах

В работе использовалась известная методика Wohlfarth–Henkel–Kelly [7–9], основанная на измерении в режиме намагничивания, размагничивания и перемагничивания двух кривых остаточных намагниченностей: $\sigma_r(H)$ и $\sigma_d(H)$. Изотермическая остаточная намагниченность σ_r определяется путем измерения частных и предельной петель гистерезиса при постепенно увеличивающемся значении максимального поля измерения. Остаточная намагниченность σ_d получается после намагничивания образца до насыщения, последующего уменьшения поля, изменения знака (направления) поля, его увеличения до заданного значения и выключения. На рис. 1 приведены зависимости параметров $m_r(H) = \sigma_r(H)/\sigma_r(\infty)$ и $m_d(H) = \sigma_d(H)/\sigma_d(\infty)$. Значения $\sigma_r(\infty)$ и $\sigma_d(\infty)$ получены путем экстраполяции зависимостей $\sigma_r(H)$ и $\sigma_d(H)$ к бесконечно большому полю.

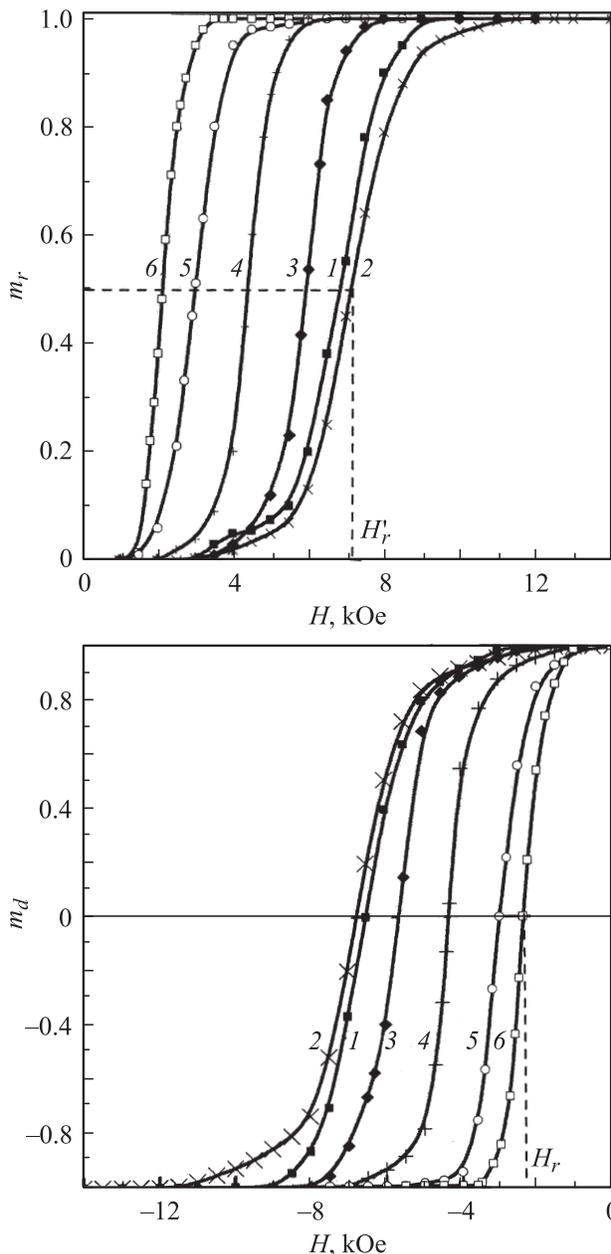


Рис. 1. Зависимости остаточных намагниченностей m_r и m_d от внешнего магнитного поля для ряда температур. Т, К: 1 — 300, 2 — 375, 3 — 578, 4 — 621, 5 — 640, 6 — 650.

С целью облегчения обнаружения эффекта межчастичного взаимодействия в системе частиц высокоанизотропного феррита бария [10] в качестве экспериментального образца использовался уплотненный порошок (фактор упаковки $p \sim 0.4$).

Параметры m_r и m_d , согласно Wohlfarth [7], для системы невзаимодействующих магнитноодноосных однодоменных частиц связаны зависимостью, описываемой соотношением

$$m_d = 1 - 2m_r. \quad (1)$$

Отклонение от линейной зависимости $m_d = f(m_r)$ свидетельствует о наличии в системе межчастичного взаимодействия и позволяет определить знак, но не дает возможности количественно оценить величину взаимодействия. Полученная в работе зависимость $m_d = f(m_r)$, называемая графиком Хенкеля [8], для ряда температур приведена на рис. 2. С увеличением температуры от 300 до 650 К вогнутость кривой (отрицательное взаимодействие) переходит в выпуклость (положительное взаимодействие). Данная терминология, введенная Corradi [11], подразумевает, что „положительное взаимодействие“ способствует намагничиванию порошкового образца, а „отрицательное взаимодействие“ стабилизирует размагничное состояние системы частиц и препятствует увеличению намагниченности под действием приложенного магнитного поля.

Для того чтобы охарактеризовать результирующее взаимодействие не только по знаку, но и по величине, а также отразить его зависимость от внешнего магнитного поля, более информативной является методика Kelly [9], где был введен параметр Δm как количественная мера взаимодействия

$$\Delta m(H, T) = m_d(H, T) - [1 - 2m_r(H, T)]. \quad (2)$$

Приведенные на рис. 3 зависимости $\Delta m(H)$ для ряда температур характеризуются наличием максимума. В диапазоне $300 \leq T < 630$ К результирующее межчастичное взаимодействие отрицательно ($\Delta m < 0$), а для $640 < T \approx 650$ К — положительно ($\Delta m > 0$). Изменение знака происходит при 640 К. Величина параметра $|\Delta m^{\max}| \sim 0.4$ дает основание классифицировать взаимодействие как среднее (рис. 4, с).

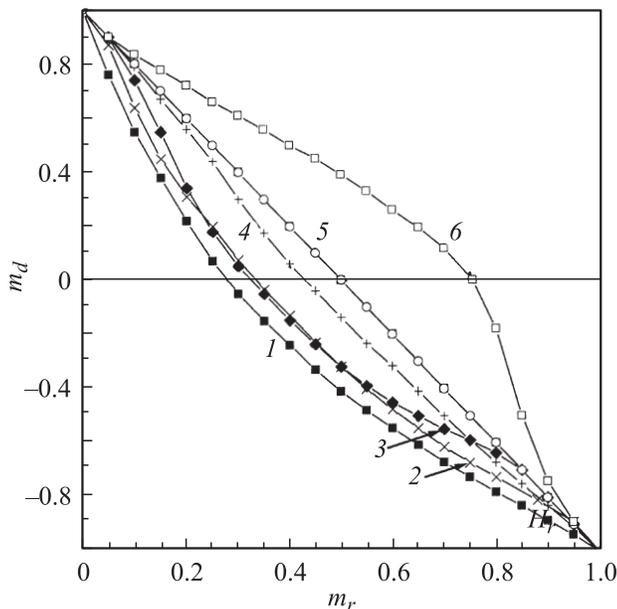


Рис. 2. График Хенкеля. T , К: 1 — 300, 2 — 375, 3 — 578, 4 — 621, 5 — 640, 6 — 650.

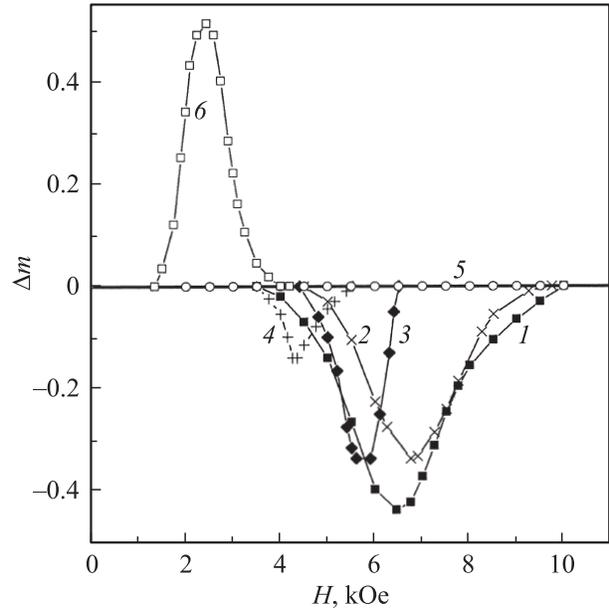


Рис. 3. Зависимость параметра межчастичного магнитного взаимодействия Δm от внешнего магнитного поля (график Келли) для ряда температур. T , К: 1 — 300, 2 — 375, 3 — 578, 4 — 621, 5 — 640, 6 — 650.

Используя зависимости $m_r(H)$ и $m_d(H)$, можно определить также среднее поле взаимодействия

$$H_{\text{int}} = \frac{H_r - H'_r}{2}, \quad (3)$$

где H'_r — поле, при котором $m_r = 0.5$, H_r — поле, при котором $m_d = 0$. Температурная зависимость H_{int} представлена на рис. 4, а. В диапазоне 300–600 К H_{int} изменяется немонотонно, обнаруживая минимум при $T \approx 420$ К, где $H_{\text{int}} = -225$ Ое.

4. Анализ полученных результатов

Анализируя коллективные эффекты, обнаруженные в системе взаимодействующих нанокристаллов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, в связи со спецификой их магнитных свойств, обусловленных размерным и поверхностным факторами, целесообразно было ввести $\Delta H(T)$ -пространство значимого по величине параметра Δm и сопоставить его с полученной ранее [12] $(H-T)$ -диаграммой магнитного состояния исследуемой системы. На диаграмме (рис. 4, d) штриховкой выделена достаточно протяженная по полю и температуре область одного из самых специфических магнитных состояний малых частиц, обусловленного размерным фактором. В данной области за счет температуры и внешнего магнитного поля снимается блокировка магнитного момента частиц, обусловленная энергией магнитной анизотропии, и происходит переход частиц с объемом, соответствующим критическому значению, в суперпарамагнитное (СПМ) состояние с незакреплен-

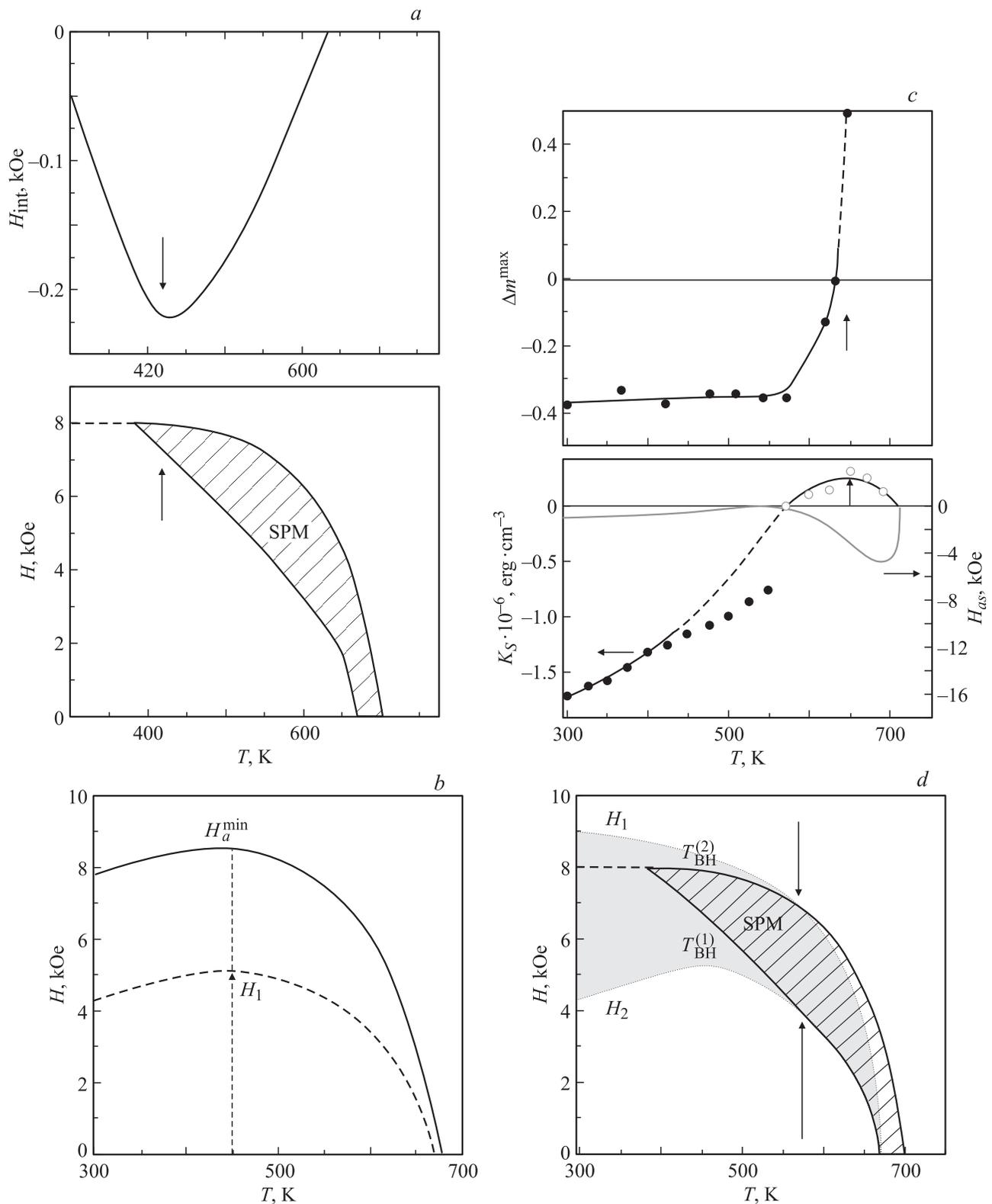


Рис. 4. Проявление размерного и поверхностного эффектов на температурных зависимостях параметров межчастичного магнитного взаимодействия. *a* — среднее поле межчастичного взаимодействия H_{int} в зависимости от температуры (вверху) и $(H-T)$ -диаграмма магнитного состояния с затемненной СПМ-областью (внизу); *b* — температурные зависимости минимального поля H_a^{min} из распределения частиц системы по полям анизотропии и низкополевой границы $H_1(T)$ пространства $\Delta H(T)$; *c* — температурная зависимость максимального значения параметра взаимодействия Δm (вверху) и температурные зависимости параметров поверхностной анизотропии: константы K_S и поля H_{as} (внизу); *d* — перекрытие $\Delta H(T)$ -пространства межчастичного взаимодействия с СПМ-областью $(H-T)$ -диаграммы; *e* — температурная зависимость интенсивности парамагнитной компоненты мессбауэровского спектра и фрагмент $\Delta H(T)$ -пространства при подходе к температуре Кюри открытой поверхности кристалла.

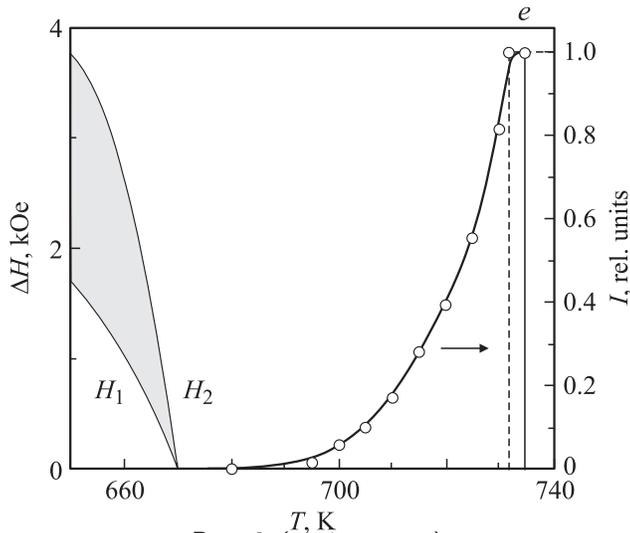


Рис. 4 (продолжение).

ным относительно оси легкого намагничивания (ось e) магнитным моментом.

Следует отметить, что магнитное состояние, формально отвечающее условию $KV \approx kT$, где K — константа магнитной анизотропии, k — постоянная Больцмана, соответствует классическому определению суперпарамагнитного состояния по Неелю [13]. Оно реализуется для предельно малых наночастиц исследуемой системы ($d \cong 5-10$ nm) только в диапазоне 670–700 К. Причиной этого является высокая магнитокристаллическая анизотропия исследуемого гексаферрита бария ($K_1 \sim 10^6$ erg · cm⁻³) [14]. В формировании СПМ-состояния, реализуемого при $T < 670$ К, стимулирующая роль принадлежит внешнему магнитному полю, в присутствии которого критический объем увеличивается согласно формуле [15]

$$V_{SH} = V_{SO} / \left(1 - \frac{H}{H_a} \right)^2. \quad (4)$$

В результате начало СПМ-перехода смещается в сторону более низких температур почти на 300 К. Сопоставление заштрихованной СПМ-области, ограниченной линиями блокировки $T_{BH}^{(1)}(H)$ и $T_{BH}^{(2)}(H)$, с затемненной областью $\Delta H(T)$ -пространства, ограниченной линиями $H_1(T)$ и $H_2(T)$, позволяет установить следующее. Интервал полей значимого параметра Δm , который при 300 К достаточно велик и составляет ~ 5 кОе, с повышением температуры постепенно сужается до СПМ-области, а при $T \sim 570-600$ К область значимого параметра взаимодействия и суперпарамагнитная область практически полностью перекрываются. Начиная с $T \sim 650$ К, $\Delta H(T)$ -пространство резко сужается, выходя из зоны перекрытия с СПМ-областью, а при $T = 670$ К „зануляется“ вовсе.

Дальнейший анализ диаграммы состоял в рассмотрении вопроса об изменении магнитного состояния частиц

при критических температурах (или близких к ним), четко проявившихся на полученных температурных зависимостях параметров взаимодействия Δm , H_{int} , ΔH .

При этом для упрощения задачи об установлении возможных корреляционных связей коллективного, размерного и поверхностного эффектов рассматривалась лишь нижняя граница $\Delta H(T)$ -пространства — $H_1(T)$. В рассмотрение включен ряд критических для параметров межчастичного взаимодействия температур $T_{cr}^{(i)} = 420, 450, 570$ и 670 К (рис. 4, *a-e*).

Размерный эффект в чистом виде проявился при критических температурах 420 и 450 К.

$T_{cr}^{(1)} \cong 420$ К — температура, соответствующая четко обозначенному минимуму на зависимости $H_{int}(T)$ (рис. 4*a*). Изменение разбаланса положительной и отрицательной составляющих, приведшее к кардинальному изменению зависимости $H_{int}(T)$, обусловлено переходом в СПМ-состояние не менее 10% частиц системы.

$T_{cr}^{(2)} \cong 450$ К — температура, соответствующая изменению характера температурной зависимости низкополевой границы $\Delta H(T)$ -пространства и температурной зависимости $\tilde{H}_a^{min}(T)$ — поля эффективной магнитной анизотропии нанокристаллов с объемом, близким к суперпарамагнитному (рис. 4, *b*) [16].

Проявление поверхностных эффектов однозначно зарегистрировано при температурах 570 и 670 К.

$T_{cr}^{(3)} \cong 570$ К — температура, начиная с которой происходит резкое уменьшение $|\Delta m^{max}|$. Такое изменение разбаланса положительной и отрицательной составляющих взаимодействия отражает изменение знака константы поверхностной анизотропии K_s с „-“ на „+“. Данный эффект свидетельствует об изменении вида поверхностной магнитной анизотропии от плоскостной ($K_s < 0$) к осевой ($K_s > 0$), как в объемной части нанокристалла (рис. 4, *c*) [17].

Наблюдаемая при $T_{cr}^{(4)} \cong 670$ К особенность в виде $\Delta H(T) \rightarrow 0$ обусловлена как поверхностным, так и размерным эффектами. При данной температуре большинство частиц системы ($\sim 90\%$) перешло в СПМ-состояние. При $670 \leq T \leq 680$ К открытая поверхность всех частиц системы, как суперпарамагнитных, так и магнитостабильных, переходит в парамагнитное состояние. Как видно из рис. 4, *e*, интенсивность парамагнитной компоненты мессбауэровского спектра от базисной плоскости монокристалла при $T \cong 680$ К становится отличной от нуля и монотонно возрастает вплоть до температуры Кюри объема кристалла.

Таким образом, в системе нанокристаллов высокоанизотропного ферримагнетика с объемом частиц, близким к критическому, и с относительно большим долевым вкладом структурно-дефектной приповерхностной области удалось не только определить параметры межчастичного магнитного взаимодействия, но и установить его сложные корреляционные связи со специфическими для малых частиц эффектами: размерным — переход частиц из магнитостабильного в суперпарамагнитное состояние

и поверхностными — изменение с температурой вида поверхностной анизотропии (от плоскостной к осевой) и изменение магнитного состояния открытой поверхности (разрушение магнитного упорядочения).

Список литературы

- [1] Л.П. Ольховик, Н.М. Борисова, Т.Г. Кузьмичева, В.П. Шабатин. Функцион. матер. **3**, 1, 84 (1996).
- [2] А. Камзин, Б. Штал, Р. Геллерт, Г. Клингельхофер, Э. Канкелайт, Л. Ольховик, Д. Вчерашний. ФТТ **42**, 5, 873 (2000).
- [3] H. Pfeiffer, R.W. Chantrell, P. Görnert, W. Schüppel, E. Sinn, M. Rösler. J. Magn. Magn. Matter. **125**, 373 (1993).
- [4] E.C. Stoner, E.P. Wohlfarth. Phys. Dept. Univ. of Leeds, UK (1948). (Переиздано в IEEE Trans. Magn. **27**, 4, 3475 (1991)).
- [5] H. Pfeiffer. Phys. Status. Solidi A **118**, 295 (1990).
- [6] Л.П. Ольховик, З.И. Сизова, А.С. Камзин. ФТТ **45**, 11, 2033 (2003).
- [7] E.P. Wohlfarth. J. Appl. Phys. **29**, 595 (1958).
- [8] O. Henkel. Phys. Status Solidi **7**, 919 (1964).
- [9] P.E. Kelly, K. O'Grady, P.L. Mayo, R.W. Chantrell. IEEE Trans. Magn. MAG-**25**, 5, 3881 (1989).
- [10] J.L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc. Advances in chemical physics / Eds I. Prigogine, Stuart A. Rice. John Wiley & Sons inc., N.Y. (1997).
- [11] A.R. Corradi, E.P. Wohlfarth. IEEE Trans. Magn. MAG-**14**, 5, 861 (1978).
- [12] L.P. Ol'khovik, Z.I. Sizova, Z.V. Golubenko, T.G. Kuz'micheva. J. Magn. Magn. Mater. **183**, 181 (1998).
- [13] L. Neel. C.R. Acad. Sci. Paris. **237**, 1468 (1953).
- [14] Я. Смит, Х. Вейн. Ферриты. ИЛ, М. (1962). 504 с.
- [15] H. Pfeiffer. Phys. Status Solidi A **120**, 233 (1990).
- [16] L.P. Ol'khovik, A.S. Kamzin, E.L. Karyakina, Z.I. Sizova, E.V. Shurina. J. Magn. Magn. Mater. **320**, 24, 3400 (2008).
- [17] Л.П. Ольховик, З.И. Сизова, Е.В. Шуринова, А.С. Камзин. ФТТ **47**, 7, 1261 (2005).