

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕХОДА
ИЗ СУПЕРПАРАМАГНИТНОГО В СУПЕРФЕРРОМАГНИТНОЕ
СОСТОЯНИЕ В ДИСПЕРСНОМ ГЕМАТИТЕ

М. А. Поликарпов, И. В. Трушин, В. М. Черепанов, С. С. Якимов

Частица магнитоупорядоченного вещества, вектор намагниченности которой может самопроизвольно изменить свое направление в результате когерентного поворота всех спинов, называется суперпарамагнитной (СПМ). При мёсбауэровском исследовании магнитных свойств таких частиц результаты зависят от соотношения между временем жизни возбужденного состояния ядра и временем релаксации вектора намагниченности. Если время жизни много меньше времени релаксации, то частицы обнаруживают ферромагнитные свойства, а в обратном случае — СПМ свойства. Время релаксации растет с размером частиц, поэтому мёсбауэровский спектр дисперсной системы магнитных микрокристаллов обычно представляет собой суперпозицию зеemanовского секстета, соответствующего крупным ферромагнитным частицам, и СПМ дублета, соответствующего более мелким частицам [1].

В настоящей работе исследовалось СПМ поведение дисперсного порошка окиси железа, изготовленного методом осаждения из водного раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ с последующим прокаливанием осадка. По данным рентгеноструктурного анализа около 90 % количества образца составила кристаллическая фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Удельная поверхность определялась по адсорбции криптона и составила $59 \text{ м}^2/\text{г}$, что соответствует среднему размеру частиц около 19 нм [2].

Особенности магнитных свойств гематита объясняются в рамках термодинамической теории Дзялошинского [3]. Выше температуры Морина $T_M = 263 \text{ К}$ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ является антиферромагнетиком со слабым ферромагнетизмом (АСФ) из-за наличия небольшого угла между спинами двух магнитных подрешеток. Ниже T_M спины выстраиваются параллельно оси (c) и окись железа становится антиферромагнитной. Для дисперсного $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ было обнаружено уменьшение T_M с уменьшением размера частиц d , так что $T_M \approx 0 \text{ К}$ при размере частиц $d < 100 \text{ \AA}$ [4] и они остаются в состоянии АСФ.

На рис. 1 приведены мёсбауэровские спектры образца, приготовленного из исследуемого порошка $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ путем осаждения в спирте с добавлением клея БФ. Изомерные сдвиги отсчитывались относительно линии поглощения $\alpha\text{-Fe}$. С изменением температуры образец обнаруживает СПМ поведение, описанное впервые в работе [5]. С повышением температуры повышается частота осцилляций векторов намагниченности и все большее количество частиц переходит в СПМ состояние, приводя к росту площади дублета относительно секстета. В спектрах практически отсутствует один из релаксационных эффектов, проявляющийся в виде уменьшения магнитного расщепления секстета с ростом температуры. Такое же поведение спектров дисперсного гематита отмечалось рядом авторов [2, 5] и является следствием широкого распределения частиц по размерам [6]. В этом слу-

чае подавляющая доля частиц в образце имеет времена релаксации вектора намагниченности, много большие или много меньшие ширины мёсбауэровского временного окна, и обнаруживает квазистатическое поведение. Отсутствие перехода Морина, который в гематите приводит к изменению знака квадрупольного расщепления, характерно для дисперсных частиц.

В ходе исследования нами была обнаружена резкая зависимость формы спектра от способа приготовления образца. В частности, относительная величина СПМ фракции увеличивалась пропорционально количеству свя-

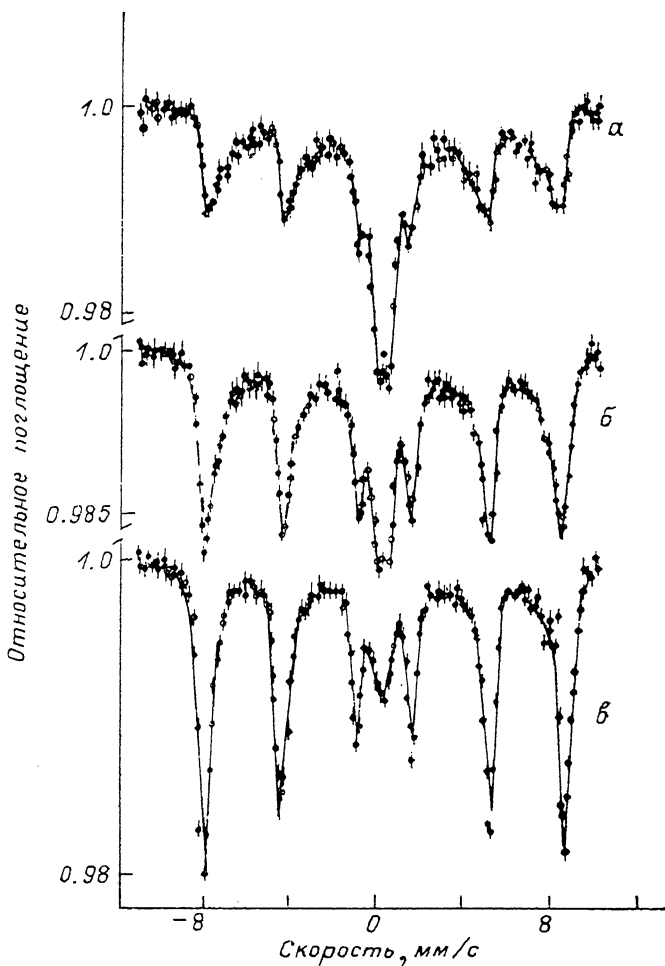


Рис. 1. Температурная эволюция мёсбауэровского спектра образца дисперсного гематита, изготовленного с добавлением клея. $T=210$ (а), 153 (б), 95 К (в).

зующего состава (клея). Для выяснения влияния этого фактора был снят мёсбауэровский спектр исследуемого порошка, свободно насыпанного в кювету. Соответствующий спектр (рис. 2, а) оказался полностью лишенным СПМ компоненты. Затем кювету с образцом заполнили водой и в спектре, снятом при той же температуре, появился СПМ дублет (рис. 2, б). Эффект оказался обратимым, и после испарения воды спектр возвращается к исходному.

Существуют два пути объяснения наблюдаемого явления. Первый связан с возможностью уменьшения вероятности эффекта Мёсбауэра в механически слабосвязанной системе малых частиц [7]. Действительно, вероятность эффекта определяется выражением $f = \exp(-4\pi^2 \langle x^2 \rangle / \lambda^2)$. Здесь x — смещение атома, которое в случае малых частиц представляет собой суперпозицию осцилляционного смещения x_1 атома около равнове-

ного положения в кристаллической решетке и макроскопического движения x_2 всей частицы как целого. С учетом независимости этих движений $\langle x^2 \rangle = \langle x_1^2 \rangle + \langle x_2^2 \rangle$ и $f = f_1 f_2$. Таким образом, возможное увеличение $\langle x_2^2 \rangle$ для мелких частиц в свободно насыпанном порошке может привести к уменьшению вероятности эффекта для мелких СПМ частиц относительно более крупных ферромагнитных вплоть до исчезновения СПМ дублета.

Другое альтернативное объяснение связано с возможностью возникновения магнитного дипольного взаимодействия между частицами, так называемого суперферромагнетизма (СФМ) [8-11]. В этом случае взаимодействие может привести к упорядочению магнитных моментов частиц, которые в других условиях были бы в СПМ состоянии, причем температура упорядочения [10, 11]

$$T_p = \text{const} \frac{\mu_0 M^2(T_p)}{k} \frac{d^6}{(d+S)^3},$$

где μ_0 — магнитная проницаемость вакуума; $M(T_p)$ — намагниченность частицы при температуре T_p ; d — диаметр частиц; S — расстояние между

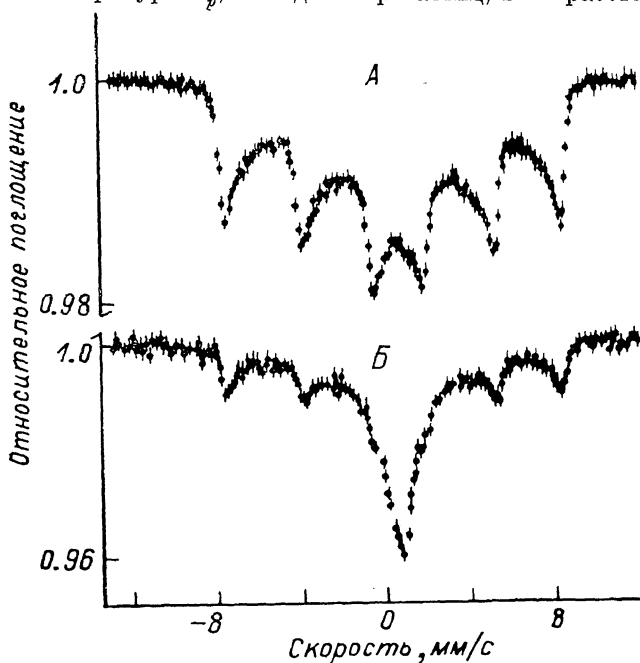


Рис. 2. Мёсбауэровские спектры дисперсного гематита при $T=300$ К: свободно насыпанного в кювету (а) и после заполнения ее водой (б).

ними. Тогда, увеличивая за счет молекул воды расстояние S между частицами, мы уменьшаем температуру перехода и образец, бывший в сухом состоянии суперферромагнитным при комнатной температуре, оказывается при той же температуре суперпарамагнитным.

Для подтверждения правильности использования в нашем случае концепции суперферромагнетизма были проведены мёсбауэровские исследования порошка $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ под давлением. Отсутствие различий в вероятности эффекта для свободно насыпанного и спрессованного порошков позволяет утверждать, что в нашем случае макроскопическим движением частиц можно пренебречь [12]. Равенство площадей мёсбауэровских спектров (рис. 2) также свидетельствует о переходе СПМ частиц в СФМ состояние с соответствующей перекачкой интенсивностей.

- [1] Jones D. H. // *Hyperfine Interactions*. 1989. V. 47. P. 289—297.
 [2] Крупянский Ю. Ф., Суздалев И. П. // *ЖЭТФ*. 1973. Т. 65. № 4. С. 1715—1725.
 [3] Дзялошинский И. Е. // *ЖЭТФ*. 1957. Т. 32. № 6. С. 1547—1562.
 [4] Araj S. // *Phys. Rev. B*. 1987. V. 35. N 10. P. 4810—4811.
 [5] Kundig W., Bommel H., Constabaris G., Lindquist R. H. // *Phys. Rev.* 1966. V. 142. N 2. P. 327—333.
 [6] Белозерский Г. Н., Павлюхин Ю. Т. // *ФТТ*. 1977. Т. 19. № 5. С. 1279—1287.
 [7] Picone P. J., Haneda K., Morrish A. H. // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1982. V. 15. N 2. P. 317—327.
 [8] Morup S. // *J. Magn. Magn. Mater.* 1983. V. 37. N 1. P. 39—50.
 [9] Morup S., Christensen P. H., Clausen B. S. // *J. Magn. Magn. Mater.* 1987. V. 68. N 1. P. 160—170.
 [10] Morup S., Madsen M. B., Franck J., Villadsen J., Koch C. J. W. // *J. Magn. Magn. Mater.* 1983. V. 40. N 1. P. 163—174.
 [11] Morup S. // *IEEE Trans. Mag.* 1987. V. MAG-23. N 5. P. 3518—3519.
 [12] Qiu Z. Q., Du Y. W., Tang H., Walker J. C. // *J. Appl. Phys.* 1988. V. 63. N 8. P. 4100—4104.

Институт атомной энергии
им. И. В. Курчатова
Москва

Поступило в Редакцию
9 января 1991 г.

УДК 548 : 537.621.611.46 : 669.351 : 56.'24.'181.1 © Физика твердого тела, том 33, № 9, 1991
Solid State Physics, vol. 33, N 9, 1991

АНОМАЛЬНЫЕ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ФОСФИДОВ LnNi_4P_2

С. И. Чихрий, Ю. К. Гореленко, С. В. Орищин, Р. В. Сколозбра,
Ю. Б. Кузьма

Фосфи́ды LnNi_4P_2 характеризуются кристаллической структурой типа ZrFe_4Si_2 (пространственная группа $P4_2/mnm$, $a=0.7116$, $c=0.3614$ нм для TbNi_4P_2) [1]. Структура фосфидов LnNi_4P_2 подтверждена в [2], где также синтезированы изоструктурные арсениды LnNi_4As_2 . Сообщается, что соединения LnNi_4As_2 являются ланжевенновскими парамагнетиками со значениями эффективных магнитных моментов $\mu_{\text{эфф}}$ на формульную единицу, соответствующими $\mu_{\text{эфф}}$ ионов Ln^{3+} . Магнитное упорядочение Ln-подрешетки в LnNi_4As_2 (атомы Ni немагнитны) происходит при температурах, характерных для взаимодействия РККИ. Однако авторы [2] не приводят магнитных характеристик фосфидов LnNi_4P_2 .

В настоящей работе сообщаются результаты изучения намагниченности σ соединений LnNi_4P_2 в интервале 293—800 К.

Для получения образцов использовали исходные вещества чистотой не менее 0.998 мас. доли основного компонента. Порошки никеля и красного фосфора перемешивали, прессовали в брикеты и сплавляли с кусочками компактных РЗМ в электродуговой печи в атмосфере очищенного аргона. Потери при плавке вследствие улетучивания фосфора составляли не более 2 мас. %; в противном случае образец готовился заново. Для гомогенизации сплавы подвергали термическому отжигу при 1070 К на протяжении 320 ч. Фазовый состав образцов контролировали рентгеноструктурным и микроструктурным методами, оба метода показали наличие в образце только фазы LnNi_4P_2 . Так как на намагниченность могли бы влиять примеси железа и кобальта, то проведен рентгеновский спектральный анализ образцов (САМЕВАХ МВХ), который не выявил примесей этих элементов в границах чувствительности метода (0.01 мас. %).