

Определение вклада поверхностной анизотропии в поле магнитной анизотропии нанокристаллического порошка феррита бария при различных температурах

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

Харьковский национальный университет,
61077 Харьков, Украина

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

E-mail: Larisa.P.Olkhovik@univer.kharkov.ua

(Поступила в Редакцию 31 августа 2004 г.)

Путем обработки кривых остаточной намагниченности с учетом термических флуктуаций получена температурная зависимость среднего поля анизотропии нанокристаллического порошка гексаферрита бария. Выделен вклад поверхностной анизотропии, нестандартный характер температурной зависимости которого связан со спецификой формирования приповерхностной области ультратонких частиц.

Работа выполнена в рамках Договора о научном сотрудничестве между Харьковским национальным университетом (Харьков, Украина) и Физико-техническим институтом им. А.Ф. Иоффе (Санкт-Петербург, Россия) при поддержке Министерства образования и науки Украины (программа фундаментальных исследований, проект № 0304U004181) и Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 02-02-39006 и № 05-02-17791).

Возросший в последнее время интерес исследователей к нанокристаллическим магнитным материалам связан, с одной стороны, со спецификой их магнитных свойств, а с другой — с востребованностью в нано- и микроэлектронике. Одним из основных параметров магнитного материала является поле магнитной анизотропии H_a . Вследствие того, что любая реальная высокодисперсная система (независимо от способа ее получения) имеет распределение частиц по размерам, она характеризуется не единственным значением H_a , а распределением по полям анизотропии. Из этого следует, что проблема изучения магнитной анизотропии и конкретно поля анизотропии как ее характеристики требует индивидуального рассмотрения для систем различной дисперсности.

В данной работе ставилась задача выяснить, какие изменения претерпевают с температурой параметры, характеризующие магнитную анизотропию сильно анизотропного гексаферрита бария при уменьшении масштабности объекта до нанометрового диапазона.

1. Характеристика объекта исследования

Объектом исследования служил сильно анизотропный магнитно-одноосный ферритмагнетик–гексагональный феррит бария с незамещенной магнитной матрицей ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$), характеризующийся при комнатной температуре следующими основными магнитными параметрами: поле магнитокристаллической анизотропии $H_{ak} = 17.8 \text{ kOe}$, константа анизотропии $K_1 = 3.3 \cdot 10^6 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-3}$, намагниченность насыщения $I_s = 358 \text{ emu} \cdot \text{cm}^{-3}$ (300 K), температура Кюри $T_C = 733 \text{ K}$ [1].

Исследуемый образец представлял собой нанокристаллический порошок с криохимической предысторией, синтезированный при $T = 800^\circ\text{C}$. Подробное описание технологии получения приведено в работе [2].

Частицы порошка имеют пластинчатую форму и по диаметру принадлежат нанометровому диапазону ($d \approx 10\text{--}100 \text{ nm}$) (рис. 1). Важным морфологическим параметром, от которого зависит распределение по полям анизотропии, является толщина частиц. Как видно из рис. 1, в исследуемом порошковом образце преобладают частицы толщиной 5–10 nm, что соответствует 2–4 параметрам кристаллической решетки c .

Для таких частиц решающую роль в формировании магнитной анизотропии может играть открытая поверхность, которая служит причиной образования в кристалле структурно-дефектной приповерхностной области.

Проведенная нами ранее [3] послойная диагностика элементного состава монокристалла $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ вдоль гексагональной оси c показала наличие приповерхностной области конечной толщины с убывающим по экспоненте от открытой поверхности в глубь кристалла отклонением элементного состава от стехиометрического. Толщину приповерхностной области с магнитно-возмущенной структурой удалось оценить с помощью метода селективной по глубине, конверсионной мессбауэровской спектроскопии [4]. Было показано, что эта толщина для сильно анизотропного кристалла $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ при 300 K составляет всего 2–5 nm [5]. Если учесть пластинчатую форму частиц (обе ограничивающие кристалл базисные плоскости (001)), то суммарная толщина приповерхностной области окажется соизмеримой с толщиной исследуемых нанокристаллов.

Вторым важным моментом, который необходимо было принять во внимание при анализе эксперимен-

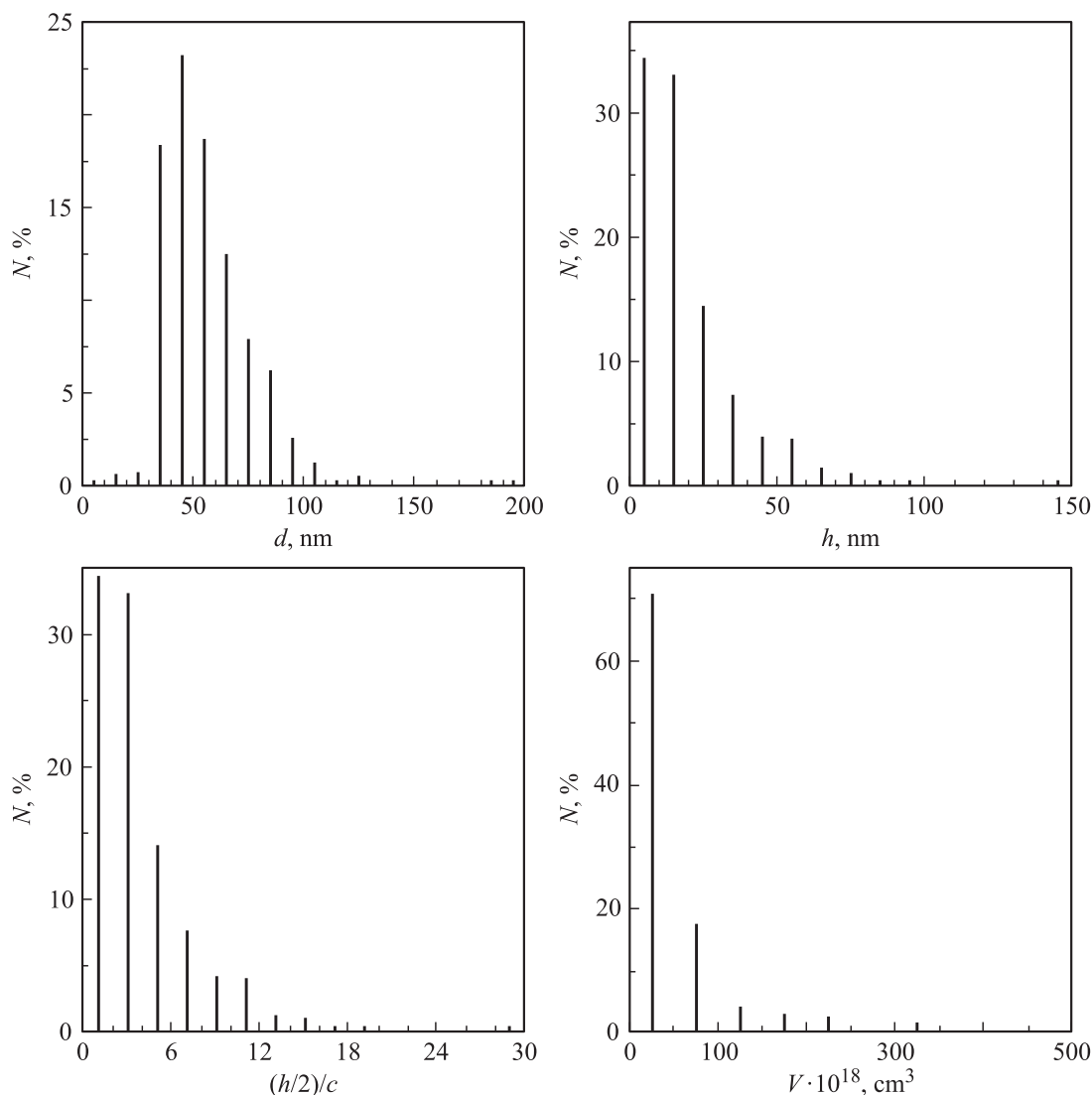


Рис. 1. Распределение частиц нанокристаллического порошка по размерам. d — диаметр, h — толщина, V — объем частиц, c — параметр кристаллической решетки. Выборка $N = 520$ частиц.

тальных данных, является то, что частицы исследуемого порошкового образца подпадают под классификацию малых стонер-вольфартовских частиц, а именно: для них выполняется условие $V \leq 100V_{so}$ [6]. Это соотношение подтверждает представленное на рис. 1 распределение по объемам ($\langle V \rangle \cong 30 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3$) при критическом (суперпарамагнитном) значении объема $V_{so}(300 \text{ K}) = 0.5 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3$.

Таким образом, при рассмотрении анизотропных свойств исследуемого нанодисперсного порошка следует учесть как эффекты поверхности, так и влияние термических флуктуаций [6].

2. Методика эксперимента

Решение вопроса о распределении по полям анизотропии в системе малых частиц является чрезвычайно сложным. Аналитическое выражение функции распреде-

ления $f(H_a)$ для ансамбля хаотически ориентированных частиц впервые было получено в [6] путем решения следующего интегрального уравнения:

$$\frac{dm_r(H)}{dH} = \int_{0.5}^1 \frac{1}{h} f\left(\frac{H}{h}\right) \frac{d}{dh} \mu_r(h) dh. \quad (1)$$

Здесь m_r — усредненная изотермическая удельная остаточная намагниченность, приведенная к значению в бесконечно большом магнитном поле; h — внешнее магнитное поле, приведенное к полю анизотропии H_a ; $\mu_r(h) = m_r(H)$.

Поскольку задача проведенного в данной работе эксперимента состояла в определении среднего поля анизотропии как интегральной характеристики нанодисперсного порошка, мы ограничились лишь нулевым приближением решения уравнения (1), которое дает достаточно

простое выражение для функции распределения частиц по полям анизотропии [7]

$$f(H_a) = \left(\frac{dm_r}{dH} \right)_{H=H_a/2} \quad (2)$$

Для получения зависимости $m_r(H)$ на плотноупакованном (фактор упаковки $p = 0.4$) термически размагниченном порошковом образце с хаотической ориентацией частиц измерялись петли гистерезиса при постепенно увеличивающемся значении максимального поля измерения (вплоть до $H = 20$ kOe). Измерения были проведены в интервале температур 300–630 К.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены кривые зависимости $m_r(H)$, путем дифференцирования которых было получено распределение частиц системы по полям анизотропии (рис. 3). Видно, что для всех температур имеет место симметричное относительно максимума достаточно широкое распределение. Причем с повышением температуры наблюдается тенденция к сужению диапазона полей анизотропии. Так, при 300 К полуширина функции распределения составляет 3.5 kOe, а при 621 К ее значение почти в 2 раза меньше. Значения среднего поля анизотропии $\langle \tilde{H}_a \rangle$ определялись как соответствующие положению максимума на кривой распределения $N = f(\tilde{H}_a)$.

На рис. 4 представлена экспериментально полученная температурная зависимость среднего поля анизотропии. Было учтено влияние термических флуктуаций, для чего использовалась формула из [6], связывающая истинное

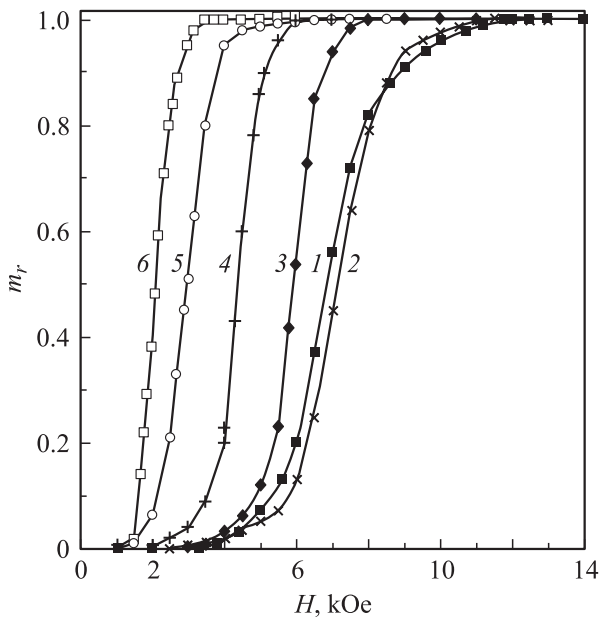


Рис. 2. Полевая зависимость изотермической остаточной намагниченности. T, K : 1 — 300, 2 — 360, 3 — 550, 4 — 590, 5 — 610, 6 — 620.

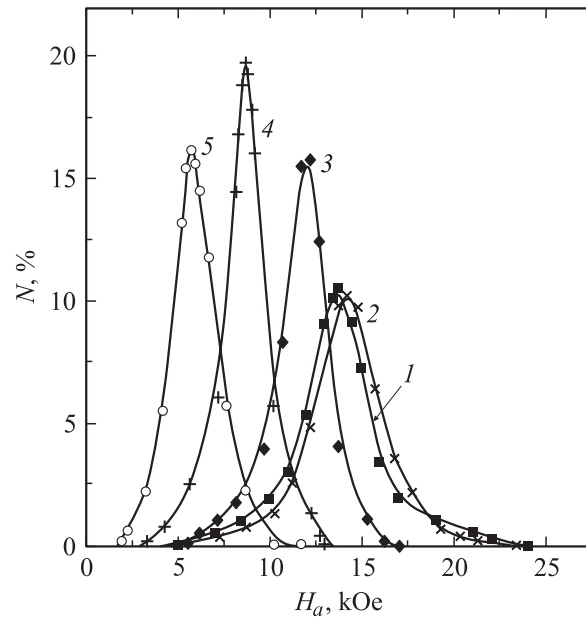


Рис. 3. Распределение частиц нанокристаллического порошка по полям анизотропии. T, K : 1 — 300, 2 — 360, 3 — 550, 4 — 590, 5 — 610.

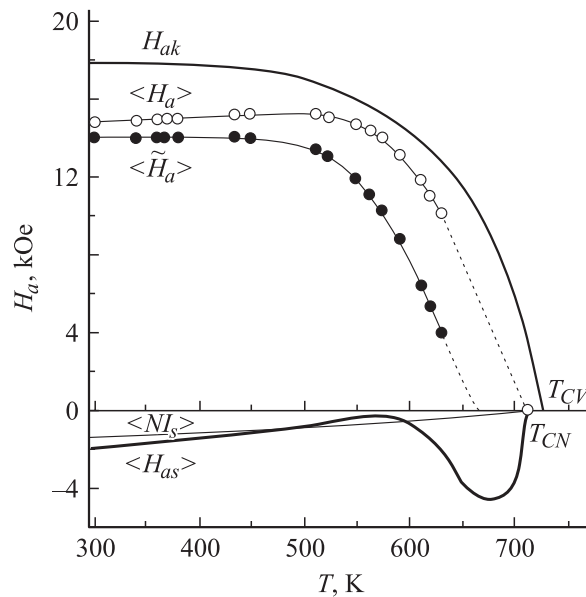


Рис. 4. Температурная зависимость среднего поля анизотропии и его составляющих для нанокристаллического порошка.

поле анизотропии $\langle H_a \rangle$ с экспериментально полученным $\langle \tilde{H}_a \rangle$,

$$\langle H_a \rangle(T) = Z(T) \langle \tilde{H}_a \rangle(T), \quad (3)$$

$$(Z - 1)Z^{-0.3} = (50kT/I_s \langle \tilde{H}_a \rangle)^{0.7} \langle V \rangle^{-0.7}. \quad (4)$$

Здесь Z — коэффициент термических флуктуаций, $\langle V \rangle$ — средний объем частиц порошкового образца, k — постоянная Больцмана.

Следует отметить, что при обработке экспериментальных данных не принимался во внимание тот факт,

что начиная с $T \cong 400$ К происходит стимулированный внешним магнитным полем переход самых мелких частиц из магнитоустойчивого в суперпарамагнитное состояние, т. е. средний объем вычислялся с учетом всех частиц системы.

На рис. 4 температурные зависимости $\langle \tilde{H}_a \rangle$ и $\langle H_a \rangle$ представлены в сравнении с зависимостью поля магнитокристаллической анизотропии H_{ak} макроскопического аналога. Из этого рисунка видно, что зависимость $\langle \tilde{H}_a \rangle(T)$ подобна зависимости $H_{ak}(T)$. Однако $\langle \tilde{H}_a \rangle$ обращается в нуль при $T = 670$ К, что примерно на 60 К ниже температуры Кюри макроаналога. Учет термических флуктуаций изменил как вид зависимости (в интервале температур 300–450 К наблюдается незначительный рост $\langle H_a \rangle$), так и значение температуры, при которой поле анизотропии обращается в нуль. Как и следовало ожидать, зависимость $\langle H_a \rangle(T)$ экстраполируется в точку Кюри исследуемого нанокристаллического порошка $T_{CN} = 710$ К.

Полученные значения $\langle H_a \rangle$ в исследуемом интервале температур примерно на 10–20% ниже, чем для макроскопического объекта. Так, при 300 К $\langle H_a \rangle = 14.8$ кОе, в то время как $H_{ak} = 17.8$ кОе. Такое расхождение не может быть объяснено влиянием только отрицательного вклада поля анизотропии формы, среднее значение которого для частиц исследуемой системы при данной температуре составляет $\langle NI_s \rangle = 1.4$ кОе. Поэтому в отличие от используемого в работах [6,8] подхода, при котором кроме магнитокристаллической учитывалась анизотропия формы частиц, нами была учтена также важная специфическая особенность ультрамалых частиц — наличие поверхностной анизотропии.

Вклад поверхностной анизотропии (H_{as}) в среднее поле анизотропии оценивался по соотношению

$$\langle H_a \rangle = H_{ak} - \langle NI_s \rangle \pm H_{as}. \quad (5)$$

Полученная зависимость $H_{as}(T)$ приведена на рис. 4. Обращает на себя внимание аномальный характер температурной зависимости H_{as} по сравнению с H_{ak} , особенно если учесть тот факт, что поверхностная анизотропия по своей природе также является магнитокристаллической. Отличие состоит лишь в том, что поверхностная анизотропия формируется одноионными вкладами ионов Fe^{3+} , локализованных в позициях с пониженной (относительно однотипных позиций объемной части кристалла) симметрией. Как показано в [9], понижение локальной симметрии кристаллографических позиций может привести к нестандартному виду температурной зависимости параметров, характеризующих анизотропные свойства кристаллов.

Список литературы

- [1] Я. Смит, Х. Вейн. Ферриты. ИЛ, М. (1962). 504 с.
 [2] Л.П. Ольховик, Н.М. Борисова, Т.Г. Куз'мичева, В.П. Шабатин. *Functional Mater.* **3**, 1, 84 (1996).

- [3] A.S. Kamzin, V.L. Rozenbaum, L.P. Ol'khovik, E.D. Kovtun. *J. Magn. Magn. Mater.* **161**, 139 (1996).
 [4] E. Moll, E. Kankleit. *Nukleonik.* **7**, 180 (1965).
 [5] А.С. Камзин, Б. Шталь, Р. Геллерт, Г. Клигелльховер, Э. Канкелайт, Л.П. Ольховик, Д. Вчерашний. *ФТТ* **42**, 5, 873 (2000).
 [6] H. Pfeiffer. *Phys. Stat. Sol. (a)* **118**, 295 (1990).
 [7] H. Pfeiffer, W. Schüppel. *Phys. Stat. Sol. (a)* **119**, 259 (1990).
 [8] E.C. Stoner, E.P. Wohlfarth. *IEEE Trans. Magn.* **24**, 4, 3469 (1991).
 [9] Ю.А. Мамалуй, Л.П. Ольховик. *УФЖ* **33**, 2, 287 (1988).