

Влияние межчастичного взаимодействия на особенности кривых намагничивания ансамблей нано- и микрокристаллов

© Л.П. Ольховик, М.М. Хворов*, Н.М. Борисова, З.В. Голубенко, З.И. Сизова, Е.В. Шуринова

Харьковский национальный университет,
Харьков, Украина

* Институт химической теплофизики Национальной академии наук Украины,
Киев, Украина

(Поступила в Редакцию 2 июля 2002 г.)

На основании результатов исследования межчастичного магнитного взаимодействия проведена реконструкция кривых намагничивания реальных плотноупакованных систем однодоменных нано- и микрокристаллов высокоанизотропного ферритмагнетика $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Это позволило выделить общие закономерности процессов намагничивания разориентированного ансамбля однодоменных частиц, прогнозируемые теорией Stoner–Wohlfarth, и обсудить специфику, обнаруженную для микрокристаллов.

В формировании магнитных свойств ансамблей малых частиц наряду с размерным и поверхностным факторами важную и при этом неоднозначную роль может играть межчастичное магнитное взаимодействие. Необходимость исследования данного вопроса возникла, в частности, при изучении процессов намагничивания в порошковых материалах в связи с их использованием при создании сред для высокоплотной магнитной записи на основе замещенного гексаферрита бария [1–5].

Межчастичное магнитное взаимодействие может быть как положительным, так и отрицательным. Отрицательное взаимодействие стабилизирует размагниченное состояние образца и препятствует увеличению намагниченности под влиянием приложенного магнитного поля. Положительное взаимодействие способствует намагничиванию образца. Преобладание в системе частиц взаимодействия того или иного знака зависит от многих факторов, таких как плотность упаковки, степень текстуры, магнитные параметры (в частности, магнитная анизотропия), внешние воздействия (магнитное поле, температура).

1. Задача и объект исследования

В данной работе в контексте межчастичного взаимодействия исследовались процессы намагничивания плотноупакованных ансамблей однодоменных частиц нано- и микрометрового диапазонов.

Объектом исследования служил высокоанизотропный ферромагнетик — гексагональный феррит бария с незамещенной магнитной матрицей ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$), характеризующийся при 300 К следующими основными магнитными параметрами: константа одноосной магнитокристаллической анизотропии $K_1 = 3.3 \cdot 10^6 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-3}$, удельная намагниченность насыщения $\sigma_s = 68 \text{ G} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, поле анизотропии $H_a = 17.8 \text{ kOe}$, температура Кюри $T_c = 733 \text{ K}$ [6].

Нанокристаллический порошок был получен с использованием элементов криохимической технологии, обеспечившей высокую химическую однородность исходной

смеси и как следствие относительно низкую температуру протекания реакции ферритообразования [7,8]. Для получения микрокристаллических порошков использовались как традиционный [9], так и модифицированный [10] методы осаждения из расплава. Однофазность полученных порошков была подтверждена результатами рентгеновских и мессбауэровских исследований. Средний диаметр частиц нанодисперсного образца № 1 составляет $\langle d \rangle = 55 \text{ nm}$, среднее аспектное отношение $\langle d \rangle / \langle h \rangle = 2.5$ (h — толщина пластинчатой частицы). Микродисперсные образцы имеют следующие морфологические характеристики: $\langle d \rangle = 0.5 \mu\text{m}$, $\langle d \rangle / \langle h \rangle = 5$ (образец № 2) и $\langle d \rangle = 1.5 \mu\text{m}$, $\langle d \rangle / \langle h \rangle = 4$ (образец № 3). Диапазон значений диаметра частиц в образцах № 1 и 2 полностью перекрывает область существования однодоменного состояния (для гексаферрита бария $d_{cr} = 1.3 \mu\text{m}$ [11]). Образец № 3 содержит и многодоменные частицы.

Измерения намагниченности проводились на термически размагниченных в исходном состоянии порошковых образцах (фактор упаковки $p \sim 0.4$) в поле до 18 kOe при 300 К. При данной температуре, согласно результатам проведенных ранее исследований [12], исключается возможность влияния на процессы намагничивания эффектов перехода частиц с объемом, близким к критическому, в суперпарамагнитное состояние.

2. Межчастичное магнитное взаимодействие

Используемая в работе для исследования межчастичного взаимодействия методика основана на измерении двух главных кривых остаточной намагниченности: $m_r(H) = \sigma_r(H) / \sigma_r(\infty)$ и $m_d(H) = \sigma_d(H) / \sigma_d(\infty)$. Изотермическая остаточная намагниченность σ_r определяется путем измерения частных и предельной петель гистерезиса при постепенно увеличивающемся значении максимального поля измерения; $\sigma_r(\infty)$ — значение, полученное путем экстраполяции зависимости $\sigma_r = f(1/H)$ к бесконечно большому полю. Остаточная намагниченность σ_d получается намагничиванием образца до

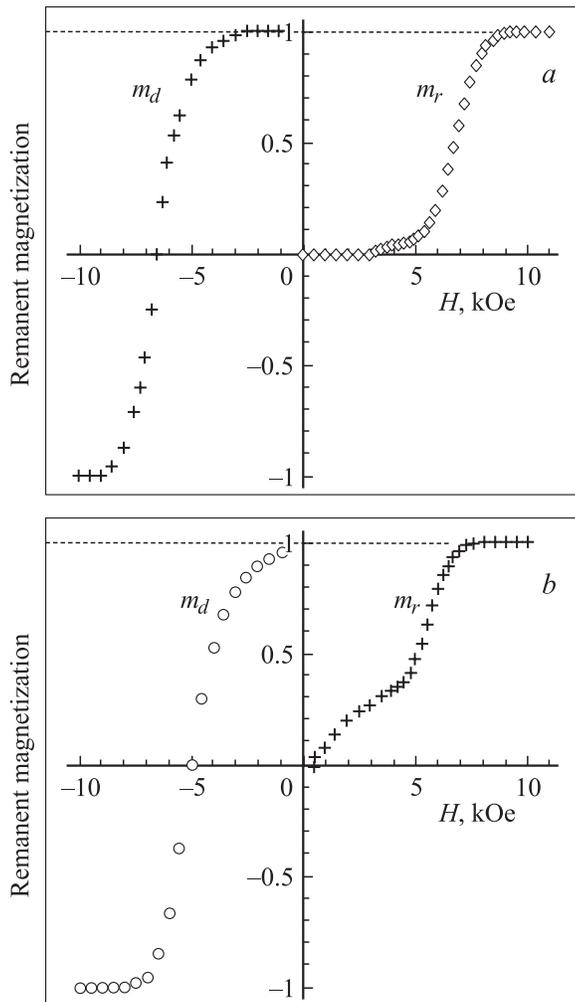


Рис. 1. Полевые зависимости остаточных намагниченностей m_r и m_d : *a* — нанодисперсный образец № 1, *b* — микродисперсный образец № 2.

насыщения с последующим уменьшением поля до нуля, изменением знака (направления) поля, его увеличением до заданного значения и выключением; $\sigma_d(\infty)$ аналогично $\sigma_r(\infty)$ — экстраполированное значение в бесконечно большом поле.

На рис. 1 приведены экспериментальные полевые зависимости m_f и m_d для исследуемых образцов.

Согласно [13], зависимости $m_r(H)$ и $m_d(H)$ для системы невзаимодействующих однодоменных магнитоодноосных частиц с равномерно-случайным распределением их ориентаций связаны между собой соотношением

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

Зависимость $m_d = f(m_r)$, называемая графиком Хенкеля [14], для теоретической модели имеет линейный характер, при этом m_d изменяется в пределах от 1 для $m_r = 0$ до -1 для $m_r = 1$ (кривая 3 на рис. 2). Любое отклонение от линейности в графике для системы реальных частиц указывает на наличие взаимодействия при

условии соответствия системы теоретической модели по остальным показателям. Вогнутость кривой отражает отрицательное, а выпуклость — положительное результирующее взаимодействие. Исследования показали, что для порошковых образцов № 1 и 2, отличающихся прежде всего дисперсностью, графики Хенкеля имеют различный вид (рис. 2). Из вида кривых следует, что в нанодисперсном образце результирующее взаимодействие отрицательно, а в микродисперсном — знакопеременно.

Для анализа кривых намагничивания с целью выяснения механизмов, определяющих их характер, была применена более информативная модифицированная методика Келли и др. [15]. Авторами [15] введен параметр

$$\Delta m(H) = m_d(H) - (1 - 2m_r(H)) \quad (2)$$

как характеристика отклонения экспериментального значения m_d от рассчитанного в соответствии с теорией для ансамбля невзаимодействующих частиц. Этот параметр

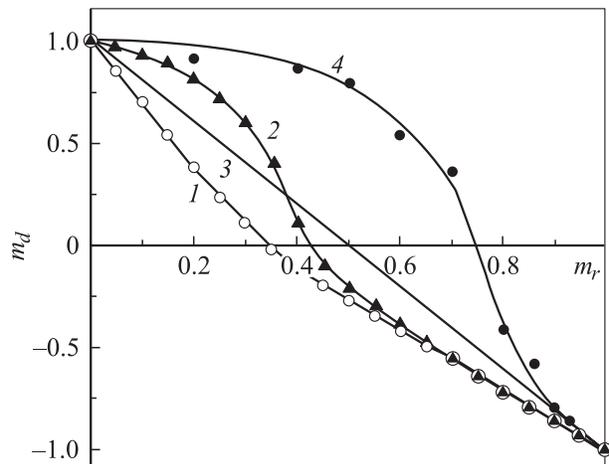


Рис. 2. График Хенкеля 1 — нанодисперсный образец № 1, 2 — микродисперсный образец № 2, 3 — теория [13], 4 — ориентированная магнитная лента на основе замещенного феррита бария [1].

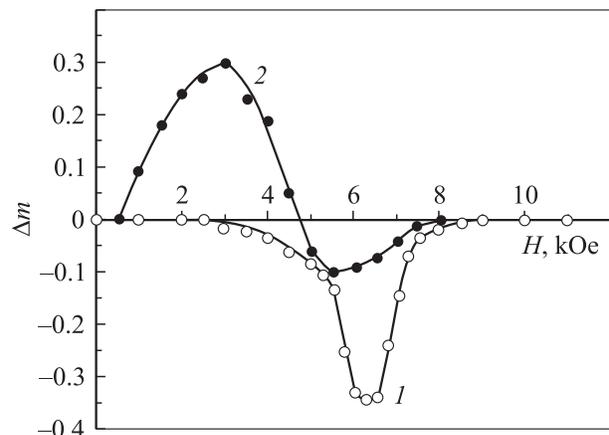


Рис. 3. Модифицированный график Хенкеля (график Келли). 1 — нанодисперсный образец № 1, 2 — микродисперсный образец № 2.

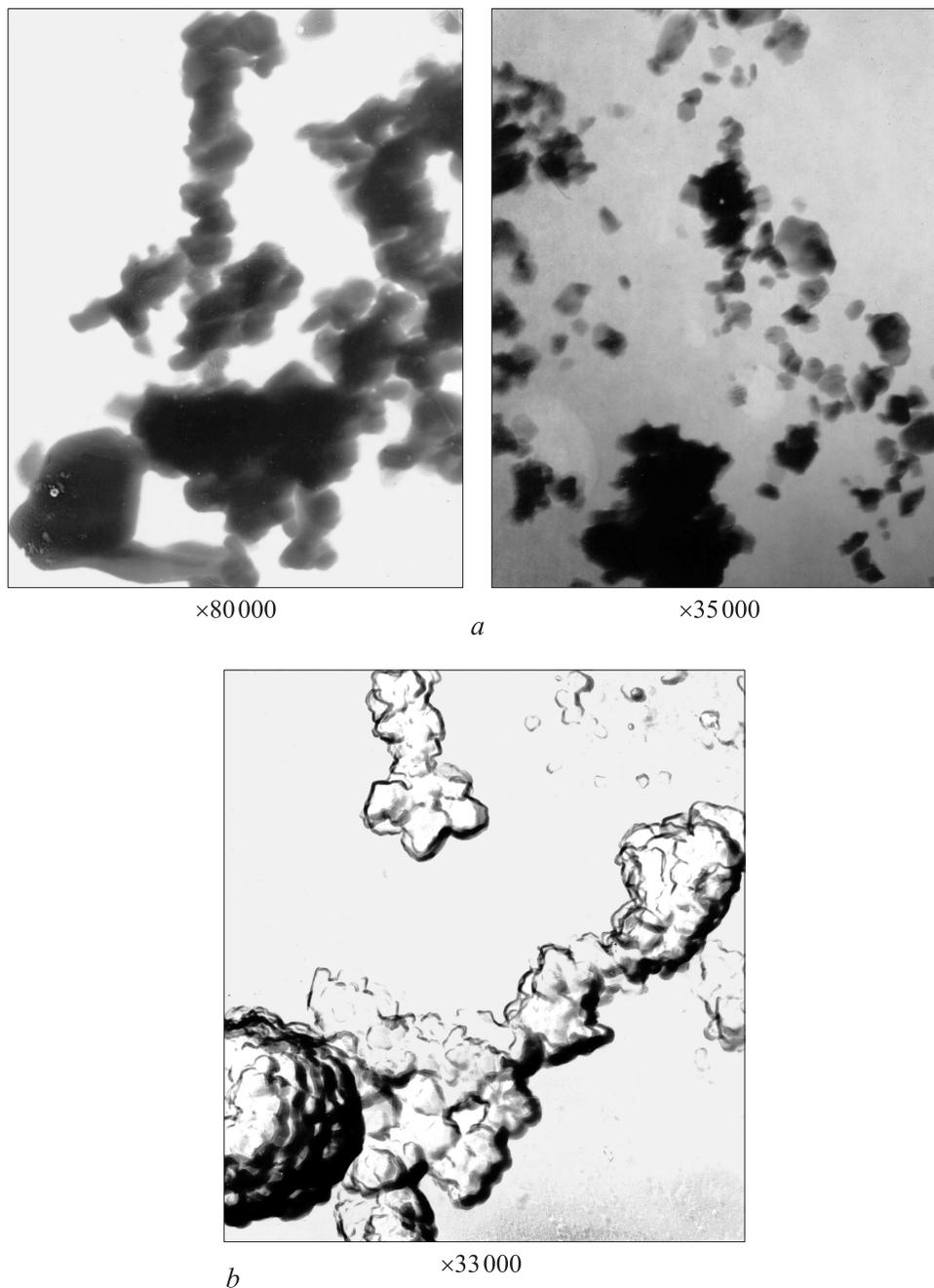


Рис. 4. Иллюстрация типичных совокупностей частиц в нано- (*a, b*) и микрокристаллических (*c, d, e*) порошках гексаферрита бария.

определяет знак и силу взаимодействия в зависимости от приложенного поля.

Из представленных на рис. 3 зависимостей $\Delta m(H)$ видно, что эффект взаимодействия в нанокристаллическом порошковом образце проявляется в интервале полей 3.5–8 кОе. Этот интервал, как показали исследования петель гистерезиса, соответствует необратимым процессам намагничивания [16]. Максимум взаимодействия ($\Delta m = -0.34$) наблюдается в поле 6.5 кОе. Для микрокристаллического порошкового образца область необратимости значительно шире и составляет по полю

0.5–8 кОе. Однако отрицательное взаимодействие проявляется только в полях 4.7–8 кОе и достигает в поле 5.5 кОе своего максимального по модулю значения ($\Delta m = -0.1$). В области полей 0.5–4.7 кОе результирующее взаимодействие в системе микрочастиц положительно с максимумом $\Delta m = 0.3$ при $H = 3$ кОе. Достаточно большое положительное взаимодействие для разориентированного ансамбля частиц, на первый взгляд, кажется неожиданным, поскольку взаимодействие такого знака предполагает наличие текстуры. Так, например, в работе [1] показано, что для ориентированной магнитной

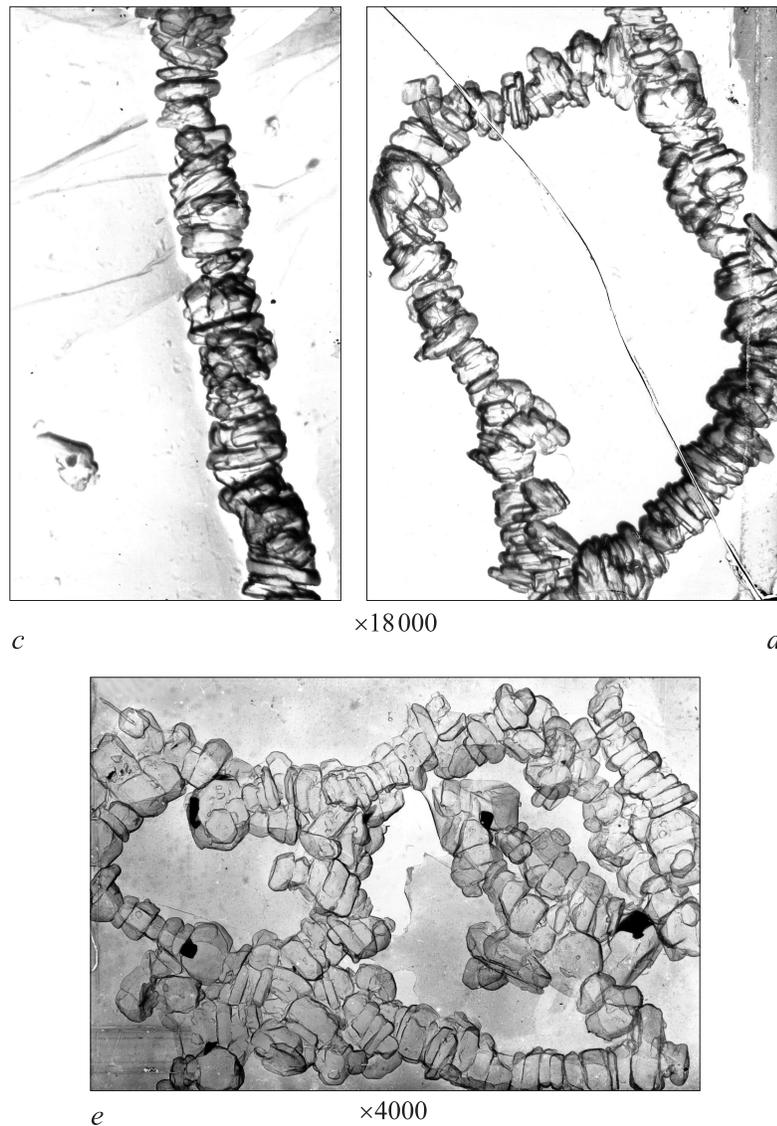


Рис. 4 (продолжение).

ленты на основе замещенного феррита бария во всем диапазоне полей имеет место ярко выраженное положительное взаимодействие (кривая 4 на рис. 2).

Для интерпретации наблюдаемого в исследуемых образцах различного баланса межчастичных взаимодействий были привлечены данные электронной микроскопии.

3. Электронная микроскопия

На рис. 4 представлены снимки частиц порошков № 1 и 2, полученные с помощью электронного микроскопа типа УМВ-100Л с реплик, приготовленных по различной методике.

Как оказалось, уже в неуплотненных нано- и микрокристаллических порошках существует различие в агрегации частиц. В микропорошке явно присутствуют скоп-

ления частиц в виде стопок (рис. 4, c). Это обусловлено как морфологическими особенностями частиц (пластинчатая форма), так и сильной одноосной магнитокристаллической анизотропией (ось легкого намагничивания совпадает с гексагональной осью c кристалла). В нанопорошке подобные стопки присутствуют в значительно меньшей степени (рис. 4, a). Это объясняется тем, что, хотя морфология наночастиц такая же, как и микрочастиц, роль магнитокристаллической анизотропии в наночастицах ослаблена из-за существенного влияния поверхностной анизотропии. Как было показано ранее [17,18], энергия поверхностной анизотропии в нанокристаллах в отличие от микрокристаллов становится соизмеримой с энергией магнитокристаллической анизотропии. А поскольку знаки констант этих видов энергии противоположны, их конкуренция приводит к тому, что скошенная магнитная структура, обусловленная нарушением геометрии обменных связей, реализуется

практически во всем объеме нанокристалла [19]. Причем из-за дисперсии частиц по толщине средний угол отклонения магнитного момента от гексагональной оси c может меняться от частицы к частице. Как видно из рис. 4, в исследуемых системах наблюдается связанная с минимизацией энергии размагничивания тенденция к образованию замкнутых структур в виде „колец“ (для микрочастиц) и в виде квазисферических кластеров (для нанокристаллов). Возможность различных вариантов компоновки частиц, а также тот факт, что их совокупность в виде стопки способствует, а в виде „кольца“ и кластера препятствует намагничиванию, были учтены при сравнительном анализе кривых намагничивания систем разной дисперсности.

4. Кривые намагничивания

На рис. 5 приведены кривые намагничивания реальных систем однодоменных частиц нано- и микрометрового диапазонов (образцы № 1 и 2). Для их анализа были привлечены экспериментальная кривая порошкового образца № 3, содержащего многодоменные частицы, и теоретическая кривая Stoner–Wohlfarth [20], рассчитанная численным методом для системы идентичных однодоменных магнитоодноосных невзаимодействующих беспорядочно ориентированных частиц в предположении когерентного вращения вектора намагниченности. Для удобства сравнения в модельной системе было принято значение поля анизотропии феррита бария и намагниченность выражена в относительных единицах. Из рис. 5 видно, что характер экспериментальной кривой I для нанодисперсного образца № 1 соответствует теоретической зависимости (4). Кривая 2 для микродисперсного образца № 2 имеет необычный, для подобных объектов ранее не встречавшийся в литературе, „седловидный“ характер и занимает промежуточное положение между кривыми для нанодисперсного образца и образца № 3, не удовлетворяющего критерию однодоменности.

Полученные кривые намагничивания систем однодоменных частиц были реконструированы путем учета конкретного межчастичного взаимодействия. Для этого полевые зависимости намагниченности пересчитывались по формуле $\sigma^*(H) = \sigma(H)(1 \pm \Delta m(H))$, где σ — экспериментальное значение удельной намагниченности, Δm — поправка на взаимодействие (формула (2), рис. 3). Знак „–“ соответствует случаю $\Delta m > 0$, а знак „+“ — случаю $\Delta m < 0$. На рис. 6 представлены исходные ($I, 2$) и реконструированные ($I^*, 2^*$) кривые намагничивания. Как видно, характер кривой для нанодисперсного образца не изменился. Для микродисперсного образца в результате обработки прежде всего четко обозначился завуалированный межчастичным взаимодействием скачок намагниченности, прогнозируемый теорией Stoner–Wohlfarth как следствие хаотической ориентации осей легкого намагничивания частиц системы. Как отмечалось выше, область скачка намагниченности как для нано-, так и микродисперсного образца соответствует необратимым процессам намагничивания, которые

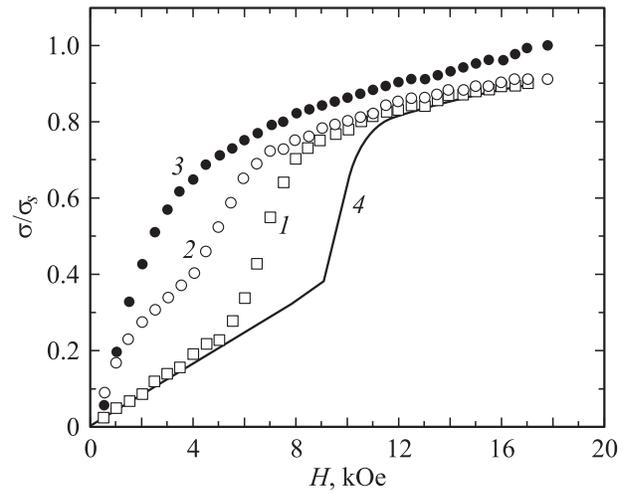


Рис. 5. Основные кривые намагничивания порошковых образцов при 300 К в сравнении с теоретической SW кривой. I — образец № 1, 2 — образец № 2, 3 — образец № 3, 4 — теория [20].

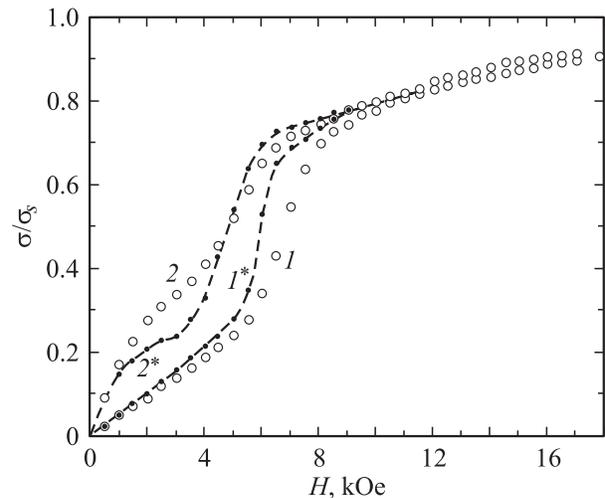


Рис. 6. Кривые намагничивания плотноупакованных ансамблей нано- и микрочастиц в отсутствие межчастичного взаимодействия. $I, 2$ — исходные кривые (образцы № 1 и 2), $I^*, 2^*$ — реконструированные кривые.

связаны с поведением разориентированного ансамбля частиц в целом. Характер кривой 2^* на начальном участке $H = 0.5–3.5$ кОе, отвечающем необратимым процессам намагничивания, принципиально отличается от предсказанного теоретической моделью. Наблюдаемая аномалия, присущая только микрочастиц, по-видимому, связана с необратимыми процессами намагничивания индивидуальных микрочастиц. Магнитная структура микрочастицы в сравнении с нанокристаллом более неоднородна по объему: сердцевина частицы имеет магнитную структуру, аналогичную таковой в макрочастице, а для приповерхностной области, составляющей $\sim 10\%$ от объема частицы [18], характерна скошенная магнитная структура. В такой

ситуации не обеспечивается выполнение заложенного в теоретическую модель условия когерентности процессов вращения.

Таким образом, в настоящей работе получены следующие основные результаты.

Установлено, что знак, величина и характер полевой зависимости параметра межчастичного взаимодействия в плотноупакованной системе однодоменных частиц высокоанизотропного гексагонального феррита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ зависят от дисперсности: результирующее взаимодействие между нанокристаллами во всем интервале полей отрицательно, между микроскристаллами — знакопеременно. Различный баланс межчастичных взаимодействий в исследуемых образцах интерпретируется на основе данных электронно-микроскопических исследований.

Путем учета межчастичного взаимодействия впервые проведена реконструкция кривых намагничивания, позволившая выявить в сложном характере кривой намагничивания системы микроскристаллов признаков магнитного поведения ансамбля магнитоодноосных стопер-вольфартовских частиц с равномерно-случайным распределением ориентаций осей легкого намагничивания. Присущая только системе микроскристаллов аномалия на кривой намагничивания в области малых полей связывается с необратимыми процессами намагничивания индивидуальных частиц, имеющих неоднородную по объему магнитную структуру.

Список литературы

- [1] P.R. Bissel, A. Lyberatos. *J. Magn. Magn. Mater.* **95**, 27 (1991).
- [2] G.W. Spratt, N. Kodama, H. Inoue, Y. Uesaka, M. Katsumoto. *IEEE Trans. Magn.* **27**, 6, 4660 (1991).
- [3] P. Gönert, E. Sinn, H. Pfeiffer, W. Schüppel, M. Rösler. *J. Magn. Soc. Jap.* **15**, S2 (1991).
- [4] X. Batlle, M. Garcia del Muro, J. Tejada, H. Pfeiffer, P. Gornert, E. Sinn. *IEEE Trans. Magn.* **30**, 2, 708 (1994).
- [5] M. El-Hilo, H. Pfeiffer, K.O'Grady, W. Schüppel, E. Sinn, P. Gönert, M. Rösler, D.P.E. Dickson, R.W. Chantrell. *J. Magn. Magn. Mater.* **129**, 339 (1994).
- [6] Я. Смит, Х. Вейн. Ферриты. ИЛ, М. (1962). 504 с.
- [7] Патент № 1724584 Украина, С 01 G 49/00/ Т.Г. Кузьмичева, Л.П. Ольховик, В.П. Шабатин.
- [8] L.P. Ol'khovik, N.M. Borisova, T.G. Kuz'micheva, V.P. Shabatina. *Functional mat.* **3**, 1, 84 (1996).
- [9] А.с. № 1832603 Украина, В 22 F 9/16, Н 01 F 1/11/ Л.П. Ольховик, З.В. Голубенко, В.М. Винтоняк.
- [10] Патент № 2022716 Украина, D 22 F 9/16, Н 01 F 1/11/ И.И. Борисов, Н.М. Борисова, Л.П. Ольховик, М.М. Руденко, С.С. Церевитинов.
- [11] K. Goto, M. Ito, T. Sacurai. *Jap. J. Appl. Phys.* **19**, 7, 1339 (1980).
- [12] L.P. Ol'khovik, Z.I. Sizova, Z.V. Golubenko, T.G. Kuz'micheva. *J. Magn. Magn. Mater.* **183**, 181 (1998).
- [13] E.P. Wohlfarth. *J. Appl. Phys.* **29**, 595 (1958).
- [14] O. Henkel. *Phys. Stat. Sol.* **7**, 919 (1964).
- [15] P.E. Kelly, K. O'Grady, P.I. Mayo, R.W. Chantrell. *IEEE Trans. Magn.* **MAG-25**, 3881 (1989).

- [16] З.В. Голубенко, Т.Г. Кузьмичева, Л.П. Ольховик, З.И. Сизова. *Вісник Харківського університету. Сер. Фізика* **5**, 77 (2001).
- [17] З.В. Голубенко, А.С. Камзин, Л.П. Ольховик, Ю.А. Попков, З.И. Сизова. *ФТТ* **40**, 10, 1894 (1998).
- [18] А.С. Камзин, Л.П. Ольховик, З.И. Сизова. *Вісник Харківського університету. Сер. Фізика* **3**, 115 (1999).
- [19] А. Камзин, Б. Штал, Р. Геллерт, Г. Клингельхофер, Э. Канкелайт, Л. Ольховик, Д. Вчерашний. *ФТТ* **42**, 5, 873 (2000).
- [20] E.C. Stoner, E.P. Wohlfarth. *IEEE Trans. Magn.* **MAG-27**, 4, 3469 (1991).