

Магнитное состояние системы нанокристаллов гексаферрита бария при подходе к температуре Кюри

© Л.П. Ольховик, З.И. Сизова, 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 21 марта 2003 г.)

Для изучения магнитного состояния системы нанокристаллов высокоанизотропного гексагонального феррита бария вблизи температуры Кюри впервые в качестве модели был использован приповерхностный слой макрокристалла, соизмеримый по толщине с частицами системы. Методом одновременной гамма-, рентгеновской и электронной мессбауэровской спектроскопии обнаружено, что переход приповерхностного слоя толщиной ~ 200 nm в парамагнитное состояние начинается за 55 K и заканчивается за 3 K до температуры Кюри объемной части кристалла. Эта температурная область перекрывается с областью перехода частиц из магнитоустойчивого в суперпарамагнитное состояние. На основе полученных данных дополнена высокотемпературная часть ($H-T$)-диаграммы для частиц с объемом, близким к критическому. На диаграмме конкретизированы области существования смешанных магнитных состояний, обусловленных одновременно размерным и поверхностным факторами.

Работа выполнена в рамках программы фундаментальных исследований (КПКВ 2201020), финансируемых Министерством образования и науки Украины, и при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 01-02-17889 и № 02-02-39006).

Проблеме изучения физических механизмов формирования магнитных свойств системы нанокристаллов высокоанизотропного феррита бария ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) посвящен ряд работ [1–3]. В частности, была получена ($H-T$)-диаграмма магнитного состояния для диапазона температур $300\text{ K} - T_C$ и полей $H = (0-20)$ kOe. На диаграмме были обозначены области существования магнитных состояний, специфических для исследуемой системы частиц. Одной из таких областей является область суперпарамагнитного (СПМ) состояния. Ее протяженность по температуре при воздействии на систему внешнего магнитного поля составляет ~ 300 K. Несмотря на то что наименьший размер частиц исследуемой системы близок к нижнему пределу однодоменности, из-за высокой энергии магнитокристаллической анизотропии переход в СПМ-состояние в отсутствие магнитного поля за счет термических флуктуаций возможен только за 30 K до температуры Кюри системы.

Цель работы — конкретизация магнитного состояния системы нанокристаллов при подходе к температуре Кюри.

Сведения о магнитной структуре могут быть получены с помощью мессбауэровской спектроскопии. Однако использование этой информативной методики применительно к системе малых частиц с объемом, близким к критическому, по ряду причин является проблематичным. Во-первых, дисперсность материала и реально существующее распределение частиц по размерам приводят к значительному уширению линий и без того сложного и плохо разрешимого при высоких температурах спектра бариевого феррита. Во-вторых, переход

около 70% частиц системы в суперпарамагнитное состояние [2] должен проявиться в появлении на спектре, дополнительно к секстиплетам, парамагнитного дублета при условии, что время суперпарамагнитной релаксации $\tau \ll \tau_m$ — времени экспериментального наблюдения [4]. В связи с этим однозначная трактовка магнитного состояния при температуре, близкой к температуре перехода в парамагнитную фазу, становится затруднительной.

Проведенный ранее [5] послойный анализ монокристалла $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ показал, что толщина приповерхностной области с отличной от объемной части магнитной структурой при $T > 600$ K составляет ~ 200 nm, т.е. соизмерима с толщиной (h) даже самых крупных нанокристаллов рассматриваемой системы. Поэтому в качестве модели нанокристалла в данном случае для мессбауэровских исследований использовалась приповерхностная область макроскопического аналога.

В такой постановке задача, связанная с изучением механизмов формирования магнитного состояния малых частиц в высокотемпературной области, решается впервые.

Мессбауэровские спектры были получены методом одновременной гамма-, рентгеновской и электронной мессбауэровской спектроскопии (ОГРЭМС) [6]. Измерения проводились в базисной плоскости монокристалла с природным содержанием ^{57}Fe (2% от общего количества ионов железа). Это связано с тем, что в пластинчатых нанокристаллах открытая поверхность базисной плоскости является более сильным в сравнении с боковой гранью источником возмущения кристаллической и соответственно магнитной структуры.

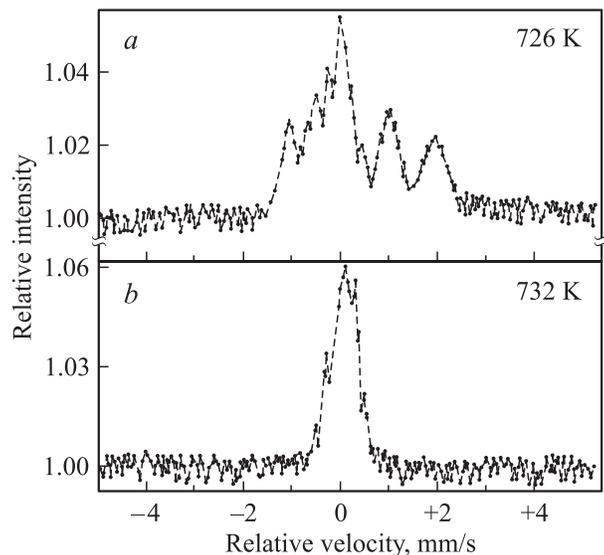


Рис. 1. Мессбауэровские спектры монокристалла гексаферрита бария, полученные с регистрацией конверсионных и Оже-электронов, детектированных из приповерхностной области толщиной ~ 200 nm.

Монокристалл $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ получен по методу из раствора в расплаве [7]. Из монокристалла были вырезаны параллельные базисной плоскости пластины диаметром 9 mm и толщиной 100 μm . Рентгеновские исследования показали, что кристаллографическая ось c направлена перпендикулярно подготовленной для исследования поверхности пластины. Особое внимание уделялось качеству исследуемой поверхности. Предварительные эксперименты показали, что высокое качество поверхности монокристалла гексагонального феррита достигается химической полировкой в ортофосфорной кислоте при 90°C на протяжении 1 min. Такая обработка обеспечила повторяемость, а следовательно, надежность полученных результатов.

Геометрия эксперимента была выбрана таким образом, что кристаллографическая ось c , которая является осью легкого намагничивания, была ориентирована параллельно волновому вектору гамма-излучения. При этом ЯГР-спектр упрощается — интенсивности вторых и пятых линий секстиплетов при условии коллинеарности магнитной структуры должны равняться нулю [8].

На рис. 1 в качестве иллюстрации приведены высокотемпературные мессбауэровские спектры, полученные с регистрацией конверсионных и Оже-электронов, детектированных из приповерхностной области толщиной ~ 200 nm. В спектре, соответствующем $T = 726$ K, на фоне слаборазрешенных секстиплетов присутствует парамагнитный дублет, что свидетельствует о сосуществовании магнитоупорядоченной и парамагнитной фаз. Его интенсивность, как видно из рис. 2, b , возрастает при дальнейшем повышении температуры. Протяженность перехода в парамагнитное состояние по температуре 680–732 K обусловлена тем, что в пределах приповерх-

ностной области плотность структурных дефектов [5], а следовательно, разорванных и измененных обменных связей Fe–O–Fe, монотонно убывает от поверхности. Тогда температуру $T = 680$ K можно трактовать как точку Кюри открытой поверхности кристалла. При $T = 732$ K в спектре наблюдаются только линии парамагнитного дублета (рис. 1), что свидетельствует о переходе всей приповерхностной области в парамагнитное состояние. Значение температуры, при которой исчезают линии зеемановского расщепления, принималось за точку Кюри приповерхностного слоя T_{CS} . Как видно из рис. 2, b , значение T_{CS} на 3 K ниже температуры Кюри объемной части кристалла T_{CV} [9]. Отметим, что нестабильность температуры в процессе эксперимента и градиент температуры по образцу не превышали ± 0.1 K.

Полученная информация об изменении магнитного состояния приповерхностного слоя кристалла при подходе к температуре Кюри позволила конкретизировать высокотемпературную область опубликованной ранее [2] (H – T)-диаграммы магнитного состояния системы нанокристаллов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

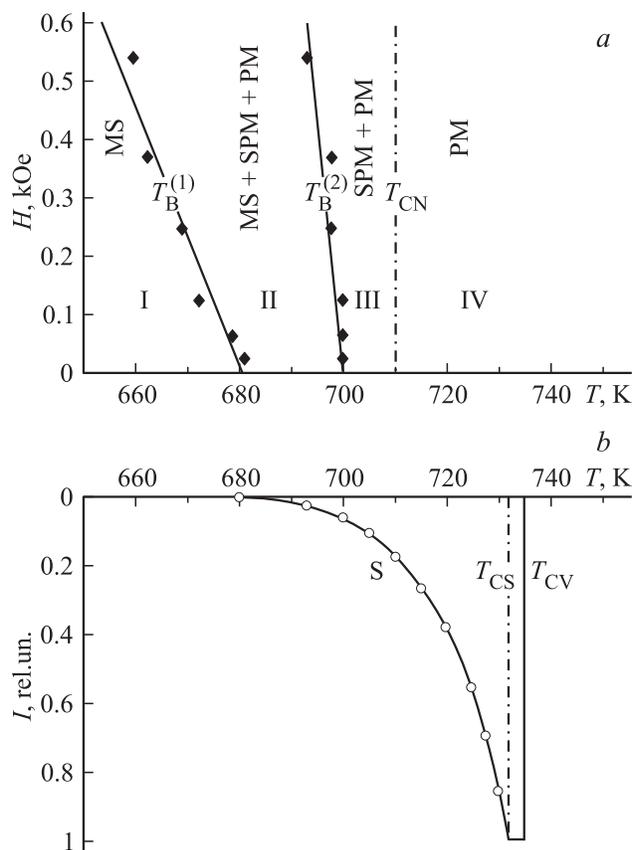


Рис. 2. Высокотемпературный фрагмент (H – T)-диаграммы магнитного состояния системы нанокристаллов гексаферрита бария (a). Температурная зависимость интенсивности парамагнитной линии мессбауэровского спектра от приповерхностной области макрокристалла (b). Магнитное состояние: MS — магнитоустойчивое, SPM — суперпарамагнитное, PM — парамагнитное.

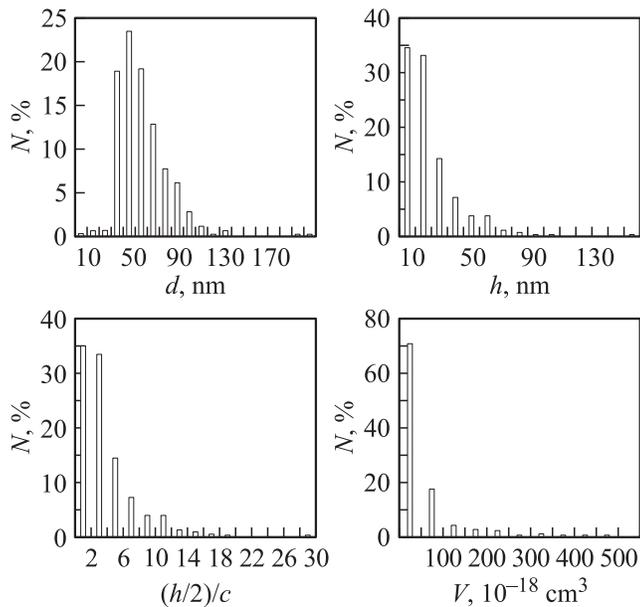


Рис. 3. Распределение частиц нанокристаллического порошка по размерам: d — диаметр, h — толщина, V — объем частицы, c — параметр кристаллической решетки. Выборка $N = 520$ частиц.

Указанная система была получена с использованием элементов нетрадиционной криохимической технологии, обеспечившей химическую и гранулометрическую однородность ферритообразующей смеси. Это позволило провести реакцию ферритизации при относительно низких температурах (800°C , 4 h) [10,11] и в результате получить нанодispersный порошок. На рис. 3 представлены данные электронно-микроскопических исследований о распределении частиц по размерам.

Фрагмент ($H-T$)-диаграммы приведен на рис. 2, *a*. Область температур $650-740$ K насыщена фазовыми переходами. В пределах температурной области протяженностью в 100 K последовательно реализуются три фазы: магнитоустойчивая (МС), суперпарамагнитная (СПМ) и парамагнитная (ПМ). На диаграмме области существования различных фаз разделены следующими линиями. Линия $T_B^{(1)}(H)$ соответствует началу перехода частиц системы из МС- в СПМ-состояние (при $H = 0$ $T_B^{(1)} = 681$ K); $T_B^{(2)}(H)$ — линия, которая замыкает область перехода в СПМ-состояние всех тех частиц, объем которых в рассматриваемом интервале температур соответствует критическому значению [12]. Область за штрих-пунктирной линией является областью парамагнитного состояния системы наночастиц в целом. Температура $T_{CN} = 710 \pm 2$ K, определенная из температурной зависимости намагниченности в малом поле ($H \sim 25$ Oe) [1], была принята за температуру Кюри нанокристаллического образца. Более низкое (на 20 K), чем T_{CS} , значение T_{CN} обусловлено тем, что в приповерхностной области макрокристалла из-за вли-

яния его объемной части обменные связи в сравнении с нанокристаллом нарушены в меньшей степени.

Данные высокотемпературных мессбауэровских исследований макрокристалла позволили сопоставить температурную область развития парамагнитной фазы в приповерхностном слое толщиной, соизмеримой с толщиной нанокристаллов, с обсуждаемой ($H-T$)-диаграммой. Важным моментом является факт перекрытия температурного диапазона $680-700$ K, где происходит СПМ-переход нанокристаллов только за счет термических флуктуаций ($H = 0$), и начального участка процесса перехода в парамагнитное состояние (рис. 2, *b*). Соответственно области II и III на диаграмме представляют собой области смешанных состояний: II — (МС + СПМ + ПМ), III — (СПМ + ПМ).

Специфика исследуемой нанодispersной системы состоит в том, что из-за высокой энергии эффективной магнитной анизотропии значение $T_B^{(1)}$ — температуры начала перехода в СПМ-состояние нанокристаллов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ — вплотную примыкает к нижней границе растянутой по температуре парамагнитной области. Парамагнитная фаза в ультратонкой частице ($\frac{h}{2}/c = 2-4$, рис. 3, *c*) зарождается в первую очередь на открытой поверхности с вакансиями по железу и разорванными обменными связями [5]. Плотность разорванных связей в пределах приповерхностного слоя монотонно уменьшается с глубиной, что приводит к постепенному по температуре распространению парамагнитной фазы. Для полного разрушения магнитного упорядочения в объеме подобных частиц требуется дополнительная энергия, эквивалентная 50 K.

Следует отметить, что высказанная в работе [13] гипотеза о существовании на поверхности малых частиц „магнитомертвого“ (парамагнитного) слоя может быть вполне справедливой. Однако в случае высокоанизотропного феррита бария возникновение подобной ситуации возможно не ниже, чем при 650 K.

Список литературы

- [1] Л.П. Ольховик, Т.Г. Кузьмичева, Ю.А. Мамалуй, А.С. Камзин. ФТТ **38**, 11, 3420 (1996).
- [2] L.P. Ol'khovik, Z.I. Sizova, Z.V. Golubenko, T.G. Kuz'micheva. J. Magn. Magn. Mater. **183**, 181 (1998).
- [3] А.С. Камзин, Л.П. Ольховик, З.И. Сизова. Вісник ХДУ (№ 440). Фізика **3**, 115 (1999).
- [4] Application of mössbauer spectroscopy. Vol. II / Ed. by L. Richard. Cohen. Academic Press, N.Y.-London-Toronto-Sydney-San Francisco (1980).
- [5] A.S. Kamzin, V.L. Rozenbaum, L.P. Ol'khovik, E.D. Kovtun. J. Magn. Magn. Mater. **161**, 139 (1996).
- [6] А.С. Камзин, С.М. Иркаев, Ю.Н. Мальцев, Л.А. Григорьев. ПТЭ **1**, 80 (1993).
- [7] H.J. Van Hook. J. Am. Ceram. Soc. **47**, 579 (1964).
- [8] В.С. Шпинель. Резонанс гамма-лучей в кристаллах. Наука, М. (1968). 407 с.
- [9] Я. Смит, Х. Вейн. Ферриты. ИЛ, М. (1962). 504 с.

- [10] Патент № 1724584 Украина С 01 G 49/00 / Т.Г. Кузьмичева, Л.П. Ольховик (Украина), В.П. Шабатин (Россия). Приор. 28.06.90. Оpubл. 07.04.92.
- [11] Л.П. Ольховик, Н.М. Борисова, Т.Г. Кузьмичева, В.П. Шабатин. Функцион. материалы **3**, *1*, 84 (1996).
- [12] H. Pfeiffer, W. Schüppel. *J. Magn. Magn. Mater.* **130**, 92 (1994).
- [13] P. Görnert, H. Pfeiffer, E. Sinn, R. Müller, W. Schüppel, M. Rösler, X. Batlle, M. Garcia del Muro, J. Tejada, S. Gali. *IEEE Trans. Magn.* **30**, 2, 714 (1994).