

# Стонер-вольфартовское поведение плотноупакованного ансамбля наночастиц высокоанизотропного гексаферрита

© З.В. Голубенко, А.С. Камзин\*, Л.П. Ольховик, М.М. Хворов, З.И. Сизова, В.П. Шабатин\*\*

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,  
61077 Харьков, Украина

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

\*\* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119899 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 20 августа 2001 г.

В окончательной редакции 11 октября 2001 г.)

Анализируются процессы намагничивания и перемагничивания плотноупакованного нанодисперсного порошка гексаферрита бария в области магнитостабильного состояния. Эффекты обратимости обсуждаются в контексте межчастичного взаимодействия. Показано, что по характеру кривой намагничивания и параметрам, связанным с необратимостью процессов перемагничивания, исследованный объект является модельной системой малых стонер-вольфартовских частиц.

Один из авторов (А.С. Камзин) благодарит Российский фонд фундаментальных исследований (грант № 01-02-17889).

В экспериментальных работах, посвященных изучению свойств используемых в нано- и микроэлектронике порошковых магнитных материалов, как правило, не обсуждается вопрос о модельности такого сложного объекта исследования, каким является высокодисперсная система. В силу реального распределения частиц по размерам, а в некоторых случаях и по составу обобщение полученных результатов и установление причин наблюдаемых отклонений от теоретических прогнозов становится затруднительным.

Проблематика исследований систем однодоменных частиц нано- и микрометрового диапазонов включает в себя два основных аспекта: выявление возможности возникновения при температурно-полевым воздействии суперпарамагнитного состояния для частиц с объемом, близким к критическому, и изучение влияния дефектной открытой поверхности частиц на их свойства. Некоторые из полученных нами результатов сообщались ранее в работах [1,2]. В данной работе акцентируется внимание на вопросе модельности объекта, уточнении характера процессов намагничивания и перемагничивания в полях различной величины и определении параметров этих процессов.

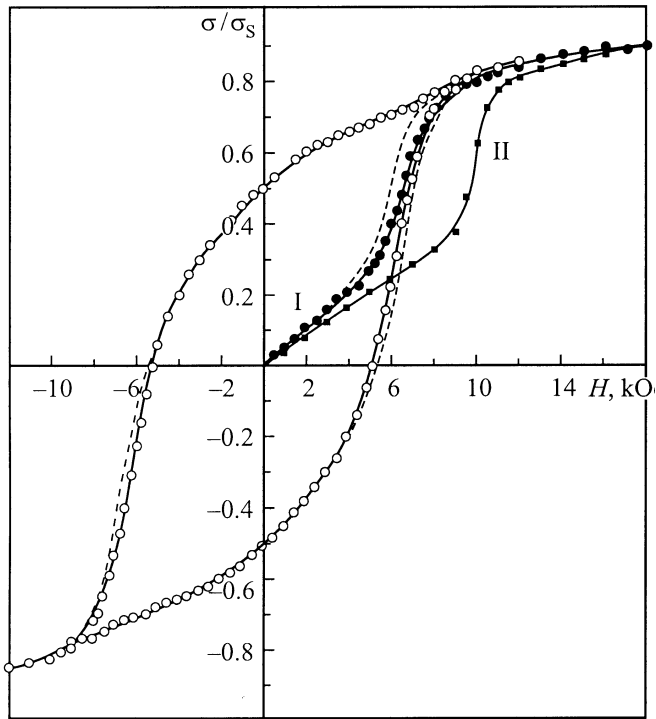
## 1. Объект исследования

Исследовался гексагональный феррит бария с незамещенной магнитной матрицей  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  в виде нанодисперсного порошка, полученного с использованием элементов криохимической технологии [3]. В качестве исходных компонентов были использованы хорошо растворимые в воде нитраты бария и железа. Концентрация растворов составляла 1–2 mol/l для раствора  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  и 0.3–0.32 mol/l для раствора  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . Растворы смешивались в стехиометрическом для конечного продук-

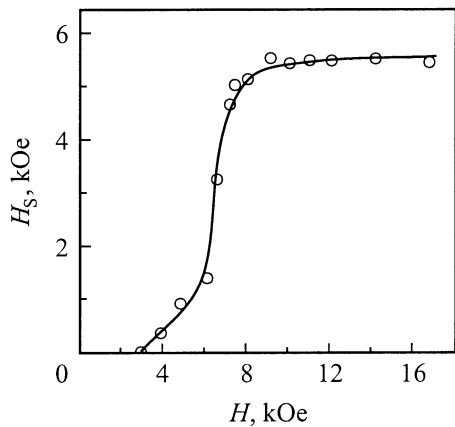
та соотношении (6:1). Раствор в виде монодисперсного потока капель подвергался криокристаллизации и последующей сублимационной сушке. Для стабилизации химической однородности системы на последующих технологических этапах использовался процесс комплексообразования. В качестве комплексообразующего агента применялась лимонная кислота. Термическая обработка полученной солевой смеси осуществлялась без флюса при  $T = 1173 \text{ K}$  в течение 2 h. Выбранный технологический режим обеспечил прохождение полной ферритизации и кристаллизации частиц со средним размером в базисной плоскости 60 nm при аспектном отношении, равном 2–3. Рентгеновские и мессбауэровские исследования порошка при комнатной температуре не показали присутствия посторонних фаз и наличия пара- или суперпарамагнитных частиц.

## 2. Кривые намагничивания

Измерения проводились на плотноупакованном (фактор упаковки  $p \sim 0.4$ ) термически размагниченном порошковым образце. На рис. 1 приведена экспериментальная кривая намагничивания, измеренная при 300 K, т. е. в области магнитостабильного состояния. На данной кривой в отличие от макроскопического аналога в полях до 4 kOe наблюдается линейный рост намагниченности с последующим резким подъемом. Характер изменения намагниченности в полях от 8 kOe и выше указывает на ненасыщаемость в поле, равном полю анизотропии макрообъекта ( $H_a = 17.8 \text{ kOe}$ ). На том же рисунке показана кривая намагничивания, рассчитанная теоретически SW (Stoner-Wohlfarth) для системы идентичных однодоменных магнитно-одноосных невзаимодействующих беспорядочно ориентированных частиц в предположении однородного вращения их векторов намагниченно-



**Рис. 1.** Основная кривая намагничивания и предельная петля гистерезиса нанодispersного порошка гексаферрита бария при 300 К. I — эксперимент; II — теоретическая кривая намагничивания. Штриховые кривые — реконструированные с учетом межчастичного взаимодействия кривая намагничивания и петля гистерезиса.



**Рис. 2.** Зависимость перемагничивающего поля от поля намагничивания при 300 К.

сти [4]. Для удобства сравнения модельной SW системе было приписано значение поля анизотропии бариевого феррита и намагниченность выражена в относительных единицах. Видно, что характер экспериментальной зависимости соответствует SW кривой. Смещение скачка намагниченности на экспериментальной кривой относительно теоретической в область меньших значений поля связано с наличием в исследуемом образце распре-

ления частиц по эффективным полям анизотропии в диапазоне  $H_a = 8-18$  кОе [2].

Для установления характера процессов намагничивания на разных участках экспериментальной кривой исследовались частные и предельная петли гистерезиса (последняя представлена на рис. 1). По полученным данным была определена зависимость поля перемагничивания  $H_S$  от намагничивающего поля  $H$  (рис. 2). Видно, что для полей намагничивания до 3.0 кОе поле  $H_S$  равно нулю, т.е. перемагничивание происходит без гистерезиса. Из этого следует, что начальный линейный участок кривой намагничивания отвечает обратимым процессам вращения вектора намагниченности.

Известно, что для магнитно-одноосной частицы поле, разграничивающее области обратимого и необратимого вращения (пороговое поле  $H_0$ ), зависит от ориентации оси легкого намагничивания и величины поля анизотропии [5]. Минимальное значение порогового поля ( $H_0^{\min} = H_a/2$ ) имеют частицы с ориентацией легкой оси относительно поля  $\theta = 45^\circ$ , а максимальное ( $H_0^{\max} = H_a$ ) — частицы с  $\theta = 0, 90^\circ$ . Для хаотического ансамбля частиц с единственным значением  $H_a$ , начиная с поля  $H = H_a/2$  и вплоть до  $H = H_a$ , в процесс необратимого вращения постепенно включаются частицы с ориентациями осей легкого намагничивания, отличными от  $\theta = 45^\circ$ .

В вопросе о пороговых полях для исследуемой системы необходимо иметь в виду еще два момента: распределение частиц по полям анизотропии и влияние термических флуктуаций. Частицы исследуемой системы относятся, согласно классификации [6], к категории малых SW частиц. Критерием этого служит соотношение между реальным объемом  $V$  частиц и критическим объемом  $V_S$  перехода из магнитоустойчивого в суперпарамагнитное состояние. Малыми считаются частицы, для которых  $V_S < V < 1000V_S$ . Это условие выполняется при 300 К не только для самых мелких ( $V/V_S \sim 3.5$ ) и средних ( $V/V_S \sim 130$ ), но и для самых крупных ( $V/V_S \sim 600$ ) частиц исследуемой системы. При уменьшении отношения  $V/V_S$  величина порогового поля уменьшается и его зависимость от угла  $\theta$  „уплощается“ в сравнении с большими SW частицами ( $V/V_S \rightarrow \infty$ ) [7]. Последнее позволяет считать магнитное поведение исследуемой разориентированной системы аналогичным поведению частицы с углом  $\theta = 45^\circ$ . С учетом сказанного выше становится понятным тот факт, что нижняя граница пороговых полей составляет  $H_0^{\min} \sim H_a^{\max}$ , а зависимость перемагничивающего поля от поля намагничивания достигает насыщения не в поле  $H_a^{\max} = 17.8$  кОе, а в поле порядка 9 кОе (рис. 2).

Предельное значение перемагничивающего поля  $H_S$  представляет собой коэрцитивную силу  $H_C$ , которая является важным параметром, характеризующим магнитное состояние частиц и качество порошка с точки зрения модельности. Согласно [4], коэрцитивная сила для ансамбля идентичных одноосных невзаимодействующих хаотически ориентированных частиц связана

с эффективным полем анизотропии соотношением

$$H_C = 0.48H_a, \quad (1)$$

где эффективное поле анизотропии дается посредством

$$H_a = H_K - NI_S. \quad (2)$$

Здесь  $H_K$  — поле магнитокристаллической анизотропии,  $NI_S$  — поле анизотропии формы.

Выражение (2) вполне справедливо для микрокристаллических порошков феррита  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Как было показано в [8], поле анизотропии для них, измеренное различными методами, в среднем составляет 13.8 ( $\langle d \rangle = 0.11 \mu\text{m}$ ) и 13.65 кОе ( $\langle d \rangle = 0.42 \mu\text{m}$ ). За уменьшение поля анизотропии по сравнению с макрокристаллом в данном случае ответственно поле анизотропии формы ( $NI_S \sim 4.8$  кОе).

Для исследуемой в настоящей работе нанокристаллической системы среднее эффективное поле анизотропии близко по значению к указанным выше микрокристаллическим системам ( $\langle H_a \rangle = 12.4$  кОе). При этом, как и в случае микрокристаллов, основным вкладом в магнитную анизотропию является вклад магнитокристаллической анизотропии. Однако поле анизотропии формы пластинчатых частиц исследуемой системы, даже с максимальным аспектным отношением  $d/h = 3$ , оказывается на порядок меньше поля магнитокристаллической анизотропии ( $H_K = 17.8$  кОе,  $NI_S \cong 1.8$  кОе), а за уменьшение эффективного поля анизотропии ответственна поверхностная анизотропия.

Значение коэрцитивной силы, полученное в данной работе из предельной петли гистерезиса, равно 5.3 кОе.

Заниженное по сравнению с теоретическим (1) значение  $H_C$  обычно связывают с такими причинами, как примесь многодоменных или суперпарамагнитных частиц и магнитное взаимодействие между частицами [9–11]. Как отмечалось выше, размер частиц исследуемой системы не превышает предела однодоменности ( $d = 1.3 \mu\text{m}$  [12]) и при 300 К все частицы находятся в магнитоустойчивом состоянии. Учитывая специфику исследуемой системы (близость объема частиц к критическому), необходимо было прежде всего рассмотреть влияние термических флуктуаций.

Согласно [7], истинное среднее поле анизотропии системы частиц  $\langle H_a \rangle$  связано с экспериментально наблюдаемым  $\langle \tilde{H}_a \rangle$  следующим соотношением:

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

где коэффициент  $Z$ , учитывающий термические флуктуации, определяется из уравнения

$$(Z - 1)Z^{-0.3} = \left( \frac{50kT}{\langle V \rangle I_S \langle \tilde{H}_a \rangle \mu_0} \right)^{0.7}. \quad (4)$$

Здесь  $k$  — постоянная Больцмана,  $\langle V \rangle$  — средний объем частиц системы,  $I_S$  — намагниченность,  $\mu_0$  — магнитная постоянная.

Нами получено численным методом значение  $Z = 1.04$ , что соответствует истинному значению поля анизотропии  $\langle H_a \rangle = 12.9$  кОе и значению коэрцитивной силы  $H_C = 5.5$  кОе. Наблюдаемое расхождение полученного с учетом термических флуктуаций значения  $H_C$  с определенным по формуле (1) с подстановкой  $\langle H_a \rangle$  в качестве истинного поля анизотропии ( $H_C = 6.2$  кОе) потребовало оценки роли межчастичного взаимодействия.

### 3. Межчастичное магнитное взаимодействие

Принято считать, что в плотноупакованной системе малых частиц магнитное взаимодействие между ними может существенно исказить ее истинные свойства. Взаимодействие может быть как положительным, так и отрицательным, способствуя соответственно намагничиванию или размагничиванию образца. Как отмечалось в работе [13], в системах частиц бариевого гексаферрита присутствуют оба типа взаимодействия, но один из них обычно доминирует.

В данной работе для оценки межчастичного магнитостатического взаимодействия в нанокристаллическом плотноупакованном порошке гексаферрита бария использовалась методика, основанная на измерении кривых полевой зависимости остаточной намагниченности  $m_r(H) = \sigma_r(H)/\sigma_r(\infty)$  и  $m_d(H) = \sigma_d(H)/\sigma_d(\infty)$ . Изотермическая остаточная намагниченность  $\sigma_r$  определяется на термически размагниченном образце путем измерения частных и предельных петель гистерезиса при постепенно увеличивающемся значении максимального поля измерения;  $\sigma_r(\infty)$  — значение  $\sigma_r$ , полученное путем экстраполяции зависимости  $\sigma_r = f(1/H)$  к бесконечно большому полю. Остаточная намагниченность  $\sigma_d$  получается намагничиванием образца до насыщения с последующим уменьшением поля до нуля, изменением знака (направления) поля, его увеличением до заданного значения и выключения. Величина  $\sigma_d(\infty)$  аналогична  $\sigma_r(\infty)$ , и представляет собой экстраполированное значение  $\sigma_d$  в бесконечно большом поле.

Согласно [14], зависимости  $m_r(H)$  и  $m_d(H)$  для системы невзаимодействующих однодоменных магнитно-одноосных частиц связаны между собой соотношением

$$m_d(H) = m_r(\infty) - 2m_r(H) = 1 - 2m_r(H). \quad (5)$$

Любое отклонение от линейности в графике  $m_d(H) = f(m_r(H))$  (график Хенкеля [15]) указывает на наличие взаимодействия.

На рис. 3 приведены экспериментальные полевые зависимости  $m_r$  и  $m_d$ , а на рис. 4 — полученный с их использованием график Хенкеля для исследуемого порошка. Вогнутость экспериментальной кривой  $m_d = f(m_r)$  относительно прямой линии свидетельствует о преобладании в ансамбле частиц отрицательного взаимо-

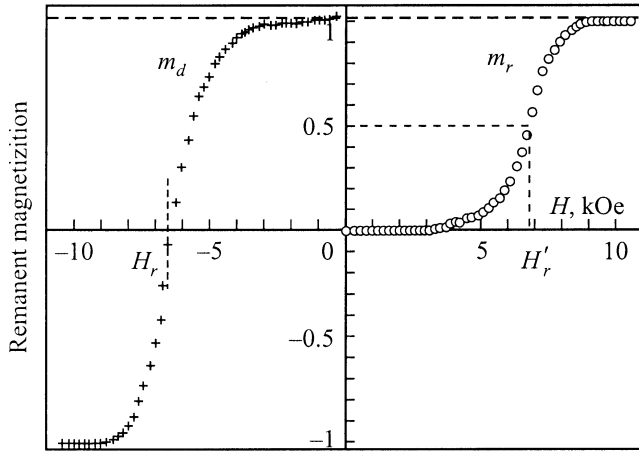


Рис. 3. Полевые зависимости остаточных намагниченностей  $m_r$  и  $m_d$ .

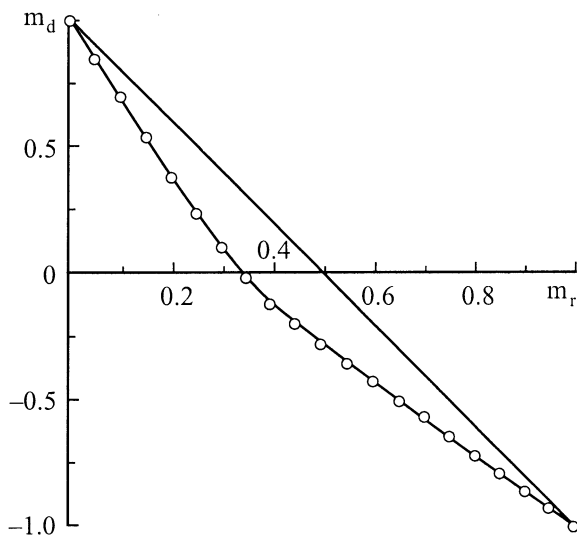


Рис. 4. График Хенкеля.

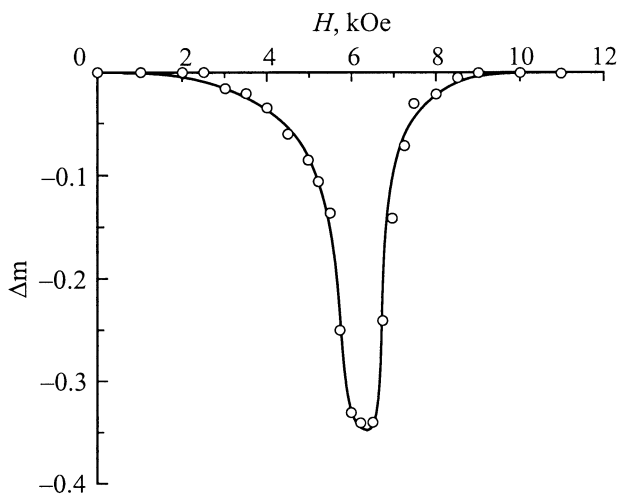


Рис. 5. Модифицированный график Хенкеля (график Келли [16]).

действия. Поскольку в графике Хенкеля сравниваются значения остаточной намагниченности  $m_r$  и  $m_d$  в одном и том же поле, для анализа процессов намагничивания и перемагничивания была дополнительно использована более информативная методика [16], в которой рассматривается отклонение от соотношения (5) как функция приложенного поля

$$\Delta m(H) = m_d(H) - (1 - 2m_r(H)). \quad (6)$$

Из представленной на рис. 5 зависимости видно, что эффект взаимодействия проявляется в интервале полей 3–9 кОе, который, согласно данным рис. 2, соответствует необратимым процессам намагничивания. Максимум взаимодействия ( $\Delta m = -0.34$ ) наблюдается в полях 6–6.5 кОе. Реконструированные с учетом взаимодействия, участки основной кривой намагничивания и предельной петли гистерезиса показаны штриховыми линиями на рис. 1. Оказалось, что отрицательное взаимодействие, как дестабилизирующий фактор, ощутимо только на участке „скачка“ намагниченности, а величины порогового поля и коэрцитивной силы практически не обнаруживают в данной системе его влияния. Так, поправка к величине  $H_C = 5.3$  кОе составляет всего 100 Ое. В результате истинное значение коэрцитивной силы, полученное с учетом термических флуктуаций и межчастичного взаимодействия, составило 90% от теоретического.

Таким образом, проведенные исследования показали, что магнитное поведение нанодисперсного порошка высокоанизотропного гексаферрита бария по ряду признаков и параметров достаточно хорошо описывается классической моделью, модифицированной применительно к ансамблю малых стонер-вольфарттовских частиц. Это позволяет сделать вывод о том, что в частицах с объемом, близким к критическому, намагничивание происходит путем когерентного вращения.

Обнаруженное в плотноупакованном ансамбле разориентированных нанокристаллов межчастичное магнитное взаимодействие, отрицательное по знаку, проявляется в области необратимых процессов намагничивания и при этом не оказывает заметного влияния как на вид кривой намагничивания, так и на значения коэрцитивной силы и критических полей, определяющих характер процессов намагничивания.

### Список литературы

- [1] L.P. Ol'khovik, Z.I. Sizova, Z.V. Golubenko, T.G. Kuz'micheva. *J. Magn. Magn. Mater.* **183**, 181 (1998).
- [2] З.В. Голубенко, А.С. Камзин, Л.П. Ольховик, Ю.А. Попков, З.И. Сизова. *ФТТ* **40**, 10, 1894 (1998).
- [3] Патент № 1724584 Украина С 01 G 49/00. Т.Г. Кузьмичева, Л.П. Ольховик (Украина), В.П. Шабатин (Россия). Приор. 28.06.90. Опубл. 07.04.92.

- [4] E.C. Stoner, E.P. Wohlfarth. *IEEE Trans. Magn.* **MAG-27**, 4, 3469 (1991).
- [5] С. Тикадзуми. *Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения.* Мир, М. (1987). 420 с.
- [6] H. Pfeiffer. *Phys. Stat. Sol. (a)* **120**, 233 (1990).
- [7] H. Pfeiffer. *Phys. Stat. Sol. (a)* **118**, 295 (1990).
- [8] P. Gönert, W. Schüppel, E. Sinn, F. Schumacher, K.A. Hempel, G. Turilli, A. Paoluzi, M. Rösler. *J. Magn. Magn. Mater.* **114**, 193 (1992).
- [9] K. Haneda, H. Kojima. *J. Amer. Ceram. Soc.* **57**, 68 (1974).
- [10] P. Gönert, E. Sinn, W. Schüppel, H. Pfeiffer, M. Rösler, Th. Schubert, M. Jurisch, R. Sellegger. *IEEE Trans. Magn.* **26**, 1, 12 (1990).
- [11] C.D. Mee, J.C. Jeschke. *J. Appl. Phys.* **34**, 1271 (1963).
- [12] K. Goto, M. Ito, T. Sakurai. *Jap. J. Appl. Phys.* **19**, 1339 (1980).
- [13] X. Batlle, M. Garcia del Muro, A. Labarta. *Phys. Rev.* **B-55**, 10, 6440 (1997).
- [14] E.P. Wohlfarth. *J. Appl. Phys.* **29**, 595 (1958).
- [15] O. Henkel. *Phys. Stat. Sol.* **7**, 919 (1964).
- [16] P.E. Kelly, K. O'Grady, P.I. Mayo, R.W. Chantrell. *IEEE Trans. Magn.* **MAG-25**, 3881 (1989).