

УДК 621.762.66.01

МАГНИТНОЕ СОСТОЯНИЕ СИСТЕМЫ НАНОЧАСТИЦ ГЕКСАГОНАЛЬНОГО ФЕРРИТА БАРИЯ

С.В. Блажевич*, Т.Г. Кузьмичева, С.В. Черников

Белгородский государственный университет,
Россия, 308015, г. Белгород, ул. Победы, 85

Исследовано влияние температурно-полевых воздействий на формирование магнитного состояния плотноупакованной нанодисперсной системы частиц феррита бария, полученной нетрадиционным криохимическим методом. Построена (H-T)-диаграмма, отражающая специфику исследуемой системы.

Введение

Актуальность изучения высокодисперсных систем гексагональных ферритов определяется прежде всего их прикладной значимостью – использованием в качестве записывающей среды. Связанная с этим проблема увеличения плотности магнитной записи обусловила главную тенденцию совершенствования порошковых ферритовых материалов – уменьшение линейных размеров частиц. Однако, как оказалось, магнитные свойства высокодисперсных систем существенно отличаются от свойств макроскопического аналога. Так, у бариевого феррита с удельной поверхностью частиц $S_{\text{spec}} \leq 50 \text{ m}^2/\text{g}$ уменьшение намагниченности может достигать 30% [1 - 3]. Причина этого заключается в повышении роли поверхности при уменьшении размеров кристаллов и в проявлении размерного эффекта при достижении критического объема частиц. Эти факторы в первом случае приводят к возмущению магнитной структуры приповерхностного слоя микрокристалла [4, 5], а во втором – к переходу в качественно новое магнитное состояние (суперпарамагнетизм). Вполне вероятно, что такой переход для реальной высокодисперсной системы может произойти в рабочем интервале температур носителя магнитной записи. В связи с этим возникла проблема магнитной нестабильности функциональных материалов и необходимость определения диапазона полей и температур ее существования.

В данной работе была поставлена задача экспериментального исследования магнитного состояния слабозвозмущенной внешним магнитным полем системы наночастиц гексагонального феррита $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$. При этом за основу были взяты результаты теоретического анализа температурной зависимости намагниченности ансамбля однодоменных частиц при переходе в суперпарамагнитное (СП) состояние в слабом магнитном поле [6].

Экспериментальные данные и обсуждение результатов

Нами был выбран базовый состав гексагонального феррита М-типа - $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, обладающий одноосной магнитокристаллической анизотропией (ОЛН || С), с большими константами анизотропии и обменной связи (ОЛН – ось легкого намагничивания).

Нанодисперсные порошки синтезировались криохимическим методом [7] с последующей термообработкой при $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$. Принадлежность синтезированных ферритовых порошков к структурному типу М была подтверждена рентгеновскими и мес-

* blazh@bsu.edu.ru

сбауэровскими исследованиями. Самые мелкие частицы с диаметром $d \sim 0,02$ мкм не имеют четкой огранки, более крупные – по форме близки к шестиграннику.

На рис. 1 приведена функция распределения частиц по размерам для системы, синтезированной при 800°C в течение 4 часов. Из распределения следует, что в системе до 70 % частиц не превосходят по диаметру 100 нм.

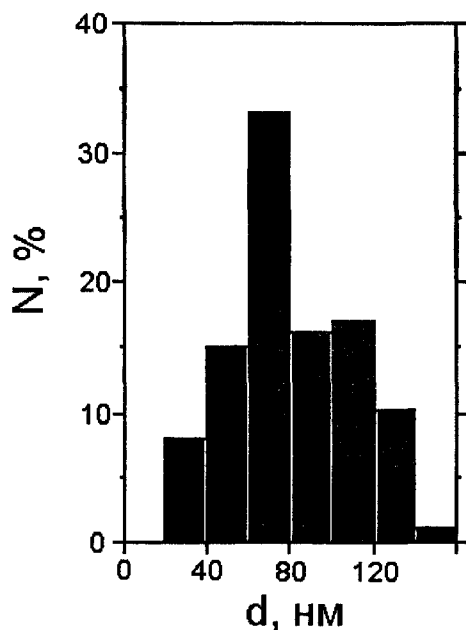


Рис. 1. Распределение частиц $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ по диаметру (отношение диаметра к толщине $d/h=2-3$)

При разработке технологии за основу взят криохимический метод получения исходной ферритообразующей смеси. Он основан на химическом смешении исходных компонентов, в качестве которых использовали хорошо растворимые в воде нитраты Ba(II) и Fe(III) . После приготовления индивидуальных растворов, фильтрования и определения содержания основного вещества (1-2 моль/л для раствора $\text{Fe(NO}_3)_3$ и 0,3-0,32 моль/л для раствора $\text{Ba(NO}_3)_2$) проводили их смешение в стехиометрическом для конечного продукта соотношении (6:1). Полученный смешанный раствор превращали с помощью пневматической форсунки (избыточное давление $(4-10) \cdot 10^4$ Па) в монодисперсный поток капель, который направлялся в жидкий азот. В результате криокристаллизации образовывались криогранулы, представлявшие собой, согласно данным рентгеновских и электронно-микроскопических исследований, механическую смесь кристалликов льда с рентгеноаморфной фазой замороженного раствора нитратов Ba(II) и Fe(III) . Удаление кристалликов льда проводили сублимационной сушкой в сублиматоре КС-30 на поддонах из нержавеющей стали.

Результативность криохимического метода на данной стадии технологического процесса состоит в достижении однородного распределения компонентов истинного раствора в солевом каркасе каждой криогранулы.

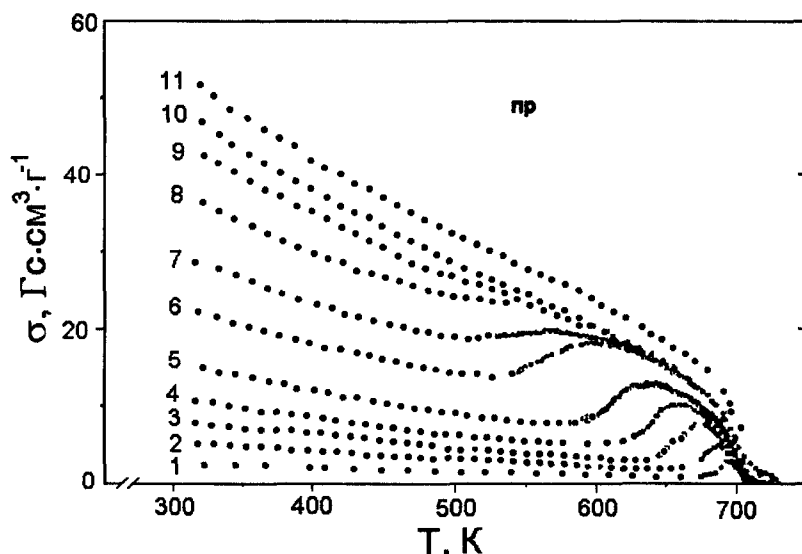


Рис. 2. Температурная зависимость удельной намагниченности при фиксированных значениях магнитного поля H (кЭ): 1-0.5; 2-2.3; 3-3.5; 4-4.1; 5-4.6; 6-6.9; 7-6.5; 8-7.5; 9-7.5; 10-8.0; 11-10.0

При разработке технологии за основу взят криохимический метод получения исходной ферритообразующей смеси. Он основан на химическом смешении исходных компонентов, в качестве которых использовали хорошо растворимые в воде нитраты Ba(II) и Fe(III) . После приготовления индивидуальных растворов, фильтрования и определения содержания основного вещества (1-2 моль/л для раствора $\text{Fe(NO}_3)_3$ и 0,3-0,32 моль/л для раствора $\text{Ba(NO}_3)_2$) проводили их смешение в стехиометрическом для конечного продукта соотношении (6:1). Полученный смешанный раствор превращали с помощью пневматической форсунки (избыточное давление $(4-10) \cdot 10^4$ Па) в монодисперсный поток капель, который направлялся в жидкий азот. В результате криокристаллизации образовывались криогранулы, представлявшие собой, согласно данным рентгеновских и электронно-микроскопических исследований, механическую смесь кристалликов льда с рентгеноаморфной фазой замороженного раствора нитратов Ba(II) и Fe(III) . Удаление кристалликов льда проводили сублимационной сушкой в сублиматоре КС-30 на поддонах из нержавеющей стали.

На термически размагниченных порошковых образцах ($\rho \sim 3$ г·см) с беспорядочно ориентированными частицами исследовали полевые ($H \leq 17$ кЭ) и температурные ($300\text{ K} - T_c$) зависимости удельной намагниченности σ (рис.2). Для их анализа использовали подход Н. Pfeiffer, теоретически обоснованный им для случая малых полей ($H \ll H_a$; H_a – поле магнитной анизотропии) [6]. Согласно [6], при повышении температуры вследствие перехода частиц системы в суперпарамагнитное (СПМ) состояние, в котором магнитный момент частицы не закреп-

лен вдоль оси легкого намагничивания, а флуктуирует в пространстве под действием тепловой энергии, должно наблюдаться значительное возрастание намагниченности (максимум). Температура T_B , при которой происходит резкое увеличение σ , называется температурой блокировки. В реальных высокодисперсных системах СПМ-переход происходит в интервале температур ($T_B^{(1)} - T_B^{(2)}$). Температура начала перехода $T_B^{(1)}$ определяется по положению минимума $\sigma(T)$, $T_B^{(2)}$ (конец перехода) – по положению максимума.

Исследования, проведенные в данной работе, впервые показали, что аномалия температурной зависимости σ имеет место и в больших полях ($H \leq H_a$; для феррита бария при 300 К поле магнитокристаллической анизотропии $H_a = 17,8$ кЭ [8]). При этом с ростом поля максимум σ смещается в сторону более низких температур, ширина его увеличивается, амплитуда уменьшается. В полях 7 и 7,5 кЭ наблюдается точка перегиба. Смещение по температуре обусловлено зависимостью T_B от приложенного поля [9]:

$$T_{BH} = T_{B0}(1 - H/H_a)^2 \text{ для } H \ll H_a, \quad (1)$$

где T_{B0} и T_{BH} соответствует $H = 0$ и $H \neq 0$.

Влияние магнитного поля может быть выражено в терминах критического объема частиц V_S [10]:

$$V_{SH} = V_{S0}/(1 - H/H_a)^2, \quad (2)$$

где V_{S0} – критический объем частицы в нулевом поле. Видно, что с увеличением поля критический объем возрастает, т.е. переход частиц данного объема в СПМ-состояние становится возможным при более низкой температуре. При исследовании полевых зависимостей намагниченности обнаружена аномалия в виде «скачка» намагниченности (рис.3). Область «скачка» ограничена интервалом критических полей ($H_{CR}^{(1)} - H_{CR}^{(2)}$). Первое критическое поле $H_{CR}^{(1)}$ определяли по «отрыву» $\sigma(H)$ от начала линейного участка. $H_{CR}^{(2)}$ соответствует началу участка приближения намагниченности к насыщению, оно было определено из кривых $\sigma(H)$,

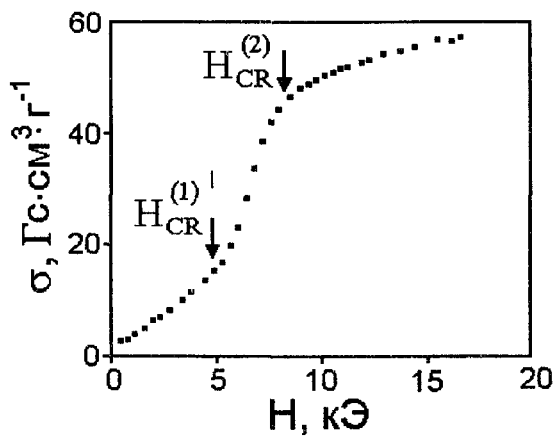


Рис.3. Изотерма полевой зависимости намагниченности.

обработанных по методу Акулова [11].

Проведенные исследования частных петель гистерезиса показали, что нестандартный вид основной кривой намагничивания отражает специфику процессов намагничивания в системе однодоменных частиц, с объемом, близким к критическому. Так, при 300 К область полей вплоть до 5 кЭ соответствует обратимым процессам вращения вектора намагниченности (остаточная намагниченность $\sigma_r = 0$), а при $H > H_{CR}^{(1)}$ $\sigma_r \neq 0$, что указывает на необратимость процессов намагничивания.

Указанные особенности магнитной структуры малых частиц обусловлены, помимо изменения магнитной анизотропии, нарушением обменного взаимодействия в структурно-дефектной открытой поверхности частиц и прилегающих к ней слоях. Подтверждением этому явились результаты экстраполяции полученных в данной работе зависимостей $\sigma(H)$ к бесконечно большому полю, которые показали, что экстраполяционные значения σ для исследуемого нанодисперсного порошка при всех температурах соответствуют литературным данным для макрообъекта.

(H-T)-диаграмма магнитного состояния

На основании данных о критических параметрах $T_B^{(1),(2)} = f(H)$ и $H_{CR}^{(1),(2)} = f(T)$, а также о распределении частиц по полям анизотропии построена (H-T)-диаграмма магнитного состояния системы нанокристаллов $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ для температурного диапазона (300 К – T_c) (рис. 4).

На полученной диаграмме при $T < T_c$ выделяются четыре области. Область 1, расположенная под линией $H_{CR}^{(1)}(T)$, однозначно соответствует магнитоустойчивому состоянию частиц, заблокированному эффективной магнитной анизотропией (магнитокристаллической, анизотропией формы, «поверхностной»). Процессы намагничивания в этой области протекают обратимо.

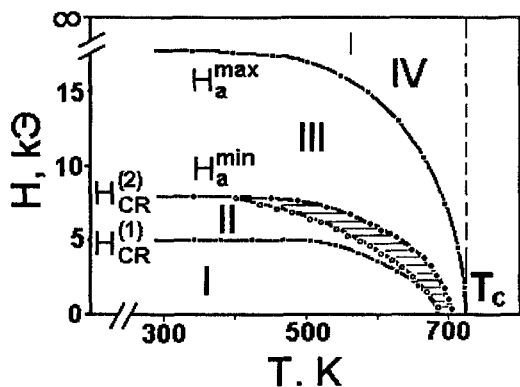


Рис. 4. Диаграмма магнитного состояния. Результаты измерений температуры блокировки: $\cdot - T_R^{(1)}$, $\circ - T_R^{(2)}$; результаты измерений критических полей $H_{CR}^{(1)}$ и $H_{CR}^{(2)}$: сплошные линии.

В области II, ограниченной линиями $H_{CR}^{(1)}(T)$ и $H_{CR}^{(2)}(T)$, процессы намагничивания протекают необратимо. Пороговые поля, с которых начинается необратимое вращение векторов намагниченности в системе хаотически ориентированных частиц, лежат в диапазоне $H_{CR}^{(1)} \leq H \leq H_{CR}^{(2)}$ из-за распределения частиц по размерам и, тем самым, по полям анизотропии. Магнитное состояние системы в этой области неоднородно. Особый интерес представляет состояние системы в заштрихованной подобласти. Здесь происходит постепенный (по полю и/или по температуре) переход частиц $V = V_{SH}$ в суперпарамагнитное состояние.

В невозмущенной внешним магнитным полем данной высокодисперсной системе частиц такой переход становится возмож-

ным за 30 К до T_c . Приложенное поле, как следует из формулы (2), увеличивает критический объем, стимулируя переход частиц системы (за счет тепловых флуктуаций) в СПМ-состояние. Специфика такого состояния заключается в том, что полевое воздействие, с одной стороны, способствует преодолению поля анизотропии, а с другой (особенно в высокополевой части) – ограничивает пространственные флуктуации вектора намагниченности направлениями собственно поля и ближайшего к нему направления легкого намагничивания.

В полях выше $H_{CR}^{(2)}$ (области III-IV) все частицы системы переходят в состояние, заблокированное внешним магнитным полем. Выделение области III обусловлено распределением частиц системы по полям анизотропии. Это распределение для различных температур получено из полевой зависимости остаточной намагниченности методом, развитым для высокодисперсных систем [10]. При 300 К верхний предел распределения $H_a = 18$ кЭ практически совпадает со значением поля магнитокристаллической анизотропии. Это значение относится к наиболее крупным частицам, для которых вклады анизотропии формы и «поверхностной» анизотропии минимальны. Причем учет анизотропии формы сдвигает H_a в сторону меньших значений не более чем на 2 кЭ. Вклад «поверхностной» анизотропии проявляется в наличии значений $H_a < 16$ кЭ, а нижний предел распределения $H_a = 8$ кЭ соответствует самым малым частицам, для которых влияние структурно возмущенного поверхностного слоя наиболее ощутимо. Значение H_a^{min} совпадает со значением $H_{CR}^{(2)}$, следовательно, линия $H_{CR}^{(2)}(T)$ отражает температурную зависимость H_a для частиц с минимальной энергией анизотропии. Верхняя граница области III определяется температурной зависимостью поля магнитокристаллической анизотропии.

Итак, область III – это область приближения высокодисперсной системы к насыщению, где внешнее магнитное поле постепенно блокирует магнитные моменты всех частиц, преодолевая энергию магнитной анизотропии.

В высокополевой области IV происходит подавление локальной неколлинеарности магнитных моментов ионов поверхностного слоя частиц, вызванной нарушением обменных связей. Как известно, специфической особенностью высокодисперсных систем являются заниженные по сравнению с макроскопическим объемом значения на-

магнитности насыщения. Этот факт объясняют существованием так называемой «скошенной» магнитной структуры в приповерхностной области частиц. Указанные особенности магнитной структуры малых частиц обусловлены, помимо изменения магнитной анизотропии, нарушением обменного взаимодействия в структурно-дефектной открытой поверхности частицы и прилегающих к ней слоях [10]. Подтверждением этому явились результаты экстраполяции полученных в данной работе зависимостей $\sigma(H)$ к бесконечно большому полю, которые показали, что экстраполяционные значения σ для исследуемого нанодисперсного порошка при всех температурах соответствуют литературным данным для макрообъекта.

Заключение

На основе криохимической технологии разработан метод получения высокодисперсного порошка гексагонального феррита бария. Синтезирована не имеющая аналогов модельная нанодисперсная система высокоанизотропного ферритмагнетика, позволяющая исследовать и объяснить специфику магнитных состояний частиц с размером, близким к критическому. Получена в широком диапазоне температур и магнитных полей (H-T)-диаграмма, выявлена область магнитной нестабильности системы наночастиц, используемых в качестве носителя магнитной записи.

Данная работа частично поддержана фондом РФФИ, грант № 05-02-16512, и внутренним грантом БелГУ 2006 г.

Литература

1. Kurisu S., Ido T., Yokoyama H. IEEE Trans. Magn. – 1987. – MAG-25, № 5. – P. 3137.
2. P. Gornert, E. Sinn, M. Rosler. Key-Eng. Mater. – 1991. – Vol.58. – P. 129.
3. Камзин, А.С. / А.С. Камзин, Т.Г. Кузьмичева, Л.П. Ольховик // ЖТФ. – 1994. – Т. 20, № 1. – С. 32.
4. J.M.D. Coey. Phys. Lett. – 1971. - Vol. 27. – P. 1140.
5. A.H. Morrish, K. Haneda, P.J. Schurer. –J. de Phys. – 1976. - Vol.37, № C6. - P. 301.
6. Pfeiffer H., Schuppel W., J. Magn. Magn. Mater. – 1994. – Vol. 130. – P. 92 – 98.
7. T.G. Kuz'micheva, L.P. Ol'khovik, V.P. Shabatin. IEEE Trans. Magn. – 1995. Vol.1. -P. 800.
8. Смит, Я. Ферриты / Я. Смит, Х. Вейн.– М. : ИЛ, 1962. – 504 с.
9. Chantrell R.W., El-Hilo M., O'Grady K. IEEE Trans. Magn. – 1991. - Vol. 27, № 4. – P. 3570 – 3578 (a).
10. Pfeiffer H. Phys. Stat. Sol. (a). – 1990. - Vol. 120. – P. 233 – 245.
11. Тикадзуми, С. Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения / С. Тикадзуми. – М. : Мир, 1987. – 420 с.

MAGNETIC STATE OF THE BARIUM HEXAFERRITE NANOCRYSTAL SYSTEM

S.V. Blazhevich, T.G., Kuz'micheva, S.V. Chernikov

Belgorod State University,
Russia, 308015, Belgorod, Pobeda str., 85

Unconventional method available for preparation of nanocrystalline highly anisotropic barium ferrite powder has been developed using cryochemical technology. Influence of temperature and electromagnetic field on magnetic state of the tight-packed fine particles of near critical size is studied. The (H-T)-diagram has been obtained.