

PACS: 75.20.-g; 75.30.Gw; 75.50.Gg; 75.50.Tt

УДК :537.622.6, 537.624, 537.638.2

Диагностика магнитного состояния реальной высокодисперсной ферритовой системы с широким распределением частиц по размерам

К.А. Мозуль, Л.П. Ольховик, З.И. Сизова, Е.В. Шуринова

*Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
61022, г. Харьков, пл. Свободы, 4
mozul@karazin.ua*

Исследовано магнитное состояние системы частиц гексаферрита $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ с достаточно широким распределением по размерам в пределах однодоменности. Для получения феррита применялся метод с использованием элементов криохимической технологии, благодаря чему достигнута полная ферритизация при температуре 900 °С. Наличие суперпарамагнитного состояния определялось методом измерения температурных зависимостей намагниченности. Выявлены температурно-полевые условия перехода высокоанизотропных частиц из магнитоустойчивого в суперпарамагнитное состояние, на основании чего сформирована соответствующая (H-T) диаграмма.

Ключевые слова: нанокристалл, гексаферрит, магнитное состояние.

Досліджено магнітний стан системи частинок гексафериту $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ з досить широким розподілом за розмірами в межах однодоменності. Для отримання фериту використовувався метод з використанням елементів криохімічної технології, завдяки чому досягнута повна феритизація при температурі 900 °С. Наявність суперпарамагнітного стану визначалась методом вимірювання температурних залежностей намагніченості. З'ясовано температурно-польові умови переходу високоанізотропних частинок з магнітоустойчивого в суперпарамагнітний стан, на підставі чого сформатована відповідна (H-T) діаграма.

Ключові слова: нанокристал, гексаферит, магнітний стан.

The magnetic state of a particles system of $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrite with sufficiently broad size distribution within a single domain range was investigated. To obtain the ferrite was used method, that employing elements of cryochemical technology, thereby achieved full ferritization at 900 °С. The presence of superparamagnetic state was determined by measuring the temperature dependence of the magnetization. The temperature-field transition conditions of highly anisotropic particles from magnetostable to the superparamagnetic state were determined, whereby the corresponding (H-T) diagram formatted.

Keywords: nanocrystal, hexaferrite, the magnetic state.

Введение

Проблематика малых частиц и их ансамблей сложна в силу многих взаимосвязанных факторов: распределения частиц по размерам и, соответственно, по магнитным параметрам; образования различных самоорганизованных структур, обусловленных межчастичным магнитным взаимодействием; размерного эффекта, связанного с переходом из магнитоустойчивого в суперпарамагнитное состояние; поверхностными эффектами, обусловленными влиянием структурно-дефектной приповерхностной области частицы с возмущенной магнитной структурой.

В предыдущих работах по высокодисперсным ферритовым материалам [1,2] нами использовались системы нанокристаллов ($d = 5 - 100$ нм) и микрочастиц ($d = 0,1 - 1,4$ мкм), по магнитным характеристикам близкие к модельным и по поведению

в магнитном поле достаточно хорошо прогнозируемые в соответствии с известными теоретическими моделями [3-5]. В данной работе исследовалась реальная высокодисперсная система однодоменных частиц, характеризующаяся достаточно широким их распределением по размерам, охватывающим полностью нанометровый диапазон и частично – микродиапазон однодоменности. Ставилась задача показать, насколько успешно можно анализировать магнитное состояние системы частиц в целом и индивидуальный вклад частиц разной масштабности в эффективные магнитные параметры порошкового образца.

Объект исследования и технология его получения

Объектом исследования служил высокоанизотропный ферримагнетик –

кальцийсодержащий гексаферрит бария ($\text{Ca}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$). Получение высокодисперсного порошка данного химического состава является технологически проблемным из-за критически малого радиуса иона кальция ($r=1,06 \text{ \AA}$). В связи с этим использовалась наиболее результативная криохимическая технология, обеспечивающая высокую химическую однородность исходной многокомпонентной солевой смеси [6].

Учитывая тот факт, что в случае макроскопического аналога $\text{Ca}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ полную ферритизацию обеспечивает температура 1270°C [7], то есть гораздо большая, чем для гексаферрита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (1150°C), в случае высокодисперсной исследуемой системы частиц ферритизация, по аналогии, была проведена в атмосферной среде при более высокой температуре, а именно $900\text{-}1000^\circ\text{C}$ вместо 800°C для феррита бария [8].

Результаты аттестации синтезированного порошка

Поскольку высокодисперсный порошок феррита $\text{Ca}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ получен впервые, необходимо было провести комплексное исследование его качества. Для этого использовались следующие методики: рентгеновский фазовый анализ, электронная микроскопия, анализ основной кривой намагничивания.

Как видно из табл. 1, наряду с основной фазой гексагонального феррита, в порошке присутствует примесная фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, содержание которой составляет порядка 7%. Расчет параметров кристаллической решетки показал, что параметр a кальцийсодержащего гексаферрита остается практически неизменным по сравнению с базовым составом $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [9], а наблюдаемое уменьшение параметра c косвенно подтверждает вхождение ионов Ca^{2+} в кристаллическую структуру феррита.

Для оценки качества полученного порошка как магнитного материала, а также проверки степени его соответствия модельной стонер-вольфартовской (SW) системе идентичных однодоменных магнитноодноосных хаотически ориентированных частиц [3] необходимо было установить вид основной кривой намагничивания. Измерения проводились на термически размагниченном уплотненном (фактор упаковки $p \sim 0,4$) порошковом образце с беспорядочно ориентированными частицами в полях до 20 кЭ. Основная кривая намагничивания $\sigma(H)$ исследуемого образца представлена на рис. 1. Там же, на вставке, для сравнения приведены теоретическая SW кривая и кривые намагничивания нано- и микродисперсного порошковых образцов феррита базового состава $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Как видно, кривая для синтезированного порошка близка по характеру как к теоретической, так и к экспериментальной кривой для нанодисперсного

образца. Небольшое отклонение от линейности на начальном участке кривой (в виде выпуклости, характерной для системы микрокристаллов) указывает на наличие в порошке $\text{Ca}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ незначительного количества микрокристаллических частиц. Сделанный вывод согласуется с результатами проведенных электронно-микроскопических исследований (рис. 2, вставка), а данная методика может служить независимым способом аттестации высокодисперсных ферритовых материалов.

Обсуждение экспериментальных результатов

Преобладание в исследуемой высокодисперсной системе наноразмерных частиц позволяет прогнозировать в рассматриваемом интервале температур (300 – 700 К) изменение их магнитного состояния – переход из магнитоустойчивого (МС) в суперпарамагнитное (СПМ) состояние.

Согласно теоретическим модельным представлениям, развитым в работе [10], на СПМ переход в системе однодоменных частиц с объемами, равными критическому V_s , указывает наличие максимума на температурной зависимости намагниченности в полях, существенно меньших поля эффективной магнитной анизотропии, смещение максимума в сторону более низких температур и его размытие с увеличением внешнего магнитного поля.

На рис. 3. представлены экспериментальные зависимости удельной намагниченности от температуры при фиксированных значениях

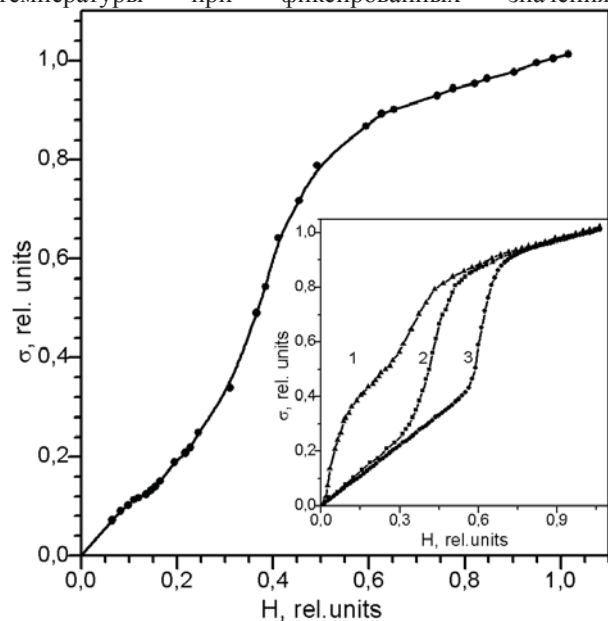


Рис. 1. Основная кривая намагничивания исследуемого порошкового образца $\text{Ba}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ (300К).

На вставке: теоретическая SW кривая (3), кривые намагничивания нано- (2) и микродисперсного (1) порошка $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

магнитного поля в диапазоне (1 – 8 кЭ) вплоть до исчезновения наблюдаемого эффекта. Характер зависимостей $\sigma(T)$ для $H=1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0$ кЭ полностью соответствует теоретической трактовке для диапазона малых полей. В диапазоне полей $H \geq 6,0-7,0$ кЭ максимум явно не выражен, а, начиная с $H=7,5$ кЭ (значения, близкого к H_a^{min} из распределения частиц по полям магнитной анизотропии, рис. 3., вставка) зависимость $\sigma(T)$ имеет вид, характерный для системы магнитоустойчивых частиц. Поля же $H \geq H_a^{min}$ постепенно подавляют пространственные флуктуации магнитного момента частиц, «привязывая» его к своему направлению.

Для исследуемой системы частиц с реальным

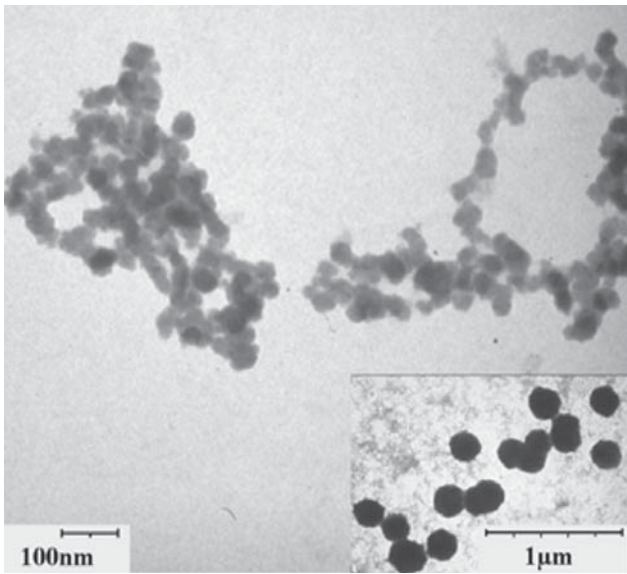


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок частиц $Ba_{0,5}Ca_{0,5}Fe_{12}O_{19}$.

распределением по объемам и полям магнитной анизотропии переход из МС в СПМ состояние реализуется в конечном интервале температур, ограниченном критическими температурами блокировки магнитного момента частицы, $T_{BH}^{(1)}$ и $T_{BH}^{(2)}$. Началу перехода соответствует температура $T_{BH}^{(1)}$ (определяется по положению минимума на кривой $\sigma(T)$), окончанию перехода – $T_{BH}^{(2)}$ (определяется по положению максимума на данной зависимости).

На основании полученных зависимостей $T_{BH}^{(1,2)} = f(H)$ была построена (H–T) диаграмма магнитного состояния для исследуемой системы частиц. На представленном рис.4. выделены четыре области магнитного состояния (I – СПМ, II и II' – МС, III – ПМ). Линиями $T_{BH}^{(1)} = f(H)$ и $T_{BH}^{(2)} = f(H)$ ограничена заштрихованная область (I) специфического для системы малых частиц СПМ состояния, достаточно протяженная по температуре и полю. Поскольку исследуемый материал является высокоанизотропным, переход в СПМ состояние только за счет термических

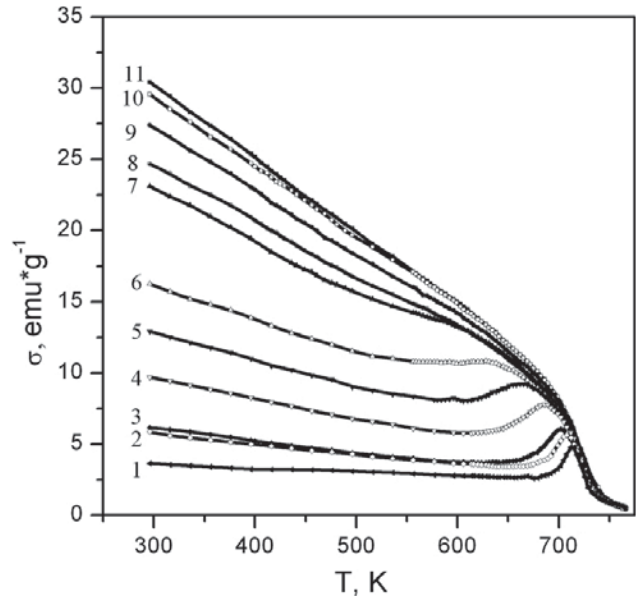


Рис. 3. Температурная зависимость намагниченности системы частиц $Ba_{0,5}Ca_{0,5}Fe_{12}O_{19}$ при фиксированном значении внешнего магнитного поля H, кЭ:

1 – 1,0; 2 – 1,5; 3 – 2,0; 4 – 3,0; 5 – 4,0; 6 – 5,0; 7 – 6,0; 8 – 6,5; 9 – 7,0; 10 – 7,5; 11 – 8,0.

флуктуаций, как и следовало ожидать, происходит в области достаточно высоких температур, а именно, за 50 – 70 К до температуры Кюри ($T_C=730$ К). В табл.2. приведены размеры частиц, определяющих магнитное состояние в «узловых» точках СПМ области. Расчет проводился по следующим формулам:

$$V_{SO} = \frac{(50KT)}{\langle H_a \rangle I_S}, \quad (1)$$

$$V_{SH} = \frac{V_{SO}}{(1 - H/H_a)^2} \quad [10]. \quad (2)$$

Здесь $\langle H_a \rangle$ – среднее значение из распределения частиц по полям магнитной анизотропии $N = f(H_a)$; I_S – намагниченность порошкового образца в целом в максимальном по величине поле.

Как видно из табл.2, в отсутствие поля, за счет термических флуктуаций, переход МС → СПМ в интервале 650 – 710 К наиболее вероятен практически для всех частиц нанометрового диапазона. Внешнее магнитное поле $H \sim 7,5$ кЭ способно простимулировать данный процесс уже при 500 К для частиц с диаметром менее 40 нм. Следует отметить, что «узловая» точка с координатами ($T = 500$ К, $H = 7,5$ кЭ) на диаграмме магнитного состояния (рис.4.) принадлежит замыкающей СПМ области линии $H_a^{ef}(T)$. Это закономерно, если учесть, что поле, достигающее значения эффективного поля анизотропии, из стимулирующего СПМ переход становится блокирующим магнитные моменты частиц.

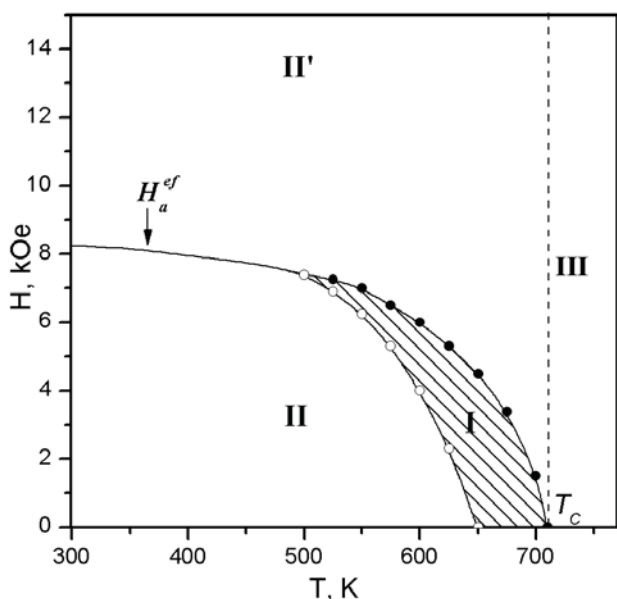


Рис. 4. Диаграмма магнитного состояния системы однодоменных частиц кальцийсодержащего гексаферрита бария: $T_{BH}^{(1)}$ – (○); $T_{BH}^{(2)}$ – (●).

Поле эффективной анизотропии H_a^{ef} определялось из данных для коэрцитивной силы, причем использовалась формула $H_c = 0,48H_a$ [3], не учитывающая влияние термических флуктуаций магнитных моментов частиц с объемами, равными критическому V_{SH} в интервале (500 – 700) К.

Области II и II' относятся к магнитоустойчивому состоянию исследуемой системы. При этом область II соответствует состоянию частиц, заблокированному эффективной магнитной анизотропией, а область II' – область приближения высокодисперсной системы к насыщению, где внешнее магнитное поле постепенно блокирует магнитные моменты всех частиц. Область III (при $T \geq T_c$) традиционно считается областью неупорядоченного парамагнитного состояния. Однако, в присутствии внешнего магнитного поля, значение которого превышает критическое, согласно работе [11], в системе наночастиц возможно возникновение специфического индуцированного суперпарамагнетизма.

Заклучение

Таким образом, впервые показана возможность достаточно информативного анализа магнитного состояния реальной системы частиц с распределением по размерам, полностью перекрывающим нанометровый и частично микрометровый диапазон в пределах однодоменности.

Авторы благодарны коллективу лаборатории наноразмерных порошковых материалов Белгородского государственного университета (Россия) за предоставленный образец ферритовой шихты.

1. L.P. Ol'khovik, Z.I. Sizova, Z.V. Golubenko, T.G. Kuz'micheva, J. Magn. Magn. Mater., 183, 181 (1998).
2. Л.П. Ольховик, М.М. Хворов, Н.М. Борисова, З.В. Голубенко, З.И. Сизова, Е.В. Шуринова, ФТТ, 45, 4, 643 (2003).
3. E.S. Stoner, E.P. Wohlfarth, IEEE Trans. Magn., 27, 3469 (1991).
4. H. Pfeiffer, W. Schüppel, J. Magn. Magn. Mater., 130, 92 (1994).
5. P.E. Kelly, K. O'Grady, P.L. Mayo, R.W. Chantrell, IEEE Trans. Magn. MAG-25, 5, 3881 (1989).
6. Ю.Д. Третьяков, Н.Н. Олейников, А.П. Можаяев, Основы криохимической технологии: Учебное пособие для вузов, Москва: Высшая школа, 142 (1987).
7. Hiroshi Yamamoto, et.al. J. Phys. Soc., Japan, 18, 11, 1700 (1963).
8. Т.Г. Кузьмичева, Л.П. Ольховик, В.П. Шабатин, пат. 1724584, Зарегистр. 29.06.93. Бюл.№13.
9. Я. Смит, Х. Вейн, Ферриты. М.: Издательство иностранной литературы, 504 (1962).
10. H. Pfeiffer, Phys. Stat. Sol. (a), 120, 233 (1990).
11. В.И. Николаев, И.А. Род, Основные особенности магнитной фазовой диаграммы системы наночастиц. Сборник научных трудов 12-ой Международной Плесской конференции по магнитным жидкостям. 2006. 30 августа–2 сентября. Плёс, Россия. С. 147–152.

Таблица 2

Оценка размера частиц, претерпевающих СПМ переход при трех критических температурах

T_B , К	I_s , Гс	H_a^{min} , кЭ < H_a >, кЭ	V_{so} , 10^{18} см^3	H, кЭ	V_{SH} , 10^{18} см^3	d, нм (d/h ~ 3)
650	65	~1,2	133	0		60
710	20	1,6	153	0		84
500	145	11,3	2,1	7,5	19	42