

PACS numbers: 75.20.Ck, 75.30.Gw, 75.50.Tt, 75.60.Jk, 75.75.Cd, 81.07.Wx, 81.40.Rs

## **Критичні поля оберненого магнетування системи нанокристалів з об'ємами, близькими до суперпарамагнетного**

Л. П. Ольховик, З. І. Сизова

*Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна,  
пл. Свободи, 4,  
61077 Харків, Україна*

Запропоновано методику визначення температурної залежності критичного поля оберненого магнетування для системи частинок з реальним розподілом за морфологічними параметрами та об'ємами, близькими до суперпарамагнетного. Експериментальні дані оброблялися з урахуванням впливу термічних флуктуацій та переходу частинок до суперпарамагнетного стану. Методику застосовано при вивченні специфіки магнетних властивостей системи нанокристалів високоанізотропного гексагонального фериту барію.

The procedure for determination of temperature dependence of reversal-magnetization critical field for system of particles with real distribution by morphological parameters and with volumes close to superparamagnetic ones is proposed. Experimental data are processed with consideration for thermal fluctuations and transition of particles to superparamagnetic state. This procedure is used to study the specificity of magnetic properties of a system of the high-anisotropic hexagonal barium-ferrite nanocrystals.

Предложена методика определения температурной зависимости критического поля обратного намагничивания для системы частиц с реальным распределением по морфологическим параметрам и объемами, близкими к суперпарамагнитному. Экспериментальные данные обрабатывались с учетом влияния термических флуктуаций и перехода частиц к суперпарамагнитному состоянию. Методика применена при изучении специфичности магнитных свойств системы нанокристаллов высокоанизотропного гексагонального феррита бария.

**Ключові слова:** гексаферит, нанокристал, процеси магнетування, критичне поле, суперпарамагнетний стан.

*(Отримано 5 березня 2009 р.)*

## 1. ВСТУП

Відомо, що для магнетоодновісної однодоменної частинки критичне (порогове) поле ( $H_k$ ), вище якого процеси обертання вектора магнетованості стають необоротними, залежить від величини поля анізотропії ( $H_a$ ) і від кута  $\psi$  між напрямком поля й віссю легкого магнетування частинки [1].

Для частинки, об'єм якої за даної температури набагато перевищує критичний суперпарамагнетний об'єм  $V_s$  ( $V/V_s \rightarrow \infty$ ), зведене критичне поле дорівнює

$$h_k(\psi) = H_k(\psi)/H_a = (\cos^{2/3}\psi + \sin^{2/3}\psi)^{-3/2}. \quad (1)$$

Як видно з (1), критичне поле мінімальне й дорівнює половині поля анізотропії у випадку  $\psi = 45^\circ$  та максимальне й дорівнює полю анізотропії у випадку  $\psi = 0^\circ$  і  $90^\circ$ .

Якщо ж об'єм частинки не перевищує  $1000V_s$ , то енергетичний бар'єр, обумовлений магнетною анізотропією, може бути переборенний за рахунок термічних флюктуацій [2]. У цьому випадку зі зменшенням  $V/V_s$  критичне поле зменшується і його залежність від кута стає менш вираженою [3]. Відповідне «термічне» критичне поле визначається рівнянням

$$\tilde{h}_k(\psi) = \begin{cases} h_k(\psi)[1 - V_s/V]^\kappa, & V > V_s, \\ 0, & V \leq V_s, \end{cases} \quad (2)$$

де  $\kappa = \kappa(\psi) = [0,86 + 1,14h_k(\psi)]^{-1}$ .

У літературі з даного питання відомості про результати експериментального дослідження реальних систем ультрамалих частинок відсутні.

Метою даної роботи було одержання температурної залежності критичного поля оберненого магнетування системи нанокристалів високоанізотропного гексагонального фериту барію ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ).

## 2. СПЕЦИФІКА ОБ'ЄКТА ДОСЛІДЖЕННЯ

Досліджувана система частинок відповідає вимогам, що пред'являються до модельного об'єкта, за такими показниками: частинки ідентичні за хемічним складом, однодоменні, середній об'єм частинок ( $\langle V \rangle \approx 30 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$ ) становить менш  $1000V_s$  ( $V_s = 0,5 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$  при 300 К), що дозволяє класифікувати їх як малі Стонер–Вольфартівські (SW) частинки [2]. Це тим більш справедливо для вищих температур, тому що критичний об'єм  $V_s$  обернено пропорційний магнетованості насичення  $I_s$  і полю анізотропії  $H_a$  (див. далі формулу (3)), які з ростом температури зменшуються. Частинки розподілені

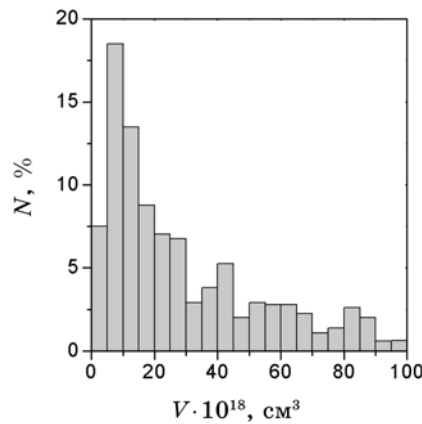


Рис. 1. Розподіл частинок за об'ємами.

за об'ємами в інтервалі  $(2,5-100) \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$  (рис. 1). Як видно з рис. 2, системі властивий і розподіл частинок за полями ефективної магнетної анізотропії. Слід зазначити, що раніше [4] подібний розподіл частинок за полями ефективної магнетної анізотропії для гексагонального фериту безпосередньо пов'язувався лише з реальним розподілом частинок за морфологічними параметрами, тобто з різною величиною негативного внеску анізотропії форми. Але, як показали оцінки, зроблені нами в пізніших роботах [5, 6], визначальна роль у порівнянні з анізотропією форми належить «поверхневій» анізотропії — магнетній анізотропії структурно-дефектних приповерхневих шарів нанокристалу. Завдяки вагомому негативному внеску в ефективну магнетну анізотропію «поверхневої» анізотропії і його залежності від співвідношення об'єму приповерхневих областей і кора частинки формується низькопольове «крило» функції розподілу.

### 3. РІШЕННЯ ПОСТАВЛЕНОГО ЗАВДАННЯ. РЕЗУЛЬТАТИ

Вихідними даними для рішення поставленого завдання слугували результати експериментального дослідження польових залежностей залишкової магнетованости нерозбавленої системи хаотично орієнтованих частинок, проведеного при фіксованих температурах в інтервалі 300–650 К. Шляхом оброблення цих результатів за методом, розвинутою Н. Pfeiffer [3], були одержані криві розподілу частинок за полями анізотропії (рис. 2). Температурна залежність низькопольової границі розподілів ( $H_a^{\text{min}}$ ) і слугувала базовою для проведення всіх розрахунків.

Оскільки досліджувалася система малих SW-частинок, принци-

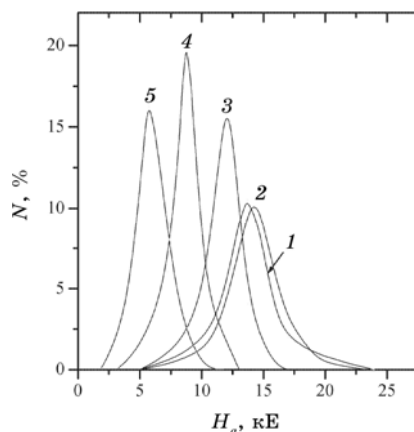


Рис. 2. Розподіл частинок за полями ефективної магнетної анізотропії.  $T$ , К: 1 — 300, 2 — 376, 3 — 577, 4 — 621, 5 — 639.

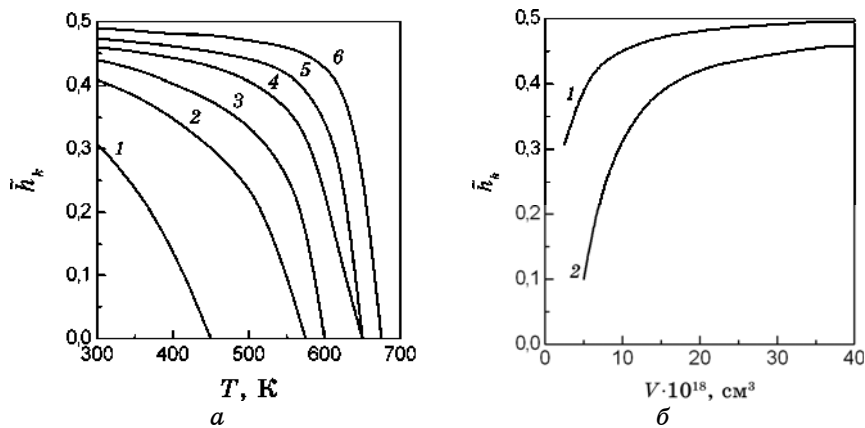
пово важливим було врахувати не тільки вплив термічних флюктуацій на магнетні характеристики, але й реальну можливість якісної зміни у зазначеному температурному інтервалі магнетного стану частинок критично малого об'єму від магнетостабільного до суперпарамагнетного (SPM) з розблокованим магнетним моментом.

Для цього, насамперед, на підставі залежності  $H_a^{\min}(T)$  було розраховано за формулою [2]

$$V_S = 50kT/I_S H_a \quad (3)$$

( $k$  — Больцманова стала,  $I_S$  — магнетованість насичення) залежність суперпарамагнетного об'єму від температури. Потім, у припущенні, що системі хаотично орієнтованих частинок можна приписати в середньому значення кута  $\psi = 45^\circ$ , тобто  $h_k(\psi) = 0,5$ , за формулою (2) розраховувалися залежності зведеного «термічного» критичного поля  $\tilde{h}_k(T)$  для частинок різного об'єму (від  $(2,5-40) \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$ ). Одержані залежності  $\tilde{h}_k(T)$  наведено на рис. 3, а; там же (рис. 3, б) показано залежності  $\tilde{h}_k(V)$  для двох температур ( $T = 300 \text{ К}, 550 \text{ К}$ ). Видно, що в усіх випадках  $\tilde{h}_k$  не досягає значення, рівного 0,5, яке, як відзначалося вище, відповідає умові  $V/V_S \rightarrow \infty$ . З підвищенням температури  $\tilde{h}_k$  зменшується, причому в інтервалі 300–550 К це зменшення для  $V \geq 20 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$  — незначне ( $< 12\%$ ), при більш високих температурах спостерігається стрімке зменшення  $\tilde{h}_k$  для всіх об'ємів. Залежність  $\tilde{h}_k$  від об'єму при обох розглянутих температурах виявляє тенденцію до насичення.

У зв'язку з можливістю переходу частинок у суперпарамагнетний стан, для відтворення температурної залежності істинного критичного поля системи в цілому було потрібно з'ясувати, частинки якого



**Рис. 3.** Залежність «термічного» критичного поля від температури та об'єму частинок. *a* —  $V \cdot 10^{18}$ ,  $\text{cm}^3$ : 1 — 2,5, 2 — 5,0, 3 — 7,5, 4 — 12,5, 5 — 20,0, 6 — 40,0; *b* —  $T$ , К: 1 — 300, 2 — 550.

об'єму відповідальні за значення  $\tilde{H}_a^{\min}$  при даній температурі, тобто, ще залишаючись магнетостабільними, мають мінімальне значення поля анізотропії. Для рішення даної проблеми нами було прийнято до уваги ту обставину, що додатковим фактором, який може сприяти суперпарамагнетному переходу частинки, є магнетне поле. У присутності зовнішнього магнетного поля значення суперпарамагнетного критичного об'єму збільшується відповідно до співвідношення [2]

$$V_{SH} = V_{SO} / (1 - H/H_a)^2, \quad (4)$$

де  $V_{SO}$  і  $V_{SH}$  — критичний об'єм у випадку  $H = 0$  Е і  $H \neq 0$  Е відповідно.

З рівняння (4) визначалося поле  $h^{\text{SPM}} = H^{\text{SPM}}/H_a$ , при досягненні якого в процесі магнетування частинка з об'ємом, близьким до критичного, перейде у суперпарамагнетний стан, а отже, не буде давати внеску в мінімальне поле анізотропії при подальшому підвищенні температури. Розраховані залежності  $h^{\text{SPM}}(T)$  для ряду об'ємів наведені на рис. 4. Спільне, попарне для частинок конкретного об'єму, подання залежностей  $\tilde{h}_k(T)$  і  $h^{\text{SPM}}(T)$  дозволяє визначити, в якому магнетному стані перебуває частинка залежно від температури й зовнішнього магнетного поля. Як приклад на рис. 5 показані результати такого зіставлення для частинок з об'ємом  $3,5 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3$  і  $20 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3$ . В області температур, де  $\tilde{h}_k < h^{\text{SPM}}$ , частинка магнетостабільна, а в області, де  $\tilde{h}_k > h^{\text{SPM}}$ , вона перебуває в суперпарамагнетному стані. Координати точки перетинання кривих  $\tilde{h}_k(T)$  і  $h^{\text{SPM}}(T)$  відповідають параметрам стану, в якому відбувається перехід частинки конкретного об'єму з магнетостабільного в суперпарамагнетний стан.

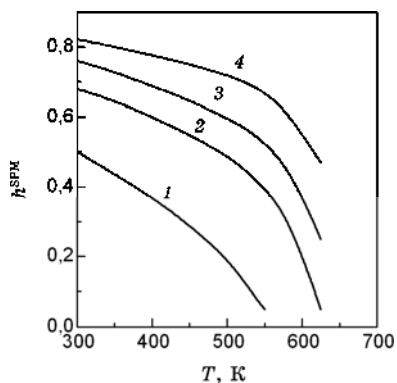


Рис. 4. Температурна залежність поля, що стимулює SPM-перехід, для частинок різного об'єму  $V \cdot 10^{18}$ ,  $\text{см}^3$ : 1 — 5,0, 2 — 12,5, 3 — 20,0, 4 — 40,0.

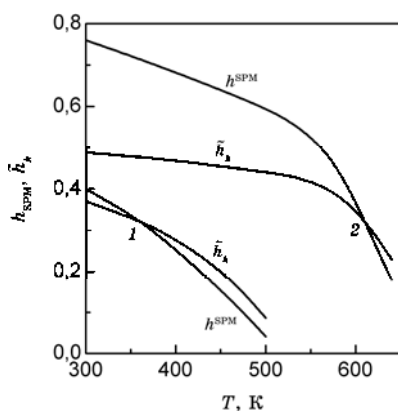


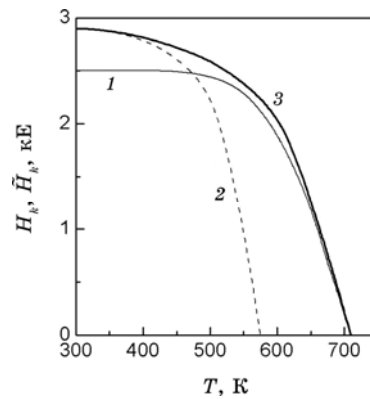
Рис. 5. До визначення критичних параметрів переходу частинок в SPM-стан  $V \cdot 10^{18}$ ,  $\text{см}^3$ : 1 — 3,5, 2 — 20,0.

Як видно з таблиці, зведені значення критичного поля для всіх частинок з об'ємами  $(3,5-40,0) \cdot 10^{-18}$   $\text{см}^3$  при відповідних температурах втрати магнетної стабільності однакові й становлять  $\tilde{h}_k = (0,32 \pm 0,03)$ , тобто об'єм частинки в цьому стані вже не є характерним параметром.

Для визначення температурної залежності абсолютного значення критичного поля ( $\tilde{H}_k = \tilde{h}_k H_a$ ) досліджуваної системи були взяті значення  $\tilde{H}_a^{\min}$ , розраховані за формулою, що враховує вплив термічних флюктуацій [7]:

$$\tilde{H}_a = z H_a. \quad (5)$$

Тут  $H_a$  — значення поля анізотропії, визначене з експерименту, а



**Рис. 6.** Температурна залежність критичного поля оберненого магнетування системи нанокристалів  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ : 1 — без урахування термічних флюктуацій ( $H_k$ ); 2 — з урахуванням термічних флюктуацій для частинок тільки одного об'єму ( $V = 5 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$ ) ( $H_k$ ); 3 — з урахуванням термічних флюктуацій та поступового переходу частинок системи до суперпарамагнетного стану ( $H_k$ ).

**ТАБЛИЦЯ.** Умови втрати магнетної стабільності нанокристаллами різного об'єму.

$V \cdot 10^{18}, \text{ см}^3$	3,5	5,0	7,5	12,5	17,5	20,0	22,5	25,0	35,0	40,0
$T_k, \text{ К}$	360	425	500	573	605	610	616	623	643	645
$\tilde{h}_k = h^{\text{SPM}}$	0,32	0,33	0,34	0,32	0,32	0,32	0,33	0,32	0,29	0,30

коефіцієнт термічних флюктуацій  $z$  знаходиться з рівняння

$$(z - 1)z^{-0,3} = (50kT/I_S H_a V)^{0,7}. \quad (6)$$

При розрахунках  $\tilde{H}_a^{\text{min}}$  у формули (5), (6) підставлялися значення конкретних об'ємів частинок і відповідних їм критичних температур. Сукупність точок з координатами ( $T_k, H_k$ ) для частинок різного об'єму утворює шукану температурну залежність критичного поля системи, наведену на рис. 6 (крива 3). Там же для порівняння наведено криву 1, побудовану без урахування впливу термічних флюктуацій. В інтервалі 300–625 К спостерігається кількісна і якісна відмінність знайденої залежності від вихідної. Якщо врахувати термічні флюктуації, але при цьому припустити, що залежність  $\tilde{H}_a^{\text{min}}(T)$  формують ті ж самі частинки з об'ємом  $V = 5 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$ , то такий модель не дає позитивного результату: відповідна крива 2 екстраполюється в точку, що відповідає температурі, набагато нижчій за температуру Кюрі.

#### 4. ВИСНОВОК

На прикладі системи нанокристалів з об'ємами, близькими до критичного, показано, що початок необоротних процесів магнетування, залежно від температури, визначається частинками різного об'єму: у міру підвищення температури, за рахунок переходу з магнетостабільного до суперпарамагнетного стану, із процесу формування критичного поля системи вибувають частинки меншого об'єму, передаючи «естафету» більшим частинкам.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. С. Тикадзуми, *Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения* (Москва: Мир: 1987).
2. Н. Pfeiffer, *Phys. Status Solidi (a)*, **120**: 233 (1990).
3. Н. Pfeiffer, *Phys. Status Solidi (a)*, **118**: 295 (1990).
4. Н. Pfeiffer, R. W. Chantrell, P. Görnert, W. Schüppel, E. Sinn, and M. Rössler, *J. Magn. Magn. Mater.*, **125**: 3737 (1993).
5. З. В. Голубенко, А. С. Камзин, Л. П. Ольховик, Ю. А. Попков, З. И. Сизова, *ФТТ*, **40**, № 10: 1894 (1998).
6. Л. П. Ольховик, З. И. Сизова, Е. В. Шуринова, А. С. Камзин, *ФТТ*, **47**, № 7: 1261 (2005).
7. Н. Pfeiffer and W. Schüppel, *Phys. Status Solidi (a)*, **119**: 259 (1990).