

Магнитное состояние нанокристаллов Zn-замещенного магнетита

Л.П. Ольховик, З.И. Сизова, Н.В. Ткаченко, В.О. Шеин

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61077, Украина

E-mail: Larisa.P.Olkhovik@univer.kharkov.ua

П.С. Калинин, Е.Н. Хацько

Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины

пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина

Е.Я. Левитин, А.А. Коваль

Национальный фармацевтический университет, ул. Пушкинская, 53, г. Харьков, 61002, Украина

Статья поступила в редакцию 26 октября 2009 г., после переработки 9 ноября 2009 г.

Методом химической конденсации синтезирована система ультрамалых нанокристаллов цинкзамещенного магнетита. С использованием двух методик — измерения температурной зависимости намагниченности в интервале температур 4,2–250 К при фиксированных значениях внешнего магнитного поля от 10 Э до 2 кЭ и предельной петли гистерезиса при 300 К — обнаружены признаки перехода частиц в суперпарамагнитное состояние. Получена зависимость температуры блокировки от величины магнитного поля.

Методом хімічної конденсації синтезовано систему ультрамалих нанокристалів цинкзаміщеного магнетиту. З використанням двох методик — виміру температурної залежності намагніченості в інтервалі температур 4,2–250 К при фіксованих значеннях зовнішнього магнітного поля від 10 Е до 2 кЕ та граничної петлі гистерезису при 300 К — виявлено ознаки переходу частинок у суперпарамагнітний стан. Отримано залежність температури блокування від величини магнітного поля.

PACS: 75.75.-c Магнитные свойства наноструктур;
75.20.Ck Неметаллы.

Ключевые слова: нанокристаллы, цинкзамещенный магнетит, намагниченность.

1. Введение

Современные возможности нанотехнологий и результативность их применения для получения оксидных ферромагнетиков стимулируют проведение исследований, направленных на изучение специфического магнитного состояния нанокристаллов и их ансамблей. Известно, что при изменении масштабности кристалла от макро- к наноразмеру не только происходит количественное изменение магнитных характеристик, но и возникает качественно иное магнитное состояние. В том случае, когда объем частицы равен критическому для данной температуры значению V_S , происходит переход из магнитоустойчивого (МУ) состояния с закрепленным вдоль оси легкого намагничивания магнитным моментом в суперпарамагнитное (СПМ) состояние, когда магнитный момент флуктуирует в про-

странстве [1]. Температура, при которой осуществляется СПМ переход, называется температурой блокировки T_B . Для системы с реальным распределением частиц по размерным и магнитным параметрам СПМ переход происходит в конечном интервале температур $T_B^{(1)} - T_B^{(2)}$.

Целью данной работы является исследование магнитного состояния ультрамалых нанокристаллов низкоанизотропного ферромагнетика в зависимости от температуры и величины внешнего магнитного поля.

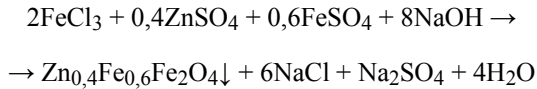
2. Общая характеристика объекта исследования и технология его получения

В качестве объекта исследования был выбран цинкзамещенный магнетит состава $Zn_{0,4}^{2+}Fe_{0,6}^{2+}Fe_2^{3+}O_4$. При низких температурах [2] данная концентрация

цинка обеспечивает более высокое в сравнении с магнетитом (Fe_3O_4) значение намагниченности насыщения, что отвечает одному из требований к суперпарамагнитным частицам, активно изучаемым в настоящее время с точки зрения применения в медико-биологической сфере [3].

Для получения нанодисперсного порошка такого состава использовался метод химической конденсации из водных растворов солей ферритообразующих компонентов в растворе щелочи [4].

Экспериментально установлено, что для прохождения реакции



и образования характерного для магнетита черного осадка полученную смесь достаточно выдержать порядка 2 часов при 80°C в водяной бане при постоянном перемешивании. Затем содержимое выдерживалось до 2 суток (для окончательного «созревания» осадка), после чего подвергалось многократной промывке дистиллированной водой до $\text{pH} = 7,5\text{--}8,0$. Для предотвращения возможной агрегации ферритовых частиц полученную водную суспензию помещали на 2–3 мин в ультразвуковой диспергатор. Для магнитных измерений образец готовился путем перемешивания водной суспензии (с хаотической ориентацией частиц) в немагнитной среде (порошок Al_2O_3). Отличительной особенностью данного метода синтеза является наномасштабный диапазон размеров частиц и, как следствие, прогнозируемое их суперпарамагнитное состояние в низкотемпературной области.

На рис. 1 представлен электронно-микроскопический снимок синтезированных частиц. Видно, что морфология всех частиц одинакова. При нечетко выраженной форме, визуальнo воспринимаемой как сферическая, частицы феррита со структурой шпинели имеют октаэдрическую форму (рис. 1,а, вставка [5]). На основании данных электронной микроскопии со стати-

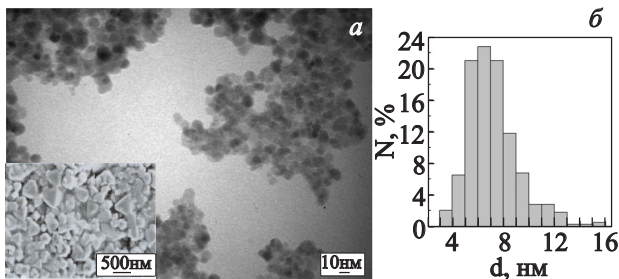


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение частиц порошка цинкзамещенного магнетита (а); распределение частиц по размерам, $N = 400$ (б). Вставка — нанокристаллы магнетита [5].

стикой ~ 400 частиц получено распределение частиц по размерам. Распределение $N = f(d)$ (рис. 1,б) близко к симметричному, диапазон значений $3 \text{ nm} \leq d \leq 12 \text{ nm}$, среднее значение $\langle d \rangle \approx 6,5 \text{ nm}$. При этом около 80% частиц имеют диаметр 5,5–8,5 нм, что позволяет характеризовать полученный порошок как систему частиц с достаточно узким распределением по размерам.

Как видно на рис. 2 (вставка), значение удельной намагниченности нанодисперсного порошка (кривая 1) почти в два раза меньше значения для макроскопического аналога — поликристалла (кривая 2), изготовленного из данного порошка. Наблюдаемый эффект объясняется большим вкладом структурно-дефектной приповерхностной области частиц со «скошенной» магнитной структурой и наблюдается для всех известных оксидных ферритмагнетиков [6–9]. Впервые он был обнаружен Берковичем [10]. На рис. 2 представлена полученная им зависимость намагниченности порошков $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ от дисперсности. На нем обозначено также значение намагниченности для исследуемого в данной работе цинкзамещенного магнетита.

Оценка реальных объемов частиц цинкзамещенного магнетита в сравнении с критическим суперпарамагнитным объемом при 300 К показала, что объем даже самых крупных частиц системы ($V^{\text{max}} = 1,7 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$) не превосходит значения критического объема $V_S = 4,8 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$, т.е. исследуемая система частиц находится в СПМ состоянии. Непосредственным подтверждением данного вывода является безгистерезисный характер процессов размагничивания и перемагничивания при 300 К (рис. 3). Это позволило прогнозировать

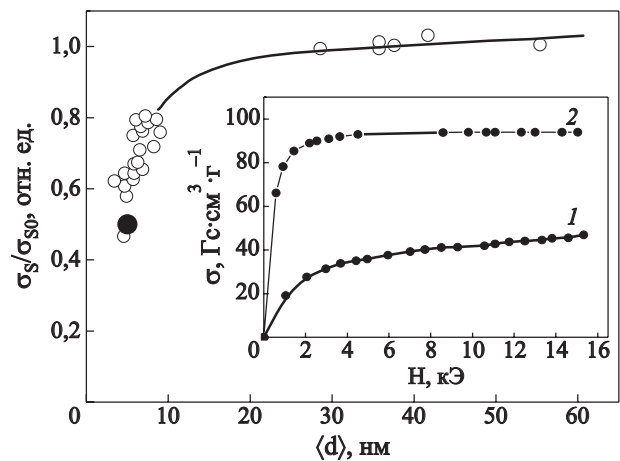


Рис. 2. Иллюстрация влияния размера частиц на значение намагниченности порошков в полях, достигающих значения поля анизотропии макроскопических аналогов низкоанизотропных оксидных ферритмагнетиков $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (○) [10], $\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$ (●). Вставка: основные кривые намагничивания при 300 К для нанодисперсного порошка (1) и макроскопического аналога (2) $\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$.

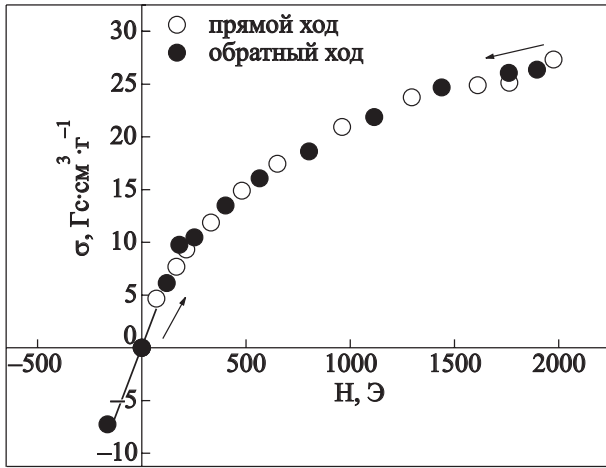


Рис. 3. Фрагмент «вырожденной» петли гистерезиса нанодисперсного порошка цинкзамещенного магнетита при $T = 300$ К.

вать переход в СПМ состоянии при более низких температурах.

3. Диагностика магнитного состояния синтезированного ферритового порошка в области низких температур

Для диагностики магнитного состояния системы частиц с объемами, близкими к критическому суперпарамагнитному, достаточно информативной является температурная зависимость намагниченности в малых полях $H \ll H_a$ — поля эффективной магнитной анизотропии. Теоретически [11] и экспериментально [11,12] установлено, что с повышением температуры вследствие перехода частиц в суперпарамагнитное состояние наблюдается значительное увеличение намагниченности и на температурной зависимости намагниченности обозначается аномалия в виде максимума. С увеличением внешнего магнитного поля аномалия на зависимости $\sigma(T)$ размывается и максимум сдвигается в сторону более низких температур. Характерный сдвиг объясняется тем, что критический объем V_S частицы растет с увеличением поля по закону [13]:

$$\frac{V_S}{V_{S0}} = \begin{cases} 1 + 50h^2 & \text{для } h \ll 1, \\ \frac{1}{(1 - |h|)^2} & \text{для } |h| \leq 1, \end{cases} \quad (1)$$

где V_{S0} — критический объем при $H = 0$, $h = H / H_a$.

То есть поле стимулирует переход частиц в СПМ состояние, и он реализуется при более низкой температуре

$$T_{BH} = T_{B0} \left(1 - \frac{H}{H_a} \right)^2, \quad (2)$$

где T_{B0} и T_{BH} — температуры блокировки при $H = 0$ и $H \neq 0$ соответственно [14].

4. Постановка эксперимента, результаты и их обсуждение

На рис. 4 представлены политермы намагниченности σ , измеренные при фиксированных значениях внешнего магнитного поля ($H = 10, 50, 200, 1000, 2000$ Э). Предварительно образец охлаждался в нулевом поле до 4,2 К (режим ZFC). При нагревании образца в полях $H < 2$ кЭ, в соответствии с теорией, наблюдается существенное возрастание намагниченности, которое указывает на переход частиц системы в СПМ состояние. Относительно широкий максимум на кривых $\sigma_{ZFC}(T)$ обусловлен, прежде всего, распределением частиц исследуемого порошка по объемам, эффективным полям анизотропии и различной ориентацией магнитных моментов частиц относительно направления внешнего магнитного поля [11]. Температура, соответствующая максимуму на кривых $\sigma_{ZFC}(T)$ при заданном значении внешнего магнитного поля, вводится как температура блокировки $T_{BH}^{(2)}$, которая соответствует завершению перехода в суперпарамагнитное состояние.

Вторым признаком СПМ перехода является необратимость температурной зависимости намагниченности: $\sigma_{ZFC}(T)$ при нагревании отличается от $\sigma_{FC}(T)$ при последующем охлаждении [11], что и было обнаружено для $H = 10$ Э (рис. 4,а).

На рис. 5 приведена зависимость температуры блокировки $T_{BH}^{(2)}$ от величины внешнего магнитного поля. Видно, что для данной системы частиц стимулирующая СПМ переход роль внешнего магнитного поля наиболее сильно проявляется в области малых полей ($H \leq 200$ Э). Начиная с этого момента, характер зависимости $T_{BH}^{(2)} = f(H)$ резко изменяется — наблюдается более слабое изменение температуры блокировки с ростом поля. Такое изменение прогнозируется зависимостью критического объема от поля (1), из которой следует, что при $H > 200$ Э должно наблюдаться более слабое изменение V_S и, следовательно, T_{BH} с полем, даже если не учитывать распределение частиц по размерам и по полям анизотропии, которое имеет место в исследуемой системе. Если энергия взаимодействия магнитного момента конкретной частицы с внешним магнитным полем близка к энергии анизотропии частицы и превосходит тепловую энергию, то, хотя внешнее поле способно разблокировать магнитный момент частицы, но оно подавляет пространственные флуктуации магнитного момента, характеризующие СПМ состояние, «привязывая» его к своему направлению. При $H \sim 2,0$ кЭ температура блокировки $T_{BH}^{(2)} \approx 22$ К, при этом аномалия в виде максимума, характерная для СПМ перехода, выражена крайне слабо.

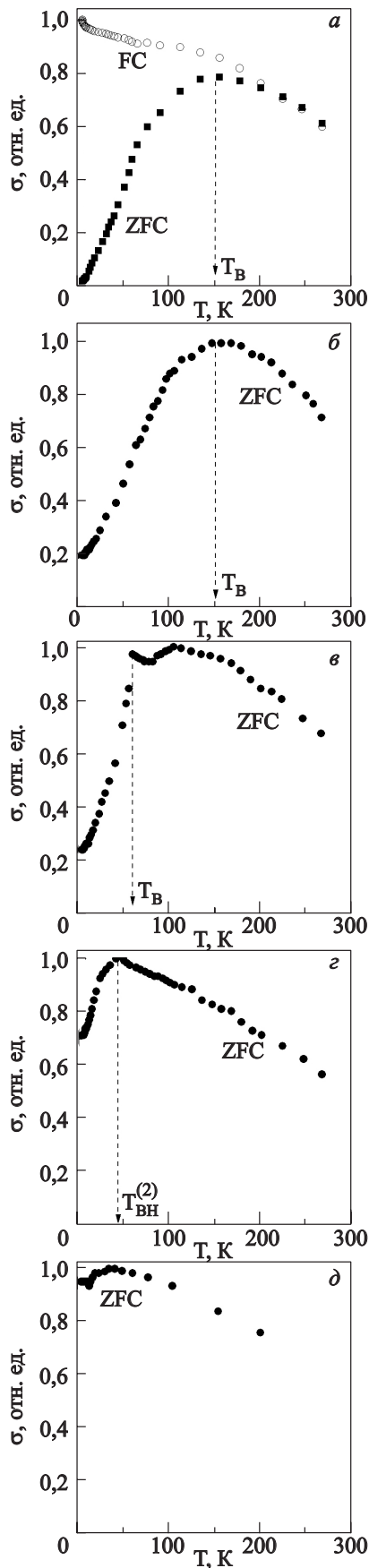


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности системы нанокристаллов $Zn_{0,4}Fe_{0,6}Fe_2O_4$ при фиксированных значениях внешнего магнитного поля H , Э: 10 (а), 50 (б), 200 (в), 1000 (г), 2000 (д).

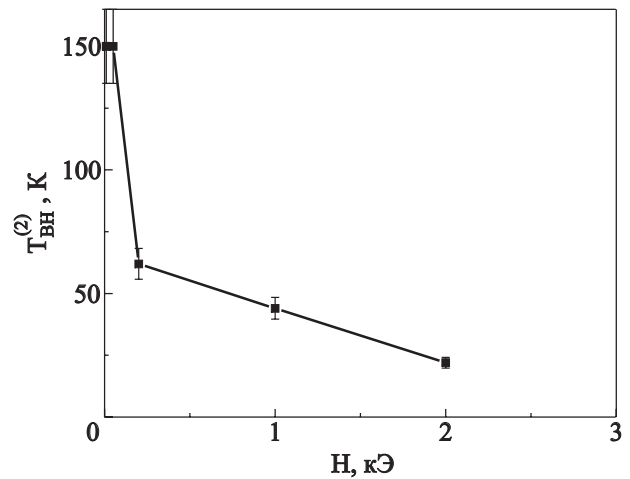


Рис. 5. Зависимость температуры блокировки $T_{BH}^{(2)}$ от величины внешнего магнитного поля для системы нанокристаллов $Zn_{0,4}Fe_{2,6}O_4$.

Заключение

Явление размерного эффекта малых частиц, связанное с потерей магнитной стабильности — переходом в суперпарамагнитное состояние, обнаружено для системы нанокристаллов с распределением по размерам (2–12 нм) низкоанизотропного феррита $Zn_{0,4}^{2+}Fe_{0,6}^{2+}Fe_2^{3+}O_4$. Определены значения критического параметра — температуры блокировки $T_{BH}^{(2)}$ в зависимости от величины внешнего магнитного поля. Характер зависимости $T_{BH}^{(2)} = f(H)$ согласуется с ожидаемой ролью поля в процессе формирования магнитного состояния системы малых частиц: поля, малые по сравнению с H_a , способствуют росту пространственных флуктуаций магнитного момента частицы, тогда как поля, сравнимые с H_a или его превышающие, постепенно подавляют эти флуктуации.

Работа выполнена в рамках госбюджетной НИР (№ госрегистрации 0109 U001430), Международного российско-украинского проекта (Договор Ф 28/248-09).

1. С.В. Вонсовский, *Магнетизм*, Наука, Москва (1971).
2. Ю. Ситидзе, Х. Саго, *Ферриты*, Мир, Москва (1964).
3. Q.A Pankhurst, J. Connolly, S.K. Jones, and J. Dobson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, R167 (2003).
4. З.І. Сизова, А.П. Кришталь, Є.Я. Левігін, А.О. Коваль, *Тез. доп. VIII Міжнар. конф. «Фізичні явища в твердих тілах»*, Харків, 143 (2007).
5. R. Hergt, W. Andra, C.G. d'Ambly, I. Hilger, W.A. Kaiser, U. Richter, and H.-G. Schmidt, *IEEE Trans. Magn.* **34**, 3745 (1998).
6. А.Н. Morrish and K. Haneda, *J. Magn. Magn. Mater.* **35**, 105 (1983).
7. А.Н. Morrish and K. Haneda, *J. Appl. Phys.* **52**, 2476 (1981).

8. A.H. Morrish and K. Haneda, *J. Appl. Phys.* **63**, 4258 (1988).
9. А. Камзин, Б. Штал, Р. Геллерт, Г. Клингельхофер, Э. Канкелайт, Л. Ольховик, Д. Вчерашний, *ФТТ* **42**, 873 (2000).
10. A.E. Berkowitz, W.J. Schuele, and P.J. Flanders, *J. Appl. Phys.* **39**, 1261 (1968).
11. H. Pfeiffer and W. Schüppel, *J. Magn. Magn. Mater.* **130**, 92 (1994).
12. L.P. Ol'khovik, Z.I. Sizova, Z.V. Golubenko, and T.G. Kuzmicheva, *J. Magn. Magn. Mater.* **183**, 181 (1998).
13. H. Pfeiffer, *Phys. Status Solidi A* **120**, 233 (1990).
14. R.W. Chantrell, M. El-Hilo, and K. O'Grady, *IEEE Trans. Magn.* **27**, 3570 (1991).

Magnetic state of the nanocrystals of Zn-substituted magnetite

L.P. Ol'khovik, Z.I. Sizova, M.V. Tkachenko,
V.O. Shein, P.S. Kalinin, E.N. Khatsko,
E.Ya. Levitin, and A.A. Koval

The system of ultrasmall nanocrystals of Zn-substituted magnetite was synthesized by chemical condensation. The evidence of transition to superparamagnetic state is revealed by measuring both the temperature dependence of magnetization in the 4.2–250 K interval at several fixed values of external magnetic field and the major hysteresis loop. The dependence of blocking temperature versus magnetic field value is obtained.

PACS: **75.75.-c** Magnetic properties of nanostructures;
75.20.Ck Nonmetals.

Keywords: nanocrystals, Zn-substituted magnetite, magnetization.