

Гексагональный феррит: от макро- к нанокристаллу

Ю.А. Мамалуй, Л.П. Ольховик

*Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61077, Украина
E-mail: Larisa.P.Olkhovik@univer.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 8 июля 2004 г.

Дан обзор направлений и важнейших результатов исследования фундаментальных магнитных свойств гексагональных ферритов в Харьковском национальном университете за 50 лет. В разделе, посвященном развитию современной тематики «Нанофизика и нанотехнология феррита бария», проведен анализ влияния основных специфических для малых частиц и их ансамблей факторов (размерного, поверхностного и коллективного) на эволюцию магнитных свойств при переходе от макрокристалла к нанокристаллу.

Дано огляд напрямків та найважливіших результатів дослідження фундаментальних магнітних властивостей гексагональних феритів у Харківському національному університеті за 50 років. У розділі, присвяченому розвитку сучасної тематики «Нанофізика та нанотехнологія фериту барію», проведено аналіз впливу основних специфічних для малих частинок та їх ансамблів чинників (розмірного, поверхневого та колективного) на еволюцію магнітних властивостей при переході від макрокристалла до нанокристалла.

PACS: 75.50.Dd, 74.25.Na, 75.30.Gw, 73.63.Bd

1. Становление ферритовой тематики в Харьковском университете

Гексагональный феррит бария является одним из представителей ферритмагнитных окислов структурного типа *M*. Синтезированный более 50 лет назад специалистами голландской фирмы «Филлипс», данный высокоэнергетичный магнитный материал не только широко использовался в качестве постоянных керамических магнитов, но и надолго занял заметную нишу в исследовательской сфере.

Весомый вклад в становление как отечественной, так и мировой науки, связанной с ферритовой тематикой, внесла Харьковская школа физиков, основоположником которой был член-корреспондент АН СССР профессор Евгений Станиславович Боровик. Под его руководством в Харьковском национальном университете, ныне носящем имя В.Н. Каразина, в 1955–57 гг. были синтезированы первые моно- и поликристаллические образцы новых составов гексагональных ферритов и начато изучение их магнитных свойств [1–5].

Новые соединения оказались благодатными объектами для научных исследований. Объясняется это тем, что в кислородной упаковке, образующей остов

кристаллической структуры ферритов, имеется разнообразный набор междоузельных позиций, занимаемых ионами железа Fe^{3+} и (или) одно-, двухвалентных металлов. Возможность введения замещающих диа- или парамагнитных ионов позволила определенным образом влиять на физические параметры ферритов и в результате обогатила известное с 1938 года [6] природное соединение магнетоплюмбит $PbFe_{7,5}Mn_{3,5}Al_{0,5}Ti_{0,5}O_{19}$ широчайшим спектром магнитных свойств. Последующими поколениями исследователей в 70–90 годы был создан систематизированный банк данных фундаментальных магнитных характеристик и технически важных параметров гексагональных ферритов структурных типов *M*, *S*, *W*, *Y*, *Z*, *U*. Развитый метод диамагнитных замещений явился ключевым моментом при изучении главных механизмов, формирующих магнитные свойства ферритов: обменного взаимодействия, магнитокристаллической анизотропии и магнитострикции.

Для получения наиболее полной информации о различных свойствах ферритов были разработаны и применены методики комплексного исследования физических параметров как в статических магнит-

ных полях (намагниченность, константы анизотропии и магнитострикции), так и в высокочастотных (поля анизотропии, эффективный g -фактор, ширина линии ФМР). Информация о локальных параметрах ионов Fe^{3+} , локализованных в неэквивалентных кристаллографических позициях, была получена методом мессбауэровской спектроскопии и ядерного магнитного резонанса.

Для исследования ЯМР на ядрах ^{57}Fe в доменах и доменных стенках был создан спектрометр оригинальной конструкции, позволяющий регистрировать сигналы стационарной методикой и методом спинового эха в интервале температур 4,2–295 К и в магнитных полях до 16 кЭ [7].

Для изучения особенностей ориентационных фазовых переходов была предложена конструкция магнитометра [8], позволяющая, проводя измерения в широком интервале температур 4,2–500 К и магнитных полей до 24 кЭ, регистрировать изменения намагниченности образца $\sim 0,1\%$.

Принимались во внимание параметры решетки, упругие и тепловые свойства, прежде всего, модельных объектов.

Остановимся более детально на важнейших направлениях экспериментальных исследований высокоанизотропных гексаферритов структурного типа M и богатых на спин-переориентационные фазовые переходы ферритов W -типа.

Элементарная ячейка гексаферрита типа M состоит из двух формульных единиц, двенадцать ионов каждой из которых локализованы в пяти кристаллографически неэквивалентных позициях с двумя вариантами направлений магнитных моментов относительно гексагональной оси кристалла:

$$\begin{aligned} & \uparrow 2a(D_{3d}) + \uparrow 12k(C_s) + 2b(D_{3h}) \\ & \text{и } \downarrow 4f_1(C_{3v}) + \downarrow 4f_2(C_{3v}). \end{aligned}$$

Для выяснения роли каждой из пяти подрешеток в формировании магнитной структуры и магнитокристаллической анизотропии феррита была реализована возможность последовательного целенаправленного исключения из них ионов Fe^{3+} . С этой целью в качестве замещающих ионов использовали трехвалентные ионы металлов In^{3+} , Sc^{3+} , Al^{3+} и Ga^{3+} .

В рамках используемого метода диамагнитных замещений по трехподрешеточной модели были рассчитаны значения обменных интегралов, соответствующих важнейшим парным взаимодействиям в структуре гексаферрита типа M : J_{2b-4f_2} , J_{12k-4f_1} , J_{12k-4f_2} , $J_{4f_2-4f_2}$, $J_{12k-12k}$. Тем самым было установлено, что основным обменным взаимодействием, определяющим характер магнитной структуры феррита, является взаимодействие $\text{Fe}(2b) - \text{Fe}(4f_2)$ [9–11].

Цикл работ [12–23] представляет результаты статических и резонансных исследований магнитной анизотропии [12–17] и магнитострикции [18–23] гексагональных ферритов структурных типов M и W .

Для систем $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$, $\text{BaCo}_2\text{Ti}_2\text{Fe}_8\text{O}_{19}$, $\text{Ni}_{2-y}\text{Co}_y\text{BaFe}_{16}\text{O}_{27}$ и $\text{Zn}_{2-y}\text{Co}_y\text{BaFe}_{16}\text{O}_{27}$ в интервале температур от 77 К до T_C были определены константы анизотропии вплоть до шестого порядка, установлены интервалы существования различных видов анизотропии и определены температурные зависимости каждого из вкладов в энергию анизотропии, обусловленных диполь-дипольным взаимодействием и спин-орбитальным взаимодействием ионов Fe^{3+} и Co^{2+} .

Исследованию роли ионов Fe^{3+} , локализованных в низкосимметричных позициях, в формировании анизотропных свойств гексаферритов посвящены работы [24–26]. Для кристаллов $\text{La}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{Ba}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ с незамещенной магнитной матрицей, в отличие от $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, было обнаружено появление констант анизотропии второго и четвертого порядков.

Мессбауэровские исследования данных кристаллов позволили выявить причину обнаруженного эффекта, которая связана с изменением энергетического состояния ионов Fe^{3+} в определенных позициях за счет понижения локальной симметрии $2b$ -пентаэдра от D_{3h} до C_i и изменения локальных искажений $12k$ -октаэдров при структурном упорядочении неэквивалентных ионов La^{3+} и Na^+ , Ba^{2+} и Ca^{2+} в базисной плоскости структурного R -блока.

Данное направление исследований позволило сформулировать новый принцип согласования технически важных характеристик: высокого уровня намагниченности и термостабильности поля анизотропии и коэрцитивной силы в рабочем диапазоне температур. Суть принципа заключается в целенаправленном изменении одноионных вкладов $\text{Fe}^{3+}(2b)$ и $\text{Fe}^{3+}(12k)$ при сохранении магнитной матрицы феррита в целом. На основе изложенной идеи был разработан ряд функциональных материалов [27–29], предназначенных для создания систем с высокой локальной однородностью подмагничивающего поля, а также новых типов носителей вертикальной магнитной записи.

Результативным этапом в исследовании природы магнитной анизотропии гексагональных ферритов структурного типа M явилось непосредственное изучение анизотропии локальных магнитных полей на обогащенных изотопом ^{57}Fe монокристаллах [30–32]. Было показано, что величина константы магнитокристаллической анизотропии обусловлена межсионным магнитным диполь-дипольным взаимодействием. В результате совместного анализа данных по анизотропным магнитным свойствам и новейших

сведений о локальных ЯМР характеристиках были определены все подрешеточные вклады в константы анизотропии гексаферритов, с наибольшим вкладом при низких температурах $\text{Fe}(12k)$, $\text{Fe}(4f_2)$ и $\text{Fe}(2b)$.

Исследование различных типов неколлинеарных магнитных структур, образующихся в рассматриваемых замещенных ферритах типа M и W под влиянием внешних воздействий (магнитное поле, давление, температура), и определение температурно-полевой области их существования дало возможность конкретизировать, с нарушением каких обменных взаимодействий связано их появление и какова роль в динамике изменения равновесных состояний намагниченности энергии магнитокристаллической анизотропии.

Теоретический анализ и экспериментальные результаты исследований нескольких гексаферритовых систем $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ [15], $\text{BaCo}_2\text{Ti}_2\text{Fe}_8\text{O}_{19}$ [23], $\text{Ni}_{2-y}\text{Co}_y\text{BaFe}_{16}\text{O}_{27}$ [13,14], $\text{Zn}_2\text{Ba}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{23}$ [33], $\text{Co}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ [34], среди которых установлены составы, претерпевающие спин-переориентационные фазовые переходы, позволили построить ориентационные фазовые диаграммы анизотропии для кристаллов ферритов структурных типов M , W , Y и Z [33–36].

Использование для исследования равновесных состояний спонтанной намагниченности физических принципов модельного компьютерного эксперимента, основой которого явился анализ анизотропной части термодинамического потенциала Гиббса (с учетом в разложении членов до шестого порядка и зеемановской энергии), сделало возможным непосредственное моделирование фазовых диаграмм, характеристических поверхностей анизотропии и их сечений, изотерм намагниченности, а также трансформации магнитной структуры кристалла любого структурного типа под влиянием внешнего воздействия [37]. Эффективность данного подхода, содержащего большие потенциальные возможности прогнозирования магнитных свойств, проявила себя в дальнейшем при изучении ультрамалых объектов и выяснении механизмов, формирующих их специфические магнитные свойства.

2. Нанокристаллы и некоторые результаты исследования природы их необычных свойств

Одним из направлений работ по ферритовой тематике, которые проводятся в лаборатории магнетизма в настоящее время, является изучение эволюции свойств высокоанизотропного ферритмагнетика $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ при переходе от макро- к нанокристаллу.

Как известно, свойства малых частиц доминируются так называемыми эффектами конечного размера — влиянием открытой поверхности как струк-

турного дефекта и близостью объема частиц к критическому значению V_S , при котором происходит переход из магнитоустойчивого (МУ) в суперпарамагнитное (СПМ) состояние. Экспериментальное исследование ансамбля частиц дополнительно привносит коллективные эффекты, обусловленные межчастичным магнитным взаимодействием. Поэтому, для того чтобы в специфике магнитных свойств исследуемой высокодисперсной системы выявить роль каждого из перечисленных выше факторов, необходимо было прежде всего разработать технологию получения нанокристаллов, наилучшим образом удовлетворяющих требованиям, предъявляемым к модельному объекту: это однофазность частиц по составу, их структурное совершенство, отсутствие конгломератов в порошке, гранулометрическая однородность и соответствие линейных размеров частиц критерию одномоментности. Учитывая, что частицы реальной системы, независимо от способа получения, всегда имеют распределение по размерам, исследуемая система должна была, по крайней мере, соответствовать классификации Pfeiffer [38] относительно объемов малых частиц, базирующейся на определенном характере их магнитного поведения. Так, для малых Stoner-Wohlfarth (SW) частиц ограничение по объему определяется условием $V \leq 100 V_S$, для больших SW частиц — условием $100 V_S < V \leq 1000 V_S$.

Разработанные способы получения нано- и микрорекристаллических частиц $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, в которых для обеспечения высокой химической однородности исходных ферритообразующих смесей использовали элементы криохимической [39–42] и радиационно-термической [43,44] технологий, позволили создать высокодисперсные модельные системы частиц двух диапазонов масштабности: 10–100 нм и 0,1–1 мкм (по диаметру) при управляемом значении аспектного отношения от 1 до 15.

На рис. 1 приведены микрофотографии нанокристаллических частиц, иллюстрирующие их морфологические особенности (пластинчатую форму в виде шестигранника, гексагональная ось c которого является осью легкого намагничивания) и распределение частиц по размерам (d — диаметр, h — толщина, V — объем). Если пронормировать толщину частиц по параметру решетки c , то для нанометрового диапазона она составит всего 1–10 параметров решетки. А близость объемов частиц к критическому значению подтверждается тем, что в реально достижимом диапазоне температур и магнитных полей ~50% частиц исследуемой системы способны перейти из магнитоустойчивого в суперпарамагнитное состояние. Представление о том, в какой степени и каким образом трансформируются свойства ультрамалого высокоанизотропного кристалла в сравнении с

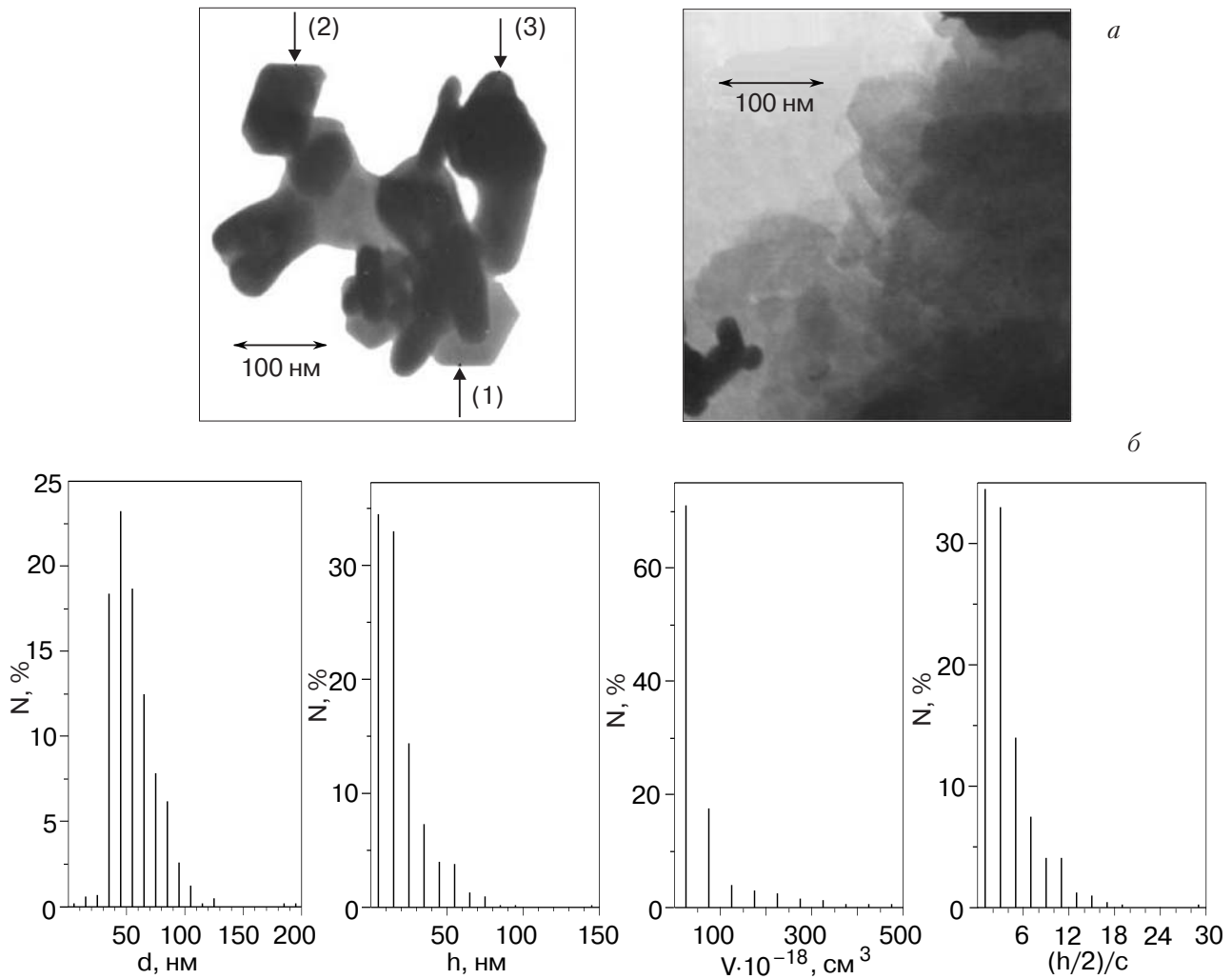


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок нанокристаллов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (а). Распределение частиц нанокристаллического порошка по размерам: d – диаметр, h – толщина, V – объем частиц, c – параметр кристаллической решетки. Выборка $N = 520$ частиц (б).

макроскопическим аналогом, дает обобщенная диаграмма магнитного состояния нанодисперсной системы частиц $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (рис. 2).

В первом варианте полученной H – T -диаграммы магнитного состояния данной нанодисперсной системы [45,46] мы не учитывали межчастичное магнитное взаимодействие, полагая, что для частиц высокоанизотропного гексаферрита оно несущественно.

Прежде чем охарактеризовать соответствующие области диаграммы, кратко изложим методику и результаты определения критических параметров $T_B^{(1),(2)}$ и $H_{cr}^{(1),(2)}$.

Согласно [47], при повышении температуры вследствие перехода частиц системы в СПМ состояние на температурной зависимости намагниченности σ (для $H \ll H_a$) наблюдается характерная аномалия в виде максимума (рис. 3).

Температура, при которой происходит резкое увеличение σ , называется температурой блокировки T_B .

Смещение максимума по температуре обусловлено зависимостью T_B от приложенного магнитного поля:

$$T_{BH} = T_{BO} (1 - H/H_a)^2, \quad (1)$$

где T_{BO} и T_{BH} соответствуют $H = 0$ и $H \neq 0$ [48].

Для системы с распределением частиц по объему СПМ переход происходит в интервале температур $T_{BH}^{(1)} - T_{BH}^{(2)}$. Следуя Pfeiffer [47], температуру начала перехода $T_{BH}^{(1)}$ определяли по положению минимума кривой $\sigma(T)$, температуру конца перехода $T_{BH}^{(2)}$ – по положению максимума.

Линии критических полей $H_{cr}^{(1),(2)}(T)$, разграничивающие области обратимых и необратимых процессов намагничивания (низко- и высокополевая области), определялись из анализа изотерм полевой зависимости удельной намагниченности [49] и частных петель гистерезиса для различных температур.

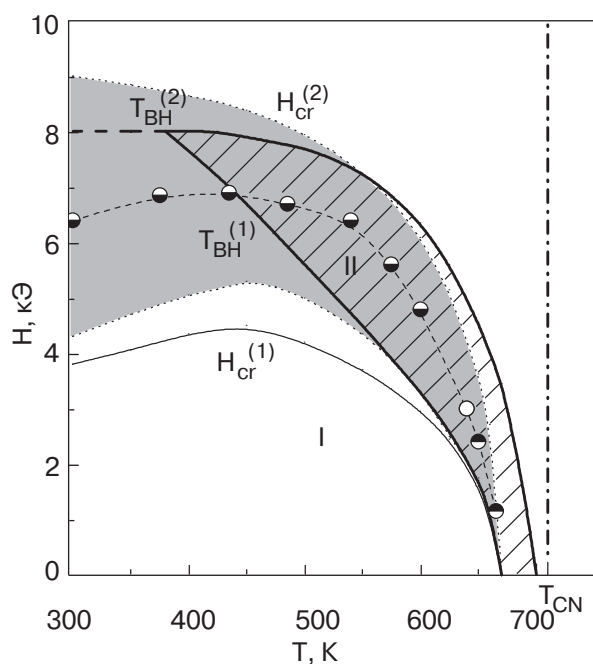


Рис. 2. Диаграмма магнитного состояния системы нанокристаллов (фактор упаковки $p = 0,4$).

В результате на диаграмме обозначился ряд областей магнитного состояния, не характерных для макроаналога. В первую очередь — это достаточно протяженная по температуре и полю область существования суперпарамагнитного состояния системы нанокристаллов II, в отличие от макроаналога, который сохраняет магнитоустойчивое состояние вплоть до температуры Кюри T_C [50]. При этом СПМ состояние неоднородно в пределах области II. Несмотря на то что наименьший размер частиц исследуемой системы близок к нижнему пределу однодоменности, из-за высокой энергии магнитокристаллической анизотропии переход в СПМ состояние в отсутствие магнитного поля только за счет термических флуктуаций возможен лишь за 30 К до температуры Кюри ($T_{CN} = 710$ К). Поле $H \leq 2$ кЭ сравнительно слабо влияет на магнитное состояние системы. Увеличение магнитного поля приводит к заметному понижению температуры блокировки вплоть до 400 К. Следует подчеркнуть, что при $2 \text{ кЭ} < H \leq 6 \text{ кЭ}$ поле как дополнительный к тепловой энергии фактор стимулирует процесс разблокирования частиц, а затем само создает блокирующий эффект.

В полях $H_{cr}^{(2)}(T)$ достигается состояние, в котором магнитные моменты всех частиц, как суперпарамагнитных, так и магнитоустойчивых, заблокированы магнитным полем. Область более высоких полей можно рассматривать как область подавления локальной неколлинеарности магнитных моментов ионов Fe^{3+} , локализованных на поверхности и в приповерхностных слоях.

Обнаружение так называемой «скошенной» магнитной структуры в кристалле $BaFe_{12}O_{19}$ с помощью селективной по глубине конверсионной электронной мессбауэровской спектроскопии [51] и определение характеризующих ее параметров (толщины слоя и среднего угла отклонения магнитного момента от оси c) сыграли в дальнейшем стратегическую роль в изучении поверхностной анизотропии.

Неоднородное магнитное состояние не только в системе, но и в индивидуальных нанокристаллах $BaFe_{12}O_{19}$ было обнаружено при изучении их свойств вблизи T_C [52].

Конкретизация магнитных состояний в высокотемпературной области, обусловленных одновременно размерным и поверхностным факторами, явилась результатом сопоставления высокотемпературного фрагмента $H-T$ -диаграммы магнитного состояния нанодисперсной системы и данных мессбауэровских исследований приповерхностной области макроскопического аналога. Следует заметить, что толщина последней при $T > 600$ К возрастает на два порядка по сравнению со значением для 300 К и составляет ~ 200 нм, т.е. толщину самых крупных нанокристаллов исследуемой системы.

Как видно из рис. 4,а, область температур 650–740 К насыщена магнитными фазовыми переходами. В пределах температурной области протяженностью в 100 К реализуются три магнитные фазы: магнитоустойчивая, суперпарамагнитная и парамагнитная (ПМ). Температура $T_{CN} = (710 \pm 2)$ К, определенная из температурной зависимости намагниченности в малом поле ($H \sim 25$ Э) [53], была принята за температуру Кюри нанокристаллического порошкового образца.

Высокотемпературные данные, полученные методом одновременной гамма-, рентгеновской и электрон-

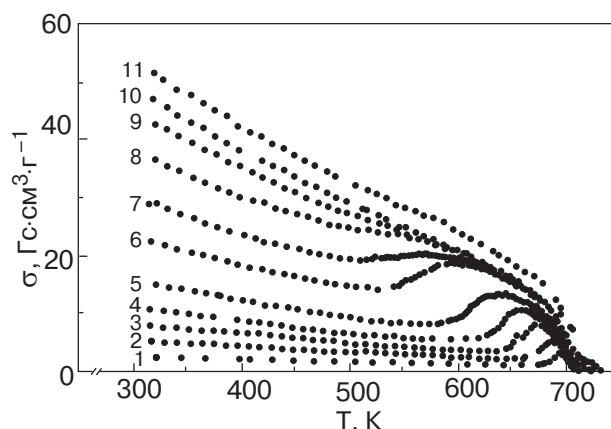


Рис. 3. Температурные зависимости удельной намагниченности при различных значениях магнитного поля H , кЭ: 0,5 (1); 2,2 (2); 3,5 (3); 4,1 (4); 4,6 (5); 6,0 (6); 6,5 (7); 7,0 (8); 7,5 (9); 8,0 (10) и 10,0 (11).

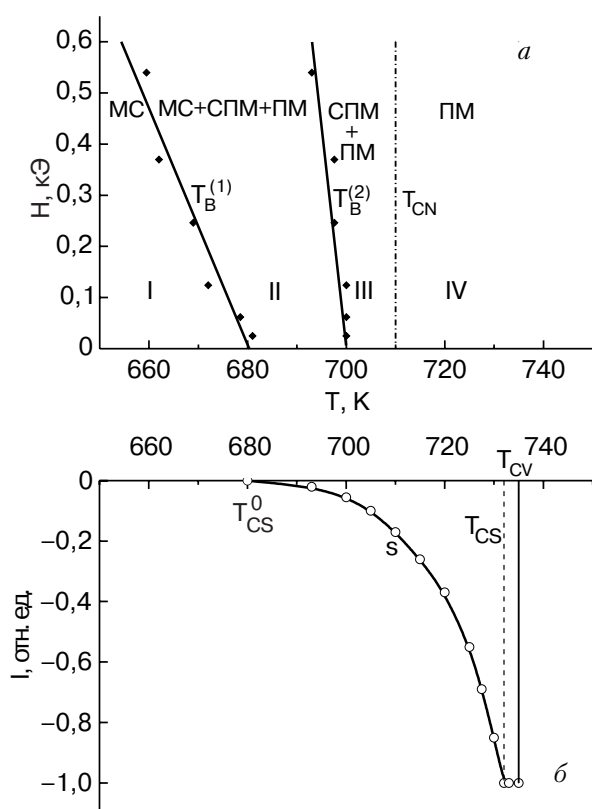


Рис. 4. Высокотемпературный фрагмент H - T -диаграммы магнитного состояния системы нанокристаллов (а). Температурная зависимость интенсивности парамагнитной линии мессбауэровского спектра от приповерхностной области макрокристалла (б). МС — магнитоустойчивое состояние, СПМ — суперпарамагнитное, ПМ — парамагнитное.

ной мессбауэровской спектроскопии [52] (рис. 4,б), указывают на постепенный переход (680–732 К) приповерхностной области кристалла в парамагнитное состояние. В связи с этим температура $T = 680$ К трактуется нами как температура Кюри открытой

поверхности T_{CS}^0 . Парамагнитная фаза зарождается в первую очередь на открытой поверхности с вакансиями по железу [54] и, соответственно, разорванными обменными связями. Плотность разорванных связей в пределах приповерхностного слоя монотонно уменьшается с глубиной, что обуславливает постепенное по температуре распространение парамагнитной фазы. Значение температуры, при которой полностью исчезают линии зеемановского расщепления, полученные с регистрацией конверсионных и оже-электронов, детектированных из приповерхностной области толщиной ~ 200 нм, принималось за температуру Кюри приповерхностного слоя T_{CS} . Как видно на рис. 4,б, значение T_{CS} всего на 3 К ниже температуры Кюри объемной части кристалла T_{CV} .

В результате магнитное состояние системы для высокотемпературного фрагмента диаграммы, приведенного на рис. 4,а, оказалось еще более усложненным, чем для суперпарамагнитной области в целом. В области II сосуществуют магнитные состояния МС+СПМ+ПМ, в области III — СПМ+ПМ. В области IV все частицы, независимо от предыстории, перешли в ПМ состояние.

Для полной уверенности в том, что учет межчастичного магнитного взаимодействия в системе высокоанизотропных частиц не должен видоизменить приведенную H - T -диаграмму магнитного состояния, нами был достаточно подробно изучен данный вопрос с использованием электронно-микроскопических и магнитных измерений. Как показали электронно-микроскопические исследования ферритовых порошков разной дисперсности [55], даже в неуплотненных предварительно размагниченных порошках существует различие в агрегации частиц. Особенно наглядны представленные на рис. 5 иллюстрации реплик микрокристаллических частиц. В различных вариантах компоновки частиц можно выделить скопления в виде «стопок» (рис. 5,а) как элементов

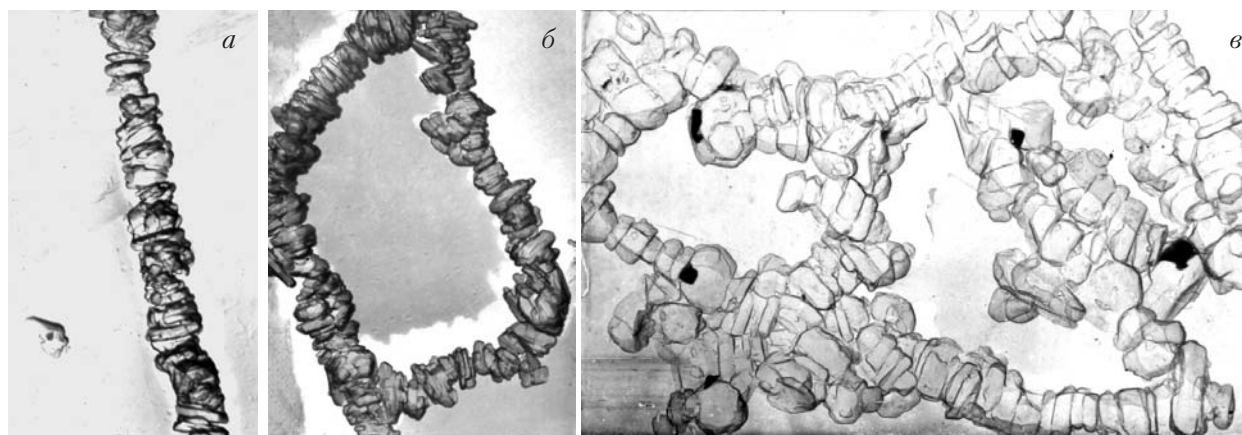


Рис. 5. Типичные совокупности частиц в порошках гексаферрита бария.

замкнутых структур типа «колец» (рис. 5,6). Подобные конфигурации являются результатом морфологических особенностей частиц (пластинчатая форма), магнитокристаллической анизотропии (ось легкого намагничивания совпадает с гексагональной осью c кристалла), а в конечном счете — минимизации энергии размагничивания. Знак и величина результирующего взаимодействия между магнитными моментами частиц в системе зависят от разбаланса положительной составляющей (в стопке) и отрицательной составляющей (между стопками) [56].

Одним из параметров, характеризующим межчастичное взаимодействие, является [57]

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

Для его определения, согласно [58], измеряются две кривые остаточной намагниченности: $m_r(H) = \sigma_r(H)/\sigma_r(\infty)$ и $m_d(H) = \sigma_d(H)/\sigma_d(\infty)$.

Представленные на рис. 6 зависимости параметра Δm от величины внешнего магнитного поля при различных температурах позволили констатировать знакопеременный характер зависимости $\Delta m^{\max} = f(T)$ и определить $H-T$ -пространство значимого по величине параметра Δm . Последнее обозначено на диаграмме магнитного состояния затонированной областью (см. рис. 2). Как и следовало ожидать, пространство, охваченное взаимодействием, не выходит за пределы области необратимых процессов намагничивания, т.е. за линии критических полей $H_{cr}^{(1),(2)}(T)$. Точки, соеди-

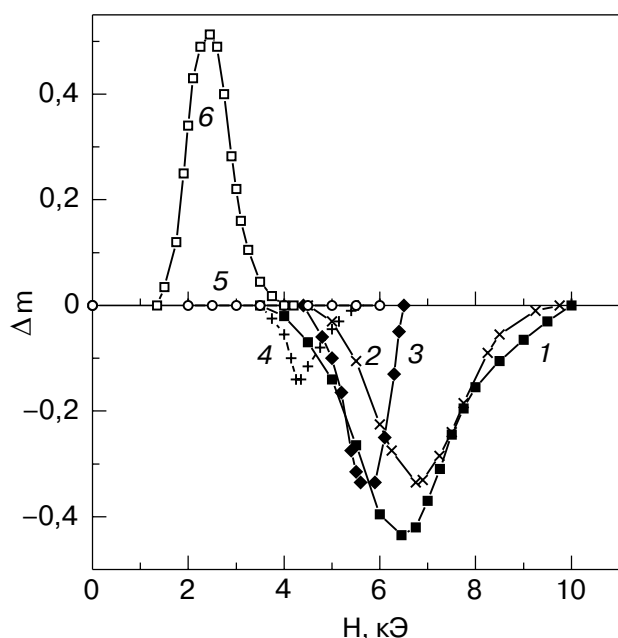


Рис. 6. Параметр межчастичного магнитного взаимодействия в зависимости от величины внешнего магнитного поля (график Келли) при различных температурах T, K : 300 (1), 360 (2), 550 (3), 592 (4), 612 (5), 621 (6).

ненные пунктиром, проходящим вдоль центральной линии $H-T$ -пространства с $\Delta m \neq 0$, отвечают максимальным значениям $|\Delta m|$. В диапазоне $300 K \leq T < 630 K$ результирующее межчастичное взаимодействие отрицательно ($\Delta m < 0$), в районе $630 K \Delta m \approx 0$, а для $630 K < T \approx 650 K \Delta m > 0$. Сопоставление $H-T$ -пространства, где $\Delta m \neq 0$, с $H-T$ -областью существования в системе СПМ состояния показало, что межчастичное взаимодействие, которое можно классифицировать по величине как среднее, не влияет на критические параметры изменения магнитного состояния в системе высокоанизотропных наночастиц.

Следует отметить, что параметр Δm оказался достаточно чувствительным к возникновению любых процессов, происходящих в системе наночастиц под воздействием температуры и поля. Так, для ряда критических температур исходной диаграммы была обнаружена трансформация $H-T$ -пространства межчастичного взаимодействия: при подходе к температуре начала перехода системы в СПМ состояние ($T_{BH} \approx 400 K$) границы $H-T$ -пространства стремительно сужаются до СПМ области; за 50 К до температуры Кюри, когда открытая поверхность частиц переходит в парамагнитное состояние [52], $H-T$ -пространство межчастичного взаимодействия «преждевременно» выходит из зоны перекрытия с СПМ областью, коллапсируя при $T = 660 K$ практически в точку. Последний факт позволяет сделать принципиально важный вывод, что наблюдаемый в системе высокоанизотропных частиц коллективный эффект обусловлен взаимодействием магнитных моментов в основном поверхностных атомов.

Исследования поведения системы нанокристаллов $BaFe_{12}O_{19}$ в магнитном поле подтвердили необходимость дополнительного учета не только межчастичного магнитного взаимодействия, но и поверхностной анизотропии как одной из главных специфических особенностей малых частиц.

Поверхностная анизотропия возникает как результат структурных искажений на открытой поверхности (с нарушенной стехиометрией) и в прилежащих к ней слоях [54]. С помощью метода селективной по глубине конверсионной электронной мессбауэровской спектроскопии было установлено, что для макрокристалла $BaFe_{12}O_{19}$ толщина приповерхностного слоя с возмущенной («скошенной») магнитной структурой вдоль оси c при 300 К составляет 2–5 нм [51], т.е. соизмерима с толщиной наночастиц исследуемой системы. В связи с этим для характеристики поверхностной анизотропии нами была введена константа K_S как энергия, отнесенная не к единице площади поверхности (введенное Neel [59] общепринятое определение), а к единице объема. Проведенные оценки K_S при 300 К

показали, что константа поверхностной магнитной анизотропии противоположна по знаку константе магнитокристаллической анизотропии феррита K_1 и сравнима с ней по величине [60]. В районе 550 К K_S меняет знак, достигая при $T \approx 650$ К своего максимального положительного значения $\sim 0,5 \cdot 10^6$ эрг/см³. Будучи кристаллографической по своей природе, поверхностная анизотропия обусловлена одноионными вкладами Fe^{3+} , локализованных в позициях с пониженной симметрией, относительно однотипных позиций объемной части кристалла. В таком случае, по аналогии с монокристаллом $La_{0,5}Na_{0,5}Fe_{12}O_{19}$, в котором, как упоминалось в разд. 1, понижение локальной симметрии обусловило появление константы K_2 , имеющей знакопеременный характер температурной зависимости и тот же порядок величины, что и K_S [29], нами было сделано следующее допущение. В анизотропную часть свободной энергии гексагонального нанокристалла в качестве K_2 была введена константа K_S . Тогда, учтя все основные для $BaFe_{12}O_{19}$ виды энергии магнитной анизотропии наночастиц:

магнитокристаллическую

$$W(\theta) = K_1 \sin^2\theta, \quad (3)$$

магнитоэлектронную

$$W_{dem} = \frac{I_S^2}{2} (N_b - N_a) \sin^2\theta = K_N \sin^2\theta \quad (4)$$

и поверхностную

$$W_S = K_S \sin^4\theta, \quad (5)$$

анизотропную часть свободной энергии можно записать в виде

$$F_A(\theta) = (K_1 - K_N) \sin^2\theta + K_S \sin^4\theta + \dots \quad (6)$$

Данное уравнение было взято за основу для аналитического описания процессов намагничивания нанокристаллов, получения уравнения основной кривой намагничивания, или уравнения магнитного состояния гексагонального кристалла. При решении данных задач в выражение для свободной энергии дополнительно была включена зеемановская энергия

$$F = F_A(\theta) - I_S H \cos(\theta_H - \theta). \quad (7)$$

Здесь и в (3)–(6) I_S – намагниченность насыщения; θ и θ_H – углы между осью c кристалла и направлениями соответственно намагниченности и внешнего магнитного поля, N_a и N_b – размагничивающие факторы.

Используя ориентационную фазовую диаграмму для случая $K_1 > 0$ и $K_2 < 0$ [37] и задав конкретные значения $|K_2|/K_1$, на базе программы «Кристалл» нам удалось провести компьютерное

моделирование динамики процессов намагничивания при переходе от макро- к нанокристаллу и прогнозировать возможность существования в нанокристалле $BaFe_{12}O_{19}$ угловой магнитной структуры и спин-переориентационного фазового перехода [61]. Примеры полученных моделей основных кривых намагничивания для различной ориентации внешнего магнитного поля относительно кристаллографической оси c кристалла приведены на рис. 7. Как видно на рис. 7,а, кривая намагничивания для $\theta_H = 90^\circ$ имеет характерный для одноосного макрокристалла вид. Отклонение направления внешнего магнитного поля от базисной плоскости приводит к резкому увеличению поля технического насыщения (рис. 7,б,в) и при $\theta_H = 65^\circ$ оно превышает поле анизотропии примерно в восемь раз.

Модели основных кривых намагничивания нанокристалла феррита бария, соответствующие экспериментальному значению $|K_2|/K_1 = 0,6$ (300 К), приведены на рис. 7,г–е. На всех кривых для случаев ориентации внешнего магнитного поля в пределах углов $65^\circ < \theta_H < 90^\circ$ имеется особенность в виде «скачка» намагниченности. При $\theta_H < 65^\circ$ кривые намагничивания нанокристалла становятся подобными соответствующим кривым макрокристаллического образца. При $\theta_H = 90^\circ$ значение поля скачка составляет 0,34 от среднего значения поля анизотропии исследуемой системы нанокристаллов [60]. Совпадение данного значения с экспериментально наблюдаемым свидетельствует об адекватности использованного нами подхода к описанию магнитной анизотропии нанокристалла гексаферрита бария.

Вклад поверхностной анизотропии, проявляющийся на основной кривой намагничивания в виде спин-переориентационного фазового перехода для наночастиц как дополнительный к модели Stoner–Wohlfarth [62], был выявлен путем учета влияния межчастичного магнитного взаимодействия, имеющего место в плотноупакованной системе частиц [55].

Для выяснения причин, приводящих к спин-переориентационному фазовому переходу в нанокристалле гексагонального феррита бария, в работе [61] были получены характеристические поверхности анизотропии и их сечения – векторные диаграммы анизотропии, которые дают наглядное представление об особенностях пространственного распределения энергии анизотропии в нанокристалле $BaFe_{12}O_{19}$. Рассмотренные случаи для $|K_2|/K_1$ от 0 до 0,7 представлены на рис. 8.

На векторной диаграмме макрокристалла ($|K_2|/K_1 = 0$) имеют место абсолютный минимум и абсолютный максимум энергии анизотропии, соответствующие углам $\theta = 0$ и 90° . Эти углы отвечают направлениям легкого и трудного намагничивания.

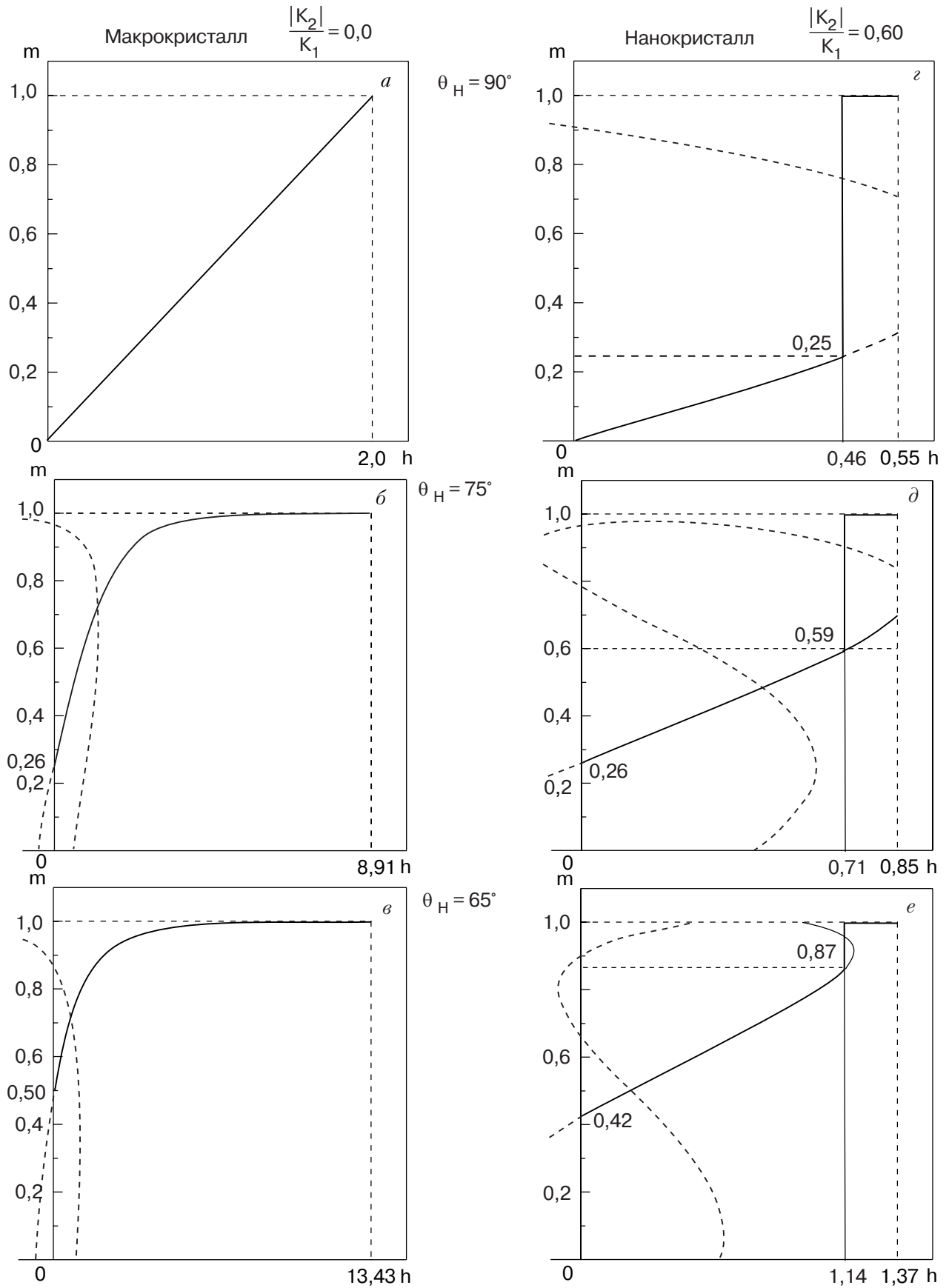


Рис. 7. Компьютерные модели кривых намагничивания макрокристалла $|K_2|/K_1 = 0$ (a–в) и нанокристалла $|K_2|/K_1 = 0,6$ (z–e), для различной ориентации внешнего магнитного поля относительно кристаллической оси с. Штриховые кривые – решение уравнения основной кривой намагничивания [61]. $h = 2H/H_a$, где H_a – поле анизотропии.

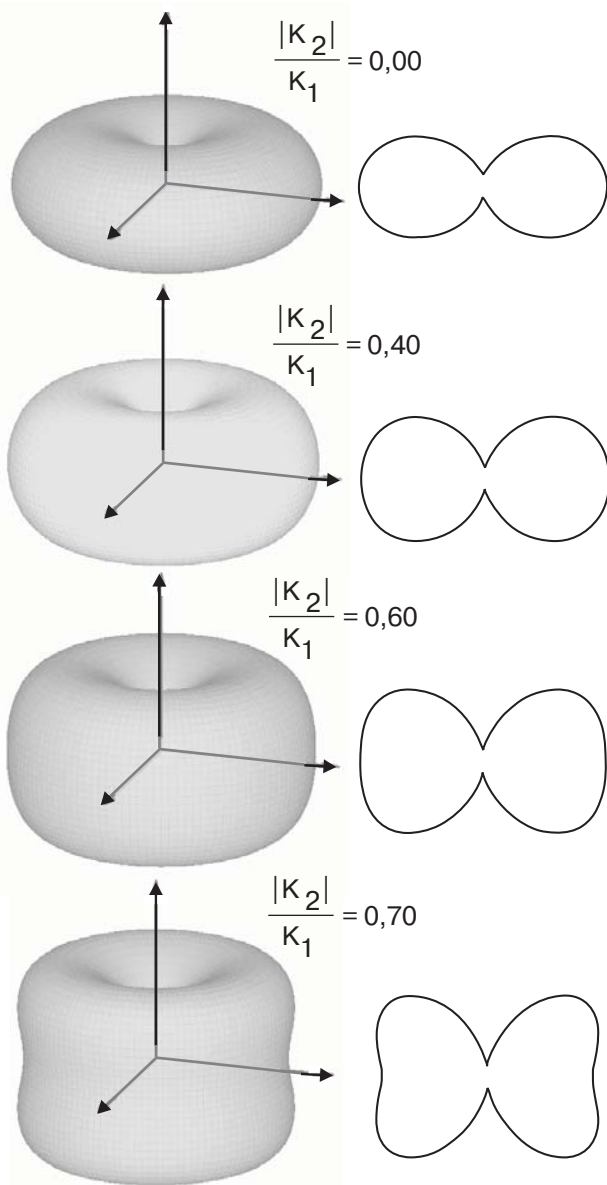


Рис. 8. Эволюция характеристических поверхностей и векторных диаграмм анизотропии при переходе от макрокристалла к нанокристаллу.

С увеличением отношения констант (случай нанокристалла) происходит постепенное уменьшение энергии анизотропии в базисной плоскости, и при $|K_2|/K_1 \geq 0,2$ появляется локальный минимум энергии, глубина которого растет по мере дальнейшего увеличения отношения констант. Абсолютный и локальный минимум разделены абсолютным максимумом, положение которого смещается от $\theta = 90^\circ$ до $\theta \approx 60^\circ$. При этом направление легчайшего намагничивания по-прежнему совпадает с осью c , возникшее новое направление легкого намагничивания лежит в базисной плоскости, а направление трудного намагничивания выходит из нее. Это означает изменение магнитной структуры при переходе от макро- к нанокристаллу.

3. Заключение

В ракурсе освещенного нами направления научных исследований авторских коллективов, представленных в ссылках на первоисточники, мы попытались отразить по возможности сложность и многогранность свойств выбранных в качестве объекта исследований основных классов ферритмагнитных окислов, отметить преимущества разработанных методов получения высокодисперсных ферритовых систем, вскрыть проблематику малых частиц на примере гексагонального феррита бария, указать использованный для ее изучения комплексный подход, который позволил получить принципиально новые обобщающие данные: в виде $H-T$ -диаграммы магнитного состояния системы нанокристаллов, учитывающей все основные специфические для малых частиц и их ансамблей эффекты (размерный, поверхностный и коллективный), а также в виде спин-переориентационной фазовой диаграммы с конкретизацией областей существования равновесных состояний намагниченности нанокристалла в сравнении с макроскопическим аналогом.

1. Е.С. Боровик, Ю.А. Мамалуй, *ФММ* **9**, 36 (1960).
2. Е.С. Боровик, Ю.А. Мамалуй, *ФММ* **9**, 828 (1960).
3. Е.С. Боровик, Ю.А. Мамалуй, *ФММ* **14**, 146 (1962).
4. Е.С. Боровик, Ю.А. Мамалуй, *ФММ* **15**, 300 (1963).
5. Е.С. Боровик, Ю.А. Мамалуй, *Изв. АН СССР, Сер. физ.* **30**, 1079 (1966).
6. V. Adelskold, *Ark. Kem. Miner. Geol.* **12A**, 1 (1938).
7. А.с. 1397960 СССР, МКН G 09 B 23/26. *Прибор для изучения магнитного резонанса*, С.П. Кунцевич, А.А. Безлепкин, Е.Е. Тулузова (СССР) №3873516/31-12; Приор. 29.12.84; опубл. 23.05.88; Бюл. №19, с. 8.
8. А.с. 983601 СССР, м.кл.3 G 01 R 33/02. *Вибрационный магнитометр*, В.Н. Горбач, Ю.А. Мамалуй. Заявка N2776189. Приор. 23.02.82. Бюл. №47.
9. Н.Н. Ефимова, Ю.А. Мамалуй, *Изв. АН СССР, Сер. физ.* **34**, 979 (1970).
10. Н.Н. Ефимова, Ю.А. Мамалуй, *ЖЭТФ* **61**, 1073 (1971).
11. Н.Н. Ефимова, Ю.А. Мамалуй, *УФЖ* **18**, 1114 (1973).
12. Ю.А. Мамалуй, А.А. Мураховский, *ЖЭТФ* **60**, 1418 (1971).
13. Ю.А. Мамалуй, А.А. Мураховский, Л.В. Буракова, *Электронная техника: Научно-техн. сб-к ЦНИИ «Электроника»*, Москва **42**, 45 (1971).
14. Ю.А. Мамалуй, А.А. Мураховский, *УФЖ* **17**, 393 (1972).
15. Ю.А. Мамалуй, А.А. Мураховский, А.А. Таран, *ФТТ* **14**, 1968 (1972).
16. Ю.А. Мамалуй, А.А. Мураховский, *УФЖ* **19**, 468 (1974).
17. Ю.А. Мамалуй, А.А. Мураховский, Л.П. Ольховик, *Кристаллография* **20**, 351 (1975).
18. С.П. Кунцевич, В.П. Палехин, *УФЖ* **21**, 409 (1976).
19. С.П. Кунцевич, А.А. Безлепкин, В.П. Палехин, *Изв. ВУЗов. Физика* **9**, 106 (1985).

20. С.П. Кунцевич, В.П. Палехин, *ФТТ* **15**, 3460 (1973).
21. А.А. Безлепкин, С.П. Кунцевич, В.П. Палехин, *Изв. ВУЗов. Физика* **7**, 111 (1987).
22. С.П. Кунцевич, В.П. Палехин, *ФТТ* **20**, 2869 (1978).
23. T.D. Duczmal, S.P. Kuntsevich, V.P. Palekhin, and J. Pietrzak, *Phys. Status Solidi* **A67**, K125 (1982).
24. Ю.А. Мамалуй, Л.П. Ольховик, Л.Ф. Чечерская, *XV Всесоюз. конф. по физике магн. явлений*. Тез. докл. (1981), с. 32.
25. Ю.А. Мамалуй, Л.П. Ольховик, Л.Ф. Чечерская, М.Н. Шипко, *УФЖ* **27**, 1580 (1982).
26. Ю.А. Мамалуй, Л.П. Ольховик, Л.Ф. Чечерская, *Физика и техника высоких давлений*, **12** 17 (1983).
27. А.с. 1152046 СССР, МКИ Н 01 F1/10, С 04 В 35/26. *Ферритовый материал*. Ю.А. Мамалуй, Л.П. Ольховик. Заявка №3675284. Приор. 19.12.83. Оpubл. 22.12.84.
28. А.с. 1499582 СССР, МКИ Н 01 F 1/00, F 1/11/. Л.П. Ольховик, З.В. Голубенко, Т.Г. Кузьмичева, Ю.А. Мамалуй. Заявка №4268362. Приор. 26.06.87. Оpubл. 15.04.89.
29. Ю.А. Мамалуй, Л.П. Ольховик, *УФЖ* **33**, 287 (1988).
30. С.П. Кунцевич, А.А. Безлепкин, Ю.А. Попков, *ЖЭТФ* **88**, 1820 (1985).
31. С.П. Кунцевич, *ФНТ* **24**, 754 (1998).
32. С.П. Кунцевич, *Вісник Харківського державного університету, Сер. Фізика* **440**, 125 (1999).
33. I. Onyszkiewicz, T. Duczmal, J. Pietrzak, and A. Murachovskii, *Acta Magnetica*, **1**, 111 (1984).
34. J. Hankiewicz, Z. Rajak, and A. Murachovskii, *J. Magn. Magn. Mater.* **101**, 103 (1991).
35. Ю.А. Мамалуй, Л.П. Ольховик, *УФЖ* **24**, 3431 (1982).
36. Ю.А. Мамалуй, В.Н. Горбач, Л.П. Ольховик, *Физика и техника высоких давлений*, **14**, 10 (1983).
37. А.А. Murachovskii, S.N. Zinenko, and J. Pietrzak, in: *Proc. 5th Intern. Conf. Magnetic Material*, W. Gorzkowski (ed.) Madralin, Poland (1990), p. 243.
38. H. Pfeiffer, *Phys. Status Solidi* **A120**, 233 (1990).
39. Патент N17244584 Украина C01G49/00. Заявка N4843538. Т.Г. Кузьмичева, Л.П. Ольховик, В.П. Шабатин (Россия). Приор. 28.06.90.
40. N.M. Borisova, Z.V. Golubenko, T.G. Kuz'micheva, L.P. Ol'khovik, and V.P. Shabatin, *J. Magn. Magn. Mater.* **114**, 317 (1992).
41. T.G. Kuz'micheva, L.P. Ol'khovik, and V.P. Shabatin, *IEEE Trans. Magn.* **31**, 800 (1995).
42. L.P. Ol'khovik, N.M. Borisova, T.G. Kuz'micheva, and V.P. Shabatin, *Functional Materials*, **3**, 84 (1996).
43. А.с. 94011245 Украина-Россия, МПК 6 В 22 F9/16, H01 F1/11. Н.М. Борисова (Украина), В.П. Дьяков, А.С. Камзин (Россия), Л.П. Ольховик (Украина), О.Г. Фисенко (Россия). Заявка N94-0/1245/02. Приор. 22.03.94. Решение о выдаче патента 5.01.96.
44. L.P. Ol'khovik, N.M. Borisova, A.S. Kamsin, and O.G. Fisenko, *J. Magn. Magn. Mater.* **154**, 365 (1996).
45. L.P. Ol'khovik, Z.I. Sizova, Z.V. Golubenko, and T.G. Kuz'micheva, *J. Magn. Magn. Mater.* **183**, 181 (1998).
46. L.P. Ol'khovik, *Phys. Status Solidi* **A172**, 201 (1999).
47. H. Pfeiffer and W. Schuppel, *J. Magn. Magn. Mater.* **130**, 92 (1994).
48. R.W. Chantrell, M. El-Hilo, and R. O'Grady, *IEEE Trans. Magn.* **27**, 3570 (1991).
49. З.В. Голубенко, А.С. Камзин, Л.П. Ольховик, З.И. Сизова, *ФТТ* **40**, 1294 (1998).
50. Я. Смит, Х. Вейн, *Ферриты*, Изд-во ИЛ., Москва (1962).
51. А.С. Камзин, Б. Шталь, Р. Геллерт, Г. Клингельхофер, Э. Канкелайт, Л.П. Ольховик, *ФТТ* **4**, 5 (2000).
52. Л.П. Ольховик, З.И. Сизова, А.С. Камзин, *ФТТ* **45**, 2033 (2003).
53. Л.П. Ольховик, Т.Г. Кузьмичева, Ю.А. Мамалуй, А.С. Камзин, *ФТТ* **38**, 3420 (1996).
54. A.S. Kamsin, V.L. Rozenbaum, L.P. Ol'khovik, and E.D. Kovtun, *J. Magn. Magn. Mater.* **161**, 139 (1996).
55. Л.П. Ольховик, М.М. Хворов, Н.М. Борисова, З.В. Голубенко, З.И. Сизова, Е.В. Шуринова, *ФТТ* **45**, 643 (2003).
56. G.W.D. Spratt, N. Kodama, H. Jnoe, Y. Uesaka, and M. Katsumoto, *IEEE Trans. Magn.* **27**, 4660 (1991).
57. E.P. Wohlfarth, *Phys. Status Solidi* **29**, 595 (1958).
58. P.E. Kelly, K. O'Grady, P.I. Mayo, and R.W. Chantrell, *IEEE Trans. Magn.* **25**, 3881 (1989).
59. L. Neel, *C.R. Acad. Sci.* **237**, 1468 (1953).
60. З.В. Голубенко, А.С. Камзин, Л.П. Ольховик, Ю.А. Попков, З.И. Сизова, *ФТТ* **40**, 1894 (1998).
61. С.Н. Зиненко, А.А. Мураховский, Л.П. Ольховик, З.И. Сизова, Е.В. Шуринова, А.С. Камзин, *ЖЭТФ* **123**, 1073 (2003).
62. E.C. Stoner and E.P. Wohlfarth, *IEEE Trans. Magn.* **27**, 3469 (1991).

Hexagonal ferrite: macro–nanocrystal transitions

Yu.A. Mamalyi and L.P. Ol'khovik

The lines and the most significant results of studies into fundamental magnetic properties of hexagonal ferrites at Kharkov National University during 50 years are reviewed. The Section on the modern subject «Nanophysics and Nanotechnology of Barium Ferrite» concerns the effects of the main factors (finite-size, surface and collective) specific to small particles and their ensembles on the evolution of magnetic properties at macro–nanocrystal transitions.