

Низкотемпературные магнитные свойства ферритов



В.С. Бушкова

ГВУЗ «Прикарпатский национальный университет им. Василия Стефаника»

ул. Шевченко, 57, г. Ивано-Франковск, 76025, Украина

E-mail: bushkovavira@gmail.com

Статья поступила в редакцию 24 апреля 2017 г., после переработки 29 июня 2017 г.,
опубликована онлайн 25 октября 2017 г.

Методом низкотемпературной технологии золь-гель с участием автогорения получены никель-хромовые ферриты с общей формулой $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$ и $0,5$). Петли магнитного гистерезиса, полученные для образцов, показали, что ферриты из-за низкой коэрцитивной силы H_c , которая при температуре 77 К находится в пределах 2484–4283 А/м, являются магнитомягкими материалами. Остаточная индукция B_r магнитного поля с ростом концентрации ионов Cr^{3+} уменьшается за счет ослабления взаимодействия между тетраэдрической и октаэдрической подрешетками феррита со структурой шпинели. Удельная намагниченность насыщения σ_s для феррита NiFe_2O_4 равна $33,9 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$. Определена температура блокировки T_b , среднее значение которой составляет 157 К.

Методом низкотемпературної технології золь-гель за участю автогоріння отримано нікель-хромові ферити із загальною формулою $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$ і $0,5$). Петлі магнітного гістерезису, отримані для зразків, показали, що ферити через низьку коерцитивну силу H_c , яка при температурі 77 К знаходиться в межах 2484–4283 А/м, є магніто'якими матеріалами. Залишкова індукція B_r магнітного поля із зростанням концентрації йонів Cr^{3+} зменшується за рахунок послаблення взаємодії між тетраедричною та октаедричною підгратками фериту зі структурою шпінелі. Питома намагніченість насичення σ_s для фериту NiFe_2O_4 дорівнює $33,9 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$. Визначено температуру блокування T_b , середнє значення якої становить 157 К.

PACS: 75.50.Gg Антиферромагнетики;
75.60.Nt Магнитный отжиг и температурно-гистерезисные эффекты;
75.60.-d Доменные эффекты, кривые намагничивания и гистерезис;
75.75.+a Магнитные свойства наноструктур.

Ключевые слова: феррит, золь-гель технология, петля гистерезиса, удельная намагниченность насыщения, температура блокировки.

1. Введение

В последнее время уделяется большое внимание изучению веществ наноразмерного масштаба. В отличие от магнитных характеристик крупнокристаллических материалов, свойства наносистем определяются не только размерами частиц и их морфологией, но и характером взаимодействия между частицами. Чем меньше размер частиц, тем больше специфических свойств они проявляют. Основные особенности наночастиц, отличающие их от отдельных атомов и массивных твердых тел, — это наличие эффектов поверхности и «квантовых размерных эффектов». При таких размерах система состоит

лишь из нескольких сотен или тысяч атомов, что в свою очередь приводит к изменению плотности состояний электронов в валентной зоне и в зоне проводимости, а значит, меняются электронные и магнитные свойства системы в целом, по сравнению с массивным материалом. Другой особенностью, определяющей физические и химические свойства наночастиц по мере уменьшения их размеров, является возрастание в них относительной доли «поверхностных» атомов.

Наибольший интерес для исследований представляют магнитоупорядоченные нанокристаллические материалы, такие как ферромагнетики, ферримагнетики и антиферромагнетики, так как их свойства значительно

меняются при уменьшении размеров магнитных частиц. В то же время магнитные свойства диамагнетиков и парамагнетиков практически не зависят от размерного фактора. Среди такого большого класса соединений наиболее важными в практическом отношении являются ферриты со структурой шпинели, интерес к исследованию которых обусловлен особенностями магнитной структуры и возможностью одновременно с изменением размера частиц контролировать магнитные характеристики материала, созданного на их основе. Высокодисперсные порошки ферритов — основа материалов, используемых для магнитной записи и хранения информации [1]. Кроме этого, магнитные наночастицы широко применяются в медицине: магнитная сепарация, магнитно-резонансная томография [2], лечение методом гипертермии [3,4]. Наноструктурирование объемных магнитных материалов — эффективный способ дизайна кривой намагниченности.

Одним из представителей класса ферритов со структурой шпинели является феррит никеля NiFe_2O_4 . Он является промышленно важным материалом для СВЧ и радиочастот благодаря своей высокой температуре Кюри, низким потерям и низкой магнитной анизотропии [5]. Эти специфические свойства особенно полезны для производства ферромагнитных жидкостей, магнитных систем доставки лекарственных средств и сверхплотной записи. Стоит, однако, указать, что свойства наноматериалов сильно зависят от фазового состава и структуры, что делает их чрезвычайно чувствительными к методу синтеза [6].

2. Методика эксперимента

На сегодняшний день для получения нанопорошков магнитных материалов используются различные методы, такие как золь-гель, соосаждение, гидротермальный синтез, механосинтез и др. Большое распространение для получения ферритов приобрела золь-гель технология, объединяющая большую группу методов синтеза материалов из растворов, существенным элементом которых является образование геля на одной из стадий процесса [7]. На первой стадии реакции гидролиза и поликонденсации приводят к образованию коллоидного раствора частиц гидроксидов, размер которых не превышает нескольких десятков нанометров. Увеличение объемной концентрации дисперсной фазы или изменение уровня pH приводит к интенсивному образованию контактов между частицами и образованию монолитного геля, в котором молекулы растворителя заключены в гибкую, но достаточно устойчивую трехмерную сетку, образованную частицами гидроксидов. Один из широко используемых методов синтеза ферритов со структурой шпинели — низкотемпературный метод золь-гель с участием автогорения (ЗГА) [8], суть которого заключается в том, что в ходе синтеза соли соответствующих металлов вносят в раствор лимонной кислоты и добавляют

раствор аммиака для контроля уровня pH. Образование цитратных комплексов металлов, а также протекание в системе реакции этерификации способствует равномерному распределению катионов в структуре геля и нивелирует разницу в индивидуальном поведении катионов в растворе, что, в свою очередь, способствует более полному смешению и позволяет избежать процессов раздельной кристаллизации на последующих стадиях синтеза.

Порошки ферритов системы $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, где $x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$ и $0,5$, были получены с помощью метода ЗГА. Для синтеза использованы такие химические реагенты, как гексагидрат нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, нонагидрат нитрата хрома $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, нонагидрат нитрата железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, лимонная кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и дистиллированная вода. Для обеспечения высокой скорости горения молярное отношение нитратов металлов и лимонной кислоты составляло 1:1. Каждый из реагентов был растворен в 50 мл воды. При постоянном перемешивании с помощью 25%-раствора аммиака уровень pH раствора достигал 7, после чего при температуре 403 К раствор выпаривался в течение 18 ч. После этого, в результате прохождения процесса автогорения сухого геля, были получены нанопорошки ферритов.

Фазовый состав контролировался с помощью рентгеновского анализа с использованием дифрактометра ДРОН-3 с излучением $\text{Cu } K_\alpha$ ($\lambda = 0,154051$ нм). Съемку проводили в интервале углов $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ с шагом $0,05^\circ$. Средний размер частиц ЗГА-порошков $\langle D \rangle$, который составлял 23–43 нм, рассчитывали с использованием формулы Шеррера [9] по данным об уширении дифракционных максимумов.

Ферритовые сердечники в форме тороида получены путем прессования под давлением $3,3 \cdot 10^8$ Па синтезированных порошков с внешним $2,3 \cdot 10^{-2}$ м и внутренним $1,4 \cdot 10^{-2}$ м диаметрами и высотой около $0,2 \cdot 10^{-2}$ м. Данные образцы подвергались спеканию при температуре 1573 К в течение 5 ч в атмосфере воздуха с медленным охлаждением. Средний размер кристаллитов спеченных образцов составлял 65–82 нм. Катушки создавались путем нанесения на ферритовые кольца обмотки из тонкого медного провода.

Исследование магнитных свойств образцов проведено путем построения магнитных петель гистерезиса, полученных с помощью электронного цифрового феррометра Ф-5064 на частоте 200 Гц. Температурные зависимости магнитной индукции B измерены при температурах в интервале 77–300 К в режиме нагрева после охлаждения катушек в нулевом магнитном поле (zero-field cooling, ZFC) и в магнитном поле (field cooling, FC) 9600 А/м. Петли гистерезиса записаны при $T = 77$ и 300 К в интервале значений напряженности магнитного поля H от 1600 до 9600 А/м.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведено семейство динамических петель гистерезиса кольцевого сердечника никелевого феррита. Если последовательно увеличивать напряженность магнитного поля, то кривая, образованная вершинами семейства петель перемагничивания, представляет собой основную кривую намагничивания. Очевидно, что для данного образца полное совпадение моментов областей с направлением поля устанавливается при напряженности около 4150 А/м, при которой получено состояние технического насыщения. Что касается удельной намагниченности насыщения σ_s , то для исследуемого образца NiFe_2O_4 $\sigma_s = 33,9 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$. Согласно литературным данным [10], для образца этого же химического состава, полученного цитратным методом, при среднем размере частиц 7 нм удельная намагниченность насыщения равна $11,05 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$, а для частиц с $\langle D \rangle = 100 \text{ нм}$ — $\sigma_s = 48,44 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$. Поскольку средний размер кристаллитов кольцевого сердечника никелевого феррита составлял 82 нм, полученное значение σ_s согласуется с данными в [10].

В случае ферритмагнитных наночастиц экспериментально наблюдаемая намагниченность насыщения часто бывает меньше, чем объемных образцов [11]. Это объясняется нарушением магнитного порядка в поверхностном слое частиц. В нем магнитные моменты магнитоактивных атомов могут проявлять спин-стекловое поведение [12]. Как правило, толщина этого слоя составляет доли нанометра (одна-две постоянных решетки), и при размере частиц несколько нанометров это может приводить к уменьшению намагниченности насыщения, в несколько раз меньшей, чем для объемного аналога.

Петли магнитного гистерезиса, полученные при температуре 300 К в магнитном поле $H = 9600 \text{ А/м}$ для сис-

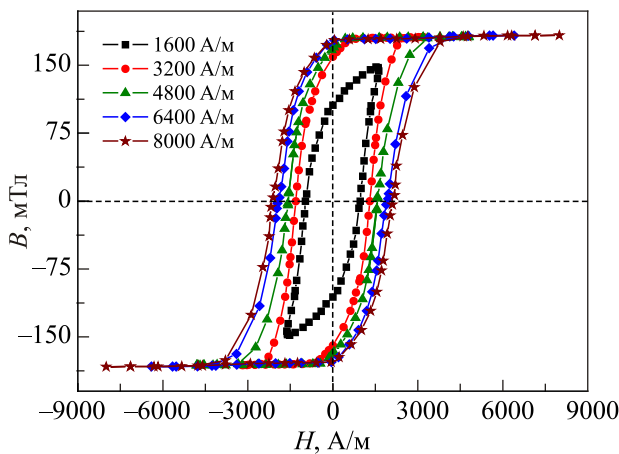


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Динамические петли магнитного гистерезиса для NiFe_2O_4 .

темы никель-хромовых ферритов, представлены на рис. 2. Видно, что с увеличением концентрации ионов Cr^{3+} в составе ферритов магнитная индукция B уменьшается, а коэрцитивная сила H_c растет. Уменьшение магнитной индукции связано с тенденцией ионов Cr^{3+} занимать октапозиции [13], что приводит к ослаблению взаимодействия между тетраэдрической (A) и октаэдрической (B) подрешетками шпинели (суперобменного A–B взаимодействия). Коэрцитивная сила увеличивается за счет увеличения магнитокристаллической анизотропии [14]. Рост H_c при увеличении концентрации ионов Cr^{3+} в составе ферритов $\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Cr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, синтезированных методом горения и спеченных при $T = 1573 \text{ К}$, наблюдали авторы работы [15]. Хорошо известно, что форма и размер петли $B(H)$ зависят не только от химического состава, но и от микроструктурных свойств, таких как размер зерен, пористость и характер пор [16].

Известно, что магнитные свойства массивных материалов обусловлены наличием доменной структуры и динамикой движения доменных стенок. Каждый такой домен имеет характерные размеры и энергию, домены при этом разделены доменными стенками. Причина изменения направления намагниченности — изменение движения доменных стенок. При уменьшении размера многодоменной частицы подвижность доменных стенок значительно уменьшается, что соответствует росту коэрцитивной силы. Это продолжается до тех пор, пока частица не достигнет однодоменного размера, что соответствует максимальной коэрцитивной силе $H_{c \text{ max}}$. Ниже этого критического размера D_{cr} образование доменных стенок становится энергетически невыгодным, поэтому процесс перемагничивания наночастиц в однодоменном состоянии зависит только от когерентного вращения магнитных моментов атомов, составляющих частицу, что приводит к увеличению H_c по сравнению с массивным образцом (рис. 3).

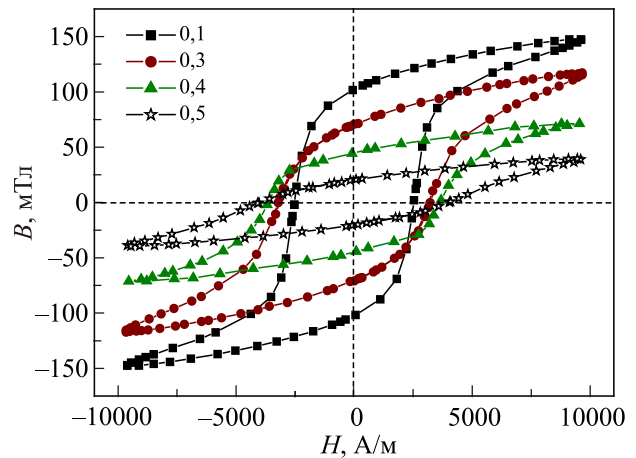


Рис. 2. (Онлайн в цвете) Петли магнитного гистерезиса для системы $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$.

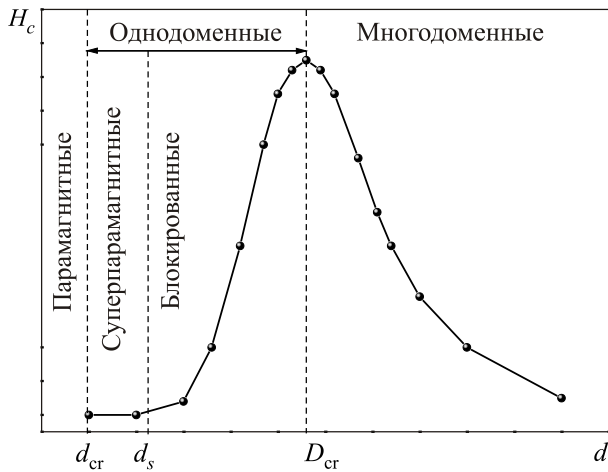


Рис. 3. Зависимость коэрцитивной силы от размера частиц.

Максимальное значение коэрцитивной силы, вычисленное в рамках модели Стонера–Вольфарта, которая объясняет поведение кривой $H_c(d)$, выражается соотношением [17]

$$H_{c\max} = \frac{2K}{\sigma_s}, \quad (1)$$

где K — константа магнитной анизотропии, σ_s — удельная намагниченность насыщения, которая зависит от размерного фактора.

Следует отметить, что с уменьшением размера поверхностная энергия становится сравнимой с собственной магнитостатической энергией частицы. Критический размер, при котором реализуется такое однодоменное состояние, можно оценить из следующих соображений. В процессе образования доменных стенок постоянно идет конкуренция между магнитостатической энергией самой наночастицы, которая растет с увеличением объема, и энергией доменной стенки, которая, в свою очередь, растет пропорционально площади поверхности граничащих стенок доменов. Магнитостатическая энергия пропорциональна $M_s^2 D^3$, где M_s — намагниченность насыщения, D — средний диаметр наночастицы, а энергия доменной стенки $\sim \sigma_\omega D^2$, где σ_ω — энергия единицы площади границы. Нетрудно показать, что однодоменное состояние возникает при равенстве этих энергий, откуда следует

$$D_{cr} \approx \frac{9}{2\pi} \frac{\sigma_\omega}{M_s^2}, \quad (2)$$

при этом σ_ω можно определить из соотношения

$$\sigma_\omega = p(AK)^{1/2}, \quad (3)$$

где A — эффективная константа обменного взаимодействия, p — численный множитель, зависящий от типа

границы, т.е. от угла между векторами намагниченностей двух соседних доменов, который для 90-градусных границ равен примерно единице.

Поскольку

$$A = A' \left(\frac{M}{M_0} \right)^2 \text{ и } A' \approx \frac{k_B T_C}{\alpha}, \quad (4)$$

где M и M_0 — намагниченности при температурах 300 и 0 К соответственно, k_B — постоянная Больцмана, T_C — температура Кюри, α — параметр решетки,

$$D_{cr} \approx \frac{9pM}{2\pi M_0} \frac{1}{M_s^2} \sqrt{\frac{k_B K T_C}{\alpha}}. \quad (5)$$

Следует отметить, что первый множитель уравнения (5) приблизительно равен единице.

Известно, что для разных материалов значения критического размера частицы составляют порядка 10–100 нм [18]. Подставив соответствующие значения величин для феррита никеля ($M_s = 1,39 \cdot 10^5$ А/м, $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К, $K = 6,2 \cdot 10^3$ Дж/м³ [19], $T_C = 831$ К, $\alpha = 0,83427 \cdot 10^{-9}$ м) в выражение (5), вычислим критический размер D_{cr} , который составляет 151 нм. Несмотря на достаточно грубый подход, данным способом можно качественно оценить критический размер. Согласно литературным данным [20], для сферических частиц Fe, Co и Ni величина D_{cr} составляет 14, 70 нм и 50 нм соответственно, а для Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ — 128 и 166 нм. Необходимо отметить, что анизотропные частицы могут переходить в однодоменное состояние при больших геометрических размерах, чем сферические частицы. По мере дальнейшего уменьшения размера наблюдается спад коэрцитивной силы до нуля и динамика спинов становится все более подверженной влиянию тепловых флуктуаций. В совокупности малые частицы ведут себя подобно парамагнитному веществу с большим магнитным моментом, при этом вещество переходит в суперпарамагнитное состояние, причем такой переход является магнитным фазовым переходом второго рода.

Эффект суперпарамагнетизма, при котором за счет тепловой энергии возникают флуктуации магнитного момента мелких магнитных частиц, — интересная особенность наночастиц. Гистерезис в магнитных свойствах при этом перестает наблюдаться. В случае однодоменных частиц образование мультидоменной структуры становится уже энергетически невыгодным. Магнитные моменты атомов имеют строгое упорядочение, ориентируются вдоль оси легкого намагничивания и образуют суммарный магнитный момент частицы, при этом тепловая энергия начинает «расшатывать» магнитный момент, что приводит к когерентным колебаниям магнитных моментов атомов, а значит, и суммарного магнитного момента частицы относительно оси легкого

намагничивания с определенной частотой. Основной фактор, противодействующий колебаниям магнитного момента частицы, — магнитная анизотропия. Чем меньше размер частицы, тем сильнее она проявляет суперпарамагнитные свойства.

В общем случае, в отсутствие внешнего магнитного поля, тепловой энергии может быть достаточно для преодоления энергетического барьера ΔE , и магнитный момент начинает колебаться с некоторой частотой. Для суперпарамагнетиков характерное время релаксации можно найти из выражения Нееля–Брауна:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right), \quad (6)$$

где τ_0 — характерная константа, которая составляет 10^{-9} – 10^{-11} с и зависит от величины анизотропии, объема ячейки и т. д., обычно ее считают константой, равной 10^{-9} с. В случае изолированной частицы высота активационного барьера ΔE определяется магнитокристаллической анизотропией наночастиц ($\Delta E = E$)

$$E = KV \sin^2 \theta, \quad (7)$$

где θ — угол между магнитным моментом и заданным направлением намагничивания, V — объем частицы. В простейшем случае существуют два минимума энергии при $\theta = 0$ и $\theta = \pi$, разделенные энергетическим барьером величиной KV . То есть уравнение (6) можно записать в виде

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right). \quad (8)$$

Если время релаксации меньше, чем время измерения ($\tau_m > \tau$) магнитного момента, то частица находится в суперпарамагнитном состоянии, но если это время больше времени измерения ($\tau_m < \tau$), то такое состояние называется заблокированным (намагниченность не успевает релаксировать за время измерения). Время релаксации τ зависит от размера магнитных частиц.

При условии, что для соотношения (6) $KV \leq k_B T$, можно оценить критический объем частицы V_b , которая блокируется при данной температуре T :

$$V_b = \frac{Tk_B}{K} \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right). \quad (9)$$

При этом однодоменные частицы объемом более V_b при данной температуре будут заблокированы. В заблокированном состоянии магнитные моменты частиц находятся в минимумах (в «потенциальных ямах») собственной энергии анизотропии. Полевые зависимости намагничивания приобретают характерный вид петель гистерезиса. Таким образом, можно оценить характерный размер d_s частицы, ниже которого реализуется суперпарамагнитное состояние:

$$d_s \approx \sqrt[3]{\frac{k_B T}{K} \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right)}. \quad (10)$$

Если учесть, что при $T = 300$ К константа анизотропии равна $6,2 \cdot 10^3$ Дж/м³, а типичное время магнитных измерений составляет порядка 10^2 с, и принять, что $\tau_0 = 10^{-9}$ с, то для феррита NiFe₂O₄ размер d_s частицы составляет 25,7 нм. Поскольку при $T = 77$ К константа анизотропии равна $8,7 \cdot 10^3$ Дж/м³ [19], то размер, при котором частица переходит в суперпарамагнитное состояние, составляет 14,6 нм.

Рассмотрим предельный случай, когда размер наночастицы настолько мал, что магнитное упорядочение не может реализоваться из-за квантовых ограничений. Тогда при переходе от отдельного парамагнитного атома к упорядоченной структуре атомов, имеющей ферромагнитное упорядочение, должен существовать некий критический размер d_{cr} , при котором система меняет свои свойства. Для оценки d_{cr} используем соотношение неопределенности Гейзенберга, согласно которому электрон, свободно распространяющийся в объеме частицы, имеет неопределенность импульса $\Delta p \sim \hbar/d_{cr}$. Соответственно неопределенность энергии электрона

$$\Delta E \approx \frac{(\Delta p)^2}{2m_e} \approx \frac{\hbar^2}{2m_e d_{cr}^2}, \quad (11)$$

где $\hbar = 1,055 \cdot 10^{-34}$ Дж·с — постоянная Планка, $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31}$ кг — масса покоя электрона. Приравняв эту энергию к энергии обменного взаимодействия, которая порядка $k_B T_C$, где T_C — температура Кюри массивного материала, получаем

$$k_B T_C \approx \frac{\hbar^2}{2m_e d_{cr}^2}, \quad (12)$$

откуда имеем

$$d_{cr} \approx \frac{\hbar}{\sqrt{2m_e k_B T_C}}. \quad (13)$$

Принимая во внимание, что для массивного феррита никеля $T_C = 853$ К, по формуле (13) рассчитан размер $d_{cr} = 0,69$ нм. Если учитывать, что при увеличении концентрации ионов Cr³⁺ в составе ферритов системы NiCr_xFe_{2-x}O₄ температура Кюри уменьшается, то, согласно формуле (13), d_{cr} растет и для NiCr_{0,5}Fe_{1,5}O₄ составляет 0,79 нм при $T_C = 708$ К. То есть для никель-хромовых ферритов частицы менее 0,7–0,8 нм немагнитоупорядочены, так как находятся в парамагнитном состоянии. В редких случаях такой переход может происходить сразу, скачком, без вовлечения суперпарамагнетизма.

Основные характеристики намагниченности наноструктур можно отразить с помощью двух типов зависимостей намагниченности: от внешнего магнитного

поля и от температуры. Для наноструктур, состоящих из суперпарамагнитных частиц, при условии $KV \ll k_B T$ выражение намагниченности описывается формулой Ланжевена [21]:

$$M = nm \left[\text{cth} \left(\frac{mH}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{mH} \right], \quad (14)$$

n — число суперпарамагнитных частиц в единице объема, H — внешнее магнитное поле. Эту формулу можно использовать при условии, что суперпарамагнитные частицы магнитно изотропны с магнитным моментом m и не взаимодействуют между собой. Приближенное значение намагниченности для слабого поля $mH \ll k_B T$, вычисленное из формулы (14), имеет вид

$$M \approx \frac{nm^2 H}{3k_B T}. \quad (15)$$

Для сильных магнитных полей $mH \gg k_B T$

$$M \approx nm \left(1 - \frac{k_B T}{mH} \right). \quad (16)$$

На рис. 4 представлены петли гистерезиса феррита никеля при температурах 77 и 300 К в магнитном поле 6400 А/м. Следует отметить, что магнитная индукция B_{max} с понижением температуры незначительно увеличивается от 179 до 183 мТл, при этом коэрцитивная сила возрастает с 1915 до 2028 А/м. Это свидетельствует о том, что при $T = 300$ К в составе феррита NiFe_2O_4 имеется только 2,2 % суперпарамагнитных частиц. Такая малая доля частиц в суперпарамагнитном состоянии связана со сравнительно большим средним размером кристаллитов в никелевом образце, который составляет 82 нм.

На рис. 5 показаны частичные петли магнитного гистерезиса для феррита $\text{NiCr}_{0,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$. Видно, что в магнитном поле 9600 А/м с понижением температуры

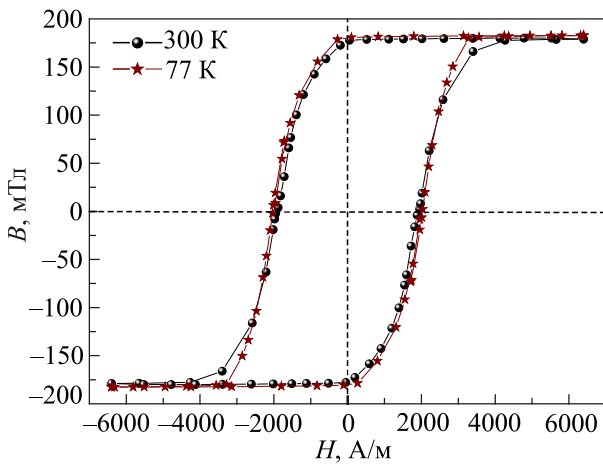


Рис. 4. (Онлайн в цвете) Температурные петли гистерезиса феррита NiFe_2O_4 .

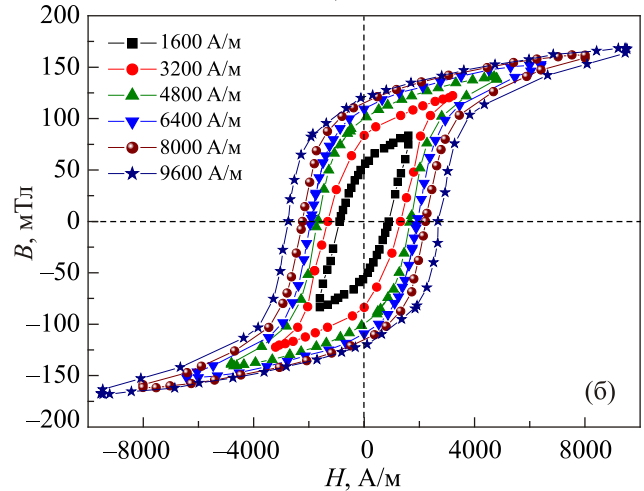
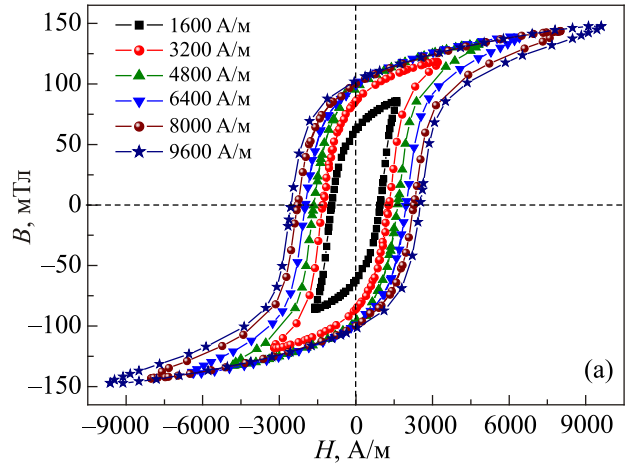


Рис. 5. (Онлайн в цвете) Петли гистерезиса феррита $\text{NiCr}_{0,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$: при температуре 300 (а) и 77 (б) К.

от 300 до 77 К величина магнитной индукции B_{max} увеличивается от 147 до 168 мТл. Это подтверждает присутствие частиц в составе феррита, которые при температуре 300 К находятся в суперпарамагнитном состоянии, причем вклад их составляет не менее 14,3%. Что касается коэрцитивной силы, то она при понижении температуры также возрастает с 2525 до 2740 А/м. Аналогичная температурная зависимость $B(H)$ наблюдается и для остальных составов исследованных образцов, причем с ростом концентрации ионов Cr^{3+} в составе ферритов количество суперпарамагнитных частиц увеличивается, что связано с уменьшением среднего размера кристаллитов с 82 до 65 нм, и для феррита $\text{NiCr}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$ является максимальным и составляет 18,3%. Температурная зависимость параметров петель гистерезиса для каждого состава при $H = 9600$ А/м представлена в табл. 1.

Исследование температурной зависимости намагниченности дает возможность найти температуру блокировки T_b тепловых флуктуаций магнитного момента, при которой спиновое состояние домена замораживается. Температура блокировки зависит от константы маг-

Таблица 1. Зависимость параметров петли гистерезиса от состава и температуры

Состав x	$T = 300$ К		$T = 77$ К	
	H_c , А/м	B_r , мТл	H_c , А/м	B_r , мТл
0,0	2100	177	2484	181
0,1	2525	102	2740	120
0,2	2848	86	3064	101
0,3	3179	71	3517	83
0,4	3618	44	3989	54
0,5	3971	22	4283	26

нитной анизотропии, размера наночастиц, приложенного магнитного поля и времени измерения. Таким образом, она будет иметь разные значения для разного времени измерения.

Экспериментально температуру блокировки можно определить как точку расхождения кривых температурной зависимости магнитной индукции в режиме охлаждения в нулевом поле (ZFC) и охлаждения в ненулевом поле (FC). Для магнитно-неоднородных магнетиков в слабых полях кривые FC и ZFC обычно совпадают при высоких температурах, но начинают различаться ниже некоторой температуры, при этом зависимость ZFC имеет максимум, а зависимость FC, как правило, монотонно возрастает вплоть до самых низких температур.

На рис. 6 представлены температурные зависимости магнитной индукции в режимах ZFC и FC для феррита никеля. Данные соответствуют тому, что при измерении индукции в области низких температур в режиме FC магнитные моменты частиц NiFe₂O₄ выстраиваются вдоль внешнего поля, тогда как в случае нагревания образца, предварительно охлажденного в нулевом поле ZFC, магнитные моменты остаются заблокированными вплоть до температуры 280 К, при которой полученные

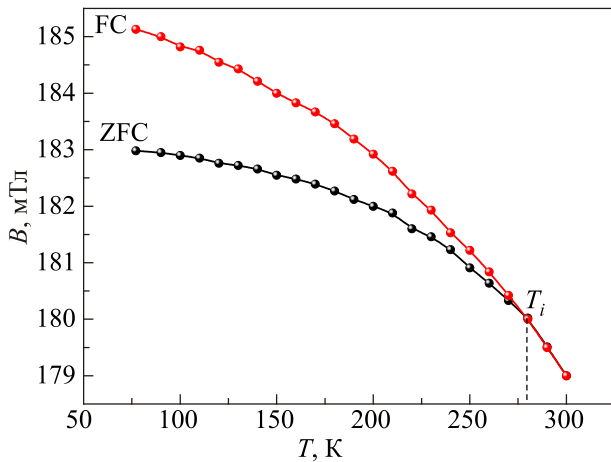


Рис. 6. Температурные зависимости магнитной индукции (FC и ZFC измерения) NiFe₂O₄ при напряженности поля 9600 А/м.

кривые сходятся. Для системы монодисперсных однодоменных частиц температура блокирования T_b — температура, при которой эта система переходит в суперпарамагнитное состояние. Однако на практике всегда имеется распределение частиц по размерам и, соответственно, распределение магнитных моментов этих частиц по величине, поэтому фазовый переход размывается по температуре. Тогда температура, при которой значения магнитной индукции образца NiFe₂O₄ для условий ZFC и FC совпадают (температура необратимости T_i), соответствует температуре блокировки частиц большего объема, а максимальная температура T_{max} — температуре блокирования самых малых частиц [22]. При $T > T_i$ все частицы разблокированы, т.е. реализуется суперпарамагнитное состояние. По мере уменьшения температуры ниже температуры необратимости происходит постепенная блокировка частиц меньших размеров.

Следует отметить, что значение температуры блокировки суперпарамагнитной системы зависит от внешнего магнитного поля. В пределе сильных полей T_b уменьшается с увеличением внешнего магнитного поля пропорционально $H^{2/3}$, а для слабых полей — пропорционально H^2 . Таким образом, экспериментально точно определить температуру блокирования не всегда удается, так как распределение частиц по размеру в образце приводит к распределению температур блокирования, а влияние магнитных взаимодействий между наночастицами существенно усложняет анализ экспериментальных данных.

Согласно формуле (8), температуру блокировки определяют соотношением

$$T_b = \frac{\Delta E}{k_B \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right)} \approx \frac{KV}{25k_B}. \quad (17)$$

Если учесть, что характерный размер d_s частиц феррита NiFe₂O₄, ниже которого реализуется суперпарамагнитное состояние, составляет 25,7 нм, то $T_b = 300$ К. При условии, что частицы сферические

$$V = \frac{\pi}{6} \langle D \rangle^3, \quad (18)$$

температура блокировки равна 158 К.

Судя по рис. 6, температура $T_i = 280$ К соответствует супермагнитным частицам размером 25,0 нм, при этом на температурной зависимости магнитной индукции $B(T)$ в режиме охлаждения в нулевом поле ZFC пик T_{max} не зафиксирован. Это свидетельствует о том, что температура блокирования самых малых частиц находится ниже 77 К. В работе [23] для феррита магния со средним размером частиц 50–80 нм, полученного гидротермальным методом, показано,

что температура блокировки $T_{\max} = 30$ К соответствует диаметру частиц $d_s \approx 11$ нм. Для частиц исследуемого феррита NiFe_2O_4 размером 11 нм рассчитанная температура блокировки близка к T_{\max} для MgFe_2O_4 и составляет 34 К. В этом случае для сферических частиц температура блокировки, найденная по формуле (17), близка к среднему арифметическому величин T_{\max} и T_i , которое составляет 157 К.

4. Выводы

Методом зель-гель с участием автогорения получены однофазные порошки ферритов системы $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ с кубической структурой шпинели пространственной группы $Fd\bar{3}m$ со средними размерами частиц 23–43 нм. После температурной обработки ($T = 1573$ К) кристаллиты ферритовых сердечников имели размеры 65–82 нм.

Результаты температурных измерений индукции магнитного поля свидетельствуют, что кристаллиты ферритов находятся в суперпарамагнитном состоянии с широким распределением по размерам. С повышением концентрации ионов Cr^{3+} в составе ферритов количество суперпарамагнитных частиц увеличивается с 2,2 до 18,3 %. Что касается критических размеров, то для никель-хромовых ферритов $D_{\text{cr}} \approx 150$ нм, ниже которого частицы находятся в однодоменном состоянии. При $T = 77$ К характерный размер частиц, ниже которого реализуется суперпарамагнитное состояние, не превышает 15 нм, а ниже $d_{\text{cr}} \approx 1$ нм частицы находятся в парамагнитном состоянии.

Анализ петель магнитного гистерезиса показал, что для каждого образца с понижением температуры магнитных измерений повышаются такие параметры, как магнитная индукция и коэрцитивная сила, что также подтверждает присутствие некоторой части частиц в составе ферритов, которые при комнатной температуре находятся в суперпарамагнитном состоянии.

Кроме того, большие значения коэрцитивной силы при 77 К согласуются с ростом магнитной анизотропии, что препятствует выравниванию моментов вдоль направления приложенного поля. С ростом содержания ионов Cr^{3+} в составе $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ магнитная индукция уменьшается благодаря ослаблению A – B взаимодействия, а коэрцитивная сила растет, что согласуется с литературными данными для подобных веществ.

Для феррита NiFe_2O_4 магнитное насыщение при комнатной температуре наступает уже при магнитном поле 4150 А/м, при этом величина удельной намагниченности насыщения составляет $33,9 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$. Экспериментально определенная температура блокировки как точка расхождения кривых FC и ZFC, выше которой частицы переходят в суперпарамагнитное состояние, составляет 280 К и отвечает частицам размером 25 нм, а для частиц размером примерно 11 нм $T_b = 34$ К. С дру-

гой стороны, при условии, что частицы сферические, рассчитанная температура блокировки составляет 158 К и практически совпадает со средним арифметическим величин T_{\max} и T_i , равным 157 К.

1. N.E. Kazantseva, Y.I. Bespyatykh, I. Sapurina, J. Stejskal, J. Vilcakova and P. Saha, *J. Magn. Magn. Mater.* **301**, 155 (2006).
2. C.H. Cunningham, T. Arai, P.C. Yang, M.V. McConnell, J.M. Pauly, and S.M. Connolly, *Magn. Reson. Med.* **53**, 999 (2005).
3. Q.A. Pankhurst, J. Connolly, S.K. Jones, and J. Dobson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, R167 (2003).
4. S.P. Gubin, *Magnetic Nanoparticles*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2009).
5. X. Zuo, S. Yan, B. Barbiellini, V.G. Harris, and C. Vittoria, *J. Magn. Magn. Mater.* **303**, 432 (2006).
6. M. Salavati-Niasari, F. Davar and, and T. Mahmoudi, *Polyhedron* **28**, 1455 (2009).
7. А.И. Гусев, *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*, Физматлит, Москва (2007).
8. А. Кобаев, В. Бушкова, Б. Остафийчук, *Золь-гель синтез и свойства магнитомягких наноферритов и композитов. Физика и технология наноферритов с титанатом бария*, Lap Lambert Academic Publishing, Saarbrücken (2013).
9. V.S. Bushkova, *J. Nano-Electron. Phys.* **7**, 03021 (2015).
10. J.Ch. Lee, D. Caruntu, J.H. Lee, J.J. Kim, B. Cushing, V. Golub, S.H. Cho, and C.J. O'Connor, *Functional Materials* **13**, 447 (2006).
11. R.H. Kodama, A.E. Berkowitz, E.J. Niff, and S. Foner, *J. Appl. Phys.* **81**, 5552 (1997).
12. B. Martinez, X. Obradors, L. Balcells, A. Rouanet, and C. Monty, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 181 (1998).
13. K. Maaz, W. Khalid, A. Mumtaz, S.K. Hasanain, J. Liu, and J.L. Duan, *Physica E* **41**, 593 (2009).
14. S.T. Alone, S.E. Shirsath, R.H. Kadam, and K.M. Jadhav, *J. Alloys Comp.* **509**, 5055 (2011).
15. F. Alam, M.L. Rahman, M.H.R. Khan, and A.K.M. Akther Hossain, *J. Modern Phys.* **5**, 1223 (2014).
16. A.K. Singh, T.C. Goel, R.G. Mendiratta, O.P. Thakur, and C. Prakash, *J. Appl. Phys.* **92**, 3872 (2002).
17. R. Skomski, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, R841 (2003).
18. А.А. Елисеев, А.В. Лукашин, *Физические свойства веществ в нанокристаллическом состоянии*, Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва (2007).
19. С. Крупицка, *Физика ферритов и родственных им материалов*, Мир, Москва (1976).
20. L. Sun, Y. Hao, C.L. Chien, and P.C. Searson, *IBM J. Res. & Dev.* **49**, 79 (2005).
21. И.П. Суздаев, *Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов*, Либроком, Москва (2009).
22. С.П. Губин, *Успехи химии* **74**, 539 (2005).
23. А.А. Комлев, А.С. Семенова, *Наносистемы: физика, химия, математика* **3**, 105 (2012).

Low-temperature magnetic properties
of $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ferrites

V.S. Bushkova

Nickel-chrome ferrites with the general formula $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0.0; 0.1; 0.2; 0.3; 0.4$ and 0.5) were obtained using low-temperature technology sol-gel with participation of auto-combustion. The hysteresis loop of the samples has proved that the samples are soft magnetic material because of their low coercivity which at 77 K is in the range 2484–4283 A/m. The residual induction B_r of the magnetic field with increasing Cr^{3+} concentration decreases due to the weakening of the interaction between the tetrahedral and octahedral sublattices

of the ferrite with the spinel structure. The specific saturation magnetization σ_s for NiFe_2O_4 ferrite is $33.9 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$. It was defined blocking temperature T_b , the average value of which is 157 K.

PACS: 75.50.Gg Antiferromagnetics;
75.60.Nt Magnetic annealing and temperature-hysteresis effects;
75.60.-d Domain effects, magnetization curves and hysteresis;
75.75.+a Magnetic properties of nanostructures.

Keywords: ferrite, sol-gel technology, hysteresis loop, specific saturation magnetization, blocking temperature.