

Магнитные свойства нанопорошков $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$

В.М. Калита, А.Ф. Лозенко, С.М. Рябченко, А.А. Тимофеев, П.А. Троценко

Институт физики НАН Украины, пр. Науки, 46, г. Киев, 03028, Украина
E-mail: vmkalita@ukr.net

И.А. Даниленко, Т.Е. Константинова

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 4 февраля 2008 г.

Исследованы особенности намагничивания нанопорошка манганита $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ с размером частиц 12 нм. Получено, что для всех температур ниже точки Кюри намагничивание порошка имеет ферромагнитный тип с относительно небольшим значением остаточной намагниченности. Точка минимума производной спонтанной намагниченности по температуре лежит на 20 К ниже температуры Кюри, определенной экстраполяцией температурной зависимости коэрцитивности. Эти особенности намагничивания являются следствием сильной дисперсии полей анизотропии частиц, функция распределения для которых была определена с помощью частных петель гистерезиса. Установлено также, что у порошка имеется сильная дисперсия величины температуры Кюри, величина разброса которой составляет не менее 20 К. При этом среднее значение температуры Кюри частиц равно 325 К. Спонтанная намагниченность частиц порошка не имеет (даже в области низких температур) участка насыщения. Такая температурная зависимость спонтанной намагниченности оказывает влияние на ход температурной зависимости коэрцитивного поля, приводя к отклонению от закона Нееля–Броуна. Показано также, что для данного ансамбля частиц температура блокировки отвечает температуре максимума отношения намагниченности, получаемой в режиме измерений после охлаждения образца в нулевом поле, к спонтанной намагниченности.

Досліджено особливості намагнічування нанопорошку манганіту $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ з розміром частинок 12 нм. Отримано, що для всіх температур нижчих за точку Кюрі намагнічування порошку має ферромагнітний тип з відносно невеликим значенням залишкової намагніченості. Точка мінімуму похідної спонтанної намагніченості по температурі лежить на 20 К нижче температури Кюрі, визначеної з екстраполяції температурної залежності коерцитивності. Ці особливості намагнічування є наслідком сильної дисперсії полів анізотропії частинок, функція розподілу яких була визначена за допомогою частинних петель гістерезису. Установлено також, що у частинок порошку є сильна дисперсія величини температури Кюрі, величина розкиду якої становить не менш 20 К. При цьому середнє значення температури Кюрі частинок дорівнює 325 К. Спонтанна намагніченість частинок порошку не має (навіть в області низьких температур) ділянки насичення. Така температурна залежність спонтанної намагніченості чинить вплив на хід температурної залежності коерцитивного поля, приводячи до відхилення від закону Нееля–Броуна. Також показано, що для даного ансамблю частинок температура блокування відповідає температурі максимуму відношення намагніченості, яку отримують в режимі вимірювань після охолодження у нульовому полі, до спонтанної намагніченості.

PACS: 75.47.Lx Манганиты;
75.50.Tt Системы малых частиц, нанокристаллические материалы;
75.75.+a Магнитные свойства наноструктур.

Ключевые слова: магнитные нанопорошки, магнитные наночастицы, манганиты, порошки манганитов.

1. Введение

Исследование магнитных свойств манганитов $\text{Re}_{1-x}^{(3)}\text{Me}_x^{(2)}\text{MnO}_3$ с частичным замещением редкозе-

мельных ионов $\text{Re}^{(3)}$ ионами двухвалентного металла $\text{Me}^{(2)}$, вызывает большой научный интерес, так как в этих веществах наблюдается явление колоссального

магнитосопротивления [1,2]. С практической стороны эти вещества в виде пленок или наночастиц могут оказаться перспективными материалами для микроэлектроники.

В настоящей работе изучены магнитостатические свойства нанопорошков манганита $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$.

Свойства порошков манганитов исследовали во многих работах [3–10]. Однако полной ясности в их понимании пока не достигнуто. Остаются открытыми вопросы, в какой мере малые размеры частиц сказываются на магнитных свойствах самого вещества и в чем проявляются особенности намагничивания ансамбля частиц манганита.

Например, в работе [7] при изучении коэрцитивности намагничивания порошков было показано, что частицы манганита $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ размерами 20–30 нм однодоменные. Отметим, что поведение ансамбля однодоменных наночастиц зависит от температуры T , времени измерения t и времени релаксации магнитных моментов анизотропных частиц к равновесному распределению по ориентациям τ . При температуре $T < T_b(t, \tau)$, где T_b — температура блокировки, намагничивание ансамбля наночастиц имеет гистерезис. Возникновение гистерезиса в намагничивании ансамбля однодоменных наночастиц ниже данной температуры объясняется тем, что при $T < T_b$ зависящее от температуры время релаксации магнитного момента частицы становится меньше времени наблюдения за системой и за это время она не успевает прийти к равновесному состоянию.

Из магнитолевой зависимости температуры блокировки, приведенной в [7], для порошка манганита $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ с размерами частиц 12 нм следует, что в поле $H \approx 5$ Э для частиц этого порошка $T_b \approx 210$ К. Такое значение температуры блокировки заметно меньше температуры Кюри (T_C), которая для исследованного в [7] порошка была равна 325 К. При $T > 210$ К порошок должен намагничиваться безгистерезисно. Однако из выражений, приведенных в [7], следует, что коэрцитивное поле (H_C) не зависит от температуры, а зависит только от размеров частиц. Более детально вопрос о зависимости $H_C(T)$ в этой работе не затронут. Кроме этого, при анализе экспериментальных данных [7] не принимались во внимание температурная зависимость намагниченности насыщения, а также возможное межчастичное (диполь-дипольное по своей природе) взаимодействие.

В работе [8] из анализа магниторезонансных (магнитостатические измерения не проводились) свойств порошка манганита $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ с размерами частиц 12 нм был сделан вывод о его суперпарамагнитном состоянии при $T > T_b \approx 100$ К. Для интерпретации результатов ЭПР-ФМР учитывали энергию анизотропии частиц, связанную с их формой, а также кристал-

лографическую одноосного и кубического типов. При этом в [8] утверждается, что низкополевой сдвиг линии ФМР при низких температурах обусловлен кубической кристаллографической анизотропией. Одноосная анизотропия и анизотропия формы частиц играют в этом случае много меньшую роль.

Температура ферромагнитного упорядочения частиц манганита $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ размерами 20 нм, изученных в [9], оказалась равной 340 К. Коэрцитивная сила, определенная в интервале температур 90–340 К, т.е. вблизи T_C , уменьшается пропорционально квадратному корню температуры, подобно температурной зависимости, получаемой из соотношения Нееля–Броуна. Этот результат вызывает удивление, поскольку в столь широкой, в том числе близкой к T_C , области температур намагниченность насыщения частиц сильно зависит от температуры, и хотя бы поэтому соотношение Нееля–Броуна должно модифицироваться.

В результате исследований ядерного магнитного резонанса ядер Mn [10] высказано мнение, что в больших (50–200 нм) частицах манганита $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ сосуществуют две ферромагнитные фазы: металлическая с преобладающим двойным обменом и фаза с замедленным движением дырок и уменьшенным обменом. При этом приводятся аргументы в пользу того, что ферромагнитное состояние больших наночастиц локально неоднородно. В этой работе также сделан вывод, что в наночастицах манганита $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ с размерами 12 нм ферромагнитное состояние является фазово-однородным, причем в частицах такого размера присутствует только ферромагнитная фаза с замедленным движением дырок и ослабленным двойным обменом. Такое ослабление обмена, казалось бы, должно вести к снижению температуры ферромагнитного упорядочения. Эксперименты, описанные в [10], были проведены в интервале температур 70–250 К, поэтому влияние изменения характера обменного взаимодействия на температуру магнитного упорядочения частиц порошка осталось вне рассмотрения. Каких-либо оценок степени ослабления обмена, на основе которых можно было бы оценить ожидаемое снижение T_C , авторы [10] также не сделали.

Итак, даже из приведенных данных исследований порошков манганитов следует, что магнитные свойства порошков манганита $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ изучены не достаточно полно. Важно выяснить величину и тип анизотропии частиц, которая, как уже говорилось, играет важную роль в их намагничивании, в том числе определяет переход между «блокированным» и суперпарамагнитным режимами. При этом следует учесть, что в порошках при плотном взаимном расположении частиц межчастичное дипольное взаимодействие может давать дополнительный вклад и менять условия взаимной ориентации магнитных моментов частиц.

Следует также найти надежные способы анализа возможной дисперсии ферромагнитных частиц по размерам либо по величинам параметра анизотропии, например, из-за различия формы частиц.

2. Образцы

Исследовали порошок $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ с размерами наночастиц 12 нм, полученный методом совместного осаждения компонентов [4,11,12]. Контроль химического состава порошка, в частности, получившегося реального соотношения La–Sr и степени насыщения кислородом, после его получения не производили.

С помощью рентгеноструктурного анализа было показано [11], что частицы порошка однофазны по составу и имеют перовскитную структуру. Из электронно-микроскопических данных [11] следует, что частицы порошка имеют близкую к сферической форму. Порошок разделялся по размерам при оседании в вязкой жидкости. Дисперсия частиц по размерам в каждой из партий порошка, осевшего в определенном временном интервале, предполагалась небольшой, но объективными методами не изучалась.

При исследовании намагничивания небольшое количество порошка (26 мг) помещали в немагнитную ампулу, уплотняя ее немагнитным фиксирующим устройством и плотно закрывая. Положения и ориентации частиц при этом были случайными. Частицы располагались плотно, соприкасаясь между собой, коэффициент заполнения $\sim 0,4$. Конечно, для частиц, помещенных в ампулу, несмотря на уплотнение, сохранялась возможность их механической реориентации в магнитном поле. Помещение частиц в расплавленный парафин с последующим остыванием должно было уменьшить такую возможность. Сравнение результатов измерений на порошках, плотно заполняющем ампулу и залитом парафином, показало отсутствие каких-либо различий между ними.

Намагниченность измеряли вибромагнитометром LDJ-9500 в предельном магнитном поле ± 10 кЭ.

3. Петли гистерезиса, коэрцитивность и остаточная намагниченность нанопорошка $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$

Измерения намагниченности проводили при температурах от 4,2 до 600 К. Для $T < 325$ К в намагничивании порошка присутствует гистерезис. Для примера на рис. 1 приведены полевые зависимости намагниченности $m(H)$ при $T = 20$ и 200 К, полученные при развертке магнитного поля в интервале ± 5 кЭ. Как видно на рис. 1, тип намагничивания при этих температурах ферромагнитный, с петлями гистерезиса и коэрцитивной силой.

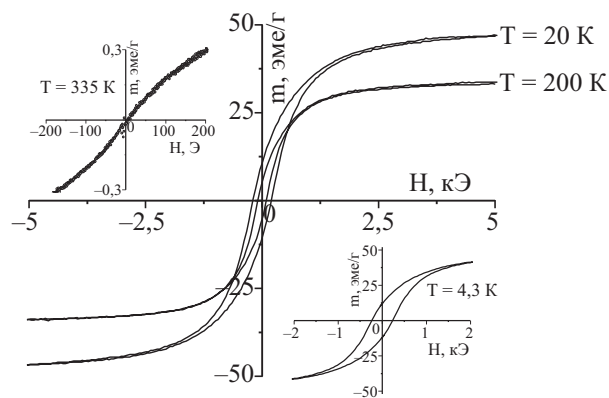


Рис. 1. Зависимости намагниченности $m(H)$ нанопорошка $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ при 20 и 200 К при вводе поля ± 5 кЭ. На верхней вставке — зависимость для намагниченности при 335 К при развертке поля $\pm 0,2$ кЭ. На нижней вставке — петля при 4,2 К при развертке поля ± 2 кЭ.

Это означает, что частицы порошка находятся в ферромагнитном состоянии и тепловые флуктуации их магнитных моментов (для всех частиц или их некоторой части) блокированы полями анизотропии. При $T > 325$ К намагниченность прямо пропорциональна полю, т.е. $m \sim H$. Следовательно, при этих температурах наблюдается истинно парамагнитное, а не суперпарамагнитное намагничивание образца. Естественно, гистерезис при этом отсутствует. Из данного наблюдения следует, что температура Кюри частиц исследуемого порошка лежит вблизи 325 К.

Отметим, что при температурах близких, но несколько выше 325 К в намагничивании наблюдается слабая нелинейность при малых значениях поля. Для примера, на верхней вставке на рис. 1 приведена зависимость намагниченности порошка при $T = 335$ К в малом поле $\pm 0,2$ кЭ. Такая нелинейность может быть особенностью намагничивания образца в парамагнитной области вблизи T_C , либо следствием, например, присутствия в образце незначительного количества ферромагнитной примеси, точка Кюри которой выше 325 К. В роли этой «примеси» может выступать часть частиц порошка, имеющих температуру ферромагнитного упорядочения выше средней, при наличии дисперсии T_C .

Таким образом, температура Кюри, по крайней мере средняя по ансамблю, исследуемых нами частиц размером 12 нм составляет 325 К и меньше величины T_C макроскопических образцов такого же состава. У манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ в интервале $x = 0,25-0,5$ величина T_C слабо зависит от x и близка к 360 К [1,2,13–15] (для $x = 0,3$ $T_C \sim 370$ К).

Уменьшение величины T_C исследуемых частиц по сравнению с объемными кристаллами или порошками более крупных размеров может иметь несколько при-

чин. У частицы малых размеров возрастает влияние поверхностных ионов с разорванной (частично или полностью) обменной связью с ионами в середине частицы. К уменьшению T_C может также привести уменьшение двойного обмена у малых частиц, обсуждавшееся в работе [10]. Это может также быть следствием изменения химического состава частиц или кислородной стехиометрии в ходе их приготовления.

Последний из перечисленных факторов, отвечающих за уменьшение T_C , может быть не связан с малым размером частиц и в то же время быть существенным. Поэтому нельзя однозначно утверждать, что обнаруженное для частиц 12 нм уменьшение величины T_C порошка в сравнении с порошками более крупных частиц этого же состава является размерным эффектом, хотя это и вероятно.

Согласно магнитостатическим измерениям [7], частицы $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ размером $\sim 20\text{--}30$ нм однодоменны. Наночастицы исследуемого нами образца еще меньше, таким образом, хотя состав образца несколько иной, следует полагать, что частицы тоже однодоменны. Гистерезис намагничивания ансамбля однодоменных частиц связан с внутрочастичными полями анизотропии, блокирующими переориентацию направлений магнитных моментов частиц.

По имеющимся данным о намагничивании и ферромагнитном резонансе кристаллов $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ кубическая кристаллографическая анизотропия в них мала. Тем не менее она присутствует. В работе [15] сообщалось, что кристаллические образцы $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ имеют ромбоэдрическую структуру с магнитными моментами ионов Mn, направленными вдоль одного из ребер исходной кубической перовскитной структуры. Это может приводить к возникновению одноосной кристаллографической анизотропии. Кроме того, анизотропия частиц может быть связана с их формой, которая хотя и близка к сферической по данным электронной микроскопии [11], но не полностью сферична. Более того, она не обязательно одноосная.

Отметим также, что поверхностный слой частиц чаще всего антиферромагнитен и не дает вклада в намагничивание в полях, много меньших обменного поля в антиферромагнитном слое. Поэтому важна не столько внешняя форма частицы, сколько форма ее внутренней ферромагнитно упорядоченной области, которая легко перемагничивается малыми полями. Кроме того, упомянутый антиферромагнитный поверхностный слой будет давать свой вклад в анизотропию ферромагнитной сердцевины частицы из-за обменной связи между ее поверхностными и внутренними слоями.

Таким образом, тип магнитной анизотропии (одноосная, двухосная, кубическая,...) частиц не является однозначно определенным и может включать сумму

вкладов различного происхождения. Хотя, конечно, один из этих вкладов может быть определяющим.

О возможном наличии антиферромагнитного поверхностного слоя частиц говорит заметное (почти в два раза) уменьшение «намагниченности насыщения» образца двенадцатинанометровых частиц в поле 10 кЭ по сравнению с ансамблем крупных частиц. Более детально этот вопрос обсуждается в разд. 5.

Для ансамбля одинаковых по размеру и величине анизотропии одноосных разориентированных частиц коэрцитивное поле при $T \rightarrow 0$ должно быть в два раза меньше поля анизотропии, равному полю схлопывания петли, т.е. полю смыкания восходящей и нисходящей ветвей полной петли гистерезиса. В случае ансамбля одинаковых частиц со случайно ориентированной кубической анизотропией расхождение этих полей должно быть несколько меньшим, а сама петля должна быть более «прямоугольной», чем у случайно разориентированных одноосных частиц.

На нижней вставке к рис. 1 показана петля гистерезиса исследуемого порошка, построенная в интервале полей ± 2 кЭ при $T = 4,3$ К. На этом графике видно, что кривые намагниченности, отвечающие вводу и выводу поля, смыкаются в поле, величина которого более чем в пять раз превосходит коэрцитивное поле, т.е. вид петель гистерезиса, приведенных на рис. 1, не отвечает намагничиванию ни ансамбля одинаковых частиц со случайно ориентированной одноосной анизотропией [16], ни ансамбля одинаковых частиц с кубической анизотропией [17].

Одной из наиболее вероятных причин несоответствия ожидаемого и наблюдаемого отношений величин коэрцитивного поля и «поля смыкания» кривых намагничивания, полученных при противоположных направлениях развертки поля, может быть неодинаковость частиц, в частности, их полей анизотропии (сильная дисперсия анизотропии).

Вместе с тем наблюдаемые петли гистерезиса качественно сходны с петлями намагничивания объемных ферромагнетиков, в которых перемагничивание происходит за счет движения доменных стенок, а на магнитные моменты доменов действуют междоменные дипольные поля. Можно было бы предположить, что на однодоменные частицы порошка действуют дипольные поля соседних частиц и вид петель гистерезиса порошка модифицирован этим межчастичным взаимодействием.

Чтобы проверить возможную роль этого фактора, мы пытались ослабить межчастичное взаимодействие путем немагнитного разбавления порошка. Для этого исследуемый порошок смешивали с порошком немагнитных частиц ZrO_2 такого же размера в соотношении вплоть до 1:32. Оказалось, что петли гистерезиса «магниторазбавленного» образца не отличаются от петель исходного, неразбавленного образца, приве-

денных на рис. 1. Мы также производили «разбавление» образца в расплавленном парафине, в спиртовом растворе канифоли. Ни в одном из случаев не удалось зафиксировать какие-либо изменения вида кривых намагничивания.

Следовательно, роль межчастичного взаимодействия не должна быть определяющей для наблюдаемого отличия вида петель гистерезиса от ожидаемого для случая ансамбля невзаимодействующих одинаковых частиц со случайно ориентированной анизотропией. Хотя следует учесть, что вид намагничивания «магниторазбавленного» порошка не изменится, если порошок состоит из конгломератов, включающих много наночастиц, и эти конгломераты не разрушаются при смешивании.

Таким образом, хотя и остается возможность, что образец состоит из конгломератов частиц (что не согласуется с данными электронно-микроскопических измерений [11]), однако межчастичное взаимодействие не наблюдается.

На рис. 1 видно, что при увеличении температуры, особенно по мере приближения к T_C , коэрцитивное поле уменьшается. Как правило, в ансамбле однодоменных частиц к уменьшению коэрцитивности ведет возрастание интенсивности термоактивационных процессов, которые способствуют изменению направлений магнитных моментов частиц, блокируемых полями анизотропии. Однако это может быть также вызвано уменьшением величины поля анизотропии частиц за счет уменьшения величины спонтанной намагниченности.

На рис. 2 приведен график температурной зависимости величины коэрцитивного поля $H_C(T)$. Из него следует, что при возрастании температуры величина H_C уменьшается, стремясь к нулю при средней по ансамблю температуре магнитного упорядочения, но не раньше. В высокотемпературной области можно выделить линейный участок в зависимости $H_C(T)$ (сплошная линия на рис. 2), асимптота которой стремится к $T = 325$ К.

На низкотемпературном участке намагничивания при $T < 200$ К температурная зависимость коэрцитивной силы порошка приблизительно удовлетворяет соотношению Нееля–Броуна [18,19] (пунктир на рис. 2)

$$H_C = H_C(T=0)(1 - \sqrt{T/T_b}), \quad (1)$$

где T_b — параметр, определяемый в формуле Нееля–Броуна как температура блокировки, а в нашем случае выступает как эффективный параметр. Его величина для исследуемого образца, если экстраполировать низкотемпературный участок зависимости $H_C(T)$ к более высоким температурам, оказалась близкой к 510 К, что заметно больше T_C . Однако это соответствие формуле Нееля–Броуна должно оцениваться критически ввиду

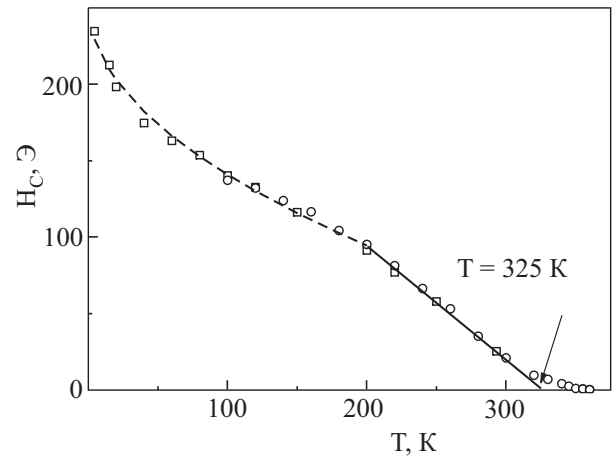


Рис. 2. Температурная зависимость коэрцитивного поля $H_C(T)$ нанопорошка $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$. Пунктир — аппроксимация $H_C(T)$, произведенная с помощью (1), сплошная кривая — аппроксимация $H_C(T)$ при $T \rightarrow T_C$.

присутствия в нашем случае температурной зависимости спонтанной намагниченности.

Действительно, как будет показано в разд. 5 на рис. 8, даже в области температур $T < 200$ К намагниченность насыщения m_S зависит от температуры, хоть и не так резко, как вблизи T_C . Как предложено в [20], формула Нееля–Броуна может быть скорректирована с учетом $m_S(T)$. Проведенная нами проверка показала, что зависимость $H_C(T)$ во всем интервале температур не описывается с достаточной точностью модифицированной согласно [20] формулой Нееля–Броуна (в комбинации с $m_S(T)/m_S(0)$, взятой из экспериментов). Вместе с тем возможность приближенного описания низкотемпературной части $H_C(T)$ формулой Нееля–Броуна, скорректированной согласно [20] с некоторым эффективным $T_b > T_C$, сохраняется. Данное обстоятельство может быть связано с нестандартным поведением $m_S(T)/m_S(0)$ в исследуемых образцах.

На рис. 3 приведена температурная зависимость остаточной намагниченности $m_r(T)$ порошка наночастиц $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$. Остаточную намагниченность определяли по петлям намагниченности при вводе-выводе магнитного поля в интервале ± 10 кЭ. Как видно, в исследуемом порошке не проявляется обычно присутствующий в результатах для намагничивания ультрамалых ферромагнитных частиц низкотемпературный участок насыщения остаточной намагниченности, когда $m_r(T) = \text{const}$. Практически во всем интервале температур $m_r(T)$ линейно зависит от T . Остаточная намагниченность, как и коэрцитивное поле, обращается в нуль, когда $T \rightarrow 325$ К.

На вставке рис. 3 показана кривая зависимости отношения остаточной намагниченности к намагниченности насыщения $m_r(T)/m_S(T)$ (см. данные $m_S(T)$ в разд. 5, рис. 8). Эта кривая больше похожа на ход

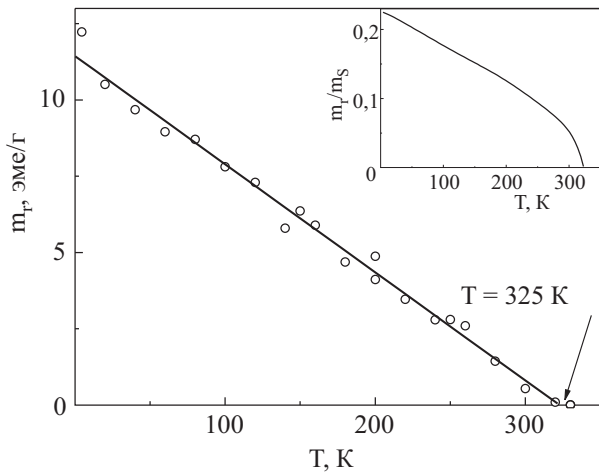


Рис. 3. Температурная зависимость остаточной намагниченности $m_r(T)$.

температурных зависимостей $m_r(T)$ для ультрадисперсных частиц, хотя и она не имеет низкотемпературного участка насыщения. Но главное, что величина $m_r(T)/m_S(T)$ в данном образце при любых температурах оказывается в несколько раз меньшей, чем расчетные значения для одинаковых частиц, как со случайно ориентированной одноосной [16], так и с кубической [17] анизотропией.

Возникновение остаточной намагниченности вызвано блокировкой направлений магнитных моментов частиц полями анизотропии. Таким образом, обнаруженная температурная зависимость остаточной намагниченности при $T \rightarrow 0$ указывает на то, что даже при столь низкой температуре часть частиц остается неблокированной.

Невыполнение пропорциональности $m_r(T)$ величине $m_S(T)$ при температурах, когда коэрцитивное поле уверенно присутствует, т.е. при $T < T_b$, может быть вызвано двумя причинами: 1) поля анизотропии, действующие на магнитные моменты некоторой части частиц образца, малы и для этих частиц блокировка не достигается, в то время как другие частицы уже заблокированы; 2) часть частиц имеет размер много меньший среднего значения в ансамбле, поэтому их температура блокировки стремится к нулю даже при конечных значениях полей анизотропии. Малость $m_r(T)/m_S(T)$ при всех температурах, вероятнее всего, указывает на то, что при всех температурах магнитные моменты довольно большой части частиц остаются неблокированными. Вместе с тем эти частицы не находятся в парамагнитном состоянии, что проявлялось бы в зависимости $m_S(T)$ как резкое (закон Кюри) возрастание намагниченности в поле 10 кЭ при 4,3 К.

Таким образом, наиболее вероятной причиной как зависимости $H_C(T)$, так и $m_r(T)$ является то, что величины полей анизотропии, ориентирующие магнитные

моменты частиц порошка манганита $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ с размерами частиц 12 нм, имеют большую дисперсию. При этом в порошке присутствуют частицы и с большим полем анизотропии, поэтому петля гистерезиса схлопывается в поле значительно большей величины коэрцитивного поля, причем эти частицы блокируются при температуре практически равной T_C . И наоборот, отсутствие низкотемпературного участка насыщения $m_r(T)$ указывает на наличие в порошке частиц с малой, стремящейся к нулю, анизотропией, которые остаются разблокированными вплоть до самых низких температур.

4. Исследование дисперсии полей анизотропии частиц порошка $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$

Для оценки дисперсии полей анизотропии частиц исследуемого порошка были проведены измерения зависимости остаточной намагниченности, получаемой из частных петель. Изучена остаточная намагниченность в зависимости от амплитуды развертываемого в частных петлях магнитного поля $m_r(H_p)$, где m_r — величина остаточной намагниченности для частных петель, а H_p — максимальное поле частной петли, получаемой в интервале полей $\pm H_p$.

Как показано в работах [21–23], производная остаточной намагниченности по величине амплитудного поля частных петель $dm_r(H_p)/dH_p$ связана с распределением частиц порошка по величинам полей анизотропии. Для модельного ансамбля невзаимодействующих частиц [16] связь между $dm_r(H_p)/dH_p$ и распределением по полям анизотропии приближенно описывается простым выражением [22]:

$$\frac{1}{m_r(H_p = \infty)} \left(\frac{dm_r}{dH_p} \right)_{H_p=H_A} = f(H_A), \quad (2)$$

где $m_r(H_p = \infty)$ — остаточная намагниченность для частной петли при вводе-выводе бесконечного поля, т.е. для полной петли гистерезиса намагниченности, $f(H_A)$ — функция распределения частиц по различным полям анизотропии H_A .

Измеряли петли гистерезиса, причем каждую следующую петлю получали при большей величине амплитуды развертки поля H_p . Для примера, на рис. 4 приведены петли гистерезиса, полученные при вводе-выводе полей в интервалах $H = \pm 0,2$ кЭ ($H_p = 0,2$ кЭ) и $H = \pm 0,3$ кЭ ($H_p = 0,3$ кЭ) при $T = 120$ К. Перед началом всего цикла измерений образец размагничивали путем отогрева до $T > 360$ К без поля и далее фиксировали частные петли гистерезиса, начиная с самого меньшего значения интервала развертки $\pm H_p$. При каждом последующем увеличении предельного H_p поля развертки образец не размагничивался. В результате получили зависимость $m_r(H_p)$.

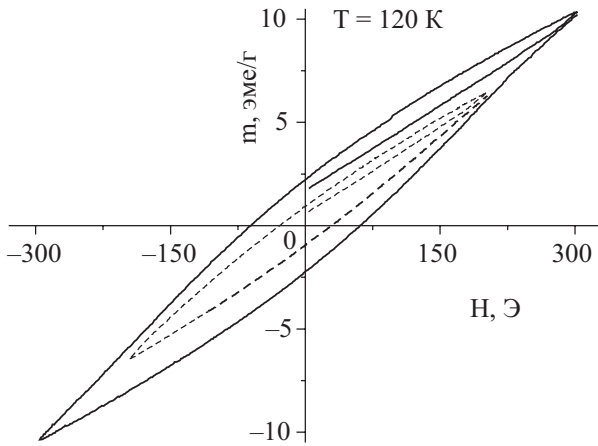


Рис. 4. Петли гистерезиса при $T = 120$ К. Сплошная кривая отвечает $H = 0,3$ кЭ, пунктир — $H = 0,2$ кЭ.

На рис. 5 приведены полученные зависимости остаточной намагниченности $m_r(H_p)$. Величина $m_r(H_p)$ непрерывно уменьшается с уменьшением H_p стремясь к нулю при $H_p \rightarrow 0$. Это означает, что поля анизотропии, блокирующие направления магнитных моментов некоторой части частиц, могут иметь малую величину. В больших полях зависимость $m_r(H_p)$ выходит на насыщение. Видно, что кривые $m_r(H_p)$, полученные для температур 120 и 220 К, пересекаются, что может следовать из уменьшения полей анизотропии при возрастании температуры. Это пересечение возможно также за счет возрастания роли термоактивационных процессов, приводящих к разблокированию направлений магнитных моментов частиц при увеличении температуры. Судя по тому, что температурная зависимость коэрцитивного поля при низких температурах приблизительно описывается формулой Нееля–Броуна, этот механизм может быть актуальным.

На рис. 6 сплошными линиями показаны полевые зависимости для производных $dm_r(H_p)/dH_p$ при $T = 120$ и 220 К. Они имеют максимумы в полях

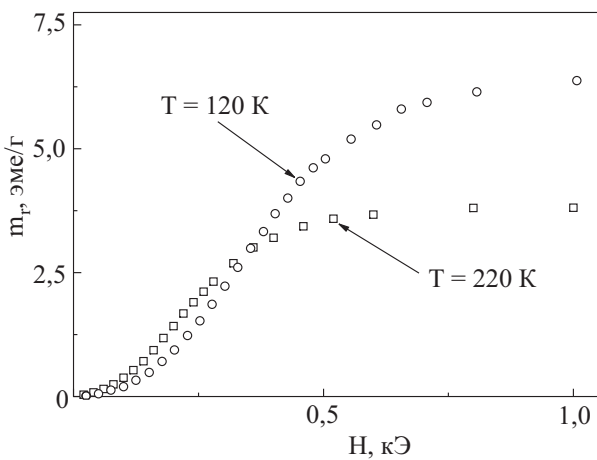


Рис. 5. Зависимости $m_r(H_p)$ при 120 и 220 К.

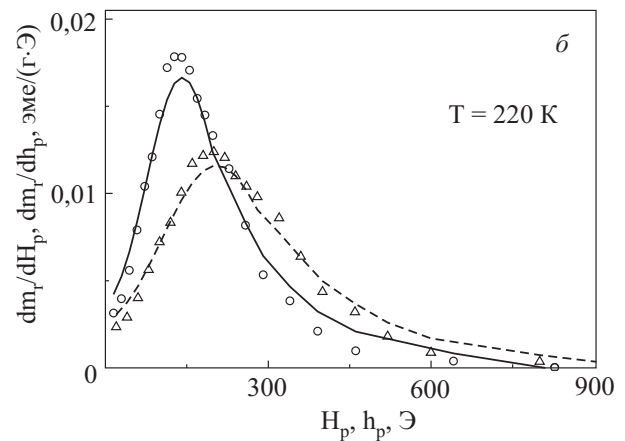
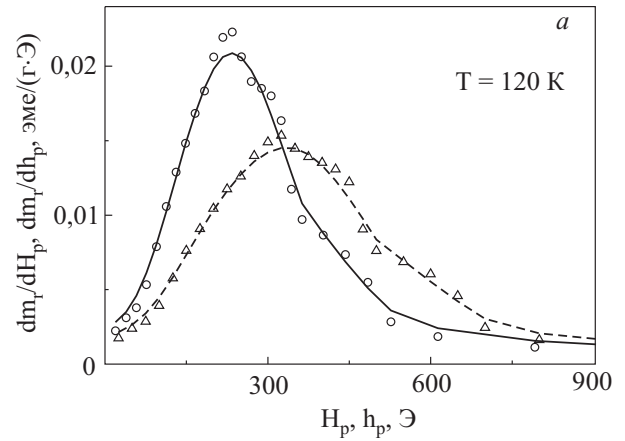


Рис. 6. Полевые зависимости производной остаточной намагниченности при $T = 120$ (а) и 220 (б) К: $dm_r(H_p)/dH_p$ (Δ), $dm_r(h_p)/dh_p$ (\circ), пунктир и сплошная — результат усреднения по пяти ближайшим точкам.

$(H_p)_{\max} = 336$ Э (при $T = 120$ К) и $(H_p)_{\max} = 206$ Э (при $T = 220$ К).

Учтем, что при плотном расположении частиц порошка ориентирующее действие на магнитный момент частицы оказывает внутреннее поле, равное сумме векторов внешнего поля и дипольного поля образца как целого и зависящее от формы образца. Внутреннее поле равно $h = H - N\rho m$, где N — фактор формы образца, ρ — плотность порошка, которая вошла в формулу, поскольку средняя намагниченность измерялась на единицу массы. В связи с этим при определении распределения частиц по величинам полей анизотропии производные остаточной намагниченности следует определять по величине пересчитанного значения амплитуд полей развертки частных петель: $h_p = H_p - N\rho m(H_p)$. Графики производных $dm_r(h_p)/dh_p$ также приведены на рис. 6. Для данного пересчета использовали $N = 4$, которое приблизительно соответствует форме образцов. Максимумы этих графиков несколько смещены в область меньших полей по сравнению с максимумами кривых, постро-

енных относительно величин H_p : $(h_p)_{\max} = 235 \text{ Э}$ (при $T = 120 \text{ К}$) и $(h_p)_{\max} = 140 \text{ Э}$ (при $T = 220 \text{ К}$).

На рис. 7 приведены нормированные на максимальную амплитуду зависимости $dm_r(h_p)/dh_p$ при $T = 120$ и 220 К . На этом рисунке поля нормированы на значения полей максимумов $h_p/(h_p)_{\max}$. Как видно, нормированные зависимости, полученные для разных температур, оказываются практически идентичными.

Таким образом, из графиков для $dm_r(h_p)/dh_p$, приведенных на рис. 7, следует, что в исследуемом образце распределения полей анизотропии, действующих на магнитные моменты частиц, при $T = 120$ и 220 К имеют одинаковый вид, изменяются лишь значения параметров этого распределения. Видно также, что поля анизотропии, действующие на магнитные моменты частиц, имеют большую дисперсию.

Из данных, приведенных на рис. 6 и 7, следует, что в исследуемом порошке присутствуют частицы с полями анизотропии, которые по величине в несколько раз превосходят $(h_p)_{\max}$. Конечно, можно рассматривать возможную дисперсию величины магнитокристаллической анизотропии, но вероятнее, что дисперсия анизотропии связана с дисперсией формы частиц и/или различиями антиферромагнитных поверхностных слоев частиц. При этом образец, кроме сферических частиц, включает и такие, которые имеют форму сильно вытянутых эллипсоидов вращения, или когда из нескольких частиц образуются конгломераты такой же вытянутой формы.

Из графиков, приведенных на рис. 6 и 7, следует также, что плотность распределения числа частиц по значениям поля анизотропии $f(H_A)$ остается конечной даже при $H_A \rightarrow 0$. Это означает, что существуют частицы, которые должны намагничиваться безгистерезисно. У таких частиц анизотропия либо отсутствует (они имеют строго сферическую форму, что малове-

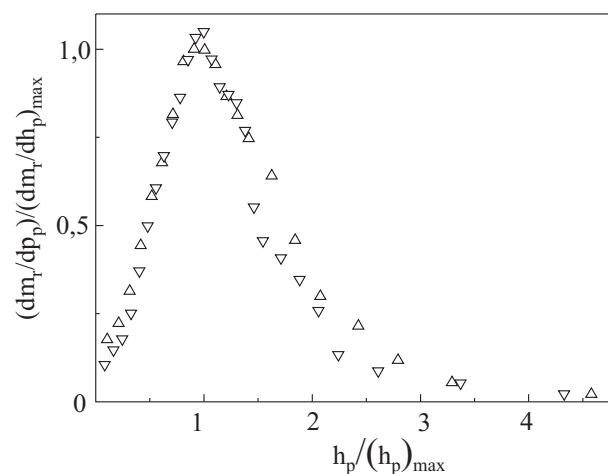


Рис. 7. Зависимости нормированных производных $dm_r(h_p)/dh_p/[(dm_r(h_p)/dh_p)_{\max}]$ от нормированного поля $h_p/(h_p)_{\max}$: для $T = 120$ (∇) и 220 (Δ) К.

роятно), либо она легкоплоскостного типа, когда частицы имеют форму сплюснутого эллипсоида. Хотя если частицы имеют форму сплюснутого эллипсоида, то для них будет существовать некоторое поле анизотропии в плоскости легкого намагничивания, но оно будет значительно меньше среднего, т.е. близко к нулю и им можно пренебречь.

К сожалению, техника расчетов кривых намагничивания, коэрцитивных полей, остаточной намагниченности для ансамблей частиц со случайно ориентированной анизотропией достаточно сложна. Поэтому мы не проводили моделирования кривых намагничивания с полученной функцией распределения частиц по полям анизотропии. Но качественно характер этой функции позволяет понять все основные особенности кривых намагничивания и их температурные зависимости в исследуемом порошке.

Кроме того, в дисперсию полей анизотропии могло бы давать вклад межчастичное взаимодействие. В частности, в работе [24] при анализе кривых намагничивания гранулярных пленок с концентрацией частиц вблизи порога перколяции было показано, что анизотропные по своей природе дипольные поля межгранульного взаимодействия распределены по образцу случайно. При этом среднеквадратичное значение отклонения случайного поля может быть сопоставимо с величиной собственного поля анизотропии частиц. Однако, как уже указывалось, наши эксперименты с «разбавлением» порошка показывают, что роль межчастичного взаимодействия в данном случае вряд ли существенна.

5. Температурная зависимость намагниченности насыщения

На рис. 8 приведена температурная зависимость «намагниченности насыщения» $m_S(T)$ исследуемого нанопорошка в поле $H = 10 \text{ кЭ}$, в котором процессы поворота намагниченностей одноосных частиц вдоль поля уже практически завершены, а изменение абсолютного значения магнитного момента частицы из-за парапроцесса еще пренебрежимо мало. Отметим, что даже при низких температурах в этом поле насыщение не является полным, поскольку величина $m_S(T \rightarrow 0, H = 10 \text{ кЭ})$ заметно меньше расчетной величины или m_S монокристалла. В высокополевой области наблюдается слабый с малым значением производной dm/dH квазилинейный рост намагниченности. Как известно из литературных данных (например, [25]), этот квазилинейный рост продолжается при гелиевых температурах до 100 кЭ (и более), он же присутствует и при более высоких температурах. Это практически однозначно указывает на его связь с антиферромагнитными частями гранул порошка.

«Намагниченность насыщения» исследуемого нанопорошка, определенная указанным выше путем, в

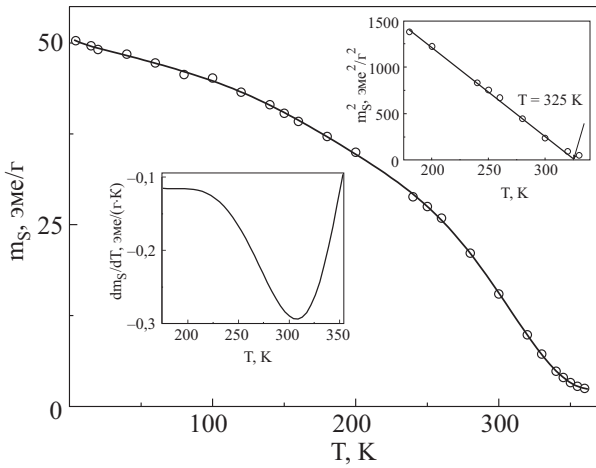


Рис. 8. Температурная зависимость намагниченности насыщения $m_S(T)$ при $H = 10$ кЭ. На верхней вставке — зависимость $m_S^2(T)$, на нижней — температурная зависимость производной dm_S/dT .

широком интервале температур от 175 до 325 К оказалась пропорциональной $\sqrt{325 - T}$, о чем свидетельствует график, приведенный на верхней вставке рис. 8. Заметим, что при $T \approx 325$ К исчезает коэрцитивность в намагничивании образца. Эту же температуру следует, по нашему мнению, рассматривать как T_C , хотя, как уже отмечалось, вероятнее всего, у образца присутствует дисперсия T_C отдельных частиц.

В [9] температура Кюри порошка манганита отождествлялась с минимумом температурной зависимости производной $dm_S(H = 10 \text{ кЭ})/dT$. Ход температурной зависимости производной $dm_S(H = 10 \text{ кЭ})/dT$ для нашего образца показан на нижней вставке рис. 3. Температурная зависимость этой производной имеет широкий минимум вблизи точки $T \approx 307$ К. Возникает вопрос, не эту ли температуру следует отождествлять с T_C ? Однако как при этой температуре, так и при более высоких, вплоть до 325 К, в намагничивании имеется гистерезис, поэтому отождествлять эту точку с температурой Кюри для всех частиц образца нельзя. Различие температур точки минимума производной $dm_S(H = 10 \text{ кЭ})/dT$ и T_C , получаемой из аппроксимации экспериментальных значений $m_S(T)$ степенной зависимостью (см. верхнюю вставку на рис. 3), указывает, видимо, на неоднородность свойств порошка.

Рассмотрим этот вопрос более детально. Предположим, что порошок представляет собой набор ферромагнитно упорядоченных частиц, причем величины их T_C могут быть несколько разными. В этих условиях точка перегиба температурной зависимости намагниченности в конечном поле может не совпадать со средним по ансамблю значением температуры Кюри.

Моделирование намагничивания ансамбля частиц с гауссовским распределением T_C показало, что точка пересечения оси температур асимптотой зависи-

мости $m_S^2(T)$ и точка минимума $dm_S(T)/dT$ зависят от параметров распределения, а также от величины внешнего магнитного поля. При $H \rightarrow 0$ точка пересечения оси T асимптотой зависимости $m_S^2(T)$ отвечает средней по ансамблю температуре $\langle T_C \rangle$ ансамбля частиц, а точка минимума $dm_S(T)/dT$ находится в температурной точке ниже $\langle T_C \rangle$ на величину, близкую к значению параметра гауссова распределения величины T_C . Внешнее поле $H = 10$ кЭ, удовлетворяющее отношению $H/H_{\text{exch}} \approx 1/325$, где H_{exch} — величина обменного поля в ферромагнитной частице, оцененная по величине $\langle T_C \rangle$, практически не изменяет положения этих точек. Влияние H на ход $m_S^2(T)$ и производной $dm_S(T)/dT$ проявляется в более сильных полях.

Таким образом, экспериментально выявленное различие между температурой минимума производной $dm_S(H = 10 \text{ кЭ})/dT$ и температурой возникновения коэрцитивности исследуемого порошка, совпадающей с точкой пересечения асимптоты $m_S^2(T)$ с осью температур, следует связать с дисперсией частиц по величине их T_C . Конечно, нет оснований утверждать, что функция распределения частиц по величине T_C гауссова. Но различие величин 325 и 307 К, упоминавшихся выше, показывает, что величины T_C частиц исследуемого порошка имеют дисперсию со среднеквадратичным отклонением, близким к 20 К.

Отметим, что в случае порошка, исследованного в [9], также наблюдалась дисперсия частиц по величине их T_C , хотя проблема дисперсии величины T_C для частиц порошка в [9] не обсуждалась.

Намагниченность исследуемого нами порошка при $T = 4,2$ К в $H = 10$ кЭ составляет 51 эме/г, тогда как в порошке $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ с размерами частиц 50–100 нм намагниченность при $T = 4,2$ К в этом же поле составляет 75 эме/г [26]. Расчетная намагниченность кристаллов составляет около 90 эме/г [9]. Величина «намагниченности насыщения» нашего образца оказалась практически такой же, как и для порошка $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ с таким же размером частиц, исследованного в [7], где приведено значение намагниченности в высокополевой области, равное 43,7 эме/г при $T = 4,2$ К. Это говорит о сходстве технологий получения указанных порошков, а возможно, и о том, что оба образца хорошего качества и их свойства обусловлены физическими закономерностями наночастиц порошка, а не их технологическими особенностями.

Как уже упоминалось, уменьшение намагниченности для высококачественных наночастиц должно быть связано с тем, что часть ионов Mn, лежащих в приповерхностной области частицы, не дает вклад в намагничивание. Исходя из найденной величины уменьшения магнитного момента частиц можно оценить (в предположении сферической формы наночастицы), что толщина поверхностного слоя, который не

дает вклад в намагниченность, должна составлять около 1 нм. Можно ожидать, что взаимодействие ионов поверхностных слоев и внутренней ферромагнитной части частиц будет давать вклад в анизотропию последних, приводя в конечном итоге к росту дисперсии магнитной анизотропии частиц.

6. Измерения намагниченности в режимах ZFC и FC

На рис. 9 приведены температурные зависимости намагниченности изучаемого порошка при его охлаждении в постоянном магнитном поле 0,1 кЭ (FC) и при нагревании исходно размагниченого образца от низкой температуры в таком же поле (ZFC). Различие между кривыми намагниченности $m_{ZFC}(T)$ и $m_{FC}(T)$ становится значительным уже при $T < 285$ К. При $T > 285$ К зависимости $m_{ZFC}(T)$ и $m_{FC}(T)$ почти совпадают, и при этих температурах намагничивание в поле 0,1 кЭ происходит равновесным образом. При $T < 285$ К в $H = 0,1$ кЭ направления магнитных моментов частиц блокируются полями анизотропии и намагничивание происходит неравновесно, поэтому ход зависимостей $m_{ZFC}(T)$ и $m_{FC}(T)$ не совпадает.

Отметим, что величина T_b , которую получают из зависимости $H_C(T)$, не содержит зависимости от H и отвечает $T_b(H \rightarrow 0)$. Значение температуры блокировки, получаемое в режимах ZFC и FC, зависит от величины поля, в котором измеряют $m_{ZFC}(T)$ и $m_{FC}(T)$. При увеличении величины H , используемой для измерений $m_{ZFC}(T)$ и $m_{FC}(T)$, величина T_b уменьшается. При этом величина T_b исследуемого порошка при $H \rightarrow 0$ должна стремиться к температуре, при которой $H_C(T) \rightarrow 0$, а в нашем случае эта температура оказалась равной T_C .

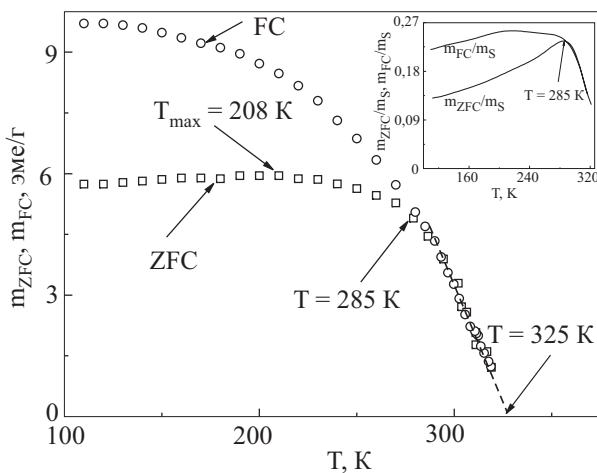


Рис. 9. Зависимости намагниченностей $m_{ZFC}(T)$ и $m_{FC}(T)$ при $H = 0,1$ кЭ. На вставке показаны температурные зависимости $m_{ZFC}(T)/m_S(T)$ и $m_{FC}(T)/m_S(T)$.

Как правило [27], в режиме ZFC температуру блокировки определяют как точку максимума температурной зависимости $m_{ZFC}(T)$. Из рис. 9 следует, что температура максимума кривой $m_{ZFC}(T)$ в $H = 0,1$ кЭ примерно равна $T_{max} = 210$ К. Ход кривой $m_{ZFC}(T)$ в области максимума сильно размыт. Расширение максимума кривой $m_{ZFC}(T)$ связывают с дисперсией частиц по их размерам [27]. Однако было бы логичным связывать его с дисперсией поля анизотропии. В частности, к уширению максимума $m_{ZFC}(T)$ исследуемого порошка приводит температурная зависимость полей анизотропии, имеющих большую дисперсию. Как следует из данных, приведенных на рис. 6, величины полей анизотропии при возрастании температуры уменьшаются, что должно приводить к росту намагниченности.

При определении величины температуры блокировки следует учитывать температурную зависимость спонтанной намагниченности частиц $m_S(T)$. На вставке на рис. 9 построена зависимость отношения $m_{ZFC}(T)/m_S(T)$, которая имеет максимум при $T = 285$ К. Как видно на вставке, точка максимума для нормированной зависимости $m_{ZFC}(T)/m_S(T)$ в пределах точности эксперимента отвечает эффективной (с учетом дисперсии анизотропии) температуре перехода к обратимому намагничиванию порошка, выше которой порошок намагничивается почти равновесно. Таким образом, температура блокировки порошка в $H = 0,1$ кЭ оказалась равной $T_b = 285$ К.

Отметим, что в [7] при определении полевой зависимости $T_b(H)$, получаемой при помощи зависимостей $m_{ZFC}(T)$, не учитывалась температурная зависимость $m_S(T)$. Поэтому приводимые в этой работе значения T_b были найдены неверно, что и привело к несоответствию с данными, полученным из кривых перемагничивания в [9].

Величина $m_{FC}(H = 0,1$ кЭ, $T \rightarrow 0)$ более чем в пять раз меньше намагниченности насыщения $m(H = 0,1$ кЭ, $T \rightarrow 0)$. Это означает, что и в зависимости $m_{FC}(T)$ также проявляется эффект блокировки магнитных моментов частиц. Найденная зависимость $m_{FC}(T)$ является непрерывно возрастающей функцией при понижении температуры, и в ней отсутствует низкотемпературный участок насыщения $m_{FC}(T) = const$, который следует ожидать из соображений теории. Такой ход зависимости $m_{FC}(T)$ — отражение температурной зависимости спонтанной намагниченности, а также дисперсии и температурной зависимости полей анизотропии частиц порошка.

На вставке к рис. 9 показан ход температурной зависимости отношения $m_{FC}(T)/m_S(T)$, которое, в отличие от зависимости $m_{FC}(T)$ и в противоречии с теоретическими ожиданиями, уменьшается при низких температурах. Отношение $m_{FC}(T)/m_S(T)$ определяется средней ориентацией магнитных моментов частиц:

$\langle \cos \theta \rangle_{FC} = m_{FC}/m_S$, где θ — угол между \mathbf{H} и магнитным моментом частицы. Уменьшение величины $\langle \cos \theta \rangle_{FC}$ при понижении T не совсем понятно. Одной из возможных причин может быть вклад парапроцесса в нарастание $m_S(T)$, измеряемого как $m(T, H = 10 \text{ кЭ})$, при понижении температуры.

7. Особенности температурной зависимости магнитной восприимчивости в парафазе

Рассмотрим особенности намагничивания порошка при $T > T_C$. Отметим, что в парамагнитной области намагничивание нанопорошка должно быть подобно намагничиванию монокристаллов манганита, никаких особенностей, связанных с суперпарамагнетизмом, быть не должно. Могут отличаться лишь количественные значения параметров намагничивания. Однако, поскольку мы исследуем порошки манганита, здесь должны проявляться особенности намагничивания манганита данного состава при $T > T_C$. На рис. 10 приведена температурная зависимость обратной восприимчивости $\chi^{-1} = H/m$, которая получена в магнитном поле $H = 1 \text{ кЭ}$.

На рис. 10 видно, что при $T > 400 \text{ К}$ $\chi^{-1}(T)$ линейно зависит от T , асимптотически стремясь к нулю при $T = 140 \text{ К}$. При $T < 380\text{--}400 \text{ К}$ наблюдается быстрое увеличение величины магнитной восприимчивости. Избыточный рост магнитной восприимчивости в этой области температур может быть вызван температурной зависимостью константы обмена, которая возрастает в силу происходящего зарядового упорядочения, или же из-за изменения обменного взаимодействия между ионами Mn из-за РККИ взаимодействия при увеличении длины пробега носителя тока. Следует заметить, что эта температурная область практически соответствует той, в которой макроскопические образцы манганита данного состава уже упорядочены

ферромагнитно. Таким образом, не исключено, что поведение $\chi^{-1}(T)$ исследованного нами нанопорошка в области $325 \text{ К} < T < 380 \text{ К}$ обусловлено тем же механизмом, что приводит к снижению T_C в нанопорошке с размером частиц 12 нм в сравнении с макроскопическими образцами манганита этого же состава. Заметим, что по литературным данным в макроскопических образцах $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ подобной аномалии не наблюдается [28].

Как следует из рис. 10, вблизи точки $T_C = 325 \text{ К}$ обратная восприимчивость образца стремится к нулю. Асимптотическое поведение обратной восприимчивости обозначено сплошной линией, пересекающей ось температур при $T_C \approx 325 \text{ К}$, которая, как уже говорилось раньше, совпадает с точкой образования коэрцитивности в намагничивании порошка и значением T_C , определенным из магнитостатических свойств.

8. Заключение

В результате исследований намагничивания нанопорошка манганита $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ с размером частиц 12 нм получено, что усредненная по наночастицам температура Кюри этого «образца как целого», равная $T_C \approx 325 \text{ К}$, оказалась почти на 45 К меньше, чем T_C этого манганита для образцов макроскопических размеров. Парамагнитная восприимчивость ансамбля наночастиц имеет особенность в области температур между температурой Кюри макроскопического образца манганита того же состава и пониженной температурой Кюри исследуемого порошка. Получено, что температура Кюри неодинакова для разных частиц порошка и имеет довольно большую дисперсию. Среднеквадратичное отклонение температуры Кюри частиц исследуемого порошка составляет при этом не менее 20 К. Намагниченность (в расчете на единицу массы) исследуемого порошка заметно снижена (примерно на 45%) в сравнении с макроскопическими образцами номинально того же состава. Уменьшение величины T_C и уменьшение спонтанной намагниченности указывает на изменение магнитных свойств частиц при уменьшении их размеров.

Из кривых перемагничивания следует, что при $T < T_C$ намагничивание порошка ферромагнитно. Гистерезис в намагничивании связан с блокированием направлений тепловых флуктуаций магнитных моментов частиц. Несмотря на малый размер частиц и их однодомность, при $T < 325 \text{ К}$ участка чисто суперпарамагнитного намагничивания исследуемого образца не обнаружено. Установлено, что это связано с сильной дисперсией анизотропии частиц, а также дисперсией их размеров. Дисперсия полей анизотропии частиц исследована путем анализа частных петель гистерезиса в интервале развертки поля от нуля до поля, соответствующего образованию полной петли гистерезиса.

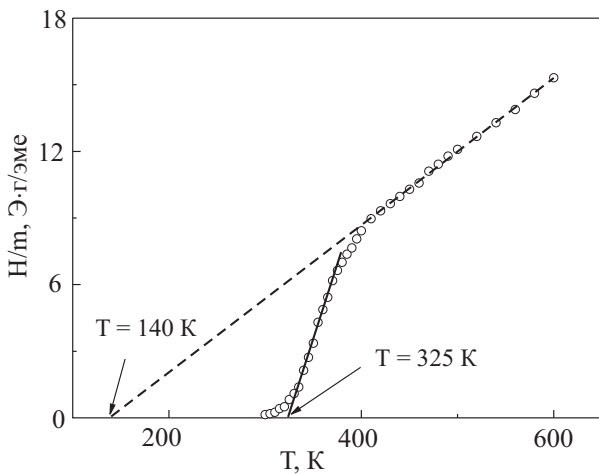


Рис. 10. Зависимость обратной восприимчивости $\chi^{-1} = H/m$ от температуры при $H = 1 \text{ кЭ}$.

Наличие частиц с большой анизотропией приводит к тому, что порошок сохраняет гистерезис вплоть до T_C , не имея участка чисто суперпарамагнитного поведения. В то же время функция распределения частиц по полям анизотропии имеет ненулевое значение при $H_A \rightarrow 0$. Следовательно, в порошке, кроме анизотропных, имеются сферически изотропные или легкоплоскостные частицы, что объясняет особенности температурной зависимости остаточной намагниченности и коэрцитивного поля в низкотемпературной области.

При исследовании температурных зависимостей намагниченности в режимах ZFC и FC получено, что ход этих зависимостей может сильно изменяться за счет температурной зависимости спонтанной намагниченности. При этом наблюдаемая непосредственно в эксперименте температура максимума кривой $m_{ZFC}(T)$ не будет отвечать температуре блокировки.

Работа частично поддержана проектом 10-07-Н-19 программы исследований НАН Украины «Наноструктурные системы, наноматериалы, нанотехнологии».

1. В.М. Локтев, Ю.Г. Погрелов, *ФНТ* **26**, 231 (2000).
2. Э.Л. Нагаев, *УФН* **166**, 833 (1996).
3. Н.И. Солин, А.А. Самохвалов, С.В. Наумов, *ФТТ* **40**, 1881 (1998).
4. М.М. Savosta, V.N. Krivoruchko, I.A. Danilenko, V.Yu. Tarenkov, T.E. Konstantinova, A.V. Borodin, and V.N. Varyukhin, *Phys. Rev.* **B69**, 024413 (2004).
5. Run-Wei Li, Han Xiong, Yi-Roung Sun, Quing-An Li, Zhi-Hong Wong, Jian Zhang, and Bao-Gen Shen, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 141 (2001).
6. Y.W. Duan, X.L. Kou, and J.G. Li, *Physica* **B355**, 250 (2005).
7. S. Roy, I. Dubenko, D.D. Ederh, and N. Ali, *J. Appl. Phys.* **96**, 1202 (2004).
8. В.Н. Криворучко, А.И. Марченко, А.А. Прохоров, *ФНТ* **33**, 578 (2007).
9. J. Curiale, R.D. Sánchez, H.E. Troiani, A.G. Leyva, and P. Levy, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 043113 (2005).
10. А.С. Мазур, В.Н. Криворучко, И.А. Даниленко, *ФНТ* **33**, 1227 (2007).
11. V. Krivoruchko, T. Konstantinova, A. Mazur, A. Prochorov, and V. Varyukhin, *J. Magn. Magn. Mater.* **300**, 122 (2006).
12. I.A. Danilenko, T.E. Konstantinova, G.E. Shatalova, G.K. Volkova, A.S. Doroshkevich, and V.A. Glasunova, *Functional Materials* **13**, 288 (2006).
13. M.C. Martin, G. Shirane, Y. Endoh, K. Hirota, Y. Moritomo, and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B53**, 14285 (1996).
14. K. Ghosh, C.J. Lobb, R.L. Green, S.G. Karabashev, D.A. Shulyatev, A.A. Arsenov, and Y. Mukovskii, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4740 (1998).
15. С.М. Дунаевский, *ФТТ* **46**, 193 (2004).
16. E.C. Stoner and E.P. Wohlfarth, *Philos. Trans. R. Soc. London* **A240**, 599 (1948).
17. J. Garcia-Otero, J. Rivas, and A. Bunde, *J. Appl. Phys.* **85**, 2287 (1999).
18. L. Neel, *Ann. Geophys.* **5**, 99 (1949).
19. W.F. Brown, *Phys. Rev.* **130**, 1677 (1963).
20. Lin He and Chinping Chen, *Phys. Rev.* **B75**, 184424 (2007).
21. Л.П. Ольховик, З.И. Сизова, Е.В. Шуринова, А.С. Камзин, *ФТТ* **47**, 1261 (2005).
22. H. Pfeiffer, *Phys. Status Solidi (a)* **118**, 295 (1990).
23. H. Pfeiffer and W. Shuppel, *Phys. Status Solidi (a)* **119**, 259 (1990).
24. А.А. Тимофеев, С.М. Рябченко, А.Ф. Лозенко, П.А. Троценко, О.В. Стогней, А.В. Ситников, С.Ф. Авдеев, *ФНТ* **33**, 1282 (2007).
25. M.A. Lopez-Quintela, L.E. Hueso, J. Rivas, and F. Rivalda, *Nanotechnology* **14**, 212 (2003).
26. O.V. Bondar, V.M. Kalita, A.F. Lozenko, D.L. Lyfar, S.M. Ryabchenko, P.O. Trotsenko, and I.A. Danilenko, *Ukr. J. Phys.* **50**, 823 (2005).
27. С.П. Губин, Ю.А. Кошкарёв, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков, *Успехи химии* **74**, 539 (2005).
28. Ch. Hartinger, F. Mayr, A. Loidl, and T. Kopp, *Phys. Rev.* **B71**, 184421 (2005).

Magnetic properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ nanopowders

V.M. Kalita, A.F. Lozenko, S.M. Ryabchenko, A.A. Timopheev, P.A. Trotsenko, I.A. Danilenko, and T.E. Konstantinova

The magnetization peculiarities of manganite $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ nanopowder with a particle size of 12 nm are studied. It is found that for all temperatures below the Curie point there exists a ferromagnetic type of magnetization with a relatively small value of remanent magnetization. A minimum point of the spontaneous magnetization derivative with respect to a temperature is by 20 K below the Curie temperature, determined by extrapolating the temperature dependence of coercivity. These features of magnetization result from a strong dispersion of anisotropy fields of the particles, the distribution function for which was determined by incremental hysteresis loops. It is also found, that the powder displays a strong dispersion of the Curie temperature, the spread of values of which is no less than 20 K. The mean value of Curie temperature of the particles is equal to 325 K. The spontaneous magnetizing of the powder particles has no saturation area (even in area of low temperatures). Such a temperature dependence of spontaneous magnetization influences the temperature dependence behavior of the coercivity field, resulting in deviation from the Neel–Brown law. It is shown that for this ensemble of particles the blocking temperature corresponds to the temperature, where the ratio of the magnetization obtained in the zero field cooling mode to the spontaneous one has a maximum.

PACS: 75.47.Lx Manganites;
75.50.Tt Fine-particle systems; nanocrystalline materials;
75.75.+a Magnetic properties of nanostructures.

Keywords: magnetic nanopowders, magnetic nanoparticles, manganites, powders of manganites.