

Лабораторна робота №  
Дослідження магнітних станів системи нанокристалів  
з об'ємами близькими до критичного

Мета лабораторної роботи: дослідити на атестованому нанодисперсному порошковому зразку процес переходу з магнітостабільного до суперпарамагнітного стану та визначити температурно-польові межі його існування.

Основні теоретичні відомості

Зменшення розмірів магнітних частинок до манометрового діапазону обов'язково приводить до зміни магнітних властивостей порошкових матеріалів, а при наявності окремих умов – і до зміни магнітного стану частинок.

Магнітний стан однодоменної частинки залежить від співвідношення енергії ефективної магнітної анізотропії ( $K_{ef}V$ ) та теплової енергії ( $kT$ ). Ефективна магнітна анізотропія може складатися з двох або трьох складових: магнітокристалічної анізотропії, анізотропії форми частинки та поверхневої анізотропії. В такому разі вільну енергію ефективної анізотропії для трьох складових слід записати як

$$E_{ef} = E_{ak} + E_a^{dem} + E_a^{surf} \quad (1)$$

Дві складові ураховуються у разі, коли одна з вказаних вище складових значно менш ніж дві інші. Енергія  $E_{ef}$  орієнтує магнітний момент частинки ( $\vec{M}$ ) вздовж напрямку легкого намагнічування (ЛН).

Теплова енергія (при температурі нижче  $T_C$  – температури Кюрі) зберігає самопроізвольну намагніченість одно доменної частинки, але в той же час сприяє просторовим флуктуаціям сумарного магнітного моменту  $\vec{M}$ . Щодо нанокристалу магнітного матеріалу, який характеризується константою ефективної анізотропії  $K_{ef}$ , то для конкретної температури існує характерний

критичний об'єм  $V_{SO}$ , нижче якого спостерігається термічно активована (суперпарамагнітна) релаксація магнітного моменту частинки. Параметри  $V_{SO}$  та  $V_{SH}$  вводяться як суперпарамагнітний об'єм при  $H=0$  та  $H \neq 0$  визначаються з рівнянь

$$K_{ef} V_{SO} = 25kT, V_{SH} = V_{SO} \left(1 - \frac{H}{H_a}\right)^{-2} \quad [1] \quad (2)$$

У разі одноосної анізотропії нанокристалу гексагональної сингонії для змінення напрямку  $\vec{M}$  на кут  $\theta$  необхідно подолати бар'єр енергії анізотропії, який є

$$E(\theta) = K_{ef} V \sin^2 \theta \quad (3)$$

Якщо, окрім температури в процес суперпарамагнітної релаксації додатково втручається зовнішнє магнітне поле  $H \parallel \text{ЛН}$ , тоді маніпулюючи величиною зовнішнього магнітного поля, можна зменшити енергетичний бар'єр для магнітного моменту, тим самим, створити умови щодо виникнення суперпарамагнітної релаксації (при  $H \ll H_a$ ), колективних магнітних збуджень  $\vec{M}$  частинки навколо напрямку магнітного поля (при  $H \leq H_a$ ) або заблокувати зовнішнім полем попередній магнітний стан ( $H \geq H_a$ ). Означену вище динаміку змінення магнітного стану у системах частинок з об'ємом, близьким до критичного, можна спостерігати на експериментальних (H-T) діаграмах магнітного стану, наприклад, високоанізотропної системи нанокристалів гексаферитів. Енергетичний бар'єр змінюється на величину  $HM_S V$  і стає

$$E(\theta) = K_{ef} V \sin^2 \theta - HM_S V \cos \theta \quad (4)$$

Тут  $M_S$  - намагніченість. Формула (4) та ілюстрація до неї (рис.3.1) дає можливість визначити те критичне значення магнітного поля, для якого при

$H_{cr} \leq 2K_{ef}/M_S$  мають бути два мінімуми  $E(\theta)$ , тобто дві рівноважні орієнтації  $\vec{M}$  з  $\theta=0$  та  $\theta=\pi$ . При  $H > H_{cr}$  мінімум при  $\theta=\pi$  на залежності  $E(\theta)$  зникає.

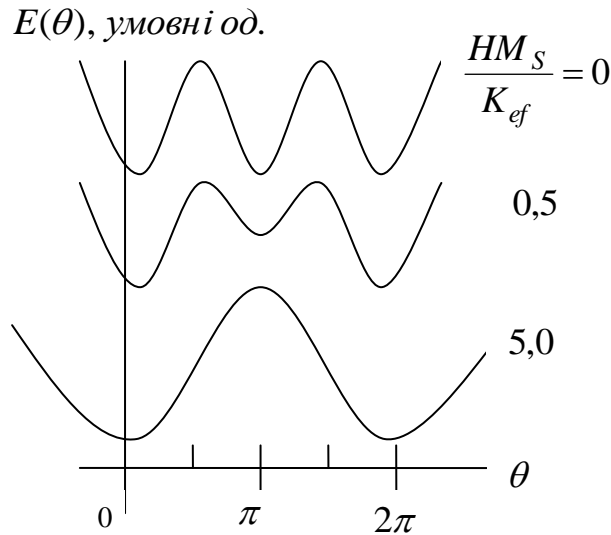


Рис.3.1 Змінення магнітної енергії  $E(\theta)$  згідно рівнянню (4), для наночастинки при різних значеннях  $HM_S/K_{ef}$

При високих температурах ( $K_{ef}V/kT < 1$ ) та малих величинах магнітного поля ( $H < 2K_{ef}/M_S$ ) виникає суперпарамагнітна релаксація магнітного моменту частинки.

Вірогідність знаходження магнітного моменту  $\vec{M}$  у межах углів  $\theta$  -  $(\theta + d\theta)$ , відтворює запис

$$f(\theta)d\theta = \frac{\exp\left(-\frac{E(\theta)}{kT}\right)\sin\theta d\theta}{\int_0^\pi \exp\left(-\frac{E(\theta)}{kT}\right)\sin\theta d\theta} \quad [] \quad (7)$$

Вірогідність переходу між двома енергетичними мінімумами (станом 1 та станом 2) знаходиться як

Коли  $K_{ef}V$  або  $HM_SV$ , значно перевищують теплову енергію  $kT$ , величина  $f(\theta)$  (5) відповідає одному з енергетичних мінімумів, тобто магнітостабільному стану, притаманному макроскопічному аналогу (макрокристалу, полікристалу).

У разі, коли величина  $K_{ef}V$  або  $HM_SV$  дорівнюють тепловій енергії, виникає кутовий розподіл орієнтації магнітного моменту.

$$w_{12} = f_{12} \exp\left[\frac{-(E^{\max} - E_1)}{kT}\right],$$

$$w_{21} = f_{21} \exp\left[\frac{-(E^{\max} - E_2)}{kT}\right] \quad (8)$$

Тут  $f_{12}$  та  $f_{21}$  - частотний фактор, який слабо залежить від температури, та у першому наближенні дорівнює частоті прецесії магнітного моменту у ефективному зовнішньому полі

$$f_{ij} \cong \frac{\gamma}{2\pi} H_{ef} = f_0, \quad (9)$$

де  $\gamma$  - гіромагнітне відношення,  $\frac{\gamma}{2\pi} = 2,8 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1} E^{-1}$  при  $\xi = 2$ ,  $f_0$  для різних магнітних матеріалів складає  $10^9 - 10^{13} \text{ c}^{-1}$ .

Для опису цього явища вводиться також часовий параметр  $\tau_S$ , як час суперпарамагнітної релаксації. У такому разі

$$\tau_S = (w_{12} - w_{21})^{-1} \quad (10)$$

Релаксацийний процес відносно ізолюваної частинки без зовнішнього магнітного поля формула (10) у форматі  $\tau$  та, коли висота енергетичних бар'єрів значно нижче теплової енергії, зводиться до запису, який вперше було введено Л.Неелем [ ].

$$\tau_S = \tau_0 \exp\left(\frac{K_{ef} V}{kT}\right) \quad (11)$$

Динаміка магнітного стану ансамблю взаємодіючих частинок значно складніша. Тому розглянуте наближення до опису суперпарамагнітної релаксації справедливе лише у разі, коли середнє дипольне поле ( $H_{\text{int}}$ ), яке діє на конкретну частинку з боку частинок, її оточуючих, повинно не перевищувати ефективне поле магнітної анізотропії ( $H_{\text{int}} \ll H_a$ ).

### Експериментальна методика

При дослідженні магнітних властивостей нанокристалічних частинок кінцевий результат залежить від часової шкали обраної експериментальної методики у порівнянні з часовою шкалою флуктуаційного явища. Тому, для того, щоб реалізувати можливість виявити суперпарамагнітний стан, необхідно виконати основну умову: час експериментального спостереження  $t_m \gg \tau_S$  - часу суперпарамагнітної релаксації. У цьому разі, при умові  $H=0$ , середній магнітний момент частинки  $\langle \vec{M} \rangle = 0$ , тобто буде зафіксовано суперпарамагнітний стан. Коли  $t_m \ll \tau_S$ , то магнітний момент за час його вимірювання залишається біля одного з напрямків легкого намагнічування і в результаті вимірюється кінцева величина моменту ( $\vec{M} \neq 0$ ). З цього витікає висновок про наявність магнітостабільного стану. Відносно простою для діагностики суперпарамагнітного стану нанодисперсних систем є методика дослідження та аналізу температурних залежностей намагніченості  $J(T)$  при фіксованих значеннях магнітного поля  $H < H_a$ . Час вимірювання намагніченості складає  $\sim 1$  сек, завдяки цьому дана методика є достатньо ефективною як для низько - так і високоанізотропних оксидних феромагнетиків.

Суть даної методики полягає у наступному: при підвищенні температури (у разі переходу частинок у суперпарамагнітний стан) спостерігається значне підвищення намагніченості (рис. 2). Крім цього, необхідними і достатніми прикметами СПМ переходу є: наявність максимуму на кривій  $J(T)$  при  $H = \text{const}$ ; уширення та зміщення максимуму у напрямку більш низьких

температур зі зростанням величини зовнішнього магнітного поля; незбіжність прямого ходу залежності  $J(T)$  та оборотного -  $\hat{J}(T)$ .

Температура, яка відповідає початку підвищення намагніченості на кривій  $J(T)$ , є критичним параметром і називається температурою блокування  $T_{BH}$ . При даній температурі знімається блокування магнітного моменту частинки енергією магнітної анізотропії. Даний параметр вказує на розподіл температурно-польових областей існування в системі частинок магнітостабільного та суперпарамагнітного станів. Для порошкового зразка з реальним розподілом за об'ємами частинок  $N = f(V)$ , перехід «МС→СПМ» протікає у скінченному інтервалі температур а саме  $(T_{BH}^{(1)} - T_{BH}^{(2)})$ . Температура початку СПМ переходу  $T_{BH}^{(1)}$  відповідає мінімуму на кривій  $J(T)$ , а  $T_{BH}^{(2)}$  - температура закінчення даного процесу відповідає максимуму тієї же залежності.

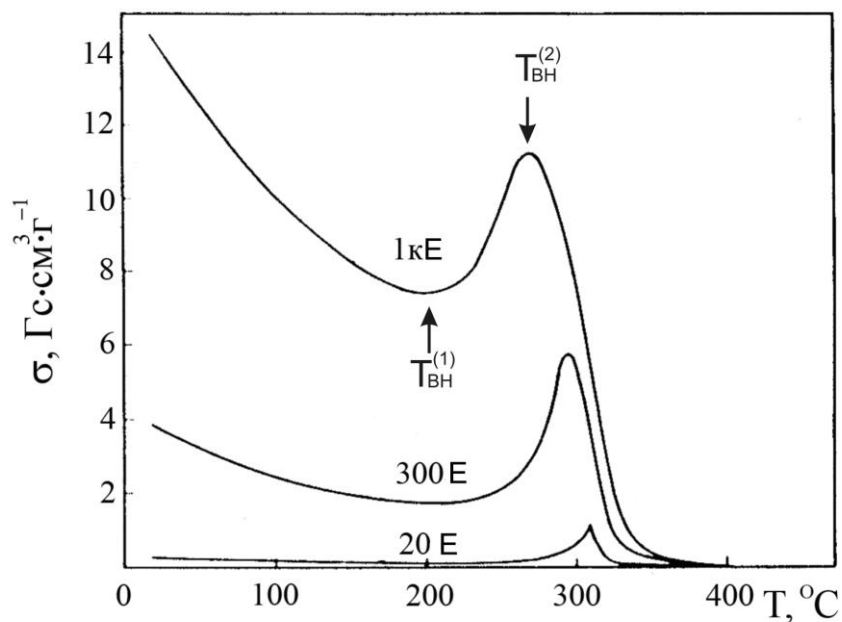


Рис. 2 Температурна залежність ферритового нанодисперсного порошку при фіксованих значеннях магнітного поля.

Експериментальний зразок – один з нанодисперсних термічно розмагнічених порошкових зразків:

І Високоанізотропні оксидні феромагнетики

- Гексагональний ферит барію ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) у вигляді пластинчатих нанокристалів від 10 до 100 нм;
- Кобальт – титан заміщений гексаферит барію  $\text{BaCo}_{0,8}\text{Ti}_{0,8}\text{Fe}_{10,4}\text{O}_{19}$ .

## II Низькоанізотропні оксидні феримагнетики

- магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), нанокристалічні частинки у вигляді октаєдрів з розподілом за розміром до 10 нм;
- цинк заміщений магнетит ( $\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$ ) у вигляді частинок від 2 до 12 нм.

Вихідні параметри порошкових зразків наведено у табл.1.

### Експериментальна установка та послідовність її підготовки до проведення вимірювань

Дослідження порошкових зразків проводяться на магнетометрі (маятниковом або вібраційному). Принципова схема наведена у «Додатку». Інтервал температур  $300\text{K}-T_C$ ; інтервал магнітних полів  $H \ll H_a$ . У таблиці наведено необхідні вихідні параметри ( $T_C$  та  $H_a$ ) для кожного з приведених вище порошкових зразків.

Таблиця 1

#### Вихідні дані експериментальних зразків

№ п\п	Зразок	$T_C$ , К	$\langle H_a \rangle$ , кЕ	$K_I$ , ерг/см <sup>3</sup> 300К	$J_S$ , Гс	$\sigma$ , Гс·см <sup>3</sup> /Г	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
1	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	710	11,0	2,8		58	5,29
2	$\text{Ba}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	700					
3	$\text{BaCo}_{0,8}\text{Ti}_{0,8}\text{Fe}_{10,4}\text{O}_{19}$	350					
4	$\text{Fe}_3\text{O}_4$				320	61	5,27
5	$(\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{O}_4$		2,0		416	79	5,27

$T_C$  – Температура Кюрі;

$\langle H_a \rangle$  - середнє значення поля ефективної магнітної анізотропії;

$K_I$  – константа магнітокристалічної анізотропії феритового матеріалу;

$J_S$  – намагніченість насичення.

### Послідовність підготовки маятникового магнітометра до проведення вимірювань

1. Перевірте положення ручок регулювання вихідної напруги універсального джерела живлення (УИП) та латра. Вони повинні знаходитись у крайньому положенні;
2. Увімкніть напругу 220В і підключить блоки вимірювальної частини магнітометра (ключ 1, 2) та електромагнітну (ключ ).
3. Уясніть якими приладами контролюється ток у електромагніті, компенсаційний ток, та показник термопар, а також тип термопар. При необхідності визначити ціну поділок застосованих приборів, мати калібровочні графіки магніту  $H[\text{кЕ}]=f()$  та термопар  $T[^\circ\text{C}]=f(U[\text{mv}])$  та калібровочну константу магнітометра.
4. Вибрати досліджуваний зразок. У зв'язку з цим, уяснити, користуючись даними таблиці, у якому інтервалі температур та магнітних полів буде проведено експеримент.

### Послідовність проведення досліджень

1. Скласти прогноз щодо можливості зміни магнітного стану МС→СПМ, використовуючи дані таблиці та розрахункові формули

$$T_{BO} = \frac{K_{ef} V}{25k} \text{ при } H=0 \quad (12)$$

$$T_{BH} = T_{BO} \left(1 - \frac{H}{H_a}\right)^2 \text{ при } H \neq 0, \quad (13)$$

де  $K_{ef}$  – константа ефективної магнітної анізотропії;

$V$  – об'єм частинок ( $V^{min}$ );



$k$ - константа Больцмана ( $1,38 \cdot 10^{-16}$  )

$H_a$  – поле ефективної магнітної анізотропії;

$H$  – зовнішнє магнітне поле.

2. Отримати експериментальні температурні залежності  $J(T)$  у 3-4 режимах:  $H = 2,3,4$  кЕ – для високоанізотропних порошкових матеріалів;

$H = 100, 500, 1000$ Е – для низькоанізотропних порошкових матеріалів.

Нагрів зразка від 300К до  $T_C$  – поступовий.

3. Експериментальні дані звести до таблиці (приклад табл.2) та у графічному варіанті.

Виявити критичні параметри  $T_{BH}^{(1)}$  та  $T_{BH}^{(2)}$ .

Побудувати графік залежності температур блокування від величини зовнішнього магнітного поля  $T_{BH}^{(1,2)} = f(H)$ .

4. Проаналізувати роль зовнішнього магнітного поля (стимулюючу або блокуючу) у формуванні суперпарамагнітного стану досліджуваного порошкового зразка.

5. Провести оцінку дольового вкладу частинок з об'ємами  $V \leq V_{SH}$  у процес  $MC \rightarrow SPM$ , ураховуючи атестаційні дані розподілу частинок за об'ємами, критичні параметри  $T_{BH}^{(1)}$ ,  $T_{BH}^{(2)}$  та відповідні значення магнітного поля. Відповідні дані занести до таблиці

Таблиця 2

Хімічна формула зразка	$d^{min}$	$\langle d \rangle$	$d^{max}$	$V^{min}$	$\langle V \rangle$	$V^{max}$	$K_I$	$H_a$	$T_C$	$T_{BO}$	$T_{BH}$
	нм			x10 <sup>-18</sup> см <sup>3</sup>			ерг·см <sup>3</sup>	Е	К		

вихідні дані див. стр.5.

### Питання для самоконтролю

1. Необхідні та достатні умови переходу частинок до суперпарамагнітного стану: внутрішні властивості об'єкту та зовнішні фактори.

2. Яким чином трансформується залежність  $J(T)$  для систем нанокристалів з вузьким розподілом частинок за об'ємом.
3. Яким чином буде впливати на суперпарамагнітний стан зовнішнє магнітне поле, яке за значенням дорівнює полю ефективної магнітної анізотропії.
4. Можливо або ні спостерігати суперпарамагнітні ефекти на залежностях  $J(T)$  при  $H=\text{const}$  для системи однодомених мікрокристалів.
5. В чому полягає вагомість даних про температурно-польову межу суперпарамагнітного стану порошкових феритових матеріалів, які мають практичне застосування.

#### Перелік обов'язкової літератури

1. Вонсовский С.В. Магнетизм.-М.: Наука, 1971. -1032с.
2. Смит Я., Вейн Х. Ферриты.-М.: ИЛ, 1962. -504с.
3. Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. – М.: Мир, 1976.-т.1. -353с., т.2. -504с.
4. Борисова Н.М., Ольховик Л.П., Шуринова Е.В., Кузьмичева Т.Г. Создание модельной системы нанокристаллов высокоанизотропного феррита. Вісник ХНУ. Серія «Фізика».-2003.-Вип.7, №600.с.55-60.
5. Голубенко З.В., Камзин А.С. Ольховик Л.П., Сизова З.И. Исследование магнитного состояния высокодисперсной системы  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  с размером часимц, близким к критическому. ФТТ. -1998. Т.40, №7.-с.1294-1297.

#### Перелік додаткової літератури

1. Pfeiffer H., Schüppel W. Temperature dependence of the magnetization in fine particle system and the Hopkinson effect. Application to barium ferrite powders// J.Magn.Magn.Mater.- 1994/ -Vol.30.-P.92-98.
2. Сборник описаний лаб. работ по магнетизму. Харьков. ХГУ. -197 -с.

## ДОДАТОК

Вимірювальна установка складається з електромагніту і вимірювальної системи у вигляді маятника (рис. 1).

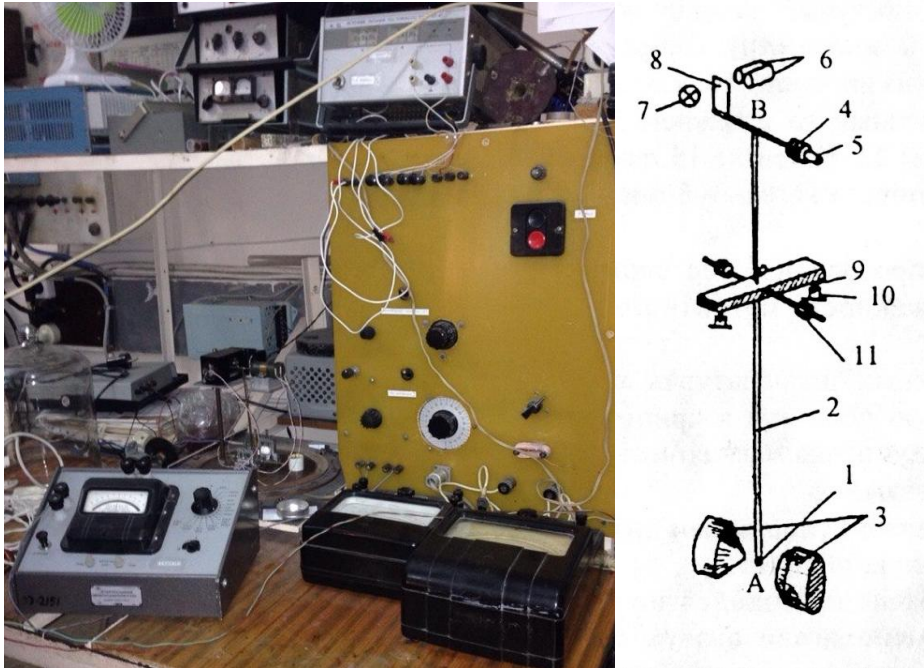


Рис. 1. Зовнішній вигляд і принципова схема вимірювальної установки:  
1-Досліджуванний зразок; 2-Шток 3-Електромагніт; 4-Компенсаційна котушка; 5-Феритовий сердечник; 6-Фотоелемент; 7-Джерело світла; 8-Заслінка; 9-Тонкий гвинт; 10-Підп'ятник; 11-Демпфер.

Вимірюваний зразок на довгому штоку знаходиться між полюсами магніту і вільно рухається в напрямку поля. Верхня частина вимірювальної системи схожа на ваги, на одній стороні яких розташована пластинка, що обмежує потік світла, що падає на фотоелемент, а на іншій стороні закріплений металевий сердечник, поміщений усередині соленоїда. Спочатку система знаходиться в рівновазі. При зміні поля електромагніту зразок намагнічується і притягується до одного з полюсів магніту. При цьому зсувається пластинка що обмежує світло, і кількість світла, що потрапляє на фотоелемент змінюється, що видно на мікроамперметрі підключеному до фотоелементу. Потім в соленоїд вводиться ток (компенсаційний) і сердечник втягується або виштовхується з соленоїда. Регулюванням сили струму в

соленоїді система приводиться в початковий стан рівноваги. Отримане значення сили струму буде пропорційно намагніченості зразка. Струм електромагніта може вимірюватися амперметром (Тип М104) або цифровим датчиком, та передаватися на комп'ютер за допомогою АЦП, компенсаційний ток - універсальним вольтамперметром В7-21 або подібно попередньому виводиться на комп'ютер. Питома намагніченість розраховувалася за формулою:

$$\sigma = \frac{C' i_k / H}{m}, \quad (5)$$

где  $m$  – маса зразку,  $C' = \frac{\sigma_0 m_0}{i_{k0} / H}$  – константа магнітометра,  $\sigma_0$  и  $m_0$  – намагніченість та маса калібровочного зразку;  $i_k$  и  $i_{k0}$  - компенсаційний ток у випадку досліджуваного та калібровочного зразку відповідно,  $H$  - магнітне поле. У якості калібровочного зразку використовувався порошок електролітичного нікелю.