

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ПРОГНОЗ ОБУСЛОВЛЕННОГО ПОВЕРХНОСТЬЮ СПИН-ПЕРЕОРИЕНТАЦИОННОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В НАНОКРИСТАЛЛАХ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

*С. Н. Зиненко, А. А. Мураховский, Л. П. Ольховик,  
З. И. Сизова, Е. В. Шуринова*

*Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина  
61077, Харьков, Украина*

*А. С. Камзин\**

*Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук  
194021, Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 27 августа 2002 г.

Впервые получено уравнение для намагниченности гексагонального кристалла в случае произвольной ориентации внешнего магнитного поля относительно кристаллографической оси  $c$ . Для выяснения механизмов намагничивания реального ансамбля малых частиц в рамках решения данной задачи наряду с магнитокристаллической анизотропией и анизотропией формы частиц была учтена весомая для наномасштабных объектов поверхностная анизотропия. Проведение модельного компьютерного эксперимента позволило установить, что кривые намагничивания нанокристаллов, ориентированных в интервале полярных углов  $65\text{--}90^\circ$ , имеют аномалию в виде скачка, что указывает на реализацию спин-переориентационного фазового перехода первого рода. Это объясняет большую крутизну экспериментальной кривой, реконструированной с учетом межчастичного взаимодействия, в сравнении с теоретической зависимостью, полученной Стонером и Вольфартом [1]. Анализ изменений характеристической поверхности анизотропии и ее сечения при увеличении отношения  $|K_2|/K_1$  констант магнитокристаллической анизотропии при переходе от макро- к нанокристаллу показал, что поверхностная анизотропия приводит к изменению магнитной структуры. Вследствие этого наряду с легчайшим (вдоль оси  $c$ ) появляется дополнительное направление легкого намагничивания в базисной плоскости. Направление трудного намагничивания выходит из базисной плоскости, и угол его ориентации относительно оси  $c$  зависит от отношения  $|K_2|/K_1$ .

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

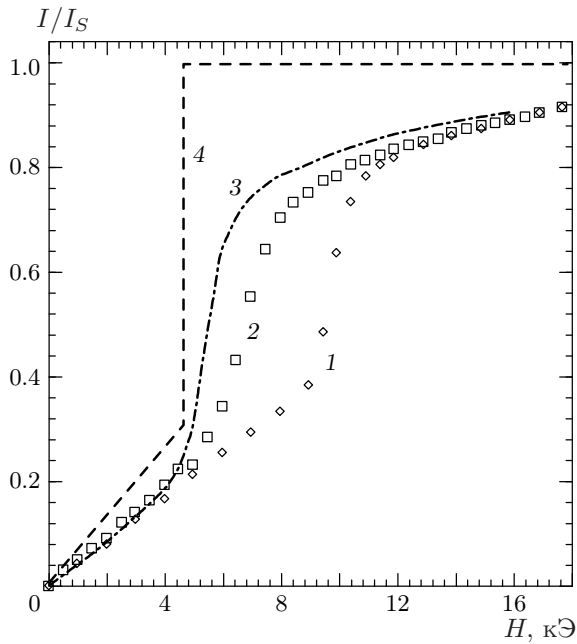
## 1. ВВЕДЕНИЕ

Кривая намагничивания системы малых частиц в отличие от макроаналога характеризуется слабым изменением намагниченности на достаточно протяженном начальном участке полей ( $H \leq 0.25H_A$ ,  $H_A$  — поле анизотропии) и последующим резким увеличением в виде скачка. Такой характер кривой был впервые теоретически обоснован в работе [1] для ансамбля однодоменных хаотически ориентированных

невзаимодействующих частиц. При этом рассматривался случай одноосной магнитной анизотропии, обусловленной формой частиц. Одновременно предполагалось единое для всего ансамбля значение поля анизотропии. Численным методом были рассчитаны петли гистерезиса, а основная кривая намагничивания получена путем усреднения нисходящей и восходящей ветвей предельной петли гистерезиса.

Исследование поведения реальных ансамблей малых частиц в магнитном поле [2, 3] указывает на необходимость дополнительного учета поверхностной анизотропии и межчастичного взаимодействия.

\*E-mail: kamsin@spb.cityline.ru

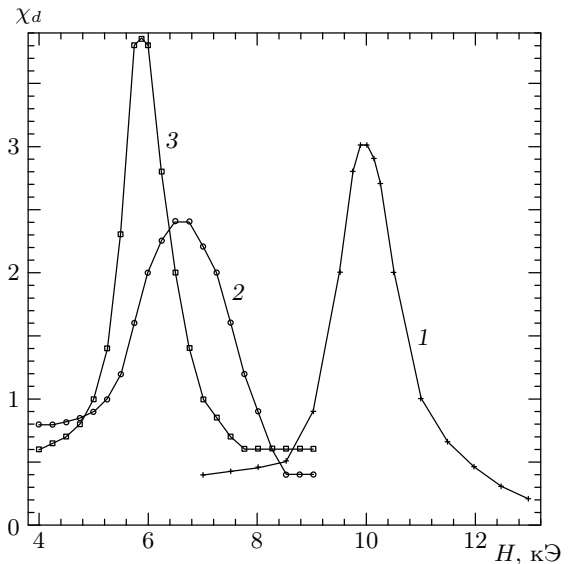


**Рис. 1.** Основная кривая намагничивания при 300 К: 1 — результаты расчета со значением поля анизотропии бариевого феррита; 2 — экспериментальные данные для нанокристаллического порошка  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ; 3 — экспериментальная кривая, реконструированная с учетом межчастичного взаимодействия; 4 — теоретическая кривая как результат компьютерного моделирования для нанокристалла в случае, когда поле  $\mathbf{H}$  перпендикулярно оси  $c$

## 2. СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СИСТЕМЫ НАНОЧАСТИЦ ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ

Описанный теоретически в [1] характер зависимости намагниченности от поля был обнаружен для плотноупакованного ансамбля пластинчатых наночастиц (диаметр  $d = 10\text{--}100$  нм,  $d/h = 2\text{--}5$ , где  $h$  — толщина частиц) высокоанизотропного ферримагнетика  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  ( $P6_3/mmc$ ,  $c = 2.32$  нм) при 300 К, т. е. в области магнитоустойчивого состояния [4]. Данный объект отвечает теоретической модели по трем основным показателям: однодоменность, одноосная (в данном случае магнитокристаллическая) анизотропия материала и хаотическая ориентация частиц. Специфика исследуемой системы состоит прежде всего в распределении частиц по морфологическим параметрам, которое приводит к распределению по полям анизотропии с различными вкладами анизотропии формы и особенно поверхностной анизотропии.

Исследование распределения по полям анизотро-



**Рис. 2.** Полевая зависимость дифференциальной магнитной восприимчивости для случаев 1, 2, 3 (см. рис. 1)

пии, показавшее их уменьшение от 18 до 8 кЭ в зависимости от размера частиц [2], позволяет объяснить наблюдаемое смещение скачка намагниченности на экспериментальной кривой относительно теоретической в сторону меньших значений поля (рис. 1).

Так как исследуемый порошковый образец представляет собой плотноупакованный ансамбль частиц (фактор упаковки  $p \approx 0.4$ ), в нем, несмотря на высокую магнитокристаллическую анизотропию материала, проявился эффект межчастичного взаимодействия. Как было показано [3], результирующее взаимодействие в исследуемой системе отрицательно и ощутимо именно в области скачка намагниченности, т. е. в полях, соответствующих необратимым процессам намагничивания. Из рис. 1 видно, что характер кривой намагничивания, реконструированной путем учета поправки на межчастичное взаимодействие, не изменился, но ее максимальная крутизна (дифференциальная восприимчивость) в области скачка (рис. 2) возросла и превысила теоретическую на 40%. Это указывает на существование дополнительного к теоретической модели и специфического для исследуемой системы механизма формирования кривой намагничивания. В данной работе было выдвинуто предположение, что этот механизм, завуалированный межчастичным взаимодействием, связан с влиянием поверхностной анизотропии.

### 3. АНИЗОТРОПНАЯ ЧАСТЬ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ НАНОКРИСТАЛЛА $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

Для гексагонального кристалла анизотропная часть свободной энергии может быть представлена в виде

$$F(\theta, \varphi) = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + (K_3 + K'_3 \cos 6\varphi) \sin^6 \theta + \dots, \quad (1)$$

где  $K_1, K_2, \dots$  — константы магнитокристаллической анизотропии,  $\theta$  и  $\varphi$  — соответственно полярный и азимутальный углы вектора намагниченности.

Энергия магнитокристаллической анизотропии феррита бария описывается только первой константой анизотропии:

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

где  $K_1 = 3.3 \cdot 10^6$  эрг  $\cdot$  см $^{-3}$  при  $T = 300$  К. При переходе к нанокристаллу в уравнении (2) наряду с основным вкладом магнитокристаллической анизотропии необходимо учесть вклады других, специфических для исследуемого объекта, видов анизотропии: поверхностной и анизотропии формы.

Поверхностная анизотропия возникает как результат структурных искажений в приповерхностном слое с нарушенной стехиометрией [5, 6]. Будучи кристаллографической по своей природе, поверхностная анизотропия обусловлена одноионными вкладами магнитоактивных ионов, локализованных в позициях с пониженной симметрией. Установлено, что толщина приповерхностного слоя, определенная в [7] для макрокристалла  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  вдоль оси  $c$ , составляет 2–5 нм и соизмерима с толщиной исследуемых наночастиц. Поэтому для характеристики поверхностной анизотропии в данном случае целесообразно было ввести константу  $K_S$  — энергию, отнесенную не к единице площади поверхности, как общепринято [8], а к единице объема. Проведенные расчеты показали, что  $K_S = -1.8 \cdot 10^6$  эрг  $\cdot$  см $^{-3}$  [2], т. е. эта константа противоположна по знаку первой константе магнитокристаллической анизотропии и сравнима с ней по величине.

Константа  $K_S$  поверхностной анизотропии была учтена путем ее введения в выражение (1) для свободной энергии в качестве константы  $K_2$ . Основанием этому могут служить сведения, полученные при исследовании магнитной анизотропии макрокристалла гексаферрита того же структурного класса с незамещенной магнитной матрицей (общее количество ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и их локализация сохранены), но с возмущенной кристаллической структурой. Так, при замещении в элементарной ячейке

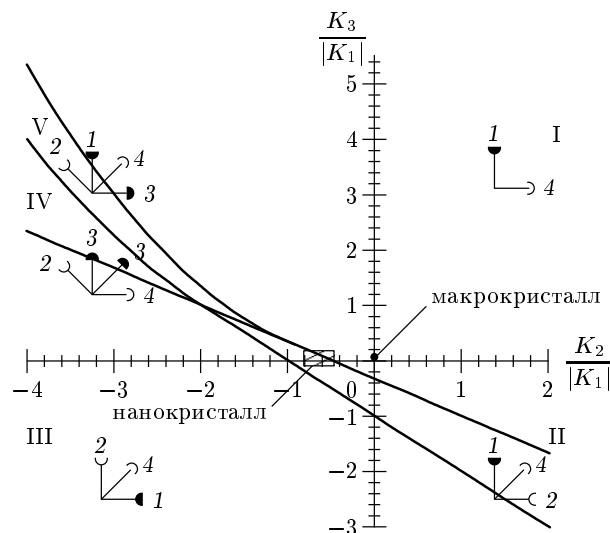


Рис. 3. Диаграмма равновесных состояний намагниченности гексагонального кристалла. Случай  $K_1 > 0$ : 1 и 2 — абсолютный и локальный минимумы; 3 и 4 — абсолютный и локальный максимумы энергии анизотропии [10]

феррита  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  ионов  $\text{Ba}^{2+}$  парой разновалентных ионов  $\text{La}^{3+}-\text{Na}^{1+}$  вследствие их сверхструктурного упорядочения понижается симметрия и изменяется степень локальных искажений кристаллографических позиций, ответственных за формирование магнитокристаллической анизотропии. Это приводит к появлению константы анизотропии четвертого порядка,  $K_2$ , которая, в отличие от  $K_1$ , отрицательна и имеет тот же порядок величины [9].

Для проверки правильности предположения о том, что константа  $K_S$  поверхностной анизотропии эквивалентна константе  $K_2$  магнитокристаллической анизотропии, проведем анализ диаграммы равновесных состояний намагниченности гексагонального ферромагнетика [10]. Компьютерный вариант диаграммы равновесных состояний намагниченности [11] для случая  $K_1 > 0$  приведен на рис. 3. В равновесном состоянии спонтанная намагниченность в кристалле ориентирована в направлении, соответствующем абсолютному минимуму энергии анизотропии. Наличие локального минимума и максимума в областях II–V указывает на возможность существования угловых магнитных структур и спин-переориентационных фазовых переходов. Линии на диаграмме — границы устойчивости фаз [10].

Если энергия анизотропии ферромагнетика описывается уравнением (2) (случай макрокристалла феррита бария), то соответствующая его магнитно-

му состоянию точка попадает в область I, а именно, в начало координат диаграммы равновесных состояний намагниченности. При этом равновесная намагниченность ориентирована параллельно оси  $c$ . Основные кривые намагничивания не имеют каких-либо особенностей при любой ориентации внешнего магнитного поля. Если параметрам анизотропии кристалла соответствуют области I и II диаграммы, где  $K_1 > 0$ ,  $K_2 < 0$  и  $K_1 \geq |K_2|$ ,  $K_3 = K'_3 = 0$ , то направление легчайшего намагничивания кристалла ориентировано по оси  $c$ . При намагничивании кристалла перпендикулярно оси  $c$  возможен скачок намагниченности в критическом магнитном поле. По классификации, введенной в [10], это спин-переориентационный фазовый переход первого рода.

Такой случай реализуется в исследуемом нанопорошке феррита бария, имеющего параметры анизотропии  $K_1 > 0$ ,  $K_S = K_2 < 0$  и  $|K_2|/K_1 \approx 0.6$ . Тот факт, что подобная особенность в поведении намагниченности в магнитном поле имеется у экспериментальных образцов нанопорошка феррита бария, подтверждает правомочность отождествления константы  $K_S$  с константой  $K_2$  магнитокристаллической анизотропии.

Следует отметить, что области I и II ориентационной диаграммы, где  $K_1 > 0$ ,  $K_2 < 0$  и  $K_1 \geq |K_2|$ , характеризуются тем, что кроме абсолютного минимума вдоль оси  $c$  энергия анизотропии имеет еще и локальный минимум, лежащий в базисной плоскости. Поэтому в общем случае в выражении анизотропной части свободной энергии нанокристалла необходимо учитывать инварианты шестой степени (константы анизотропии  $K_3$  и  $K'_3$ ).

Для корректного исследования процессов намагничивания необходимо учитывать также магнитостатическую энергию наночастиц. В обсуждаемой задаче наночастицы имеют пластинчатую форму и в первом приближении могут рассматриваться как сжатые эллипсоиды вращения. В этом случае анизотропная часть магнитостатической энергии может быть представлена в виде

$$W_{dem} = \frac{I_S^2}{2}(N_b - N_a) \sin^2 \theta = K_N \sin^2 \theta, \quad (3)$$

где  $I_S$  — намагниченность,  $N_a$ ,  $N_b$  — размагничивающие факторы. Форма записи анизотропной части магнитостатической энергии (3) совпадает с выражением (2). Поэтому уравнения (2) и (3) могут быть объединены и константа  $K_N$  в дальнейшем будет учитываться как поправка к первой константе магнитокристаллической анизотропии. В рассматрива-

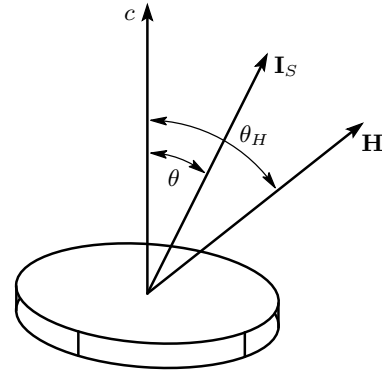


Рис. 4. К расчету кривых намагничивания гексагонального нанокристалла

емом случае  $K_N \approx 3 \cdot 10^5$  эрг · см<sup>-3</sup>, что составляет примерно 10 % от константы  $K_1$ . Следовательно, анизотропную часть свободной энергии гексагонального нанокристалла можно записать в виде

$$F_A(\theta, \varphi) = (K_1 - K_N) \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + (K_3 + K'_3 \cos 6\varphi) \sin^6 \theta + \dots \quad (4)$$

Такая форма записи учитывает основные виды энергии, ответственные за процессы намагничивания: энергию магнитокристаллической анизотропии, энергию поверхностной анизотропии и магнитостатическую энергию. В частности, если  $K_N \gg K_1$ , то реализуется модель Стонера и Вольфарта [1]. В дальнейшем для упрощения формы записи под  $K_1$  будет подразумеваться разность  $K_1 - K_N$ .

Для аналитического описания процессов намагничивания ферромагнетиков необходимо включить в рассмотрение и зеемановскую энергию — энергию взаимодействия намагниченности с внешним магнитным полем:

$$W_Z = -(\mathbf{I}_S \cdot \mathbf{H}) = -I_S H \cos(\theta_H - \theta), \quad (5)$$

где  $\theta$  и  $\theta_H$  — углы между осью  $c$  кристалла и направлениями соответственно намагниченности и внешнего магнитного поля (рис. 4). С учетом (4) и (5) свободную энергию гексагонального кристалла можно представить в виде

$$F = F_A(\theta, \varphi) + W_Z = F_A(\theta, \varphi) - I_S H \cos(\theta_H - \theta). \quad (6)$$

Это уравнение использовалось для получения уравнения состояния или уравнения основной кривой намагничивания и анализа динамики процессов намагничивания нанокристаллов гексагонального феррита бария.

#### 4. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ГЕКСАГОНАЛЬНОГО КРИСТАЛЛА ДЛЯ СЛУЧАЯ ПРОИЗВОЛЬНОЙ ОРИЕНТАЦИИ ВНЕШНЕГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ ОТНОСИТЕЛЬНО ОСИ $c$

Уравнение основной кривой намагничивания или уравнение состояния гексагонального кристалла можно получить, приравняв нулю производные от свободной энергии (6) по углам  $\theta$  и  $\varphi$  и решив полученную систему уравнений [10]. В частных случаях, когда внешнее магнитное поле ориентировано параллельно или перпендикулярно оси  $c$ , соответствующие уравнения основной кривой намагничивания имеют вид

$$h = -2m [1 + 2x(1 - m^2) + 3y(1 - m^2)^2] \times \\ \times (1 + 2x + 3y), \quad (7)$$

или

$$h = 2m(1 + 2xm^2 + 3ym^4), \quad (8)$$

где

$$x = \frac{K_2}{|K_1|}, \quad y = \frac{K_3}{|K_1|}, \quad m = \frac{I}{I_S}, \\ h = \frac{2H}{H_{A1}}, \quad H_{A1} = \frac{K_1}{I_S}.$$

В общем случае, когда  $0 \leq \theta_H \leq 90^\circ$ , уравнение состояния с учетом инвариантов второй, четвертой и более высоких степеней в разложении свободной энергии при произвольной ориентации направления магнитного поля является трансцендентным уравнением пятой степени. Его точное решение связано с весьма сложными вычислениями.

Рассмотрим общий подход к решению данной проблемы и получим необходимые результаты методом численного решения уравнения состояния для гексагонального магнитоупорядоченного кристалла.

Проведем нормировку уравнения (6) по модулю первой константы магнитной кристаллографической анизотропии,  $|K_1|$ , и, учитывая, что  $K_1 = H_{A1}I_S/2$ , запишем свободную энергию рассматриваемого кристалла в виде

$$f(\theta, h) = w(\theta) - h \cos(\theta_H - \theta), \quad (9)$$

где

$$w(\theta) = \frac{W(\theta)}{|K_1|}, \quad h = \frac{2H}{H_{A1}}, \quad \cos(\theta_H - \theta) = \frac{I}{I_S}.$$

При вращательном механизме намагничивания вектор намагниченности  $\mathbf{I}_S$  отклоняется от направления легкого намагничивания и поворачивается в

направлении поля под действием создаваемого полем вращательного момента  $\mathbf{M} = \mathbf{I}_S \times \mathbf{H}$  (рис. 4). В состоянии равновесия этот момент компенсируется противоположно направленным моментом сил анизотропии  $M_A = -df(\theta, h)/d\theta$ , стремящихся вернуть намагниченность в направление легкого намагничивания.

Если процесс намагничивания ферромагнитной наночастицы протекает как процесс вращения вектора намагниченности к направлению приложенного внешнего магнитного поля, то кривая намагничивания описывается уравнением

$$m(h) = \cos[\theta^{min}(h) - \theta], \quad (10)$$

где  $\theta^{min}(h)$  — угол, при котором энергия анизотропии при заданной величине  $h$  имеет минимум.

Отметим, что функция  $m(h)$  монотонно возрастает. Действительно, если  $h_1 < h_2$ , а  $\theta_1^{min}$ ,  $\theta_2^{min}$  и  $m_1$ ,  $m_2$  — соответствующие углы и значения косинусов, то из неравенств

$$f(\theta_1^{min}, h_1) \leq f(\theta_2^{min}, h_1), \\ f(\theta_2^{min}, h_2) \leq f(\theta_1^{min}, h_2) \quad (11)$$

после почленного сложения получаем

$$(h_2 - h_1)(m_2 - m_1) \geq 0, \quad (12)$$

откуда  $m_2 > m_1$ .

Далее заметим, что минимум энергии анизотропии достигается в точках  $\theta^{min}$ , удовлетворяющих условиям

$$f'(\theta, h) = -w'(\theta) - h \sin(\theta_H - \theta) \Big|_{\theta=\theta^{min}} = 0, \quad (13)$$

так что

$$h = - \frac{w'(\theta)}{\sin(\theta_H - \theta)} \Big|_{\theta=\theta^{min}}.$$

Следовательно, кривые, заданные параметрически,

$$m = \cos(\theta_H - \theta), \quad h = - \frac{w'(\theta)}{\sin(\theta_H - \theta)}, \\ 0 \leq \theta < \theta_H \leq \frac{\pi}{2}, \quad (14)$$

могут рассматриваться как «теоретические» кривые намагничивания. Реальная кривая намагничивания  $m(h)$  состоит из отдельных «теоретических» ветвей. Переход от одной ветви к другой происходит скачком, который и представляет собой скачок на кривой намагничивания.

Из отмеченных свойств функции  $m(h)$  вытекает следующий численный метод ее построения, приводящий к получению некоторой последовательности точек

$$(h_0, m_0), \dots, (h_k, m_k), \dots, (h_n, m_n).$$

Зададимся достаточно малым шагом  $\Delta m$  по оси  $m$ . Пусть предыдущая точка  $(n_{k-1}, m_{k-1})$  найдена (в качестве начальной точки  $(h_0, m_0)$  возьмем  $(0, 0)$ ). Построим следующую точку  $(h_k, m_k)$ .

Обозначим через  $\theta_k^{min}$  угол, для которого энергия анизотропии при  $h = h_{k-1}$  минимальна. В зависимости от соотношения между  $m_{k-1}$  и  $\cos \theta_k^{min}$  выбор точки  $(h_k, m_k)$  осуществляется по-разному.

1. Если  $m_{k-1} = \cos(\theta_k^{min} - \theta)$ , то

$$m_k = m_{k-1} + \Delta m, \quad h_k = -\frac{w'(\theta_k^\pm)}{\sin(\theta_k^\pm - \theta)}, \quad (15)$$

где  $\theta_k^\pm = \theta \pm \arccos m_k$  (знак «+» или «-» определяется знаком разности  $\theta_k^{min} - \theta$ ).

2. Если  $m_{k-1} < \cos(\theta_k^{min} - \theta)$ , то

$$m_k = \cos(\theta_k^{min} - \theta), \quad h_k = h_{k-1}. \quad (16)$$

Значение поля  $h = h_{k-1} = h_k$  является критическим, и на кривой намагниченности имеется скачок  $\Delta m = m_k - m_{k-1}$ .

Таким образом, уравнение (14) можно рассматривать как уравнение основной кривой намагничивания гексагонального кристалла для случая произвольной ориентации внешнего магнитного поля относительно оси  $c$ . Процесс намагничивания, обусловленный вращением вектора спонтанной намагниченности, может протекать обратимо (15) и необратимо — скачком в критическом магнитном поле (16).

## 5. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛЬНОГО КОМПЬЮТЕРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Уравнения (4), (6) и (14) стали основой программы «Кристалл» компьютерного моделирования динамики процессов намагничивания. Для получения кривых намагничивания достаточно указать точку на плоскости ориентационной фазовой диаграммы и задать направление внешнего магнитного поля. Значения констант анизотропии для выбранной точки автоматически вводятся в программы построения не только кривых намагничивания, но также и характеристической поверхности анизотропии и ее сечения.

На рис. 5 приведены модели основных кривых намагничивания макрокристаллического и нанокристаллического образцов феррита бария для различных случаев ориентации магнитного поля относительно кристаллографической оси  $c$ . Как видно из рис. 5а, кривая намагничивания имеет характерный для одноосного макрокристалла вид. В направлении трудного намагничивания ( $\theta_H = 90^\circ$ ) намагниченность линейно возрастает и достигает насы-

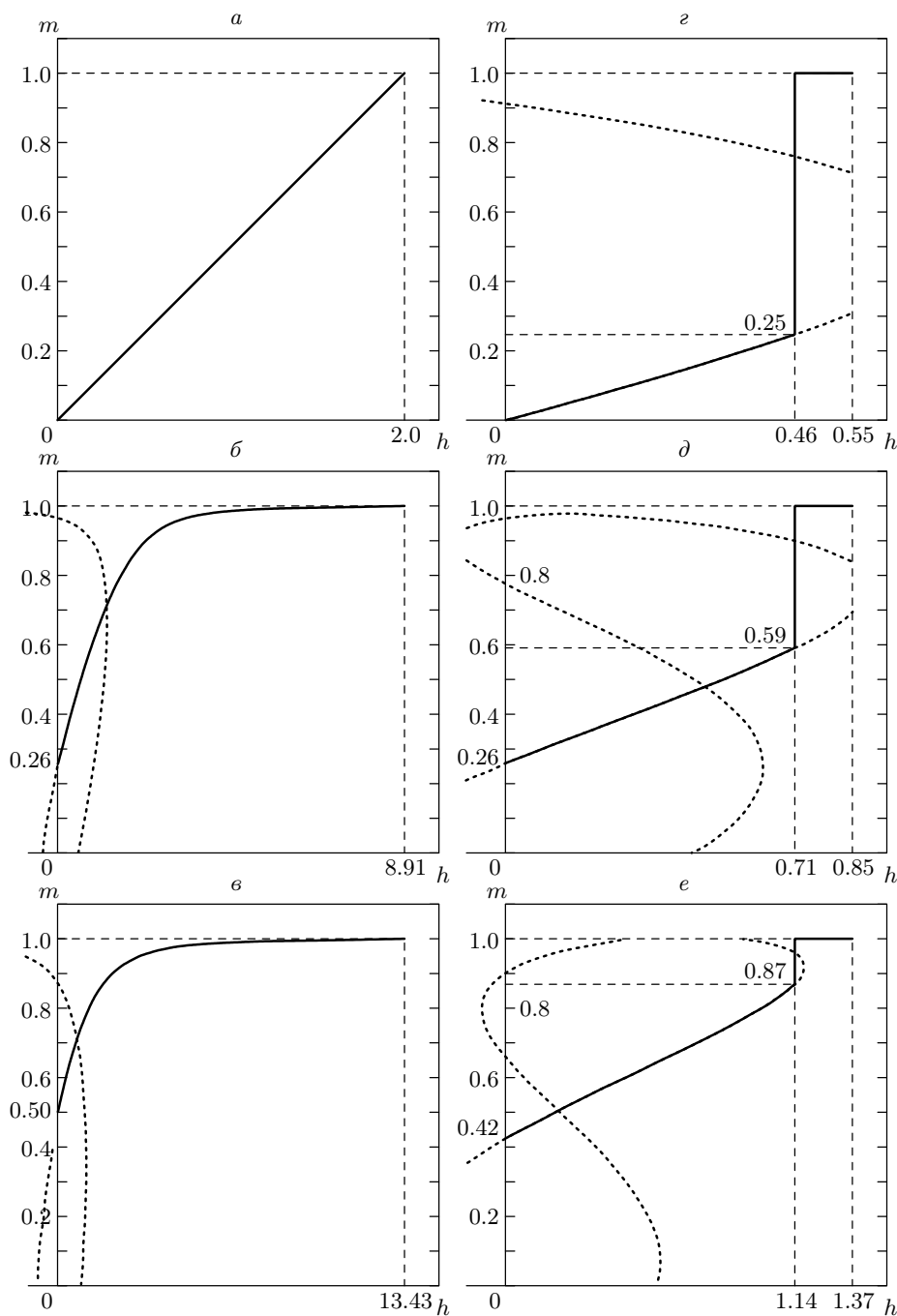
щения в магнитном поле, равном полю анизотропии. Отклонение направления внешнего поля от базисной плоскости приводит к резкому увеличению поля технического насыщения (рис. 5б, в), и при  $\theta_H = 65^\circ$  (рис. 5в) оно превышает поле анизотропии примерно в восемь раз. Для промежуточных углов  $0 < \theta_H < 90^\circ$  одновременно появляется проекция намагниченности на ось  $c$ , величина которой растет по мере уменьшения угла  $\theta$  от  $90^\circ$  до нуля. Это отчетливо видно по «стартовым» точкам процессов намагничивания.

Для сравнения модели основных кривых намагничивания нанокристалла феррита бария приведены на рис. 5г-е. Значение  $|K_2|/K_1 = 0.60$  соответствует экспериментально полученному значению отношения констант поверхностной и магнитокристаллической анизотропии.

Рассмотрим подробнее модели кривых намагничивания для нанокристаллических образцов. В случае  $\theta_H = 90^\circ$  магнитное поле, в котором наблюдается скачок намагниченности, составляет 0.23 от поля анизотропии макрокристалла и 0.34 от среднего значения поля анизотропии исследуемой системы нанокристаллов. Последнее значение соответствует полю скачка на экспериментально полученной кривой намагничивания (см. рис. 1, кривая 3). При уменьшении угла  $\theta_H$  от 90 до  $65^\circ$  поле скачка намагниченности возрастает до  $h = 0.60H_A$ . Если угол  $\theta_H < 65^\circ$ , то скачок намагниченности исчезает и кривые намагничивания нанокристаллического образца становятся подобными кривым намагничивания макрокристаллического образца.

Для выяснения причин, приводящих к спин-переориентационному фазовому переходу в нанокристаллах феррита бария, были получены характеристические поверхности анизотропии и их сечения — векторные диаграммы анизотропии, которые дают наглядное представление о пространственном распределении энергии анизотропии. Понятие «характеристическая поверхность анизотропии» вводится в работе [12] на основании представления анизотропной части свободной энергии в виде тензорного ряда [12, 13], который в данном случае содержит симметричные тензоры четных рангов (второго, четвертого и шестого) в соответствии с симметрией кристалла. Уравнение (1) получено в результате преобразования тензорного представления анизотропной части свободной энергии в тригонометрическую форму [13].

Характеристические поверхности и векторные диаграммы анизотропии макрокристалла и нанокристалла феррита бария  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  приведены на



**Рис. 5.** Компьютерные модели кривых намагничивания макрокристалла,  $|K_2|/K_1 = 0$  (a-в), и нанокристалла,  $|K_2|/K_1 = 0.6$  (z-е), для случаев различной ориентации внешнего магнитного поля относительно оси  $c$ :  $\theta_H = 90^\circ$  (a, z),  $75^\circ$  (б, д),  $65^\circ$  (в, е). Короткие штрихи — решения уравнений (14)

рис. 6. Во всех рассмотренных случаях характеристические поверхности имеют форму тора. При увеличении отношения констант анизотропии от нуля до 0.9 вид характеристической поверхности и, соответственно, векторной диаграммы изменяется.

Анализ этих изменений в рассматриваемом интервале значений  $|K_2|/K_1$  дает возможность подробно изучить влияние поверхностной анизотропии на динамику изменения магнитной структуры при переходе от макрокристалла к нанокристаллу и, как

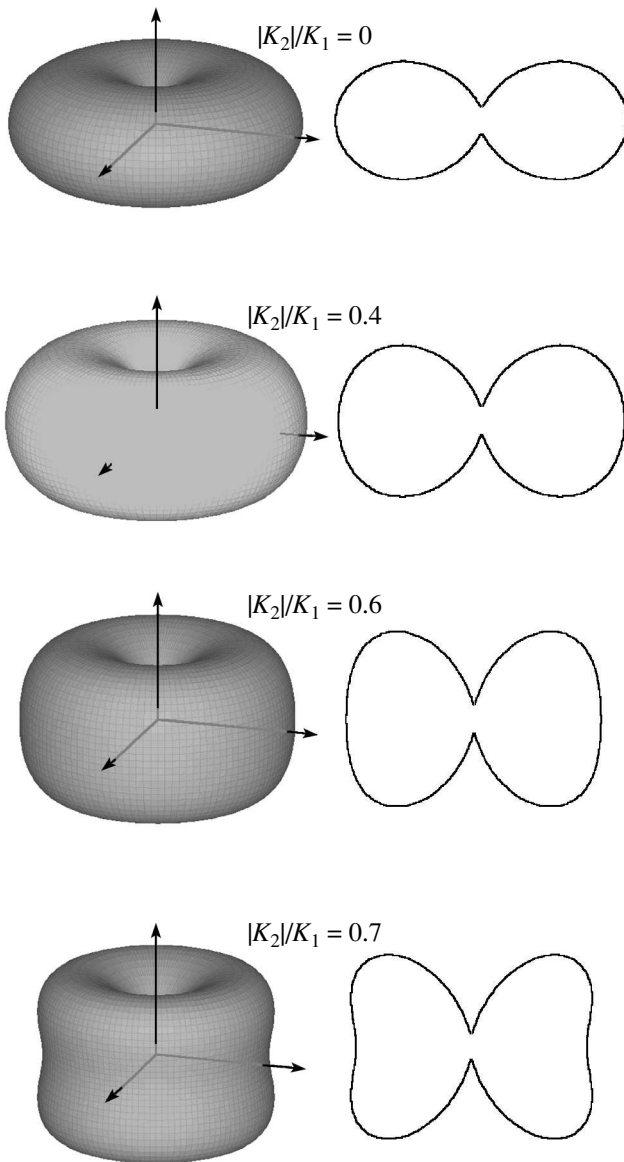


Рис. 6. Эволюция характеристических поверхностей и векторных диаграмм анизотропии при переходе от макрокристалла к нанокристаллу

следствие, установить природу рассматриваемого спин-переориентационного перехода.

Для макрокристалла  $|K_2|/K_1 = 0$ . В этом случае на векторной диаграмме анизотропии наблюдаются абсолютный минимум и абсолютный максимум энергии анизотропии, лежащие соответственно под углами  $\theta = 0$  и  $\theta = 90^\circ$  к оси  $c$ . Эти углы отвечают направлениям легчайшего и трудного намагничивания. С увеличением отношения констант от 0 до 0.9 происходит постепенное уменьшение энергии анизотропии в базисной плоскости, и при  $|K_2|/K_1 \geq 0.2$

здесь появляется локальный минимум энергии, глубина которого растет по мере дальнейшего увеличения отношения констант. Абсолютный и локальный минимумы разделены абсолютным максимумом, положение которого смещается от  $\theta = 90^\circ$  до  $\theta \approx 60^\circ$  при увеличении отношения констант от 0 до 0.9.

Выход направления трудного намагничивания из базисной плоскости означает изменение магнитной структуры кристалла — одноосный кристалл становится, по крайней мере, двухосным. Направление легчайшего намагничивания по-прежнему совпадает с осью  $c$ , возникшее новое направление легкого намагничивания лежит в базисной плоскости. Направление трудного намагничивания образует с осью  $c$  угол, величина которого зависит от отношения констант поверхностной и магнитокристаллической анизотропии. Следовательно, причиной спин-переориентационного фазового перехода, который происходит в магнитном поле в нанокристаллах феррита бария, является изменение магнитной структуры, вызванное открытой поверхностью наночастиц и связанной с ней энергией поверхностной анизотропии.

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что в случае высокоанизотропного ферримагнетика при переходе от макрокристалла к системе нанокристаллов специфическим, дополнительным к теоретической модели Стонера–Вольфарта [1], механизмом формирования кривой намагничивания становится механизм, связанный с поверхностной магнитной анизотропией. Этот эффект, завуалированный в плотноупакованной системе межчастичным магнитным взаимодействием, был выявлен путем соответствующей реконструкции кривой намагничивания.

Получено уравнение основной кривой намагничивания с учетом специфических особенностей исследуемого объекта, каковыми являются морфология частиц и большой долевым вклад поверхности. С этой целью в выражение для анизотропной части свободной энергии наряду с константой  $K_1$  магнитокристаллической анизотропии введены константы поверхностной анизотропии,  $K_S$  (в качестве  $K_2$ ), и анизотропии формы частиц,  $K_N$  (как поправка к  $K_1$ ).

Проведенное компьютерное моделирование кривых намагничивания показало, что при соотношении  $|K_2|/K_1 = 0.6$ , определенном из эксперимента, в скачок намагнитченности дают вклад частицы с ори-



ентацией оси легчайшего намагничивания в интервале углов  $65^\circ \leq \theta_H \leq 90^\circ$  относительно внешнего магнитного поля, претерпевающие спин-переориентационный фазовый переход первого рода.

Совместный анализ характеристических поверхностей анизотропии и векторных диаграмм анизотропии макрокристалла и нанокристалла позволил установить, что причиной спин-переориентационного фазового перехода, который происходит в магнитном поле в нанокристаллах феррита бария, является изменение магнитной структуры, вызванное открытой поверхностью наночастиц и связанной с ней энергией поверхностной анизотропии.

Работа выполнена в рамках программы фундаментальных исследований (КПКВ 2201020), финансируемых Министерством образования и науки Украины и при частичной поддержке РФФИ (гранты №№ 01-02-17889 и 02-02-39006).

## ЛИТЕРАТУРА

1. E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, IEEE Trans. Magn. MAG-27, 4, 3469 (1991).
2. З. В. Голубенко, А. С. Камзин, Л. П. Ольховик, Ю. А. Попков, З. И. Сизова, ФТТ **40**, 1894 (1998).
3. З. В. Голубенко, А. С. Камзин, Л. П. Ольховик, М. М. Хворов, З. И. Сизова, В. П. Шабатин, ФТТ **44**, 1622 (2002).
4. L. P. Ol'khovik, Z. I. Sizova, Z. V. Golubenko, and T. G. Kuz'micheva, J. Magn. Magn. Mat. **183**, 181 (1998).
5. V. K. Sankaranarayanan, Q. A. Pankhuzst, D. P. E. Dickson, and C. E. Johnson, J. Magn. Magn. Mat. **125**, 199 (1993).
6. A. S. Kamzin, V. L. Rozenbaum, L. P. Ol'khovik, and E. D. Kovtun, J. Magn. Magn. Mat. **161**, 139 (1996).
7. А. Камзин, Б. Штал, Р. Геллерт, Г. Клингельхофер, Э. Канкелайт, Л. Ольховик, ФТТ **4**, 5 (2000).
8. L. Neel, C. R., Paris **237**, 1468 (1953).
9. Ю. А. Мамалуй, Л. П. Ольховик, Л. Ф. Чечерская, Физика и техника высоких давлений **12**, 17 (1983).
10. G. Asti and F. Bolzoni, J. Magn. Magn. Mat. **20**, 29 (1980).
11. A. A. Murachowski, S. N. Zinenko, and J. Pietrzak, in *Proceedings of the 5<sup>th</sup> Int. Conf. on Physics of Magnetic Materials* (Madrain, Poland, 1990), ed. by W. Gorzkowski, World Sci., Singapore–New-Jersey–London–Hong Kong (1990), p. 243.
12. Л. А. Шувалов, А. А. Урусовская, И. С. Желудев, А. В. Залесский, С. А. Семилегов, Б. Н. Гречушников, И. Г. Чистяков, С. А. Пикин, в сб. *Современная кристаллография*, т. 4. *Физические свойства кристаллов*, Наука, Москва (1981), с. 495.
13. W. P. Mason, Phys. Rev. **96**, 302 (1954).