

05

Коэрцитивность анизотропных частиц γ -Fe₂O₃ в области высоких температур

© В.И. Петин

Институт проблем химической физики РАН,
142432 Черноголовка, Московская область, Россия
email: vip_38@mail.ru

(Поступило в Редакцию 4 июля 2013 г. В окончательной редакции 28 февраля 2014 г.)

В области температур 0–600°C исследована коэрцитивность пяти различных образцов анизотропных частиц γ -Fe₂O₃. Обнаружено, что относительные величины их коэрцитивной силы $h_c = H_c(T)/H_c(0)$ практически линейно зависят от относительной намагниченности частиц: $m_s = M_s(T)/M_s(0)$, где $H_c(0)$ и $M_s(0)$ соответствуют значениям H_c и M_s частиц при 0°C. Экспериментально установлено $h_c = \beta m_s + \alpha$, где $\beta = 1.103 \pm 0.015$, $\alpha = -0.114 \pm 0.009$. Такой характер зависимости h_c от m_s позволил предположить, что при высоких температурах на H_c анизотропных частиц γ -Fe₂O₃ кроме анизотропии их формы могут влиять другие факторы. Выдвинуто предположение, что с возрастанием температуры в нулевом магнитном поле анизотропные частицы γ -Fe₂O₃ разбиваются на более мелкие структурно и магнитно неустойчивые нанокластеры, намагниченности которых спонтанно изменяются по направлению. Поэтому H_c вблизи температуры Кюри исчезает, хотя намагниченность насыщения частиц в поле 1 Тл при этой температуре еще сохраняется.

Введение

В соответствии с установившимися к настоящему времени представлениями разбавленный ансамбль однодоменных анизотропных частиц с хаотичным распределением направлений их магнитных моментов должен намагничиваться по гистерезисной кривой с характерным для таких частиц значением коэрцитивной силы H_c [1]:

$$H_c(T) = 0.96\pi M_s(T) [1 - N(\lambda)]. \quad (1)$$

Здесь λ — параметр анизотропии формы (отношение длинной оси частицы к ее поперечному размеру d), $N(\lambda)$ — относительный размагничивающий фактор, изменяющийся от единицы, когда $\lambda = 1$, до $N(\lambda) = 0$, когда $\lambda \rightarrow \infty$; $M_s(T)$ — температурная зависимость намагниченности однодоменной частицы.

Формула (1) соответствует идеализированному ансамблю невзаимодействующих анизотропных частиц и, несмотря на ее широкое использование, она до сих пор не получила строгого экспериментального подтверждения. Например, у эллипсоидальных по форме частиц γ -Fe₂O₃ с различными значениями λ экспериментальные значения H_c заметно меньше теоретически предсказанной величины. Это хорошо видно из сравнения приведенных на рис. 1 в [2] зависимостей H_c от λ . В соответствии с формулой (1) у сферических однодоменных частиц γ -Fe₂O₃ ($\lambda = 1$) H_c должно обращаться в нуль. Но их экспериментальные гистерезисные кривые в области температур вблизи комнатной и выше демонстрируют магнитную одноосность и их коэрцитивная сила всего лишь вдвое меньше экспериментальных значений H_c частиц с $\lambda > 10$ [2].

Отметим, что у однодоменных анизотропных по форме магнитных частиц автоматически проявляется соответствующий размагничивающий фактор, от которого,

как следует из соотношения (1), зависит их H_c . Однако при больших концентрациях частицы, когда они могут контактировать друг с другом, вклад размагничивающего фактора в H_c должен существенно уменьшаться или вообще исчезнуть. Но экспериментально установлено, что при увеличении объемной концентрации анизотропных частиц γ -Fe₂O₃ в образцах от 10^{-4} до 0.1 их H_c хотя и уменьшается, но незначительно, лишь на 20–30% [2].

Проведенные в работе [3] высокотемпературные исследования H_c анизотропных частиц γ -Fe₂O₃ показали, что H_c зависит от M_s не так, как это вытекает из теоретического отношения (1), а изменяется по более сложному закону ($H_c \propto M_s^{1.2}$).

В принципе описанные выше расхождения теории с экспериментальными результатами можно было бы отнести к различиям между идеализированной теоретической моделью ансамбля анизотропных частиц и реальными экспериментальными образцами таких частиц. В последних возможны прямые контактные и магнитные взаимодействия между частицами. Могут присутствовать сложные агломераты, влияющие на магнитные характеристики ансамблей частиц γ -Fe₂O₃ [2].

В настоящей работе была поставлена цель — экспериментально изучить связь между H_c и M_s в высоко гомогенизированных разбавленных ансамблях анизотропных частиц γ -Fe₂O₃. В таких образцах взаимодействие между частицами резко ослаблено, и им сложно образовывать агломераты. Было предположено, что подобные образцы способны в значительной степени удовлетворить требованиям, предъявляемым к теоретически идеализированным ансамблям невзаимодействующих частиц γ -Fe₂O₃.

С целью нивелирования вклада в H_c кристаллографической магнитной анизотропии частиц, который может быть весьма существенным [4], было решено проводить исследования при высоких температурах: от комнатной

до точки Кюри, т. е. в области, где влиянием кристаллографической магнитной анизотропии можно пренебречь.

Экспериментальная методика

Образцы из невзаимодействующих частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ были изготовлены в основном по известной технологии [2], включающей на первом этапе совместное механическое и магнитное диспергирование смеси анизотропных частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и сферических наночастиц Al_2O_3 в растворе низкомолекулярной эпоксидной смолы, содержащей небольшую добавку высокомолекулярной (3–5 wt.%). После этого осуществлялись фильтрация двухкомпонентной взвеси и нанесение полученного ферролака на охлажденную подложку. Присутствие во взвеси сферических наночастиц Al_2O_3 размером 40–60 nm обеспечивало в этот период пространственную стабилизацию магнитных частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в ферролаке. Без наночастиц Al_2O_3 магнитные частицы в растворе эпоксидной смолы быстро слипались, образуя разнообразные цепочки и бесформенные агломераты. Благодаря присутствию в взвеси 3% (объемных) наночастиц оксида алюминия после первого этапа диспергирования взвесь приобретала свойства тиксотропной жидкости, слипание магнитных частиц в которой было затруднено.

Второй этап диспергирования осуществлялся при нанесении ферролака на охлажденную парами азота подложку (вращающийся кварцевый диск $d = 10$ mm и толщиной 1 mm), когда ферролак непрерывно подвергался воздействию ультразвука и переменного магнитного поля. Это также способствовало повышению его текучести и в то же время предотвращало слипание магнитных частиц.

В процессе формирования на холодной поверхности диска тонкого ферролакового слоя ($\delta = 1\text{--}2$ mm) он практически мгновенно замерзал, и этот момент использовался для его сублимационной сушки. Однако на завершающем этапе приготовления образца необходимо было окончательно заполимеризовать ферролаковый слой, чтобы образец приобрел соответствующую прочность, сохраняющуюся до высоких температур. Для этого необходимо было его расплавить, нагрев до комнатной температуры. Благодаря предварительно нанесенному на поверхность тонкому слою отвердителя в жидком слое ферролака одновременно начинала резко расти вязкость, превращая его в сильно тиксотропную жидкость. Это происходило благодаря диффузии молекул отвердителя в жидкую эпоксидную смолу, что способствовало формированию в ферролаке микрогелей, т. е. зародышей трехмерной поликонденсационной сетки. После последующего медленного роста температуры подложки до 40°C и выдержки ее при этой температуре в течение 3 h были проведены специальные исследования по проверке стабильности свойств нанесенных на ее поверхность ферролаковых образцов. Они показали, что после цикла нагрева исследуемых образцов до 600°C в азоте и охлаждения до комнатной температуры

адгезионные связи ферролака с подложкой и магнитные характеристики частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ сохранялись практически неизменными, если время выдержки образцов при 600°C не превышало 6–7 min.

Для магнитных исследований диск крепился к колеблющемуся стержню магнитометра таким образом, чтобы нанесенный на его поверхность ферролаковый слой был параллелен направлению внешнего магнитного поля. Магнитные исследования проводились с использованием высокотемпературного вибрационного магнитометра, в котором колеблющийся образец размещался в кварцевой трубке и омывался потоком предварительно нагретого азота, температура которого могла регулироваться от 0 до 630°C с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$. Такой температурный интервал был выбран потому, что при более высокой температуре, точнее, ниже температуры Кюри (630°C) на $3\text{--}5^\circ\text{C}$, значительная доля магнитных частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ необратимо превращалась в немагнитную фазу $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Экспериментально магнитные свойства образцов при разных температурах определялись путем анализа гистерезисных зависимостей их магнитных моментов μ_s от магнитного поля при изменении последнего в пределах ± 1 T.

Результаты исследований и их обсуждение

Естественно, что с повышением температуры магнитный момент μ_s образца заметно уменьшался в связи с падением спонтанной намагниченности M_s частиц, которая связана с μ_s простым соотношением

$$\mu_s(T) = \eta V M_s(T), \quad (2)$$

где η — объемная концентрация магнитных частиц в образце, V — его объем. Понятно, что обе эти величины практически не изменяются с температурой и только $M_s(T)$ способно влиять на μ_s .

На рис. 1 в качестве примера приведена зависимость H_c от величины магнитного момента образца μ_s , содержащего анизотропные частицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, основные характеристики которых приведены в табл. под № 3.

Вдоль оси ординат рис. 1 наряду со значениями μ_s на внутренней шкале отмечены значения температуры, при которых определялись соответствующие значения μ_s . На вставке рис. 1 приведена также зависимость относительного значения намагниченности частиц M_s/M_{s0} от температуры, позволяющая увидеть характер изменения намагниченности однодоменных частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ от температуры. Из этой зависимости видно, что M_s начинает наиболее резко падать только после возрастания температуры образца выше 550°C .

Из анализа приведенной на рис. 1 зависимости H_c от μ_s можно сделать один важный вывод: в системе координат $H_c - \mu_s$ плавное движение анизотропных частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ к парамагнитному состоянию, по крайней мере, в области $0\text{--}600^\circ\text{C}$ идет по линейному закону.

Свойства* исследуемых образцов (1–5) анизотропных частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

№	Намагниченность насыщения частиц σ_s , emu/g	Коэрцитивная сила H_c , Oe	Объем частицы, 10^5 nm^3	Продольный размер частиц l , nm	Параметр анизотропии λ
1	73	387	4.35	250	6/1
2	64	411	8.75	350	7/1
3	66	405	6.40	400	10/1
4	67.5	398	14	370	6/1
5	67	383	16.4	510	9/1

* Магнитные параметры измерены при 0°C , а H_c соответствует высоко гомогенизированным образцам с объемным содержанием частиц $\sim 1\%$; значения l и λ взяты из технических паспортов фирм-производителей; образцы 1, 2 и 5 получены по сульфатной технологии; а 3 и 4 по хлорной.

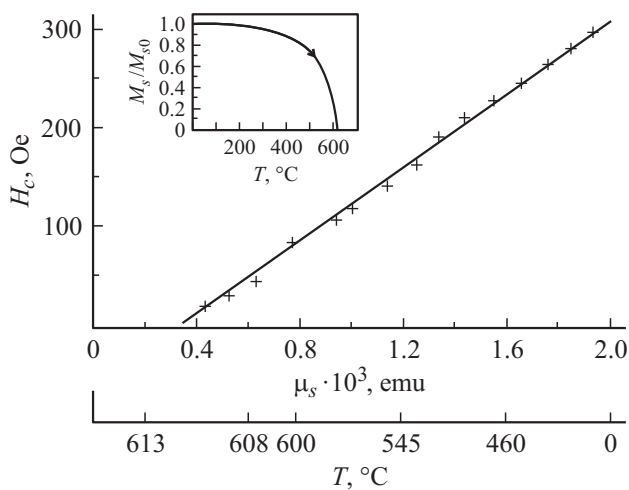


Рис. 1. Экспериментальная зависимость $H_c(T)$ анизотропных частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (образец 3) от величины их магнитного момента $\mu_s(T)$, соответствующего насыщению в поле $H = 1 \text{ T}$. На вставке: экспериментальная температурная зависимость относительной намагниченности насыщения частиц $M_s(T)$ в поле 1 T . T_{s0} — намагниченность насыщения частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при 0°C .

Для подтверждения того факта, что наблюдаемая экспериментальная зависимость $H_c(T)$ от $\mu_s(T)$, приведенная на рис. 1 для высоко гомогенизированного ансамбля анизотропных частиц, характерна не только для данного образца и не носит случайный характер. Были изучены аналогичные зависимости для ряда других образцов анизотропных частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ разных производителей. Отдельные сведения о магнитных и физических свойствах этих частиц, в том числе взятые из технических паспортов фирм-производителей, приведены в таблице. Каждому типу частиц в таблице присвоены номера от 1 до 5.

Для удобства сравнения экспериментальных зависимостей, полученных для разных образцов частиц, данные исследований представлены в относительной форме. Как следует из соотношения (1), его можно путем деления правой части H_c на H_{c0} , а левой части $0.96\pi M_s(T)[1 - N(\lambda)]$ на величину $0.96\pi M_{s0}[1 - N(\lambda)]$ перевести в безразмерный вид

$$h_c(T) = \beta_0 m_s(T), \quad (3)$$

где

$$h_c = H_c(T)/H_{c0}, \quad m_s(T) = M_s(T)/M_{s0},$$

H_{c0} и M_{s0} — коэрцитивная сила и намагниченность насыщения частиц при 0°C , $\beta = 1$.

Запись формулы (1) в безразмерном виде (3) позволила уложить на одну прямую экспериментальные точки всех пяти коммерческих образцов частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Как видно из представленных на рис. 2 зависимостей h_c от m_s , у всех пяти исследуемых образцов экспериментальные точки с высокой степенью достоверности ложатся вдоль прямой линии

$$h_c = \alpha + \beta m_s, \quad (4)$$

где $\alpha = -0.114 \pm 0.009$, $\beta = 1.103 \pm 0.015$.

Обобщенная экспериментальная зависимость (4) заметно отличается от выражения (3), но по своей форме подобна экспериментальной зависимости H_c от μ_c (рис. 1).

Маловероятно, что одинаковый характер приведенных на рис. 2 зависимостей h_c от m_s , демонстрирующих исчезновение коэрцитивности при одном и том же значении m_s и температуры для пяти совершенно разных образцов анизотропных частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, связан с проявлением ими обычного суперпарамагнетизма, т. е. со спонтанным перемагничиванием каждой анизотропной частицы целиком. Состояние с нулевой коэрцитивной силой может проявляться у однодоменных частиц только при выполнении условия

$$Kv < kT, \quad (5)$$

где K — константа эффективной магнитной анизотропии, v — объем частицы, k — постоянная Больцмана, T — температура в градусах Кельвина.

В реальном случае исследуемые в работе пять образцов частиц заметно различаются друг от друга по своему объему. У некоторых частиц коэффициент отличия приближается к 4. В соответствии с неравенством (5) разница в температуре перехода в суперпарамагнитное состояние тоже должна отличаться в 4 раза. Однако экспериментально такой факт не обнаружен.

По-видимому, вблизи температуры Кюри, т. е. в области температур, где возникают магнитная и структурная

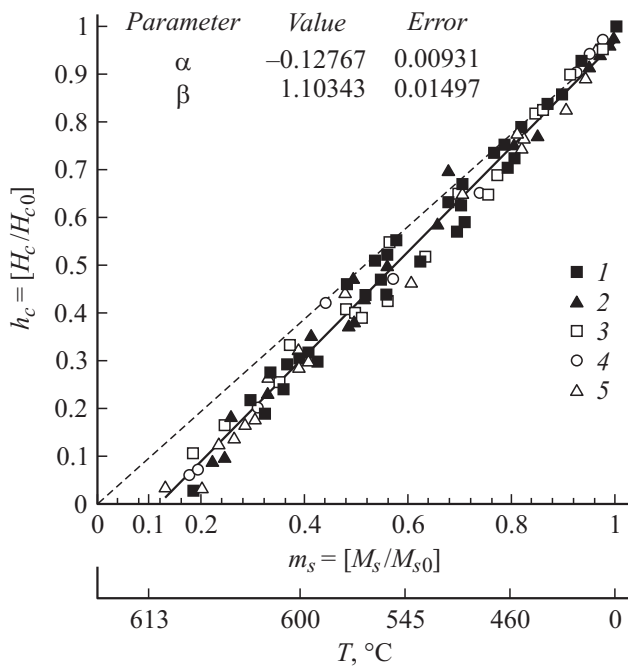


Рис. 2. Зависимость относительной коэрцитивной силы $h_c(T)$ от относительной намагниченности насыщения $m_s(T)$ анизотропных частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. H_{c0} и M_{s0} — величины коэрцитивной силы и намагниченности насыщения частиц при 0°C . Номера зависимостей 1–5 соответствуют характеристикам частиц, обозначенным в таблице этими же номерами.

нестабильности частиц, каждая однодоменная частица $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в нулевом поле разбивается на структурно неустойчивые, спонтанно перемагничивающиеся магнитные нанокластеры. Используя результаты работ [5,6], можно оценить размер таких нанокластеров. Численные расчеты показывают, что по порядку величины они соответствуют ~ 10 nm. Отсюда следует, что объем однодоменных анизотропных частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ вблизи температуры Кюри может разбиться на $\sim 10^3$ таких нанокластеров. И только большое магнитное поле (~ 1 T) способно вблизи температуры фазовой неустойчивости частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ стабилизировать их магнитное и структурной состояния, обеспечивающие им проявление намагниченности обычных однодоменных ферромагнетиков.

Отметим, что коэффициент $\beta = 1.104$ в обобщенной экспериментальной зависимости (4), установленной при исследовании пяти различных и анизотропных по форме образцов различающихся друг от друга однодоменных частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, заметно отличается от теоретического значения $\beta_0 = 1$. Возможно, это связано с тем, что на коэрцитивность анизотропных частиц вблизи 0°C еще частично сохраняется влияние кристаллографической магнитной анизотропии [4]. Если предположить, что константа кристаллографическая магнитная анизотропия имеет другой знак по сравнению с эффективной константой, порожденной анизотропией формы однодоменных частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, то легко понять, почему экспериментальный наклон прямых h_c от m_s (рис. 2)

для всех пяти образцов частиц соответствует значению $\beta > \beta_0$.

В заключение можно сделать следующий вывод: экспериментальные зависимости H_c от M_s анизотропных частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в области температур выше 0°C показывают линейную связь в соответствии с теорией [1]. Однако это справедливо только в области температур, где влиянием кристаллографической можно пренебречь.

Автор выражает искреннюю признательность за помощь в работе А.В. Петиновой, Д.А. Кулакову, И.П. Лаврентьеву, Т.Г. Тратас и Ю.М. Шульге.

Список литературы

- [1] Ferromagnetic Materials. Vol. 2. Chp. 7 / Ed. by Z.P. Wohlfarth. North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1980.
- [2] Кулаков А.Б., Лаврентьев И.П., Петин В.П. // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 2. С. 82–87.
- [3] Ozdemir O. // Phys. Earth. Planet. Inter. 1991. Vol. 65. P. 125–136.
- [4] Петин В.И. // ЖТФ. 2013. Т. 84. Вып. 1. С. 8–17.
- [5] Захарова И.Н., Шитлин М.А., Алексеев В.П., Шунин А.М. // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. Вып. 2. С. 1–7.
- [6] Tronc E., Fiorani D., Nogues M., Testa A.M., Lucari F., Orazio F.D. et al. // JMMM. 2003. Vol. 262. N 1. P. 6–14.