

05:06

## Коэрцитивность гомогенизированных ансамблей анизотропных наночастиц $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

© А.Б. Кулаков<sup>1</sup>, И.П. Лаврентьев,<sup>2</sup> В.И. Петин<sup>2</sup><sup>1</sup> Институт физики твердого тела РАН,  
142432 Черноголовка, Московская область, Россия<sup>2</sup> Институт проблем химической физики РАН,  
142432 Черноголовка, Московская область, Россия  
e-mail: vip\_38@mail.ru(Поступило в Редакцию 24 февраля 2009 г.  
В окончательной редакции 18 мая 2010 г.)

Представлены результаты исследований по влиянию взаимодействия между анизотропными наночастицами  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на их коэрцитивную силу  $H_c$ . Установлено, что в образцах с высоким уровнем гомогенизации анизотропных наночастиц  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, достигнутым в результате применения механического, ультразвукового и магнитного диспергирования и последующей фильтрации полученных взвесей, величина  $H_c$  практически не зависит от объемной концентрации частиц  $\eta$  при изменении ее в пределах от  $10^{-1}$  до  $4 \cdot 10^{-4}$ . В то же время образцы анизотропных частиц  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, гомогенизированные только механическим диспергированием, имеют линейную зависимость  $H_c$  от  $\lg \eta$ .

### Введение

Наряду с известными областями использования частиц магнитной окиси железа  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в последнее время появились новые сферы их применения, в частности для создания новых материалов [1–3], а также в биомедицине [4–7]. Соответственно возникла необходимость в получении хорошо гомогенизированных взвесей наночастиц  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которые не содержат агломератов, а также естественное желание исследовать гистерезисное намагничивание таких ансамблей. Особый интерес с этой точки зрения представляют анизотропные по форме наночастицы  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Давно обнаружено, что анизотропные частицы  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проявляют зависимость коэрцитивной силы  $H_c$  [8,9] и других магнитных характеристик [10–12] от объемной концентрации частиц  $\eta$ . Подобные зависимости практически отсутствуют у однодоменных частиц других ферромагнетиков, таких как железо, кобальт, никель [13,14], бариевый феррит, CrO<sub>2</sub>, а также у изотропных частиц  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [8]. Таким образом, из целого ряда однодоменных частиц выделяются только анизотропные частицы  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, у которых многие исследователи обнаружили различные по характеру зависимости  $H_c$  от  $\eta$  — начиная от линейной до степенной [15]. Основная причина такого разброса экспериментальных результатов, полученных различными авторами, осталась невыясненной. Предполагается, что это связано с неконтролируемым содержанием агломератов в образцах, никаких серьезных мер по их удалению не предпринимали, за исключением механического диспергирования взвесей.

В представленной работе была поставлена цель — разработать технологию гомогенизации взвесей анизотропных частиц  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до уровня наночастиц, обеспечить полное отсутствие агломератов в образцах и исследовать их гистерезисное намагничивание в за-

висимости от концентрации наночастиц. Аналогичное исследование было решено провести для сравнения на образцах изотропных наночастиц  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Для избавления от агломератов была разработана трехступенчатая методика диспергирования частиц  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в растворе высокомолекулярной эпоксидной смолы. Она включала механическое, ультразвуковое и магнитное диспергирование частиц, последующую мембранную фильтрацию полученных взвесей, которые затем стабилизировали последовательно резким охлаждением, сублимационной сушкой и отверждением при комнатной температуре.

### Теоретический анализ

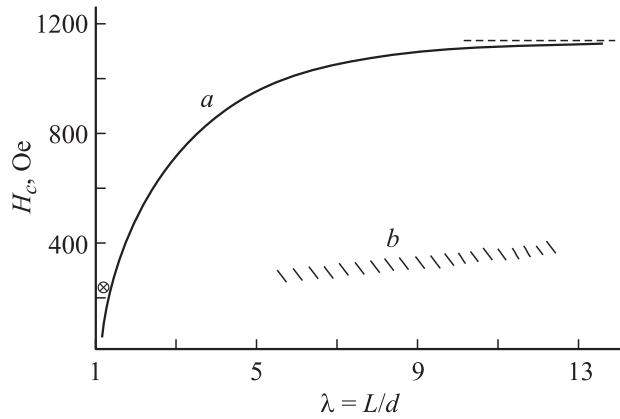
Согласно когерентной модели Стонера–Вольфарта [15], сильно разбавленный ансамбль однодоменных эллипсоидальных частиц должен намагничиваться вдоль гистерезисной кривой с характерными для такого ансамбля значениями коэрцитивной силы  $H_c$  и относительной остаточной намагниченности  $j_r$ :

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

$$j_r = \frac{M_r}{M_s} = 0.5. \quad (2)$$

Здесь  $\lambda$  — параметр анизотропии формы (отношение длины частицы  $L$  к ее поперечному размеру  $d$ ), а  $N(\lambda)$  — относительный размагничивающий фактор, изменяющийся от единицы ( $\lambda = 1$ ) до нуля (при  $\lambda \rightarrow \infty$ ),  $M_r$  — остаточная намагниченность частиц  $\gamma$ -оксида железа,  $M_s$  — их намагниченность насыщения ( $M_s \approx 350$ ).

Теоретическая зависимость (1) представлена на рис. 1. Пунктиром отмечено предельное значение  $H_c$ , к которому стремится коэрцитивная сила при приближении



**Рис. 1.** Зависимость коэрцитивной силы  $H_c$  эллипсоидальных частиц  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от отношения продольного размера частиц к поперечному  $\lambda$ :  $a$  — теоретическая зависимость;  $b$  — совокупность экспериментальных данных, полученных в течение последних 50 лет для зависимости  $H_c$  от  $\lambda$ .

размагничивающего фактора  $N(\lambda)$  к нулю. Заштрихованная область  $b$  на этом рисунке соответствует основному массиву опубликованных за последние 50 лет экспериментальных значений  $H_c$  для образцов с большим объемом содержанием частиц  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\eta \approx 0.1$ ). Значком „ $\otimes$ “ обозначена совокупность экспериментальных значений  $H_c$  для ансамблей изотропных по форме частиц  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, у которых продольный размер мало отличается от поперечного размера, т.е.  $\lambda \approx 1$ . Из сравнения теоретической зависимости  $H_c(\lambda)$  и экспериментальных значений коэрцитивной силы  $H_c$  при разных значениях  $\lambda$  видно существенное различие расчетных и экспериментальных данных. Такое различие обычно объясняется межчастичным взаимодействием в реальных образцах, благодаря которому у анизотропных частиц уменьшается разница размагничивающих факторов и поэтому  $H_c$  заметно падает [8].

Наиболее полно вклад взаимодействия между однодоменными частицами в гистерезисное намагничивание ансамбля удалось теоретически проанализировать, основываясь на концепции локального магнитного поля  $H$  [16,17]. Согласно этой концепции, каждая частица в ансамбле в дополнение к внешнему полю  $H_0$  испытывает влияние внутреннего магнитного поля, создаваемого другими частицами ансамбля. В результате гистерезисную петлю намагничивания ансамбля одноосных частиц с хаотическим распределением осей легкого намагничивания можно описать с помощью следующего интегрального уравнения [16]:

$$M(h_0) = \int M_0(\mathbf{h})F(\mathbf{h} - \mathbf{h}_0)d^3\mathbf{h}, \quad (3)$$

где  $M(h_0)$  — намагниченность ансамбля взаимодействующих частиц вдоль направления внешнего поля  $H_0$ ,  $M_0(\mathbf{h})$  — намагниченность идеального ансамбля невзаимодействующих частиц;  $F(\mathbf{h} - \mathbf{h}_0)$  — плотность распределения локального поля,  $|\mathbf{h}| = H/\beta M_s$ ,  $|\mathbf{h}_0| = H_0/\beta M_s$ ,

$\beta = 2K/M_s^2$ ,  $K$  — константа одноосной анизотропии,  $M_s$  — намагниченность насыщения частицы.

Намагниченность ансамбля частиц можно представить в виде (3) при условии, что  $\eta \ll 1$  и перевороты магнитных моментов каждой частицы в отрицательном поле независимы от переворотов окружающих частиц. Это условие выполняется, когда частицы в ансамбле распределены однородно и поле анизотропии ( $\sim 2K/M_s$ ) много больше среднего поля взаимодействия между частицами ( $\sim M_s v/r^3$ ), т.е. когда

$$\beta \gg \eta. \quad (4)$$

В работе [16] условие (4) было усилено до уровня:

$$\beta > 1. \quad (5)$$

Гистерезисные кривые намагничивания ансамблей взаимодействующих одноосных частиц были построены численным интегрированием выражения (3) для двух заданных видов плотностей распределения полей взаимодействия  $F(\mathbf{h} - \mathbf{h}_0)$ :

- а) модельного распределения, имеющего гауссову форму;
- б) обрезанного со стороны больших полей лорентцевого распределения.

Для гауссовой формы плотности распределения было найдено [18], что коэрцитивная сила  $H_c$  и относительная остаточная намагниченность  $j_r$  ансамблей взаимодействующих частиц линейно убывают с ростом объемной концентрации частиц  $\eta$ :

$$H_c = H_{c0} - 14\pi^2\eta \frac{M_s}{15\beta}, \quad (6)$$

$$j_r = j_{r0} - 2\pi^2\eta \frac{M_s^2}{30K}. \quad (7)$$

Здесь  $H_{c0}$  и  $j_{r0}$  — коэрцитивная сила и относительная остаточная намагниченность сильно разбавленных ансамблей невзаимодействующих одноосных частиц, определяемые соответственно выражениями (1) и (2).

Применение функции плотности распределения локального поля  $F(\mathbf{h} - \mathbf{h}_0)$  в более реальном с точки зрения физики представлении, а именно в виде обрезанного со стороны больших полей лорентцевого распределения [16], сохранило линейный характер зависимости  $j_r$  от  $\eta$ , аналогичный выражению (7). Но зависимость  $H_c$  от  $\eta$  в таком представлении  $F(\mathbf{h} - \mathbf{h}_0)$  имеет сложный характер и ее нельзя выразить в аналитической форме (см. рис. 3 в работе [16]). Однако в области малых концентраций ( $\eta \approx 0.01$ ) эту зависимость можно представить в аналитической форме:

$$H_c = H_{c0}(1 - 0.28\eta^{2/3}). \quad (8)$$

Применив формулы (6) и (8) для оценки коэрцитивной силы ансамбля одноосных частиц, можно показать, что отношение  $H_c/H_{c0}$  падает меньше чем на 1% при росте объемной концентрации  $\eta$  от  $10^{-4}$  до  $10^{-2}$ .

Используя аппроксимацию зависимости  $H_c$  от  $\eta$ , приведенной на рис. 3 в работе [16], на область более высоких концентраций, можно показать, что даже при росте концентрации частиц до  $10^{-1}$  в образце,  $H_c$  упадет незначительно (менее чем на 10%).

Таким образом, теория не позволяет объяснить магнитным взаимодействием почти трехкратное уменьшение экспериментальных значений  $H_c$  ансамблей частиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  по сравнению с расчетными значениями  $H_c$  для ансамблей невзаимодействующих частиц (рис. 1). Следует подчеркнуть, что теория была построена для идеализированного ансамбля одноосных частиц и для сравнения ее с экспериментом возникла необходимость в разработке соответствующей технологии получения высокоомогенизированного ансамбля наночастиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Ниже приведено описание методики приготовления таких образцов в виде взвеси наночастиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в твердой эпоксидной матрице.

## Экспериментальная методика

### Получение частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

В исследованиях по влиянию взаимодействия между наночастицами на их коэрцитивную силу  $H_c$  были использованы 3 типа частиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , различающихся по способу получения и анизотропией формы.

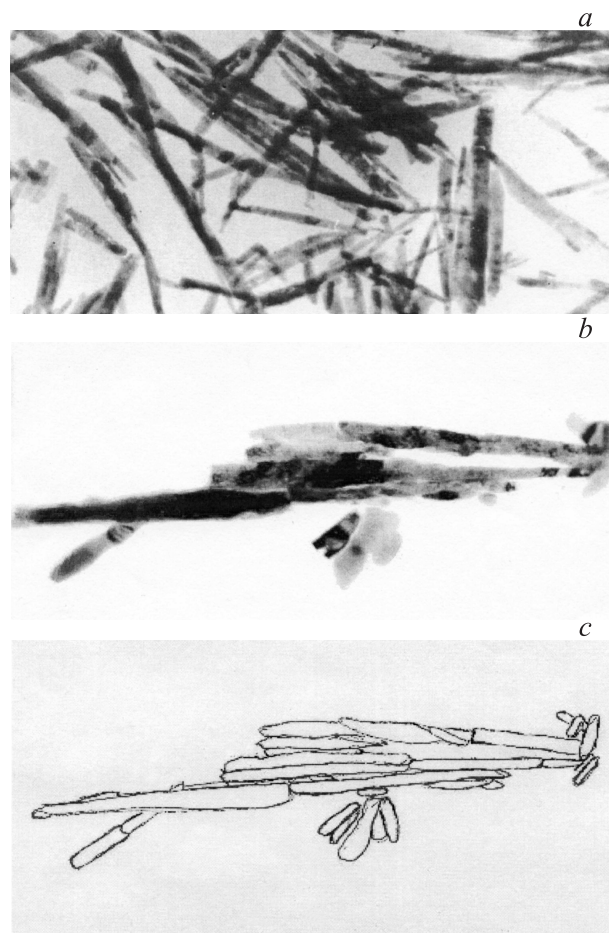
Первый тип — изотропные частицы, имеющие в основном форму неправильного многогранника и частично форму укороченного параллелепипеда, были получены по обычной сульфатной методике, согласно которой слабощелочной раствор сульфата железа кратковременно насыщали кислородом воздуха. В растворе формировались зародыши кристаллов  $\text{FeOOH}$ . После этого зародыши отфильтровывали, промывали и подвергали высокотемпературному окислению. В результате кристаллы  $\text{FeOOH}$  превращались в частицы гематита ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). На следующем этапе синтеза при восстановлении гематита в горячем смесевом потоке водорода с азотом частицы превращались в магнитные кристаллы магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). „Мягкое“ окисление при температуре  $260^\circ\text{C}$  трансформировало их в частицы магхемита ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Среднеобъемный размер полученных таким способом частиц, по данным электронно-микроскопического анализа, соответствовал  $53 \pm 15$  nm, а размер областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей был  $\sim 40$  nm.

Второй тип изотропных наночастиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , имеющих сферическую форму, был синтезирован прямым окислением аэрозольных частиц железа, полученных методом Гена-Миллера [19]. В этом методе в вертикально расположенной кварцевой трубке с помощью электромагнитной левитации подвешивали жидкую каплю металла диаметром  $\sim 10$  mm. Каплю формировали и непрерывно подпитывали стальной проволокой диаметром 1 mm. Левитацию, разогрев до температуры  $\sim 2700^\circ\text{C}$  и испарение навески обеспечивали элек-

тромагнитным полем несимметричного индуктора, питаемого высокочастотным генератором. Пары металла из высокотемпературной зоны в холодную зону конденсации выносились потоком гелия в трубке. Вблизи области конденсации в поток дополнительно вводили смесь воздуха с небольшим количеством паров воды. Образовавшиеся наночастицы  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  улавливали при прохождении потока сквозь столб слабоконцентрированного раствора эпоксидной смолы.

Размер области когерентного рассеяния рентгеновских лучей ( $\sim 50$  nm) и электронно-микроскопический размер аэрозольных частиц, имеющих практически идеальную сферическую форму, в пределах погрешности определения размеров можно считать совпадающими. Распределение частиц по размеру было сравнительно узким, таким что их среднегеометрический размер (64 nm) всего в 1.5 раза превышал среднеобъемный (43 nm) размер. Основная доля частиц (по массе  $\sim 75\%$ ) имела структуру  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Третий тип частиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  — промышленно производимые анизотропные частицы  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , которые имели игольчатую форму, средний продольный размер соот-



**Рис. 2.** Электронно-микроскопический снимок ансамбля частиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (a), а также увеличенное изображение отдельно выделенного агломерата (b) и схематичное расположение частиц в нем (c).

ветствовал  $\sim 0.4 \mu\text{m}$  и среднее отношение продольного к поперечному размеру равнялось 9 : 1.

На рис. 2 приведены электронно-микроскопические снимки ансамбля этих частиц (а), увеличенное изображение отдельно выделенного агломерата (б) и схематичное расположение частиц в нем (с).

Пробы для микроскопического анализа брали после механического и ультразвукового диспергирования взвеси частиц в растворителе (смесь изофорона с бензолом) с добавкой поверхностно-активного вещества (лецитина).

## Образцы

Образцы с различным содержанием магнитных частиц готовили по единой методике в виде их взвеси в органическом связующем. В качестве связующего использовали высокомолекулярную эпоксидную смолу, дополнительно содержащую немагнитный наполнитель — сферические частицы оксида алюминия размером 60 nm, полученные аэрозольным методом Гена-Миллера [19]. Немагнитные частицы способствовали стабилизации взвесей и блокировали процессы слипания магнитных частиц.

Анизотропные и изотропные частицы  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученные окислительно-восстановительным способом, представляли собой агломераты из наночастиц, которые объединялись химическими связями и магнитными силами. Для исследования влияния взаимодействия между однодоменными частицами  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на магнитные характеристики их ансамблей вначале необходимо было раздробить эти агломераты до уровня наночастиц. Затем нужно было стабилизировать пространственное положение этих наночастиц в образцах, чтобы предотвратить их слипание за счет магнитного взаимодействия в тот период, когда взвесь еще находится в жидком состоянии.

На первом этапе готовили концентрированную спиртовую пасту из смеси частиц  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Предварительную объемную концентрацию магнитных частиц в матрице определяли с помощью соотношения

$$\eta = \left( 1 + \frac{m_{\text{Al}} \rho_{\text{Fe}}}{\rho_{\text{Al}} m_{\text{Fe}}} + \frac{m_b \rho_{\text{Fe}}}{\rho_b m_{\text{Fe}}} \right)^{-1}. \quad (9)$$

Здесь  $m_{\text{Fe}}$  и  $\rho_{\text{Fe}}$  — масса и плотность частиц  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $m_b$  и  $\rho_b$  — масса и плотность эпоксидной смолы,  $m_{\text{Al}}$  и  $\rho_{\text{Al}}$  — масса и плотность частиц оксида алюминия. Окончательная концентрация частиц  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> определялась по отношению удельной намагниченности готового образца к удельной намагниченности  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. После взвешивания и механического смешивания порошковых компонент в полученную смесь добавляли расчетное количество раствора лецитина.

Следующий этап — смесь подвергали предварительному диспергированию в шаровой мельнице в течение суток. Емкость, в которой осуществляли диспергирование, и размольные шары были изготовлены из оксида циркония. После этого в пасту добавляли заданное

количество растворителя, и полученную смесь вновь подвергали повторному, но уже более длительному диспергированию (72–80 h) в шаровой мельнице. Затем в взвесь добавляли следующую порцию растворителя и в течение 25–30 min обрабатывали ультразвуком на частоте 20 kHz. Последним этапом была фильтрация разжиженной взвеси при непрерывной циркуляции ее вдоль мембранного фильтра, имеющего отверстия размером 0.8  $\mu\text{m}$ . Фильтровальное устройство располагали в ультразвуковой ванне, что позволяло осуществлять фильтрацию под воздействием ультразвукового поля. Непосредственно перед фильтрацией взвесь частиц дополнительно подвергали магнитному диспергированию в переменном поле (50 Hz) амплитудой 800 Oe при протекании ее по немагнитной трубке внутри соленоида. После фильтрации взвесь при непрерывном перемешивании ультразвуком выливали на алюминиевую фольгу толщиной 0.1 mm, предварительно покрытую тонким слоем отвердителя и охлажденную до температуры жидкого азота. После сублимационной сушки и отверждения взвеси при комнатной температуре из фольги с нанесенным магнитным слоем вырезали образец для магнитных измерений в форме диска диаметром 10 mm.

Гистерезисное намагничивание образцов регистрировали с помощью вибрационного магнитометра, в котором образец располагали таким образом, что плоскость образца была параллельна направлению намагничивающего поля.

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

Результаты экспериментальных исследований по влиянию концентрации частиц  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на коэрцитивную силу  $H_c$  и относительную остаточную намагниченность  $j_r$  представлены на рис. 3 и 4. На этих рисунках приведены зависимости для изотропных (а, а'), сферических (б, б') и анизотропных частиц  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (с, с') в координатах  $H_c$  и  $j_r$  от  $\lg \eta$ . Светлые точки соответствуют значениям  $H_c$  и  $j_r$  для образцов, приготовленных из взвесей частиц, подвергнутых только механическому диспергированию. Темными точками обозначены результаты, полученные на образцах из качественно гомогенизированных взвесей частиц, которые дополнительно подвергали магнитному и ультразвуковому диспергированию, а также с целью избавления от оставшихся агломератов пропускали через мембранный фильтр.

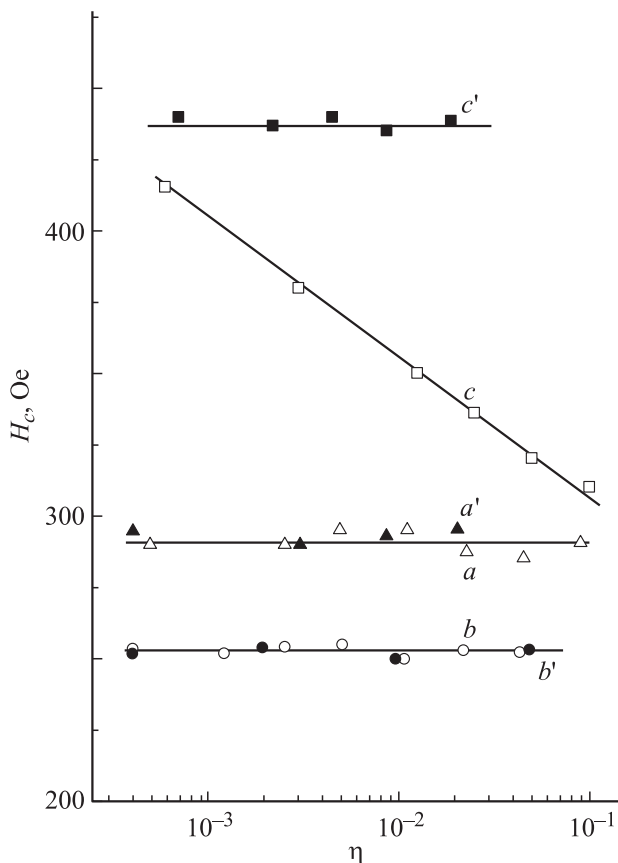
Отметим наиболее существенные результаты исследований по влиянию концентрации наночастиц  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, взвешенных в полимерной матрице (эпоксидной смоле), на коэрцитивную силу  $H_c$  и относительную намагниченность  $j_r$ .

а. Независимо от качества гомогенизации ансамблей изотропных и сферических наночастиц  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> влияние их концентрации на  $H_c$  и  $j_r$  в пределах экспериментальной ошибки ( $\pm 5\%$ ) не проявляется.

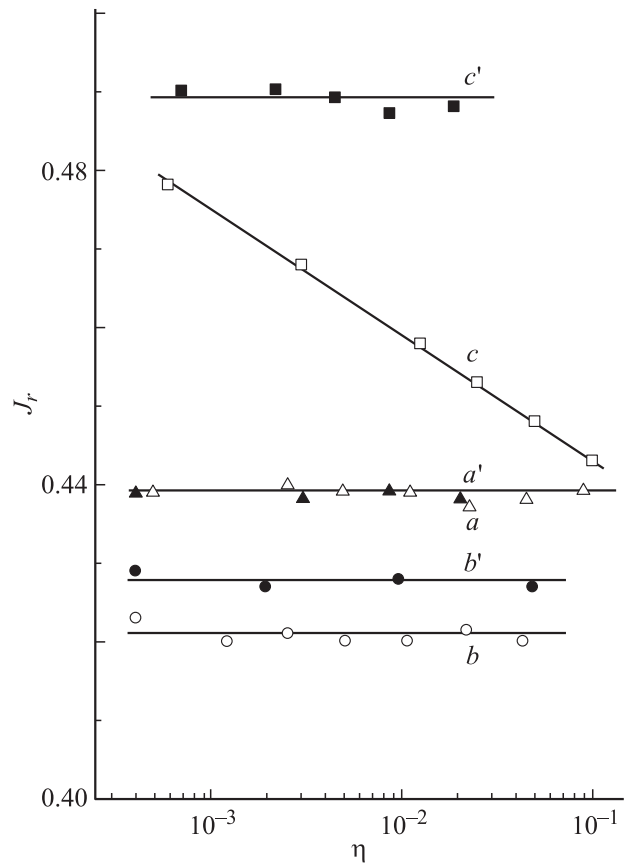
б. Ансамбли анизотропных наночастиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с низким уровнем гомогенизации взвесей, которые были подвергнуты только механическому диспергированию, показали линейный рост  $H_c$  и  $j_r$  от  $\lg \eta$  при уменьшении концентрации частиц в образцах. Зависимость  $H_c$  от  $\lg \eta$  таких образцов хорошо согласуется с ранее полученными результатами в работе [8].

с. Ансамбли анизотропных наночастиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с высоким уровнем гомогенизации взвесей, которые были подвергнуты не только механическому, но и дополнительно магнитному и ультразвуковому диспергированию и мембранной фильтрации, проявили полную независимость  $H_c$  и  $j_r$  от объемной концентрации наночастиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при изменении ее в пределах от  $4 \cdot 10^{-4}$  до  $10^{-1}$ .

д. Как видно из приведенных на рис. 4 зависимостей  $j_r$  от  $\eta$ , у всех типов исследуемых наночастиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  значения  $j_r$  не превышают 0.5. Это указывает на преобладающую роль одноосной магнитной анизотропии как в анизотропных по форме частицах, так и у изотропных и сферических частиц, несмотря на кубическую симметрию их решетки.



**Рис. 3.** Зависимости коэрцитивной силы  $H_c$  от концентрации изотропных по форме ( $a, a'$ ), сферических ( $b, b'$ ) и игольчатых ( $c, c'$ ) наночастиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , подвергнутых только механическому диспергированию (светлые точки,  $a, b, c$ ) и дополнительно продиспергированных ультразвуком и магнитным полем с последующей фильтрацией от агломератов (темные точки,  $a', b', c'$ ).



**Рис. 4.** Зависимости  $j_r$  от объемной концентрации  $\eta$  наночастиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Обозначения на рисунке соответствуют обозначениям на рис. 3.

Итак, взаимодействие между анизотропными наночастицами  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  не вносит заметного вклада в коэрцитивную силу  $H_c$ , если частицы качественно гомогенизированы внутри образца и их объемная концентрация не превышает 10%. Этим подтверждается полное соответствие однодоменных частиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  однодоменным частицам других магнитных материалов, у которых также не наблюдается четкой зависимости  $H_c$  от объемной концентрации частиц при увеличении ее до  $10^{-1}$ .

Можно оценить максимальную величину магнитного поля  $H^*$ , при котором в принципе может проявиться влияние магнитного взаимодействия между частицами на намагниченность их ансамблей. Взаимодействие между однодоменными частицами способно повлиять на процесс намагничивания ансамбля, если энергия магнитного взаимодействия между ближайшими соседними частицами  $\mu(\mu/r^3)$  станет сопоставимой с энергией взаимодействия частиц с внешним полем  $H_c$ , т. е.

$$\frac{\mu^2}{r^3} \propto \mu H_0. \quad (10)$$

Здесь  $\mu$  — магнитный момент частицы, равный произведению намагниченности насыщения  $M_s$  на объем частицы  $v$ . Так как объемная концентрация частиц

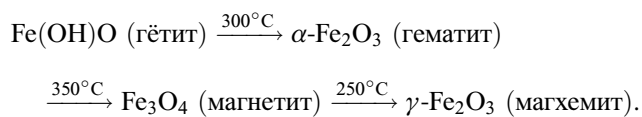


определяется в виде отношения  $\eta = v/r^3$ , то из (10) следует

$$H_0^* \propto M_s \eta. \quad (11)$$

У частиц  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> намагниченность насыщения  $M_s \approx 350$  Gs, поэтому при  $\eta < 10^{-1}$  граничное поле  $H_0^* < 35$  Gs. Эта величина существенно меньше обычно наблюдаемых экспериментальных значений коэрцитивной силы  $H_c$  у ансамблей частиц  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Рост коэрцитивной силы  $H_c$  при уменьшении объемной концентрации анизотропных частиц  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у образцов с низким уровнем гомогенизации можно объяснить только с привлечением некоторых специфических особенностей их получения. Как уже было отмечено выше, все этапы получения частиц магнитного оксида железа протекают при относительно высоких температурах с одновременным изменением структуры решетки и магнитного состояния по схеме:



Еще на первой стадии этого процесса возникают волосяные кристаллы гетита в виде образований, напоминающие по форме пучки волос или снопы. При этом из-за высокой температуры перехода гётит  $\rightarrow$  гематит и окислительно-структурных превращений в части волосяных образований появляются спайки между кристаллами.

Следующая стадия — переход гематита в магнетит — связана не только с изменением химического состава и со структурной перестройкой частиц, но также с появлением у них магнитного момента. Благодаря своему небольшому размеру частицы сразу переходят в однодоменное состояние, т.е. у них появляется спонтанная намагниченность. С целью минимизации энергетического состояния всей системы даже отдельные частицы стремятся объединиться в пучки, образуя магнитно замкнутые агломераты. Поэтому конечный этап этого процесса — превращение частиц магнетита в магхемит — протекает уже в ансамбле, состоящем в основном не из отдельных частиц, а из сформировавшихся агломератов, в виде пучков из плотноупакованных пар, троек и еще большего числа игольчатых частиц. Это хорошо демонстрирует рис. 2, где на фотографии с большим увеличением показаны агломераты из анизотропных частиц  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 2, *b*), и схема упаковки частиц в этих агломератах (рис. 2, *c*).

Так как переход из магнетита в магхемит протекает через этап окисления, и он начинается с поверхности частиц, то вероятность образования спаек в области межчастичных контактов очень высока. Избавиться от таких агломератов практически невозможно без непрерывного воздействия магнитного поля на весь процесс получения частиц  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При намагничивании частиц в одном направлении между ними возникало бы сильное отталкивание, и они не могли бы образовать агломераты.

Однако осуществить весь процесс получения магхемита при непрерывном воздействии на него магнитного поля технически сложно.

В отличие от способа получения однодоменных частиц  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> другие магнитные наночастицы (например, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) производятся в одну стадию гидротермальным способом, где условия для образования агломератов практически отсутствуют. Таким образом, в окислительно-восстановительном процессе получения частиц  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> всегда имеется вероятность образования плотноупакованных агломератов. Естественно, при механическом диспергировании значительная часть агломератов разрушается, и это находит отражение в зависимости  $H_c$  от концентрации анизотропных частиц. Самым надежным способом избавления от агломератов остается фильтрация взвесей. Гидродинамическое сопротивление в порах мембраны является большим препятствием для просачивания агломератов сквозь них.

Зависимость  $H_c$  от концентрации анизотропных частиц  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в плохо гомогенизированных ансамблях позволяет по-новому взглянуть на экзотическую отрицательную зависимость  $H_c$  от концентрации кобальтированных по поверхности анизотропных частиц  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [8]. Оказалось, что если на поверхность анизотропных частиц  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> осадить из раствора ионы кобальта ( $\sim 2$  wt.%), то у частиц заметно возрастает коэрцитивная сила (почти на 25–30%). Однако у ансамблей таких частиц зависимость  $H_c$  от  $\eta$  носит отрицательный характер, т.е.  $H_c$  убывает с понижением концентрации частиц.

Можно полагать, что при осаждении кобальта на поверхность анизотропных частиц  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из раствора ионы кобальта осаждаются в основном на поверхность частиц, находящихся на внешней кромке агломератов. Внутри агломератов поток ионов кобальта из-за диффузионных затруднений был значительно ослаблен и поэтому поверхность внутренних частиц кобальтировалась мало. При приготовлении образцов с более низкой концентрацией кобальтированных частиц взвесь пришлось подвергать более длительному диспергированию и поэтому доля разрушаемых агломератов увеличивалась. Соответственно росла и доля частиц  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, поверхность которых не содержала ионов кобальта. Поэтому возрастало влияние таких частиц  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в намагниченность ансамбля и, следовательно, на коэрцитивную силу  $H_c$ . В конечном итоге при уменьшении концентрации кобальтированных частиц в ансамбле их коэрцитивная сила падает, устремляясь к коэрцитивной силе частиц  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, не содержащих кобальта.

## Заключение

Проведенные исследования позволяют сделать определенные выводы:

а) в хорошо гомогенизированных ансамблях однодоменных частиц  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> отсутствует влияние концентрации частиц на  $H_c$ ;

б) наблюдаемая обычно зависимость коэрцитивной силы от концентрации анизотропных частиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с низким уровнем гомогенизации их в образцах является следствием частичного разрушения агломератов, имеющих форму параллельно уложенных пакетов из игольчатых частиц, которые формируются еще на стадии синтеза.

Однако остается один важный момент, который пока не нашел своего объяснения. Он связан с малым значением  $H_c$  анизотропных наночастиц по сравнению с теоретически рассчитанной величиной  $H_c$  (см. рис. 1). Возможно, это связано с проявлением конфликта кристаллической и одноосной анизотропий в однодоменных частицах  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Температурные исследования магнитных свойств ансамблей сферических и анизотропных наночастиц должны помочь в выделении вкладов этих двух типов анизотропий в коэрцитивность ансамблей наночастиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Авторы благодарят своих коллег С.К. Курносова, В.В. Марченкова и З.С. Белоконь за помощь в проведении исследований.

## Список литературы

- [1] *Hu S.-H., Liu T.-Y., Tsai e-H., Chen S-Y.* // JMMM. 2007. Vol. 310. N 2(3).P. 2871–2873.
- [2] *Manuel J., Kim J.-K., Ahn J.-H. et al.* // J. Power Sources. 2008. Vol. 184. N 2. P. 527–531.
- [3] *Braga T.P., Vasconcelos I.F., Sasaki J.M. et al.* // JMMM. 2010. Vol. 322. N 6. P. 633–637.
- [4] *Kim T., Reis L., Rajan K., Shima M.* // JMMM. 2005. Vol. 295. N 2. P. 132–138.
- [5] *Kluchova K., Zboril R., Tucek J. et al.* Biomater. 2009. Vol. 30. N 15. P. 2855–2863.
- [6] *Sulek F., Drofenik M., Habulin M., Knez Z.* // JMMM. 2010. Vol. 322. N 2. P. 179–185.
- [7] *Zhang G., Liao Y., Baker I.* // Mater. Sci. and Eng. C. 2010. N 1. P. 92–97.
- [8] *Corradi A.R., Andress S.J., French J.E., Bottoni G., Candolfo D., Cessetti A., Masoli F.* // IEEE Trans. Mag. 1984. Vol. 20. N 1. P. 33–38.
- [9] *Tronc E., Nogues M., Chaneac C. et al.* // JMMM. 2004. Vol. 272–276. Pt. 2. P. 1474–1475.
- [10] *Jonsson P., Jonsson T., Garsia-Palacios J.L., Svedlindh P.* // JMMM. 2000. Vol. 22. N 1–2. P. 219–226.
- [11] *Carsughi F., Baio G., Rinaldi D., Guidi T., Casiuffo R., Fiorani D.* // JMMM. 2004. Vol. 272–276. Suppl. 1. P. E1173–E1174.
- [12] *Albornoz C., Sileo E.E., Jacobo S.E.* // Physica B. 2004. Vol. 354. P. 149–156.
- [13] *Зверева В.И., Иванов О.А., Ермаков А.Е.* ФММ. 1973. Т. 36. С. 443–451.
- [14] *Петров А.Е., Петинов В.И.* // Proc. ICM-73. 1973. Vol. 5. P. 347–348.
- [15] *Bate G.* // Magnetic Materials / Ed. by P. Wohlfarth. Amsterdam: North-Holland, 1980.
- [16] *Берков Д.В., Мешков С.В.* // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. С. 140–152.

- [17] *Берков Д.В., Мешков С.В.* // ДАН СССР. 1990. Т. 314. С. 604–609.
- [18] *Berkov D.V., Petinov V.I.* // IEEE Trans. Magn. 1987. Vol. 26. P. 189–196.
- [19] *Ген М.Я., Миллер А.В.* // Поверхность. 1983. Т. 2. С. 150–158.