

05

## Временная стабильность намагниченности наночастиц $\epsilon\text{-In}_{0.24}\text{Fe}_{1.76}\text{O}_3$

© А.И. Дмитриев

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка,  
Московская обл., Россия  
E-mail: aid@icp.ac.ru

Поступило в Редакцию 20 июня 2017 г.

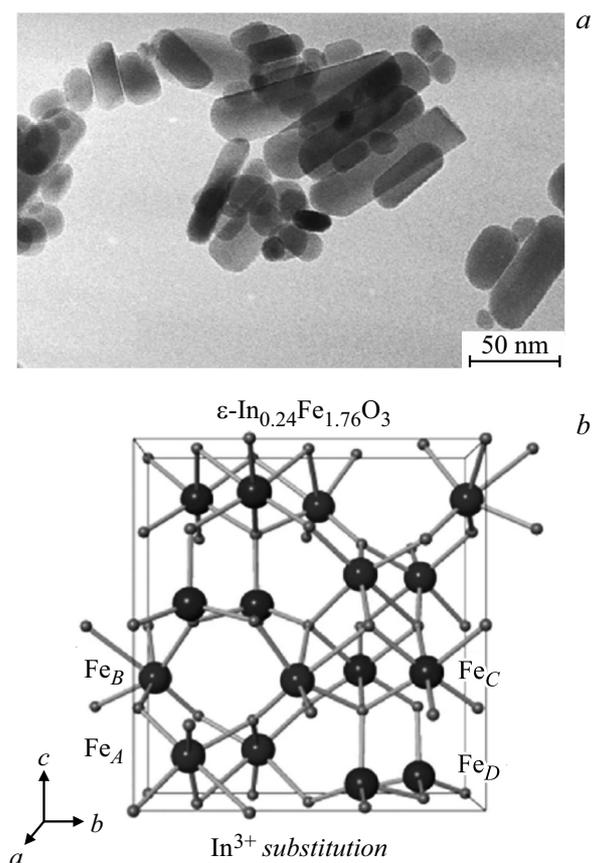
Изучена кинетика спонтанного размагничивания экзотических наночастиц эpsilon-фазы оксида железа (III)  $\epsilon\text{-In}_{0.24}\text{Fe}_{1.76}\text{O}_3$  с применением метода ускоренной аттестации временной стабильности магнитов в перемагничивающем магнитном поле. Измерены временные зависимости намагниченности наночастиц в широком интервале магнитных полей, которые спрямлялись в полупологарифмических координатах. Исследована зависимость магнитной вязкости от напряженности магнитного поля. По данным магнитной вязкости оценены значения флуктуационного поля и активационного объема. Установлена связь между магнитной вязкостью и магнитным шумом, вызванным случайными термически индуцированными перемагничиваниями отдельных наночастиц.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.04.45634.16923

Наибольшим значением коэрцитивной силы среди различных типов постоянных магнитов, выпускаемых промышленностью, обладают редкоземельные магниты типа NdFeB. Впервые такие магниты были получены в 1984 г. Недавно в работах [1–5] были получены наночастицы экзотической эpsilon-фазы оксида железа (III)  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , обладающей гигантской коэрцитивной силой 3.1 Т [6], превышающей известные значения для выпускаемых промышленностью магнитов типа NdFeB. При этом постоянные магниты на основе наночастиц  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  могут оказаться заметно дешевле, чем редкоземельные магниты. Поэтому упорядоченные массивы наночастиц  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  рассматриваются как основа нового пятого поколения супермагнитов. Магнитные свойства ансамблей наночастиц  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  подробно описаны в обзоре [7]. Несмотря на интенсивные исследования этого соединения, вопросы о спектре магнитных флуктуаций, механизмах спонтанного размагничивания, временной стабильности и специфике термоактивационных процессов

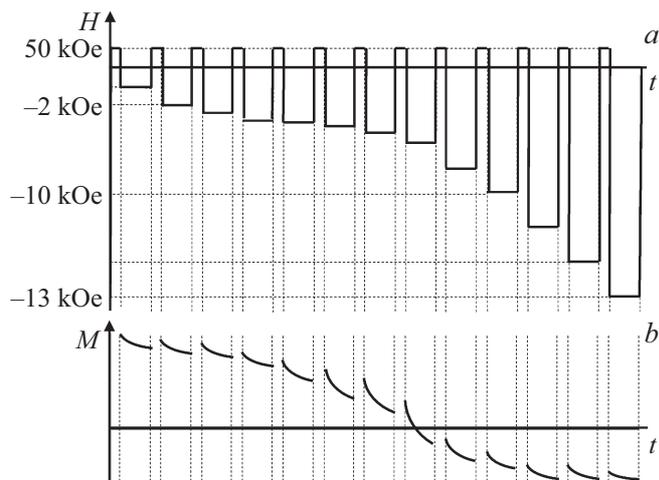
в новом магнитожестком материале остаются открытыми. Поэтому релаксация намагниченности в упорядоченных массивах наночастиц эpsilon-фазы оксида железа (III) является важной проблемой, на решение которой направлена настоящая работа. Качество магнита определяется не только коэрцитивной силой и намагниченностью. Решающее значение имеют длительность сохранения характеристик и стабильность магнита. Обычно испытания временной стабильности постоянных магнитов производят при повышенных температурах для того, чтобы сократить время определения относительного уменьшения намагниченности от года до нескольких недель [8]. Недостатком этой методики является не только колоссальная затрата времени, но и необходимость повышения температуры и получения температурной зависимости кинетики размагничивания. При этом полученные выводы *a priori* обобщаются на все другие температуры в предположении, что вариации температуры не меняют физических механизмов релаксации. В действительности, поскольку кинетика размагничивания определяется не только высотой энергетических барьеров для элементарных актов перемагничивания, но и спектром термических флуктуаций, в общем случае изменение температуры может сложным образом влиять на параметры старения магнитов. В настоящей работе использован экспресс-метод, позволяющий ограничиться измерениями при комнатной температуре, требуемой условиями эксплуатации магнита [9]. Сокращение времени эксперимента на несколько порядков величины достигается за счет размагничивания образцов в перемагничивающем магнитном поле [9]. Таким образом, цель работы заключалась в экспресс-аттестации временной стабильности намагниченности упорядоченных массивов наночастиц эpsilon-фазы оксида железа (III). Исследованы наночастицы  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , легированные In, коэрцитивная сила которых понижена по сравнению с образцами, не содержащими примеси [10,11].

Наночастицы  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  длиной 80 nm и диаметром 35 nm (рис. 1, *a*) получены методом синтеза в обратных мицеллах и золь-гель-методом. Для создания упорядоченных массивов наночастиц в матрице  $\text{SiO}_2$  реакционный раствор выдерживался при температуре 975°C в магнитном поле напряженностью 20 kOe. Аттестация наночастиц проводилась методами масс-спектрометрии, просвечивающей электронной микроскопии (рис. 1, *a*), рентгеновской дифракции [10,11]. Наночастицы имеют орторомбическую кристаллическую структуру с четырьмя неэквивалентными катионными позициями ионов  $\text{Fe}^{3+}$  (рис. 1, *b*). Одна из них



**Рис. 1.** *a* — изображение наночастиц, полученное на просвечивающем электронном микроскопе; *b* — кристаллическая структура наночастиц.

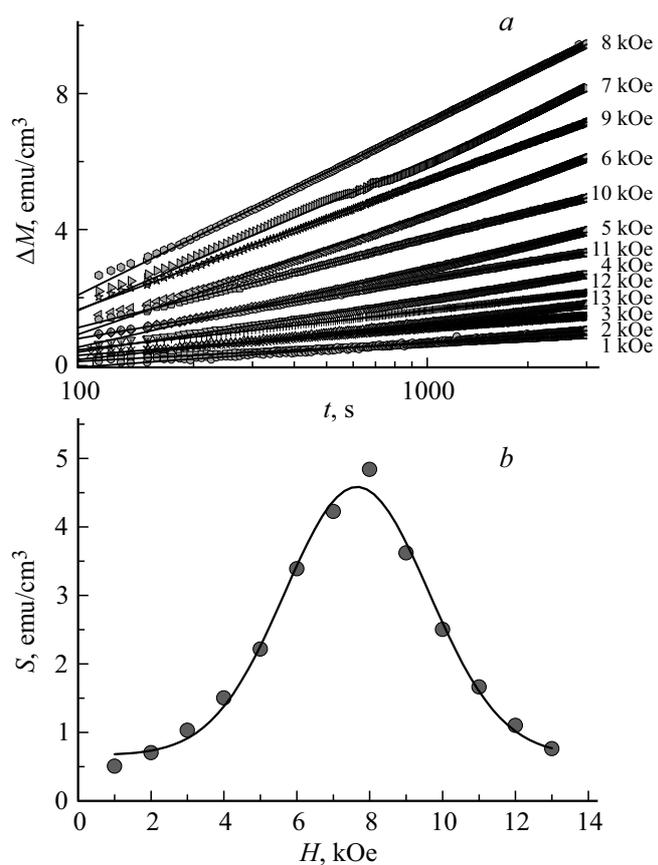
имеет тетраэдрическое окружение, а три другие — октаэдрическое. Ионы индия являются примесью замещения и встраиваются в октаэдрические позиции ионов железа (рис. 1, *b*). Подробно синтез и аттестация наночастиц описаны в работах [10,11]. Для аттестации временной стабильности магнитов на основе наночастиц эpsilon-фазы оксида железа (III) использован метод размагничивания образцов в перемаг-



**Рис. 2.** *a* — схема переключения перемещающего поля в экспериментах по измерению временных зависимостей намагниченности; *b* — схематическое изображение изменения намагниченности образца.

ничающем магнитном поле [9]. С помощью СКВИД-магнитометра MPMS 5XL Quantum Design были получены временные зависимости намагниченности  $M(t)$  в различных магнитных полях  $H = 1-13$  kOe при комнатной температуре ( $T = 300$  K). На рис. 2, *a* представлена схема переключения магнитного поля. Сначала образец намагничивался до насыщения  $M_s = 84.4$  emu/cm<sup>3</sup> [12,13] в магнитном поле  $H = 50$  kOe. Затем включалось перемещающее поле, направленное против вектора намагниченности образца. После установки отрицательного магнитного поля происходила запись временной зависимости намагниченности образца. На рис. 2, *b* показано схематическое изображение релаксации намагниченности образца.

После включения перемещающего магнитного поля приращение намагниченности образца изменялось по закону  $\Delta M \sim S \ln t$ . На рис. 3, *a* показаны зависимости  $\Delta M(t)$  в полулогарифмических координатах в различных магнитных полях при температуре  $T = 300$  K и их аппроксимации линейной функцией. Тангенс угла наклона зависимости  $\Delta M(t)$  в полулогарифмических координатах (рис. 3, *a*) соответствует



**Рис. 3.** *a* — временные зависимости изменения магнитного момента в перемангничивающем поле различной напряженности; *b* — зависимость магнитной вязкости от напряженности перемангничивающего поля.

магнитной вязкости  $S = k_B T / \Delta E$  ( $k_B$  — постоянная Больцмана,  $\Delta E$  — интервал энергий активации релаксации) [9]. Из рис. 3, *a* видно, что угол наклона зависимостей  $\Delta M(t)$ , а значит, и магнитная вязкость  $S$  являются немонотонными функциями напряженности магнитного поля (рис. 3, *b*). Максимум на зависимости  $S(H)$  в окрестности 8 кОе

(рис. 3, *b*) близок к коэрцитивной силе образца  $H_C = 6 \text{ кОе}$  [12,13]. Помимо магнитной вязкости  $S$  еще одним фундаментальным параметром, характеризующим временную стабильность магнитов, является флуктуационное поле  $H_F$  [14]. Флуктуационное поле является мерой интенсивности магнитных флуктуаций, выраженной в единицах напряженности магнитного поля, и представляет собой псевдомагнитное поле, как поле анизотропии, характеризующее магнитную анизотропию, или молекулярное поле Вейсса, характеризующее обменное взаимодействие. Флуктуационное поле определяется выражением  $H_F = S/\chi_{irr}$ , в знаменателе которого стоит необратимая магнитная восприимчивость  $\chi_{irr} = \chi/(1 + N\chi)$  [14]. Здесь  $\chi = dM/dH$  — угловой коэффициент касательной, проведенной к размагничивающему участку петли магнитного гистерезиса,  $N = 2\pi$  — размагничивающий фактор цилиндра. Нами было оценено значение  $H_F \sim 315 \text{ Ое}$ . Величина  $H_F$  заметно превышает соответствующее значение  $H_F \sim 80 \text{ Ое}$  в магнито жестких материалах типа NdFeB [15,16]. Это приводит к тому, что коэффициент старения магнитов  $\Delta M/M_S$  на основе экзотических наночастиц эpsilon-фазы оксида железа (III) превышает известные значения для редкоземельных магнитов типа NdFeB. Так, например, при комнатной температуре в магнитном поле напряженностью 1 кОе в настоящей работе получено значение  $\Delta M/M_S = 1.1\%$  за 1 h. Ранее в работе [9] для магнитов NdFeB было получено значение  $\Delta M/M_S = 0.3\%$  за 1 h, т.е. исследуемые в настоящей работе новые магниты, давая заметный выигрыш в коэрцитивной силе, несколько уступают магнитам NdFeB по временной стабильности. Значение  $H_F$  было использовано для расчета активационного объема (среднего объема образца, вовлеченного в элементарный акт тепловой активации)  $V_A = k_B T / M_S H_F$  [14]. Величина  $V_A = 1.6 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$  оказалась заметно меньше среднего объема отдельной наночастицы  $V = 76.9 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$ . Это означает, что лишь незначительная часть ее объема участвует в элементарном акте размагничивания. Обсудим взаимосвязь спонтанного размагничивания и магнитных флуктуаций. Когда релаксационный процесс характеризуется распределением времен флуктуаций  $f(\tau) = k_B T / \tau \Delta E$ , спектральная плотность магнитного шума описывается функцией  $W(f) = k_B T / 2f \Delta E$  [9]. Сравнение выражений для  $S$  (см. выше) и  $W$  позволяет установить связь магнитной вязкости и спектральной плотности магнитного шума  $W(f) = S/2f$ . Последняя формула является „мостиком“, соединяющим макроскопические явления временной стабильности магнитов и микроскопические флуктуационные явления, обуславливающие их старение.

Таким образом, с помощью измерения временных зависимостей намагниченности в перемагничивающем поле была выполнена экспресс-аттестация временной стабильности намагниченности наночастиц  $\varepsilon - \text{In}_{0.24}\text{Fe}_{1.76}\text{O}_3$ . Спрямление временных зависимостей намагниченности в полулогарифмических координатах позволило определить магнитную вязкость, а также исследовать ее зависимость от напряженности магнитного поля. По данным магнитной вязкости оценены значения флуктуационного поля и активационного объема, которые сравнивались с соответствующими величинами для промышленных редкоземельных магнитов NdFeB. Установлена связь между магнитной вязкостью и магнитным шумом, вызванным случайными термически индуцированными перемагничиваниями отдельных наночастиц.

Автор признателен Р.Б. Моргунову за предоставленные образцы и полезные обсуждения.

## Список литературы

- [1] Jin J., Ohkoshi S., Hashimoto K. // *Adv. Mater.* 2004. V. 16. P. 48–51.
- [2] Popovici M., Gich M., Niznansky D., Roig A., Savii C., Casas L., Molins E., Zaveta K., Enache C., Sort J., de Brion S., Chouteau G., Nogues J. // *Chem. Mater.* 2004. V. 16. P. 5542–5548.
- [3] Kurmoo M., Rehspringer J.-L., Hutlova A., D'Orleans C., Vilminot S., Estournes C., Niznansky D. // *Chem. Mater.* 2005. V. 17. P. 1106–1114.
- [4] Gich M., Roig A., Frontera C., Molins E., Sort J., Popovici M., Chouteau G., Marero D.M., Nogues J. // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 98. P. 044307.
- [5] Балаев Д.А., Якушкин С.С., Дубровский А.А., Бухтиярова Г.А., Шайхутдинов К.А., Мартынов О.Н. // *Письма в ЖТФ.* 2016. Т. 42. В. 7. С. 23–29.
- [6] Natani A., Yoshikiyo M., Yamada K., Sakurai S., Goto T., Yoshida T., Miyazaki T., Nakajima M., Suemoto T., Tokoro H., Ohkoshi S. // *Nature Commun.* 2012. V. 3. P. 1035.
- [7] Tucek J., Zboril R., Natani A., Ohkoshi S. // *Chem. Mater.* 2010. V. 22. P. 6483–6505.
- [8] Liu G., Yao H., Xia N., Zhao M., Li B., Yu X. // *J. Rare Earths.* 2010. V. 28. P. 396–398.
- [9] Дмитриев А.И., Таланцев А.Д., Куницына Е.И., Моргунов Р.Б., Пискорский В.П., Осенникова О.Г., Каблов Е.Н. // *ЖЭТФ.* 2016. Т. 150. В. 2. С. 350–355.
- [10] Sakurai S., Kuroki S., Tokoro H., Hashimoto K., Ohkoshi S. // *Adv. Funct. Mater.* 2007. V. 17. P. 2278–2282.

- 
- [11] *Yamada K., Tokoro H., Yoshikiyo M., Yoninaga T., Namai A., Ohkoshi S.* // J. Appl. Phys. 2012. V. 111. P. 07B506.
- [12] *Дмитриев А.И., Коплак О.В., Namai A., Tokoro H., Ohkoshi S., Моргунов Р.Б.* // ФТТ. 2013. Т. 55. В. 11. С. 2140–2147.
- [13] *Дмитриев А.И., Коплак О.В., Namai A., Tokoro H., Ohkoshi S., Моргунов Р.Б.* // ФТТ. 2014. Т. 56. В. 9. С. 1735–1738.
- [14] *Lyberatos A., Chantrell R.W.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1997. V. 9. P. 2623–2644.
- [15] *Street R., Day R.K., Dunlop J.B.* // J. Magn. Magn. Mater. 1987. V. 69. P. 106–112.
- [16] *Martinez J.C., Missell F.P.* // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. P. 5726–5728.