

05,13

## Микромагнитное моделирование композитов $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$

© П.В. Харитонский<sup>1</sup>, Ю.А. Аникиева<sup>1,¶</sup>, Н.А. Золотов<sup>1,2</sup>, К.Г. Гареев<sup>1</sup>, А.Ю. Ралин<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

¶ E-mail: y.anikieva111@gmail.com, nikita13300@yandex.ru

Поступила в Редакцию 29 апреля 2022 г.

В окончательной редакции 29 апреля 2022 г.

Принята к публикации 12 мая 2022 г.

Проведено теоретическое моделирование магнитных свойств композитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ , полученных золь-гель методом с последующей гидротермальной обработкой. С использованием метода „магнитных прямоугольников“ рассчитаны поля перемагничивания и количество частиц в различных магнитных состояниях ансамбля двухфазных частиц с бесконечно тонкой границей между фазами и характерным размером, варьируемым в диапазоне от 30 до 80 nm. Получены согласованные с экспериментальными данными гистерезисные характеристики ансамбля химически неоднородных магнитостатически взаимодействующих частиц.

**Ключевые слова:** композиты, магнитная гранулометрия, микромагнетизм, двухфазные частицы, магнитостатическое взаимодействие.

DOI: 10.21883/FTT.2022.09.52827.31NH

### 1. Введение

В теоретических работах, посвященных изучению совокупностей малых ферромагнитных частиц, часто используется приближение „невзаимодействующих частиц“ и предположение об их химической однородности (см., например, [1,2]). В работах авторов [3,4] исследовались синтезированные композиты  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$  и было показано, что невозможно согласовать их магнитные свойства без учета гетерофазности отдельных частиц и магнитостатического взаимодействия между ними.

В настоящей статье в рамках модели ансамбля химически неоднородных магнитостатически взаимодействующих частиц теоретически рассчитываются гистерезисные характеристики композитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$  с использованием методов микромагнетизма и компьютерного моделирования.

### 2. Материалы и их магнитные свойства

Синтез композитов на основе системы  $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{—TiO}_2$  осуществляли осаждением магнетита в суспензии порошка  $\text{TiO}_2$  [3,4]. Растворяли 4 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и 2 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (молярное соотношение 2 : 1) в 100 ml дистиллированной воды. После этого (0,5, 1 и 2 g) порошка  $\text{TiO}_2$  диспергировали в растворе для образцов T05L, T10L и T20L соответственно. Затем к суспензии добавляли 10 ml 25%-го водного раствора аммиака и промывали магнитный осадок с использованием посто-

янного магнита Nd—Fe—В до достижения pH = 7 и отсутствия ионов хлорида и сульфата. Порошки сушили при комнатной температуре. После этого три порошка с различным содержанием Ti обрабатывались в дистиллированной воде при повышенных температуре (240°C) и давлении (50 МПа) в течение 4 h (образцы T05L, T10L и T20L). Образец T05H с содержанием 0,5 g  $\text{TiO}_2$  обрабатывали при 470°C и 42 МПа также в течение 4 h.

Согласно экспериментальным данным [3], титаномагнетиты при указанных условиях образуются в очень малых количествах. Также присутствует значительное количество гематита, что показывает сильное окисление образца при гидротермальной обработке. Период решетки, отвечающий фазе со структурой шпинели, составляет 0,8362–0,8367 nm. Это значение является промежуточным между постоянной решетки маггемита (0,8339 nm) и магнетита (0,8397 nm). Изменения состава и структуры на поверхности магнитных частиц, связанные с диффузией атомов титана в кристаллическую решетку магнетита/маггемита или образованием вакансий и деформаций, могут приводить к их химической неоднородности.

В табл. 1 приведены основные магнитные характеристики образцов, полученные экспериментально при  $T = 295$  K.

Согласно магнитной гранулометрии [5] отношения экспериментальных значений  $M_{rs}/M_s$  и  $H_{rc}/H_c$  позволяют сделать предположение, что характерные размеры ферромагнитных частиц в образцах близки к однодоменному или псевдооднодоменному состоянию.

**Таблица 1.** Гистерезисные характеристики исследуемых образцов ( $M_s$  — намагниченность насыщения и  $M_{rs}$  — остаточная намагниченность насыщения,  $\mu_0 H_c$  — коэрцитивная сила и  $\mu_0 H_{cr}$  — коэрцитивная сила по остаточной намагниченности)

1	2	3	4	5	6	7
Образец	$M_s, A \cdot m^2/kg$	$M_{rs}, A \cdot m^2/kg$	$M_{rs}/M_s$	$\mu_0 H_c, mT$	$\mu_0 H_{cr}, mT$	$H_{cr}/H_c$
T05L	26.37	2.93	0.11	5.62	14.92	2.66
T10L	19.53	2.07	0.11	4.77	12.61	2.65
T20L	14.11	1.92	0.14	5.97	13.77	2.31
T05H	23.79	4.17	0.18	8.78	18.32	2.09

### 3. Теоретическое моделирование

Для моделируемых образцов [3,4] согласно магнитной гранулометрии, данным сканирующей электронной микроскопии и мессбауэровской спектроскопии предполагалось присутствие трех групп частиц: 1) фракция химически неоднородных двухфазных частиц состава „магнетит/маггемит — титаномагнетит“, 2) слабомагнитная фракция (гематит) и 3) суперпарамагнитные частицы первых двух фракций. Так как средняя спонтанная намагниченность  $I_{s1}$  первой фракции на два порядка выше, чем слабомагнитной ( $I_{s2}$ ), то основной вклад в остаточную намагниченность насыщения  $M_{rs}$  образцов должны давать двухфазные частицы.

Рассмотрим кубическую химически неоднородную двухфазную частицу с бесконечно тонкой границей между фазами [6–8]. Для упрощения оценок будем считать, что каждая фаза представляет собой однородно намагниченный кристаллографически одноосный ферритмагнетик состава „магнетит/маггемит“ и „титаномагнетит“. Межфазная граница параллельна плоскости XZ и делит частицу на два параллелепипеда с объемами  $a^3(1-\varepsilon)$  — первая фаза и  $a^3\varepsilon$  — вторая фаза ( $a$  — характерный размер частицы,  $\varepsilon$  — относительная толщина фазы). Как было отмечено ранее, значения отношений  $M_{rs}/M_s = 0.11-0.18$  и  $H_{cr}/H_c = 2.09-2.66$  позволяют предположить, что в образцах преобладают однодоменные и псевдооднодоменные частицы [5]. Поэтому при моделировании характерный размер  $a$  варьировался в диапазоне от 30 до 80 nm. Толщина титаномагнетитовой фазы  $\varepsilon$  варьировалась от 0.01 до 0.20 с учетом увеличения количества диспергируемого в раствор порошка  $TiO_2$ .

Для нахождения магнитных состояний и полей перемагничивания двухфазной частицы минимизировалась ее свободная энергия, включающая магнитокристаллическую, магнитостатическую и зеемановскую энергии [6]. Магнитостатическая энергия рассчитывалась с учетом постоянства поверхностных плотностей магнитных зарядов взаимно параллельных и взаимно перпендикулярных прямоугольников — метод „магнитных прямоугольников“ [6,9,10]. В нашем случае рассматриваемая двухфазная частица может находиться в четырех состояниях (индексы 1 и 2 нумеруют фазы): 1)  $\theta_1 = 0, \theta_2 = 0$ ;

2)  $\theta_1 = \pi, \theta_2 = \pi$ ; 3)  $\theta_1 = 0, \theta_2 = \pi$ ; 4)  $\theta_1 = \pi, \theta_2 = 0$ . Здесь  $\theta_1$  и  $\theta_2$  — углы между осью Z и магнитными моментами соответствующих фаз.

Определив критические поля перемагничивания двухфазного зерна, можно рассчитать намагниченность ансамбля одинаковых частиц в заданном внешнем магнитном поле  $H$  [11]. В случае невзаимодействующих частиц при отсутствии внешнего поля можно определить их относительное число в  $m$ -м состоянии

$$n_m|_{H=0} = A \exp(-E_m/(kT)), \quad (1)$$

где  $A$  находится из условия нормировки, при котором сумма  $n_m$  равна единице. Наложение внешнего поля параллельно оси Z не приводит к появлению дополнительных состояний, а лишь изменяет их относительные доли. Тогда в предположении однородного пространственного распределения ферритмагнитных частиц в образце намагниченность ансамбля двухфазных частиц равна

$$M(\varepsilon, H) = C_1 [I_{sM}(1-\varepsilon)(n_1 - n_2 + n_3 - n_4) + I_{sT}\varepsilon(n_1 - n_2 - n_3 + n_4)]. \quad (2)$$

Здесь  $C_1 = Nv/V$  — объемная концентрация первой фракции ( $N$  и  $v$  — количество и средний объем двухфазных частиц,  $V$  — объем образца), а  $I_{sM}$  и  $I_{sT}$  — эффективные спонтанные намагниченности фаз „магнетит/маггемит“ и „титаномагнетит“ соответственно. Намагниченности  $I_{sM}$  и  $I_{sT}$  могут иметь значения меньше, чем  $I_s$  соответствующих минералов, т.к. кроме химической неоднородности возможна неоднородность магнитных моментов фаз (возникновение завихрений, доменных стенок и т.д.).

Влияние случайного поля магнитостатического взаимодействия  $H_i$  на магнитный момент частицы можно учесть путем смещения полей перемагничивания на величину  $-H_i$ . Предположим, что поле взаимодействия  $H_i$  имеет равномерное распределение в интервале от  $-H_{max}$  до  $+H_{max}$  [11,12]:

$$H_{max} \approx 5C_1 I_{s1} \quad \text{при} \quad C_1 < 0.07$$

и

$$H_{max} \approx 1.3\sqrt{C_1} I_{s1} \quad \text{при} \quad C_1 > 0.07, \quad (3)$$

$$I_{s1} = I_{sM}(1-\varepsilon) \pm I_{sT}\varepsilon.$$

Здесь  $I_{s1}$  — средняя спонтанная намагниченность двухфазного зерна. Знак „+“ отвечает состоянию при  $n_1 = 1$ ,

что соответствует насыщению, т.е. магнитные моменты обеих фаз ориентированы вдоль приложенного поля (ось  $Z$ ), а знак „–“ соответствует состоянию, когда магнитные моменты фаз противоположны друг другу.

Далее предполагается, что характерное поле взаимодействия всей системы  $H_{\max}$  в основном определяется параметрами группы двухфазных частиц, так как спонтанная намагниченность слабомагнитной фракции  $I_{s2}$  на два порядка ниже  $I_{s1}$ . Будем считать, что перемагничивание зерен происходит одновременно и независимо друг от друга, что допускается при достаточно большом числе частиц в ансамбле. Тогда расчет намагниченности фракции двухфазных частиц с одинаковыми  $\varepsilon$  в первом приближении сводится к случаю невзаимодействующих частиц со сдвигом критических полей на  $-H_{\max}$  [11].

Величина коэрцитивной силы по остаточной намагниченности  $H_{cr1}$  для двухфазных частиц, находящихся в нашем случае в двух возможных состояниях ( $n_1$  и  $n_3$ ), равна

$$H_{cr1} = H(n_1, n_3) \cdot \{1 - [M(n_1) - M(n_1, n_3)]/M(n_1)\} + \{H(n_1) \cdot [(M(n_1) - M(n_1, n_3))/M(n_1)]\}. \quad (4)$$

Здесь  $H(n_1, n_3)$  и  $H(n_1)$ ,  $M(n_1, n_3)$  и  $M(n_1)$  — поля перемагничивания и намагниченности двухфазных частиц в состояниях  $n_1$  и  $n_3$  или в состоянии  $n_1 = 1$ , соответственно. Следует отметить, что  $M(n_1) = M_{s1}$  — намагниченность насыщения группы двухфазных частиц. Оценим коэрцитивную силу  $H_{c1}$  этой группы частиц

$$H_{c1} = (H_{cr1} - H_{\max})/3, \quad (5)$$

где коэффициент  $1/3$  связан с проекциями магнитных моментов на координатные оси.

В нашем случае мы считаем, что легкие оси частиц направлены хаотично. Поэтому можно предположить, что  $H_{cr1}$  соответствует среднему полю перемагничивания отдельно взятой частицы, а  $H_{c1}$  характеризует поле перемагничивания всей группы частиц. Это связано с тем, что при уменьшении внешнего поля  $H$  от максимального до 0 происходит перераспределение магнитных моментов частиц по направлениям осей и возникновение магнитных неоднородностей (завихрений, доменов, и доменных стенок). Тогда остаточную намагниченность насыщения  $M_{rs1}$  фракции двухфазных ферритмагнитных частиц можно оценить следующим образом:

$$M_{rs1} = \{C_1 I_{s1}(M_{rs}) / [(C_1 + C_{1sp}) I_{s1}(M_s)]\} \times (H_{c1}/H_{cr1}) \cdot M_{s1}, \quad (6)$$

где  $C_{1sp}$  — концентрация суперпарамагнитных частиц сильномагнитной фракции,  $I_{s1}(M_{rs})$  и  $I_{s1}(M_s)$  — эффективные спонтанные намагниченности по  $M_{rs}$  и  $M_s$  соответственно.

Результаты рентгеновской и мёссбауэровской спектроскопии показывают присутствие гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,

который может вносить существенный вклад в намагниченность насыщения  $M_s$  образца, несмотря на низкую спонтанную намагниченность (порядка нескольких кА/м и даже менее) [13]. Намагниченность насыщения  $M_{s2}$  слабомагнитной фракции равна

$$M_{s2} = C_2 \cdot I_{s2}(M_s), \quad (7)$$

где  $C_2$  и  $I_{s2}(M_s)$  — объемная концентрация и спонтанная намагниченность (на насыщении) слабомагнитной фракции соответственно.

Судя по результатам мёссбауэровской спектроскопии и экспериментально полученным отношениям  $M_{rs}/M_s = 0.11\text{--}0.18$ , в наших образцах содержится достаточно представительная доля суперпарамагнитных частиц. При моделировании будем учитывать наличие двух видов суперпарамагнитных частиц, принадлежащих к первой (двухфазные частицы) и второй (слабомагнитной) фракциям.

Вклад суперпарамагнитных частиц в намагниченность насыщения можно оценить, используя теоретически рассчитанные величины  $M_{s1}$  и  $M_{s2}$ , и экспериментально полученное значение намагниченности насыщения образца  $M_s$ :

$$M_{ssp} = C_{sp} \cdot I_{ssp}(M_s) = M_s - (M_{s1} + M_{s2}). \quad (8)$$

Здесь  $C_{sp} = C_{1sp} + C_{2sp}$  — суммарная объемная концентрация суперпарамагнитных частиц сильно- и слабомагнитной фракций. Величину средней намагниченности суперпарамагнитных частиц на насыщении  $I_{ssp}(M_s)$  можно оценить, предполагая пропорциональность вкладов соответствующих фракций с концентрациями  $C_1$  и  $C_2$  в общую объемную концентрацию ферритмагнетика

$$I_{ssp}(M_s) = I_{s1}(M_s) \cdot [C_1/(C_1 + C_2)] + I_{s2}(M_s) \cdot [C_2/(C_1 + C_2)]. \quad (9)$$

В формуле (9) первое слагаемое соответствует относительному вкладу двухфазных частиц, а второе — слабомагнитной фракции.

Далее с использованием экспериментальных значений  $H_{cr}$  и  $H_c$  образца были оценены величины коэрцитивной силы по остаточной намагниченности  $H_{cr2}$  и коэрцитивной силы  $H_{c2}$  слабомагнитной фракции

$$H_{cr2} = [H_{cr} - H_{cr1} \cdot C_1/(C_1 + C_2)]/[C_2/(C_1 + C_2)], \\ H_{c2} = [H_c - H_{c1} \cdot C_1/(C_1 + C_2)]/[C_2/(C_1 + C_2)]. \quad (10)$$

Учет вклада суперпарамагнитных частиц позволяет оценить остаточную намагниченность насыщения слабомагнитной фракции  $M_{rs2}$  по аналогии с формулами (5) и (6), в которых  $H_{c2}$  и  $H_{cr2}$  согласовываются с экспериментальными данными по формулам (10):

$$M_{rs2} = C_2 I_{s2}(M_{rs}) / [(C_2 + C_{2sp}) I_{s2}(M_s)] \times (H_{c2}/H_{cr2}) \cdot M_{s2}, \quad (11)$$

где  $C_{2sp} = C_{sp} \cdot [C_2/(C_1 + C_2)]$  — концентрация суперпарамагнитных частиц слабомагнитной фракции.

**Таблица 2.** Экспериментальные и теоретически рассчитанные намагниченности образцов ( $M_s$  — намагниченность насыщения и  $M_{rs}$  — остаточная намагниченность насыщения)

1	2	3	4	5
Образцы	$M_s = M_{s1} + M_{s2} + M_{ssp}$ , А · м <sup>2</sup> /кг		$M_{rs} = M_{rs1} + M_{rs2}$ , А · м <sup>2</sup> /кг	
T05L	26.37	10.07 + 0.26 + 16.04	2.93	2.86 + 0.07
T10L	19.53	7.26 + 0.24 + 12.03	2.07	2.02 + 0.05
T20L	14.11	6.20 + 0.30 + 7.61	1.92	1.84 + 0.08
T05H	23.79	22.14 + 0.60 + 1.05	4.15	3.79 + 0.36

Тогда суммарные значения намагниченности насыщения и остаточной намагниченности насыщения равны

$$M_s = M_{s1} + M_{s2} + M_{ssp}, \quad M_{rs} = M_{rs1} + M_{rs2}. \quad (12)$$

Будем считать, что остаточная намагниченность суперпарамагнитных частиц приблизительно равна нулю, так как заблокированные суперпарамагнитные частицы создают остаточную намагниченность насыщения на два порядка меньше, чем  $M_{rs}$  стабильных частиц.

#### 4. Результаты и обсуждение

Для сильномагнитной фазы частиц состава „магнетит/маггемит — титаномагнетит“, учитывая, что размер фазы близок к размеру однодоменности, и пренебрегая возможными неоднородностями магнитного момента, будем считать, что спонтанные намагниченности  $I_{s11}(M_{rs}) = I_{s11}(M_s) = 400$  кА/м. Для условно слабомагнитной фазы (титаномагнетит) спонтанные намагниченности  $I_{s12}(M_{rs}) = I_{s12}(M_s) = 380$  кА/м.

Так как для каждого образца известна остаточная намагниченность насыщения  $M_{rs}$ , которая в основном обеспечивается ансамблем двухфазных частиц, то наиболее подходящие значения объемной концентрации сильномагнитной фракции  $C_1$  получились в диапазоне 0.03–0.11. Лучшее согласие с экспериментальными данными для образцов T05L, T10L и T20L, синтезированных при температуре 240°C, было получено для концентраций сильномагнитной, слабомагнитной и суперпарамагнитной фракций соответственно в следующих диапазонах:  $C_1 = 0.03–0.05$ ,  $C_2 = 0.16–0.20$  и  $C_{sp} = 0.27–0.34$ . Образцу T05H, прошедшему обработку при 470°C, лучше всего соответствуют концентрации:  $C_1 = 0.11$ ,  $C_2 = 0.40$  и  $C_{sp} = 0.02$ . Малая концентрация суперпарамагнитных частиц в этом образце скорее всего связана с условиями синтеза, приводящими к образованию в среднем более крупных частиц. Теоретическое значение общей концентрации ферритмагнетика во всех образцах находится в диапазоне 0.50–0.56. В табл. 2 приведено сравнение экспериментальных и теоретически рассчитанных значений намагниченностей.

В столбцах 2 и 4 представлены экспериментальные значения  $M_s$  и  $M_{rs}$  образцов. В столбцах 3 и 5 приведены суммы теоретически рассчитанных значений намагниченностей насыщения ( $M_{s1}$ ,  $M_{s2}$ ,  $M_{ssp}$ ) и остаточных намагниченностей насыщения ( $M_{rs1}$ ,  $M_{rs2}$ ) соответствующих трех фракций. Теоретические значения  $H_c$  и  $H_{cr}$  образцов равны экспериментальным значениям в соответствии с формулами (4), (5) и (10).

#### 5. Заключение

Применение модели ансамбля химически неоднородных магнитостатически взаимодействующих частиц позволило теоретически рассчитать гистерезисные характеристики композитов  $Fe_3O_4–Fe_{3-x}Ti_xO_4$ .

Выделение в образцах трех фракций ферритмагнитных частиц — двухфазные сильномагнитные (магнетит/маггемит — титаномагнетит), слабомагнитные (гематит) и суперпарамагнитные частицы — дало возможность упростить расчеты и верифицировать использованную модель. Показано, что основной вклад в остаточную намагниченность вносят химически неоднородные частицы, а в намагниченность насыщения в случае образцов, полученных при температуре 240°C, существенный вклад дают суперпарамагнитные частицы. Для образца, полученного при 470°C, доля суперпарамагнитных частиц мала вследствие условий синтеза, приводящих к образованию более крупных частиц.

В предположении однородного пространственного распределения ферритмагнитных частиц в образце и равномерного распределения случайного поля магнитостатического взаимодействия произведена теоретическая оценка значений средних (эффективных) спонтанных намагниченностей, средних величин коэрцитивной силы по остаточной намагниченности и коэрцитивной силы соответствующих фракций и всего ансамбля, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными для всех образцов.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] О.С. Трушин, Н. Барабанова. Микрoэлектроника **42**, 3, 218 (2013).
- [2] P. Conbhui, W. Williams, K. Fabian, P. Ridley, L. Nagy, A.R. Muxworthy. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **19**, 4, 1080 (2018).
- [3] P. Kharitonskii, S. Kirillova, K. Gareev, A. Kamzin, A. Gurylev, A. Kosterov, E. Sergienko, A. Valiullin, E. Shevchenko. *IEEE Transact. Magn.* **56**, 7200209 (2020).
- [4] П.В. Харитонский, А.А. Костеров, А.К. Гурьев, К.Г. Гареев, С.А. Кириллова, Н. А. Золотов, Ю.А. Аникиева. *ФТТ* **62**, 1691 (2020).

- [5] J.L. Kirschvink, D.S. Jones, B.J. MacFadden. Magnetite Biomineralization and Magnetoreception in Organisms. A New Biomagnetism. Plenum Press, N. Y. (1985). 352 с.
- [6] А.Ю. Ралин, П.В. Харитонский. ФММ **78**, 3, 38 (1994).
- [7] Л.Л. Афремов, А.В. Панов. ФММ **82**, 5, 5 (1996).
- [8] P. Kharitonskii, V. Rudnev, E. Sergienko, K. Gareev, I. Tkachenko, V. Morozova, I. Lukiyanichuk, M. Adigamova, A. Frolov, A. Ustinov. JSNM **31**, 6, 1933 (2018).
- [9] K. Fabian, A. Kirchner, W. Williams, F. Heider, T. Leibl, A. Hubert. Geophys. J. Int. **124**, 89 (1996).
- [10] П.В. Харитонский, А.М. Фролов. Изв. вуз. Физика **3/2**, 197 (2010).
- [11] Л.Л. Афремов, А.Ю. Ралин, П.В. Харитонский. Физика Земли **6**, 80 (1995).
- [12] В.П. Щербаков. ФММ **48**, 1134 (1979).
- [13] А.Н. Храмов, Г.И. Гончаров, Р.А. Комиссарова, С.А. Писаревский, И.А. Погарская, Ю.С. Ржевский, В.П. Родионов, И.П. Слауцитайс. / Под ред. А.Н. Храмова. Палеомагнитология. Недрa, Л. (1982). 312 с.

*Редактор Ю.Э. Китаев*