

МАГНЕТИЗМ АЭРОЗОЛЬНЫХ НАНОЧАСТИЦ FeCu
В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ СОСТАВОВ

© 2013 г. Ю. И. Петров, Э. А. Шафрановский, Н. С. Перов, А. П. Кузнецов

Представлено академиком А.А. Берлиным 10.09.2012 г.

Поступило 12.09.2012 г.

DOI: 10.7868/S0869565213110145

Метастабильные сплавы FeCu , получаемые быстрой закалкой расплава или шаровым помолом, представляют значительный научный и прикладной интерес. Исследованию их уникальных свойств, обусловленных главным образом практической нерастворимостью компонентов друг в друге при комнатной температуре, посвящено множество работ (см., например, ссылки в статье [1]). Однако в опубликованных работах встречаются противоречивые данные относительно структуры и состава сплавов. Кроме того, ряд вопросов остался недостаточно выясненным. Так, нет единого мнения относительно существования и роли высокотемпературной модификации $\gamma\text{-Fe}$ в метастабильных сплавах FeCu .

Чтобы разрешить эти противоречия, в недавно опубликованной статье [1] исследовали рентгенографическим методом структуру и с помощью мёссбауэровской спектроскопии магнитные состояния аэрозольных частиц FeCu , содержащих от 0.6 до 92.1 ат. % меди, полученных методом газового испарения [2]. Уникальной особенностью этого метода является возможность замораживать высокотемпературные состояния частиц при их резком охлаждении в инертном газе. Кроме того, благодаря малости размера частиц обеспечиваются условия достижения их равновесного состояния за счет быстрой диффузии атомов. Было показано, что частицы состоят из железного ядра, окруженного оболочкой из меди и оксидов железа и меди. У частиц с содержанием меди (c) = 50.4 ат. % ядро имело размер (d) $\approx 12\text{--}15$ нм и внешний средний диаметр (D) ≈ 24 нм. С ростом содержания меди такое ядро, обладающее ОЦК-структурой с заметно возросшим параметром решетки (по сравнению с параметром чистого железа) благодаря внедрению атомов меди, уменьшается вплоть до

полного исчезновения, и одновременно пропадает ферромагнетизм частиц.

В пределах $c = 4.9\text{--}74.3$ ат. % ОЦК- и ГЦК-фазы сосуществуют, причем ГЦК-фаза имеет структуру чистой меди с немного увеличенным параметром решетки за счет внедрения атомов Fe. В обогащенных железом частицах наблюдается присутствие двух состояний $\gamma\text{-Fe}$ (ферромагнитного и парамагнитного). У частиц FeCu (4.9 ат. %), имеющих тонкую медную оболочку, реализуется только ферромагнитное состояние. При дальнейшем утолщении оболочки это ферромагнитное состояние усиливается. Однако оно существует лишь в нескольких слоях, прилегающих к меди, а последующие слои оказываются парамагнитными. Поэтому наряду с ферромагнитным состоянием $\gamma\text{-Fe}$ появляется и его парамагнитное состояние. Благодаря окислению меди в более толстых оболочках образование ГЦК-решетки $\gamma\text{-Fe}$ затрудняется, вследствие чего оба состояния этой модификации железа постепенно исчезают в области $19.7 \text{ ат. \%} < c < 35.3 \text{ ат. \%}$. Вместе с тем при $c \geq 35.3$ ат. % в образцах, по-видимому, появляются небольшие обособленные агрегаты атомов железа, дающие парамагнитный синглет в мёссбауэровских спектрах. Частицы, содержащие свыше 80 ат. % Cu, имеют ГЦК-структуру и являются парамагнитными. Некоторая доля их парамагнетизма, вероятно, обусловлена атомами Fe в решетке меди.

Дополнительную информацию о магнетизме осадков аэрозольных частиц можно получить, анализируя петли гистерезиса. В настоящей работе впервые измерены петли гистерезиса для осадков аэрозольных наночастиц FeCu в широком диапазоне составов на стекле. Изменение вида этих петель при увеличении содержания меди позволяет судить о механизмах взаимодействия частиц. Исходные сплавы FeCu , содержащие от 4.9 до 92.1 ат. % Cu, готовили с помощью высокочастотного генератора ВЧГ4/10-0.44 (рабочая частота 440 кГц) прямым сплавлением карбонильного железа и электролитической меди во взвешен-

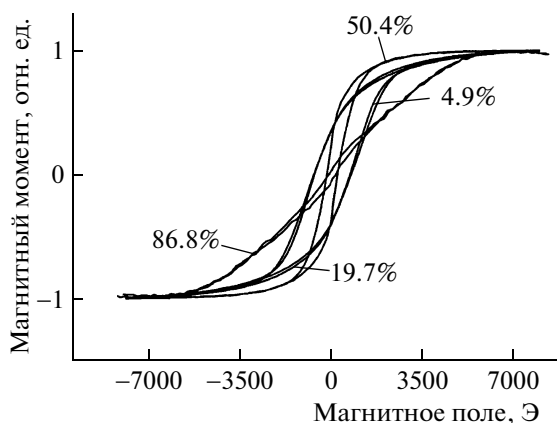


Рис. 1. Петли гистерезиса осадка частиц FeCu с различным содержанием меди (указано в процентах) на покровном стекле (прибор VSM) LakeShore 7407).

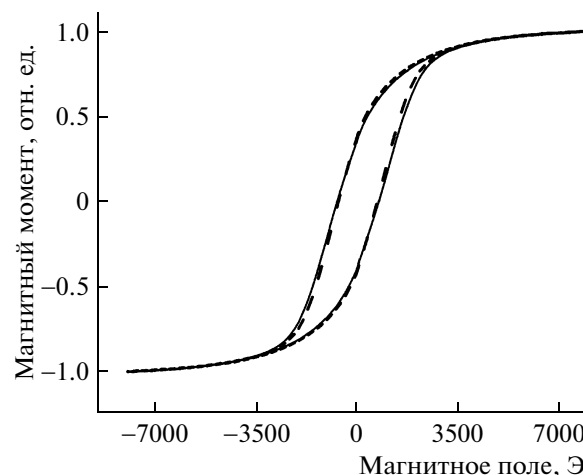


Рис. 2. Петли гистерезиса осадка частиц FeCu (19.7 ат. %) на покровном стекле (прибор VSM) LakeShore 7407, измеренные при двух ориентациях магнитного поля относительно плоскости образца.

ном состоянии в потоке аргона при атмосферном давлении внутри противоточного индуктора специальной конструкции. После плавления компоненты сплава быстро перемешивались под действием токов Фуко. Затем генератор выключали, и расплавленная капля падала в массивный медный стакан.

Для приготовления аэрозольных частиц заготовки сплавов FeCu массой 100–150 мг закрепляли на вольфрамовом испарителе в вакуумной камере, обезгаживали их нагреванием при давлении ниже 10^{-3} Торр и после напуска аргона до давления 3 Торр быстро испаряли. Возникающие частицы осаждались на покровные стекла, подвешенные вблизи внутренней стенки цилиндра диаметром 10 см на разных расстояниях от испарителя. Осажденные частицы, по данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), имели сферическую форму средним диаметром $D \approx 24$ нм с узким распределением по размерам независимо от состава. В процессе образования частицы охлаждались и объединялись в цепочки разной длины под действием магнитных сил, когда их температура оказывалась ниже температуры Кюри. Из-за разной толщины осадков их цвет изменялся от серого до черного. Чтобы предотвратить самовозгорание осадков на воздухе, образцы выдерживали 12 ч в атмосфере остаточного газа вакуумной установки [3]. Аналогичным образом приготавливали осадки частиц чистого железа с размером ядра $d \approx 15$ нм на покровном стекле. Магнитные измерения проводили на вибрационном анизометре (VSA) и вибрационном магнитометре (VSM LakeShore 7407). Типичные петли гистерезиса для образцов с разным содержанием меди приведены на рисунке 1. Видно, что при увеличении содержания меди форма петли

изменяется (уменьшаются коэрцитивная сила и поле насыщения). На рис. 2 показаны нормированные петли гистерезиса частиц с содержанием меди 19.7 ат. %, измеренные при двух ориентациях магнитного поля: параллельного плоскости образца (сплошная линия) и перпендикулярно ей (штриховая линия). При этом измерения для обеих ориентаций проводились дважды с поворотом образца на 90° в своей плоскости. При ориентации поля перпендикулярно плоскости образца коэрцитивная сила была на несколько процентов меньше. Такое поведение характерно в направлении оси трудного намагничивания. Видно, что нормированные петли гистерезиса почти полностью совпадают, что свидетельствует об изотропности осадка. Аналогичное поведение наблюдается и для остальных образцов.

По петле гистерезиса можно определить коэрцитивную силу (H_c), необходимую для уменьшения намагниченности (M) до нуля (размагничивание образца), поле H_{sw} в точке смыкания ветвей петли (поле, выше которого идут только обратимые процессы перемагничивания путем вращения вектора намагниченности отдельных частиц), и поле H_s , при котором достигается магнитное насыщение образца (M_s). На рис. 3 показана зависимость H_c от состава частиц, рассчитанная из петель гистерезиса образцов. Поскольку для каждого состава использовали по четыре образца (восемь образцов чистого железа), расположенных на разном расстоянии от испарителя, то вследствие различия условий осаждения (толщин осадков и случайных конфигураций цепочек частиц) появляется некоторый разброс данных. На рис. 3 представлены среднеарифметические значения H_c , а также их среднеквадратичные отклонения. В пределах разброса данных результаты, полученные с помощью

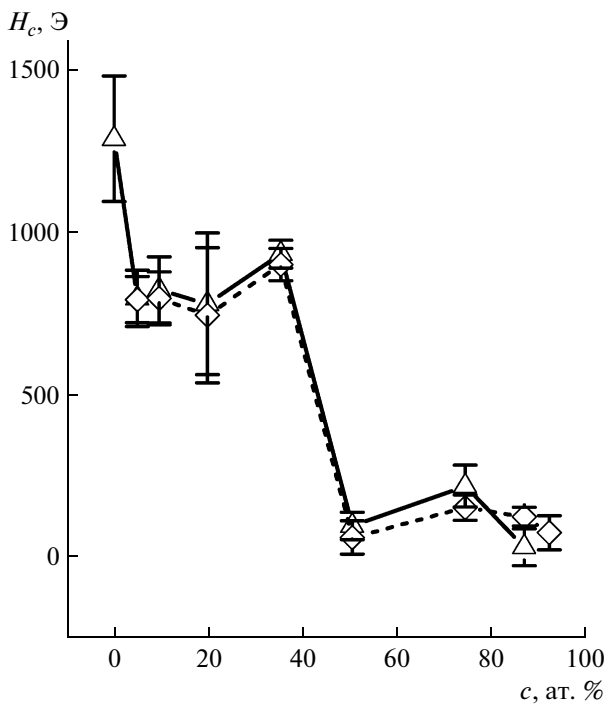


Рис. 3. Концентрационная зависимость коэрцитивной силы H_c при двух ориентациях магнитного поля относительно плоскости образца.

установок VSA и VSM, LakeShore 7407 совпадают. В случае ориентации магнитного поля параллельно плоскости образца кривая концентрационной зависимости H_c сначала понижается от значения 1300 Э для чистого железа до $H_c = 800$ Э при содержании меди $c = 4.9$ ат. %, затем слегка возрастает до $H_c \approx 1000$ Э при $c = 35.3$ ат. % с последующим резким спадом кривой до минимума ($H_c \approx 100$ Э) у частиц FeCu (50.4 ат. %). При дальнейшем повышении содержания меди наблюдается также небольшой максимум ($H_c = 220$ Э) вблизи $c = 74.3$ ат. %. Когда магнитное поле ориентировано перпендикулярно плоскости образцов, ход зависимости H_c от концентрации остается таким же, как и при параллельном расположении поля и плоскости образцов, но значения H_c слегка уменьшаются. Максимальное понижение до $H_c = 900$ Э происходит при содержании меди $c = 35.3$ ат. %.

На рис. 4 показана концентрационная зависимость константы одноосной анизотропии (K) для осадков частиц FeCu, рассчитанной по формулам:

$$K = H_a M_s / 2, \quad (1)$$

$$H_a^2 = 15 H^2 \frac{M_s - M}{M_s}, \quad (2)$$

где $H_a = 2K/M_s$ — поле анизотропии.

Согласно теории Стонера–Вольфарта [4]

для ансамбля не взаимодействующих друг с другом одинаковых однодоменных частиц, между

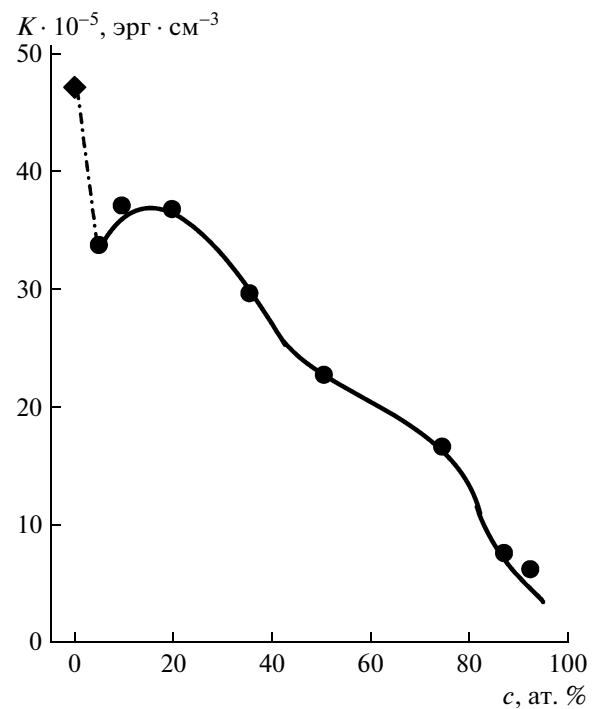


Рис. 4. Концентрационная зависимость константы одноосной анизотропии (K) для осадков частиц FeCu разного состава.

● — данные настоящей работы; ◆ — константа анизотропии частиц Fe [3], приготовленных в тех же условиях, что и осадки частиц FeCu в настоящей работе.

двумя направлениями легкого намагничивания существует энергетический барьер $E_K = KV \sin^2 \varphi$, где V — объем частицы, φ — угол между ее намагниченностью (I_s) и ближайшим направлением легкого намагничивания. Эти направления задаются минимумами потенциальной энергии частицы. Барьер E_K препятствует переходу I_s из одного минимума в другой. Кроме того, этот барьер определяет константу K . Впервые магнитная энергия кристалла была выражена через константы анизотропии и направляющие косинусы вектора I_s в диссертации Бекка [5] на основании полумпирических соображений. Позднее Акулов [6] развил строгую теорию кристаллографической анизотропии, используя матричное преобразование векторов с учетом симметрии кристалла. Эта симметрия характеризует его внутреннее строение и не зависит ни от его формы, ни от внешнего магнитного поля.

Напротив, одноосная анизотропия зависит от формы частиц, становясь наибольшей у вытянутого эллипсоида или иглы. Она возникает в сравнительно сильных магнитных полях H , когда намагниченность I_s частиц оказывается близкой к направлению H . Переход вектора из одного минимума потенциальной энергии в другой может быть вызван тепловыми флуктуациями, магнит-

ным полем или деформациями кристалла. В частности, этот переход сопровождается небольшими скачками Баркгаузена на кривой зависимости намагниченности от H . Если направления осей легкого намагничивания отдельных частиц совпадают с полем H , то петля гистерезиса имеет прямоугольную форму [4]. В противном случае петля гистерезиса оказывается наклонной [3, 4]. Именно это и наблюдается в осадках аэрозольных частиц, хаотически ориентированных на подложке (рис. 1 и 2).

Поле анизотропии H_a обычно вычисляют по формуле Акулова (2), описывающей приближение петель гистерезиса к насыщению для не взаимодействующих друг другом однодоменных частиц [6]. Однако соотношение $H_a = 2K/M_s$ применимо и в случае взаимодействующих частиц, если за H_a принять H_{sw} [3].

В ряде работ композиционная модель Стонера–Вольфарта, учитывающая наличие как одноосной, так и кубической магнитной анизотропии частиц, совместно с формулой Акулова хорошо подтверждается экспериментами, например, при измерении петель гистерезиса частиц Fe_3C [7] и $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x$ ($x = 0-1$) [8], капсулированных в углеродных нанотрубках. В работе [8] утверждается, что однодоменные частицы CoNi (а также частицы Fe_3C) в углеродных нанокapsулах не взаимодействуют друг с другом, а следовательно, именно им присущи высокие значения константы анизотропии $K = (15.2-27.1) \cdot 10^5 \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-3}$ для разных составов CoNi . Авторы [8] объясняют высокие значения константы анизотропии вытянутой формой частиц, хотя это и не подтверждает ПЭМ-фотография частиц Fe_3C [7]. Несомненно, что различие в значениях K , скорее всего, обусловлено наличием взаимодействия частиц в их образцах, ибо на снимке хорошо заметны цепочки из двух и более сферических частиц. Сообщения о сильно увеличенной анизотропии однодоменных частиц железа неоднократно появлялись ранее [3, 9–13]. У некоторых авторов это вызывало удивление [11]. Другие объясняли высокую одноосную анизотропию частиц по сравнению с кристаллографической анизотропией железа наведенным обменным взаимодействием между ферромагнитным ядром и ферри- или антиферромагнитной оксидной оболочкой частиц. Если бы это было так, то наблюдалось бы большое смещение петли гистерезиса. Однако попытки обнаружить такой эффект при измерениях петли гистерезиса у частиц железа диаметром $D = 20 \text{ нм}$ [13] и с помощью ферромагнитного резонанса ($D = 50 \text{ нм}$) [14] оказались безуспешными. Небольшое смещение петли гистерезиса от 100 Э при комнатной температуре до 200 Э при 10 К наблюдали у аэрозольных частиц железа диаметром $\sim 11 \text{ нм}$, покрытых аморфным оксидом Fe_3O_4 , но

оно исчезало в результате кристаллизации оксида после прогревания образцов [3]. Одновременно при этом устранялось пассивирующее действие оксидной оболочки, обусловленное ее аморфным состоянием. Очевидно, отсутствие смещения петель гистерезиса у более крупных частиц связано также с кристаллизацией оксида Fe_3O_4 .

Наиболее правдоподобное объяснение высокой коэрцитивной силы и одноосной анизотропии, предложенное Джэкобсом и Бином [9], состоит в образовании цепочек однодоменных частиц. Расчетным путем показано, что цепочек из 2–3 частиц уже достаточно, чтобы обеспечить наблюдаемое увеличение коэрцитивной силы H_c и константы одноосной анизотропии K [9, 10]. Однако только эксперимент может дать ответ на вопрос о магнетизме цепочек частиц, разделенных различными прослойками. В данной работе приведены результаты магнитных измерений цепочек частиц FeCu с железным ядром, покрытым слоем оксидов железа, а также меди и ее оксидов, причем состав слоя изменяется с увеличением содержания меди в частицах.

Сложный характер зависимости H_c от состава осадков (рис. 3), очевидно, связан с действием ряда факторов, которые могут как увеличивать, так и уменьшать взаимодействие частиц. Разброс значений H_c для образцов, находящихся на разном расстоянии от испарителя, можно объяснить некоторым изменением толщины осадка и распределения частиц по размерам. Хорошо известно, что с уменьшением среднего диаметра (D) железных частиц коэрцитивная сила сначала возрастает, достигая значения $H_c = 1000-1200 \text{ Э}$ при $D \approx 20 \text{ нм}$, что близко к теоретически установленному размеру (D_0) однодоменных частиц, затем резко уменьшается [3, 10, 15]. Частицы с $D < D_0$ сохраняют однодоменную структуру, поскольку ширина стенки Блоха ($\approx 15 \text{ нм}$), требуемой для поворота их намагниченности на 180° , оказывается больше размера частиц. Уменьшение H_c в таком случае связано с распределением частиц по размерам. Заметим, что коэрцитивная сила определяется только теми частицами, объем которых (V) оказывается больше блокирующего при данной температуре объема V_b , устанавливающего резкую границу их перехода в суперпарамагнитное состояние. В заданном распределении частиц по размерам имеются как суперпарамагнитная ($V < V_b$), так и ферромагнитная ($V > V_b$) доли. Суперпарамагнитные частицы не дают вклада в H_c . Если объем частиц среднего размера оказывается меньше V_b , то их преобладающее большинство будет суперпарамагнитным. Одновременно ферромагнетизм образца ослабевает вследствие малого количества частиц на хвосте распределения, часть которых имеет многодоменную структуру при $D > D_0$. В подобных

частицах происходит уменьшение H_c , связанное с образованием энергетически благоприятных замкнутых магнитных потоков.

Коэрцитивная сила H_c зависит не только от размера, но и от анизотропии формы отдельных частиц, а также их агрегатов при объединении этих частиц в цепочки. Однако характер их взаимодействия в цепочках различен у осадков железа и FeCu. Уже в процессе приготовления частиц FeCu (<35.3 ат. %) на их медной оболочке могут возникать слои ферромагнитного γ -Fe, которые обеспечивают жесткость и устойчивость цепочек различной длины. При этом магнитные свойства таких цепочек зависят от состава частиц.

Ход кривой концентрационной зависимости H_c (при $c < 35.3$ ат. %) на рис. 3 можно объяснить наличием двух противодействующих факторов, один из которых ослабляет, а другой, напротив, увеличивает H_c с ростом содержания меди в частицах. Уменьшение H_c (по сравнению с чистым железом) обусловлено появлением и утолщением прослоек меди между частицами в цепочках, в то время как с ростом количества ферромагнитного γ -Fe на формирующейся решетке Cu увеличивается H_c . В результате на кривой возникает минимум вблизи $c \sim 5$ ат. %. В области $c < 5$ ат. % преобладает эффект утолщения медной прослойки по сравнению с действием γ -Fe. Поскольку минимум H_c не зависит от ориентации образца относительно магнитного поля, то это свидетельствует о том, что пространственная анизотропия расположения цепочек частиц заметно не проявляется. В то же время постепенное увеличение коэрцитивной силы до максимума при изменении концентрации меди в пределах 5–35.3 ат. %, по-видимому, связано с увеличением длины цепочек. Последующий спад H_c до минимума (98 Э) у частиц FeCu (50 ат. %) обусловлен постепенным исчезновением γ -Fe в связи с окислением меди и прогрессирующим утолщением немагнитной оболочки частиц, а также соответствующим уменьшением размера железного ядра. Все это приводит к ослаблению взаимодействия частиц и к затруднению образования цепочек при образовании и первичном окислении частиц в объеме аргона. Небольшой максимум H_c при содержании меди 74.3 ат. %, вероятно, обусловлен отдельными кластерами железа на медных зернах.

Концентрационные зависимости H_c (рис. 3) и константы одноосной анизотропии K (рис. 4) имеют похожий вид, что вполне естественно, так как они обе определяются главным образом характером цепочечной структуры осадков.

В заключение следует отметить, что в этой работе впервые детально выяснена роль цепочек наночастиц и структуры γ -Fe в магнетизме осадков аэрозольных частиц FeCu разного состава на стекле. Ход кривой концентрационной зависимости H_c при увеличении содержания меди обусловлен дву-

мя противодействующими факторами: ослаблением взаимодействия частиц в цепочках вследствие утолщения их немагнитной оболочки и усилением этого взаимодействия за счет ферромагнитного слоя γ -Fe. Согласно мёссбауэровским спектрам, γ -Fe существует на поверхности медной оболочки частиц в области $c = 4.9$ –35.3 ат. %. Его ферромагнетизм сначала увеличивается до максимума при $c \approx 20$ ат. %, а затем постепенно уменьшается за счет перехода γ -Fe в парамагнитное состояние, которое исчезает вблизи $c \approx 35$ ат. %. Это приводит к появлению экстремумов в начале концентрационной зависимости коэрцитивной силы образцов. При возрастании содержания меди H_c сначала быстро уменьшается до минимума при $c \approx 5$ ат. % с последующим увеличением до небольшого максимума при $c = 35.3$ ат. %, после чего быстро уменьшается до характерного значения для массивного железа при $c = 50.4$ ат. % (рис. 3). Уменьшение H_c происходит исключительно благодаря ослаблению взаимодействия частиц в цепочках, вызванному как уменьшением размера железного ядра, так и утолщением немагнитной оксидной оболочки частиц.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 11–02–90493–Укр_ф_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shafranovsky E.A., Petrov Yu.I., Casas Ll., Molins E.* // J. Nanopart. Res. 2011. V. 13. P. 4913–4928.
2. *Петров Ю.И., Шафрановский Э.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2000. Т. 64. № 8. С. 1548–1557.
3. *Shafranovsky E.A., Petrov Yu.I.* // J. Nanopart. Res. 2004. V. 6. P. 71–90.
4. *Stoner E.C., Wohlfarth E.P.* // Phil. Trans. Roy. Soc. London. 1948. V. A240. P. 599–642.
5. *Beck K.* Dissertation, Zü@rich. 1918. 76 с.
6. *Акулов Н.С.* Ферромагнетизм. М.; Л.: ГИТТЛ. 1939. 188 с.
7. *Комогорцев С.В., Исхаков Р.С., Балаев А.Д. и др.* // ФТТ. 2007. Т. 49. С. 700–703.
8. *Комогорцев С.В., Смирнов С.И., Момот Н.А., Исхаков Р.С.* // J. Sib. Fed. Univ. Math. Phys. 2010. V. 3. P. 515–520.
9. *Jacobs I.S., Bean C.P.* // Phys. Rev. 1955. V. 100. P. 1060–1067.
10. *Петров Ю.И.* Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 359 с.
11. *Ibusuki T., Kojima S., Kitakami O., Shimida Y.* // IEEE Trans. Magn. 2001. V. 37. P. 2223–2225.
12. *Papaeefthymiou V., Kostikas A., Simopoulos A., et al.* // J. Appl. Phys. 1990. V. 67. P. 4487–4489.
13. *Meiklejohn W.H.* // J. Appl. Phys. 1958. V. 29. P. 454–455.
14. *Петров Ю.И., Русин Б.А., Федоров Ю.И.* // ФММ. 1967. Т. 23. С. 504–510.
15. *Петров Ю.И.* Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986. 367 с.