КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 621.318.1:538.22.082.78

Л. В. ЛАЗАРЕВА, О. С. ГАЛКИНА, Т. М. ШВЕЦ, З. М. МЕЛЬНИЧЕНКО

СВЯЗЬ СТРУКТУРНЫХ И МАГНИТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ЖЕЛЕЗА

Высокодисперсное железо, получаемое электрохимически по методу [1], является новым высококоэрцитивным магнитным материалом с широким диапазоном практических применений — от постоянных магнитов до изготовления носителей цифровой и видеозаписи.

На части поверхности катода, находящейся в электролите, при наложении электрического поля образуются частицы железа размером от 0,1 до 1—2 мкм (электронно-микроскопическая фотография их приведена на рис. 1). Поверхность частиц хемосорбирует молекулы поверхностно-активного вещества, в результате чего образуется диамагнитная оболочка олеата железа $(C_{12}H_{33}COO)_2Fe$ толщиной 1—1,5 нм, предохраняющая металл от окисления. Поверхность высокодисперсных частиц сильно развита и составляет от 10 до 80 м² на грамм порошка. Поэтому даже при небольшой толщине защитной оболочки объем диамагнитной фазы в образце может быть значительным. Это приводит к уменьшению концентрации магнитной фазы C_m в порошках ($C_m = V_{\text{железа}}/V_{\text{образца}}$). Образующиеся частицы имеют дендритную форму. Оси роста частиц l совпадают с направлением [111] кубической решетки. Частицы состоят из монокристаллических блоков со средними размерами $D \sim 13$—25 нм. Блоки разделены граничными слоями с плотностями дислокаций в них $\rho \sim 10^{16}$ м$^{-2}$. Для Fe и его сплавов $\rho = A\beta^2 \cdot 10^{20}$ м$^{-2}$, $A = 2$. Решетка у образующихся частиц более рыхлая по сравнению с эталонным образцом монокристалла железа (у эталона $a_0 = 0{,}28605$ нм и $\rho_0 \sim 5 \cdot 10^{10}$ м$^{-2}$, у частиц Fe $a_0 = 0{,}28640$—$0{,}28681$ нм и $\rho \sim (1{,}8$—$4{,}6) \cdot 10^{16}$ м$^{-2}$).

Варьируя электрохимические параметры электролиза, можно получать частицы с требуемой длиной l и размером блоков D. При заданном режиме электролиза все частицы в порошке обладают высокой монодисперсностью. Это делает такие порошки хорошими объектами для исследования связи структурных и магнитных свойств в высокодисперсных магнетиках. Структурные характеристики частиц исследовались электронно-микроскопическими и рентгеновскими методами. Все основные магнитные характеристики порошков — кривые намагничивания, петли гистерезиса, намагниченность насыщения I_s, остаточная намагниченность I_r и коэрцитивная сила H_c — исследованы в широком диапазоне концентраций магнитной фазы $C_m \sim 3{,}35$—72,5% и плотностей упаковок $p \sim 0{,}02$—0,6%, $p = 1/100\,C$, где $C = (d_{\text{об}}/d_{\text{эт}}) \cdot 100\%$, $d_{\text{об}}$ и $d_{\text{эт}}$ соответственно плотности образца и материала частиц, C определена по методу [2]. Концентрация магнитной фазы в порошках при $C = 100\%$ ($C_{m\,\max}$) определялась магнитным методом [3].

Исследования проведены на порошках, полученных при четырех различных условиях электролиза (см. таблицу).

По данным электронно-микроскопических исследований установлено, что увеличение плотности упаковки до некоторого критического значения p_k приводит к разлому частиц по границам блоков. При этом резко уменьшается анизотропия формы частиц. На рис. 2 приведена электронно-микроскопическая фотография частиц, полученных при

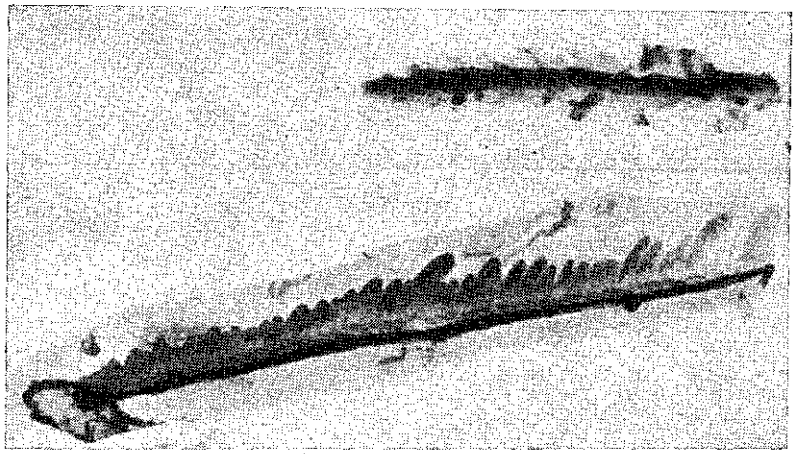

Рис. 1. Электронно-микроскопическая фотография частиц высокодисперсного железа. Увеличение × 11 000

диспергации образца, предварительно упакованного до $p > p_k$ (для частиц Fe $p_k \sim 0{,}2$—$0{,}3$). Частицы, полученные таким способом, мы называем «квазиизотропными» или частицами 2, в отличие от исходных анизотропных частиц 1. Исследование магнитных свойств показало, что

Структурные характеристики частиц и магнитные параметры порошков железа

№ порош.	Период решетки $a \cdot 10^2$ нм	Размер блока $D \cdot 10^2$ нм	Плотность дислокаций, $\rho \cdot 10^{-16}$ м$^{-2}$	$4\pi I_{s_{max}}$, Гс	Концентрация магнитной фазы $C_{m_{max}}$, %
I	28,625	2100	1,85	16 500	72,5
II	28,648	1900	3,25	13 000	59,2
III	28,644	1620	3,25	9 600	41,2
IV	18,681	1360	4,60	8 500	33,5

для обоих типов частиц намагниченность насыщения линейно растет с ростом концентрации частиц в образце, а графики зависимостей $I_s = f(p)$ практически совпадают. Однако структурно-чувствительные параметры I_r и $K_п$ различаются для частиц 1 и 2: в первом случае эти величины испытывают резкое изменение вблизи p_k, а во втором являются монотонными функциями плотности упаковки во всем исследованном интервале p. Аналогично меняется и H_c: наблюдается резкое уменьшение H_c при $p \sim p_k$ для частиц 1, а для частиц 2 вблизи этих значений H_c слабо зависит от плотности упаковки.

Таким образом, обнаруженное резкое изменение структуры частиц при плотностях упаковки, близких к критической (p_k), приводит к резкому изменению структурно-чувствительных магнитных параметров. Этим не ограничивается взаимосвязь магнитных и структурных характеристик у высокодисперсного железа.

На рис. 3 приведены графики зависимостей $H_c = f(C_m)$ для порошков I—IV. Сходный характер графиков для всех порошков может быть объяснен следующим. У частиц с размерами, близкими к однодоменным, в области малых плотностей упаковок, где взаимодействие между частицами в ансамбле еще мало, коэрцитивная сила резко падает с увеличением плотности упаковки. Характер изменения H_c в этой области p хорошо согласуется с законом Кондорского [4]

$$H_c = H_{c_0}[1 - pk_0], \tag{1}$$

где H_{c_0} — коэрцитивная сила изолированной частицы, а

$$k_0 = (4\pi/3)(2N_a + N_b)/N_a N_b - \tag{2}$$

параметр, связанный с размагничивающими факторами частиц вдоль длинной и короткой осей эллипсоида. В области средних упаковок при $p < p_k$ магнитостатическое взаимодействие частиц при сближении может привести к образованию конгломератов, плотность упаковки в которых выше, чем средняя плотность упаковки частиц по объему образца,

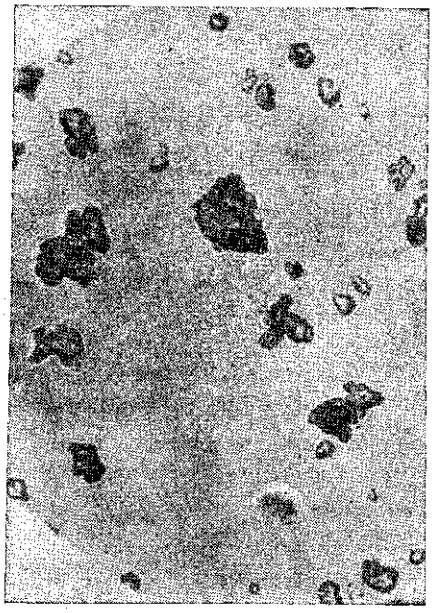

Рис. 2. Электронно-микроскопическая фотография «квазизонных» частиц железа. Увеличение×11 000

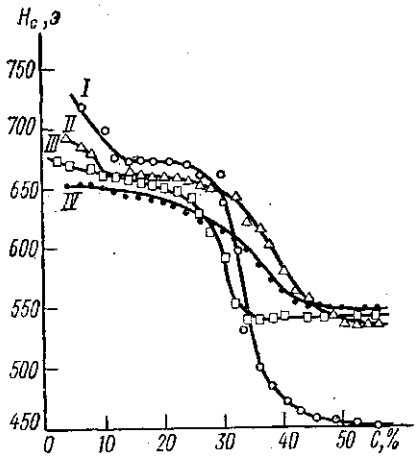

Рис. 3. Зависимость коэрцитивной силы от концентрации частиц в образце для порошков I—IV (соответственно кривые I—IV)

и как следствие этого — к «выравниванию» величины H_c. Кроме того, при средних плотностях упаковок в образцах возможно образование «квазидоменной» структуры, когда каждая частица остается однодоменной, но находится в контакте с другими. Роль доменных стенок играют при этом приконтактные области. Как отмечалось, при $p \sim p_k$ происходит разлом частиц и H_c резко падает за счет уменьшения анизотропии формы частиц. При $p > p_k$ образец по своей структуре приближается к твердому зернистому материалу и система из однодоменной или малодоменной становится обычным многодоменным материалом. H_c при этом практически не меняется.

Однако размеры блоков D исходных частиц в порошках существенно влияют на величину коэрцитивной силы при малых плотностях упаковок, и на величину абсолютного изменения H_c при разломе частиц вблизи p_k. Величина H_c при малых p тем больше и изменение H_c вблизи p_k тем резче, чем больше размер блоков у исходных частиц. В области малых плотностей упаковок (при $C_m \sim 4\%$) H_c растет с увеличением D по линейному закону. С размером блока частиц связана и другая важнейшая характеристика высокодисперсных магнетиков — концентрация магнитной фазы $C_{m\,max}$ в них. Чем крупнее блок у частиц, тем больше величина $C_{m\,max}$ в порошках. Одним из объяснений наблюдаемой закономерности может быть уменьшение площади поверхности частиц при укрупнении блока, что приводит к уменьшению объема защитной оболочки — диамагнитного олеата железа. Нами установлено, что $C_{m\,max}$ линейно растет с ростом размера блока D.

Обнаруженные закономерные связи структурных и магнитных характеристик важны как для понимания процессов намагничивания и перемагничивания ансамблей взаимодействующих магнитных частиц, так и для практического использования магнитных порошков при изготовлении различных магнитных изделий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Натансон Э. М. Коллоидные металлы, Киев, 1959, 287 с.
2. Галкина О. С., Захарова Н. Н., Лазарева Л. В. Метод исследования концентрационных зависимостей магнитных свойств ферро- и ферримагнитных порошков.— Заводская лаборатория, 1976, 42, № 10, 1191—1194.
3. Галкина О. С., Лазарева Л. В. Определение концентрации магнитной фазы в высокодисперсных ферро- и ферримагнетиках.— Вестн. Моск. ун-та. Физ., астрон., 1978, 19, № 5, 45—49.
4. Кондорский Е. И. Природа высокой коэрцитивной силы мелкодисперсных ферромагнетиков и теория однодоменной структуры.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1952, XVI, № 4, 398—411.

Поступила в редакцию
28.12.78

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1980, Т. 21, № 3

УДК 621.315.592

А. С. ПЕТРОВ, Р. В. ПРУДНИКОВ, Е. А. СИЛАЕВ

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТОНОДОНОРНЫХ ЦЕНТРОВ НА РЕАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ГЕРМАНИЯ

Многочисленные факты свидетельствуют о существенном влиянии протонных процессов на электрофизические свойства границы раздела полупроводник — диэлектрик (см., например, [1—3]). Однако относительно природы протонодонорных центров нет единого мнения. В качестве таковых называют молекулы H_2O и гидроокиси типа $H_2Ge_nO_{2n+1}$ ($H_2Si_nO_{2n+1}$) [1], а также гидроксильные и гидридные группы [4, 5]. Данные ИК- и ЯМР-спектроскопии не подтверждают присутствия молекул гидроокиси в слое окисной пленки и в то же время указывают на слабые протонодонорные свойства гидроксильных и гидридных групп Si—OH (Ge—OH), Si—H (Ge—H) [6].