СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. М., 1957, с. 169—172. [2] Де Жен П. Сверхпроводимость металлов и сплавов. М., 1968, 280 с. [3] Терновский Ф. Ф. Влияние транспортного тока на распределение индукции в сверхпроводящем (второго рода) цилиндре.— ЖЭТФ, 1971, **60**, с. 1790—1803. [4] London H. Alternating current losses in superconductors of the second kind.— Phys. Lett., 1963, **6**, p. 162—165. [5] Шмидт В. В. О критическом токе в сверхпроводящих пленках.— ЖЭТФ, 1969, **57**, с. 2095—2106. [6] Абрикосов А. А. О нижнем критическом поле тонких слоев сверхпроводников второй группы.— ЖЭТФ, 1964, **46**, с. 1464—1469. [7] Кемпбелл А., Иветс Дж. Критические токи в сверхпроводниках. М., 1975, с. 113—148. [8] Абрикосов А. А. О магнитных свойствах сверхпроводников второй группы.— ЖЭТФ, 1957, **32**, с. 1442—1452. [9] Андрианов В. В., Зенкевич В. Б., Кургузов В. В., Сычев В. В., Терновский Ф. Ф. Эффективное сопротивление неидеального сверхпроводника второго рода в осциллирующем магнитном поле.— ЖЭТФ, 1970, **58**, с. 1523—1531; Cryogenics, 1972, N 12, p. 427—437.

Поступила в редакцию
29.05.79

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1981, Т. 22, № 3

УДК 621.318.1:538.22.082.78

ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ УПАКОВКИ ЧАСТИЦ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОДИСПЕРСНОЙ γ-Fe_2O_3

Л. В. Лазарева, А. В. Черемушкина

(кафедра магнетизма)

Магнитные свойства высокодисперсных магнетиков зависят как от структуры, формы и размеров исходных частиц, так и от взаимодействия между ними, меняющегося с изменением плотности упаковки p [1—5] ($p=d_0/d_м$, где d_0, $d_м$ — соответственно плотности образца и материала). Взаимодействие между частицами приводит к изменению суммарной энергии системы. Это, в свою очередь, существенно влияет как на критические размеры однодоменности, так и на процессы перемагничивания. Несмотря на многочисленные экспериментальные исследования физических свойств таких систем, до сих пор не существует ясной картины физических процессов, происходящих при намагничивании и перемагничивании ансамблей взаимодействующих магнитных частиц с размерами, близкими к однодоменным. В настоящее время нет теоретических представлений о свойствах ансамблей реальных частиц, охватывающих широкий диапазон плотностей упаковок. Первая попытка теоретического описания этого вопроса была сделана Неелем [6], связавшим эффективный размагничивающий фактор $N_{эфф}$ с плотностью упаковки частиц следующей зависимостью:

$$N_{эфф}=N_0(1-p), \tag{1}$$

где N_0 — размагничивающий фактор изолированной частицы. Однако экспериментально установлено, что условие (1) не выполняется уже при $p\sim 0{,}02$. Наиболее полно теория этого вопроса разработана Е. И. Кондорским [7]. Получена следующая зависимость:

$$N_{эфф}=\begin{cases} N_0(1-k_0p) & \text{при } p<1/k_0, \\ 0 & \text{при } p\geqslant 1/k_0, \end{cases} \tag{2}$$

при этом $k_0>0$. Для частиц, имеющих форму эллипсоидов вращения,

$$k_0=\frac{4}{\pi}\,\frac{N_a+2N_b}{N_aN_b}, \tag{3}$$

где N_a, N_b — размагничивающие факторы изолированной частицы соответственно вдоль длинной и короткой осей. Из этой теории следует, что если изолированные частицы при очень малых концентрациях были однодоменными, то и при увеличении плотности упаковки они останутся однодоменными.

Коэрцитивная сила H_c сферических (изотропных) частиц при малых концентрациях не должна зависеть от плотности упаковки, а у анизотропных частиц H_c уменьшается с ростом плотности упаковки (в области $p<1/k_0$). Величина H_c при условии $p<1/k_0$ определяется выражением

$$H_c=H_{c_0}\,(1-k_0p)+\text{const}, \tag{4}$$

где H_{c_0} — коэрцитивная сила, обусловленная анизотропией формы у изолированной частицы.

Экспериментально установлено [1—5], что в высокодисперсных магнетиках H_c сложным образом зависит от плотности упаковки частиц. Однако до сих пор нет достаточно ясного представления о механизмах взаимодействия между частицами, изменяющихся с изменением плотности упаковки в широком интервале p. Информацию о характере взаимодействия частиц в таких ансамблях с изменением p могут дать исследования концентрационных зависимостей магнитных свойств высокодисперсных магнетиков.

В настоящей работе приведены результаты экспериментальных исследований основных магнитных характеристик — намагниченности насыщения образца $I_s^*=M/V$, где M — магнитный момент образца, а V — объем образца, остаточной намагниченности I_r и коэрцитивной силы H_c для высокодисперсного порошка γ-Fe_2O_3. Исследованный порошок состоит из анизотропных по форме частиц с размерами, близкими к размерам однодоменности. Порошки γ-Fe_2O_3 широко применяются в промышленности для изготовления различных видов магнитных изделий. Порошок γ-Fe_2O_3 был изготовлен в химической лаборатории Всесоюзного научно-исследовательского института телевидения и радиовещания (ВНИИТР). В работе [8] установлено, что игольчатые частицы такого порошка состоят из отдельных монокристаллических блоков с длинной осью вдоль направления [110]. Концентрация магнитной фазы в исходном порошке ($c_m\sim97\%$) определена по методу [9].

Исследования проводились в широком диапазоне плотностей упаковок ($p\sim0{,}02$—$0{,}7$), что соответствует концентрациям порошков в образцах $c\sim2$—70%. Все измерения проведены при комнатной температуре. Методы магнитных измерений, расчетов плотностей упаковок и внешних размагничивающих факторов образцов аналогичны тем, которые использовались в работах [4, 5]. При всех значениях p на сканирующем и просвечивающем электронных микроскопах проводилось исследование структуры частиц и поверхностей образцов *. На рис. 1, *а* показаны частицы исходного порошка. Среднее отношение длины l частицы к диаметру d в исследованных порошках $l/d\sim6$—10. На поверхности некоторых частиц имеются дендритные отростки. При $p\sim0{,}6$ образец представляет собой твердый материал с зернистой структурой. Фотография этого образца показана на рис. 1, *б*.

* За помощь в проведении электронно-микроскопических исследований авторы глубоко признательны А. И. Крохиной.

Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии частиц исходного порошка γ-Fe_2O_3 — частиц I (*а*), среза образца γ-Fe_2O_3, упакованного до $p \sim 0{,}6$ (*б*) и частиц II (*в*). Электронно-микроскопическое увеличение ×8000

Для выяснения влияния плотности упаковки на геометрию частиц образцы, упакованные до p_{max}, снова диспергировались на отдельные частицы. При достижении плотностей упаковок, больших некоторого критического значения $p_к$, характерного для каждого материала, начинается разлом отдельных частиц и анизотропия их формы уменьшается. Частицы ломаются, вероятнее всего, по границам разделов блоков. При $p > p_к$ число сломанных частиц в образце увеличивается. Для γ-Fe_2O_3 $p_к \sim 0{,}35$. На рис. 1, *в* показаны частицы, полученные после диспергирования образца, упакованного до $p \sim 0{,}7$ ($> p_к$). Видно, что геометрия частиц после упаковки сильно изменилась. Частицы, полученные диспергированием образцов с p_{max}, назовем частицами II, в отличие от исходных частиц, обладающих анизотропией формы — частиц I. На частицах I и II проведены исследования магнитных характеристик при $p \sim 0{,}02$—$0{,}07$. Установлено, что намагниченность насыщения образцов для частиц I и II является линейной функцией плотности упаковки. Значение I_s^* при $p = 1$ близко к величине намагниченности насыщения I_s массивного материала. Графики зависимостей $I_s^*(p)$ для частиц I и II совпадают. Структурно-чувствительные параметры — H_c

и остаточная намагниченность I_r у частиц I испытывают значительные изменения при $p \sim p_к$, а у частиц II эти параметры при $p \sim p_к$ не имеют резких особенностей.

На рис. 2 приведены зависимости $H_c(p)$ для частиц I и II (соответственно кривые *1* и *2*). Экстраполяция зависимостей $H_c(p)$ из области малых значений p на $p=0$ дает оценочное значение коэрцитивной силы H_{c_0} «изолированной» частицы. Из графиков рис. 2 видно, что $\Delta H_c = H_{c_{0I}} - H_{c_{0II}}$, обусловленная изменением анизотропии формы частиц при однократной упаковке до p_{max}, составляет 150 Э, т. е. около 30% от величины $H_{c_{0II}}$. Слабая зависимость $H_c(p)$ у частиц II хорошо согласуется с выводами теории для случая частиц, не обладающих анизотропией формы [7]. Наблюдаемое слабое падение H_c в области малых значений p, по-видимому, связано с тем, что частицы II еще обладают слабой анизотропией формы. Наибольшее изменение коэрцитивной силы с ростом p у частиц (см. кривую *1* на рис. 2) происходит при малых значениях p ($p \leqslant 0{,}06$). Ход зависимости $H_c(p)$ в этой области плотностей упаковок свидетельствует о том, что размеры исходных частиц I близки к однодоменным [2]. Коэрцитивная сила таких частиц в области малых значений p описывается формулой (4). Мы рассчитали по этой формуле зависимость $H_c(p)$ для реальных частиц I с $l/d \sim 7$. Размагничивающие факторы N_a, N_b таких частиц определялись по таблицам Осборна. По формуле (3) из найденных значений N_a и N_b определен коэффициент $k_0=6{,}22$. В качестве параметра H_{c_0} в формуле (4) использовалась величина $H_{c_{0I}} =$ 500 Э, определенная ранее из эксперимента для частиц I. Полученная таким образом зависимость $H_c(p)$ приведена на рис. 2 (*3*). Видно, что хорошее согласие рассчитанной зависимости $H_c(p)$ и экспериментальной кривой $H_{c_I}(p)$ наблюдается вплоть до значений $p \sim 0{,}03$. По-видимому, при этих упаковках частицы все еще остаются хорошо изолированными друг от друга (нет контактов между отдельными частицами) и к ним в полной мере применимы существующие теоретические представления о характере магнитных взаимодействий в таких системах.

Сложный вид зависимости $H_c(p)$ при больших плотностях упаковки ($p > 0{,}1$) для частиц I можно интерпретировать на основе существующих теоретических представлений с некоторыми допущениями.

Известно [7], что в случае изолированной анизотропной частицы коэрцитивная сила H_c определяется зависимостью

$$H_c = (N_a - N_b)\, I_s + \frac{|K_1|}{I_s} + \frac{|\lambda_s|\,\sigma}{I_s}, \qquad (5)$$

где N_a, N_b — те же параметры, что и в формуле (3), K_1 — константа кристаллографической анизотропии, λ_s — магнитострикция насыщения, σ — амплитуда упругих напряжений, I_s — намагниченность насыщения материала.

Предполагаем, что в случае ансамблей взаимодействующих частиц с $p=\text{const}$ при $p > 0{,}1$ общий вид зависимости, определяющий H_c, остается тем же, что в случае изолированной частицы. Однако при $p > 0{,}1$ изменение H_c с изменением плотности упаковки частиц будет определяться, кроме того, и изменением внутреннего размагничивающего фактора частиц, зависящего от формы частиц и взаимодействия между ними. Это следует из того, что в случае высокодисперсных магнетиков K_1 определяется только материалом частиц и не зависит от p.

Для частиц γ-Fe_2O_3 член в (5), связанный с магнитоупругой анизотропией, меньше члена, обусловленного магнитокристаллической

анизотропией, и им можно пренебречь. Для оценок брали из работ [10—11] величину $K_1 = -4{,}64 \cdot 10^4$ эрг/см^3, полученную для эпитаксиальных пленок γ-Fe_2O_3, и $\lambda_s \approx 6 \cdot 10^6$ для порошка γ-Fe_2O_3 с неизвестной величиной p, заплавленного в парафин. За величину σ взято значение раздавливающего усилия для магнетита, равное 25 кбар/м^2 [12].

Для качественных оценок изменения взаимодействия между частицами при изменении p нами использован закон приближения к насыщению, взятый в виде [13]

$$I^* = I_s^* (1 - A/H - B/H^2 - \ldots). \qquad (6)$$

Известно [13], что для массивных материалов коэффициент B в этом законе целиком определяется кристаллографической и магнитоупругой анизотропией. Нами экспериментально установлено, что в случае высокодисперсных магнетиков коэффициент B в законе (6) является сложной функцией плотности упаковки. Как отмечалось выше, у γ-Fe_2O_3 $K_1 = \text{const}$ при всех p, а членом, зависящим от магнитоупругой анизотропии, можно пренебречь. Таким образом, можно предположить, что в этом случае изменение параметра B с изменением плотности

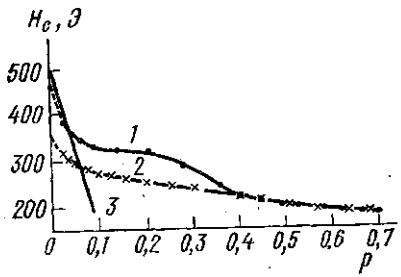

Рис. 2. Зависимость коэрцитивной силы от плотности упаковки для частиц I (*1*) и II (*2*) γ-Fe_2O_3 и ход теоретической зависимости $H_c = H_{c_0}(1 - k_0 p)$ (*3*)

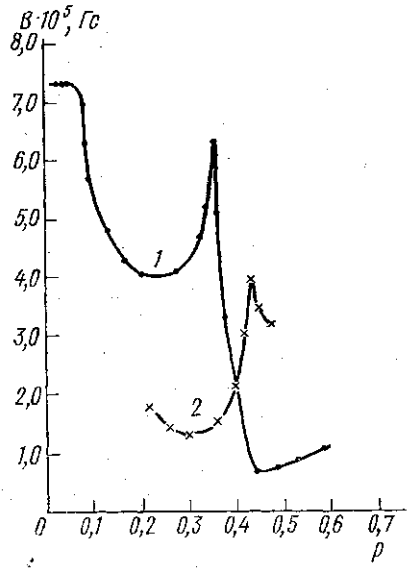

Рис. 3. Зависимость коэффициента B от плотности упаковки P для частиц I (*1*) и II (*2*) γ-Fe_2O_3

упаковки частиц обусловлено изменением внутреннего размагничивающего фактора. Значения B при $p = \text{const}$ были рассчитаны из экспериментальных кривых намагничивания $I^*(H)$ при $p = \text{const}$ в полях, значительно превышающих поле насыщения.

На рис. 3 приведены графики зависимости $B(p)$ для частиц I и II (соответственно кривые *1* и *2*). При малых плотностях упаковок ($p < 0{,}07$) B у частиц I почти не меняется, так как взаимодействие между частицами мало. При больших плотностях упаковки ($p > 0{,}1$) B сначала падает, так как при этом резко меняется внутренний размагничивающий фактор (переход к условию $p \geqslant 1/k_0$ в теории Кондорского), а затем слабо меняется при $p \sim 0{,}2$—$0{,}3$. По-видимому, при этом структура образца становится «квазидоменной» — каждая частица остается однодоменной, но возникают контакты между ними. В области, близкой к $p_к$, резкое возрастание B связано с началом разлома частиц. Максимум на кривой $B(p)$ соответствует той упаковке, при которой происхо-

дит разлом большинства частиц. Это подтверждается электронно-микроскопическим исследованием частиц. Из рис. 2 и 3 видно, что параметр B более чувствителен к изменению анизотропии формы частиц, происходящему при разломе частиц вблизи $p_к$, по сравнению с коэрцитивной силой. Зависимость $B(p)$ для частиц II отражает те же закономерности в изменении внутреннего размагничивающего фактора с изменением p, что и H_c. Однако для частиц с меньшей анизотропией формы изменение $B(p)$ выражено менее резко. Максимальное значение B в этом случае сдвигается в область бóльших значений p. При $p > p_к$ происходит уплотнение частиц в порошке до состояния, близкого к состоянию массивного материала с зернистой структурой. Коэффициент B начинает возрастать, а H_c практически не меняется с дальнейшим ростом плотности упаковки частиц.

Таким образом, при изменении плотности упаковки в широком диапазоне значений $p \sim 0{,}02—0{,}8$ происходит изменение как характера взаимодействия между частицами, так и анизотропии их формы. Эти причины обусловливают сложный характер концентрационной зависимости коэрцитивной силы высокодисперсных магнетиков.

Авторы выражают глубокую признательность проф. Е. И. Кондорскому за ценные замечания и полезные дискуссии при обсуждении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Morrish A. H., Yu S. P. Dependence of the coercive force on density of some iron oxide powders.— J. Appl. Phys., 1955, **26**, N 8, p. 1049—1055. [2] Morrish A. H., Watt L. A. K. Effect of the interaction between magnetic particles on the critical single-domain size.— Phys. Rev., 1957, **105**, N 5, p. 1476—1478. [3] Watt L. A. K., Morrish A. H. Comparison of the critical single-domain size for Fe_3O_4 and γ-Fe_2O_3.— J. Appl. Phys., 1960, **31**, N 5, p. 71s—72s. [4] Галкина О. С., Захарова Н. Н., Лазарева Л. В. Метод исследования концентрационных зависимостей магнитных свойств ферро- и ферримагнитных порошков.— Заводская лаборатория, 1976, **42**, № 10, с. 1191—1194. [5] Галкина О. С., Лазарева Л. В., Шитова А. С., Швец Т. М. Магнитные характеристики высокодисперсного железа.— Вестн. Моск. ун-та. Сер. Физ. Астрон., 1979, **20**, № 1, с. 78—82. [6] Neel L. Le champ coercitif d'une poudre ferromagnétique cabique à grains anisotropes.— Acad. sie. C. R., 1947, **224**, p. 1550—1551. [7] Кондорский Е. И. Природа высокой коэрцитивной силы мелкодисперсных ферромагнетиков и теория однодоменной структуры.— Изв. АН СССР, сер. физ., 1952, **16**, № 4, с. 398—411. [8] Пантер Г. Б., Элиасберг И. И., Якобсон Н. К. Некоторые вопросы морфологии игольчатых частиц гамма-окиси железа.— Труды ВНИИТР. М., 1971, **1(20)**, с. 205—209. [9] Галкина О. С., Лазарева Л. В. Определение концентрации магнитной фазы в высокодисперсных ферро- и ферримагнетиках. — Вестн. Моск. ун-та. Сер. Физ. Астрон., 1978, **19**, № 5, с. 45—49. [10] Takei H., Chiba S. Vacancy ordering in epitaxially-grown single crystals of γ-Fe_2O_3.— J. Phys. Soc. Japan, 1966, **21**, N 7, p. 1255—1263. [11] Fraunders Philip J. Magnetostriction of some magnetic oxide compacted powder.— IEEE Trans. Magnetic, 1974, **10**, N 4, p. 1050—1052. [12] Справочник физических констант горных пород. Под ред. Ф. Кларка. М., 1969, 635 с. [13] Вонсовский С. В. Магнетизм. М., 1971, 1032 с.

Поступила в редакцию
31.05.79

УДК 538.56.01

ПРОЦЕССЫ ВОЗБУЖДЕНИЯ СУБГАРМОНИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ В КОНТУРЕ С МАЛОЙ НЕЛИНЕЙНОСТЬЮ

А. Н. Вахрамеев
(кафедра физики колебаний)

Параметрическая природа субгармонических колебаний определяется присутствием в спектре модуляции нелинейного реактивного элемента колебательного контура компоненты, обеспечивающей при над-