

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622

### СУПЕРПАРАМАГНЕТИЗМ КОМПОЗИТОВ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ : МИКРОМАГНИТНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2023 г. П. В. Харитонский<sup>а</sup>, К. Г. Гареев<sup>а</sup>, А. Ю. Ралин<sup>б, \*</sup>, Е. С. Сергиенко<sup>с</sup>

<sup>а</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”,  
ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197022 Россия

<sup>б</sup>Дальневосточный федеральный университет, п. Аякс, 10, остров Русский, Владивосток, 690922 Россия

<sup>с</sup>Санкт-Петербургский государственный университет,  
Университетская наб., 7-9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

\*e-mail: ralin.ayu@dyfu.ru

Поступила в редакцию 14.10.2022 г.

После доработки 21.11.2022 г.

Принята к публикации 24.11.2022 г.

На основе модели ансамбля магнитостатически взаимодействующих частиц проведено моделирование магнитных свойств композитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ , синтезированных различными способами. Полученные результаты хорошо согласуются с гистерезисными характеристиками образцов, рассчитанными ранее в рамках модели химически неоднородных двухфазных частиц. Показано, что использованный подход применим также к состоящим преимущественно из суперпарамагнитных частиц образцам, в которых остаточная намагниченность насыщения обеспечивается заблокированными за счет магнитостатического взаимодействия частицами.

**Ключевые слова:** композиты, нестехиометричный магнетит, микромагнитное моделирование, двухфазные частицы, магнитостатическое взаимодействие, суперпарамагнетизм, эффективная спонтанная намагниченность

**DOI:** 10.31857/S0015323022601568, **EDN:** KRIXRJ

#### ВВЕДЕНИЕ

Твердые растворы  $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ti})_{-2}\text{O}_4$  оксидов железа (магнетит, маггемит, гематит и др.) с присутствием титана часто называют “титаномагнетитами” и обозначают  $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ . Они могут обладать значительной спонтанной намагниченностью и высокой каталитической активностью, благодаря чему используются в качестве возобновляемого катализатора в органическом синтезе [1–5]. Количество атомов титана в кристаллической решетке титаномагнетитов задает отношение содержания двух- и трехвалентных катионов железа. Поэтому частицы могут представлять собой регулируемую окислительно-восстановительную систему, что используется при биотрансформации наноматериалов железа и получении металлоферментов [6, 7]. Значительная часть магматических горных пород содержит именно титаномагнетиты, поэтому, исследуя их, можно получать данные об эволюции литосферы и магнитного поля Земли, см., напр., [8].

В серии экспериментов, представленных в работах [9–11], различными способами в термодинамически различающихся условиях были синтезированы содержащие титаномагнетит компози-

ты  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ . Для изучения их физико-химических свойств был применен комплексный подход, включающий в себя анализ структуры, фазового и элементного состава, исследование магнитных характеристик, а также теоретическое моделирование.

В работах [9–12] было показано, что во всех исследованных образцах можно выделить три группы ферримагнитных частиц: сильномагнитная фракция химически неоднородных частиц (магнетит/маггемит–титаномагнетит), слабомагнитная фракция (гематит, гетит и другие гидроксиды железа) и суперпарамагнитные частицы, принадлежащие первым двум фракциям. Основной вклад в остаточную намагниченность вносят малодоменные (псевдооднородные) химически неоднородные частицы.

Исследование суперпарамагнитных наночастиц магнетита [13] показало, что критический размер перехода в однодомное состояние при комнатной температуре составляет около 11 нм. Однако известно, что для сферических частиц эта величина равна примерно 30 нм [14]. Занижение размера может быть обусловлено тем, что авторы [13] предполагали частицы невзаимодействую-

**Таблица 1.** Условия обработки образцов: температура, давление, среда, время

Серия	Образец	Условия
Т	T05L	240°C, 50 МПа, H <sub>2</sub> O, 4 ч
	T10L	240°C, 50 МПа, H <sub>2</sub> O, 4 ч
	T20L	240°C, 50 МПа, H <sub>2</sub> O, 4 ч
	T05H	470°C, 42 МПа, H <sub>2</sub> O, 4 ч
	T20R	Без обработки
Ср	СрIn	Без обработки
	СрН4	240°C, 50 МПа, H <sub>2</sub> O, 4 ч
	СрН4Аг	240°C, 30 МПа, H <sub>2</sub> O (Ar), 4 ч
	СрS24	250°C, 70 МПа, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O, 24 ч
	СрS72	250°C, 70 МПа, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O, 72 ч
Р	РIn	Без обработки
	РН4	240°C, 50 МПа, H <sub>2</sub> O, 4 ч
	PS4	250°C, 70 МПа, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O, 4 ч

щами, хотя в их ранних работах [15, 16] видно, что концентрация зерен магнетита достаточно велика и магнитостатическое взаимодействие должно быть существенным. Для наночастиц гематита ситуация подобная [17].

В работах [11, 12] для описания магнитных состояний химически неоднородных частиц использована модель двухфазных частиц (ДФ) [18] с учетом их магнитостатического взаимодействия. Рассмотрен ансамбль кубических двухфазных частиц с характерным размером  $a$  и объемами фаз:  $(1 - \epsilon)a^3$  – магнетитовая фаза и  $\epsilon a^3$  – титаномагнетитовая фаза. Было принято, что оси легкого намагничивания фаз параллельны межфазной границе. Тогда в отсутствие внешнего поля магнитные моменты в фазах либо противоположны по направлению, либо их направления совпадают. Приложение внешнего поля вдоль легких осей не увеличивает число возможных состояний частицы, но изменяет величины их относительной доли. Количество частиц в различных состояниях рассчитывали на основе статистического распределения Больцмана.

Это позволило рассчитать поля перемагничивания частиц и оценить гистерезисные характеристики первой фракции, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными (с учетом вкладов остальных фракций). Была продемонстрирована возможность применения той же модели для “суперпарамагнитных” образцов [12].

Поскольку магнитостатическое взаимодействие даже при небольших объемных концентрациях ферритмагнетика (~1%) может существенно влиять на процессы намагничивания [19], то необходимо учитывать параметры взаимодействия

более строго. Можно использовать приближение среднего поля, для которого рассчитаны функции распределения случайных полей [20].

В работах [9, 10] проведена верификация теоретической модели однодоменных магнитостатически взаимодействующих ферритмагнитных частиц с эффективной спонтанной намагниченностью (ОДЭН). Этот параметр позволил феноменологически учесть магнитную и химическую неоднородность частиц. Более подробную модель описывается далее в разделе “Теоретическое моделирование”.

Цель данной работы – согласование двух рассматриваемых моделей ДФ и ОДЭН для всех синтезированных образцов и более строгое обоснование применимости модели двухфазных частиц для суперпарамагнитных образцов.

### ПАРАМЕТРЫ СИНТЕЗА И ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАЗЦОВ

Моделируются образцы трех серий, синтезированные разными способами. Синтез композитов на основе системы  $Fe_mO_n-TiO_2$  (серия Т) осуществляли осаждением магнетита в суспензии субмикронных частиц  $TiO_2$  [9, 10]. Растворяли 4 г  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  и 2 г  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  (мольное соотношение 2 : 1) в 100 мл дистиллированной воды и диспергировали в раствор 0.5, 1.0 или 2.0 г порошка  $TiO_2$  (образцы T05L/T05H, T10L и T20L/T20R соответственно). К суспензии добавляли 10 мл 25%-ного водного раствора аммиака. Полученный магнитный осадок промывали с использованием постоянного магнита Nd–Fe–В до достижения pH 7 и отсутствия ионов хлорида и сульфата. Порошки сушили при комнатной температуре и подвергали гидротермальной обработке (табл. 1).

Образцы серии Ср были получены путем совместного осаждения солей ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  и  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  в мольном отношении 2 : 1) и водного раствора  $TiCl_4$  [11]. Образцы серии Р получали путем осаждения титансодержащего компонента на предварительно полученные частицы магнетита/маггемита (также использовали  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  в мольном отношении 2 : 1 и водный раствор  $TiCl_4$ ) [11]. В качестве осадителя использовали водный раствор аммиака. Полученные осадки для удаления остатков хлорид- и сульфат-ионов промывали дистиллированной водой с использованием постоянного магнита Nd–Fe–В до достижения pH 7. Порошок высушивали при 40°C и подвергали гидротермальной (дистиллированная вода – образцы СрН4, СрН4Аг и РН4) или сольвотермальной (абсолютированный изопропанол – образцы СрS24, СрS72 и PS4) обработке (табл. 1). При синтезе образца СрН4Аг для удаления растворенных газов воду обрабатывали

ультразвуком и кипятили, а не заполненный водой объем автоклава продували и затем заполняли инертным газом (Ar 99.998%).

В табл. 2 приведены экспериментальные гистерезисные характеристики исследованных образцов [9–11]: намагниченность насыщения  $M_s$ , остаточная намагниченность насыщения  $M_{rs}$ , коэрцитивная сила  $H_c$ , коэрцитивная сила по остаточной намагниченности  $H_{cr}$ .

Согласно магнитной гранулометрии [21], можно выделить две группы образцов. Для первых девяти образцов в верхней части таблицы отношения  $M_{rs}/M_s$  находятся в диапазоне 0.11–0.23 и  $H_{cr}/H_c$  в диапазоне 2–3. Следовательно, в первой группе образцов преобладают одно- и малодоменные частицы. Образец T20R из второй группы можно отнести к суперпарамагнитному типу, так как для него те же отношения равны 0.012 и 3.7 соответственно. Для трех последних образцов в нижней части таблицы (серия P) значения  $M_{rs}/M_s$  на два порядка меньше (0.002–0.003), чем у первой группы, а петля гистерезиса очень узкая, то есть они также относятся к суперпарамагнитному типу. Для этих образцов экспериментально не удалось определить значение  $H_{cr}$ . Однако, зная величину  $H_c$ , в расчетах было принято минимальное значение  $H_{cr}$  для этих образцов с учетом условия  $H_{cr}/H_c \geq 10$  [21].

### ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Для согласования двух моделей (ДФ и ОДЭН) приведем более полные результаты расчетов по ДФ модели, так как в работах [11, 12] для некоторых характеристик были указаны только диапазоны значений.

Таблицы 3 и 4 содержат данные для образцов первой группы, для которых наилучшее согласие с экспериментом получили при следующих параметрах: средний размер двухфазных частиц 60 нм, относительная толщина титаномагнетитовой фазы находится в диапазоне 0.05–0.20 в зависимости от содержания титана, а общая объемная концентрация ферритмагнетика 0.5–0.6.

Из табл. 3 видно, что основной вклад в остаточную намагниченность вносит первая фракция, состоящая в основном из малодоменных химически неоднородных частиц. Поэтому далее будем анализировать и согласовывать магнитные свойства именно этой фракции.

Данные табл. 4 в целом хорошо коррелируют с условиями синтеза. Например, минимальное количество суперпарамагнитных частиц в образцах T05H и CrH4 связано с сильным окислением магнитного материала под действием температуры в первом случае или воздействием гидротермальной среды во втором.

**Таблица 2.** Гистерезисные характеристики образцов

Образец	$M_s$ , А м <sup>2</sup> /кг	$M_{rs}$ , А м <sup>2</sup> /кг	$\mu_0 H_c$ , мТл	$\mu_0 H_{cr}$ , мТл
T05L	26.4	2.9	5.6	14.9
T10L	19.5	2.1	4.8	12.6
T20L	14.1	1.9	6.0	13.8
T05H	23.8	4.2	8.8	18.3
CrIn	26.1	3.3	5.4	15.6
CrH4	17.3	4.0	9.0	17.6
CrH4Ar	32.9	5.5	8.9	20.5
CrS24	33.7	5.4	8.0	18.8
CrS72	33.2	5.0	8.3	20.2
T20R	28.9	0.35	0.51	1.9
PIn	40.1	0.11	0.12	–
PH4	31.2	0.07	0.08	–
PS4	41.1	0.13	0.12	–

**Таблица 3.** Намагниченности  $M_s$  и  $M_{rs}$  соответствующих трех фракций для первой группы образцов

Образец	$M_{s1}$ , А м <sup>2</sup> /кг	$M_{rs1}$ , А м <sup>2</sup> /кг	$M_{s2}$ , А м <sup>2</sup> /кг	$M_{rs2}$ , А м <sup>2</sup> /кг	$M_{s\ sp}$ , А м <sup>2</sup> /кг
T05L	10.1	2.9	0.3	0.07	16.0
T10L	7.3	2.0	0.2	0.05	12.0
T20L	6.2	1.8	0.3	0.08	7.6
T05H	22.1	3.8	0.6	0.36	1.1
CrIn	13.9	3.2	0.3	0.08	11.8
CrH4	15.7	3.5	0.8	0.50	0.8
CrH4Ar	27.1	5.1	0.6	0.35	5.3
CrS24	25.0	5.1	0.4	0.24	8.3
CrS72	22.6	4.8	0.4	0.18	10.2

**Таблица 4.** Концентрации  $C$  соответствующих трех фракций для первой группы образцов

Образец	$C_1$	$C_2$	$C_{sp}$
T05L	0.05	0.17	0.34
T10L	0.04	0.16	0.32
T20L	0.03	0.20	0.27
T05H	0.11	0.40	0.02
CrIn	0.07	0.20	0.22
CrH4	0.08	0.40	0.02
CrH4Ar	0.14	0.28	0.08
CrS24	0.11	0.27	0.12
CrS72	0.10	0.25	0.16

**Таблица 5.** Спонтанные намагниченности  $I_{s11}$  и  $I_{s12}$  фаз, коэрцитивная сила  $H_{c1}$  и коэрцитивная сила по остаточной намагниченности  $H_{cr1}$  фракции двухфазных частиц для первой группы образцов

Образец	$I_{s11}$ , кА/м	$I_{s12}$ , кА/м	$\mu_0 H_{c1}$ , мТл	$\mu_0 H_{cr1}$ , мТл
T05L	400	380	14.6	52.0
T10L	400	380	9.8	35.1
T20L	400	380	13.6	45.8
T05H	400	380	4.8	28.2
CrIn	400	380	8.0	35.1
CrH4	400	380	7.8	35.1
CrH4Ag	400	380	6.6	35.1
CrS24	460	440	8.3	40.5
CrS72	450	430	8.7	40.7

**Таблица 6.** Намагниченности  $M_s$  и  $M_{rs}$  соответствующих трех фракций для второй группы образцов

Образец	$M_{s1b}$ , А м <sup>2</sup> /кг	$M_{rs1b}$ , А м <sup>2</sup> /кг	$M_{s2b}$ , А м <sup>2</sup> /кг	$M_{rs2b}$ , А м <sup>2</sup> /кг	$M_{s nb}$ , А м <sup>2</sup> /кг
T20R	23.7	0.23	0.5	0.116	4.7
PIIn	22.9	0.11	0.3	0.004	17.0
PH4	12.8	0.06	0.2	0.007	18.1
PS4	25.9	0.13	0.3	0.001	15.0

**Таблица 7.** Концентрации  $C$  соответствующих трех фракций для второй группы образцов

Образец	$C_{1b}$	$C_{2b}$	$C_{nb}$
T20R	0.12	0.34	0.09
PIIn	0.12	0.17	0.21
PH4	0.07	0.16	0.31
PS4	0.13	0.19	0.19

**Таблица 8.** Спонтанные намагниченности  $I_{s1}$  и  $I_{rs1}$  фаз, коэрцитивная сила  $H_{c1}$  и коэрцитивная сила по остаточной намагниченности  $H_{cr1}$  фракции двухфазных частиц для второй группы образцов

Образец	$I_{s11}$ , кА/м	$I_{rs11}$ , кА/м	$I_{s12}$ , кА/м	$I_{rs12}$ , кА/м	$\mu_0 H_{c1}$ , мТл	$\mu_0 H_{cr1}$ , мТл
T20R	400	15	380	13	0.64	2.46
PIIn	400	8	380	7	0.24	0.99
PH4	400	10	10	5	0.11	0.58
PS4	400	11	380	10	0.16	0.88

В табл. 5 приведены принятые при расчете значения спонтанных намагниченностей магнетитовой  $I_{s11}$  и титаномагнетитовой  $I_{s12}$  фаз. Величины  $I_{s11}$  меньше, чем для однодоменного зерна магнетита, по причине магнитной неоднородности (размер зерна 60 нм) и нестехиометричности первой фазы. Значения коэрцитивной силы по остаточной намагниченности  $H_{cr1}$  вычисляли в рамках ДФ модели. Значения коэрцитивной силы первой фракции  $H_{c1}$  рассчитывали по значениям  $H_{cr1}$  с учетом взаимодействия между частицами и хаотизации их легких осей [11].

В табл. 6 и 7 приведены данные для содержащих в основном суперпарамагнитные частицы образцов второй группы, для которых наилучшее согласие с экспериментом получили при следующих параметрах: средний размер двухфазных частиц для образца T20R – 30 нм, для образцов серии P – 13 нм, относительная толщина титаномагнетитовой фазы 0.05 и 0.10, соответственно (абсолютные значения толщины примерно одинаковы: 1.5 и 1.3 нм). В этой группе первая фракция с объемной концентрацией  $C_{1b}$ , определяющая остаточную намагниченность насыщения образца, представлена заблокированными за счет магнитостатического взаимодействия частицами. Третья фракция с концентрацией  $C_{nb}$  содержит незаблокированные частицы первых двух фракций. Как и для образцов первой группы, общая объемная концентрация ферритмагнетика находится в диапазоне 0.5–0.6.

Видно, что параметры образца T20R заметно отличаются от остальных. Это объясняется тем, что по среднему размеру частиц (30 нм) он является пограничным между однодоменным и суперпарамагнитным состояниями.

В табл. 8 приведены принятые при расчете спонтанные намагниченности магнетитовой  $I_{s11}$  и титаномагнетитовой  $I_{s12}$  фаз. Дополнительно было введено понятие спонтанной намагниченности по остаточной намагниченности ( $I_{rs11}$  и  $I_{rs12}$ ), так как в нулевом внешнем поле происходит существенное уменьшение магнитных моментов фаз за счет влияния тепловых флуктуаций [22]. Коэрцитивные силы  $H_{cr1}$  и  $H_{c1}$  рассчитывали аналогично образцам первой группы.

В модели ДФ намагниченность образца рассчитывали в приближении равномерного распределения случайных полей взаимодействия  $H_i$  в интервале от  $-H_{max}$  до  $+H_{max}$ :

$$M(H_e) = \frac{1}{2H_{max}} \int_{-H_{max}}^{H_{max}} M(H_e, H_i) dH_i, \quad (1)$$

здесь  $M(H_e, H_i)$  определяется количеством частиц в различных магнитных состояниях [11]. Тогда в первом приближении расчет намагниченности

сводится к случаю невзаимодействующих частиц с учетом уменьшения критических полей на величину  $H_{\max}$ . Для условно слабого и условно сильно-го магнитостатического взаимодействия [19]:

$$\begin{aligned} H_{\max} &\approx 5C_1 I_{s1} \text{ при } C_1 < 0.07; \\ H_{\max} &\approx 1.3\sqrt{C_1} I_{s1} \text{ при } C_1 > 0.07. \end{aligned} \quad (2)$$

где  $I_{s1}$  – средняя спонтанная намагниченность двухфазного зерна. Характерное поле взаимодействия  $H_{\max}$  в основном определяется параметрами фракции двухфазных частиц, так как спонтанная намагниченность слабомагнитной фракции  $I_{s2}$  на два порядка ниже  $I_{s1}$ .

Известно, что при достаточно больших концентрациях ферримагнетика на процесс намагничивания образца существенно влияет магнитостатическое взаимодействие. Кроме того, как указывали выше, взаимодействие приводит к блокированию магнитных моментов части суперпарамагнитных частиц, которые вносят вклад в остаточную намагниченность. Используя приближение среднего поля, можно рассчитать функции распределения случайных полей для любых объемных концентраций ферримагнетика [20] и более строго учесть эти факторы.

Используя модель взаимодействующих однодоменных частиц [23] и известные значения намагниченностей  $M_s$  и  $M_{rs}$ , можно рассчитать эффективную спонтанную намагниченность  $I_{\text{eff}}$  частиц (модель ОДЭН). Введение понятия  $I_{\text{eff}}$  связано с неоднородным распределением магнитного момента по объему зерна, которое определяется образованием доменных и вихреподобных структур, а также химической неоднородности зерна [24–26].

Для нахождения величины  $I_{\text{eff}}$  первой фракции решали обратную задачу согласования теоретических значений намагниченности  $M_{\text{ТрФ}}$  и  $M_{\text{SD}}$ , рассчитанных по моделям ДФ и ОДЭН соответственно. Безразмерная намагниченность:

$$\zeta_{\text{ТрФ}} = \frac{M_{\text{ТрФ}}}{C_1 I_{\text{eff}}}, \quad C_1 = N \frac{V}{V}. \quad (3)$$

Здесь  $N$  – число ферримагнитных частиц со средним объемом  $v$  и концентрацией  $C_1$  в образце объемом  $V$ . Намагниченность системы одноосных ферримагнитных частиц, случайно распределенных в цилиндрическом объеме, определяется с помощью модифицированного метода моментов и разложения в ряд Грама–Шарлье [9, 20]:

$$\begin{aligned} \zeta_{\text{SD}} = \frac{M_{\text{SD}}}{C_1 I_{\text{eff}}} &= \text{erf}\left(\frac{x_0}{\sqrt{2}}\right) - \varphi_u(x_0) \times \\ &\times \left[ \frac{\gamma_1}{3} H_2(x_0) - \frac{\gamma_2}{12} H_3(x_0) - \frac{\gamma_1^2}{36} H_5(x_0) \right]. \end{aligned} \quad (4)$$

В наших расчетах  $x_0 = (H_0 + H_e + H_m)/\sigma$ , где  $H_0$  – поле перемагничивания частицы,  $H_e$  – внешнее поле,  $H_m$  и  $\sigma$  – среднее и среднеквадратичное значения поля взаимодействия, соответственно. Следует обратить внимание, что в модели ОДЭН использовали значения концентрации, рассчитанные в рамках модели ДФ (табл. 4 и 7). Среднее поле перемагничивания отдельной частицы  $H_0$  определяется из эксперимента как коэрцитивная сила по остаточной намагниченности  $H_{\text{cr}}$ . Функция  $\varphi_u(x_0)$  – плотность вероятности нормального распределения, где  $\gamma_1$  – асимметрия,  $\gamma_2$  – эксцесс,  $H_2, H_3, H_5$  – полиномы Чебышева–Эрмита 2-го, 3-го и 5-го порядка, соответственно. Намагниченность  $\zeta_{\text{SD}}$  зависит от  $I_{\text{eff}}$  через моменты функции распределения.

Значения эффективных спонтанных намагниченностей  $I_{s \text{ eff}}$  и  $I_{rs \text{ eff}}$  находят из условия равенства функций  $\zeta_{\text{ТрФ}}(I_{\text{eff}})$  и  $\zeta_{\text{SD}}(I_{\text{eff}})$  при подстановке значений  $M_s$  и  $M_{rs}$  для первой фракции из табл. 3 или 6.

Для намагниченности насыщения результаты для всех образцов при применении обеих моделей (ДФ и ОДЭН) полностью совпадают, так как внешнее поле велико ( $H_e = 5570$  кА/м). Для остаточной намагниченности насыщения величину  $I_{rs \text{ eff}}$ , полученную по модели ОДЭН, необходимо умножать на отношение  $H_{\text{cr}}/H_{c1}$ , которое учитывает разброс легких осей частиц и возникновение вихревых и доменных структур в нулевом внешнем поле [11].

Для образцов первой группы значение  $I_{rs \text{ eff}}$  получается равным средней спонтанной намагниченности  $I_{s1}$ , которая близка к  $I_{s11}$  (см. табл. 5), так как толщина титаномагнетитовой фазы мала.

Для заблокированных частиц, дающих вклад в остаточную намагниченность в образцах второй группы, средний по времени ненулевой магнитный момент равен (см., напр., [11]):

$$m(v, H_i) = v I_s \text{th}\left(\frac{v_b(H_i) I_s |H_i|}{kT}\right) = v I_{rs \text{ eff}}, \quad (5)$$

где  $I_s$  – спонтанная намагниченность ферримагнетика при температуре  $T$ ,  $v_b(H_i)$  – критический объем частицы, магнитный момент которой остается стабильным, когда на частицу действует поле взаимодействия  $H_i$ . В этом случае объем блокирования:

$$v_b(H_i) = \begin{cases} v_b / \left(1 + \frac{|H_i|}{H_0}\right)^2, & |H_i| \leq H_0; \\ v_b / \left(\frac{4|H_i|}{H_0}\right), & |H_i| > H_0. \end{cases} \quad (6)$$

**Таблица 9.** Эффективные спонтанные намагниченности  $I_{rs\text{ eff}}$  образцов второй группы

Образец	$I_{rs\text{ eff}}$ , кА/м
T20R	15.1
PIn	7.9
PH4	9.5
PS4	10.9

Поле перемагничивания  $H_0 \approx H_{cr1}$ ,  $v_b \approx 50kT/(I_s H_0)$  – объем блокирования при  $H_i = 0$  [27].

Тогда для суперпарамагнитных образцов (табл. 9)  $I_{rs\text{ eff}}$  существенно меньше, чем для образцов первой группы, так как в нулевом внешнем поле блокируются магнитные моменты меньшего количества частиц.

Сравнение данных табл. 8 (модель ДФ) и 9 (модель ОДЭН) показывает хорошее согласие значений  $I_{rs11}$  (относительная толщина титаномагнетитовой фазы мала, поэтому ее вклад в магнитный момент частицы незначителен) и  $I_{rs\text{ eff}}$ , что подтверждает правомерность использования модели ДФ для суперпарамагнитных образцов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе продемонстрирована согласованная применимость двух теоретических моделей, учитывающих магнитостатическое взаимодействие между ферримагнитными частицами, для описания магнитных свойств синтезированных композитов  $Fe_3O_4-Fe_{3-x}Ti_xO_4$ .

Преимуществом двухфазной модели является явный учет химической неоднородности и магнитостатического взаимодействия между фазами с использованием метода магнитных прямоугольников [28], что позволяет рассчитать число частиц в различных магнитных состояниях и поля перемагничивания.

Достоинством модели однодоменных частиц с эффективной спонтанной намагниченностью является более строгий учет магнитостатического взаимодействия при любых концентрациях ферримагнитных частиц, а также менее громоздкие расчеты при условии ограничения разложения функции распределения случайных полей взаимодействия несколькими первыми членами (ряды Грама–Шарлье или Эджворта) [20].

Показано, что обе модели могут быть применены не только к образцам, содержащим в основном однодоменные и малодоменные химически неоднородные ферримагнитные частицы, но и к образцам, состоящим преимущественно из суперпарамагнитных, в том числе химически неоднород-

ных, частиц, в которых остаточная намагниченность насыщения обеспечивается заблокированными за счет магнитостатического взаимодействия частицами.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhong Y., Liang X., Zhong Y., Zhu J., Zhu S., Yuan P., He H., Zhang J. Heterogeneous UV/Fenton degradation of TBBPA catalyzed by titanomagnetite: Catalyst characterization, performance and degradation products // *Water Res.* 2012. V. 46. P. 4633–4644.
- Zhang J., Zhang C., Wei G., Zhang C., Zhu J., He H., Liang X. Catalytic activity of titanomagnetite in heterogeneous fenton reaction: Contribution from structural  $Fe^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2017. V. 17. P. 7015–7020.
- Azarifar D., Abbasi Y., Badalkhani O. Sulfonic acid-functionalized titanomagnetite nanoparticles as recyclable heterogeneous acid catalyst for one-pot solvent-free synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones/thiones // *J. Iran. Chem. Soc.* 2016. V. 13. P. 2029–2038.
- Azarifar D., Asadpoor R., Badalkhani O., Jaymand M., Tavakoli E., Bazouleh M. Sulfamic-acid-functionalized  $Fe_{3-x}Ti_xO_4$  nanoparticles as novel magnetic catalyst for the synthesis of hexahydroquinolines under solvent-free condition // *Chemistry Select.* 2018. V. 3. P. 13722–13728.
- Azarifar D., Badalkhani O., Abbasi Y. Silica-modified magnetite  $Fe_3O_4$  nanoparticles grafted with sulfamic acid functional groups: an efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one and tetrahydrobenzo[b]pyran derivatives // *J. Sulfur Chem.* 2016. V. 37. P. 656–673.
- Liu J., Pearce C.I., Liu C., Wang Z., Shi L., Arenholz E., Rosso K.M.  $Fe_{(3-x)}Ti_xO_4$  nanoparticles as tunable probes of microbial metal oxidation // *J. Amer. Chem. Soc.* 2013. V. 135. P. 8896–8907.
- Pearce C.I., Qafoku O., Liu J., Arenholz E., Heald S.M., Kukkadapu R.K., Gorski C.A., Henderson C.M.B., Rosso K.M. Synthesis and properties of titanomagnetite ( $Fe_{(3-x)}Ti_xO_4$ ) nanoparticles: A tunable solid-state Fe(II/III) redox system // *J. Colloid Interface Sci.* 2012. V. 387. P. 24–38.
- McElhinny M.W., McFadden P.L. Paleomagnetism: continents and oceans // Academic Press, San Diego, 2000. 386 p.
- Kharitonskii P., Kirillova S., Gareev K., Kamzin A., Gurylev A., Kosterov A., Sergienko E., Valiullin A., Shevchenko E. Magnetic granulometry and Mössbauer spectroscopy of synthetic  $Fe_mO_n-TiO_2$  composites // *IEEE Trans. Magn.* 2020. V. 56. P. 7200209.
- Харитонский П.В., Костеров А.А., Гурьев А.К., Гареев К.Г., Кириллова С.А., Золотов Н.А., Аникиева Ю.А. Магнитные состояния двухфазных синтезированных частиц  $Fe_mO_n-Fe_{3-x}Ti_xO_4$ : экспериментальный и теоретический анализ // *ФТТ.* 2020. Т. 62. № 9. С. 1527–1530.
- Kharitonskii P., Zolotov N., Kirillova S., Gareev K., Kosterov A., Sergienko E., Yanson S., Ustinov A., Ralin A. Magnetic granulometry, Mössbauer spectroscopy,

- and theoretical modeling of magnetic states of  $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{--Fe}_{m-x}\text{Ti}_x\text{O}_n$  composites // Chinese Journal of Physics. 2022. V. 78. P. 271–296.
12. Харитонский П.В., Аникиева Ю.А., Золотов Н.А., Гареев К.Г., Ралин А.Ю. Микромагнитное моделирование композитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$  // ФТТ. 2022. Т. 64. № 9. С. 1323–1327.
  13. Hah H.Y., Gray S., Johnson C.E., Johnson J.A., Kolesnichenko V., Kucheryavy P., Goloverda G. Mössbauer spectroscopy of superparamagnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles // J. Magn. Magn. Mater. 2021. V. 539. P. 168382.
  14. Dunlop D.J. Superparamagnetic and single-domain threshold sizes in magnetite // J. Geophys. Res. 1973. V. 78. P. 1780–1793.
  15. Kucheryavy P., He J., John V.T., Maharjan P., Spinu L., Goloverda G.Z., Kolesnichenko V.L. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles with variable size and an iron oxidation state as prospective imaging agents // Langmuir. 2013. V. 29. P. 710–716.
  16. Johnson C.E., Johnson J.A., Hah H.Y., Cole M., Gray S., Kolesnichenko V., Kucheryavy P., Goloverda G. Mössbauer studies of stoichiometry of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ : characterization of nanoparticles for biomedical applications // Hyperfine Interact. 2016. V. 237. P. 27.
  17. Al-Omari I.A., Narayanaswamy V., Halder S., Hamdeh H.H., Alaabed S., Kamzin A.S., Muralee Gopi C.V.V., Khaleel A., Issa B., Obaidat I.M. Mössbauer investigations in hematite nanoparticles // Bioint. Res. Appl. Chem. 2022. V. 12. P. 4626–4636.
  18. Ралин А.Ю., Харитонский П.В. Магнитная метастабильность малых неоднородных ферромагнитных частиц // ФММ. 1994. Т. 78. № 3. С. 38–43.
  19. Щербаков В.П. О функции распределения молекулярных полей в системах со случайно распределенными центрами взаимодействия // ФММ. 1979. Т. 48. № 6. С. 1134–1137.
  20. Альмиев А.С., Ралин А.Ю., Харитонский П.В. Функции распределения полей диполь-дипольного взаимодействия разбавленных магнетиков // ФММ. 1994. Т. 78. № 1. С. 28–34.
  21. Kirschvink J.L., Jones D.S., MacFadden B.J. Magnetite biomineralization and magnetoreception in organisms. A new biomagnetism // Plenum Press. N.Y. 1985. 682 p.
  22. Ралин А.Ю., Харитонский П.В. Влияние тепловых флуктуаций на стабильность магнитного состояния малых двухфазных феррочастиц // ФММ. 2002. Т. 93. № 2. С. 9–14.
  23. Харитонский П.В. Магнитостатическое взаимодействие суперпарамагнитных частиц, рассеянных в тонком слое // ФТТ. 1997. Т. 39. № 1. С. 185–186.
  24. Roberts A.P., Almeida T.P., Church N.S., Harrison R.J., Heslop D., Li Y., Li J., Muxworthy A.R., Williams W., Zhao X. Resolving the origin of pseudo-single domain magnetic behavior // J. Geophys. Res. Solid Earth. 2017. V. 122. P. 9534–9558.
  25. Starowicz M., Starowicz P., Żukrowski J., Przewoźnik J., Lemański A., Kapusta C., Banaś J. Electrochemical synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles with controlled size // J. Nanoparticle Res. 2011. V. 13. P. 7167–7176.
  26. Roberts A.P., Tauxe L., Heslop D., Zhao X., Jiang Z. A critical appraisal of the “Day” diagram // J. Geophys. Res. Solid Earth. 2018. V. 123. P. 2618–2644.
  27. Néel L. Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec application aux terres cuites // Annales de Géophysique. 1949. V. 5. P. 99–136.
  28. Харитонский П.В., Фролов А.М. Моделирование магнитостатического взаимодействия в многослойных структурах // Изв. ВУЗов. Физика. 2010. Т. 53. № 3-2. С. 197–200.