

Титаномагнетиты со структурами распада магнетит – ульвошпинель, коэрцитивные свойства: моделирование и эксперимент

Ш.З. Ибрагимов

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Институт геологии, 420111, Казань,
ул. Кремлевская, 18, Россия
E-mail: Shamil.Ibragimov@ksu.ru

Аннотация

Исходя из экспериментальных данных предложены одно-, двух- и трехдоменные модели для структур распада магнетит – ульвошпинель. Модели представлены для нулевого состояния, состояния остаточной намагниченности насыщения. Особенности предложенных моделей является расчет магнитостатического взаимодействия между ферромагнитными матрицами магнетита, разделенными парамагнитными ламелями ульвошпинели. Рассчитаны критические размеры перехода матриц из однодоменного состояния в двухдоменное. На основании расчетов сделан вывод о том, что матрицы могут иметь только одно- или двухдоменную структуру. Рассчитаны параметры M_{rs}/M_s для матриц различных размеров, рассчитаны зависимости роста индуктивного магнитного момента M_i в полях до 25 мТл. Для двух образцов проведены исследования на электронном микроскопе с целью определения размеров структур распада. Для этих двух образцов проведено сопоставление экспериментальных данных с расчетными параметрами на основании предложенных моделей. Получена хорошая сходимость расчетных и экспериментальных параметров.

Ключевые слова: распад титаномагнетита, магнетит, ульвошпинель, энергия взаимодействия, размер структур распада, моделирование магнитного состояния.

Введение

Для траппов Якутской алмазоносной провинции типичны титаномагнетиты со структурами распада магнетит-ульвошпинель. Структуры распада в центральной части представляют собой титаномагнетиты, близкие по составу к магнетиту, окруженные ламелями, по составу близкие к ульвошпинели.

По данным просвечивающей электронной микроскопии установлено, что матрицы магнетита представляют собой прямоугольные образования от кубической формы до параллелепипедов. Размеры матриц и ламелей колеблются в довольно широких пределах: для матриц от первых десятков нанометров до первых сотен нанометров, для ламелей от 10 до 50 нм, матрицы по размерам подчиняются гауссовому распределению [Feinberg, 2006]. По мнению авторов [Evans, 2006] основным фактором, определяющим магнитные свойства титаномагнетитов со структурами распада магнетит - ульвошпинель, является магнитостатическое взаимодействие ферромагнитных матриц.

В данной работе предложена модель магнитного состояния титаномагнетитов со структурами распада магнетит - ульвошпинель с учетом магнитостатического взаимодействия и сопоставлены результаты моделирования с экспериментальными данными.

Экспериментальные данные

Коллекция образцов представлена долеритами Далдын - Алакитского междуречья Западной Якутии. Магнитно-минералогические измерения проводились на оборудовании палеомагнитной лаборатории Казанского федерального университета: измерения естественной остаточной намагниченности осуществлялись рок-генератором *JR-4*; начальной магнитной восприимчивости образцов – каппаметром *KLY-1*; термомагнитный анализ (ТМА) проводился на установке дифференциального термомагнитного анализа (ДТМА) [Буров, 1981]; зависимости индуктивной намагниченности от внешнего магнитного поля $M_i(B)$ и зависимости остаточной намагниченности от внешнего магнитного поля $M_r(B)$ измерялись на установке коэрцитивного спектрометра (КС) [Yasonov, 1998].

Из обширной коллекции образцов траппов (всего 285 образцов долеритов), по термомагнитному критерию [Артемова, 1988] (первый нагрев – одна магнитная фаза с T_c около 560°C , на повторном нагреве – продукты частичной гомогенизации структур распада магнетит-ульвошпинель), были отобраны 24 образца для дальнейших исследований. По этой коллекции образцов были измерены: естественная остаточная намагниченность (J_n), начальная магнитная восприимчивость (χ) и рассчитаны факторы Кенисбергера (Q); рассчитаны коэффициенты анизотропии (Ka) по трем измерениям во взаимно перпендикулярных направлениях значений χ и нормальной остаточной намагниченности (J_r), наведенной в поле 50 мТл.

Коэффициент анизотропии образцов изменяется в узких пределах – от 1.00 до 1.04 (среднее значение 1.02), т.е. анизотропия начальной магнитной восприимчивости и остаточной намагниченности практически отсутствует. Фактор Q образцов изменяется в пределах от 1.91 до 35.3 при среднем значении 7.40. Изменения значений α (минимум $379 \cdot 10^{-5}$ ед.СИ, максимум $1102 \cdot 10^{-5}$ ед.СИ, среднее $682 \cdot 10^{-5}$ ед.СИ) происходит в узких пределах, все различие в факторе Q обусловлено значительными вариациями значений естественной остаточной намагниченности. Необходимо отметить, что для образцов траппов, у которых на термомагнитных кривых первого и повторного нагревов регистрируются только магнетит (вероятно магнетит или титаномагнетиты со структурами распада магнетит – ильменит), значения α в несколько раз выше. Объяснить такое различие в значениях α разной концентрацией зерен ферромагнетиков в долеритах сложно, потому что образцы траппов с различными термомагнитными кривыми отобраны с одних обнажений.

Для регистрации изменений коэрцитивных свойств после частичной гомогенизации структур распада магнетит – ульвошпинель была проведена следующая серия экспериментов. По каждому из 24 образцов был подготовлен препарат, который мог поместиться в держатель установки ДТМА и в измерительную ячейку КС. Последовательность измерений: а) измерение на установке КС в поле до 500 мТл (до нагрева); б) первый нагрев на установке ДТМА в поле 100 мТл до 650°C ; в) измерение на установке КС в поле до 500 мТл (после нагрева); г) повторный нагрев на установке ДТМА в поле 100 мТл до 650°C .

На рисунке 1 показаны результаты всего цикла экспериментов образца 14_6. Как видно из рисунка, после прогрева образца, в результате частичной гомогенизации структур распада, значения поля, разрушающего остаточную намагниченность насыщения B_{cr} и значения коэрцитивной силы B_c , уменьшаются примерно вдвое. Уменьшение этих параметров отмечается для всех образцов. На рисунке 2 показаны диаграммы Дея – Данлопа образцов до и после нагрева. До нагрева образцы группируются в области одно- и псевдооднодоменных (ОД – ПОД) состояний (значения M_{rs}/M_s в пределах от 0.1 до 0.23, значения B_{cr}/B_c от 1.7 до 2.6). После нагрева образцов, в результате частичной гомогенизации структур распада магнетит – ульвошпинель, происходит смещение в сторону многодоменного (МД) состояния (значения M_{rs}/M_s в пределах от 0.06 до 0.17, значения B_{cr}/B_c от 2.1 до 4.4). Изменение параметров M_{rs}/M_s и B_{cr}/B_c в результате нагрева будут зависеть от размеров структур распада и от режима нагревания.

Для двух образцов (14_6 и 10_18) были получены снимки структур распада (рисунок 3). Снимки были получены на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе *Merlin* компании *Carl Zeiss* в отраженных электронах, полированная поверхность аншлифа предварительно травилась соляной кислотой. По каждому образцу были посчитаны площади структур распада (ферромагнитных матриц) и относительное удлинение матриц (отношение сторон прямоугольников), результаты показаны на рисунке 4.

Для определения состава титаномагнетитов со структурами распада магнетит - ульвошпинель, на 10 образцах был проведен микронзондовый анализ. В результате анализа были получены следующие значения (по содержанию ульвошпинелевого минала в первичном титаномагнетите): минимальное значение – 40.4 % ($Fe_{2.6}Ti_{0.4}O_4$), максимальное – 62.9 % ($Fe_{2.37}Ti_{0.63}O_4$), среднее – 49.6 % ($Fe_{2.5}Ti_{0.5}O_4$).

Выводы по экспериментам:

1. Отмечается отсутствие анизотропии начальной магнитной восприимчивости и остаточной намагниченности в образцах, содержащих титаномагнетит со структурами распада магнетит – ульвошпинель.
2. Наблюдается заниженные значения начальной магнитной восприимчивости в образцах, по сравнению с образцами с титаномагнетитами без данных структур распада.
3. Регистрируется изменение доменной структуры образцов в результате нагрева - от однодоменной (ОД) – псевдооднодоменной (ПОД) к многодоменной (МД). Это изменение обусловлено частичной гомогенизацией структур распада магнетит – ульвошпинель в результате нагрева. Можно использовать как дополнительный критерий определения структур распада магнетит - ульвошпинель в горных породах.

Описание модели

Для расчетов магнитостатической энергии каждой матрицы и энергии взаимодействия соседних магнетитовых матриц была выбрана модель расчетов поверхностных зарядов (домены однородно намагничены). Для расчета кубической матрицы каждая грань куба разбивалась на 30 x 30 элементарных ячеек, для которых рассчитывался заряд (рис.5а). Для параллелипипеда количество ячеек по оси удлинения (в нашем случае ось Y) увеличивалось пропорционально удлинению.

В выбранной системе координат структуры распада ориентированы по координатным осям, тогда как оси легкого намагничивания (ОЛН) магнетита будут ориентированы по пространственным диагоналям куба. Для структур распада магнетит-ульвошпинель, где ферромагнитные матрицы составляют пространственную структуру со значительным числом матриц, это является значимым фактором. Для ОД матриц этот факт не является существенным, потому что магнитостатическая энергия (и можно предположить, что также и энергия взаимодействия матриц) значительно больше кристаллографической энергии. А вот в случае двух- и трехдоменной структур, когда объемы доменов будут значительными, эти энергии будут сопоставимы. Поэтому модель для двухдоменного состояния построена с учетом направления ОЛН. На рис.5б показана модель для одной матрицы двухдоменного состояния. Верхняя и нижняя грань матрицы разбита на диагональные полосы (для кубической матрицы число полос – удвоенное количество ячеек по оси Y), боковые грани разбиты на полосы, параллельные оси Z . Такое построение обеспечивает направление вектора J_s в доменах по ОЛН, а также позволяет изменять объемы доменов включением в домен новых полос.

Очевидно, что магнитостатическое взаимодействие ближайших граней соседних матриц будет отрицательным (минимальным) при разных по знаку зарядах на этих гранях. Это накладывает условие на пространственную ориентацию векторов J_s в каждой матрице (для ОД матриц) или взаимному пространственному положению доменов и доменных стенок в матрицах в случае многодоменного состояния.

Минимум внутренней энергии каждой матрицы рассчитывался по сумме следующих энергий: энергии кристаллографической анизотропии $E_{кр}$; магнитостатической энергии $E_{мс}$; энергии взаимодействия граней соседних матриц $E_{вз}$; обменная энергия $E_{об}$ доменной стенки; магнитная энергия E_m во внешнем магнитном поле.

Расчет энергии кристаллографической анизотропии для кубических кристаллов, к которым относится и магнетит, проводился по формуле [Ивановский, 1981]:

$$E_{кр} = V \cdot \left[\begin{array}{l} K_1 \cdot (\cos^2 \alpha \cdot \cos^2 \beta + \cos^2 \beta \cdot \cos^2 \gamma + \cos^2 \alpha \cdot \cos^2 \lambda) + \\ K_2 \cdot \cos^2 \alpha \cdot \cos^2 \beta \cdot \cos^2 \gamma \end{array} \right]$$

где:

K_1 и K_2 – константы анизотропии, соответственно равные (при 20⁰С) $-1,3 \cdot 10^4$ и $-0,28 \cdot 10^4$ (Дж/м³);

V – объем магнетитовой матрицы;

α, β, γ – углы между намагниченностью насыщения J_s матрицы и координатными осями, соответственно x, y и z .

Элементарный заряд каждой элементарной площадки рассчитывался как:

$$z = J_s \cdot S \cdot \cos(J_s \wedge n)$$

где:

J_s – намагниченность насыщения магнетита (480 А/м);

S – площадь элементарной площадки;

$J_s \wedge n$ – угол между направлением J_s и нормалью к S .

Для однородно намагниченной ОД матрицы расчет поверхностных зарядов не сложен. При наличии доменной стенке в матрице непрерывный поворот вектора J_s в доменной стенке аппроксимируется постоянным направлением вектора J_s в каждой полосе, входящей в доменную стенку. За направление J_s в каждой полосе доменной стенки принимается среднее направление между крайними направлениями в полосе.

Магнитостатическая энергия одной матрицы E'_{mc} рассчитывалась как:

$$E'_{mc} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{z_i \times z_j}{r_{ij}}$$

где:

n – количество элементарных зарядов на всех 6 гранях матрицы;

r_{ij} – расстояние между зарядами z_i и z_j .

Сопоставление результатов расчета для кубических ОД матриц различных размеров предложенным способом и расчета методом *RRA* [Dunlop, 1997] показало, что относительная погрешность расчетов двумя способами не превышала 2% .

При наличии доменной стенки необходимо учитывать обменную энергию $E'_{об}$. Плотность обменной энергии (на единицу площади) 180-градусной доменной стенки при равномерном развороте вектора J_s для каждой полосы будет [Вонсовский, 1971]:

$$E'_{об} = A \cdot \int_0^l \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 dl = A \cdot \frac{\pi^2}{L^2} \cdot l$$

где:

L – ширина доменной стенки;

π/L – угол разворота вектора J_s на единицу длины доменной стенки;

l – ширина полосы доменной стенки;

A – обменная константа ($0,67 \cdot 10^{-11}$ Дж/м).

В предлагаемой модели полосы имеют разную длину (рис.5б). При расчете обменной энергии это необходимо учитывать, потому от полосы к полосе доменной стенки меняется площадь поверхности доменной стенки, в которой происходит разворот

вектора J_s . Тогда обменная энергия доменной стенки будет равняться сумме обменных энергий всех полос, входящих в доменную стенку:

$$E_{об} = \sum_{i=1}^n E'_{об} \cdot a \cdot c_i$$

где:

a – ребро матрицы (по оси Z);

c_i – длина i -полосы;

n – количество полос в доменной стенке.

Длина полосы в матрице непрерывно изменяется (рис.5б) – на плоскости XOY полосы имеют вид трапеций. Поэтому для расчета обменной энергии вводится эффективная длина полосы c_i – полосы аппроксимируются прямоугольниками равной площади трапеции.

Для двухдоменных матриц расчет энергии кристаллографической анизотропии проводился для каждой призмы матрицы отдельно, по причине разного объема призм. $E_{кр}$ матрицы с доменными стенками равнялось сумме энергий кристаллографической анизотропии всех призм.

Расчет энергии взаимодействия между двумя ближайшими гранями соседних матриц проводится суммированием взаимодействия каждого заряда грани матрицы со всеми зарядами соседней матрицы:

$$E_{вз} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \phi(z_i) \cdot z_j$$

где:

z_i – заряд i -элементарной площадки грани основной матрицы;

z_j – заряд j -элементарной площадки грани взаимодействующей матрицы;

$\phi(z_i)$ – магнитный потенциал заряда z_i в точке заряда z_j ;

n – количество элементарных площадок на ближайших гранях соседних матриц.

Методика расчета потенциала от магнитного заряда, находящегося между двумя бесконечными по простираению пластинами с большими значениями магнитной проницаемости приводится в работе [Бинс, 1970]. В основу положен метод отражения зарядов на границах разделов. Отображения образуют бесконечный ряд удаленных на одинаковые расстояния пар равных по величине и противоположных по знаку зарядов, расположенных симметрично относительно обеих пластин. Решение задачи при нахождении заряда на одной из пластин отсутствует. Минимальное расстояние нахождения заряда от одной из пластин, для которого существует решение задачи, равно 0,03 от расстояния между пластинами. Это минимальное расстояние найдено путем последовательного приближения заряда к одной из пластин. Коэффициент отражения

равен $(\mu_2 - \mu_1)/(\mu_2 + \mu_1)$. Магнитная проницаемость ульвошпинели $\mu_1 = 1$, магнитная проницаемость магнетита $\mu_2 = 70$ [Физические ..., 1991]. Ограничиваясь 10 парами отражений, можно рассчитать потенциал заряда z_i в точке нахождения заряда z_j как суперпозицию потенциалов заряда z_i и 20 мнимых зарядов. Таким образом, энергия взаимодействия заряда z_i с зарядом z_j равняется

$$E'_{\text{вз}} = \frac{z_i \cdot z_j}{r_{ij}} + \left(\frac{\mu_2 - \mu_1}{\mu_2 + \mu_1} \right) \times \sum_{k=1}^{20} \frac{z_j \cdot z_k}{r_{kj}} = z_j \cdot \phi(z_i)$$

где:

r_{ij} – расстояние между z_i и z_j ;

r_{kj} – расстояние между мнимым зарядом z_k и z_j .

Магнитное состояние всей структуры распада будет определяться минимумом суммарной энергией E_c :

$$E_c = \sum_{m=1}^n \left(E_{\text{кр}_m} + E_{\text{об}_m} + E_{\text{мс}_m} + E_{\text{вз}_m} \right)$$

где:

n – количество матриц в модели структуры распада.

Из проведенных экспериментов следует, что анизотропия у образцов со структурами распада практически отсутствует. В рамках предлагаемой модели, при наличии пространственных ограничений на направления векторов J_s в доменах (отрицательная энергия взаимодействия), это условие выполнить невозможно. Делается предположение, что в образце существует не одна структура распада, а значительное число. Это предположение не лишено смысла, так как в реальном образце наблюдается не одно зерно титаномagnetита, а множество зерен. Вероятно, что в каждом зерне структура распада ориентирована по-своему. В рамках предлагаемой модели оси Z системы координат отдельных структур распада распределены по сфере.

Программы расчетов написаны автором на языке Pascal в программной среде Delfi 7.0.

Результаты моделирования

Моделирование распада для однодоменных (ОД) ферромагнитных матриц показало, что энергия взаимодействия кубических матриц не зависит от направления вектора намагниченности насыщения (J_s). Для матриц кубической формы магнитостатическая энергия также постоянна и не зависит от направления J_s [Amar, 1958]. Следовательно, минимум энергии кубических матриц будет определяться только $E_{\text{кр}}$.

Нулевое состояние (НС) должно соответствовать минимуму суммарной энергии и отсутствию остаточной намагниченности ($J_r = 0$). В качестве нулевого состояния ОД предложена модель, в основе которой блок из 8 матриц, дальнейшее увеличение числа матриц в одном зерне происходит за счет наращивания количества блоков. Условие $J_r = 0$ по оси Z для блока кубических матриц можно достигнуть различными комбинациями направлений J_s в матрицах, главное – чтобы J_s совпадало с ОЛН и ближайшие грани соседних матриц обладали различными по знаку зарядами. Состояние J_{rs} для модели кубических матриц реализуется просто – все J_s матриц занимают положение ОЛН, ближайшее к направлению внешнего магнитного поля.

Для удлиненных вдоль оси Y ОД ферромагнитных матриц, нулевое состояние имеет совершенно другой вид. Условие минимума суммарной энергии реализуется при отрицательном взаимодействии ближайших граней соседних матриц – таких положение несколько. Но вектор J_s каждой матрицы располагаются в диагонали сечения матрицы плоскостью xOz (перпендикулярно удлинению). Хотя при этом несколько возрастает магнитостатическая и кристаллографическая энергии, однако при такой конфигурации векторов J_s матриц энергия взаимодействия минимальна, что сказывается на суммарной энергии. Состояние J_{rs} для удлиненных матриц реализуется за счет выстраивания направлений J_s матриц в диагонали плоскости xOz в положении, ближайшем к направлению внешнего магнитного поля.

Конфигурация двухдоменных (2Д) матриц с минимальной суммарной энергией показана на рисунке 6, направления векторов J_s и направления разворота в доменных стенках даны в таблице 1. Минимум энергии обусловлен отрицательным взаимодействием ближайших доменов и доменных стенок соседних матриц. В НС, для обеспечения $J_r = 0$, необходимо, чтобы домены одной матрицы были одинаковы по объему. Требование минимума энергии взаимодействия приводит к равным объемам доменов всех матриц. Для обеспечения $J_r = 0$ доменные стенки располагаются в «шахматном» порядке – поворот вектора J_s в ДС через направление $+Z$ соседствует с поворотом через $-Z$. Поиск минимума энергии в нулевом состоянии проводился последовательным увеличением объема доменов: в первоначальном положении домены занимают одну полосу, все остальное ДС; в конечном положении домены занимают максимальный объем, а ДС имеют минимальный объем. Аналогично проводился поиск минимума энергии в положении J_{rs} . В положении J_{rs} все ДС имеют единое направление поворота вектора J_s в ДС, $+Z$. Расчеты показывают, что для кубических двух доменных матриц объемы доменов в положении НС и J_{rs} одинаковы. Удлинение матриц в 2 раза по оси y принципиально не меняет методику расчета. Для удлиненных матриц (удлинение 2) количество полос увеличивается до 90

(для сравнения, у кубических матриц полос 60). Соответственно меняется объем доменов и толщина ДС в НС и J_{rs} состояниях. Данные расчетов для положения доменных стенок в 2Д структуре матриц приведены в таблице 2.

Трех доменная структура матриц реализуется на тех же принципах, что и двух доменная. Отличие состоит в том, что крайние домены имеют одинаковые направления вектора J_s , а средний домен направлен в противоположную сторону. Для нулевого состояния ДС в одной матрице имеют разные знаки, а для J_{rs} – одинаковые знаки.

На основании предложенных моделей ОД, 2Д и 3Д нулевых состояний был рассчитан критический размер переходов ОД – 2Д и 2Д – 3Д состояний для кубических матриц. В основу расчета была принята методика, описанная в работе [Щербаков, 1977]. Результаты расчетов показаны на рисунке 7. Суммарная энергия нормировалась на величину $2J_s^2 a^3$, где a – размер ребра куба. Расчет для кубической частицы магнетита (без взаимодействия) проводился по предложенной в данной работе методике. Несмотря на то, что в расчет заложены различающиеся 2Д и 3Д модели (в работе [Щербаков, 1977] ДС, домены и ось легкого намагничивания параллельны грани куба; векторы J_s для доменов и ДС ортогональны), результаты расчета для отдельной частицы магнетита, проведенные автором, полностью совпадают с результатами работы [Щербаков, 1977] - критический размер перехода ОД – 2Д равен 60 нм, критический размер перехода 2Д – 3Д равен 110 нм.

Результаты расчетов с учетом взаимодействия показывают: значение критического размера перехода ОД- 2Д 120 нм; переход 2Д – 3Д до размеров ребра куба 600 нм отсутствует. По экспериментальным данным [Хисина, 1987] размер структур распада магнетит – ульвошпинель, как правило, не превышает 600 нм. Таким образом, результаты моделирования показывают, что в структурах распада магнетит – ульвошпинель все матрицы находятся либо в однодоменном, либо в двух доменном состоянии. Удлинение матриц в два раза по оси y приводит к увеличению критического размера перехода из ОД в 2Д состояние матриц до 140 нм.

Исходя из моделей, были рассчитаны параметры M_{rs}/M_s для матриц различных размеров. Значение M_s определялось как произведение J_s матрицы на ее объем. Величина M_{rs} рассчитывалась через состояние намагниченности насыщения матрицы. Результаты расчетов для кубических и удлиненных матриц показаны в таблице 3.

Для однодоменных частиц были рассчитаны параметры B_c и B_{cr} . Для кубических матриц: B_c постоянно и равнялось 10,8 мТл; B_{cr} изменялось от 20,6 мТл для 30 нм до 20,4 мТл для 120 нм. Для удлиненных ОД матриц (удлинение 2) B_c изменялось от 10,8 мТл (30 нм) до 11,4 мТл (180 нм), параметр B_{cr} – в пределах от 24,0 мТл для 30 нм до 23,4 мТл для

180 нм. Параметры V_c и V_{cr} для двухдоменных матриц не рассчитывались, так как был неясен механизм смены знака доменной стенки под действием внешнего магнитного поля.

Были рассчитаны зависимости магнитного момента матриц $M_i(B)$ в полях до 25 мТл – в пределах смещения доменных границ в двух доменной структуре матриц. Результаты расчетов показаны на рисунке 8. Для однодоменных матриц рост индуктивной намагниченности практически подобен росту J_i для однодоменных изолированных (невзаимодействующих) частиц магнетита – особенно это справедливо для кубических матриц, потому что, как сказано выше, энергии взаимодействия и собственной магнитостатики кубических матриц не зависят от направления J_s . Для удлинённых ОД матриц эти энергии зависят от направления J_s в матрицах – как следствие наблюдается замедленный рост M_i , по сравнению с кубическими матрицами, в полях свыше 10 мТл. Различие роста M_i для ОД матриц в малых полях до 10 мТл, вероятно, обусловлено различием в нулевых состояниях кубических и удлинённых ОД матриц.

Для матриц 2Д рост M_i с увеличением внешнего магнитного поля резко отличается от ОД матриц. До 4 мТл значение M_i остается равным нулю. При дальнейшем увеличении поля рост остается незначительным. С увеличением размера матриц, или с удлинением матриц, рост уменьшается. Это объясняется тем, что в нулевом состоянии 2Д матриц направление J_s соседних доменов соседних матриц направлены противоположно (условие минимума энергии взаимодействия). Увеличение объемов доменов, J_s которых направлено по полю, требует уменьшения объема доменов, векторы J_s которых направлены против поля. Это приводит к увеличению энергии взаимодействия, которое должно компенсироваться увеличением магнитной энергии доменов при увеличении поля за счет смещения доменных границ. Удлинение матриц приводит к тому, что увеличиваются размеры доменов (табл.1), следовательно, для смещения доменных границ требуется большая магнитная энергия, рост J_i для удлинённых частиц начинается с 5 мТл.

Сопоставление результатов моделирования с экспериментальными данными

На диаграмме Дея – Данлопа до нагрева образцов (рис.2) все образцы, по параметру M_r/M_s , лежат в области двухдоменных структур распада. По размерам большинство структур распада образцов 14_6 и 10_18 (рис.4) приходятся на область однодоменных матриц (примерно 85% матриц для образца 14_6 и 50% для образца 10_18). Однако измеряемой величиной в установках является магнитный момент, который прямо пропорционален объему матриц. Распределение по объему матриц будет смещено в

сторону большего размера матриц. Даже незначительная часть матриц большего размера будет в большей степени определять общую доменную структуру образца.

Используя результаты расчетов зависимости индуктивного магнитного момента от размера матриц в полях до 25 мТл (рис.8) и распределения матриц по данным электронной микроскопии (рис.4), были рассчитаны модельные кривые образцов 14_6 и 10_18. Для расчета распределение по плоскости пересчитывалось в распределение по объемам, при условии, что третье ребро параллелепипеда равнялось b (короткой оси). Соответствующей части объема приписывалась модельная кривая, затем эти модельные кривые суммировались. В результате получали кривую, которая сравнивалась с экспериментальной кривой (рис.9). По подобной методике были рассчитаны и значения M_{rs}/M_s образцов 14_6 и 10_18. В результате расчетов получены значения 0.21 и 0.17, по экспериментальным данным значения этого параметра соответственно равны 0.22 и 0.18. Сравнение расчетных значений с экспериментальными показывает, что предложенные модели одно- и двухдоменных состояний структур распада магнетит – ульвошпинель близки к истинным.

Выводы по моделированию:

1. Разработаны модели для структур распада магнетит-ульвошпинель для однодоменных, двух- и трехдоменных ферромагнитных матриц.
2. По данным моделирования показано, что в структурах распада магнетит-ульвошпинель реализуются только однодоменное и двухдоменное состояние ферромагнитных матриц. Критический размер перехода из однодоменного в двухдоменное состояние для структур распада магнетит – ульвошпинель оценивается в 120 нм, что примерно вдвое больше чем для отдельных кубических частиц магнетита.
3. Для двухдоменных матриц рост индуктивной намагниченности начинается в полях, значительно превышающих 1 мТл, т.е. значение начальной магнитной восприимчивости для двухдоменных ферромагнитных матриц равно нулю. Для однодоменных кубических матриц значения χ равно значению χ отдельной кубической частицы магнетита. Для удлиненной ОД матрицы значение χ несколько ниже, чем у ОД кубической матрицы.
4. Сопоставление экспериментальных данных с результатами моделирования показывают неплохую сходимость.

Список литературы

1. Артемова Т.Г., Гапеев А.К. О распаде твердых растворов в системе магнетит-ульвошпинель//Изв.АН СССР. Сер.Физика Земли. 1988. №12. С.82-87.
2. Бинс К., Лауренсон П. Анализ и расчет электрических и магнитных полей. М., Энергия, 1970, 376 с.
3. Буров Б.В., Ясонов П.Г. Введение в дифференциальный термомагнитный анализ горных пород. Казань: КГУ. 1981. 168 с.
4. Вонсовский С.В. Магнетизм. М., Наука, 1971, 1031 с.
5. Ибрагимов Ш.З., Ясонов П.Г. Оценка состава титаномагнетитов со структурами распада магнетит-ульвошпинель по данным термомагнитного анализа// Изв.РАН Сер.Физика Земли. 1999. №11. С.91-96.
6. Ивановский В.И., Черникова Л.А. Физика магнитных явлений. /Под ред. Е.И.Кондорского. М., Изд-во МГУ, 1981, 288с.
7. Физические величины. Справочник /Под ред. И.С.Григорьева, Е.З. Мейлиховой. , М., Энергоатомиздат, 1991, 1232 с.
8. Хисина Н.Р. Субсолидусные превращения твердых растворов породообразующих минералов. М., Наука. 1987. 206 с.
9. Щербаков В.П. К теории магнитных свойств псевдооднодоменных зерен //Изв. АН СССР, сер. Физика Земли, 1978, №5 С.57 – 66.
10. Amar H. *Magnetization mechanism and domain structure of multidomain particles*//*Physical Review, Vol.111, N 1, 1958, p.149 – 153.*
11. Dunlop D.J., Ozdemir O. *Rock Magnetism: Fundamentals and Frontiers. Cambridge University Press. Cambridge and New York. 1997. 573 p.*
12. Evans M.E., Krasa D., Williams W., Winklhofer M. *Magnetostatic interactions in a natural magnetite-ulvospinel system*// *J. Geophys. Res.*, 2006, V. 111, B12S16, doi:10.1029/2006JB004454,
13. Feinberg J.M., Harrison R.J., Kasama T., Dunin-Borkowski R.E., Scott G.R., Renne P.R. *Effects of internal mineral structures on the magnetic remanence of silicate-hosted titanomagnetite inclusions: An electron holography study*// *J. Geophys. Res.*, 2006, V. 111, B12S15, doi:10.1029/2006JB004498
14. Yasonov P.G., Nourgaliev D.K., Bourov B.V., Heller F. *A modernized coercivity spectrometer* // *Geologica Carpathica*. 1998. V.49. N3. p.224.

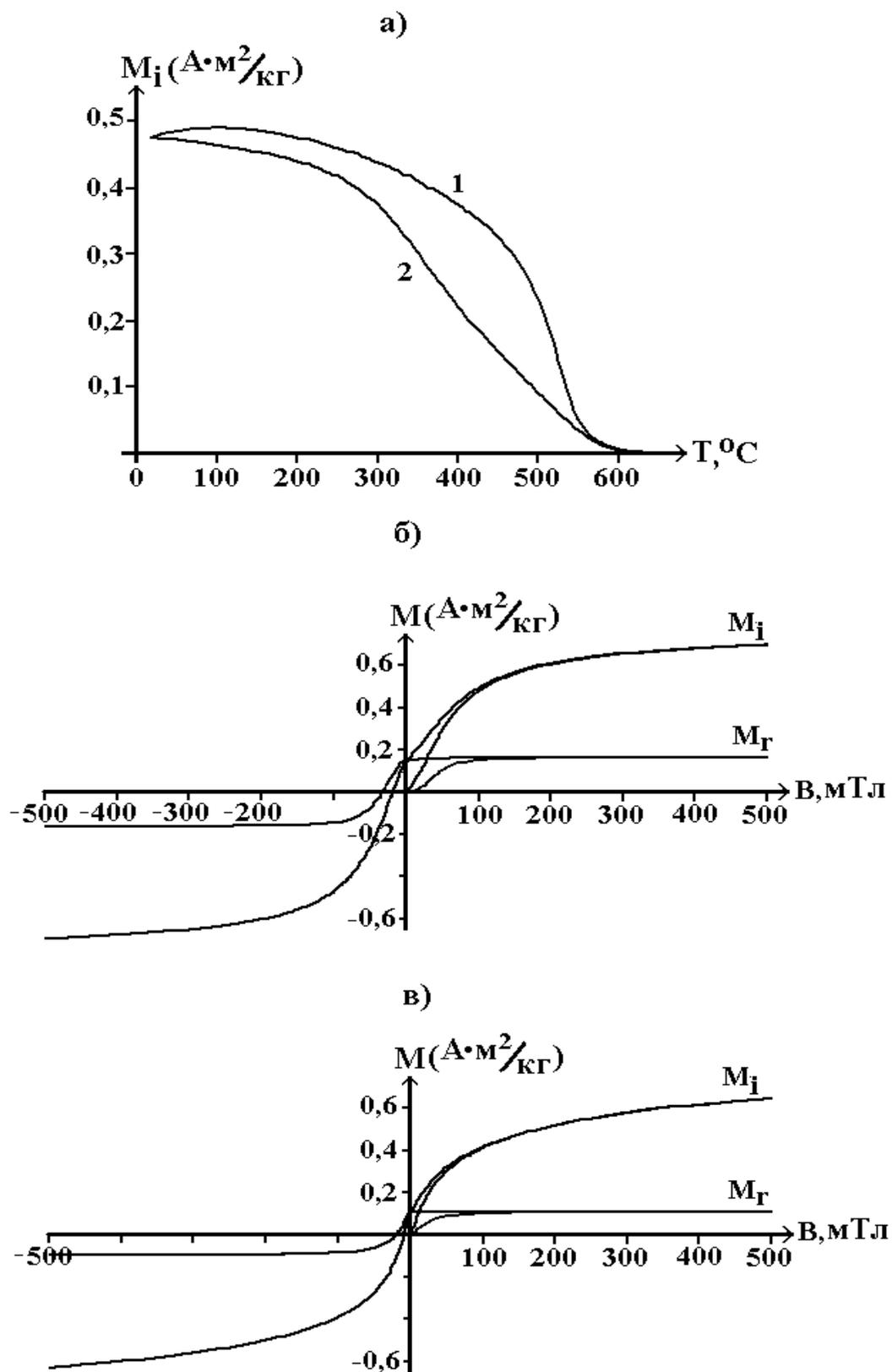


Рис.1.

Экспериментальные данные образца 14_6:

а) Зависимости индуктивного магнитного момента M_i от температуры, измеренного в поле $B = 100$ мТл, 1 – первый нагрев; 2 – повторный нагрев;

б) зависимости $M_i(B)$ и остаточного магнитного момента $M_r(B)$ до нагрева образца;

в) зависимости $M_i(B)$ и $M_r(B)$ после первого нагрева образца.

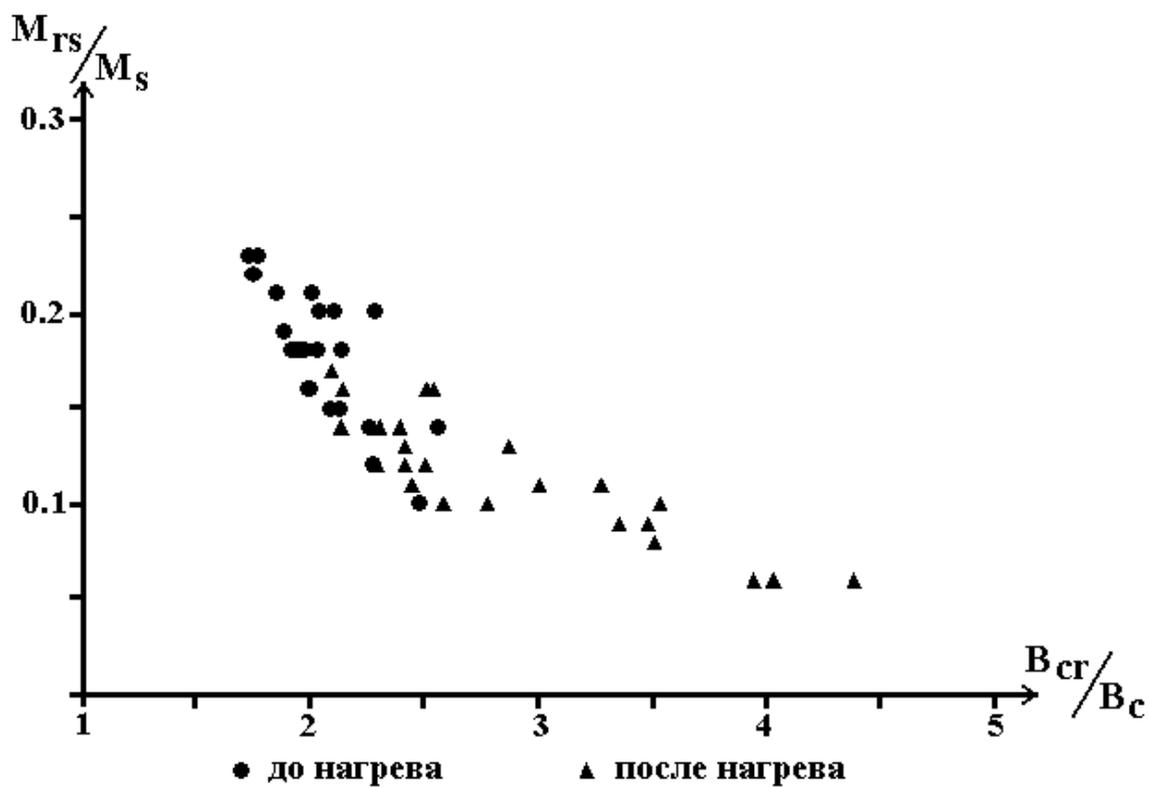


Рис.2. Диаграмма Дея-Данлопа образцов коллекции до и после нагрева до 720⁰С

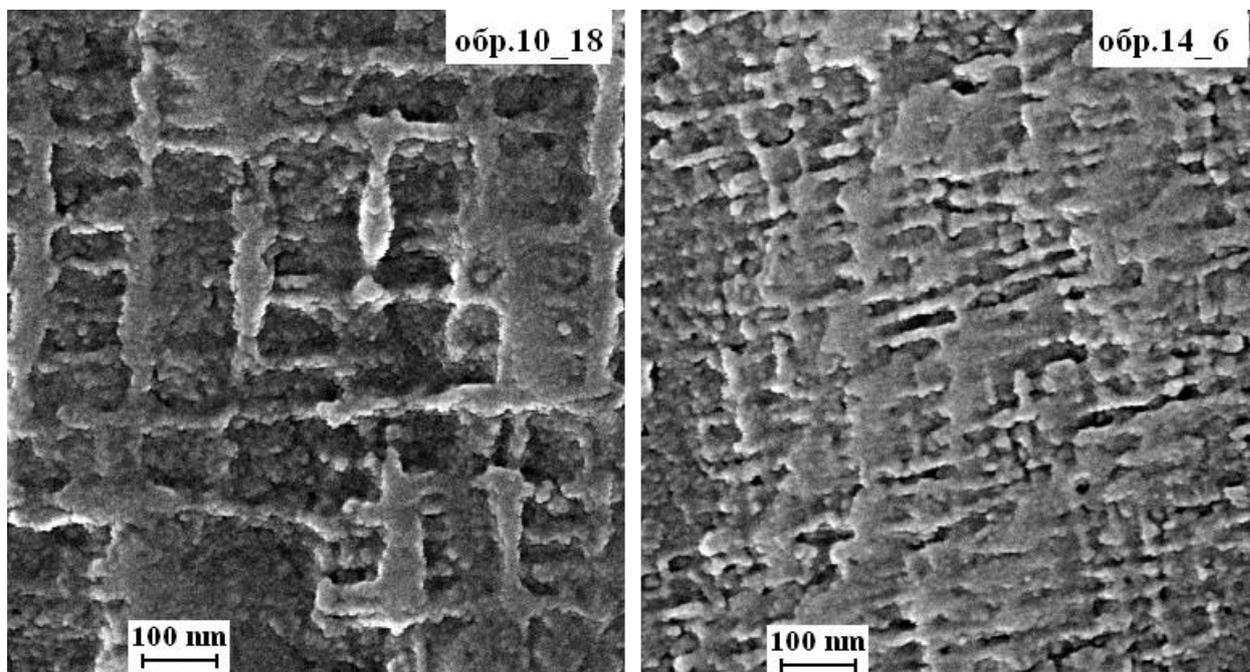


Рис.3. Фотографии в отраженных электронах поверхности аншлифов.

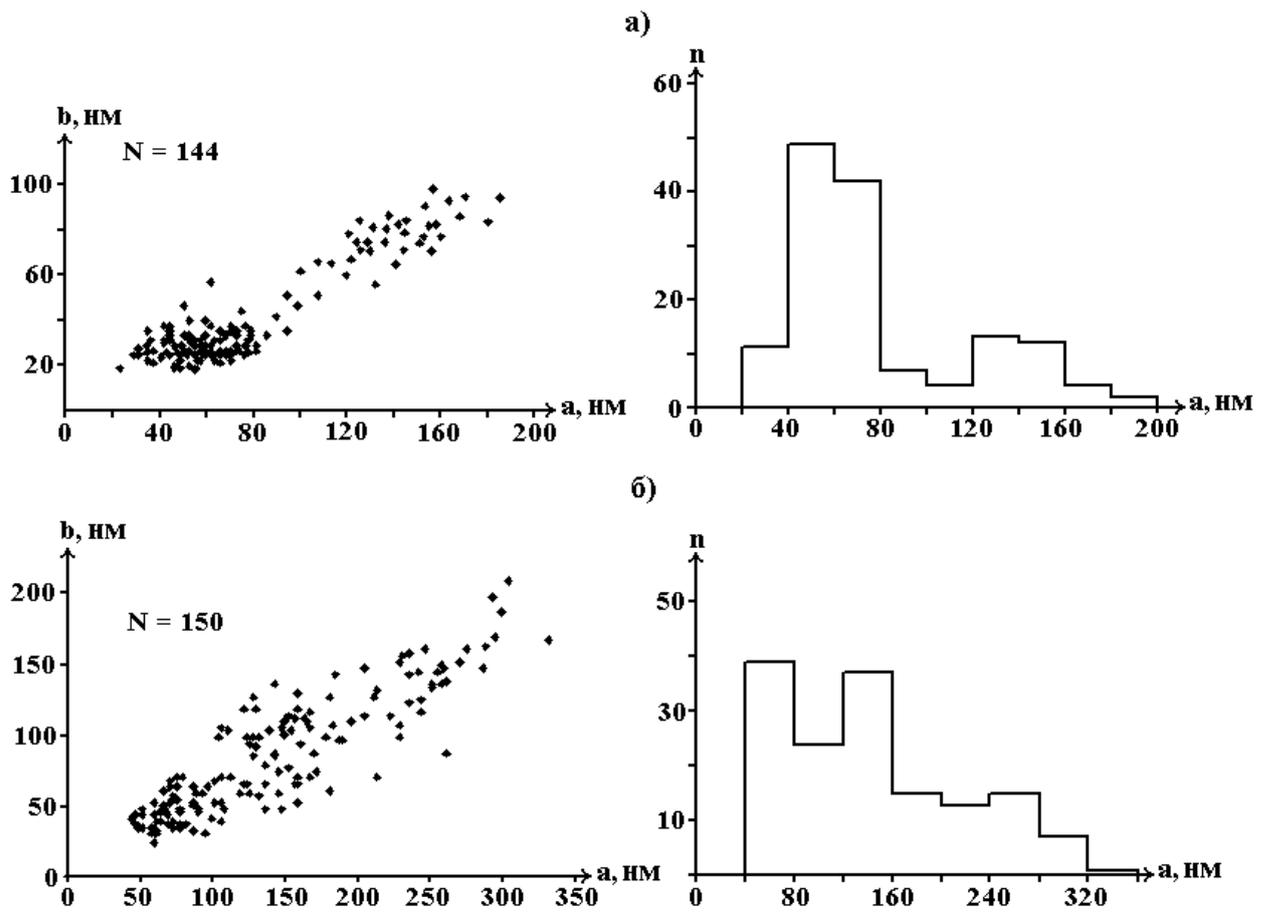


Рис.4.

Распределение по размерам структур распада: а) – образец 14_6, б) – образец 10_18.

Условные знаки: а – размер структур распада по длинной оси, b – размер структур по короткой оси, N – суммарное количество структур распада, n – количество структур распада в интервале.

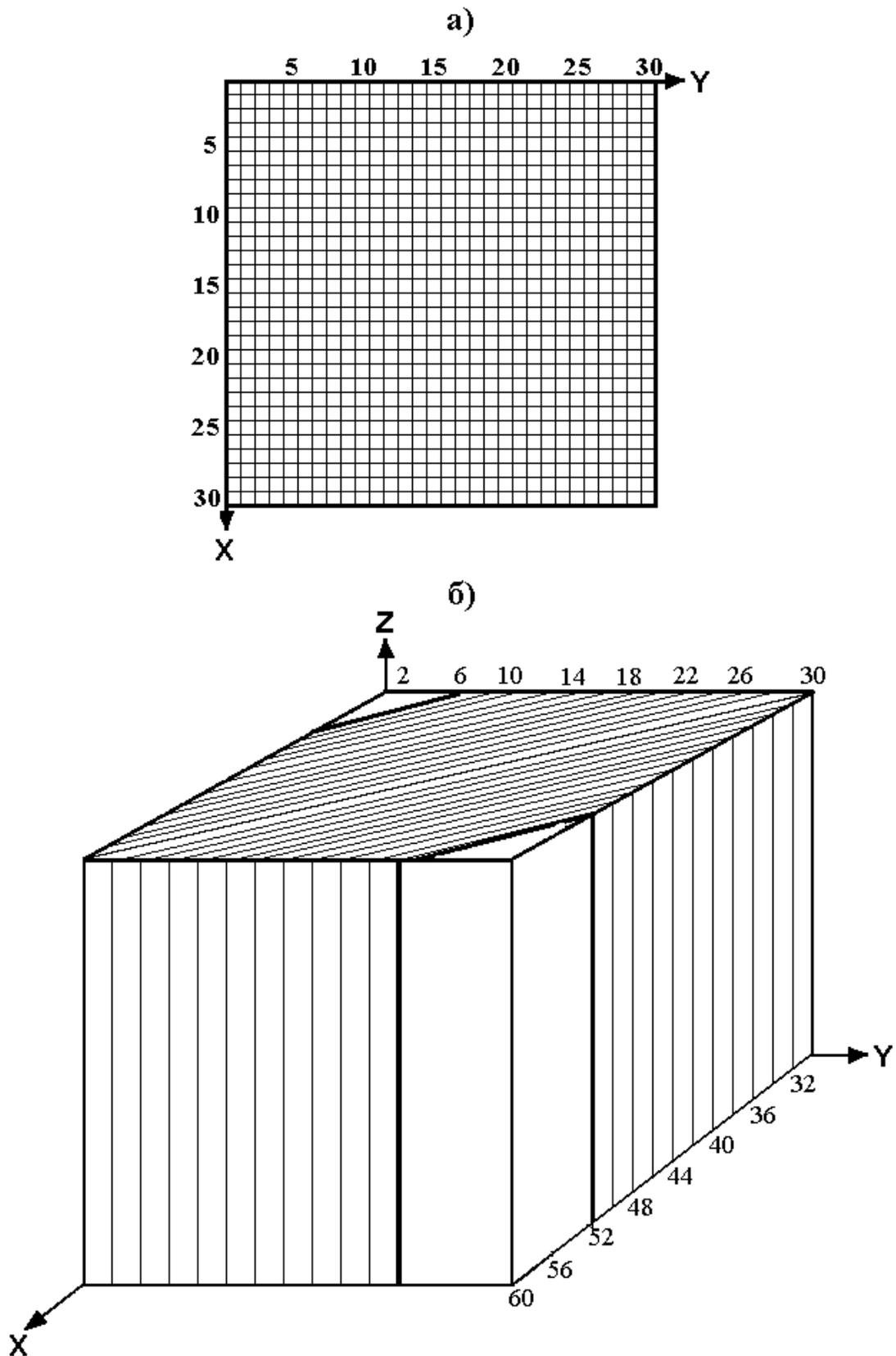


Рис. 5. Разбиение ферромагнитной матрицы для расчета магнитостатической энергии: а) разбиение верхней и нижней граней куба (параллелепипеда) на элементарные ячейки; б) разбиение на полосы для двухдоменной структуры матрицы.

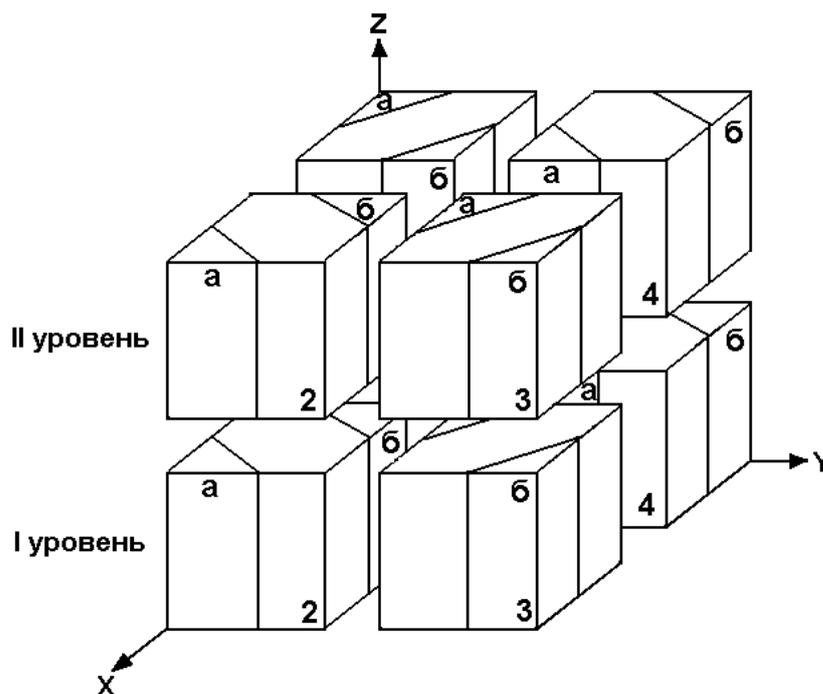


Рис.6. Пространственное расположение доменов и доменных стенок в ячейке для двухдоменных ферромагнитных матриц. Направления J_s доменов и направления разворота доменных стенок матриц даны в таблице 1.

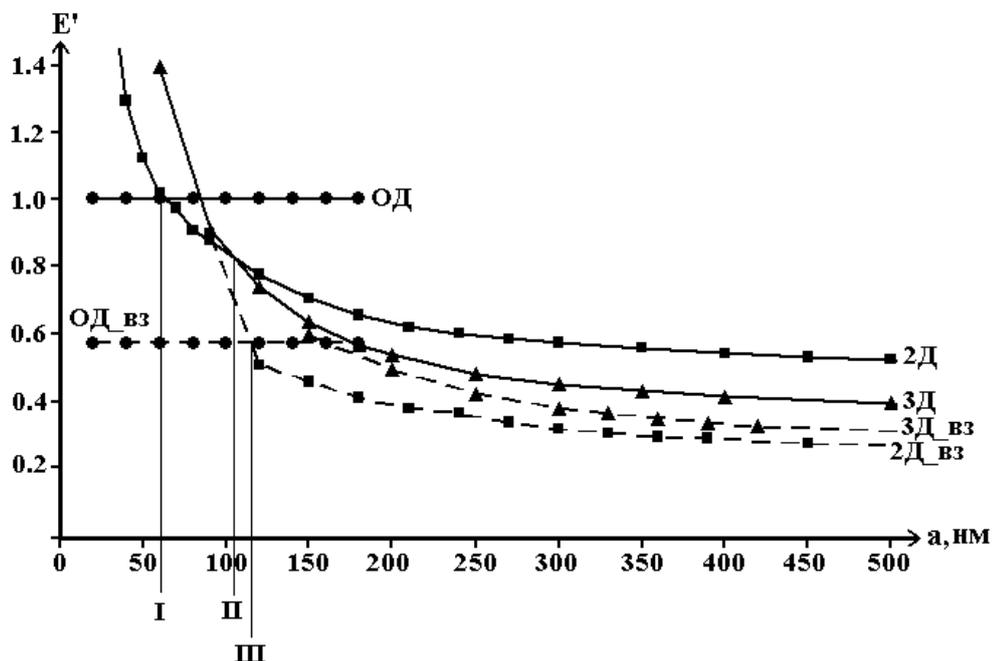


Рис.7. Результаты расчетов критических размеров перехода из однодоменного состояния в двухдоменное для не взаимодействующих (изолированных) кубических частиц магнетита (сплошные линии) и ферромагнитных взаимодействующих кубических матриц (пунктирные линии). E' – приведенная энергия (пояснение в тексте), a – размер ребра куба. Пересечение линий I и II с осью абсцисс дает размер перехода из однодоменного в двухдоменное и из двухдоменного в трехдоменное состояние для отдельной кубической частицы магнетита. Пересечение линии III с осью абсцисс соответствует переходу из однодоменного в двухдоменное состояние для ячейки взаимодействующих ферромагнитных матриц структуры распада.

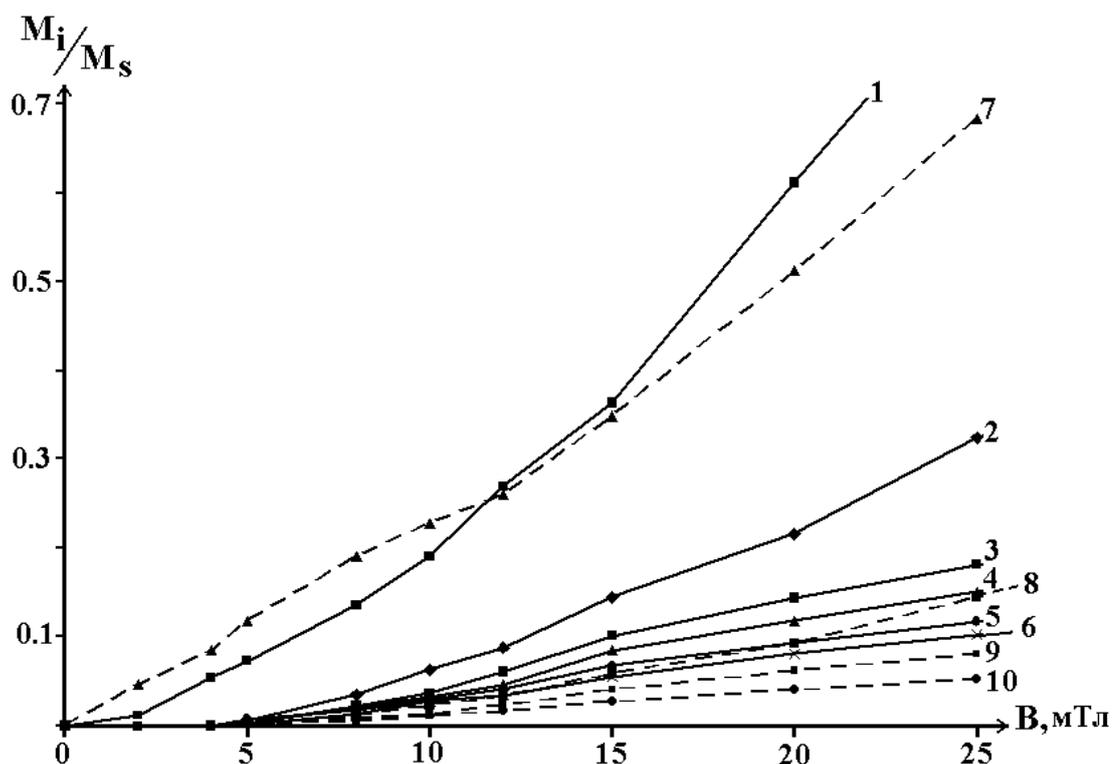


Рис.8. Результаты моделирования роста приведенного индуктивного магнитного момента от внешнего магнитного поля. Сплошные линии – расчет для кубических матриц, пунктирные линии – расчет для параллелепипедов с удлинением 2. Цифрами показаны кривые для различных размеров ребер кубов или коротких ребер параллелепипедов. Однодоменные матрицы (независимо от размеров) – 1 и 7. Двухдоменные матрицы: 2 - 150 нм, 3 – 180 нм, 4 – 210 нм, 5 – 270 нм, 6 – 330 нм, 8 – 150 нм, 9 – 180 нм, 10 – 270 нм.

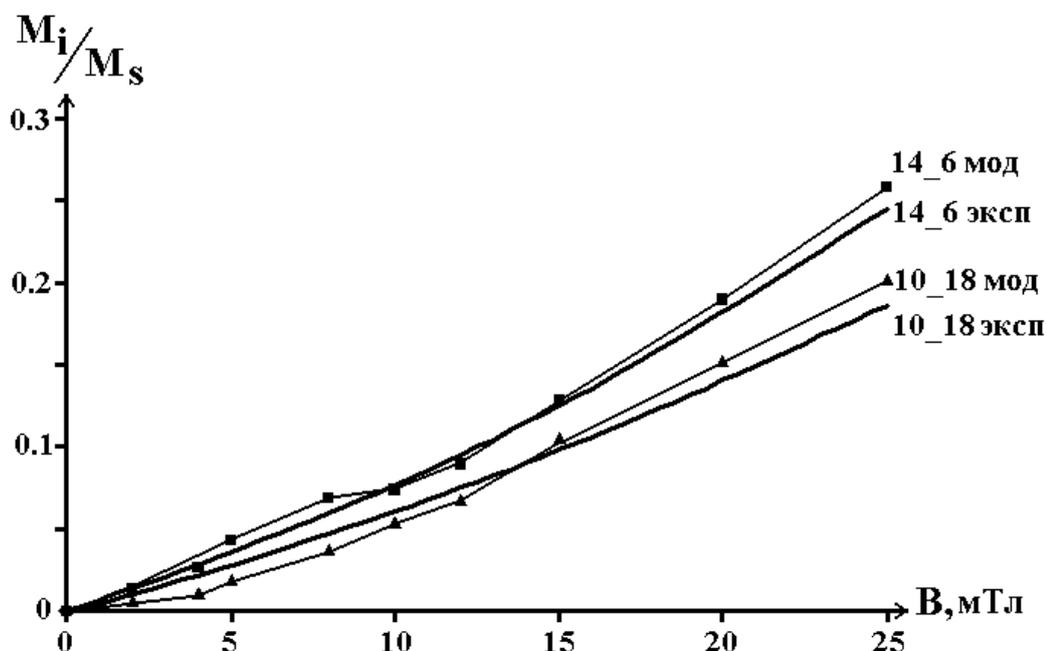


Рис.9. Сопоставление экспериментальных (индекс «эксп») и расчетных (индекс «мод») кривых зависимости приведенного индуктивного магнитного момента образцов 14_6 и 10_18. Квадратами (кривая 14_6 мод) и треугольниками (кривая 10_18 мод) показаны точки расчета.

Таблица 1

Направления векторов J_s в доменах (Направление J_s) и направления разворота доменных стенок (Направления ДС) для нулевого состояния двухдоменных матриц. Положения матриц соответствует рисунку 6. Пояснения в тексте.

Уровень	Матрица	Домен	Направление J_s	Направление ДС
I	1	a	[1 -1 -1]	-Z
		б	[-1 1 1]	
	2	a	[-1 -1 1]	+Z
		б	[1 1 -1]	
	3	a	[1 -1 1]	-Z
		б	[-1 1 -1]	
	4	a	[-1 -1 -1]	+Z
		б	[1 1 1]	
II	1	a	[-1 1 -1]	-Z
		б	[1 -1 1]	
	2	a	[1 1 1]	+Z
		б	[-1 -1 -1]	
	3	a	[-1 1 1]	-Z
		б	[1 -1 -1]	
	4	a	[1 1 -1]	+Z
		б	[-1 -1 1]	

Таблица 2

Положение доменных границ для модели двухдоменных кубических и удлиненных матриц различных размеров.

a, nm	Удлинение 1		Удлинение 2	
	Граница домена а (номер полосы)	Граница домена б (номер полосы)	Граница домена а (номер полосы)	Граница домена б (номер полосы)
150	18	42	---	---
180	21	39	27	63
210	22	38	33	57
240	23	37	35	55
270	24	36	36	54
300	25	35	37	53
330	25	35	37	53

Примечание: для удлинения 1 в каждой матрице 60 полос, для удлинения 2 в матрице – 90 полос. Домен а начинается с первой полосы, домен б заканчивается последней полосой.

Таблица 3

Расчетные отношения M_{rs}/M_s для одно- и двухдоменных матриц различных размеров и удлинений.

a, nm	ОД				2Д							
	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	330	
Удлинение 1	0.32	0.32	0.32	0.32	0.23	0.20	0.16	0.15	0.13	0.13	0.11	
Удлинение 2	0.32	0.32	0.32	0.32	0.17	0.13	0.12	0.11	0.10	0.09	0.09	