

УДК 534.537.541

Влияние механической активации на процессы синтеза и магнитные свойства гексагональных ферритов

Е. П. НАЙДЕН¹, В. И. ИТИН², О. Н. ТЕРЕХОВА², В. Ю. КРЕСЛИН¹¹Сибирский физико-технический институт при Томском университете, пл. Новособорная, 1, Томск 634050 (Россия)²Отдел структурной макрокинетики Сибирского отделения РАН, проспект Академический, 10/3, Томск 634055 (Россия)

Аннотация

Исследовано влияние механохимической обработки на режим синтеза и основные магнитные свойства оксидных гексагональных ферритов структурного типа *W*. Показано, что при механической активации продуктов предварительного обжига оптимальная температура синтеза снижается более чем на 100 °С. Обсуждаются механизмы изменения магнитных характеристик: намагниченности насыщения и поля магнитной анизотропии.

ВВЕДЕНИЕ

Оксидные ферритовые соединения с гексагональной структурой (ГФИМ) привлекают внимание исследователей как материалы, магнитные свойства которых могут варьироваться в широких пределах, что обуславливает возможность их использования в разнообразных приборах и устройствах. Данный класс ферритов синтезируется в тройной диаграмме $\text{MeO}-\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ и образует ряд политипных тройных оксидов, кристаллическая структура которых определяется различными комбинациями чередования трех структурообразующих блоков: шпинельного блока *S*, состоящего из двух слоев анионов, а также двух гексагональных блоков *R* и

T, состоящих из трех и четырех слоев ГПУ анионов, часть из которых замещена крупным двухвалентным катионом $\text{Ba}^{2+}(\text{Sr}^{2+})$. В табл. 1 приведены основные типы ферритовых оксидов с гексагональной структурой.

Особый интерес представляют гексаферриты системы $\text{BaCo}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$. Материалы на основе этой системы могут использоваться в качестве эффективных поглотителей электромагнитного излучения СВЧ-диапазона, составы с большой концентрацией цинка перспективны для использования в качестве непроводящих постоянных магнитов, соединения с $x = 1.1-1.4$ – для использования в качестве рабочего тела магнитного рефрактора [1–3].

ТАБЛИЦА 1

Основные типы структур гексаферритов

Химический состав	Тип структуры	Последовательность упаковки	<i>C</i> , нм
$\text{BaO} \times 6\text{Fe}_2\text{O}_3$	<i>M</i>	<i>R S R S S</i>	2.32
$\text{BaO} \times 2\text{MeO} \times 8\text{Fe}_2\text{O}_3$	<i>W (MS)</i>	<i>R S S R S S S S</i>	3.28
$2\text{BaO} \times 2\text{MeO} \times 6\text{Fe}_2\text{O}_3$	<i>Y</i>	<i>T S T S S T S S</i>	4.35
$3\text{BaO} \times 2\text{MeO} \times 12\text{Fe}_2\text{O}_3$	<i>Z (MY)</i>	<i>R S T S R S S T S S</i>	5.23
$2\text{BaO} \times 2\text{MeO} \times 14\text{Fe}_2\text{O}_3$	<i>X (MMS)</i>	<i>R S R S S S S R S R S S S S R S R S S S S</i>	8.43
$4\text{BaO} \times 2\text{MeO} \times 18\text{Fe}_2\text{O}_3$	<i>U (MMY)</i>	<i>(R S R S S T S S S)</i>	11.43

Основные проблемы, возникающие при синтезе подобных материалов по традиционной керамической технологии, связаны со сложностью получения однофазных материалов, что обусловлено близким соседством соединений различных структурных типов на тройной диаграмме, а также необходимостью синтеза при довольно высоких температурах (свыше 1300 °С для структуры типа *W* и не менее 1400 °С для структуры типа *X*) [4, 5].

Известно, что диспергирование исходной шихты для приготовления оксидного феррит-магнетика и конечного продукта в высокоэнергетических мельницах может существенно повлиять как на оптимальные режимы синтеза, так и на основные магнитные характеристики конечного продукта реакции. Отметим, что исследования в этом направлении для данного класса ферритмагнитных соединений весьма немногочисленны, причем в большинстве работ рассматривалось влияние механической активации (МА) на структуру и магнитные свойства гексаферритов простейшего структурного типа *M* [6, 7].

Цели настоящей работы: 1) сопоставление диаграмм фазового состава гексаферритов структурного типа *W*, изготовленных по традиционной керамической технологии, и материалов, активированных на различных стадиях синтеза, – исходной ферритовой шихты и продукта, полученного после предварительного спекания; 2) исследование влияния механической активации на основные магнитные характеристики: намагниченность насыщения и поле анизотропии гексаферритов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Механическая активация проводилась в высокоэнергетической мельнице планетарного типа (МПВ) при соотношении массы шаров и массы образца 10 : 1 и 20 : 1, время диспергирования изменялось от 1 до 120 мин. Для определения фазового состава синтезированных ферритмагнетиков использовался метод фазового рентгенографического анализа (дифрактометр типа АДП-1, FeK_α -излучение). Магнитные свойства исследованы на автоматизированном комплексе для измерения харак-

теристик магнито жестких материалов в импульсных магнитных полях (напряженность поля варьируется в пределах 0.01–10 Тл, рабочий интервал температур 80–600 К).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При активировании ферритовой шихты в процессе помола при $t_{\text{МА}} = 2$ мин исходные оксиды аморфизуются; кроме того, идет механохимическая реакция образования шпинельной фазы, а также неких ультрадисперсных кластеров с характерными радиусами корреляции 8.2 и 5.5 Å. С увеличением времени активации наблюдается рост зерен шпинельной фазы. На рис. 1 приведен фрагмент рентгенограммы для шихты, активированной в течение 30 мин.

Последующий обжиг активированной шихты при температурах от 1100 до 1350 °С приводит к уменьшению интенсивности диффузных отражений, однако наряду с образующейся гексагональной фазой *W* присутствует в значительных количествах фаза типа *M*; кроме того, сохраняется большое количество шпинельной фазы. Молярная доля фазы *W* во всех случаях не превышала 50 %.

В результате предварительного спекания неактивированной шихты при $T = 1100$ °С (время спекания 6 ч) образуются достаточно крупные зерна гексагональных фаз типов *M* и *W*, кроме того, молярная доля шпинельной фазы и феррита бария BaFe_2O_4 (фаза *B*) составляет не менее 20 %.

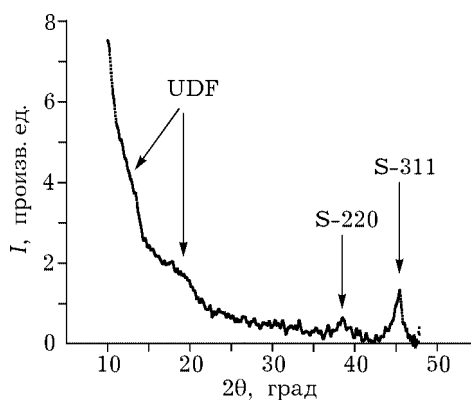


Рис. 1. Фрагмент рентгенограммы ферритовой шихты $\text{BaO} \times 1.3\text{ZnO} \times 0.7\text{CoO} \times 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ после механической активации с $t_{\text{МА}} = 30$ мин.

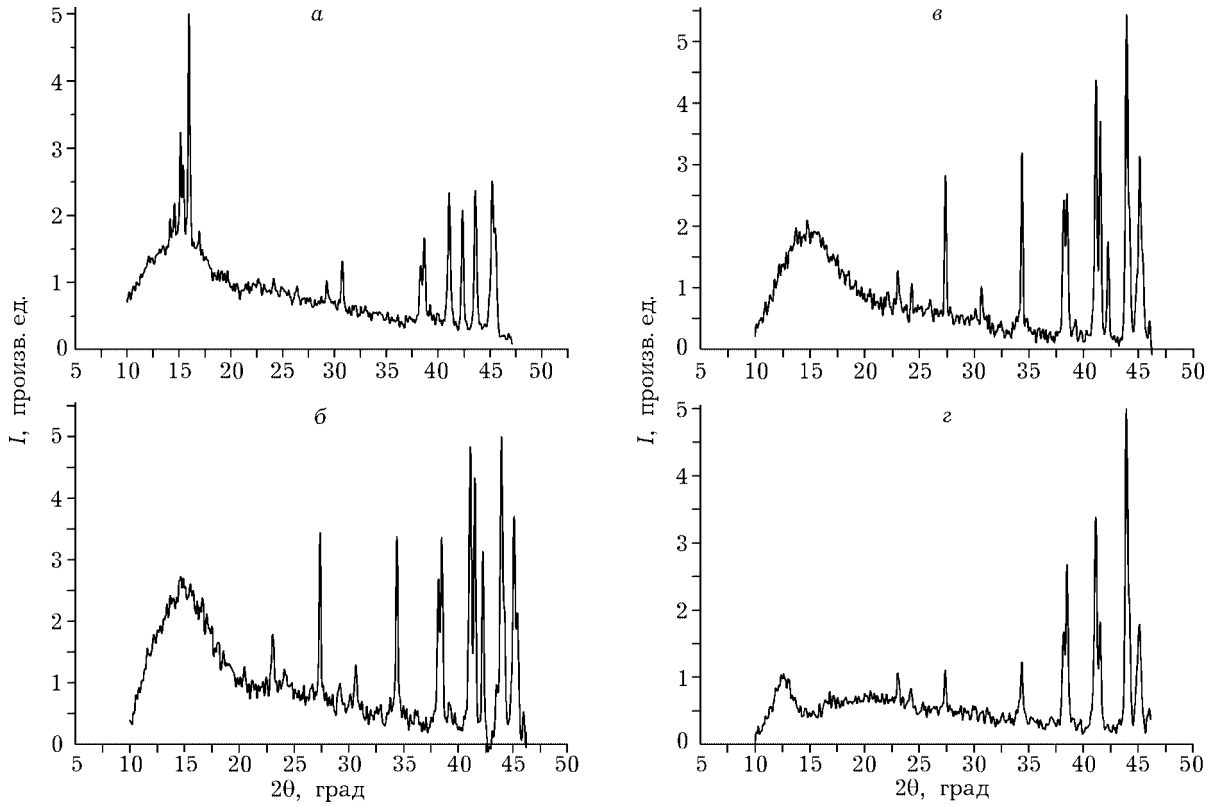


Рис. 2. Рентгенограммы образцов, активированных после предварительного обжига и спеченных в течение 8 ч при температурах 1100 (а), 1150 (б), 1200 (в) и 1280 °С (з).

Активирование гексаферрита после предварительного обжига позволило получить образцы с молярной долей фазы *W* более 90 %, при этом несколько возрастает содержание шпинельной фазы по сравнению с традиционной керамической технологией и наблюдаются следы упоминавшихся выше ультрадисперсных кластеров. Оптимальная температура синтеза снижается по сравнению с керамической

технологией на 80–100 °С. На рис. 2 приведены рентгенограммы образцов, подвергнутых активационному помолу после предварительного обжига при 1100 °С в течение 6 ч, а затем спеченных при различных температурах.

Анализ интенсивности наиболее сильных отражений наблюдаемых фаз позволил построить зависимость фазового состава образцов от режима спекания, показанную на рис. 3.

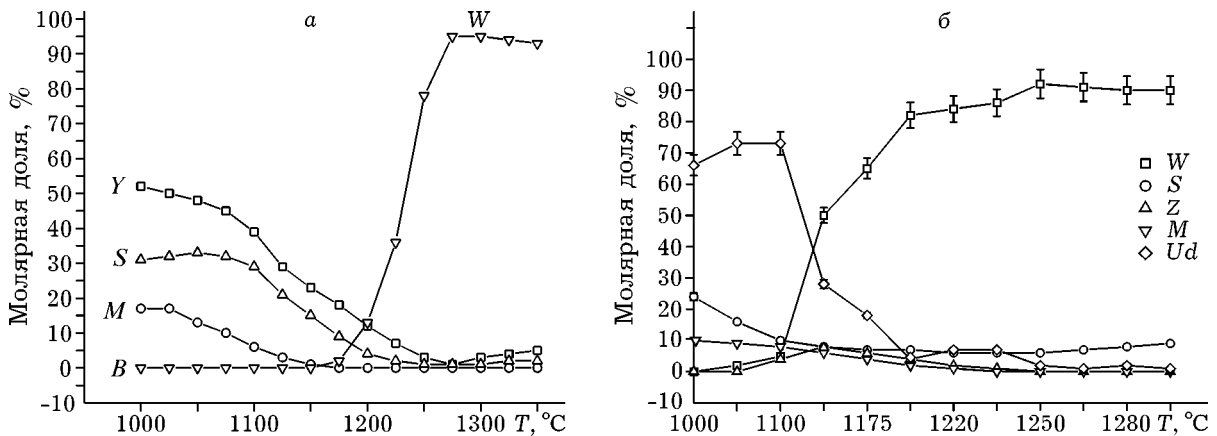


Рис. 3. Зависимость фазового состава гексаферрита $\text{BaCo}_{0.7}\text{Zn}_{1.3}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ от температуры спекания: а – керамическая технология; б – использование механической активации продуктов предварительного обжига.

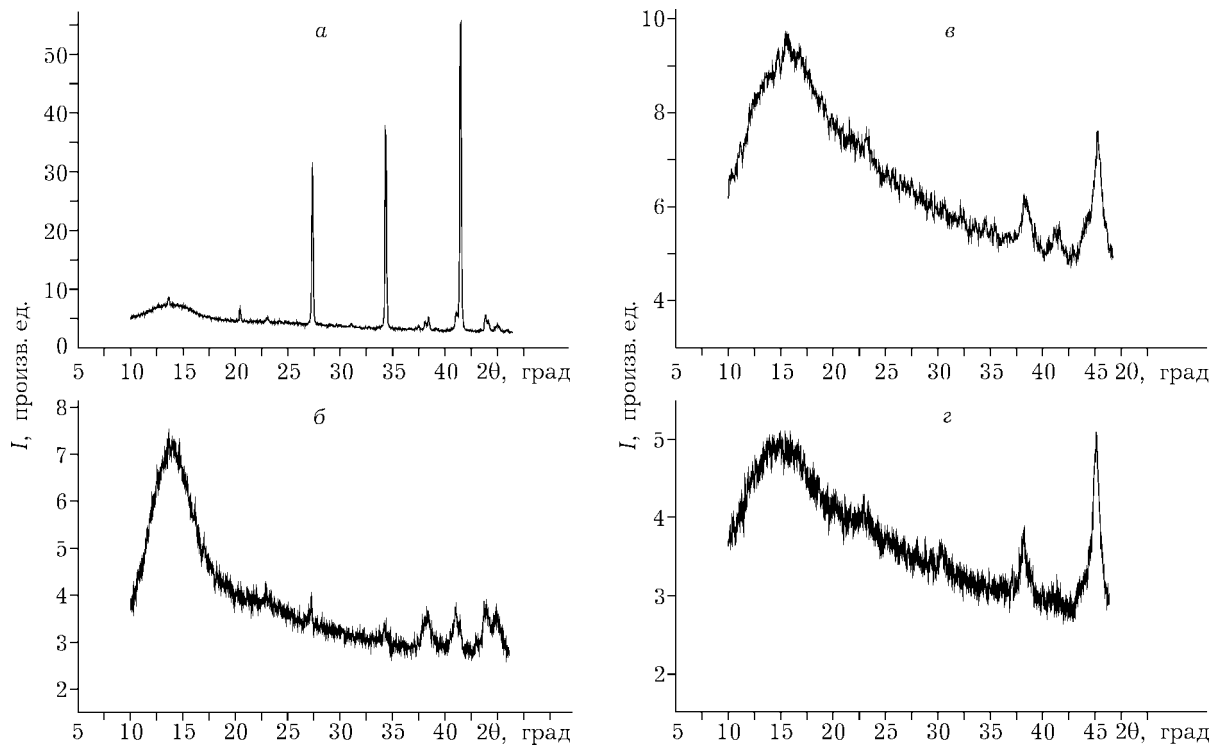


Рис. 4. Фрагменты рентгенограмм гексаферрита $\text{BaCo}_{0.7}\text{Zn}_{1.3}\text{Fe}_{16}\text{O}_2$ после механохимической обработки в вибрационной мельнице в течение 1 ч (а), 2 (б), 10 (в) и 20 мин (г).

Сопоставление приведенных выше диаграмм наглядно показывает различие твердофазных реакций у керамических и активированных образцов. В первом случае реакция проходит в две стадии: образование низкотемпературных гексагональных фаз M , Y и их распад при повышении температуры с образованием фазы типа W . Во втором случае фаза со структурой типа W возникает в основном вследствие образования и соединения в нужной последовательности структурообразующих блоков за счет ультрадисперсной фазы. При этом температура синтеза существенно снижается.

Рассмотрим далее влияние механической активации на структуру и магнитные свойства конечного продукта – поликристаллических образцов гексаферритов, принадлежащих к упомянутой выше системе. Порошковые образцы поликристаллических гексаферритов с различной концентрацией ионов цинка, приготовленные по керамической технологии, подвергались механической активации в течение 1–30 мин. На рис. 4 приведены фрагменты рентгенограмм образцов при различной длительности обработки.

После 2-минутной обработки на рентгенограммах еще наблюдаются рефлексы фазы W , хотя и заметно уширенные. Оценка размеров зерен этой фазы по формуле Шерера дает значения $D \approx 40\text{--}50$ нм. Таким образом, размеры кристаллитов гексаферрита при $t_{\text{МА}} \approx 1$ мин удовлетворяют критерию однодоменного состояния. В области углов $12\text{--}22^\circ$ появляется весьма интенсивный диффузный максимум, свидетельствующий о наличии в порошковом образце ультрадисперсной фракции. При большом времени обработки можно наблюдать лишь следы отражений гексагональной фазы, в то же время растет интенсивность диффузного пика и шпинельной фазы, причем начиная с $t_{\text{МА}} \approx 10$ мин полуширина шпинельных отражений уменьшается, что указывает на рост зерен этой фазы. Эти данные получили прямое подтверждение при анализе микрофотографий порошков, полученных на растровом электронном микроскопе.

В процессе механической активации существенно меняются не только структурные характеристики, но и магнитные свойства ферримагнетика. На рис. 5 приведены

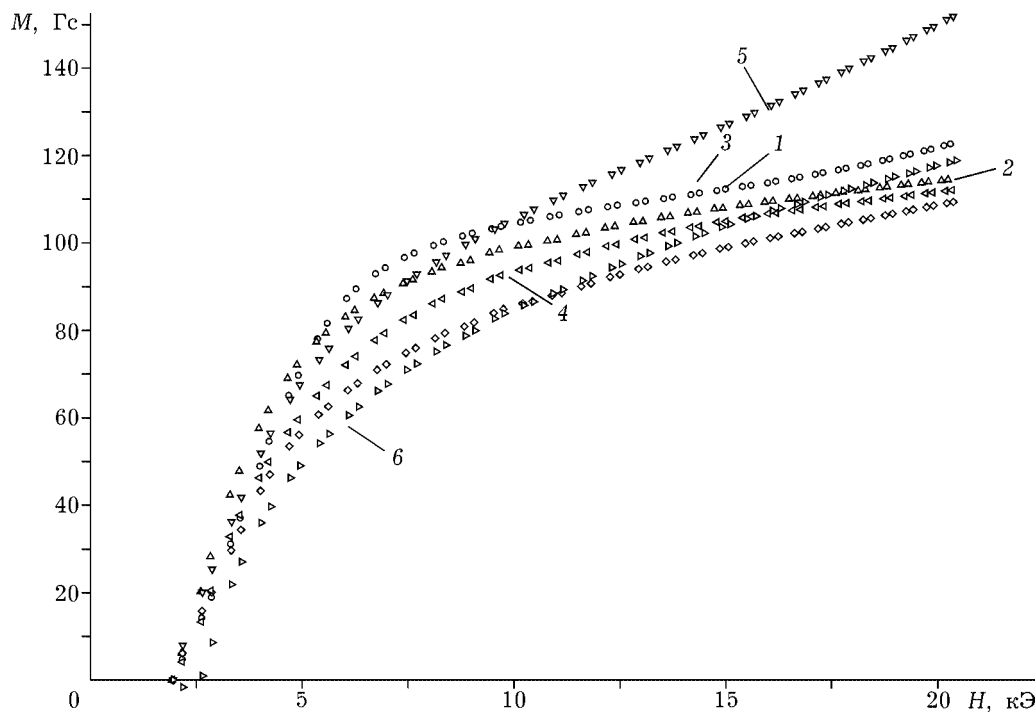


Рис. 5. Кривые намагничивания гексаферрита $\text{BaCo}_{0.7}\text{Zn}_{1.3}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$: 1 – керамический образец; 2–6 – после механической активации в течение 2 (2), 3 (3) 5 (4), 10 (5) и 20 мин (6).

кривые намагничивания порошковых образцов гексаферрита $\text{BaCo}_{0.7}\text{Zn}_{1.3}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$, изготовленного по керамической технологии, и серии образцов, подвергнутых активационному помолу в течение различного времени. Видно, что при $t_{\text{МА}} \approx 5$ мин в области больших намагничивающих полей наблюдается рост магнитной восприимчивости, что указывает на появление в составе образцов фракции с суперпарамагнитными свойствами.

На рис. 6 приведена полученная из этих данных зависимость спонтанной намагниченности того же образца от времени активации ($M_S = M_{H \rightarrow 0}$). Намагниченность насыщения уменьшается линейно с ростом времени активации.

Наличие в активированных порошковых образцах фракций с различной дисперсностью, включая частицы с размерами, удовлетворяющими критерию суперпарамагнитного состояния, не позволяет использовать методику определения сингулярной точки на производных намагниченности по полю для определения поля магнитной анизотропии и соответственно значений и знаков констант магнитной кристаллографической анизотро-

пии (МКА). В связи с этим для получения информации об анизотропии диспергированных порошковых образцов использовалась методика обработки кривых намагничивания по закону приближения к насыщению, аналогичная предложенной в работе [8] для описания магнитной анизотропии наноразмерных кристаллитов бариевого феррооксидора. На рис. 7 приведена зависимость получен-

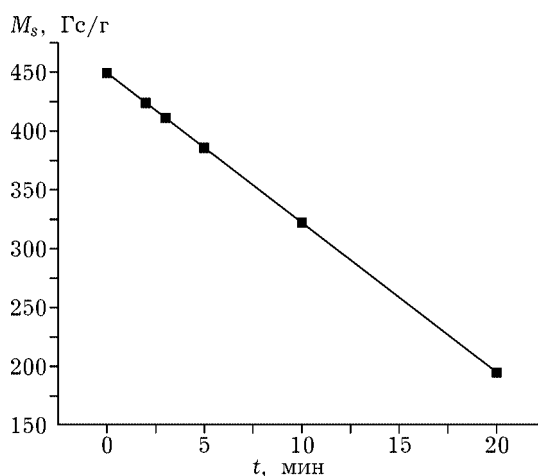


Рис. 6. Зависимость спонтанной намагниченности гексаферрита $\text{BaCo}_{0.7}\text{Zn}_{1.3}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ от времени активации.

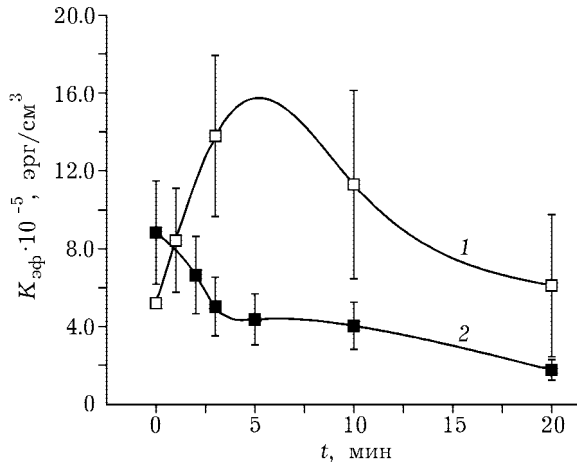


Рис. 7. Зависимость эффективной константы магнитной анизотропии от времени механической активации гексаферритов системы $\text{BaCo}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$. $x = 1.1$ (1) и 1.3 (2).

ных таким образом значений эффективной константы МКА для двух образцов рассматриваемой системы с содержанием цинка $x = 1.1$ и 1.3 от времени активации. Для первого из них при комнатной температуре реализуется состояние с плоскостью легкого намагничивания, а для второго – ось легкого намагничивания.

Эффективная константа магнитной анизотропии системы однодоменных частиц может быть записана в виде

$$K_{\text{эф}} = K_{\text{МКА}} - K_f + K_s V_s / V$$

где $K_{\text{МКА}}$ – константа магнитной кристаллографической анизотропии; K_f – константа, обусловленная наличием анизотропии формы частиц; K_s – константа “поверхностной” анизотропии, обусловленной наличием структурно-дефектной открытой поверхности; V_s/V – отношение объема приповерхностного слоя к объему кристаллита.

Изображенная на рис. 7 зависимость позволяет оценить значение константы “поверхностной” анизотропии, равное $-(1.5 \pm 0.5) \times 10^6$ эрг/см³, что хорошо согласуется с выводами работы [8].

Наблюдаемые изменения магнитной анизотропии исследованных гексаферритов при механохимической обработке подтверждаются также результатами исследования температурной зависимости начальной магнитной проницаемости керамического и активированных в течение различного времени образцов (рис. 8). Увеличение проницаемости при механохимической обработке в области существования состояния с осью легкого намагничивания обусловлено уменьшением результирующей анизотропии магнетика. Наблюдаемые изменения температуры перехода для гексагональной и шпинельной фаз обусловлены, по-видимому, перераспределением катионов кобальта и цинка по кристаллографическим позициям различного типа.

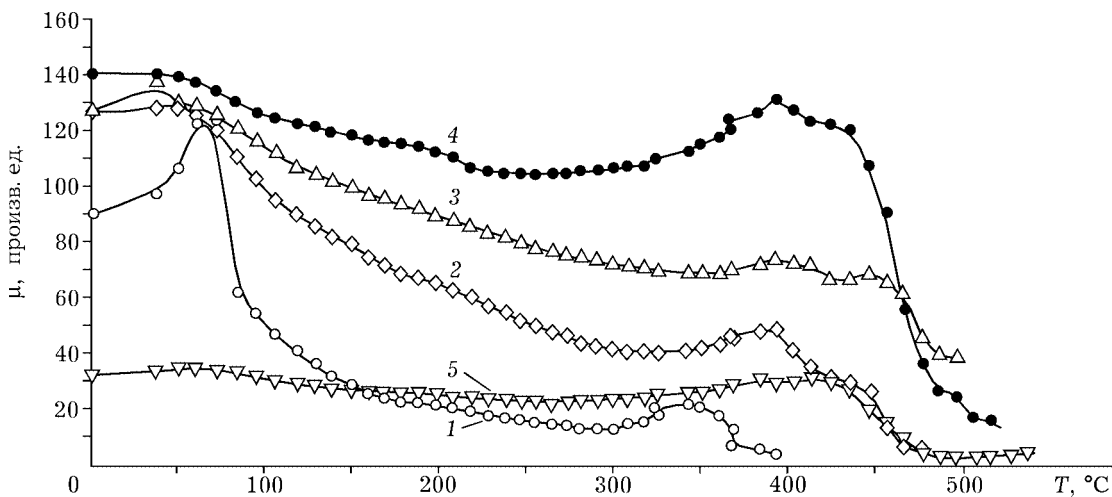


Рис. 8. Температурная зависимость начальной магнитной проницаемости гексаферрита $\text{BaCo}_{0.9}\text{Zn}_{1.1}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ при различной длительности механоактивации: 1 – керамический образец, 2–5 – обработанный в течение 2 (2), 5 (3), 10 (4) и 20 мин (5).

ВЫВОДЫ

1. Механическая активация гексаферритов, проведенная после предварительного обжига, позволяет существенно снизить температуру синтеза (на 80–100 °С) при сохранении фазового состава поликристаллического материала и его основных магнитных характеристик.

2. Механохимическая обработка поликристаллических ферримагнетиков с гексагональной структурой может быть одним из эффективных способов управления фундаментальными магнитными свойствами этих соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 M. Sugimoto, *Ferromagnetic Materials*, Vol. 3, Ch. 6, North-Holland Publishing Company, 1982.
- 2 С. М. Жилияков, Е. П. Найден, *ФТТ*, 37, 9 (1995) 2713.
- 3 Е. П. Найден, В. Ю. Креслин, А. Г. Чесноков, *Изв. вузов. Физика*, 43, 2 (2000) 85.
- 4 E. N. Neckenburger, J. K. Severin, C. Vogal, G. Wikler, *Z. Angew. Phys.*, 18 (1964) 65.
- 5 Du Ben-xi, Lu Huai-xian, Du You-wei, *ЖММ*, 31–34 (1983) 803.
- 6 S. J. Campbell, W. A. Kaczmarek, G.-M. Wang, *Nanostruct. Mater.*, 6 (1995) 687.
- 7 E. Estevez Rams, M. I. Montero, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 33 (2000) 2708.
- 8 З. В. Голубенко, А. А. Камзин, Л. П. Ольховик, *ФТТ*, 40, 10 (1998) 1894.