

PACS: 75.30. Pd; 75.50. Gg.

УДК 537.622.6:539.216

Дослідження впливу фізико-хімічного стану поверхні частинок на формування результуючої міжчастинкової магнітної взаємодії у щільноупакованій системі мікрокристалів

О.В. Шурінова

*Харьковский национальный университет имени В.Н.Каразина, г.Харьков, Украина,
Украинская инженерно-педагогическая академия, г.Харьков, Украина*

Робота була присвячена дослідженню впливу фізико-хімічного стану поверхні мікрокристалів на міжчастинкову магнітну взаємодію. Обробка поверхні агресивними середовищами (розчинами HCl і NaOH) призвела до зміни величини і знаку результуючої міжчастинкової взаємодії.

Ключові слова: Міжчасткова магнітна взаємодія, нанокристали, мікрокристали, процес намагнічування.

Работа была посвящена исследованию влияния физико-химического состояния поверхности микрокристаллов на межчастичным магнитное взаимодействие. Обработка поверхности агрессивными средами (растворами HCl и NaOH) привела к изменению величины и знака результирующей межчастичного взаимодействия.

Ключевые слова: Межчастичное магнитное взаимодействие, нанокристаллы, микрокристаллы, процесс намагничивания.

The work has been devoted to studying the influence of physical and chemical state of the surface of the microcrystals on interparticle magnetic interaction. Surface Finish aggressive media (solution of HCl and NaOH) led to changes in the magnitude and sign of the resultant interparticle interaction.

Keywords: Interparticle magnetic interaction, nanocrystals, microcrystals, the magnetization process.

Розробка технології отримання систем нових за хімічним складом феритових мікрокристалів

В роботі проводилось дослідження впливу фізико-хімічного стану поверхні частинок на формування результуючої міжчастинкової магнітної взаємодії у щільноупакованій системі мікрокристалів. Це потребувало розробки відповідної технології отримання систем нових за хімічним складом ($\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$) мікрокристалів з великим аспектним відношенням d/h (d – діаметр частинки, h – її товщина), на яких вдалося б найяскравіше виявити ефекти, обумовлені відкритою поверхнею. Для рішення поставленої задачі передбачалося на базі оптимізованого методу осадження з розплаву підібрати ефективні модифікуючі добавки у вигляді неорганічних речовин, що сповільнюють ріст пластинчастих кристалічних частинок за товщиною (вдвож гексагональної осі c). Як базовий метод використовувався метод осадження з розплаву [1]. Знімки порошоків феритоутворюючих компонентів та флюсу у вихідному стані показані на рис. 1. (а–в). Суміш подрібнювалася, перемішувалася у кульовому млині. Для покращення операції змішування воно здійснювалося у водному середовищі (мокрий

помел) протягом 6–12 годин. Концентрація флюсу варіювалася від 1,2 до 30%, ваг. При концентрації 1,2%, ваг. були отримані частинки фериту потрібного розміру ($d < 1$ мкм), але вони виявляли тенденцію до агломерації (рис. 2).

Грудкування частинок шихти вдалося запобігти шляхом обробки порошку імпульсним магнітним полем. Внаслідок обробки підвищилася хімічна однорідність шихти, що дозволило мінімізувати час помелу до 6 годин. На рис. 3 показано отриманий порошок шихти. Середній розмір частинок шихти склав від 1 мм до 15 мм, що забезпечувало однорідність проходження реакції феритизації по об'єму. Повна феритизація шихти відбувалася при температурі прожарювання 1100°C.

Частинки синтезованого порошку відмивалися від флюсу дистильованою водою. Після просушування порошки досліджувалися на однофазність рентгенівським дифракційним методом. Дослідження форми та розміру частинок проводилося за допомогою скануючого електронного мікроскопа типу JSM-840 фірми JEOL.

Проблема керування аспектним відношенням

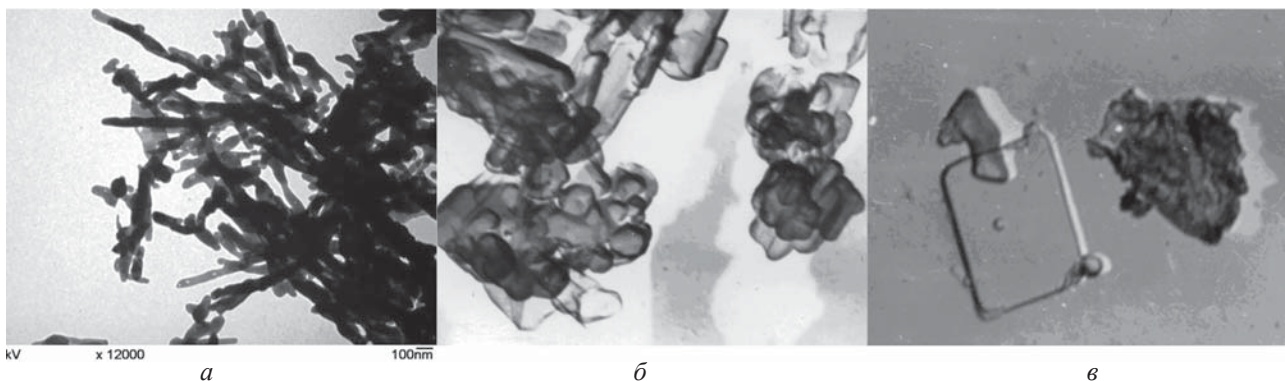


Рис. 1. Знімки порошків феритотворюючих компонентів та флюсу у вихідному стані (а – Fe_2O_3 ; б – BaCO_3 , в – NaCl (X7000))

може бути вирішена також шляхом використання модифікуючих добавок. Звичайно, без додаткових технологічних прийомів, відношення d/h для частинок гексафериту коливаються в межах 2–5. Введення у вихідну феритотворюючу суміш модифікуючих добавок Al_2O_3 і SiO_2 , а також їхньої суміші дозволило в методі кристалізації зі скла підняти значення d/h до рівня 7 [2].

За характером взаємодії з феритовою фазою домішкові добавки умовно можна розділити на розчинні і нерозчинні. Ефект впливу першої групи пов'язаний з утворенням твердих розчинів заміщення, наслідком чого є змінення ступеню досконалості кристалічної структури. Утворюючи легкоплавкі евтектики, нерозчинні добавки сприяють активізації або уповільненню утворення зародків кристалічної фази. До слабо- або практично нерозчинних відносяться елементи, іонний радіус або електронна оболонка яких сильно відрізняється від таких для феритотворюючих

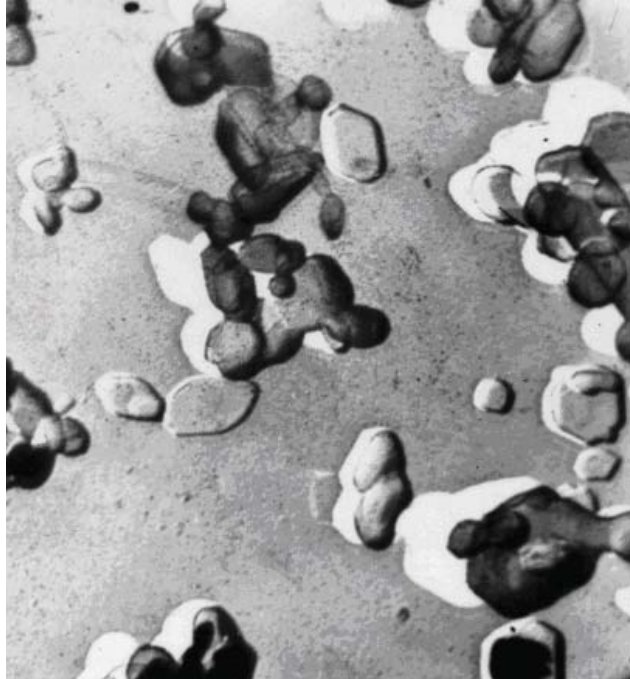


Рис. 2. Порошок фериту, отриманого при концентрації флюсу 1,2 %, ваг. $\times 7000$.

компонентів. До них відноситься SiO_2 .

Наш попередній досвід одержання гексагональних феритів частково (~5% мол.) заміщених металами рідкоземельних елементів [31] показав зміну мікроструктури полікристалічних зразків, спечених при досить високих температурах (1300°C). Очевидно, увійшовши, в основному, до структури фериту, незначна частка введеного рідкоземельного елементу локалізувалася у міжкристалічній зоні й у результаті розмір зерен зменшився приблизно на порядок у порівнянні зі зразком базової сполуки фериту, отриманого при тій самій температурі.

У зв'язку з виявленим ефектом, сполуки рідкісноземельних металів були випробувані як модифікуючі добавки з метою зміни аспектного відношення мікрокристалічних частинок барієвого та кальційзаміщеного гексаферитів. Введення до вихідного складу феритової шихти оптимальної кількості однієї з досліджуваних модифікуючих добавок сприяло зменшенню товщини частинок пластинчастої форми, у зв'язку з чим, через збільшення дольового від'ємного вкладу поверхневої анізотропії в ефективну магнітну анізотропію, значення коерцитивної сили зменшилося з $H_c(300\text{ K}) = 4100\text{ E}$ (без добавки) до 3800 E (з добавкою).

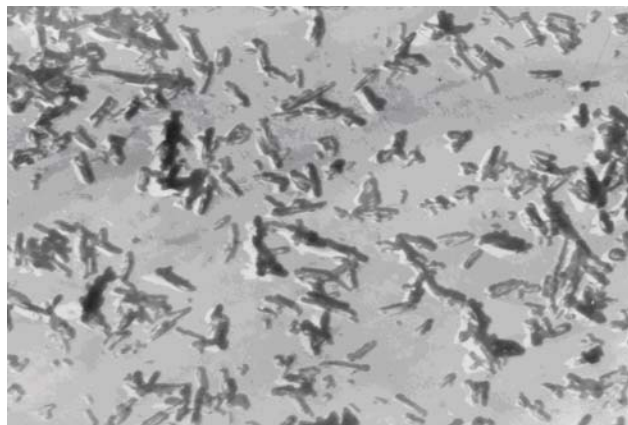


Рис. 3. Порошок шихти, отриманої після помелу (6 год.); порошок Fe_2O_3 оброблений імпульсним магнітним полем. $\times 10000$.

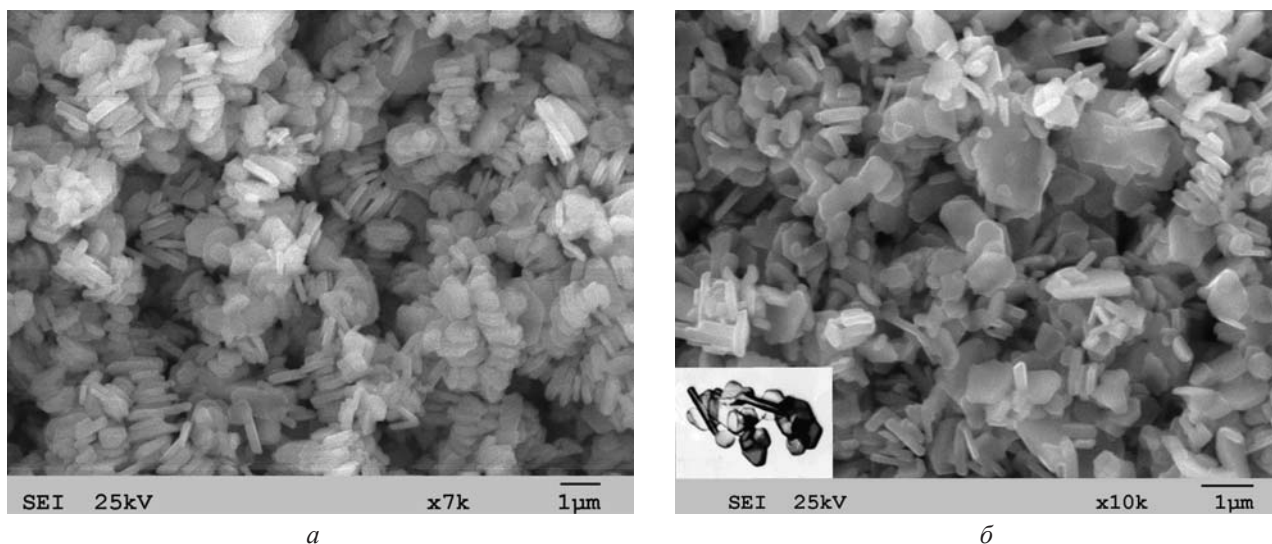


Рис. 4. Електронно-мікроскопічні знімки частинок фериту, отриманого з використанням модифікуючих добавок (а – суміш Al_2O_3 і SiO_2 ; б – $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$).

Використання за модифікуючу добавку ацетату лантану $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ дозволило отримати аспектне відношення $d/h \geq 10$, що приблизно на 30% вище за раниш досягнуті [2]. Кількість модифікуючих добавок в усіх випадках не перевищувала 1% ваг.

Морфологію отриманих частинок ілюструють електронно-мікроскопічні знімки, наведено на рис. 4(а–б).

В результаті оптимізації методу осадження з розплаву вдалося не тільки значно підвищити параметр d/h , важливий для задачі, поставленої на даному етапі виконання НДР, а й майже в 10 разів звужити діапазон розподілу частинок за діаметром, порівняно з базовим методом, і увійти в межі однодоменності.

Дослідження параметрів міжчастинкової магнітної взаємодії залежно від фізико-хімічного стану поверхні мікрокристалів

Широке застосування високодисперсних порошків оксидних магнетиків з різною концентрацією носія (нано-, мікрочастинки) у техніці магнітного запису, у прогресивних медико-біологічних технологіях дає підставу для проведення досліджень, спрямованих на вивчення фундаментальних властивостей окремих частинок, з яких складаються магнітні порошкові матеріали.

Серед досліджуваних високодисперсних оксидних магнетиків особливий інтерес для вивчення колективних ефектів як явища становить система нано- та мікрокристалів високоанізотропного гексагонального фериту барію $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. У ній в реально досяжних інтервалах температур і

величин зовнішнього магнітного поля реалізується кілька магнітних станів, обумовлених специфікою малих частинок: близькістю об'єму частинок до критичного (суперпарамагнітного), розподілом

частинок за розмірами і, відповідно, за полями анізотропії, а також ефектами відкритої поверхні кристала. У зв'язку із цим поряд з визначенням параметрів міжчастинкової взаємодії в широкому інтервалі температур важливим і актуальним є також встановлення взаємозв'язку всіх трьох специфічних факторів, що формують магнітні властивості малих частинок – розмірного, поверхневого й колективного.

На даному етапі було поставлено задачу експериментального дослідження при 300 К параметра міжчастинкової магнітної взаємодії Δm модельної системи мікрокристалів високоанізотропного гексафериту.

Мета дослідження – визначення ролі колективних ефектів у формуванні фундаментальних магнітних властивостей високодисперсних феритових матеріалів.

Об'єкт дослідження

Об'єктом дослідження було обрано гексагональний ферит барію ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) у вигляді модельної системи однодоменних мікрокристалічних частинок. Порошкові зразки були одержані при виконанні попередніх НДР [4, 5].

Атестацію зразків проведено з використанням рентгенівського фазового аналізу, електронної мікроскопії (просвічувальної та растрової), а також мікродифракції за такими показниками: однофазність окремих частинок і порошку в цілому, відсутність в ньому конгломератів, структурна досконалість частинок, відповідність їхніх лінійних розмірів критерію однодоменності ($d \leq 1,4$ мкм для $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$), відносно висока морфологічна й гранулометрична однорідність порошків, яка зумовлює ідентичність магнітного стану у межах реально існуючого їх розподілу за розмірами [63]. На рис. 5 представлені електронно-мікроскопічні знімки вихідного порошкового зразка, на підставі

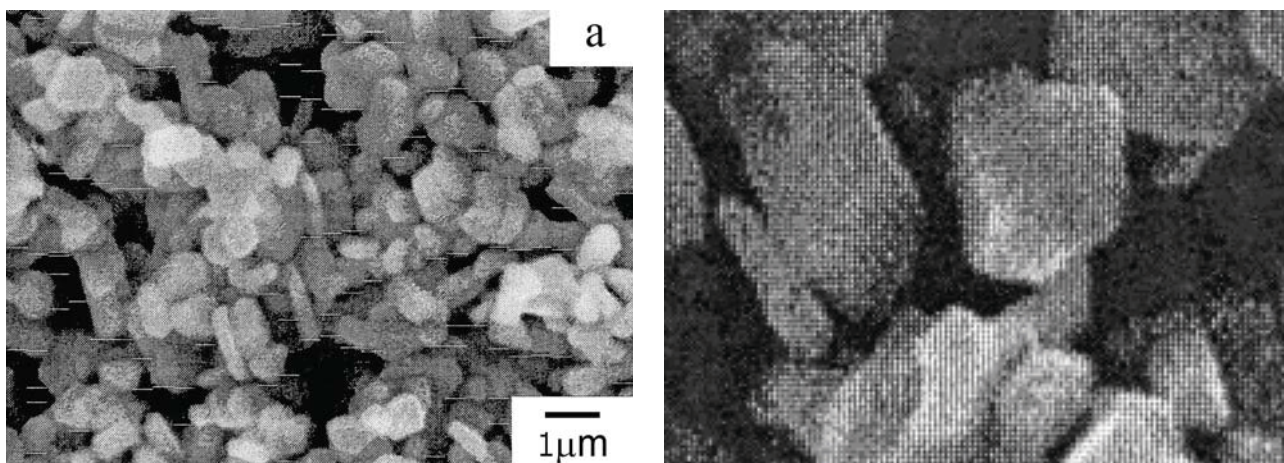
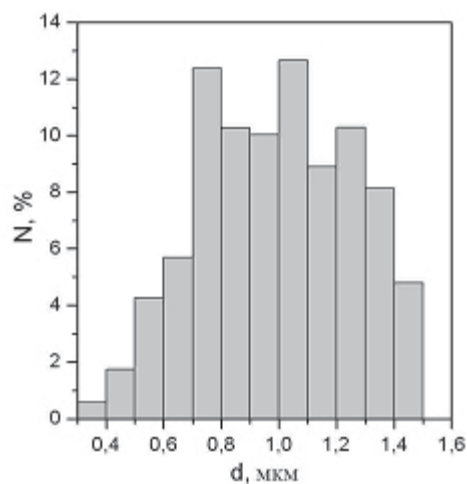


Рис. 5. Електронно-мікроскопічні знімки мікрокристалічного порошкового зразка: а) – №2; б) – №3.

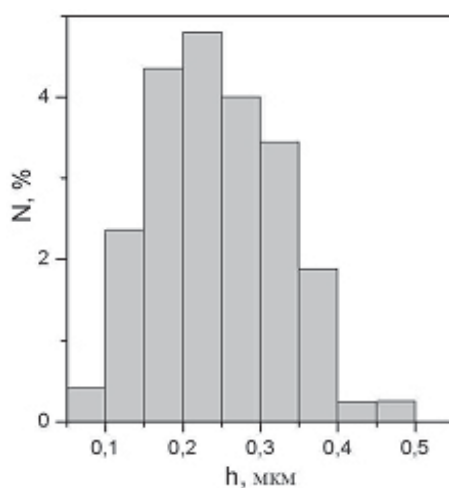
чого з вибіркою ~200 частинок отримано розподіл за діаметром $N=f(d)$, за товщиною $N=f(h)$ та за об'ємом частинок $N=f(V)$ рис. 6.

Для підтвердження встановлених в [77] кореляційних зв'язків між поверхневими та колективними ефектами у системах нанокристалів

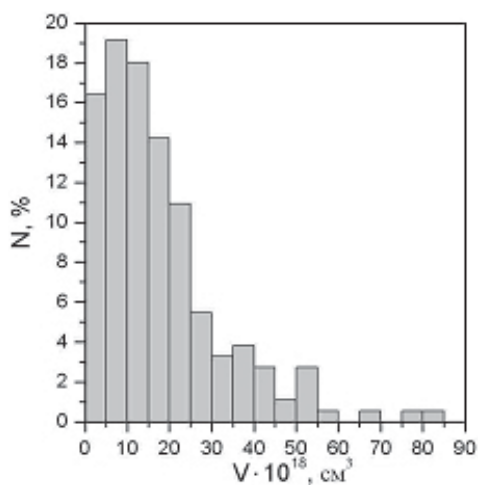
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ були отримані додаткові об'єкти дослідження, а саме цілеспрямовано було змінено фізико-хімічний стан поверхні мікрокристалів вихідного порошкового зразка. Використані варіанти обробки поверхні частинок та перелік досліджуваних зразків дано в таблиця 1.



а



б



в

Рис. 6. Розподіл частинок порошкового зразка №2 (II) за діаметром d , товщиною h та об'ємом V .

Дослідження параметра міжчастинкової магнітної взаємодії Δm при 300 К в системах мікрокристалів з різною передісторією обробки поверхні

Для вирішення поставленої задачі використовувалась відома методика [8, 9, 10], заснована, згідно Вольфарту, на вимірі двох кривих залишкової намагніченості: $m_r(H) = \sigma_r(H) / \sigma_r(\infty)$ і $m_d(H) = \sigma_d(H) / \sigma_d(\infty)$. Ізотермічна залишкова намагніченість σ_r вимірюється після намагнічування зразка постійним магнітним полем заданої величини і його наступного вимикання; σ_d вимірюється на попередньо намагніченому до насичення зразку після дії поля зворотного напрямку та його наступного вимикання; $\sigma_r(\infty)$ і $\sigma_d(\infty)$ – екстрапольовані значення в нескінченно великому полі.

На рис. 7 (а, б) приведені польові залежності залишкових намагніченостей, які були пронормовані

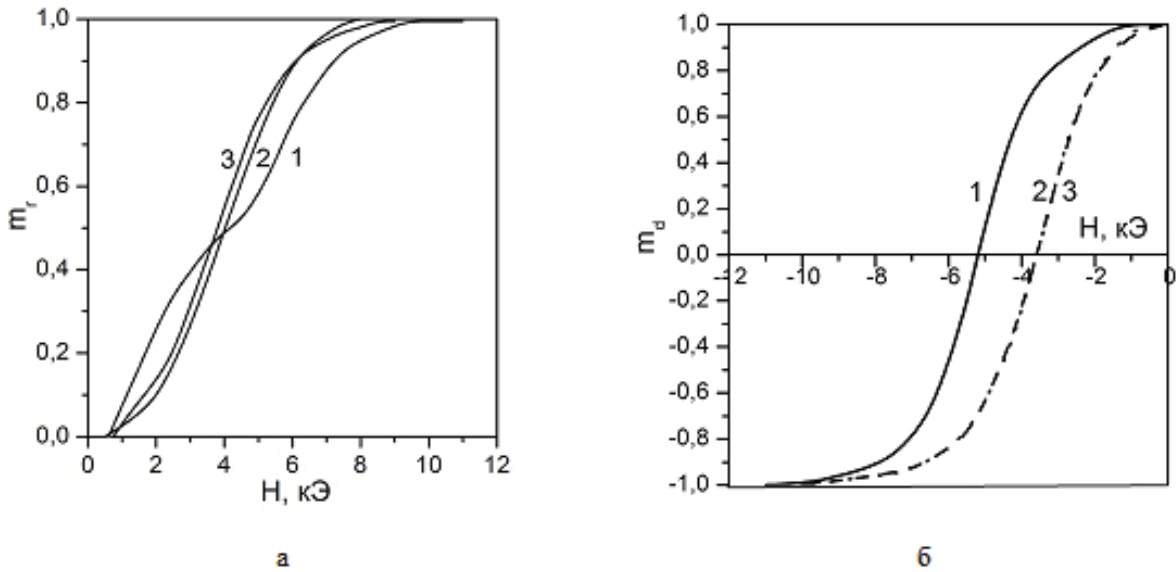


Рис. 7. Польові залежності залишкових намагніченостей. 1 – вихідний зразок; 2 – зразок, оброблений розчином HCl; 3 – зразок, оброблений розчином NaOH.

на відповідні значення у нескінченно великому магнітному полі. Видно, що за характером залежності $m_r(H)$ для оброблених зразків (№2, №4) відрізняються від вихідного зразка (№1), а саме, зникає «сідлоподібна» ділянка. При цьому, залежності $m_d(H)$ для вихідного та обох оброблених зразків не відрізняються. Базові залежності $m_r(H)$ та $m_d(H)$ були застосовані для побудови графіка Хенкеля $m_d = f(m_r)$.

На рис. 8 подано графіки Хенкеля для вищевказаних зразків. Видно, що для усіх досліджуваних зразків експериментальні графіки відхиляються від лінійної

Таблиця 1.

Дані про об'єкти дослідження

Серія	№ з/п	$\langle d \rangle$, мкм	Технологія обробки поверхні
II			
	1	0,9	вихідний
	2	0,78	розчин HCl (pH=1,6)
	3		p-н HCl → H ₂ O
	4		p-н NaOH (pH=9,0)
	5		p-н NaOH → H ₂ O

теоретичної залежності Вольфарта, відхилення, що спостерігається, вказує на наявність у даній системі міжчастинкової магнітної взаємодії. Для вихідного зразка (№1) крива $m_d = f(m_r)$ – випукла, що свідчить про додатну взаємодію. Для порошкового зразка, який був оброблений розчином HCl (№2), крива – угнута, тобто

взаємодія від'ємна; для порошкового зразка, який був оброблений NaOH (№4), графік Хенкеля – знакозмінний, тобто у системі даних частинок результуюча міжчастинкова магнітна взаємодія в залежності від величини зовнішнього магнітного поля змінює знак з «+» на «-». Слід відмітити, що параметр Δm дозволяє отримати інформацію не тільки про знак взаємодії, а й дозволяє отримати кількісну характеристику, яка наочно ілюструє вплив зовнішнього магнітного поля.

Як видно на рис. 8, для усіх досліджуваних зразків в інтервалі полів незворотного намагнічування ($H_{cr}^{(1)} - H_{cr}^{(2)} \approx 0,5 \div 8,5$ кЕ $\Delta m \neq 0$, проте в інтервалі полів зворотного намагнічування ($H < 0,5$ кЕ та $H > 8,5$ кЕ), як і повинно бути, $\Delta m = 0$. Якщо для вихідного зразка у вказаному вище інтервалі полів $\Delta m > 0$, то для зразків що були оброблені агресивним середовищем з різними значеннями рН, параметри Δm відрізняються не тільки від вихідного зразка, а й між собою: $\Delta m < 0$ – для зразка № 2, Δm – знакозмінний для зразка № 4. Переконливим ефектом обробки є максимальне значення параметра Δm при кімнатній температурі. Воно досить велике для вихідного зразка №1: $\Delta m^{max}(3,5 \text{ кЕ}) \approx 0,65$, а для зразків №2 і №4 суттєво менше і складає $|\Delta m^{max}(3,5 \text{ кЕ}) \approx 0,2$ та $|\Delta m^{max}(1,75; 4,5 \text{ кЕ}) \approx 0,1; 0,25$, відповідно.

Таким чином, додаткова обробка поверхні мікрокристалів BaFe₁₂O₁₉, внаслідок якої на поверхні та у прилеглих шарах відбулася зміна фізико-хімічного стану, призвела як до зміни знаку параметра взаємодії Δm , так і до зменшення величини $|\Delta m^{max}|$ втричі.

1. Способ получения порошка феррита бария пластинчатой формы: А.с. 1438921 СССР, МКИ В 22 F 1/00 /

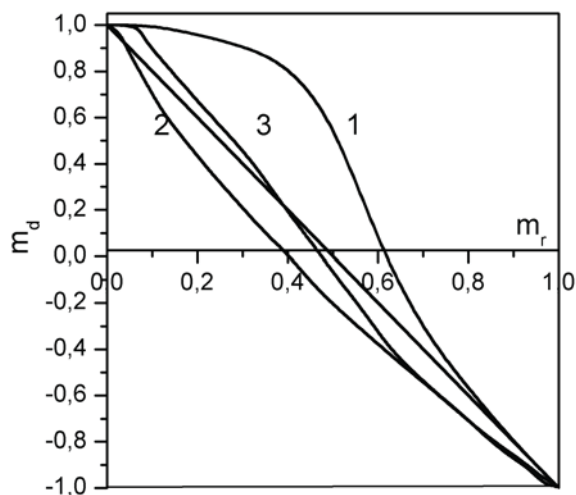


Рис. 8. Графік Хенкеля для порошкових мікрокристалічних зразків. 1 – вихідний зразок; 2 – зразок, оброблений розчином HCl; 3 – зразок, оброблений розчином NaOH.

И.И. Борисов (Россия), Н.М. Борисова, Л.П. Ольховик (Украина), М.И. Руденко, С.С. Церевитинов (Россия).– № 4932383; Заявл. 1987.- Пат.2022716 Украина. МКИ. В 22 F 9/16, Н 01 F 1/11.– № 4932383; Зарегистр. 15.11.94. Бюл. № 21.

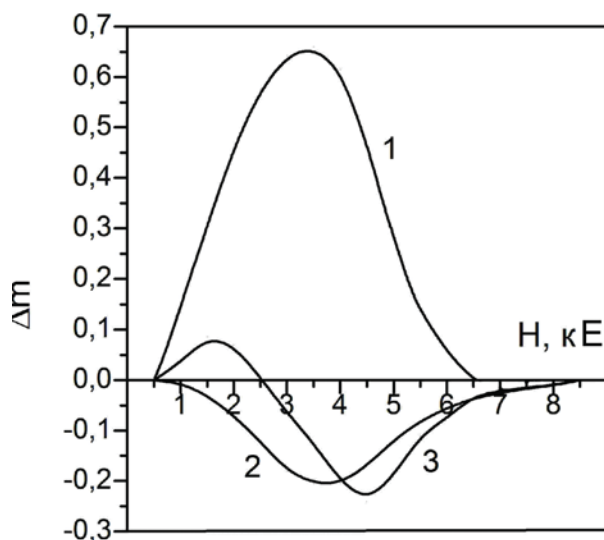


Рис. 9. Залежність параметра міжчастинкової магнітної взаємодії від величини магнітного поля та фізико-хімічного стану поверхні частинок при 300 К. 1 – вихідний зразок; 2 – зразок, оброблений розчином HCl; 3 – зразок, оброблений розчином NaOH.

– 132 с.

4. Розробка наукових принципів одержання гексафериту барію для носіїв інформації нового покоління: Звіт про НДР // Харківський державний університет № держреєстрації 0189.0083561.- Харьков, 1989.
5. Дослідження магнітного стану високодисперсних феритових систем з розміром частинок, близьким до критичного: Звіт про НДР // Харківський державний університет № держреєстрації 0197U002499.– Харків, 1996.
6. Ольховик Л.П. Эволюция магнитных свойств высокоанизотропного ферромагнетика $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ при переходе от макро к нанокристаллу: Дисс. докт. физ.-мат. наук: 01.04.11. – X., 2006. – 317 с.
7. Olkhovik L.P., Shurinova E.V., Kamzin A.S., Savchenko E.M. // International Conf. "Functional Materials" (ICFM–2009).– Abstract.–Partenit, Crimea, Ukraine.–2003.–P. 377.
8. Wohlfarth E.P. // J. Appl. Phys. – 1958. – Vol. 29. – P. 595–596.
9. Henkel O. // Phys. Stat. Sol. – 1964. –Vol. 7. – P. 919–929.
10. Kelly P.E. , Grady K.O., Mayo P.L., Chantrell R.W.// IEEE Trans. Magn. – 1989. – Vol. MAG–25, № 5. – P. 3881–3883.

2. Fischer E. // Ферромагнитные материалы.– 1988.–Т. 40, № 11.–С. 868–870.
3. Ольховик Л.П. Структурные и магнитные особенности щелочноземельных и редкоземельных гексаферритов типа М: Дисс. канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. – X., 1982.