

Влияние старения на фазовый состав, структуру и магнитные свойства наноразмерных порошков оксидных ферритмагнетиков

© Е.П. Найден^{*,**}, В.И. Итин^{*}, А.А. Магаева^{*}, О.Г. Терехова^{*}

^{*} Томский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук, Отдел структурной макрокинетики, Томск, Россия

^{**} Томский государственный университет, Томск, Россия

E-mail: naiden@elefot.tsu.ru

(Поступила в Редакцию 10 сентября 2008 г.
В окончательной редакции 18 декабря 2008 г.)

Обнаружено старение наноразмерных порошков кубических оксидных ферритмагнетиков, полученных методом механохимического синтеза, которое проявляется в изменении фазового состава, структурных параметров и основных магнитных свойств.

Работа выполнена при поддержке Президиума РАН (грант 8.21) и РФФИ (грант № 07-04-12170-офи).

PACS: 75.50.Gg, 75.50.Tt

1. Введение

Механохимический синтез представляет собой гетерогенную химическую реакцию, вызванную механической обработкой твердых веществ. Этот процесс развивается на контактах разнородных частиц и может быть использован для получения наноразмерных порошков оксидных ферритмагнетиков [1,2].

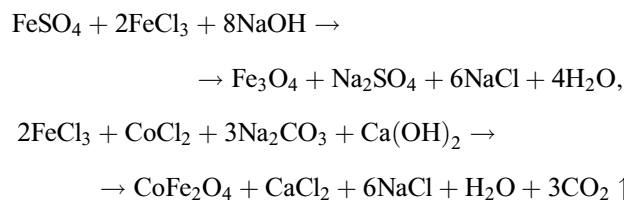
В отличие от методов химической конденсации при механохимическом синтезе воздействие интенсивной деформации (удар, трение) приводит к формированию в конечном продукте (наночастицах) активных неравновесных состояний, для которых характерны высокие упругие напряжения, нарушения степени порядка в расположении разнородных ионов, аморфизация поверхностного слоя и т. д. [1]. По сравнению с массивным состоянием кристаллическая решетка наночастиц отличается большими смещениями ионов, поэтому полученные методом механохимического синтеза наночастицы обладают большой запасенной энергией и являются метастабильными. Релаксация этой энергии по различным каналам должна приводить к изменению состояния и свойств, иначе говоря, к старению синтезированных наночастиц.

Целью настоящей работы является изучение влияния продолжительности старения при комнатной температуре на параметры структуры и основные магнитные свойства наноразмерных порошков оксидных ферритмагнетиков Fe_3O_4 и CoFe_2O_4 , полученных методом механохимического синтеза.

2. Экспериментальная часть

Для получения наноразмерных частиц магнетита Fe_3O_4 и феррошпинели кобальта CoFe_2O_4 применяли

метод механохимического синтеза из солевых систем в присутствии инертного разбавителя [1,2], используя следующие реакции:



В качестве исходных материалов использовали реактивы марок ч, хч и чда, при этом хлориды металлов и сульфат железа являлись кристаллогидратами, что, возможно, приводит к протеканию „мягкого“ механохимического синтеза [3]. С целью предотвращения нагрева смеси реагентов и агрегации наночастиц в процессе активации дополнительно вводили инертный компонент — хлорид натрия марки хч в соотношении 1:2.

Смесь реагентов с хлоридом натрия герметизировали в закаленных стальных барабанах со стальными шарами диаметром 5 mm. Механохимический синтез проводили в планетарной мельнице МПВ (ускорение 60 g) при соотношении масс порошка и шаров 1:20 в течение 30 min. Полученный продукт промывали на фильтре дистиллированной водой до полного удаления солей, высушивали при комнатной температуре, после чего обрабатывали ультразвуком и центрифугированием (УЗДН-2Т и Beckman J2-21).

Фазовый состав, дисперсность и параметры структуры наноразмерных порошков определяли методами рентгеноструктурного анализа (РСА, дифрактометр Shimadzu-XRD-6000, CuK_α -излучение) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, прибор ЭМ-125). Данные рентгеноструктурного анализа обрабатывали, используя программу полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.5.

Таблица 1. Влияние продолжительности старения при комнатной температуре на фазовый состав и структурные параметры наноразмерных феррошпинелей

| Время старения, h | Состав | Содержание, vol.% | | | Параметр решетки, nm | Средний размер частиц, nm | | $(\Delta d/d) \cdot 10^3$ |
|-------------------|----------------------------------|-------------------|----------|---------------|----------------------|---------------------------|---------------|---------------------------|
| | | шпинельной фазы | гематита | аморфной фазы | | по данным ПЭМ | по данным РСА | |
| 25 | Fe ₃ O ₄ | 90.3 | 5.7 | 4.0 | 0.8382 | 13.0 | 11.0 | 7.4 |
| | CoFe ₂ O ₄ | 90.8 | 3.2 | 6.0 | 0.8376 | 8.5 | 9.2 | 8.8 |
| 10000 | Fe ₃ O ₄ | 98.2 | 0.8 | 1.0 | 0.8362 | — | 14.0 | 1.0 |
| | CoFe ₂ O ₄ | 98.0 | 0.5 | 1.5 | 0.8370 | — | 10.0 | 6.0 |

Примечание. $(\Delta d/d) \cdot 10^3$ — остаточная деформация.

При исследовании магнитных свойств синтезированных порошков использовали методы анализа температурной зависимости начальной магнитной проницаемости на частоте 1 kHz, а также кривых намагничивания и их производных, полученных в импульсных магнитных полях напряженностью до 3 Т по методике, аналогичной описанной в работе [4].

3. Результаты и обсуждение

По данным электронной микроскопии распределение частиц порошка магнетита Fe₃O₄ по размерам является одномодальным и включает наноразмерные сферические частицы диаметром 3–14 nm, из них ~60% попадают в диапазон 2–7 nm (рис. 1). Синтезированный порошок кобальтовой феррошпинели CoFe₂O₄ представляет собой агрегаты с размером 265 ± 15 nm, состоящие из слабосвязанных друг с другом наноразмерных сферических частиц с диаметрами 3–15 nm, при этом доля

частиц с размерами от 4 до 8 nm составляет примерно 65% (рис. 1). Микроэлектроннограмма образцов имеет характерное кольцевое строение с выраженным диффузным максимумом в области малых углов рассеяния.

Фазовый состав и структурные параметры исследуемых порошков приведены в табл. 1: на рис. 2, 3 представлены фрагменты рентгенограмм наноразмерных порошков кобальтовой феррошпинели и магнетита. Диффузное рассеяние на малых углах указывает на присутствие в порошке до старения небольшого объемного содержания вещества в рентгеноаморфном состоянии, которое практически исчезает после старения. Кристаллические фазы соответствуют кобальтовой шпинели, магнетиту и гематиту (α -Fe₂O₃). Средние размеры сферических наноразмерных частиц, определенные методами электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа, достаточно хорошо соответствуют друг другу (табл. 1).

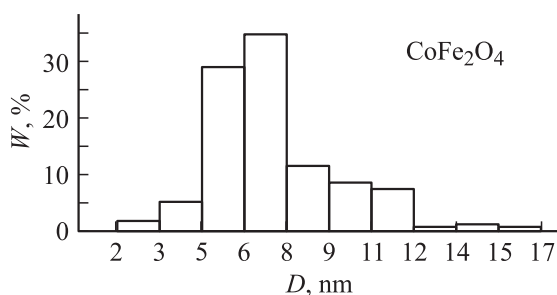
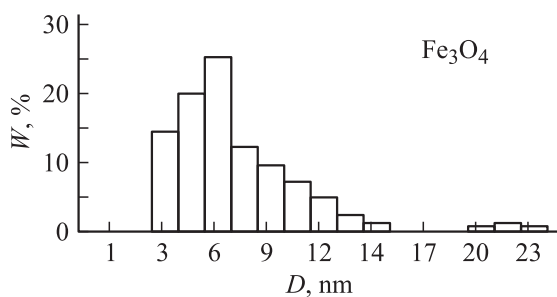


Рис. 1. Гистограммы размеров частиц порошков оксидных ферромагнетиков Fe₃O₄ и CoFe₂O₄.

Таблица 2. Влияние времени старения при комнатной температуре на основные магнитные характеристики наноразмерных феррошпинелей

| Время старения, h | Образец | $\sigma, * \text{ G} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$ | | $H_A, ** \text{ Oe}$ |
|-------------------|----------------------------------|--|----------------------|----------------------|
| | | $H \rightarrow 0$ | $H = 10 \text{ кОе}$ | |
| 25 | Fe ₃ O ₄ | 26.0 | 29.5 | 520 |
| | CoFe ₂ O ₄ | 22.3 | 36.1 | 2300 |
| 10000 | Fe ₃ O ₄ | 30.3 | 40.1 | 780 |
| | CoFe ₂ O ₄ | 31.0 | 41.4 | 1741 |

* — удельная намагниченность насыщения.

** — эффективная напряженность поля магнитной анизотропии.

Данные о влиянии продолжительности старения синтезированных порошков на их фазовый состав, структурные параметры и основные магнитные свойства представлены в табл. 1, 2. Обнаружено, что после старения в течение 10 000 h фазовый состав нанопорошков существенно изменяется. Содержание аморфной фазы и гематита уменьшается в несколько раз, соответственно с 90–91 до 98% увеличивается выход основного продукта — шпинельных фаз (табл. 1). Параметр решетки исследуемых нанопорошков уменьшается, сред-

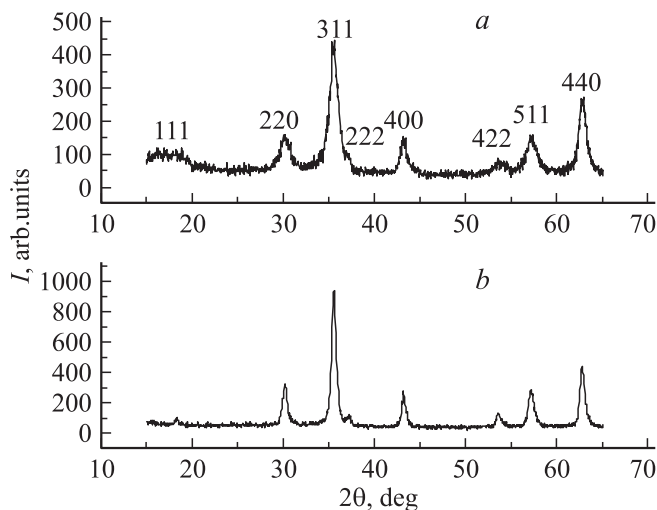


Рис. 2. Фрагмент рентгенограммы наноразмерного порошка кобальтовой феррошпинели после старения в течение 24 (а) и 10000 h (b).

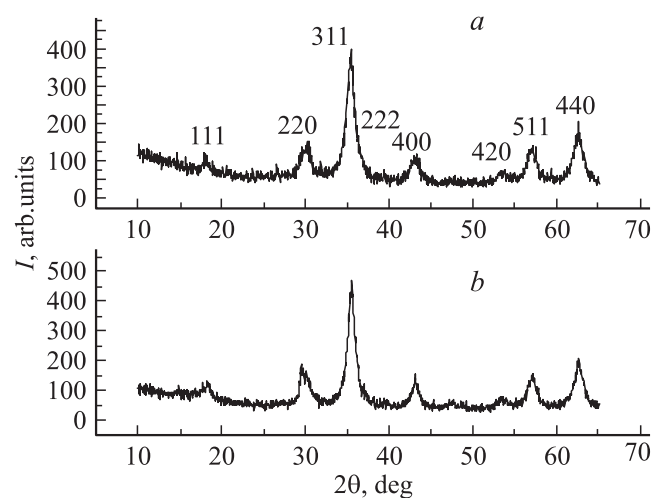


Рис. 3. Фрагмент рентгенограммы наноразмерного порошка магнетита после старения в течение 24 (а) и 10000 h (b).

ний размер частиц заметно возрастает; кроме того, существенно снижается величина внутренних упругих микронапряжений, которые после механохимического синтеза наноразмерных порошков очень велики.

Удельная намагниченность нанопорошков и эффективная напряженность поля магнитной анизотропии после старения при комнатной температуре в течение 10 000 h претерпевают заметные изменения. Прирост намагниченности состаренных образцов составляет не менее 20% в случае магнетита и около 15% для кобальтовой феррошпинели. Эти величины превышают увеличение намагниченности за счет изменения фазового состава, связанного с переходом немагнитной аморфной фазы и антиферромагнитного гематита путем образования ферромагнитной шпинели. Можно предположить, что этот эффект связан либо с уменьшением толщины немаг-

нитного („мертвого“) поверхностного слоя наночастиц феррошпинели при увеличении их размеров, либо с существенным уменьшением дефектности кристаллической структуры наночастиц при старении.

Изменение эффективного поля магнитной анизотропии наночастиц феррошпинелей при старении заслуживает отдельного обсуждения. Как показано в работе [5], эффективная константа магнитной анизотропии наночастицы может быть представлена в виде суммы следующих составляющих:

$$K_{\text{eff}} = K_{\text{МКА}} + \lambda_S \sigma = (1 - V_S/V_V)K_V + V_S/V_V K_S + \lambda_S \sigma,$$

где V_S — объем возмущенного поверхностного слоя, V_V — внутренний невозмущенный объем, K_V — константа МКА невозмущенного объема, K_S — константа поверхностной анизотропии, λ_S — константа магнитоупругости насыщения образца, $\sigma = (\Delta d/d)E$ — величина внутренних упругих микронапряжений, E — модуль Юнга.

С учетом незначительного изменения размеров ферромагнитных частиц при старении изменение поля, а следовательно, и эффективной константы анизотропии обусловлено в основном уменьшением величины внутренних упругих микронапряжений при старении, т. е. изменением вклада магнитоупругой составляющей в общую энергию анизотропии.

Таким образом, наноразмерные порошки оксидных ферромагнетиков, полученные методом механохимического синтеза, находятся в метастабильном состоянии и в процессе старения при комнатной температуре стремятся перейти в стабильное состояние. Эволюция фазового состава, структурных параметров и магнитных свойств свидетельствует о протекании во время старения релаксационных процессов.

Одним из таких процессов является кристаллизация аморфной фазы, однако ее вклад в изменение фазового состава и магнитных свойств невелик, так как содержание аморфной фазы по сравнению с содержанием шпинельной фазы малое. Что касается гематита, то его отсутствие после старения, скорее всего, вызвано растворением в шпинельной фазе. Специальными исследованиями установлено, что в ряде случаев после механохимического синтеза концентрации компонентов в наноразмерных порошках CoFe_2O_4 отличаются от стехиометрического соотношения. При этом сохраняется кубическая решетка, параметр которой ниже, чем в массивном состоянии, а упругие напряжения очень велики.

Можно полагать, что в процессе длительного старения происходит растворение гематита в шпинельной фазе путем твердофазной диффузии в полях высоких напряжений и в результате достигается стехиометрия оксидного ферромагнетика. Прямым доказательством этого является существенное повышение удельной намагниченности насыщения и изменение эффективного поля магнитной анизотропии.

Список литературы

- [1] Е.П. Найден, В.А. Журавлев, В.И. Итин, О.Г. Терехова, А.А. Магаева, Ю.Ф. Иванов. ФТГ **50**, 857 (2008).
- [2] О.Г. Терехова, В.И. Итин, А.А. Магаева, Е.П. Найден, Ю.Ф. Иванов, Ю.М. Максимов, В.В. Болдырев. Порошковая металлургия и функциональные покрытия *1*, 45 (2008).
- [3] E. Avvakumov, M. Senna, N. Kosova. Soft mechanochemical synthesis: a basis of new technologies. Kluwer Academic Publ., Boston–Dordrecht–London (2001). 207 p.
- [4] В.Ю. Креслин, Е.П. Найден. ПТЭ *1*, 63 (2002).
- [5] Е.П. Найден, В.А. Журавлев, В.И. Итин, О.Г. Терехова, А.Н. Тюкпиеков. ЖСХ **45**, 106 (2004).