

Поверхность кристалла $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и ее влияние на межчастичное магнитное взаимодействие

© Л.П. Ольховик¹, З.И. Сизова¹, Е.В. Шуринова^{1,2}, К.А. Мозуль¹, А.С. Камзин³

¹ Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Харьков, Украина

² Украинская инженерно-педагогическая академия, Харьков, Украина,

³ Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Larisa.P.Olkhovik@univer.kharkov.ua

(Поступила в Редакцию 18 мая 2012 г.)

Исследовано влияние физико-химического состояния поверхности частиц на межчастичное магнитное взаимодействие в плотноупакованной системе однодоменных микрокристаллов высокоанизотропного гексаферрита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Результативность использованной методики обработки поверхности частиц растворами кислоты и щелочи определялась на основании данных о концентрации ионов Fe^{3+} в растворе и изменении элементного состава в приповерхностном слое. Показано, что при толщине стравленного слоя, составляющей 2.5 параметра c кристаллической решетки феррита, происходит качественное и количественное изменение параметра результирующего межчастичного взаимодействия. Использованная технологически доступная методика дает возможность ослабить в несколько раз межчастичное магнитное взаимодействие в системе плотноупакованных частиц.

Один из авторов (А.С. Камзин) благодарит Российский фонд фундаментальных исследований за поддержку работы (проект № 12-02-92690-ИНД_а).

1. Введение

Межчастичное магнитное взаимодействие — один из факторов, непредсказуемо влияющих на поведение в магнитном поле реального ансамбля частиц с распределением по размерам и случайной ориентацией осей легкого намагничивания. Изучение этого вопроса существенно осложняется зависимостью параметров взаимодействия от плотности упаковки, морфологии, степени агрегации частиц, а также от их магнитного состояния. Вопрос о взаимосвязи межчастичного магнитного взаимодействия и поверхностных магнитных свойств частиц рассматривался ранее в [1].

В настоящей работе ставилась задача выяснить влияние открытой поверхности кристалла и прилегающего к ней структурно-дефектного слоя с так называемой „скошенной“ магнитной структурой [2] на параметр межчастичного магнитного взаимодействия в уплотненной системе изначально не ориентированных однодоменных микрокристаллов.

2. Экспериментальная методика и обоснование выбора объекта исследования

Согласно известной методике [3], эффект межчастичного магнитного взаимодействия проявляется в отклонении экспериментально полученной зависимости

$m_d = f(m_r)$ от теоретической

$$m_d^{\text{th}}(H) = 1 - 2m_r(H). \quad (1)$$

Здесь $m_r(H) = \sigma_r(H)/\sigma_r(\infty)$, $m_d(H) = \sigma_d(H)/|\sigma_d(\infty)|$, $\sigma_r(H)$ — остаточная намагниченность образца, прошедшего цикл размагничивания (тепловое)–намагничивания в поле величиной H — выключение поля, $\sigma_d(H)$ — остаточная намагниченность образца, прошедшего цикл намагничивания до насыщения — перемагничивания полем обратного направления величиной H — выключение поля, $\sigma_r(\infty)$ и $\sigma_d(\infty)$ — значения, экстраполированные к бесконечно большому полю.

Следует подчеркнуть, что соотношение (1) справедливо для ансамбля однодоменных не взаимодействующих между собой частиц с одноосной магнитной анизотропией и хаотической ориентацией осей легкого намагничивания. Кроме указанных выше ограничений причиной отклонения от линейной зависимости $m_d = f(m_r)$ может быть наличие в системе примеси в виде суперпарамагнитных и (или) многодоменных частиц, а также эффекты некогерентного вращения магнитных моментов ионов в отдельно взятой частице. В связи с этим целесообразно проанализировать выбранный объект исследования.

Гексагональный феррит $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ является одноосным ферримагнетиком, и независимо от размера кристалла ось легкого намагничивания (наилегчайшего для нанокристалла [4]) направлена вдоль гексагональной оси c [001] [5]. Магнитостабильное состояние частиц в температурном интервале исследований обеспечивается высокой магнитокристаллической анизотропией

Таблица 1. Сведения об объектах исследования (образцах феррита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$)

Номер образца	Технологическая предыстория		Диаметр частицы, μm	Толщина частицы, μm
	Получение	Обработка		
1	Модифицированный метод соосаждения из расплава	—	0.86	0.27
2	То же	Раствор HCl	0.78	0.24
3	»	Раствор NaOH		

($K_1 \cong 10^6 \text{ erg/cm}^3$ [4]), т.е. малый по сравнению с реальным объемом частиц критический суперпарамагнитный объем. Поэтому в качестве базового объекта исследования была взята система пластинчатых однодоменных микрокристаллов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, специфика магнитных свойств которых, как следует из анализа, обусловлена исключительно поверхностью.

Что касается эффектов некогерентного вращения магнитных моментов, то, как известно [6], они обусловлены прежде всего неоднородностью магнитной структуры малой частицы. Степень возмущения магнитной структуры зависит от соотношения объемов кора и структурно-дефектного приповерхностного слоя со „скошенной“

магнитной структурой. Толщина этого слоя в базисной плоскости кристалла $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ при 300 К составляет $\delta = 3\text{--}5 \text{ nm}$, а угол скоса магнитных моментов относительно гексагональной оси c $\langle \theta \rangle = 20 \pm 3^\circ$ [7]. Для проведения количественной оценки степени неоднородности магнитной структуры пластинчатых микрокристаллов использовалось распределение частиц по толщине h . Как видно из рис. 1, $\langle h \rangle = 0.27 \mu\text{m}$. В таком случае долевой вклад приповерхностного слоя $2\delta/h$ в замыкающих микрокристалл базисных плоскостях (001) сравнительно невелик и в среднем составляет $\sim 3\%$ от общего объема частицы.

Для решения поставленной задачи использовались три порошковых образца феррита с различной предысторией формирования поверхности частиц. В исходном образце № 1 поверхность микрокристаллов сформирована в процессе их кристаллизации в условиях осаждения из расплава с использованием водорастворимой флюсовой компоненты ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [8]. Это позволяет на заключительной стадии технологического процесса отделить частицы феррита от флюсовой матрицы промывкой дистиллированной водой, не повредив ее поверхности, т.е. не изменив при этом ее физико-химическое состояние. Образцы № 2 и 3 — это бариевый феррит, частицы которого дополнительно обрабатывались различными агрессивными средами. В табл. 1 приведены необходимые сведения об объектах исследования.

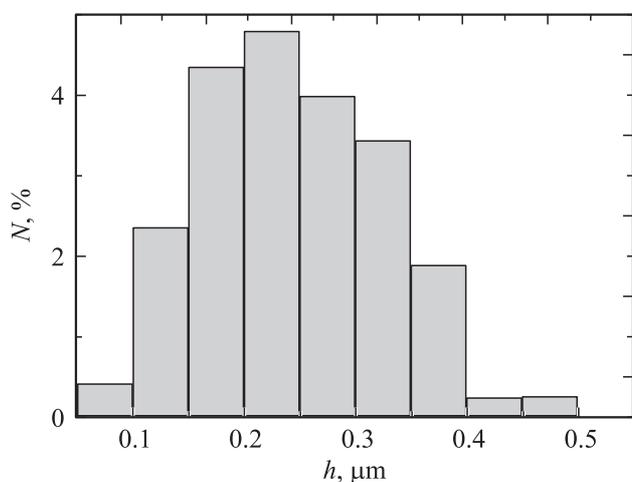
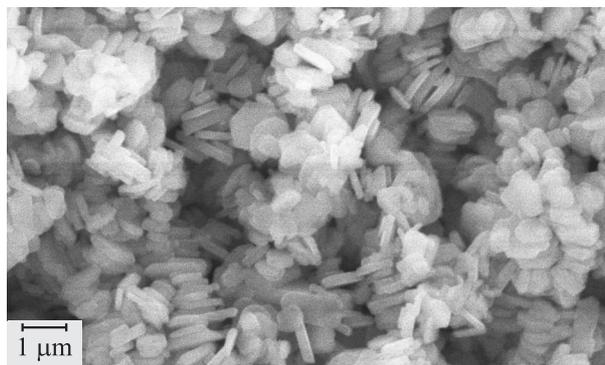


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок частиц исходного порошкового образца $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и распределение частиц по толщине.

3. Методика сравливания поверхности микрокристаллов и ее результативность

Ввиду сравнительно малой толщины приповерхностного слоя кристалла высокоанизотропного гексаферрита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ необходимо было отработать методику обработки поверхности частиц агрессивными средами. В данном случае использовались растворы кислоты HCl ($\text{pH} = 1, 6$) — образец № 2 — и щелочи NaOH ($\text{pH} = 9$) — образец № 3. Для установления оптимального времени, необходимого для сравливания слоя толщиной не более 3–5 нм, и последующего анализа результативности данной методики исследовалась растворимость порошковых образцов и определялся элементный состав в пределах приповерхностного слоя частиц.

Таблица 2. Растворимость мелкодисперсного порошка гексаферрита бария в кислотной среде

Время растворения, min	Концентрация Fe^{3+} , 10^3 mol/l	Концентрация Ba^{2+} , 10^4 mol/l
30	1.45 ± 0.04	2.1 ± 0.2
60	1.63 ± 0.03	2.4 ± 0.3
90	1.71 ± 0.05	2.5 ± 0.3
120	1.84 ± 0.02	2.6 ± 0.1
150	2.13 ± 0.06	2.7 ± 0.3
180	2.98 ± 0.20	2.8 ± 0.4

В табл. 2 в качестве примера приведены показатели степени растворимости частиц $BaFe_{12}O_{19}$ в кислотной среде (HCl) в зависимости от времени обработки. Данные по концентрации ферритобразующих компонентов получены с использованием метода атомно-абсорбционной спектроскопии (спектрометр „Сатурн“) с атомизацией в воздушно-ацетиленовом пламени при $P = 0.2$ МПа и $T = 2250^\circ\text{C}$ [9]. Видно, что с увеличением длительности процедуры при фиксированном значении pH наблюдается закономерное увеличение концентрации ионов Fe^{3+} и Ba^{2+} в растворе.

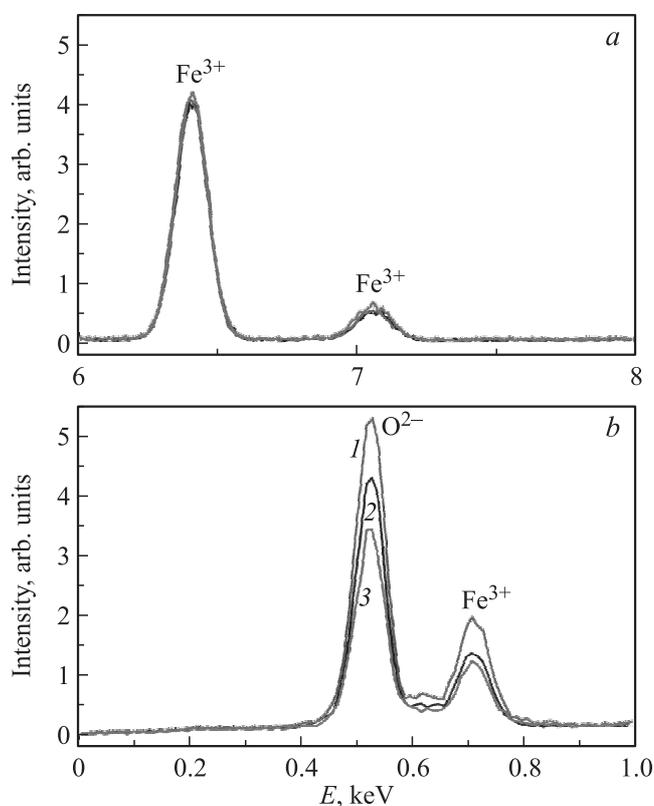
Для оценки потерь ионов Fe^{3+} в результате обработки частиц были также использованы данные, характеризующие элементный состав трех исследуемых микрокристаллических порошковых образцов с различной технологической предысторией (№ 1–3), полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа с приставкой EDX в Институте неорганической химии при университете в г. Эссен (Германия).

Фрагменты спектра, полученного в результате бомбардировки микрокристаллов $BaFe_{12}O_{19}$ электронами при ускоряющем напряжении 20 кВ, относящиеся к линиям характеристического спектра железа и кислорода, представлены на рис. 2, *a, b*. Как видно из рис. 2, *a*, площади линий, соответствующие содержанию ионов Fe^{3+} в объемной части микрокристаллов образцов № 2 и 3, не изменились по сравнению с исходным образцом № 1.

Спектры характеристического рентгеновского излучения (рис. 2, *b*), соответствующие энергиям 0.3–0.9 кеВ, предоставляют информацию об элементном составе приповерхностного слоя микрокристаллов. Влияние обработки микрокристаллов как раствором кислоты, так и раствором щелочи достаточно заметно, чтобы констатировать изменение элементного состава поверхности частиц и прилегающих к ней слоев (табл. 3).

В предположении, что отклонение от стехиометрии элементного состава приповерхностного слоя микрокристалла такое же, как и для макрокристалла, а именно избыточное содержание ионов кислорода (~15%) и дефицит ионов железа (26%) [10], можно сделать следующий вывод. В результате обработки избыточное содержание кислорода полностью удалено, а изначально обедненный ионами Fe^{3+} приповерхностный слой теряет дополнительно почти половину из имеющихся ионов Fe^{3+} .

Толщина зондируемого при бомбардировке электронами слоя определялась для случая $pH = 1.6$, $t = 1$ h путем совместного анализа результатов исследования степени растворимости частиц феррита (табл. 2) и изменения элементного состава приповерхностного слоя (рис. 2, *b*, табл. 3). Для определения объема зондируемого слоя в расчете на одну частицу порошка привлекались дополнительно следующие данные: масса порошка, рентгеновская плотность феррита, средний диаметр и средняя толщина частиц, объем элементарной ячейки кристалла, число ионов Fe^{3+} в элементарной ячейке с учетом среднего отклонения от стехиометрии по железу в приповерхностном слое. В результате толщина зондируемого слоя оказалась равной ~2 nm, т.е. глубина зондирования находилась в пределах структурно-

**Рис. 2.** Фрагменты спектров характеристического рентгеновского излучения из объемной части (*a*) и приповерхностного слоя (*b*) микрокристаллов $BaFe_{12}O_{19}$. 1 — исходный образец (№ 1), 2 — образец, обработанный раствором HCl (№ 2), 3 — образец, обработанный раствором NaOH (№ 3).**Таблица 3.** Изменение элементного состава приповерхностного слоя микрокристаллов $BaFe_{12}O_{19}$ в результате обработки агрессивными средами

Номер образца	Обработка	Изменение содержания ионов, %	
		O^{2-}	Fe^{3+}
2	Раствор HCl	-18	-35
3	Раствор NaOH	-35	-40

дефектного слоя. При этом толщина стравленного при обработке раствором HCl слоя составляет 0.6 nm, что соответствует 2.5 параметра c кристаллической решетки феррита.

Полученные данные позволяют прогнозировать изменение свойств индивидуальных частиц исследуемых порошковых образцов, а также коллективных эффектов, обусловленных межчастичным магнитным взаимодействием.

4. Определение параметра межчастичного магнитного взаимодействия

Экспериментальные данные были получены на трех порошковых образцах с фактором упаковки частиц $p \sim 0.4$.

На наличие межчастичного магнитного взаимодействия в исходном образце № 1 при 300 К указывает прежде всего отклонение от линейной зависимости графика Henkel [11] $m_d = f(m_r)$ (рис. 3). Мерой результирующего взаимодействия является параметр Δm (разность между экспериментальным значением m_d и теоретическим, определяемым формулой (1))

$$\Delta m = m_d - (1 - 2m_r). \quad (2)$$

График Kelly [12] $\Delta m = f(H)$ (рис. 4) позволяет определить диапазон полей ΔH , в котором параметр результирующего межчастичного взаимодействия $\Delta m \neq 0$. Достаточно большое значение $\Delta m^{\max} = 0.65$ (в поле $H = 3 \text{ kOe}$) и положительный знак Δm отражают, согласно [13], преобладание в образце № 1 самоорганизованного упорядочения частиц, способствующего намагничиванию. Визуальным подтверждением этого факта

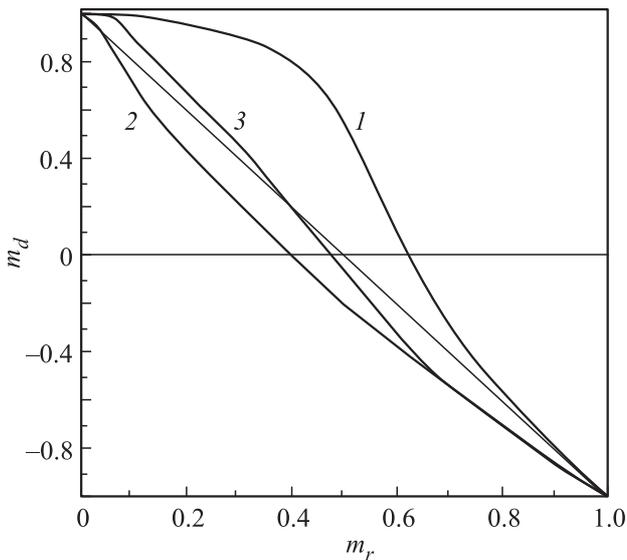


Рис. 3. График Henkel для порошковых микрокристаллических образцов. Номера кривых соответствуют номерам образцов.

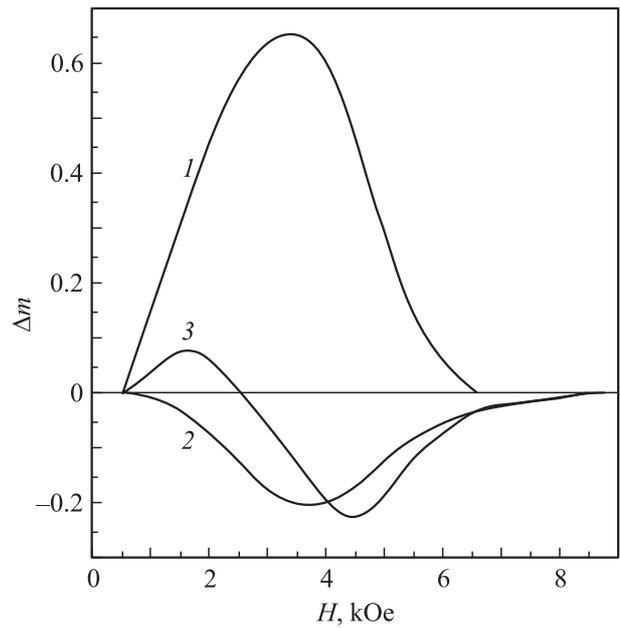


Рис. 4. График Kelly. Номера кривых соответствуют номерам образцов.

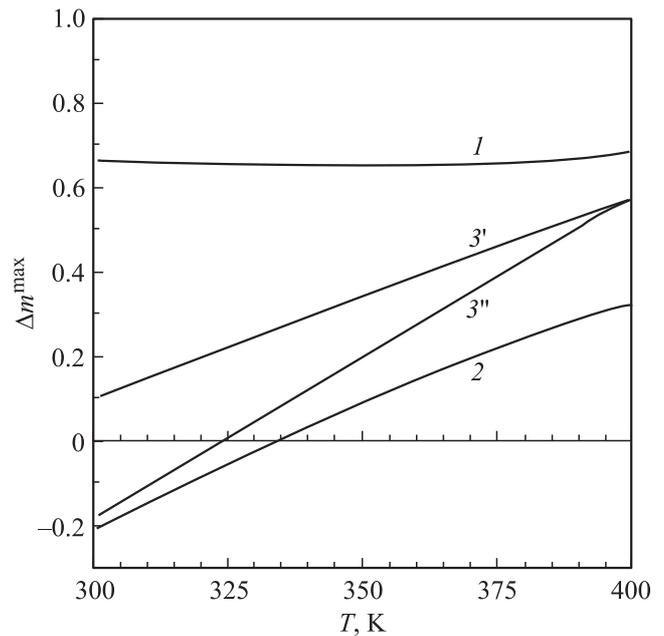


Рис. 5. Температурная зависимость эффекта обработки микрокристаллов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ агрессивными средами. 1 — образец № 1, 2 — № 2, кривые 3' и 3'' соответствуют двум максимумам на кривой 3 (рис. 4) образца № 3.

является электронно-микроскопический снимок (рис. 1). В порошковом предварительно размагниченном образце явно присутствуют скопления частиц в виде достаточно протяженных „стопок“. Образование подобных скоплений частиц обусловлено как морфологическими особенностями частиц (пластинчатой формой), так и одноосной магнитокристаллической анизотропией (ось легкого

намагничивания перпендикулярна базисной плоскости частицы).

Для образцов, обработанных как раствором кислоты (№ 2), так и раствором щелочи (№ 3), отклонение от линейности на графике $m_d = f(m_r)$ (рис. 3) существенно меньше, чем для исходного образца (№ 1). При этом если для исходного образца во всем рассматриваемом интервале полей $\Delta m > 0$, то для обработанных образцов наблюдается изменение знака данного параметра: $\Delta m < 0$ для образца № 2, величина Δm знакопеременна по полю для образца № 3 (рис. 4). Более показательна величина Δm^{\max} . Для образца № 2 $|\Delta m^{\max}|$ ($H = 3.5$ кОе) $\cong 0.2$, для образца № 3 наблюдаются два максимума: в поле $H = 1.75$ кОе $|\Delta m^{\max}| \cong 0.1$, в поле $H = 4.5$ кОе $|\Delta m^{\max}| \cong 0.2$.

Таким образом, эффект обработки частиц агрессивными средами состоит в ослаблении межчастичного магнитного взаимодействия (при 300 К более чем в 3 раза). Ослабление взаимодействия наблюдалось для температурных интервалов, представляющих интерес с прикладной точки зрения: технической (300–370 К) и „терапевтической“ (310–325 К) (рис. 5).

5. Заключение

Постановка эксперимента, а именно выбор объекта исследования и технологий обработки поверхности частиц, позволила впервые непосредственно подтвердить определяющую роль в формировании межчастичного магнитного взаимодействия магнитных моментов ионов, локализованных на поверхности частиц и в прилегающем к ней структурно-дефектном слое.

Список литературы

- [1] E. Tronc, A. Ezzir, R. Cherkaoui, C. Chanéac, M. Noguès, H. Kachkachi, D. Fiorani, A.M. Testa, J.M. Grenèche, J.P. Jolivet. *J. Magn. Magn. Mater.* **221**, 63 (2000).
- [2] Г.С. Кринчик, А.П. Хребтов, А.А. Аскоченский, В.Е. Зубов. *Письма в ЖЭТФ* **17**, 9, 466 (1973).
- [3] E.P. Wohlfarth. *J. Appl. Phys.* **29**, 595 (1958).
- [4] С.Н. Зиненко, А.А. Мураховский, Л.П. Ольховик, З.И. Сизова, Е.В. Шуринова, А.С. Камзин. *ЖЭТФ* **123**, 5, 1073 (2003).
- [5] Я. Смит, Х. Вейн. *Ферриты*. ИЛ, М. (1962). 504 с.
- [6] M.E. Schabes. *J. Magn. Magn. Mater.* **95**, 249 (1991).
- [7] А. Камзин, Б. Штал, Р. Геллерт, Г. Клингельхофер, Э. Канкелайт, Л. Ольховик, Д. Вчерашний. *ФТТ* **42**, 5, 873 (2000).
- [8] И.И. Борисов, Н.М. Борисова, Л.П. Ольховик, М.И. Руденко, С.С. Церевитинов. Способ получения порошка феррита бария пластинчатой формы. Пат. 2022716 (Украина). МКИ. В 22 F 9/16 Н 01 F 1/11. № 4932383. Зарегистр. 15.11.94. Бюл. № 21.
- [9] В. Прайс. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия / Пер. с англ. Б.В. Львова. Мир, М. (1976). 360 с.
- [10] A.S. Kamzin, V.L. Rozenbaum, L.P. Ol'khovik, E.D. Kovtun. *J. Magn. Magn. Mater.* **161**, 139 (1996).
- [11] O. Henkel. *Phys. Status Solidi* **7**, 919 (1964).
- [12] P.E. Kelly, K. O'Grady, P.L. Mayo, R.W. Chantrell. *IEEE Trans. Magn.* **MAG-25**, 5, 3881 (1989).
- [13] A.R. Corradi, E.P. Wohlfarth. *IEEE Trans. Magn.* **MAG-14**, 5, 861 (1978).