

Магнитные свойства нанодисперсных ферритовых порошков с криохимической предысторией

© К.А. Мозуль¹, Л.П. Ольховик¹, Е.В. Шуринова¹, С.В. Блажевич²,
Т.Г. Кузьмичева², С.В. Черников², А.С. Камзин³

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

² Белгородский государственный университет, Центр НСМН,
Белгород, Россия

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

E-mail: kamzin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 29 марта 2011 г.

В окончательной редакции 28 апреля 2011 г.)

Впервые с использованием элементов криохимической технологии синтезирован кальцийсодержащий гексагональный феррит в виде системы нанокристаллов. Полученный ансамбль частиц соответствует модельной стонер-вольфартовской системе по следующим показателям: фазовый состав, вид основной кривой намагничивания, значение коэрцитивной силы. Характер температурных зависимостей намагниченности в интервале 300–700 К при фиксированных значениях магнитного поля указывает на наличие перехода в суперпарамагнитное (СПМ) состояние. Определены граничные температуры интервала СПМ-перехода $T_{ВН}^{(1)}$, $T_{ВН}^{(2)}$ и подтверждена роль внешнего магнитного поля, стимулирующего в соответствии с теорией переход в этом процессе.

Работа выполнена в рамках российско-украинского международного проекта на 2009–2010 гг., финансируемого ГФФИ МОН Украины (проект Ф 28.7/014) и РФФИ (№ 09-02-90447-Укр_ф_а), а также при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований МОН Украины (контракт Ф 25/229-2008).

1. Введение

В последнее десятилетие наблюдается стремительное развитие методов получения и исследований фундаментальных свойств нанодисперсных магнитных материалов. Особый интерес при создании новых магнитных материалов для инновационных медико-биологических технологий представляет класс гексагональных ферритов. Интерес к ним вызван возможностью эффективного управления свойствами гексагональных ферритов с помощью введения диа- и парамагнитных ионов, а также особенностями специфического для ультрамалых частиц суперпарамагнитного (СПМ) состояния.

Целевое назначение синтезированного в настоящей работе ферритового порошка связано с разработкой нового класса биологически совместимых композитных материалов на основе фосфатов кальция, в которых в качестве магнитной компоненты впервые апробированы нанокристаллические частицы гексагонального феррита $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ [1–5]. Данный состав имеет наибольшую степень структурного сродства к минеральным компонентам кости и костного имплантата на основе гидроксилатапата $\text{Ca}_{0.5}(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Однако при получении кальцийсодержащего гексаферрита возникают определенные трудности в согласовании ряда технологических и выходных функциональных параметров (химическая однородность исходных компонентов, температура и длительность синтеза, однофазность готового продукта,

форма и диаметр частиц, отсутствие конгломератов в порошке, намагниченность насыщения, коэрцитивная сила, магнитное состояние).

Конкретной задачей данного исследования была разработка метода синтеза нанокристаллов кальцийсодержащего гексагонального феррита с использованием элементов криохимической технологии и изучения специфического размерного эффекта, обусловленного переходом частиц системы из магнитостабильного в СПМ-состояние.

2. Экспериментальные методики

2.1. Способ получения высокодисперсного порошка кальцийсодержащего гексагонального феррита. Одним из первоочередных условий синтеза нанодисперсного ферритового порошка состава $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, получение которого встречается существенные технологические трудности из-за критически малого радиуса ионов кальция, является обеспечение высокой химической однородности исходной ферритообразующей смеси. В связи с этим для приготовления исходной многокомпонентной солевой смеси использовалась наиболее результативная криохимическая технология [6]. В рамках используемого метода криохимической технологии смешанный стехиометрический раствор совместимых солей $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

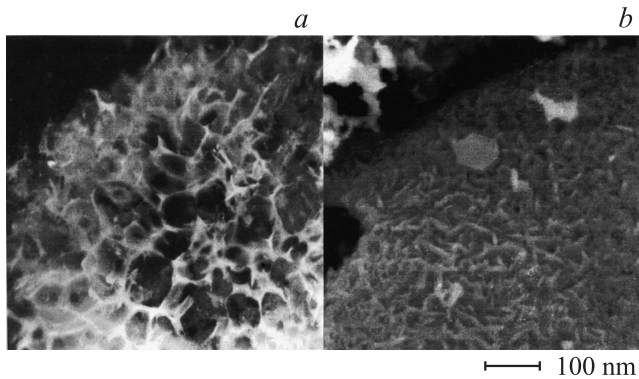
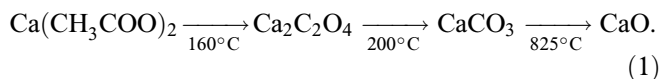


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки солевого каркаса криогранулы (*a*) и самоорганизованных нанокристаллов $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ в формате криогранулы (*b*).

(чда), $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (чда), $\text{Fe}(\text{CHOO})_3$ (хч) диспергивался с помощью пневматической форсунки в жидкий азот. Последующая сублимационная сушка (обезвоживание) образовавшихся криогранул микронного размера проводилась в сублиматоре на поддонах из нержавеющей стали, которые помещались на предварительно охлажденные до температуры $\sim -40^\circ\text{C}$ полки сублиматора. Процесс сублимации длился в непрерывном режиме в течение 23–25 h при $T \sim -50^\circ\text{C}$ и $P = 2.66\text{--}13.30$ Pa. Обезвоженная солевая смесь в виде изолированных остовов криогранул представлена на рис. 1, *a*.

Технологическая операция, предшествующая процессу ферритизации, заключалась в термическом разложении составляющих солевой смеси. Значение температуры термолитической смеси исходных компонентов должно быть не меньше температуры разложения каждого из компонентов. Из указанных выше переходов в ряду ацетатов самым высокотемпературным является процесс перехода $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \rightarrow \text{CaO}$. Поэтапное термическое разложение ацетата кальция до оксида происходит по схеме



Поскольку в случае макроскопического аналога $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ полную ферритизацию обеспечивает температура 1270°C [7], т.е. гораздо большая, чем для гексаферрита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (1150°C), в случае высокодисперсной системы частиц ферритизация по аналогии была проведена в атмосферной среде при более высокой температуре, а именно в области $900\text{--}1000^\circ\text{C}$, тогда как ферритизация нанодисперсного порошка феррита бария обычно проводится при 800°C . Разложение продуктов криохимического синтеза и последующий процесс ферритизации проводились в алундовых тиглях с насыпным слоем шихты (4–7 mm), помещенных в высокотемпературный муфельный нагреватель.

2.2. Методики измерений параметров порошкового образца. Для систематических ис-

следований качества полученного порошкового образца были использованы различные методы. Исследования фазового состава и структуры синтезированных материалов проводились с помощью рентгеновского дифрактометра типа STOE (DTOE&Cie GmbH, Германия) на CoK_α -излучении, мессбауэровской спектроскопии и электронной микроскопии. Дифрактограммы расшифровывались с использованием базы данных PDF-2JCPDS (Joint Committee on Power Diffraction Standards). Мессбауэровские спектры получены в геометрии пропускания через образец гамма-излучения от источника гамма-квантов Co^{57} в матрице родия, движущегося с ускорением „треугольной“ формы. Исследования микро-структуры и элементный анализ проводились с помощью электронного микроскопа типа Selmi ПЭМ-125К (Selmi, Украина). Магнитные характеристики (параметры петли гистерезиса, намагниченность насыщения, остаточная намагниченность и коэрцитивная сила) измерялись с использованием вибрационного магнитометра.

3. Результаты исследований фазового состава синтезированного ферритового порошка

Электронно-микроскопический снимок, показанный на рис. 1, *b*, иллюстрирует результат процесса формирования пластинчатых кристаллов в формате криогранулы. Наблюдается достаточно уплотненное самоорганизованное расположение частиц, ориентированных друг относительно друга преимущественно базисными плоскостями. Реже на поверхности микрореактора (солевого каркаса криогранулы) встречаются одиночные пластинчатые частицы четко выраженной шестигранной

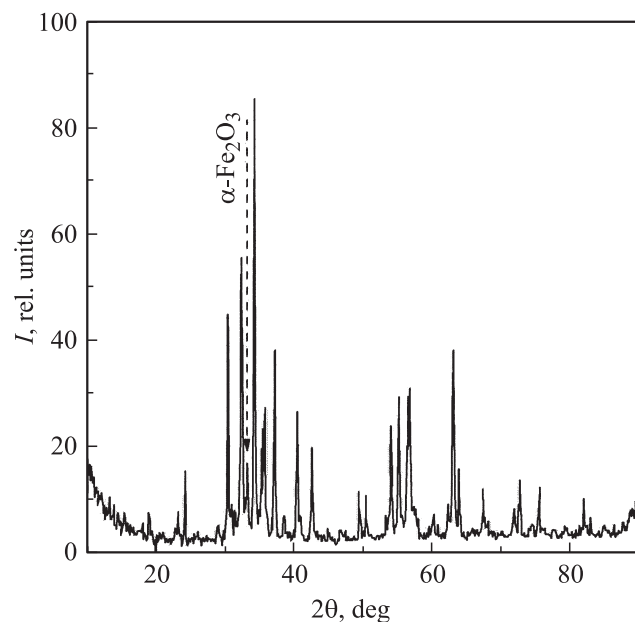


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма порошка гексагонального феррита $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, синтезированного при 900°C .

формы. Размер индивидуальных частиц относится к нанометровому диапазону.

Для исследований фазового состава синтезированного порошка использовался рентгеновский дифрактомер. Пример рентгеновской дифрактограммы ферритового порошка представлен на рис. 2. Данные, полученные из расшифровки дифрактограмм с использованием базы данных PDF-2JCPDS, приведен в таблице. Наряду с основной фазой гексагонального феррита присутствует примесная фаза α - Fe_2O_3 , содержание которой по данным рентгеновского фазового анализа не превышает 5%. На дифрактограмме (рис. 2) стрелкой обозначен рефлекс с максимальной интенсивностью соответствующей примесной фазы. Расчеты параметров кристаллической решетки кальцийсодержащего гексаферрита показали, что параметр решетки a остается практически неизменным по сравнению с базовым составом $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [8], а наблюдаемое уменьшение параметра решетки c косвенно подтверждает, что ионы Ca^{2+} вошли в кристаллическую структуру феррита.

Мессбауэровские исследования подтверждают принадлежность синтезированных нанокристаллов $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ к гексагональному ферриту структурного типа M . На рис. 3 приведены экспериментальные мессбауэровские спектры нанокристаллического порошка $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, полученные при комнатной температуре и при температуре жидкого азота. Математическая обработка экспериментальных мессбауэровских спектров проведена с использованием программы, описанной в [9]. Спектр состоит из набора зеемановских секстетов, возникающих из-за поглощения гамма-квантов изотопами (F^{57}) ионов железа различных кристаллографических позиций. Интенсивности линии (рис. 3) в секстетах соотносятся как 3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3,

Результаты расшифровки дифрактограмм порошка $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, синтезированного при 900°C

№ п/п	I , отн ед.	2Θ , deg	Θ , deg	$\sin \Theta$	d , Å	hkl	a , Å	c , Å
1	5.9	23.27	11.635	0.20158	3.820	006	—	22.919
2	65.7	30.44	15.220	0.2624	2.935	110	5.869	—
3	10.33	31.37	15.685	0.27021	2.850	008	—	22.797
4	89.7	32.30	16.150	0.27802	2.770	107	—	—
5	7.0	33.20	16.600	0.28555	2.697	112	—	—
6	100.0	34.29	17.145	0.29465	2.613	114	—	—
7	34.0	35.47	17.735	0.30447	2.529	200	5.841	—
8	56.7	37.15	18.575	0.31839	2.418	203	—	—
9	3.7	39.30	19.650	0.33611	2.291	109	—	—
10	32.96	40.44	20.220	0.34546	2.229	205	—	—
11	25.19	42.57	21.285	0.36283	2.122	206	—	—
12	5.9	50.36	25.180	0.42526	1.811	209	—	—
13	38.7	55.20	27.600	0.46308	1.663	127	—	—
14	42.04	56.60	28.300	0.47387	1.625	304	—	—
15	50.67	63.07	31.535	0.52278	1.473	220	5.892	—
16	8.8	67.42	33.710	0.55474	1.388	2.0.14	—	—
17	11.8	72.77	36.385	0.59295	1.299	317	—	—

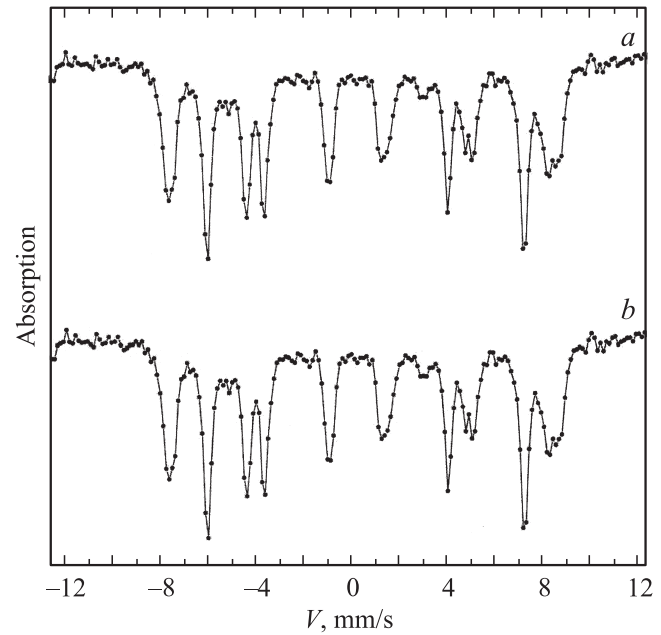


Рис. 3. Мессбауэровские спектры системы нанокристаллов $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, полученные при 77 (a) и 300 К (b).

что характерно для порошковых образцов. Величины параметров сверхтонких взаимодействий (СТВ): эффективные магнитные поля, квадрупольные расщепления, изомерные химические сдвиги, рассчитанные из спектра порошка $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ (рис. 3), аналогичны значениям параметров СТВ для гексагональных ферритов типа M [10]. В мессбауэровских спектрах отсутствуют какие-либо дополнительные линии, указывающие на наличие в образце посторонней фазы, а также не наблюдаются линии в области нуля скоростей, принадлежащие парамагнитной или СПМ-фазе.

4. Магнитные свойства синтезированного ферритового порошка

Для оценки качества полученного порошка как магнитного материала вполне достаточно было установить вид основной кривой намагничивания и определить значение коэрцитивной силы при 300 К. Измерения проводились на термически размагниченном уплотненном (фактор упаковки $p \sim 0.4$) порошковом образце с беспорядочно ориентированными частицами в полях до 20 кОе.

Вид полученной кривой намагничивания $\sigma(H)$, а также предельно низкое значение коэрцитивной силы, определенной из петли гистерезиса ($H_C = 2250$ Ое) (кривая I на рис. 4), явились неожиданными для криохимической технологии результатом, не позволяющим классифицировать полученный порошок как „модельную систему“ [11,12]. Сравнительный анализ значений коэрци-

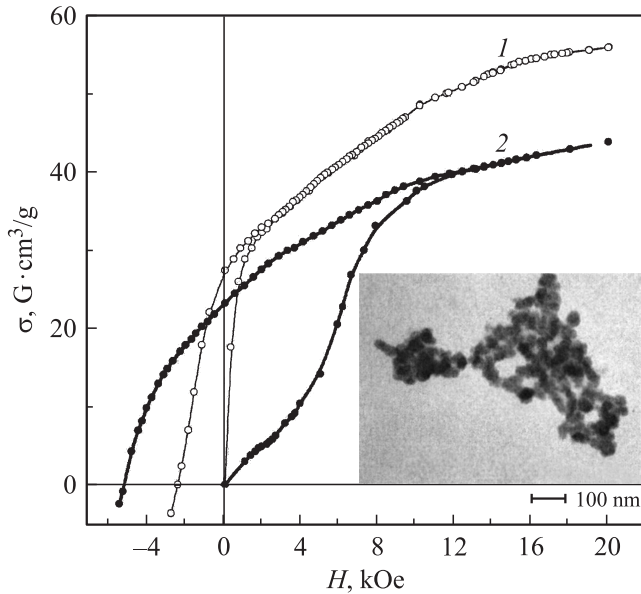


Рис. 4. Основные кривые намагничивания и фрагменты предельных петель гистерезиса порошкового образца кальцийсодержащего гексаферрита, полученные при 300 К до (1) и после (2) измельчения. На вставке показан электронномикроскопический снимок измельченного порошка.

тивной силы порошков $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ разной дисперсности позволяет высказать ряд предположений относительно полученного результата. Учитывая тот факт, что при проведении высокотемпературного синтеза ферритового порошка не использовалась флюсовая компонента в процессе ферритизации и формирования нанокристаллов, можно предположить, что произошла их частичная конгломерация. В связи с этим в описанную выше технологическую цепочку дополнительно было введено измельчение готового продукта в водной среде. Эта процедура, как видно из снимка, полученного с помощью электронного микроскопа, представленного на вставке к рис. 4, не привела к изменению дисперсности порошка. Размер индивидуальных частиц по-прежнему относится к нанометровому диапазону и составляет 10–60 нм.

Для того чтобы подтвердить или опровергнуть выдвинутую версию о частичной конгломерации частиц, после корректировки технологии была повторно проведена аттестация порошка. В качестве теста по-прежнему при 300 К измерялись основная кривая намагничивания и предельная петля гистерезиса. Полученные результаты приведены на рис. 4 (кривая 2). Как видно, основная кривая намагничивания соответствует теоретической стонер-вольфартовской (SW) кривой [11]. Небольшое отклонение (в виде выпуклости) от линейности начального участка ($H = 0\text{--}3500$ Ое) указывает на наличие в порошке незначительного количества микрокристаллических частиц. Значение коэрцитивной силы $H_C = 5300$ Ое совпадает со значением для модельной SW-системы нанокристаллов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [11].

Таким образом, предпринятая корректировка технологии получения кальцийсодержащего ферритового порошка позволила восстановить магнитные свойства, присущие системе однодоменных частиц.

5. Исследование магнитного состояния системы нанокристаллов $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ в интервале температур 300 К– T_C

Путем оценки критического суперпарамагнитного объема V_{SO} ($H = 0$) и сопоставления его с реальным средним объемом $\langle V \rangle$ из распределения частиц по размерам была выяснена возможность реализации СПМ-состояния частиц исследуемой системы. Критический объем, при котором частица переходит из магнитостабильного (МС) в СПМ-состояние, определяется из условия равенства энергии магнитной анизотропии частицы и тепловой энергии.

$$KV_{SO} = 25kT \quad \text{или} \quad H_a I_S V_{SO} = 50kT. \quad (2)$$

Здесь K — константа эффективной магнитной анизотропии, I_S — намагниченность в поле анизотропии макроскопического аналога, $H_a = \langle H_a \rangle$, где $\langle H_a \rangle$ — среднее значение из распределения частиц по полям анизотропии. Значение критического объема для $T = 300$ К равно $V_{SO}(300 \text{ К}) = 1 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$, что меньше реального среднего объема частицы, который для диаметра $\langle d \rangle = 35$ нм составляет $\langle V \rangle = 7 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$. Таким образом, при комнатной температуре основная масса частиц исследуемой системы находится в МС-состоянии. Это подтверждается результатами мессбауэровских исследований, позволяющими получить информацию о магнитном состоянии нанодисперсной системы. Как видно из рис. 3, мессбауэровские спектры, полученные как при 77 К, так и при 300 К, состоят только из зеемановских секстетов, в области нуля скоростей не наблюдается линий, принадлежащих парамагнитным дублетам, указывающих на потерю магнитной стабильности исследуемых наночастиц и появление СПМ-состояния. Из этого следует, что в рассматриваемом интервале температур (77–300 К) СПМ-состояние в системе частиц кальцийсодержащего высокоанизотропного гексагонального феррита не реализуется.

С повышением температуры значение критического объема существенно увеличивается ($V_{SO}(600 \text{ К}) = 7 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$), а следовательно, — возрастает вероятность перехода частиц в СПМ-состояние. Тем не менее значение среднего объема частиц по-прежнему превышает значение критического объема. Для реализации перехода необходимо стимулирующее воздействие внешнего магнитного поля, так как в присутствии поля критический объем увеличивается согласно формуле $V_{SH} = V_{SO}/(1 - H/H_a)^2$.

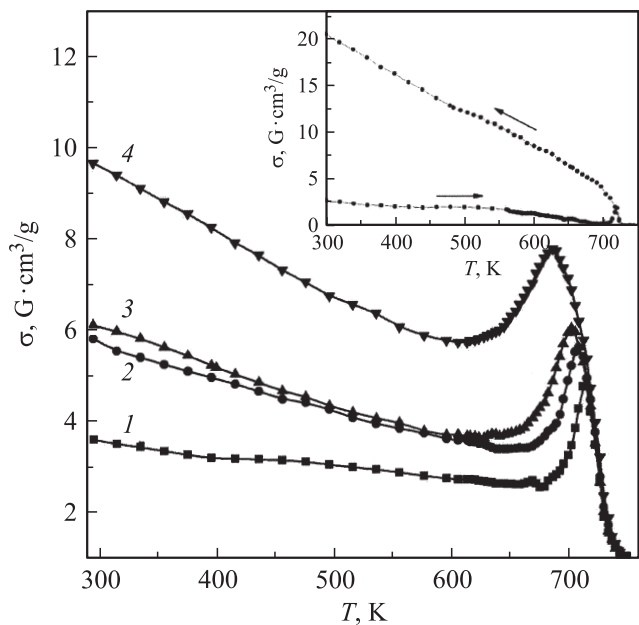


Рис. 5. Температурная зависимость удельной намагниченности при фиксированных значениях внешнего магнитного поля ($H \ll H_a$). H, kOe : 1 — 1.0, 2 — 1.5, 3 — 2.0, 4 — 3.0. На вставке — изменение намагниченности в зависимости от температуры во внешнем магнитном поле $H = 5 \text{kOe}$ при нагревании и охлаждении.

Согласно теоретическим модельным представлениям, развитым в работе [13], на переход системы однодоменных частиц указывает наличие максимума на температурной зависимости намагниченности. Характер полученных для системы нанокристаллов $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ экспериментальных зависимостей удельной намагниченности σ от температуры для значений магнитного поля 1.0, 1.5, 2.0, 3.0 kOe (рис. 5) полностью отвечает теоретической трактовке для диапазона малых полей ($H \ll H_a$). Температура, при которой наблюдается максимум на кривой $\sigma(T)$, вводится как температура блокировки $T_{BH}^{(2)}$. Как следовало ожидать, с ростом поля $T_{BH}^{(2)}$ смещается в сторону более низких температур с одновременным размытием наблюдаемой аномалии.

Для реальной системы с распределением частиц по объемам и по полям эффективной магнитной анизотропии СПМ-переход реализуется в некотором интервале температур $T_{BH}^{(1)} - T_{BH}^{(2)}$, где $T_{BH}^{(1)}$ отвечает температуре, начиная с которой нарушается монотонное уменьшение намагниченности с последующим достаточно резким ростом.

Наблюдаемая аномалия, по виду напоминающая эффект Гопкинсона, связана с разблокированием за счет тепловой энергии и энергии внешнего магнитного поля магнитных моментов нанокристаллов с $V = V_{SH}$, ранее заблокированных энергией магнитной анизотропии.

Характерной особенностью изменения магнитного состояния $\text{MC} \rightarrow \text{СПМ}$ (нагрев в поле) и $\text{СПМ} \rightarrow \text{MC}$

(охлаждение в поле) является также несоответствие прямого ($\sigma(T)$) и обратного ($\sigma^*(T)$) хода исследуемых зависимостей. Иллюстрацией этого служит рис. 5 (вставка). Видно, что зависимость $\sigma^*(T)$ для случая $H = 0.5 \text{kOe}$ не обнаруживает аномалии, а ее значение при 300 K превосходит величину σ в 7 раз. В предельном случае, когда $H \rightarrow 0$, эффект необратимости $\sigma(T)$, согласно теоретическим оценкам [13], должен возрасти до 26. Экспериментальные данные, полученные на системе нанокристаллов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в поле 0.25 kOe [14], близки к этому теоретическому значению.

6. Заключение

Впервые с использованием элементов криохимической технологии синтезирована система нанокристаллов кальцийсодержащего гексагонального феррита, предназначенного (в силу улучшенной биологической совместимости химического состава) для дальнейшей апробации в качестве магнитных наноагентов медико-биологического значения. По ряду параметров была проведена аттестация экспериментального порошкового образца. Обнаруженное первоначально несоответствие аттестационных параметров системе однодоменных частиц было устранено путем дополнительного измельчения порошка на заключительной стадии технологического процесса. Повторная аттестация подтвердила соответствие порошка модельной системе малых стонервольфартовских частиц.

С помощью экспериментальных исследований температурных зависимостей намагниченности в малых полях ($H \ll H_a$) в высокотемпературной области обнаружен размерный эффект, связанный с изменением магнитного состояния частиц с объемами, близкими к критическому. С точки зрения перспективы использования частиц данного феррита в качестве магнитных наноагентов в медицинских технологиях представляет интерес дальнейшее выяснение оптимальных условий формирования СПМ-состояния частиц непосредственно в терапевтической области температур.

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования „Диагностика структуры и свойств наноматериалов“ и научно-образовательному и инновационному центру „Наноструктурные материалы и нанотехнологии“ Белгородского государственного университета.

Список литературы

- [1] Z.Z. Zyman, M.V. Tkachenko, L.P. Ol'khovik, N.V. Debukh. Int. Conf. „Functional Materials“. Crimea, Ukraine (2007). P. 503.
- [2] Z.Z. Zyman, M.V. Tkachenko, D.V. Polevodin. J. Mater. Sci.: Mater. Med. **19**, 2819 (2008).
- [3] Ю.Н. Примак, Н.В. Ткаченко. Вісн. ХНУ. Сер. Фізика **821**, 113 (2008).

- [4] Н.В. Ткаченко, Л.П. Ольховик, А.С. Камзин. ФТТ **53**, 8, 1512 (2011).
- [5] Н.В. Ткаченко, Л.П. Ольховик, А.С. Камзин. Письма в ЖТФ **37**, 11, 7 (2011).
- [6] Ю.Д. Третьяков, Н.Н. Олейников, А.П. Можаяев. Основы криохимической технологии. Учеб. пособие для вузов. Высш. шк., М. (1987). 142 с.
- [7] Н. Yamamoto, T. Kawaguchi, M. Nagakura. J. Jap. Soc. Powder Powder Met. **25**, 7, 24 (1973).
- [8] Я. Смит, Х. Вейн. Ферриты. ИИЛ, М.(1962). 504 с.
- [9] В.С. Русаков. Изв. РАН. Сер. физ. **63**, 7, 1389 (1999).
- [10] А.С. Камзин, Л.П. Ольховик, В.Л. Розенбаум. ЖЭТФ **111**, 4, 1426 (1997).
- [11] E.S. Stoner, E.P. Wohlfarth. IEEE Trans. Magn. **27**, 3469 (1991).
- [12] З.В. Голубенко, А.С. Камзин, Л.П. Ольховик, М.М. Хворов, З.И. Сизова. ФТТ. **44**, 9, 1622 (2002).
- [13] H. Pfeiffer, W. Schüppel. J. Magn. Magn. Mater. **30**, 92 (1994).
- [14] H. Pfeiffer. Phys. Status Solidi A **120**, 233 (1990).