

Зависимость структурных параметров и магнитных свойств наноразмерных порошков гексаферрита Zn_2Y от режимов механической активации

© В.А. Журавлев, Е.П. Найден

Томский государственный университет,
Томск, Россия

(Поступила в Редакцию 6 марта 2008 г.
В окончательной редакции 12 мая 2008 г.)

Проведено исследование фазового состава, параметров структуры, статических и динамических характеристик порошков гексаферрита $Ba_2Zn_2Fe_{12}O_{22}$ (Zn_2Y), подвергнутых механической обработке в высокоэнергетической мельнице планетарного типа. Показано, что в зависимости от режимов и времени обработки происходит не только диспергирование материала, но и изменение морфологии частиц, фазового состава и основных магнитных характеристик. Обсуждается изменение магнитного состояния наноразмерных порошков и причины различия данных о фазовом составе, полученных на основе рентгенографических и магнитных измерений для разных режимов механической обработки.

Работа выполнена при поддержке гранта RUX0 0-016-TO-06 по Российско-американской программе „Фундаментальные исследования и высшее образование“.

PACS: 75.50.Gg, 75.50.Tt

1. Введение

Обработка порошковых ферромагнетиков гексагональной структуры в высокоэнергетических мельницах приводит к изменению их морфологии и физических свойств. В зависимости от энергонапряженности при помоле происходит не только измельчение частиц до субмикронных и нанометровых размеров, сопровождающееся возрастанием роли возмущенного поверхностного слоя и переходом наноразмерных частиц в состояние, обладающее типичными чертами спин-стекольного или (и) суперпарамагнитного состояний, но и механическая активация (МА) порошков [1–3]. Под МА мы подразумеваем изменения, происходящие с порошковым материалом из-за закачки в него большой энергии при соударениях шаров в мельнице. Это индуцирование упругих микронапряжений, которые могут приводить к изменению эффективной магнитной анизотропии частиц; распад гексагональной фазы и образование новых — либо состоящих из шпинельных блоков исходной гексагональной фазы, либо зарождающихся благодаря протеканию механохимических реакций; а также появление рентгеноаморфной фазы.

В настоящей работе приводятся результаты исследований изменения структурных и магнитных свойств порошков гексаферрита $Ba_2Zn_2Fe_{12}O_{22}$ (Zn_2Y) при механической активации. Выбор данного соединения обусловлен тем, что оно является модельным среди гексаферритов материалом с плоскостью легкого намагничивания: в нем содержится только один тип магнитоактивных ионов Fe^{3+} ; оно имеет большую величину поля анизотропии относительно гексагональной оси ($H_\theta \approx 9.5$ кОе) и экстремально малое поле анизотропии в базисной плоскости ($H_\phi \leq 1$ Ое); ширина линии ферромагнитного резонанса (ФМР) монокристал-

лов этого материала минимальна среди гексаферритов [4].

2. Методика эксперимента

Поликристаллические образцы гексаферрита Zn_2Y синтезировались по обычной керамической технологии [4]. После предварительного измельчения в шаровой мельнице они подвергались обработке в высокоэнергетической планетарной мельнице типа МВП. Использовались два режима: „мягкий“ — энергонапряженность при помоле равна 15 г и „жесткий“ — 65 г. Здесь g — ускорение свободного падения. При этом отношение массы шаров к массе порошка составляло 5:1 и 20:1 соответственно.

Фазовый состав и параметры кристаллической структуры приготовленных порошков исследованы методом рентгеноструктурного анализа (дифрактометр Shimadzu XRD 6000, CuK_α -излучение). Для определения размеров частиц порошка в направлениях вдоль гексагональной оси (L_c) и в базисной плоскости (L_a), а также величины внутренних упругих микронапряжений изучалось физическое уширение дифракционных линий семейств $(00l)$ и $(hh0)$. Величины микронапряжений могут быть оценены как произведения относительных изменений межплоскостных расстояний ($\Delta d/d_c$, $\Delta d/d_a$) на модуль Юнга. Содержание рентгеноаморфной фазы определялось по отношению интенсивности диффузного рассеяния к суммарной интенсивности пиков когерентного рассеяния.

Исследования магнитных свойств порошков включали в себя измерения температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости $\mu_0(T)$ на частоте 1 кГц и спектров ФМР при комнатной температуре в диапазоне

частот 27–37 GHz. В каждой серии экспериментов по снятию зависимостей $\mu_0(T)$ использовались одинаковые навески ферритных порошков, что давало возможность оценить динамику изменения абсолютной величины проницаемости от времени механической обработки. Для исследования ФМР порошки гексаферритов помещались в кварцевые трубки с внутренним диаметром 0.7 mm и длиной 10 mm. Плотность порошковых образцов была одинаковой и составляла $\approx 2.8 \text{ g/cm}^3$. Спектры ФМР обрабатывались по методике, описанной далее.

3. Рентгенографическое исследование механически активированных порошков

На рис. 1 приведены зависимости среднего размера частиц вдоль гексагональной оси L_c и в базисной плоскости L_a от времени обработки. Видно, что при „мягком“ режиме (рис. 1, *a*) в отличие от „жесткого“ (рис. 1, *b*) уменьшение размеров происходит медленнее, и при больших временах обработки сохраняется заметная анизотропия формы частиц: $L_c < L_a$. При „жестком“ режиме измельчение частиц до размеров менее 100 nm

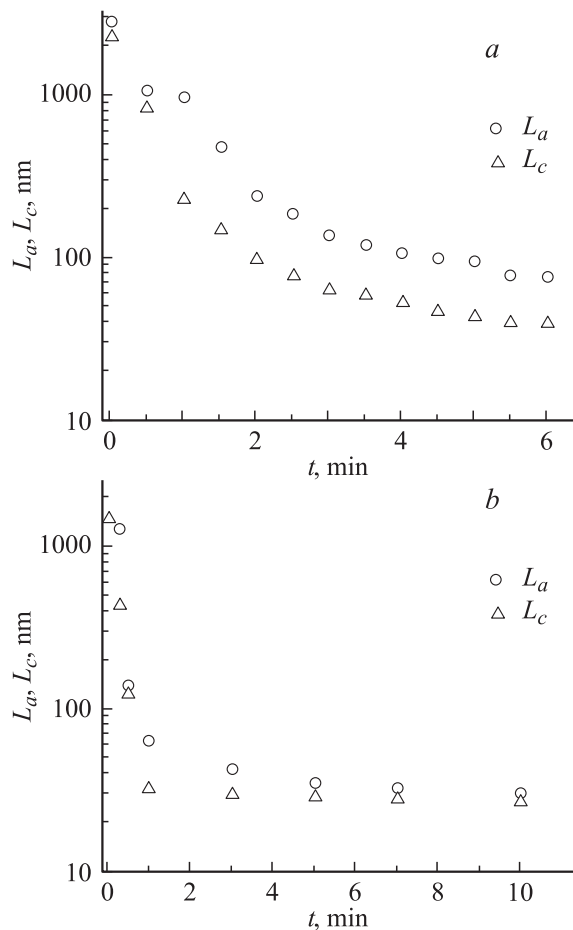


Рис. 1. Зависимость среднего размера частиц от времени обработки. *a* — „мягкий“, *b* — „жесткий“ режим обработки.

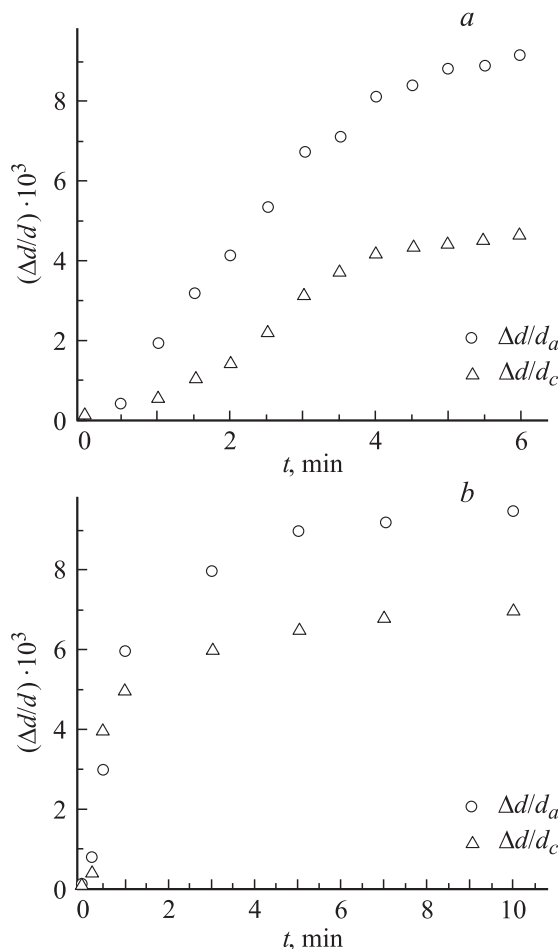


Рис. 2. Зависимость упругих микронапряжений от времени обработки. *a* — „мягкий“, *b* — „жесткий“ режим обработки.

происходит за время $\approx 1 \text{ min}$ и в дальнейшем размеры меняются слабо. Из зависимостей относительных изменений межплоскостных расстояний от времени обработки порошков, представленных на рис. 2, следует, что упругие микронапряжения в базисной плоскости, пропорциональные $(\Delta d/d_a)$, больше, чем вдоль гексагональной оси $(\Delta d/d_c)$. Нарастание напряжений происходит существенно быстрее при „жестком“ режиме обработки. При больших временах МА микронапряжения в базисной плоскости для обоих режимов обработки приблизительно одинаковы, однако величина напряжений вдоль гексагональной оси при „жестком“ режиме заметно больше, чем при „мягком“.

Результаты рентгенофазового анализа исследованных материалов сведены в табл. 1. Видно, что не подвергнутые обработке исходные порошки наряду с основной гексагональной Y -фазой содержат небольшое, но разное количество шпинельной S -фазы. Причина данного отличия обусловлена различными технологическими режимами, использовавшимися при изготовлении исходных материалов. С ростом времени обработки происходит уменьшение содержания гексагональной фазы, более резкое для „жесткой“ МА, при увеличивающемся со-

держании фазы шпинели. При больших временах обработки (более 3 min) процентное содержание S -фазы оказывается близким для обоих режимов МА. Частичная аморфизация образцов наблюдается как при „мягком“, так и при „жестком“ режимах обработки, однако в последнем случае ее количество существенно больше.

4. Магнитные измерения

Температурные зависимости начальной магнитной проницаемости ($\mu_0(T)$) порошков для режимов и времени обработки приведены на рис. 3. Для исходного порошка Zn_2Y резкое падение проницаемости, соответствующее температуре Кюри, происходит при $T_C \approx 384$ К, что близко к опубликованным данным [4]. При „мягком“ режиме (рис. 3, *a*) с ростом времени МА происходит уменьшение величины проницаемости вблизи T_C , связанное с уменьшением объема Y -фазы, и расширение области перехода в парамагнитное состояние в сторону высоких температур. В области низких температур при $T_B \approx 200$ К появляется широкий максимум, типичный для зависимостей $\mu_0(T)$ ферромагнетиков в аморфном, суперпарамагнитном или спин-стекольном состояниях. Температура T_B называется температурой блокирования [5]. При $T > T_B$ частицы находятся в суперпарамагнитном состоянии. При $T < T_B$ могут реализовать-

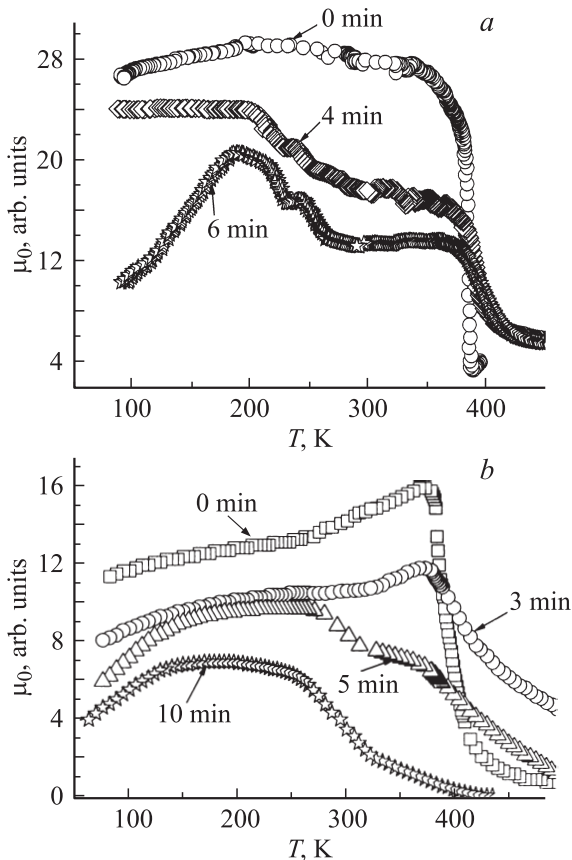


Рис. 3. Зависимости $\mu_0(T)$ механически обработанных порошков. *a* — „мягкий“, *b* — „жесткий“ режим обработки.

Таблица 1. Результаты рентгенофазового анализа составов исследованных порошковых материалов („мягкий“ режим обработки)

| Время обработки, min | Основная Y-фаза, % | Шпинельная S-фаза, % | Аморфная фаза, % |
|----------------------|--------------------|----------------------|------------------|
| 0 | 87 | 13 | 0 |
| 0.5 | 85 | 15 | 0 |
| 1 | 82 | 18 | 0 |
| 1.5 | 78 | 22 | 0 |
| 2 | 76 | 24 | 0 |
| 3 | 68 | 31 | 1 |
| 4 | 62 | 36 | 2 |
| 5 | 55 | 42 | 3 |
| 6 | 47 | 48 | 5 |

Таблица 2. Результаты рентгенофазового анализа составов исследованных порошковых материалов („жесткий“ режим обработки)

| Время обработки, min | Основная Y-фаза, % | Шпинельная S-фаза, % | Аморфная фаза, % |
|----------------------|--------------------|----------------------|------------------|
| 0 | 96 | 4 | 0 |
| 0.5 | 94 | 6 | 0 |
| 1 | 92 | 7 | 1 |
| 3 | 82 | 14 | 4 |
| 5 | 66 | 22 | 12 |
| 7 | 38 | 42 | 20 |
| 10 | 14 | 56 | 30 |

ся либо ферромагнитное, либо „замороженное“ спин-стекольное состояние. При больших временах обработки падение проницаемости при $T \approx T_C$ остается, что указывает на наличие в порошках микрокристаллов фазы Zn_2Y .

Начало области перехода в парамагнитное состояние материалов, обработанных по „жесткому“ режиму, находится также вблизи температуры $T_C \approx 384$ К (рис. 3, *b*). Увеличение времени обработки до $t \leq 5$ min так же, как и при „мягком“ режиме обработки, приводит к расширению области перехода в сторону высоких температур. При больших временах МА наблюдается обратная картина, обусловленная существенным уменьшением содержания Y -фазы. При $t = 10$ min остается только широкий диффузный максимум в окрестности $T \approx 200$ К. Отметим, что расширение области перехода в парамагнитное состояние в сторону высоких температур на начальном этапе МА, особенно заметное при „жестком“ режиме обработки, объясняется частичным перераспределением ионов цинка в гексагональной решетке благодаря развивающимся высоким температурам (эффект закалки) и ростом содержания шпинельной фазы с более высокой температурой Кюри.

Трансформация спектров ФМР от времени МА при разных режимах представлена на рис. 4. Резонансные

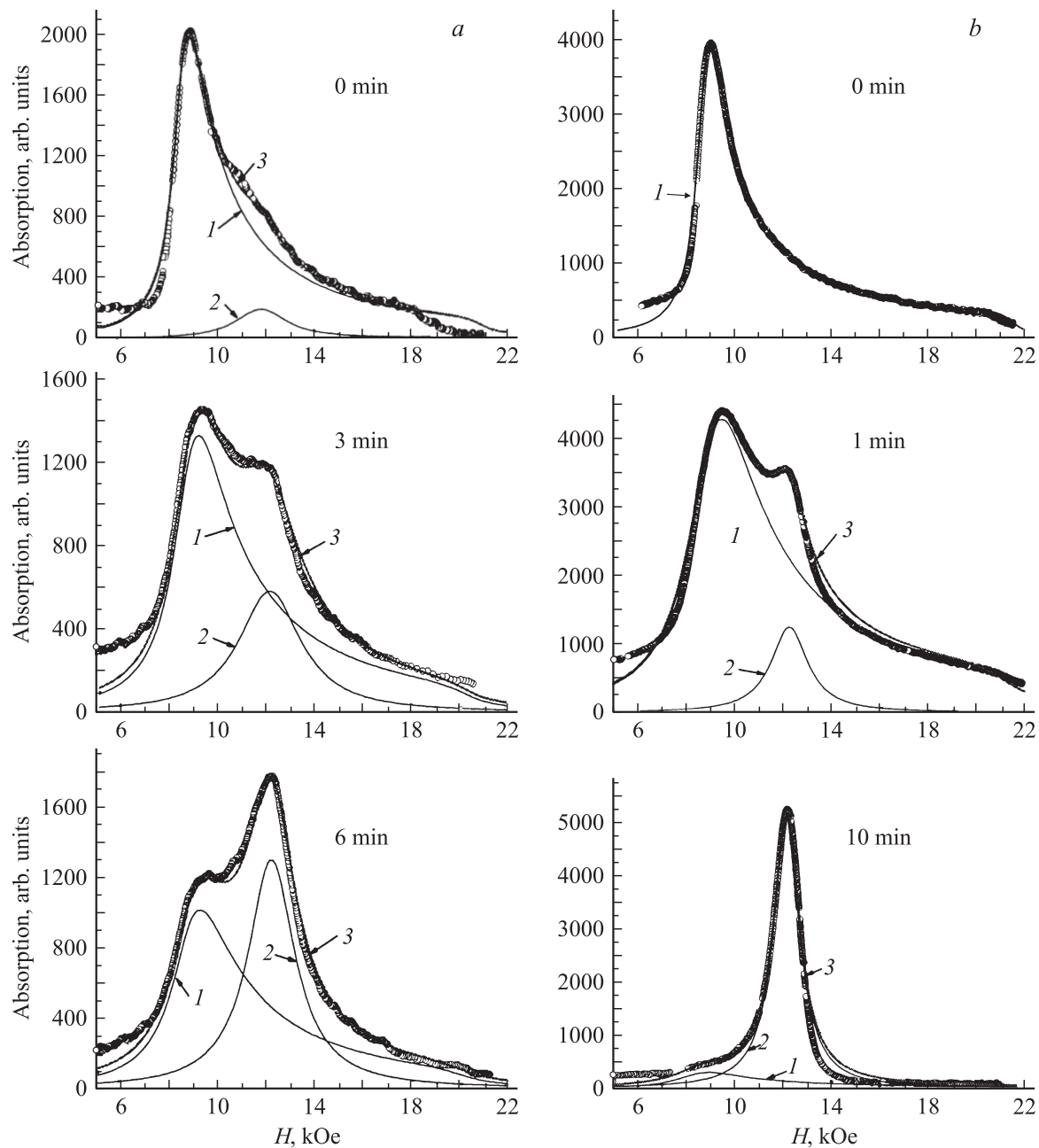


Рис. 4. Сравнение расчетных и экспериментальных резонансных кривых, полученных при „мягком“ (а) и „жестком“ (b) режимах обработки. Точки — эксперимент. 1 — расчетные кривые ФМР для Y -фазы, 2 — расчет для слабо анизотропной фазы, 3 — суммарная кривая.

кривые исходных порошков заметно различаются, что обусловлено, согласно данным табл. 1 и 2, наличием в исходном порошке, который обрабатывался по „мягкому“ режиму, большего количества слабо анизотропной шпинельной фазы с величиной резонансного поля (H_r), близкой к величине H_r изотропного ферромагнетика,

$$H_r = \omega/\gamma = 12.86 \text{ kOe.}$$

Здесь $\omega = 2\pi f$ — круговая частота электромагнитного поля, $f = 36 \text{ GHz}$ — линейная частота, $\gamma = 2.8 \text{ GHz/kOe}$ — гиромагнитное отношение для спи-

на электрона. С ростом времени активации происходит увеличение поглощения вблизи поля $H_r = 12.86 \text{ kOe}$ и уменьшение интенсивности вклада в суммарное поглощение от высокоанизотропной гексагональной Y -фазы. У обработанного в течение 10 min по „жесткому“ режиму порошка остаются только следы резонанса исходной Y -фазы, и основной вклад в резонансное поглощение обусловлен фазой (или фазами) с малой анизотропией.

Расчет резонансных кривых гексагональной Y -фазы проводился в приближении независимых зерен, которое хорошо выполняется для данных порошковых ма-

Таблица 3. Результаты анализа спектров ферромагнитного резонанса механически активированных порошков (частота 36 GHz, „мягкий“ режим обработки)

| t , min | $H_{\theta(Y)}$, kOe | $\alpha_{(Y)}$ | $I_{(Y)}$, arb.units | $H_{a(LA)}$, kOe | $\alpha_{(LA)}$ | $I_{(LA)}$ arb.units | $I_{(LA)}/I_{(Y)}$ |
|--------------|--------------------------|----------------|--------------------------|----------------------|-----------------|-------------------------|--------------------|
| 0 | -8,7 | 0.05 | 1987 | 1 | 0.1 | 194 | 0.1 |
| 0.5 | -8.6 | 0.05 | 1936 | 0.6 | 0.14 | 390 | 0.2 |
| 1 | -8.5 | 0.07 | 1714 | 0.6 | 0.14 | 391 | 0.23 |
| 1.5 | -8.4 | 0.07 | 1477 | 0.8 | 0.14 | 432 | 0.29 |
| 2 | -8.2 | 0.07 | 1426 | 0.7 | 0.13 | 495 | 0.35 |
| 2.5 | -8 | 0.08 | 1424 | 0.7 | 0.12 | 537 | 0.38 |
| 3 | -8 | 0.08 | 1327 | 0.6 | 0.12 | 585 | 0.44 |
| 3.5 | -7.9 | 0.08 | 1170 | 0.7 | 0.1 | 604 | 0.52 |
| 4 | -7.8 | 0.09 | 1170 | 0.7 | 0.1 | 701 | 0.6 |
| 4.5 | -7.7 | 0.08 | 1153 | 0.6 | 0.09 | 939 | 0.81 |
| 5 | -7.7 | 0.09 | 1296 | 0.6 | 0.09 | 1125 | 0.87 |
| 5.5 | -7.7 | 0.09 | 998 | 0.6 | 0.09 | 1017 | 1.02 |
| 6 | -7.8 | 0.09 | 1016 | 0.55 | 0.09 | 1297 | 1.28 |

Таблица 4. Результаты анализа спектров ферромагнитного резонанса механически активированных порошков (частота 36 GHz, „жесткий“ режим обработки)

| t , min | $H_{\theta(Y)}$, kOe | $\alpha_{(Y)}$ | $I_{(Y)}$, arb.units | $H_{a(LA)}$, kOe | $\alpha_{(LA)}$ | $I_{(LA)}$ arb.units | $I_{(LA)}/I_{(Y)}$ |
|--------------|--------------------------|----------------|--------------------------|----------------------|-----------------|-------------------------|--------------------|
| 0 | -8.6 | 0.04 | 3936 | — | — | 0 | 0 |
| 0.5 | -7.8 | 0.08 | 4733 | 0.6 | 0.07 | 915 | 0.19 |
| 1 | -7.4 | 0.1 | 4273 | 0.6 | 0.07 | 1248 | 0.29 |
| 1.5 | -8.7 | 0.06 | 3612 | 0.7 | 0.07 | 2607 | 0.72 |
| 3 | -7.8 | 0.15 | 2201 | 0.6 | 0.08 | 5494 | 2.5 |
| 5 | -7.8 | 0.09 | 441 | 0.67 | 0.07 | 6207 | 14.08 |
| 7 | -7.8 | 0.12 | 400 | 0.75 | 0.05 | 4975 | 12.44 |
| 10 | -7.8 | 0.12 | 311 | 0.7 | 0.05 | 5120 | 16.47 |

териалов. Методика расчета описана в [6]. Вклады в резонансное поглощение от этой фазы помечены на рис. 4 цифрой 1. Поскольку наблюдаемые резонансные кривые слабоанизотропной фазы (фаз) близки по форме к симметричной лоренцевой кривой, их вклад в резонансное поглощение рассчитывался по модели Полдера для изотропного ферромагнетика [7]. Отличие резонансного поля этой фазы от величины ω/γ , обусловленное магнитной анизотропией зерен и анизотропией формы использованных в эксперименте образцов цилиндрической формы, учитывалось введением эффективного поля анизотропии H_a

$$H_r = \omega/\gamma - H_a.$$

Рассчитанные таким образом величины приведены на рис. 4, кривая 2. 3 — суммарная резонансная кривая. При сопоставлении расчетных и измеренных спектров ФМР добивались максимального совпадения экспериментальной кривой и суммарной расчетной кривой 3 путем варьирования параметров теоретических кривых 1 и 2:

- полей анизотропии гексагональной $H_{\theta(Y)}$ и слабо анизотропной $H_{a(LA)}$ -фаз;
- постоянных затухания $\alpha_{(Y)}$ и $\alpha_{(LA)}$;

с) интенсивностей резонансных кривых $I(Y)$ и $I_{(LA)}$.

Данные обработки сведены в табл. 3 и 4. Согласно таблицам, величины полей анизотропии гексагональной фазы слабо зависят от времени МА, что характерно для гексаферритов с плоскостью легкого намагничивания [1,2]. Аналогично ведет себя и $H_{a(LA)}$ слабо анизотропной фазы. Постоянная затухания $\alpha_{(Y)}$ гексагональной фазы, характеризующая потери при резонансе, с ростом времени МА увеличивается, т.е. Y-фаза становится более неоднородной, тогда как для $\alpha_{(LA)}$ наблюдается противоположная тенденция. В последней колонке таблиц приведены отношения интенсивностей резонансов ($I_{LA}/I_{(Y)}$) малоанизотропной фазы к интенсивности резонанса Y-фазы.

5. Обсуждение результатов

Проведенные исследования параметров ФМР показали, что с увеличением времени обработки происходит уменьшение интенсивности резонанса от основной гексагональной фазы, сопровождающееся появлением и увеличением интенсивности резонанса от слабо анизотропной фазы. Вклад в этот резонанс могут давать

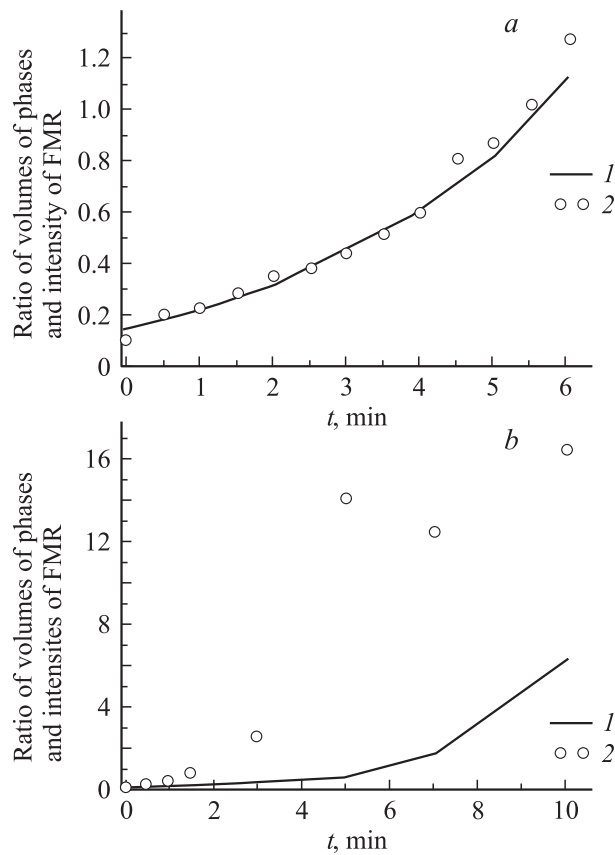


Рис. 5. Зависимость отношения объемов фаз, определенных с помощью рентгенофазового анализа (1) и отношения интенсивностей кривых ФМР слабоанизотропной фазы к Y -фазе (2) от времени обработки при „мягком“ (а) и „жестком“ (б) режимах.

индицируемые рентгенофазовым анализом шпинельная и аморфная фазы, состояние которых уже при малых временах обработки является суперпарамагнитным или спин-стекольным. При больших временах обработки в это состояние переходит и Y -фаза, на что указывает наличие широкого размытого пика у температурных зависимостей $\mu_0(T)$ с максимумом вблизи $T_B \approx 200$ К. Поскольку интенсивности резонансных кривых пропорциональны объемам соответствующих фаз (при условии приближительного равенства их намагниченностей насыщения), представляет интерес сравнить отношения интенсивностей резонансов $I_{(LA)}/I_{(Y)}$ с данными рентгеноструктурного анализа по отношениям суммарного объема шпинельной (V_S) и аморфной (V_A) фаз к объему Y -фазы (V_Y): $(V_S + V_A)/V_Y$ для разных времен обработки. Результаты такого сравнения представлены на рис. 5. Видно, что при „мягком“ режиме данные по отношению интенсивностей резонансов практически совпадают с рентгеновскими данными по фазовому составу порошков, тогда как для „жесткого“ режима при временах обработки, больших одной минуты, наблюдается их существенное расхождение. Естественно связать это расхождение с переходом при больших временах МА

большой части зерен Y -фазы в суперпарамагнитное или спин-стекольное состояние.

Чтобы определить, какое из состояний (суперпарамагнитное или спин-стекольное) реализуется, нами была рассчитана температура блокировки T_B по формуле из работы [5]

$$T_B = \frac{k_{\text{eff}}V}{k_B \ln(\tau_m/\tau_0)}. \quad (1)$$

Здесь k_{eff} — эффективная константа анизотропии, V — объем частицы, k_B — константа Больцмана, $\tau_0 = 10^{-9}$ s — время релаксации магнитного момента, τ_m — время измерения. В нашем случае время измерений температурных зависимостей начальной проницаемости $\tau_m = 1/f = 10^{-3}$ s. Для частиц размером 35 nm (10 min обработки по „жесткому“ режиму) и с величиной константы анизотропии $k_{\text{eff}} = 1 \cdot 10^6$ erg/cm³ (гексаферрит Zn_2Y) расчет по формуле (1) дает $T_B = 2 \cdot 10^4$ К, что существенно выше экспериментально наблюдаемой температуры блокировки. Однако если принять величину константы анизотропии $k_{\text{eff}} = 1 \cdot 10^4$ erg/cm³, что соответствует полю анизотропии $H_{a(LA)} \approx 1$ кОе слабо анизотропной фазы, то мы получим близкую к экспериментальной величину $T_B = 200$ К. Естественно предположить, что частицы гексаферрита Zn_2Y размером 35 nm (около 8 элементарных ячеек Y -структуры) при 10 min „жесткого“ режима МА находятся в малоанизотропном состоянии фрустрированного спинового стекла.

Совокупность проведенных исследований показывает, что при „мягком“ режиме обработки процесс измельчения сопровождается появлением наноразмерной шпинельной фазы (размер частиц ≈ 10 nm), находящейся в спин-стекольном или суперпарамагнитном состоянии, и аморфной фазы, наличие которых проявляется в виде широкого диффузного максимума на температурных зависимостях начальной проницаемости (рис. 3). Отношения объемов фаз, полученные из данных ФМР и рентгеновских данных, близки друг к другу. При „жестком“ режиме активации этот процесс дополняется тем, что большая часть частиц гексаферрита переходит в состояние фрустрированного спинового стекла, когда структура частиц остается гексагональной, однако магнитный порядок нарушается.

Список литературы

- [1] Е.П. Найден, В.И. Итин, В.А. Журавлев, О.Г. Терехова, А.Н. Тюкпиеков. ЖСХ **45**, 106 (2004).
- [2] E.P. Naiden, V.I. Itin, V.A. Zhuravlev, O.G. Terechova, Yu.M. Lopushniak, V.E. Tcherbakov. Sci. Sintering **37**, 107 (2005).
- [3] В.А. Журавлев, Е.П. Найден. Изв. вузов. Физика, **49**, 9, приложение, 117, (2006).
- [4] Я. Смит, Х. Вейн. Ферриты. ИЛ, М. (1962). 504 с.
- [5] А.И. Гусев. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. ФИЗМАТЛИТ, М. (2005). 416 с.
- [6] В.А. Журавлев. ФТТ **41**, 6, 1050 (1999).
- [7] А.Г. Гуревич. Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках. Наука, М. (1973). 590 с.