

05.2;12

©1994

ЭФФЕКТ ДИСПЕРСНОСТИ И КАТИОННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В ФЕРРИТОВЫХ ПОРОШКАХ, ПОЛУЧЕННЫХ НЕТРАДИЦИОННЫМИ СПОСОБАМИ

А.С.Камзин, Т.Г.Кузьмичева, Л.П.Ольховик

В последнее время гексагональные ферриты типа $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в виде однодоменных пластинчатых кристаллов стали вновь объектом пристального изучения благодаря их успешному использованию в качестве носителей высокоплотной магнитной записи (ВМЗ).

Оптимальными составами, по всем магнитным параметрам удовлетворяющими требованиям ВМЗ, являются замещенные ферриты бария $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ [1]. При концентрации $x < 1$ в области температур $200\text{ K} < T < T_c$ феррит имеет коллинеарную магнитную структуру с осью легкого намагничивания, параллельной гексагональной оси кристалла [2].

Как известно, определяющую роль в формировании магнитной структуры анизотропных свойств гексагональных ферритов типа M играют ионы Fe^{3+} , локализованные в определенных кристаллографических позициях. Это, прежде всего, пентаэдрическая $2b$ -позиция с сильным осевым градиентом электрического поля (ГЭП) и низкосимметричный $12k$ -октаэдр [3,4]. В Co -замещенных гексаферритах энергия магнитокристаллической анизотропии определяется не только энергией спин-орбитального взаимодействия (E_{LS}) ионов Fe^{3+} ($2b$) и Fe^{3+} ($12k$), но и E_{LS} ионов Co^{2+} , локализованных в высокосимметричном $2a$ -октаэдре [5]. При этом следует отметить, что катионное распределение в исследуемой системе ферритов существенным образом зависит от способа получения [2,6].

В данной работе высокодисперсные ферритовые порошки состава $\text{BaFe}_{10.4}\text{Co}_{0.8}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_{19}$ в виде однодоменных пластинчатых кристаллов шестигранной формы были получены нетрадиционными методами. Один из них, базовый (оптимизированный метод соосаждения из расплава), подробно изложен в работе [7], другой отличается от базового условиями прохождения реакции ферритизации. А именно, термообработка шихты проводилась непосредственно в пучке ускоренных электронов на ускорителе ЭЛВ-2 [8].

Заселенность подрешеток ионами Fe^{3+} и намагниченность насыщения высокодисперсных ферритовых порошков

Подрешетка	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (макро- кристалл)	$\text{BaFe}_{10.4}\text{Co}_{0.8}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_{19}$	
		Метод получения	
		соосаждение из расплава	радиационный синтез
2b	1	0.9 ± 0.01	0.8 ± 0.01
12k	6	5.3 ± 0.1	6.0 ± 0.1
2a	1	1.1 ± 0.1	1.0 ± 0.1
(4f ₁ +4f ₂)	4	3.1 ± 0.1	2.6 ± 0.1
$\sigma_s \pm 2\%$, Гс·г ⁻¹ ·см ³ (T = 300 K)		57	49

Как оказалось, ферритовые порошки, полученные двумя способами, отличаются по свойствам [8], в частности, имеют различные значения намагниченности насыщения (σ_s) (см. таблицу). Причиной этого может быть отличие в катионном распределении. В связи с этим были проведены исследования мессбауэровских спектров при температуре выше температуры Кюри ($T_c = 345^\circ\text{C}$). Использовался автоматический спектрометр с повышенной точностью обработки закона движения источника γ -квантов Co^{57} (Rh) (интенсивность 50 мКи, калибровка относительно $\alpha\text{-Fe}$) [9]. Обработка спектров (разложение на симметричные дублеты) проводилась на персональном компьютере по соответствующей программе. Для идентификации линий использовалась подгоночная модель парамагнитного спектра бариевого феррита [10].

Экспериментальные парамагнитные спектры исследуемых порошков (рис. 1), так же как и спектр исходного бариевого феррита, представляют собой два хорошо разрешимых дублета, отличающиеся по скоростям. Высокоскоростной дублет соответствует Fe^{3+} в 2b-позиции с сильным осевым ГЭП. Центральный дублет представляет собой суперпозицию четырех дублетов от Fe^{3+} , локализованных в октаэдрах 2a, 4f₂, 12k, отличающихся степенью локальных искажений, и в тетраэдре 4f₁. Разложение центрального дублета было сведено к следующей модели: наиболее интенсивный крайний дублет от Fe^{3+} в 12k-октаэдре (точечная симметрия C_s), затем от Fe^{3+} в одинаковых по симметрии (C_{3v}) 4f₁ и 4f₂ позициях и, наконец, дублет от Fe^{3+} , локализованных в самой симметричной (D_{3d}) кристаллографической позиции 2a (точечная симметрия дана относительно бариевого феррита). На рис. 1 экспериментальные спектры представлены точка-

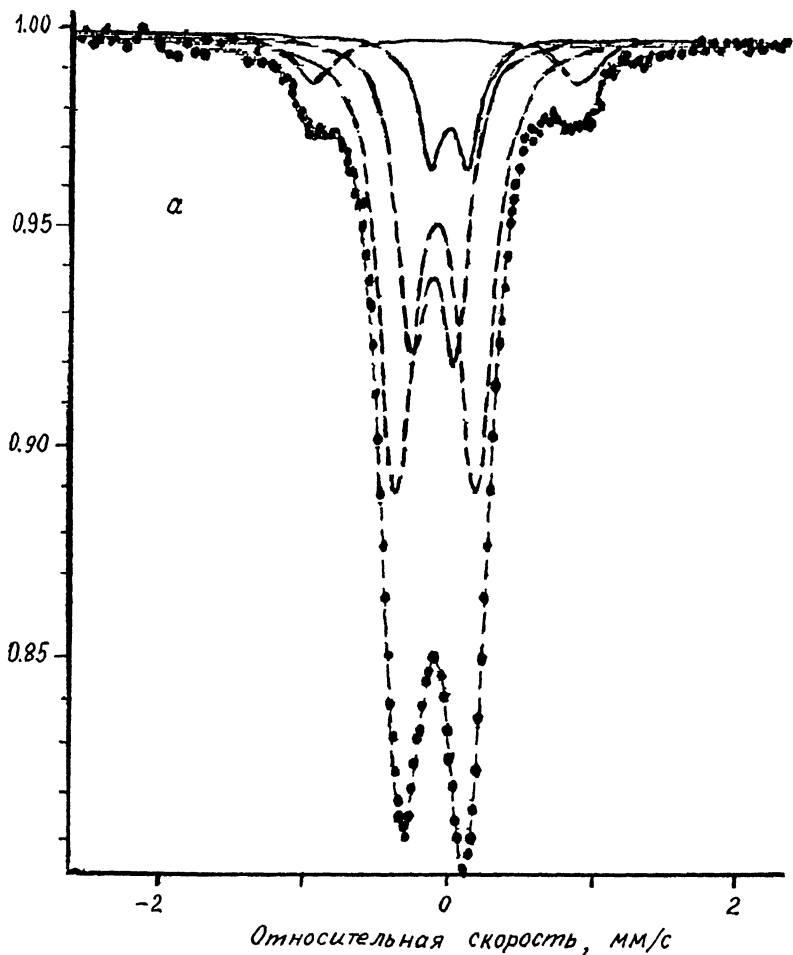


Рис. 1. Экспериментальные и расчетные ЯГР спектры ферритовых порошков $\text{BaFe}_{10.4}\text{Co}_{0.8}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_{19}$, полученных разными методами. $T = 400^\circ\text{C}$.

a — сосаждение из расплава.

ми, пунктирными линиями — дублеты от подрешеток в соответствии с предложенной моделью. Огибающая экспериментального спектра является результатом его обработки по методу наименьших квадратов. По значениям относительной площади подспектров, в предположении коллинеарной магнитной структуры феррита, определена заселенность подрешеток ионами железа.

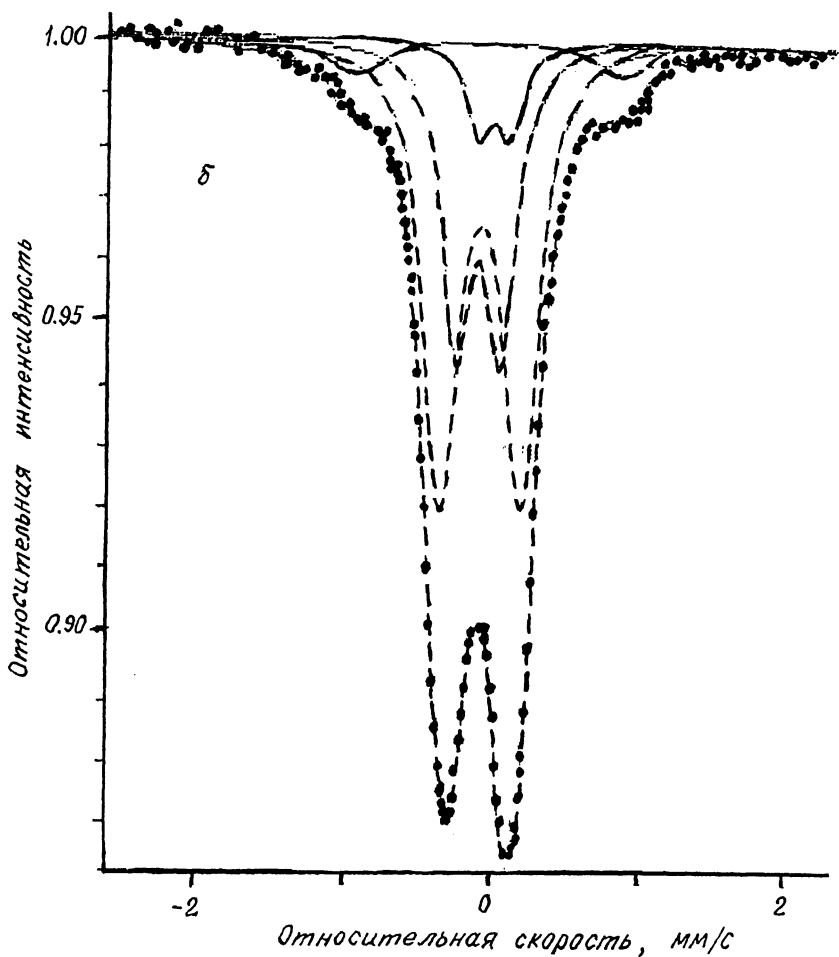


Рис. 1. (продолжение).
б — синтез в электронном пучке.

Как видно из таблицы, в ферритовом материале, синтезированном методом соосаждения и расплава, замещающие ионы локализируются практически во всех кристаллографических позициях, кроме $2a$ -октаэдра. Иная картина заселенности подрешеток наблюдается в порошковом образце того же состава, синтезированном в электронном пучке. За счет радиационно-стимулированной диффузии усиленно заселяются замещающими ионами $2b$ -позиции, в то время как $12k$ -октаэдры заняты исключительно ионами Fe^{3+} . Такое

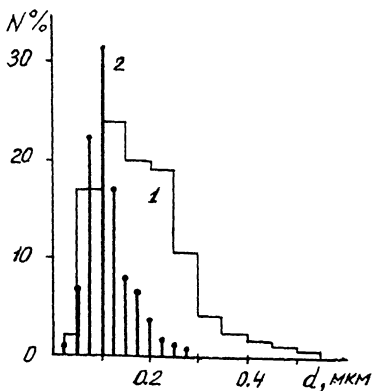


Рис. 2. Функция распределения по размерам частиц ферритовых порошков $\text{BaFe}_{10.4}\text{Co}_{0.8}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_{10}$, полученных методом соосаждения из расплава (1) и в электронном пучке (2).

катионное перераспределение, в предположении гортеровской модели магнитного упорядочения, должно было бы привести к увеличению намагниченности насыщения ферритового порошка, полученного в электронном пучке. Однако эксперимент показал уменьшение σ_s более чем на 10% (см. таблицу). Как показал рентгеновский анализ (точность не хуже 5%), исследуемые высокодисперсные материалы однофазны. Следовательно, наблюдаемый эффект не связан с примесью немагнитных (слабомагнитных) фаз.

Данные ферритовые порошки имеют еще одну особенность — различную дисперсность. Как видно из рис. 2, более 60% частиц порошка, синтезированного в электронном пучке, имеют диаметр $d \lesssim 1000 \text{ \AA}$ при отношении диаметра к толщине кристалла $d/h \simeq 7-10$, в то время как в порошке, полученном по базовому методу, количество подобных частиц порядка 15% (причем $d/h \simeq 2-5$). Если соотнести толщину пластинчатого микрокристалла с параметром решетки гексаферрита типа M ($c \simeq 23 \text{ \AA}$), то в первом из рассматриваемых порошков содержится больше половины частиц с линейным размером вдоль гексагональной оси c в несколько параметров решетки. Исследуя высокодисперсные системы, содержащие подобные частицы, нельзя пренебрегать ролью открытой поверхности кристалла в формировании макроскопических свойств материала [11]. В данном случае для обоих порошков возможно возмущение магнитной структуры поверхности. Однако у более тонких микрокристаллов (4-5 параметров решетки) область возмущения может распространиться на весь объем частицы в целом.

Таким образом, причиной наблюдаемого понижения намагниченности насыщения является эффект дисперсности порошков.

Список литературы

- [1] *Kubo O., Ido T., Yokoyama H.* // IEEE Trans. Magn. MAG. V. 18. 1982. P. 1122.
- [2] *Жуляков С.М., Найден Е.П., Рябцев Г.И.* // Изв. вузов. 1992. В. 9. С. 25-32.
- [3] *Fuchikami N.* // J. Phys. Soc. Jap. 1965. V. 20. N 5. P. 760-769.
- [4] *Мамалуй Ю.А., Ольховик Л.П., Чечерская Л.Ф.* // Физика и техника высоких давлений. 1983. В. 12. С. 17-28.
- [5] *Мамалуй Ю.А., Мурашовский А.А.* // УФЖ. 1972. Т. 17. В. 3. С. 393-396.
- [6] *Deriu A., Calabrese E., Paoluzi A., Turilli G.* // Hyperfine Interactions. 1989. V. 45. P. 271-276.
- [7] *Borisova N.M., Golubenko Z.V., Kuz'micheva T.G., Ol'khovik L.P., Shabatin V.P.* // JMMM. 1992. V. 114. P. 317-328.
- [8] *Борисова Н.М., Ольховик Л.П., Пышненко О.В.* // Тез. докл. VI науч. сем. "Физика магнитных явлений". Донецк. 1993. С. 179.
- [9] *Камзин А.С., Иркаев С.М., Мальцев Ю.Н., Григорьев Л.А.* // Приборы и техника эксперимента. 1993. В. 1. С. 80-89.
- [10] *Albanese G., Asti G.* // Nuovo Cim. 1968. V. 58B. N 2. P. 480-488.
- [11] *Morrish A.H., Haneda K.* // JMMM. 1983. V. 35. P. 105-113.

Физико-технический институт
им. А.Ф.Иоффе РАН
Санкт-Петербург
Харьковский государственный
университет

Поступило в Редакцию
11 января 1994 г.