

УДК 621.762:538.245

В.В. Паньков, доцент

МАГНИТНЫЕ НАНО-РАЗМЕРНЫЕ ПОРОШКИ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА БАРИЯ ДЛЯ ВЕРТИКАЛЬНОГО СПОСОБА ЗАПИСИ ИНФОРМАЦИИ

Pure and (Co, Ti)-substituted (Ba, Sr)-hexaferrite particles have been prepared by modified coprecipitation and the aerosol synthesis technique. The phase composition of the intermediate products and the crystallization process were investigated by DTA, electron microscopy, vibrating sample magnetometry and Mossbauer spectroscopy. The transition into the superparamagnetic state for particles is investigated.

1. Введение

Феррит бария и другие магнитно-твердые ферриты со структурой магнетоплюмбита широко применяют в качестве материала постоянных магнитов; они отличаются высокой коэрцитивной силой, изделия из них могут быть разнообразной и сложной конфигурации, поскольку их получают прессованием шихты. Таким образом, феррит бария как магнитно-твердый материал известен давно и подробно изучен.

Второе свое рождение он получил с появлением нового способа записи с перпендикулярным намагничиванием. Особенность частичек феррита бария – легкость намагничивания в направлении оси *C*, перпендикулярной плоскости кристалла, имеющего форму шестигранной пластины. В этом случае для реализации записи с перпендикулярным намагничиванием частицы располагают параллельно плоскости носителя (рис. 1). Отличительной особенностью в данном случае является то, что уровень записи сигналов в диапазоне длин волн короче 1 мкм возрастает и достигает мощности сигнала при использовании металлопорошкового носителя. Кроме того, для записи можно применять обычные ферритовые головки. Важно также то, что стоимость изготовления носителя данного типа невысока, так как применяется традиционная лаковая технология [1]. Показано, что носитель с ферритом бария позволяет записывать до 3 тыс. пт/мм [2].

Особенность феррита бария - большая одноосная кристаллографическая анизотропия в направлении оси *C*. Константа анизотропии составляет $0,33 \cdot 10^6$ Дж/м³ ($3,3 \cdot 10^6$ эрг/см³), поле анизотропии – 1360 кА/м.

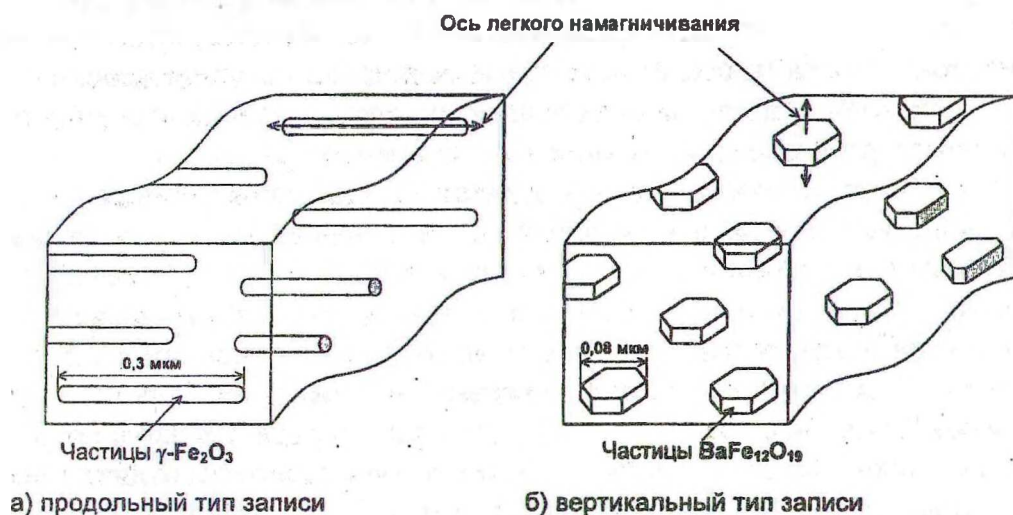


Рис. 1. Расположение кристаллитов $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в магнитных носителях с продольным (обычным) (а) и вертикальным (б) типами записи информации.

Поскольку коэрцитивная сила гексаферрита бария со структурой магнетоплюмбита (М-тип) имеет значительную величину, что требует при записи информации большого тока, то ее снижают до оптимальных значений (~ 60 кА / м) путем введения в кристаллическую решетку, например, ионов титана и кобальта [3]. Ион кобальта, замещающий ион железа в октаэдрических узлах, вносит отрицательный вклад в константу кристаллической анизотропии гексаферрита бария. Но так как ион кобальта двухвалентен, то для соблюдения электронейтральности вместе с ним надо вводить еще четырехвалентный ион, чтобы заместить два трехвалентных иона железа в $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [4]. Такими четырехвалентными ионами могут быть ионы титана, олова. Состав твердых растворов гексаферритов можно тогда записать в виде $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$.

2. Получение наноразмерных порошков гексаферритов

Получение субмикронных порошкообразных материалов с определенной формой частиц представляет собой достаточно сложную задачу, ибо имеющие практическое применение порошки являются в основном многокомпонентными с определенным составом. Поэтому их синтез зачастую приводит к многофазности конечного продукта из-за незавершенности диффузионных процессов, протекающих в низко-

температурной области. Повышение же температуры синтеза неизменно ведет к увеличению размеров частиц. Вторым существенным моментом синтеза многокомпонентных порошков является необходимость сохранения на различных этапах процесса высокой степени гомогенности распределения исходных компонентов [5-7].

Следует отметить, что в результате уменьшения размеров частиц свойства материала в большей степени начинают определяться свойствами поверхности. Достигнутые в настоящее время значения величины удельной поверхности магнитных порошков на основе гексаферритов находятся на уровне величины $30 \text{ м}^2 / \text{г}$. Вместе с тем на повестку дня ставится задача получения магнитных порошков с удельной поверхностью $50 \text{ м}^2 / \text{г}$ [7]. Для такого рода высокодисперсных порошкообразных систем ожидается существенное отличие их магнитных свойств от объемных образцов, что позволяет изучать свойства поверхности [8]. С этой точки зрения они имеют ряд преимуществ перед тонкопленочными объектами. Во-первых, отношение площади поверхности к объему для них можно изменять. Во-вторых, высокодисперсные частицы имеют в отличие от пленок только один вид межфазовой границы. В-третьих, такие системы частиц могут быть суперпарамагнитными, и это явление зависит как от объема частицы, так и от анизотропии ее формы.

К настоящему времени известно достаточно много способов синтеза субмикронных неагломерированных магнитных оксидных порошков, нашедших применение в записи информации. Однако с помощью этих способов можно надежно получать мелкодисперсные порошки с размерами лишь до $50 - 60 \text{ нм}$. К ним относятся, прежде всего, методы: соосаждения [9], гидротермальный [10], стеклокерамический [11], метод расплавленных солей [12], метод термического разложения металлоорганических соединений [13], криохимический [14], золь-гель метод [15], плазмохимический, механохимический [16, 17]. Все эти методы основаны на применении различных способов достижения высокой степени гомогенности смешивания исходных компонентов, зачастую на молекулярном уровне, которая позволяет провести последующую стадию кристаллизации продукта при относительно низких температурах. Таким образом, задерживается процесс интенсивного роста размеров кристаллитов частиц и предотвращается процесс спекания частиц друг с другом. Однако существует целый ряд принципиальных трудностей в использовании данных методов для получения порошков магнитной записи информации. Покажем это на

примере одного из самых перспективных и простых в аппаратном отношении методов – метода соосаждения. Отмечается, что продукт совместного осаждения компонентов всегда является мелкозернистым, и на стадии фильтрации существенно снижается его выход за счет прохождения через фильтр, зачастую с нарушением исходного стехиометрического содержания компонентов вследствие их неодинаковой дисперсности [11]. Вторым нежелательным процессом для магнитной записи является сильная агломерация частиц такого порошка, а иногда и их припекание после термообработки. Такие порошки плохо диспергируются, а в носителе информации сигнал от каждого интервала бит или длины волны становится неодинаковым. Из обзора литературных данных следует, что существуют лишь два метода получения высокодисперсных частиц гексаферритов, приближающихся к размерам порядка 20 – 30 нм. Это метод термического разложения металлоорганических соединений и метод соосаждения.

2.1. Синтез мелкодисперсных порошков гексаферритов модифицированным методом соосаждения

С целью ограничения диффузионных процессов как на стадии синтеза, так и спекания, и, как следствие, снижения размеров кристаллитов были разработаны новые варианты метода синтеза наноразмерных порошкообразных материалов с разделенными кристаллитами, основанные на применении инертного компонента. Этот метод был использован для получения порошка гексаферрита бария с замещением части железа на кобальт и титан (рис.2) [18].

Смешивание водных растворов хлоридов железа, бария, кобальта и титана с водным раствором карбоната натрия ведет к совместному осаждению смеси гидроксидов и карбонатов исходных компонентов (серия 1). Эта смесь находится в водном растворе хлорида натрия. Образованная таким образом суспензия высушивается для удаления воды методом распылительной сушки. Получившаяся твердая фаза, представляющая собой шарообразные гранулы, состоит из смеси гидроксидов и карбонатов и NaCl. В ходе термообработки гранул в смеси гидроксидов и карбонатов происходит синтез фазы гексаферрита. Образующиеся при этом кристаллиты гексаферрита окружены фазой NaCl, которая препятствует их взаимному припеканию при термообработке, тем самым сохраняются небольшие размеры кристаллитов, их пластинчатая форма и хорошая однородность распределения по размерам. На последнем этапе полученная смесь гексаферрита и NaCl

промывается водой для удаления NaCl, и при фильтровании получается чистая фаза порошка гексаферрита. Основная особенность метода заключается в том, что синтез продукта (ферритообразование) происходит в условиях разделения образующихся кристаллитов гексаферрита веществом матрицы (NaCl), которая после синтеза легко удаляется. При этом обеспечивается сохранение заданного состава. Кроме того, удается устранить агломерацию и прилипание частиц, при этом отдельные частицы имеют форму пластинок, что позволяет ориентировать их в одном направлении в присутствии магнитного поля.

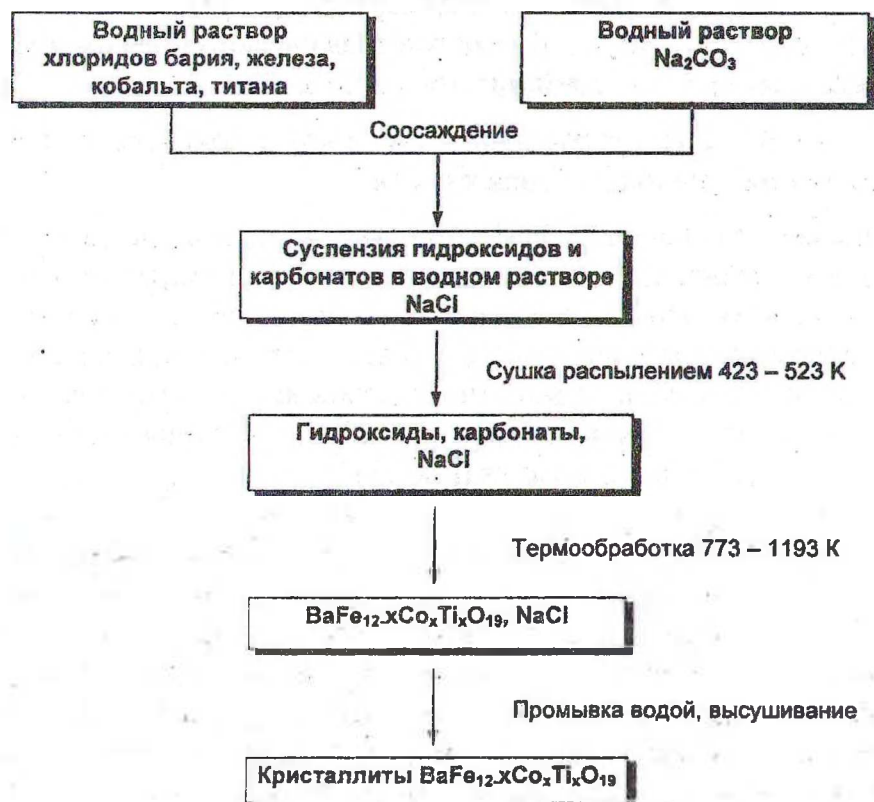


Рис. 2. Схема получения мелкодисперсного порошка гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ методом соосаждения в присутствии NaCl

Сушка распылением в методе соосаждения в присутствии NaCl позволяет в большей степени, чем при обычном соосаждении, предо-

хранять соосажденные компоненты, находящиеся в твердой фазе, от сегрегации и разделения в момент теплового воздействия при удалении растворителя. Как установлено, в этом случае быстрое удаление растворителя, происходящее из капель суспензии диаметром 20 – 30 мкм, не дает возможности компонентам в твердой фазе пространственно разделяться. Такой путь обезвоживания суспензий может использоваться при получении широкого класса порошков оксидных неорганических материалов с целью уменьшения степени дисперсности их частиц.

В зависимости от температурного диапазона реакцию синтеза гексаферритов проводили в твердофазных условиях ($T = 1033 - 1068 \text{ K}$) и в присутствии жидкой фазы – расплавленного NaCl ($T > 1073 \text{ K}$). В первом случае твердофазные прослойки хлорида натрия препятствуют процессам взаимной диффузии между изолированными частичками продукта реакции, что затрудняет рост отдельных кристаллитов и их припекание друг к другу. В такого рода условиях отсутствует и процесс преимущественного роста отдельных кристаллитов, который обычно стимулирует жидкая фаза за счет ускоренного массопереноса. Поэтому получающиеся кристаллиты имели высокую однородность размеров (табл. 1).

Таблица 1

Размеры частиц гексаферрита бария в зависимости от условий термообработки, определенные на основании данных просвечивающей электронной микроскопии

Температура синтеза, T (К)	Время синтеза, t (час)	Размер частиц, d (нм)
1033	24	20 – 40
1043	24	20 – 50
1053	24	20 – 40
1063	15	30 – 60
1083	3	40 – 100
1103	3	50 – 150
1123	3	80 – 200

Обжиг продуктов осаждения ниже температуры плавления хлорида натрия приводит к образованию смеси порошка гексаферрита с хлоридом натрия, представляющую собой рыхлый, объемный, сыпу-

чий продукт. Имея большую удельную поверхность, эта смесь хорошо смачивается водой, проникающей в поры и легко взаимодействующей с хлоридом натрия. В результате процесс выщелачивания проходит быстро и эффективно. В соответствии с результатами ДТА измерений температура наиболее интенсивного образования незамещенного гексаферрита бария равна 1023 К, если он получен методом соосаждения. Следовательно, приводимый интервал температур обжига обеспечивает синтез однофазного продукта.

Увеличение температуры термообработки выше 1073 К переводит реакцию в твердожидкофазные условия. При этом облегчаются как процесс переноса компонентов, участвующих в реакции ферритизации, так и процесс спекания. Размер кристаллитов несколько увеличивается (табл. 2) по сравнению с твердофазными условиями проведения синтеза. За счет интенсификации процесса преимущественного роста кристаллитов, контактирующих с жидкой фазой, однородность их размеров несколько снижается. Кривая распределения кристаллитов по размерам становится шире. Вместе с тем магнитные характеристики порошка по-прежнему остаются высокими, вполне удовлетворяющими требованиям вертикальной магнитной записи (табл. 2). При распространении этого способа синтеза на другие соединения может возникнуть ситуация, когда температурный диапазон термообработки до плавления NaCl окажется недостаточным для завершения реакции. В этом случае можно рассматривать схемы введения и других инертных компонентов. Например, исходя из сульфатных растворов, при синтезе можно получать в качестве инертного компонента соединение Na_2SO_4 , температура плавления которого выше и составляет 1163 К. Безусловно, обычный метод соосаждения также дает возможность синтезировать порошок гексаферрита бария при низких температурах (~1023 К). Однако основной недостаток получаемых таким образом частиц заключается в высокой степени их агрегирования и агломерирования. Частицы, получаемые методом соосаждения в присутствии NaCl, легко разделяются и обладают высокой диспергируемостью в органических компонентах, что крайне важно при изготовлении магнитных носителей. Хорошая диспергируемость подобных частиц делает их весьма удобным объектом для изучения морфологии и магнитного состояния наноразмерных магнитных порошков.

Было установлено, что NaCl при ферритизации действует не только как инертный компонент, но и проявляет каталитическую активность. Оказалось, что реакция в его присутствии протекает быстрее

и начинается при температурах приблизительно на 70 К ниже, чем в отсутствие NaCl [19]. Механизм такого влияния связан, как оказалось, с уменьшением размеров и повышением степени дефектности частиц α -Fe₂O₃, образующихся в присутствии NaCl.

Таблица 2

Параметры порошка состава BaFe_{9,7}Co_{0,65}Ti_{0,65}O₁₉, использовавшегося для изготовления магнитных носителей вертикального способа записи информации

Параметры порошка BaFe _{9,7} Co _{0,65} Ti _{0,65} O ₁₉	Условия синтеза	
	синтез в присутствии жидкой фазы, 1103К, 2 часа	твёрдофазный синтез, 1068 К, 20 час.
Размер частиц (мкм)	0,06	0,04
Коэффициент формы (отношение длины к толщине кристаллита)	3	6
Удельная поверхность порошка (м ² / г)	29	35
Намагниченность насыщения (А·м ² / кг)	58	56
Коэрцитивная сила (кА / м)	900	730

Исследование механизма синтеза наноразмерных порошков гексаферритов, выполненное методами мёссбауэровской спектроскопии и рентгенофазового анализа, позволяет распространить некоторые общие положения, например о фазообразовании в ходе реакции, и на другие методы получения этого материала. Такую общность можно проводить на основе совпадения температурных интервалов протекания реакции синтеза (873 – 1173 К), а также общности морфологии порошков (диаметр кристаллитов ~ 0,1 мкм). В этой связи нами была замечена важная деталь в механизме синтеза гексаферрита бария без замещения. Установлено [20], что в отличие от существовавшего ранее мнения, которое было основано на данных рентгенофазового анализа и констатированного прямой одностадийный синтез фазы BaFe₁₂O₁₉, при получении его в присутствии NaCl, он все же образуется через промежуточное соединение BaFe₂O₄ (табл. 3). Возникновение

этой фазы в реагирующей смеси компонентов свидетельствует о многостадийности протекания реакции.

Таблица 3
Изменение фазового состава продуктов реакции при синтезе порошков замещенного и незамещенного гексаферрита бария, полученных методом соосаждения в присутствии NaCl

Температура обжига, К	Фазовый состав	
	гексаферрит бария $BaFe_{12}O_{19}$	замещенный гексаферрит бария $BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO_{19}$
673	$Fe_2O_3, BaCO_3$	$Fe_2O_3, BaCO_3, TiO_2CoCO_3$
773	$Fe_2O_3, BaCO_3, \delta-FeOOH$	$Fe_2O_3, BaCO_3, \delta-FeOOH, CoFe_2O_4, CoTiO_3$
923	$Fe_2O_3, BaCO_3, BaFe_2O_4, BaFe_{12}O_{19}$	$Fe_2O_3, BaCO_3, CoFe_2O_4, CoTiO_3, BaTiO_3$
993	$Fe_2O_3, BaCO_3, BaFe_{12}O_{19}$	$Fe_2O_3, CoFe_2O_4, CoTiO_3, BaFe_{2n-2x}Co_xTi_xO_{19}$
1043	$BaFe_{12}O_{19}$	$Fe_2O_3, CoFe_2O_4, (Fe, Co, Ti)_2O_3, BaFe_{2n-2x}Co_xTi_xO_{19}$
1093	$BaFe_{12}O_{19}$	$BaFe_{2n-2x}Co_xTi_xO_{19}$

Если сравнивать процессы образования замещенного гексаферрита $BaFe_{2n-2x}Co_xTi_xO_{19}$ и незамещенного $BaFe_{12}O_{19}$, то на основании экспериментальных данных можно сделать следующие выводы. А именно: показано, что фаза незамещенного мелкодисперсного гексаферрита бария начинает кристаллизоваться при более низкой температуре (923 К), чем замещенного кобальтом и титаном гексаферрита бария (993 К). Но для замещенного гексаферрита сам процесс взаимодействия компонентов в смеси начинается при более низких температурах (~ 773 К). В этом случае кристаллизуются промежуточные фазы $CoTiO_3, BaTiO_3, CoFe_2O_4$. Тогда многостадийный характер реакции смещает область кристаллизации фазы гексаферрита в сторону более высоких температур.

Интересным оказалось применение данной технологии к получению мелкодисперсных частиц гексаферрита стронция $SrFe_{12}O_{19}$. Это соединение имеет большую, чем гексаферрит бария, коэрцитивную

силу, что обусловлено высоким значением константы магнитокристаллической анизотропии. Кроме того, его коэрцитивная сила сильно зависит от размеров и формы кристаллитов [21]. Для порошка состава $\text{SrO} \cdot 5 \text{Fe}_2\text{O}_3$, обожженного при 1123 К и имеющего средний размер кристаллитов около 70 нм, было обнаружено самое высокое из известных к настоящему времени для гексаферритов [22] значение коэрцитивной силы в случае неориентированных частиц, равное 540 кА / м, при намагниченности насыщения $71,8 \text{ А} \cdot \text{м}^2 / \text{кг}$. Установлено также отличие формы кристаллитов гексаферрита стронция от формы кристаллитов гексаферрита бария. Оказалось, что кристаллиты гексаферрита стронция, хотя и являются пластинками, но обладают более округлой формой, чем гексагональные, с острыми углами кристаллиты гексаферрита бария.

2.2. Физико-химические особенности синтеза мелкодисперсных порошков гексаферритов методом пиролиза аэрозолей, полученных ультразвуковым распылением растворов солей металлов

Имеющий высокую производительность, простой в применении метод соосаждения в присутствии NaCl дает возможность получать не агломерированные частицы гексаферритов с минимальными размерами на уровне 80 – 30 нм. Лучшие из известных к настоящему времени с точки зрения уменьшения размеров способы синтеза мелкодисперсных гексаферритов, такие, как метод пневмораспыления, аэрозольный, криохимический, золь-гель метод, дают частицы с диаметром около 30 нм. Поэтому для исследования магнитного состояния порошков гексаферритов с еще меньшими размерами, а тем более исследования их перехода в суперпарамагнитное состояние, нужно было предложить новые подходы.

Анализируя причины того, что, несмотря на применение достаточно уникальных способов синтеза наноразмерных частиц гексаферритов, нижняя граница размеров их частиц остается все же высокой, мы приходим к предположению, что для их образования требуются достаточно высокие температуры. Это связано с тем, что кристаллическая структура гексаферритов, относящаяся к пространственной группе $R\bar{6}3 / msc$, достаточно сложна. Их элементарная ячейка состоит из блоков R, S, R*, S* (* – обозначает вращение на 180° вокруг оси c). Блоки S имеют структуру шпинели с общей формулой для гексаферрита бария $[\text{Fe}_6\text{O}_8]^{2+}$, блоки R соответствуют общей формуле $[\text{BaFe}_6\text{O}_{11}]^{2-}$ (рис. 3).

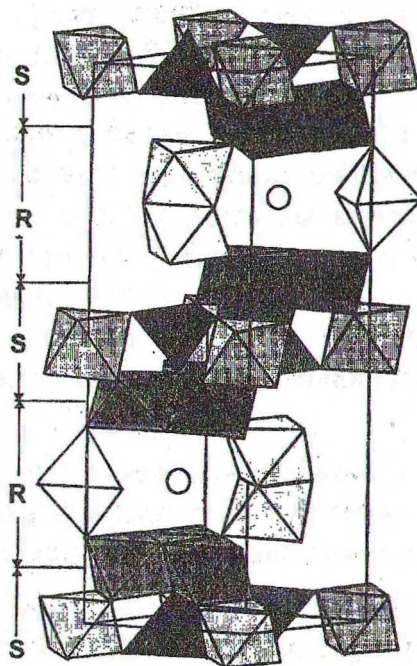


Рис. 3. Схематическое изображение элементарной ячейки $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

Катионы Fe^{3+} занимают в этой структуре пять неэквивалентных магнитных положений. Для образования такой структуры в ходе синтеза необходимо существенное перераспределение ионов за счет диффузии, которое может быть реализовано только при достаточно высоких температурах. Однако при высоких температурах происходит спекание частиц с увеличением их размеров. Метод соосаждения в водном растворе NaCl в какой-то мере устраняет нежелательный в этом случае процесс спекания за счет присутствия в реагирующей смеси инертного компонента NaCl . Вместе с тем достаточно большой размер капель распыляемой суспензии в этом случае не позволяет в полной мере сохранять однородность распределения исходных компонентов, а также инертного компонента после испарения жидкой фазы. Поэтому было предложено перейти к известному аэрозольному способу распыления, но уже с новым подходом, а именно с использованием инертных компонентов [23]. Кроме уменьшения геометрических размеров капель от 20 мкм до 0,5 – 1 мкм, в разработанном нами методе проходит обезвоживание и пиролиз не суспензий, а растворов, что, безус-

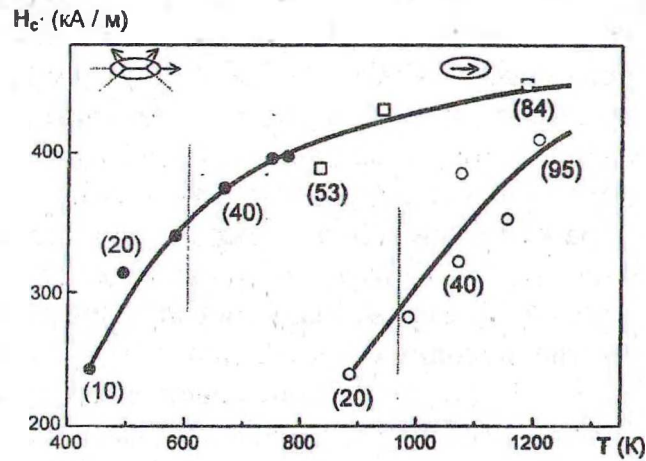
ловно, положительно влияет на гомогенность распределения компонентов в получаемом предшественнике и облегчает процесс взаимодействия [24].

Для снижения размеров частиц, полученных методом пиролиза аэрозоля, брались растворы с инертными компонентами: NaCl и BaV₂O₄. В случае инертного компонента NaCl в качестве исходных реагентов использовались Ba(NO₃)₂, Fe(NO₃)₃·9H₂O (серия 2) и BaCO₃, цитрат железа, лимонная кислота (серия 3). Отношение катионов Ba и Fe в гексаферрите выбиралось равным 1/6. Концентрация распыляемых водных растворов была равна 0,03 М в пересчете на гексаферрит бария. Для образцов серий 2 и 3 перед распылением добавлялся инертный компонент NaCl. Количество растворенного NaCl менялось от 30 до 50 масс. %. В случае использования инертного компонента BaV₂O₄ в качестве исходных соединений были выбраны Ba(NO₃)₂, Fe(NO₃)₃·9H₂O, H₃BO₃ (серия 4), соотношение между которыми соответствовало смеси 2 BaO·6 Fe₂O₃·B₂O₃, что давало 27 масс. % инертного компонента BaV₂O₄ в смеси с гексаферритом бария. При таких условиях проведения синтеза размеры полученных частиц гексаферритов в оптимальном случае при использовании цитратных растворов с добавкой NaCl приближались к 5 нм. Причем с уменьшением капли аэрозоля до размеров < 1 мкм однофазные порошки были получены без дополнительной термообработки. Оказалось, что такого рода условия проведения реакции, а также присутствие инертного компонента способствуют формированию кристаллической структуры магнетоплюмбита и за незначительное время пиролиза (1 – 2 сек) при температуре 1223 К.

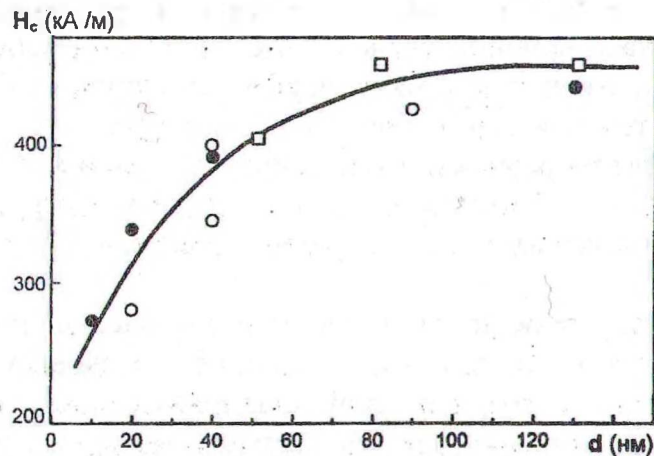
Магнитные свойства однодоменных частиц гексаферритов с размером менее 10 нм до сих пор почти не исследованы. На рис. 4 показана зависимость коэрцитивной силы таких порошков от температуры обжига и размеров частиц для образцов различных серий, полученных рассматриваемым методом.

Максимальные значения коэрцитивной силы имеют частицы с размерами около 70 – 100 нм [25]. Уменьшение коэрцитивной силы для частиц с меньшим диаметром связывается с постепенным их переходом в суперпарамагнитное состояние. Особенно резко H_c начинает падать для частиц с размерами менее 30 нм. Согласно теории суперпарамагнетизма произвольно ориентированных одноосных магнитных частиц [26], H_c имеет тенденцию уменьшаться из-за термической активации спинов для частиц с объемом менее 100 V_o. V_o – критический

объем суперпарамагнитного состояния материала. Как было установлено для порошков с размером частиц менее 20 нм, в центре их мессбауэровских спектров появляется парамагнитный неразрешенный дублет (рис. 5) [27].

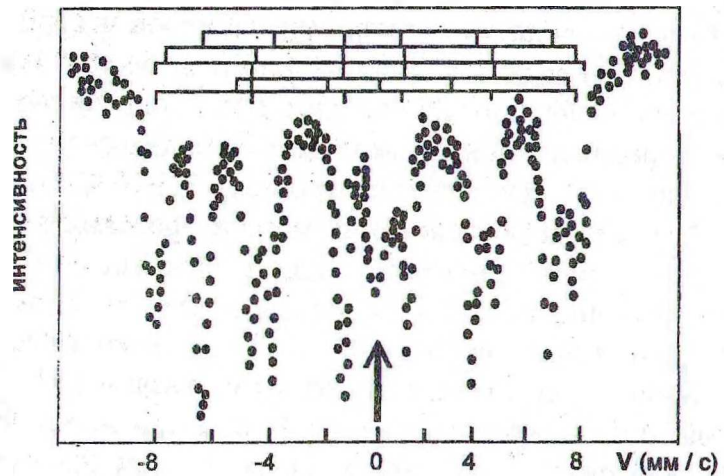


а)

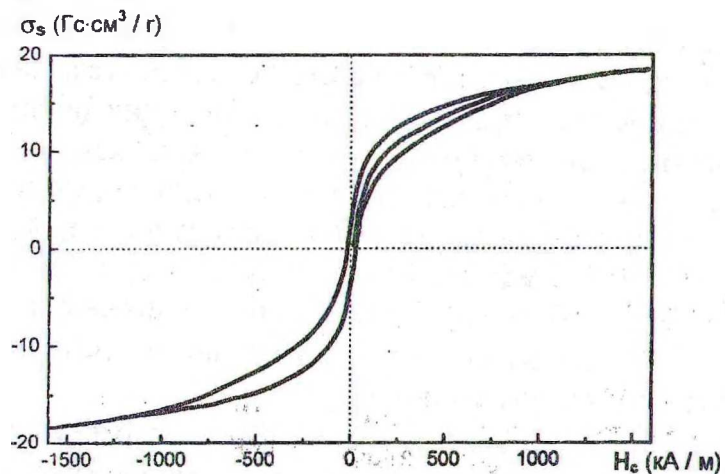


б)

Рис. 4. Зависимость коэрцитивной силы H_c от температуры синтеза (а) и от размеров (б) порошков гексаферрита бария, полученных из: смеси $BaCO_3$, цитрат железа, $NaCl$ (серия 3) (●) смеси $BaCO_3$, цитрат железа (серия 3') (□) смеси $Ba(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$, H_3BO_3 (серия 4) (○). В скобках указан средний размер частиц в нм.



а)



б)

Рис. 5. ^{57}Fe мёссбауэровский спектр (а) и петля гистерезиса (б) (при 293 К) порошка $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, полученного из смеси BaCO_3 , цитрат железа, NaCl (серия 3), $T_{\text{пиролиза}} = 1223$ К. Стрелка указывает положение парамагнитного дуплета

Скорее всего, он относится к определенной доле частиц гексаферрита, находящихся уже в суперпарамагнитном состоянии. Площадь этого дуплета показывает, что число таких частиц составляет лишь 10 % от общего количества частиц даже для частиц с размерами на уровне 10 нм. Поэтому можно говорить о том, что граница перехо-

да в суперпарамагнитное состояние для гексаферритов при комнатной температуре находится в диапазоне размеров частиц чуть ниже 10 нм. Скорее всего, переход в суперпарамагнитное состояние и потеря магнитного упорядочения происходят при столь малых размерах частиц для гексаферрита бария вследствие больших значений его константы магнитокристаллической анизотропии – $3,3 \cdot 10^7$ Дж / м³.

Результаты исследования мёссбауэровских спектров позволяют определить влияние неколлинеарной магнитной структуры поверхности на снижение магнитных характеристик порошка с уменьшением размеров частиц. Можно утверждать, что неколлинеарное расположение спинов во всем объеме частицы и связанный с ним переход в суперпарамагнитное состояние всей частицы имеет место для частиц гексаферритов с размерами меньшими, чем 20 нм. Для порошков, имеющих большие размеры кристаллитов, не наблюдается парамагнитного дуплета в мёссбауэровских спектрах, т.е. доля частиц, находящихся полностью в суперпарамагнитном состоянии, очень мала или совсем отсутствует. Вместе с тем для порошков с размерами частиц чуть более 20 нм, несмотря на отсутствие парамагнитного дуплета, такие характеристики, как, например, намагниченность насыщения, коэрцитивная сила, имеют меньшие значения, чем для монокристаллических объемных образцов. Причем с увеличением площади поверхности, например, намагниченность насыщения порошков уменьшается. Такое снижение удельной намагниченности с уменьшением размера частиц может объясняться следующими причинами:

- наличием определенной доли частиц, находящихся в суперпарамагнитном состоянии;
- наличием дефектов кристаллической решетки;
- снижением толщины частицы до таких размеров, что это приводит к нарушению порядка чередования R, S блоков элементарной ячейки у поверхности;
- существованием магнитонеактивного, "мертвого" слоя на поверхности, который создает эффекты, вызванные асимметричным окружением поверхностных атомов, по сравнению с атомами, находящимися в глубине.

Разберем возможность проявления каждой из этих причин в нашем случае. Как уже было показано, в диапазоне размеров 20 – 200 нм какой-либо существенной доли частиц гексаферрита, находящихся в суперпарамагнитном состоянии, экспериментально обнаружить не удалось. Тщательный электронно-микроскопический анализ с привле-

чением микроскопии высокого разрешения, прямое наблюдение атомных плоскостей гексаферрита в направлении, совпадающем с направлением "с", не выявил дефектов кристаллической решетки, связанных с нарушением чередования R, S блоков. Прямой анализ положения атомов в этом случае не позволяет говорить о нарушении порядка расположения ионных слоев, характерных для гексагональной решетки такого типа на краю частички. Таким образом, единственной оставшейся причиной аномального снижения намагниченности в диапазоне размеров частиц (20 – 200 нм) остается нарушение магнитного упорядочения для ионов, расположенных у поверхности, по сравнению с ионами, находящимися внутри частицы. Очевидно, это происходит вследствие более слабых обменных взаимодействий, существующих на поверхности за счет эффектов, связанных с тепловыми поверхностными флуктуациями. Величину таких поверхностных слоев с неколлинеарным расположением спинов можно оценить по результатам измерения зависимости площади удельной поверхности от намагниченности насыщения. Эта зависимость, как оказалось, имеет линейный характер и описывается выражением $\sigma = \sigma_0 (1 - dhS)$, где σ_0 – намагниченность насыщения объемного образца; d – плотность гексаферрита бария; h – толщина эффективного немагнитного поверхностного слоя; S – удельная поверхность.

По наклону такой кривой можно рассчитать величину немагнитного слоя на поверхности. Оказалось, что его толщина составляет 1 – 2 нм.

Сделанный вывод о том, что магнитонеактивный слой, расположенный, в основном, только на плоскостях, перпендикулярных оси "с" пластинки гексаферрита, позволил рассчитать объем V_0 , соответствующий суперпарамагнитному состоянию частички, для того случая, когда верхний и нижний немагнитные слои при последовательном уменьшении самой частички и ее толщины соединятся между собой. В этом случае вся частичка будет рассматриваться как "немагнитная". Для наших частиц с коэффициентом формы на уровне 7 – 10 значения V_0 , как показали расчеты, лежат в пределах $(3 - 7) \cdot 10^{-19} \text{ см}^3$.

Исследования влияния дисперсности частиц гексаферритов на магнитные свойства интересны и в плане практического использования данного порошка в магнитной записи. В этом случае необходимо знать порог, за которым начинается деградация его магнитных свойств. Для практического применения, безусловно, однородность частиц по размерам должна быть как можно большей. Известно, что

этот параметр связан с величиной распределения переключающего поля. Для рассматриваемых частиц распределение их переключающего поля было исследовано с помощью анализа кривой распределения остаточной изотермической намагниченности в зависимости от величины приложенного магнитного поля H_j [20]. Значения остаточной изотермической намагниченности были получены после выключения приложенного поля H_j , которое последовательно увеличивалось в диапазоне от 0 до 800 кА / м. При этом частицам с более однородным распределением по размерам соответствует более узкий интервал H_j , в котором происходит резкое возрастание σ_r (рис. 6).

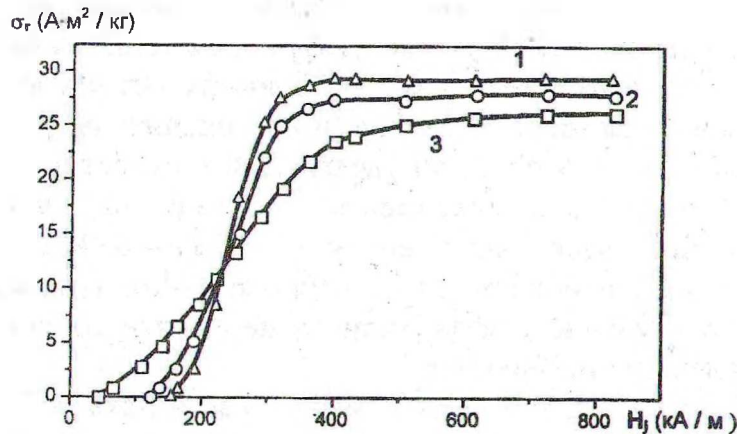


Рис. 6. Зависимость остаточной намагниченности σ_r от величины магнитного поля H_j , при которой она была получена для порошков $BaFe_{12}O_{19}$, синтезированных из смесей $BaCl_2$, $FeCl_3$, Na_2CO_3 (серия 2) (1); $BaCO_3$, цитрат железа, $NaCl$ (серия 4) (2); стеклокерамическим методом (3)

2.3. Получение магнитных носителей с порошками гексаферритов

В литературе нет указаний на то, что для изготовления носителей с ферритом бария требуется разработка специальных композиций и технологических процессов. Напротив, подчеркивается возможность применения порошка феррита бария принципиально в таких же смесях, какие разработаны для традиционных оксидных порошков (γ - Fe_2O_3 , Co - γ - Fe_2O_3 или CrO_2). Однако частицы феррита бария должны быть очень мелкими и иметь форму пластинок. Известно, что с уменьшением размеров частиц и повышением площади их поверхности изменяются реологические свойства ферролаковой смеси, значи-

тельно затрудняется процесс диспергирования и ориентирования частиц в магнитном поле; увеличивается время ориентирования [28]. Поэтому особое внимание технологов обращено на разработку регламентов и условий диспергирования порошка феррита бария в растворе связующего полимера. Один из путей решения этой проблемы – предварительная подготовка поверхности частиц порошка до введения его в лак.

Для повышения рабочих характеристик носителя, таких, как уровень выходного сигнала и отношение сигнал/шум, рекомендуется проводить ориентирование частиц магнитного порошка в его рабочем слое. В результате этого процесса оси легкого намагничивания частиц ориентируются перпендикулярно поверхности носителя, а гексагональные плоскости частиц располагаются параллельно подложке. Ориентирование проводят сильным внешним магнитным полем напряженностью 120 - 800 кА/м, направленным перпендикулярно поверхности носителя. В качестве источников поля применяют постоянные магниты, изготовленные из сплавов кобальта с редкоземельными элементами, например с самарием.

По мнению специалистов, порошок феррита бария настолько универсален, что может найти применение в носителях не только для перпендикулярной записи, но и для продольной записи с высокой плотностью – видеолентах, гибких дисках, носителях цифровой звукозаписи, в которых реализуется плотность записи порядка 3100 пп/мм и коэффициент выпадений $\sim 10^{-4}$.

Важным применением порошка гексаферрита бария стало использование его как материала для высококоэрцитивных кредитных карт, сохраняющих информацию при воздействии внешних магнитных полей.

Достоинство порошка феррита видно также из сравнения частотных характеристик магнитных лент с порошками феррита бария, металлического железа (Fe) и кобальтированного гамма-оксида железа (Co- γ -Fe₂O₃). При малых длинах волн ленты с ферритом бария имеют лучшие частотные характеристики, чем даже лента с порошком железа, имеющая более высокие магнитные свойства. Важно отметить, что лента с ферритом бария с малым коэффициентом прямоугольности имеет лучшую частотную характеристику, чем лента с Co- γ -Fe₂O₃, несмотря на то, что обе ленты обладают почти одинаковыми значениями коэрцитивной силы и намагниченности. Это превосходство лент с

ферритом бария связано, по-видимому, с наличием в них компоненты перпендикулярного намагничивания.

В табл. 5 [29] приведены характеристики видеолент с ферритом бария и с металлическим магнитным порошком (МП) формата «Видео-8».

Таблица 5
Свойства 8-мм лент для видеозаписи

Показатель	Единица измерения	Лента	
		с ферритом бария	с МП
Намагниченность насыщения	кА/м	140 ± 5	250
Коэрцитивная сила	Э кА/м	(1) 740-950 59,2-78	(2) 1460 116,8
Толщина магнитного слоя	мкм	$3,0 \pm 0,5$	3,1
Коэффициент прямоугольности петли гистерезиса		(1) 0,54-0,61	(2) 0,83
Яркость ^x : сигнал/шум	дБ	45,1	45,1
Цветность ^x : сигнал/шум	АМ ^{xx}	42,5	42,2
	ФМ ^{xxx}	41,9	42,2

^x Ширина полосы шума:
яркость – 0,1- 4 мГц;
цветность – 10-500 кГц

^{xx} Амплитудная модуляция
^{xxx} Фазовая модуляция

Из таблицы следует, что лента с ферритом бария, имея практически одинаковое с лентой МП отношение сигнал/шум, по яркости и по цветности может заменить ленту с МП в 8-мм видеомэгнитофоне. В области высоких частот (около 5 мГц) обе ленты имеют одинаковый выходной сигнал несмотря на то, что намагниченность насыщения ленты с металлическим порошком почти в 2 раза выше, чем с ферритом бария. Измерения проводили сендастовой головкой с шириной зазора 0,25 мкм.

Из порошков гексаферритов, полученных по разработанной методике в производственных условиях ПО "Свема" (г. Шостка) и НПО "Полимер" (г. Владикавказ) выпущены опытные партии магнитных носителей в виде магнитных дисков и лент для разработанных этими же предприятиями накопителей с вертикальным способом записи информации. Такие же магнитные носители были получены в ГосНИИ-

химфотопроекте и НИИ Микромагнетоники (г. Москва) со специально предложенным способом приготовления связующих компонентов [30].

2.4. Заключение

Магнитные носители с порошком феррита бария - перспективный материал для высокоплотной магнитной информации.

Условия синтеза феррита бария позволяют получать частицы малых размеров, хорошо разделенные между собой и с узким распределением по размеру. Величина коэрцитивной силы управляема и регулируется в широких пределах. Порошок феррита бария химически стабилен, что позволяет получать рабочие слои, устойчивые в экстремальных условиях эксплуатации.

Получение носителей с порошком феррита бария осуществляют на обычных поливных машинах, обеспечивающих выпуск недорогой продукции в больших количествах.

Носители с ферритом бария имеют высокий выходной сигнал в области коротких волн, обусловленный перпендикулярным намагничиванием рабочего слоя, и низкий уровень шума, связанный с хорошей диспергируемостью мелких частиц и их узким распределением по размеру.

На носитель с ферритом бария возможна запись с высокой плотностью даже при относительно низкой коэрцитивной силе рабочего слоя, что позволяет пользоваться кольцевые ферритовые головки.

Порошок феррита бария может найти применение в носителях магнитной записи с высокой плотностью различного назначения, а именно: в видеозаписях, цифровых звукозаписях, гибких магнитных дисках, для компьютеров и электронных фотокамер.

ЛИТЕРАТУРА

1. Akashi G. The development of magnetic recording tape // Sci. Publ. Photo Fuji Film. – 1984. – № 29. – P.75–79.
2. Yokojama H. Fine barium ferrite particles for perpendicular magnetic recording media // Jap. annu. rev. electron. comput. and telecommun. – 1984. – Vol. 5. – P.187.
3. Synthesis and characterization on modified barium ferrite particles / Y.K. Hong, Y.J. Paid, D.G. Agresti et. al. // J. Appl. Phys. – 1987. – Vol. 61, № 8.– P. 3872–3874.
4. Magnetic properties of BaFe_{12-2x}CoxTixO₁₉ fine particles prepared by coprecipitation tempering / F. Chou, X. Feng, J. Li et. al. // J. Appl. Phys. –1987. – Vol. 61, № 8. – P. 3881–3882.

5. Magnetic properties of ultrafine ferrite particles. / T. Sato, T. Iijima, M. Seki et. al. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1987. – Vol. 65. – P. 252–256.
6. Исследование процесса образования ферритов из совместноосажденных гидроокисей методом ЭГР / В.В. Свиридов, Г.Н. Белозерский, М.В. Байков и др. // *Кинетика и катализ.* – 1974. – Т. 15, № 4. – С. 929–934.
7. Lukasiewicz S.J. Spray drying ceramic powders // *J. Am. Ceram. Soc.*–1989. – Vol. 72, № 4. – P. 617–624.
8. Magnetic properties of nanocrystalline barium hexaferrite powders: anisotropy field and interaction effects / H. Pfeiffer, W. Schuppel, P. Gorner et. al. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1993. – Vol. 127. – P. 229–232.
9. Synthesis of chemically coprecipitated hexagonal strontium ferrite and its characterization / S. Kulkarni, J. Shrotri, C.E. Dechpande et. al. // *J. Mater. Sci.* – 1989. – Vol. 24. – P. 3739–3744.
10. Formation of hexagonal, platelike particles of $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Ti(IV)}_x\text{Co(II)}_x\text{O}_{19}$ with $x < 1.2$ / M. Kiyama, T. Takada, N. Nagai et. al. // *Proc. of 4 Conf. on Ferrites.* – San Francisco, 1985. – P. 51–57.
11. Kurisu S., Kubo O. Barium ferrite crystallization processes and their effects on particle properties in the glass crystallization method // *Proc. of 6 Int. Conf. on Ferrites.* – Tokyo and Kyoto, Japan. – 1992. – P. 1398–1401.
12. Hibst H. Magnetic pigments for recording information // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1982. – Vol. 74. – P. 193–202.
13. Li X., Lu G., Li S. Synthesis and properties of strontium ferrites ultrafine powders // *J. Mater. Sci. Lett.* – 1996. – Vol. 15. – P. 397–399.
14. Олейников М.Н. Закономерности ферритообразования в процессах получения магнитных материалов с заданными составом, микроструктурой и свойствами: Автореф. дис. д-ра хим. наук: 02.00.01 / МГУ–Москва, 1988. – 54 с.
15. Matijevic E. Uniform colloidal barium ferrite particles // *J. Colloid. and Interface Sci.* – 1987. – Vol. 117, № 2. – P. 593–595.
16. Boldyrev V.V. Mechanochemistry of inorganic solids // *Thermochemica Acta.* – 1987. – Vol. 110. – P. 303–317.
17. Авакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 303 с.

18. Способ получения высокодисперсного порошка гексаферрита для вертикальной магнитной записи: А.с. 1591308 СССР, МКИ5 В22 F 9/00, H01F 1/11/ Г.В. Фоменко, В.В. Паньков, А.К. Богуш, А.Г. Шишканов, Л.А. Голубков, И.Н. Иванова и Л.Ю. Иванова; ИФТТП АН БССР. – № 4471062; заявл. 01.08.88. ДСП.
19. Pankov V.V., Alinovskaya L.A., Shablovski A.V. Mossbauer study of nano-sized (Ba, Sr) hexaferrite particles // Proc. of Int. Conf. on Magnetism. – Warsaw, Poland, 1994. – P. 921.
20. Pankov V.V. Modified aerosol synthesis of nanostructured hexaferrite for magnetic media // J. Aerosol Sci. – 1995. – Vol. 26, № 1. – P. 5813–5814.
21. Choy J.-H., Han Y.-S., Song S.-W. Preparation and magnetic properties of ultrafine SrFe₁₂O₁₉ particles derived from a metal citrate complex // Mater. Lett. – 1994. – Vol. 19. – P. 257–262.
22. Haneda K., Miyakawa C., Coto K. Preparation of small particles of SrFe₁₂O₁₉ with high coercivity by hydrolysis of metal–organic complexes // IEEE Trans. on Magn. – 1987. – Vol. 23, № 5. – P. 3134–3136.
23. Pankov V.V. Modified aerosol synthesis for nanoscale hexaferrite particles preparation // Mater. Sci. Engineering. – 1997. – Vol. A224. – P. 101–106.
24. Henis A.S., Pankov V.V. The modified aerosol pyrolysis as a preparation route of hexaferrite particles for magnetic media // J. Phys. – 1997. – Vol. 7. – P. C1747–C1748.
25. The modified aerosol pyrolysis as a preparation route of hexaferrite for magnetic media /V. Pankov, V. Shambalev, A. Bogush et. al. // Proc. of 6-th Int. Conf. Magnetic Recording Media.– Oxford, 1995. – P. 67.
26. Kubo O., Ido I., Yokoyama H. Particle size effects on magnetic properties of BaFe₁₂-2xTixCoxO₁₉ fine particles // J. Appl. Phys.–1985. – Vol. 57, № 1. – P. 4280–4282.
27. Pankov V.V., Alinovskaya L.A., Shablovski A.V. The microstructure and its influence on the magnetic properties of aerosol synthesized nanoscale particles // Proc. of 6-th Joint MMM Intermag. Conf.–Albuquerque, USA, 1994. – P. 0142.
28. Kitamoto T. Магнитные сверхтонкие порошки – решение проблемы высокоплотной записи // Sci. Publ. Photo Fuji Film. – 1986. – № 31. – P.92–98.

29. Iahiki M., Katoh H., Ogi K., Ohtake N. Barium ferrite particulate media application to audio and video recorders // Toshiba Rev. – 1985. – № 154. – P.27–31.
30. Состав для изготовления рабочего слоя магнитного диска: А.с. 1582880 СССР, МКИ5 G 11В 5/84 / В.В. Паньков, Л.Л. Терехова, Э.Е. Сакварс, А.А. Нигмадьянов, Л.Ю. Иванова, Г.В. Фоменко; Научно-исслед. ин-т магнит. носителей информации.–№ 4676864/24–10; Заявлено 11.04.89. ДСП.

УДК 546.723:546.76:546.623

Е.В.Радион, зав. кафедрой;
А.Е.Соколовский, ассистент;
В.А.Салоников, студент;
Г.В.Архутик, студентка;
Д.А.Рудаков, студент

ПОЛИЯДЕРНОЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЖЕЛЕЗА(III) И ХРОМА(III) С ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТОМ

Polynuclear complexation in the systems Fe^{3+} -EDTA, Cr^{3+} -EDTA and Fe^{3+} - Cr^{3+} -EDTA has been studied by spectrophotometry and pH-metric titration methods. Homo- and heteronuclear complexonates formation has been established under certain conditions (pH-range, concentration, Fe^{3+} : Cr^{3+} :EDTA mole correlation).

В литературе имеются отдельные сведения о гетероядерных комплексонатах лантана и лантаноидов, щелочноземельных металлов и металлов подгруппы титана [1-5]. Для остальных ионов металлов, в частности железа(III) и хрома(III), с которыми часто приходится иметь дело при выполнении различных аналитических операций с использованием ЭДТА, этот вопрос остается неизученным.

В группе гетероядерных $\text{Me}'\text{Me}''\text{Y}$ и бигомоядерных Me_2Y комплексонатов на основе ЭДТА выявлено три варианта строения [6, с.167]: двойная ионная соль $[\text{Me}'(\text{H}_2\text{O})_6] [\text{Me}''(\text{H}_2\text{O})\text{Y}]$ (I); присоединение «избыточных» атомов металла к внешним карбонильным атомам кислорода ЭДТА (II) и равноправная координация молекулой ЭДТА двух катионов (III). Кроме того, координационно насыщенные комплексонаты могут реагировать друг с другом, объединяясь в олигомерный (например, димерный) комплексонат путем образования цепочечных связей за счет избыточных донорных атомов обеих молекул