

PACS numbers: 61.18.Fs, 61.46.+w, 68.43.Vx, 76.80.+y, 81.07.Bc, 81.07.Wx

Влияние условий синтеза на структурные особенности и морфологию частиц нанодисперсного гексаферрита бария

А. Г. Белоус, Е. В. Пашкова, О. И. Вьюнов

*Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины,
просп. Акад. Палладина, 32/34,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Изучено влияние условий получения прекурсоров — гидроксидно-карбонатных осадков (последовательность и pH осаждения, природа и соотношение компонентов и поверхностно-активных веществ) на структурные особенности, дисперсность и морфологию частиц гексаферрита бария (ГФБ) со структурой магнетоплюмбита М-типа. Изучена тонкая структура мессбауэровских спектров ГФБ при соотношениях $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{BaO} = 5,8$ и 6. Установлено, что в реальных структурах ГФБ заполнение ионами Fe^{3+} октаэдрических позиций $12k$ соответствует теоретическому значению (50%). Остальные позиции заполняются статистически с некоторым предпочтением тетраэдрической координации $4f_1$. Показана возможность получения пластинчатых частиц ГФБ с анизотропией формы $D/h \approx 5$ и монодисперсного ГФБ с размером частиц до 70–90 нм. Определены условия получения порошков ГФБ с «эффектом рассыпчатости».

Вивчено вплив умов одержання прекурсорів — гідроксидно-карбонатних осадків (послідовність і pH осадження, природа і співвідношення компонентів і поверхнево-активних речовин) на структурні особливості, дисперсність і морфологію часток гексафериту барію (ГФБ) зі структурою магнетоплюмбіту М-типу. Досліджена тонка структура мессбауєрових спектрів ГФБ при співвідношеннях $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{BaO} = 5,8$ і 6. Встановлено, що в реальних структурах ГФБ заповнення йонами Fe^{3+} октаедричних позицій $12k$ відповідає теоретичному значенню (50%). Останні позиції заповнюються статистично з деякою перевагою тетраедричної координації $4f_1$. Показана можливість одержання пластинчатих часток ГФБ з анізотропією форми $D/h \approx 5$ і монодисперсного ГФБ з розміром часток до 70–90 нм. Визначені умови одержання порошків ГФБ з «ефектом розсипчастості».

In a given work, the effect of preparation conditions—sequence and pH of precipitation, nature and ratio of ingredients and surface-active agents—for precursors (i.e. precipitates of both hydroxides and carbonates) on the structural peculiarities, dispersiveness, and morphology of M-type barium hexaferrite par-

ticles with a magnetoplumbite structure (BaM) is investigated. Fine structure of Mössbauer spectra of barium hexaferrite at the ratios of $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{BaO} = 5.8$ and 6 is studied. As revealed in the real structures of BaM, the occupation of octahedral $12k$ interstices by Fe^{3+} ions is equal to its theoretical value (50%). Other positions are filled statistically with some preference to tetrahedral $4f_1$ co-ordination. As demonstrated, there is a possibility of fabrication of both the plate-like BaM particles with a shape anisotropy $D/h \approx 5$ and the monodisperse BaM with particle sizes up to 70–90 nm. The preparation conditions of barium-hexaferrite powders with ‘mealiness effect’ are determined.

Ключевые слова: методы синтеза наноматериалов, гексаферрит бария, нанопорошки, дисперсность, морфология.

(Получено 8 июля 2004 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Гексаферрит бария (ГФБ) $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ со структурой магнетоплюмбита М-типа является магнито жестким материалом, который находит широкое применение в устройствах различного назначения для создания магнитных полей [1]. Основным требованием, предъявляемым к таким материалам, является высокая коэрцитивная сила (H_c) и большая величина остаточной индукции (B_r). Полезные свойства ГФБ определяются сильной одноосной кристаллографической анизотропией. Однако для полного использования такой сильной анизотропии необходимо, чтобы размагничивание ГФБ осуществлялось посредством когерентного вращения спинов [3]. Отсюда следует, что кристаллиты, из которых состоит поликристаллический материал, должны представлять собой однодоменные частицы [1–3]. Критический размер однодоменности ГФБ ($d_{\text{кр}}$) составляет 1–1,3 мкм [1].

Следует отметить, что на практике получить кристаллические частицы ГФБ менее 1 мкм весьма затруднительно [3]. Учитывая рост размеров частиц в процессе спекания, исходные порошки для синтеза ГФБ должны быть наноразмерными. Интерес к нанокристаллическому ГФБ связан с перспективностью его применения в качестве ферромагнитного наполнителя носителей информации [4, 5]. Использование ГФБ вместо традиционных $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CoFe_2O_4 , CrO_2 и др. обеспечивает надежность носителей информации и быстродействие выполняемых с его помощью операций. Получение мелкодисперсных порошков ГФБ с анизотропией формы (пластинчатой) позволяет проводить перпендикулярную запись, которая по сравнению с продольной обеспечивает высокую плотность накопления информации.

Известно, что наноразмерные порошковые материалы можно получить только из растворов. Одним из простых и доступных «мокрых» методов является осаждение из растворов труднорастворимых соединений. Условия осаждения определяют свойства осадков, их

поведение в процессе синтеза и спекания керамики, а также свойства конечного продукта.

Целью данной работы является исследование влияния условий получения (рН, температура, порядок осаждения и термообработка гидроксидно-карбонатных осадков, соотношение и природа компонентов и поверхностно-активных веществ) на структурные особенности, дисперсность и морфологию частиц ГФБ.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследовали образцы, отвечающие составам $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19\pm\gamma}$ ($x = 0-0,3$), которые получали прокаливанием ($T = 1170-1370$ К) осадков, полученных методами совместного (СОК) и последовательного (ПОК) осаждения компонентов (гидроксидов железа и карбонатов бария и стронция) аммиачно-карбонатным осадителем. При ПОК барий и стронций осаждали на предварительно осажденные гидроксид железа (III) или (II) + (III).

Коэффициент фильтрации свежесозаженных осадков определяли по методике, описанной в [6]. Мёссбауэровские спектры (МС) получали на спектрометре динамического типа, работающем в режиме постоянных ускорений. В качестве источника γ -квантов использовали ^{57}Co в матрице Cr активностью 50 мКи. Температура поглотителя — 300 и 77 К, а источника — 300 К. Компьютерную обработку МС выполняли методом наименьших квадратов. Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М с использованием FeK_α -излучения. Съемку микрофотографий проводили на растровом электронном микроскопе рентгеновского микроанализатора JСХА-733 фирмы JEOL. Удельную поверхность $S_{\text{уд}}$ определяли методом низкотемпературной и тепловой десорбции азота (БЭТ).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из практики известно, что недостатком гидроксидной технологии является плохая фильтруемость осадков, что затрудняет при промывке удаление из них вредных примесных ионов и требует большого расхода дистиллированной воды. В связи с этим, учитывая большое влияние на структуру осадков величины рН и температуры осаждения [6, 7], исследовалось влияние этих факторов на коэффициент фильтрации $K_{\text{ф}}$ и удельную поверхность $S_{\text{уд}}$ осадков $\text{BaCO}_3-12\text{FeOОН}$ при двух вариантах осаждения СОК и ПОК и температурах 288 и 320 К. Результаты представлены на рис. 1. По абсолютной величине $K_{\text{ф}}$ осадков СОК в 3–3,5 раза меньше $K_{\text{ф}}$ ПОК (кривые 1, 2). Увеличение температуры осаждения до 320 К вызывает увеличение $K_{\text{ф}}$ в 2–4,5 раза (кривые 2, 3), однако при этом значительно уменьшается $S_{\text{уд}}$ воздушно-сухих порошков (кривые 2', 3') и, следовательно, их активность. Таким образом, более перспективным методом получения на-

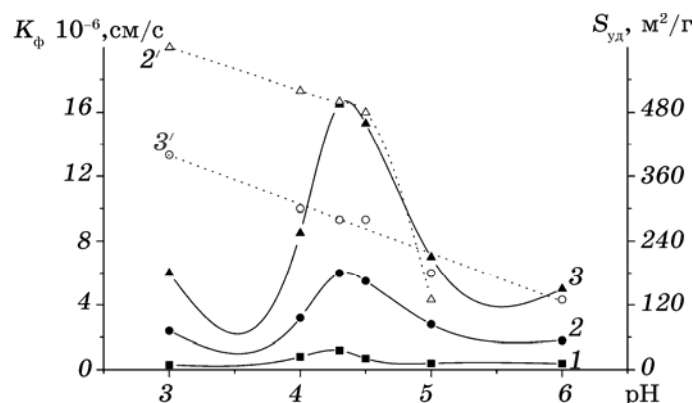


Рис. 1. Зависимость коэффициента фильтрации K_f (1–3) и удельной поверхности $S_{уд}$ (2', 3') осадков $BaCO_3-12FeOОН$ от условий осаждения: 1 — СОК, $T=288$ К; 2, 2' и 3, 3' — ПОК, $T=288$ и 320 К, соответственно.

норазмерных гидроксидно-карбонатных осадков является метод их последовательного осаждения (ПОК) при комнатной температуре. В работе [8] нами показано, что при равных условиях термообработки процесс образования ГФБ при ПОК протекает с большей скоростью по сравнению с СОК. Образование ГФБ при ПОК начинается при 970 К и завершается при 1270 К.

МС полученных при этих условиях образцов $BaFe_{11,6}O_{18,4\pm\gamma}$ и $BaFe_{12}O_{19\pm\gamma}$, характеризующихся структурой магнетоплюмбита М-типа (пространственная группа $R\bar{6}_3/mmc$), представлены на рис. 2, а их параметры — в таблице. Структура гексагональных ферритов М-типа состоит из чередующихся в направлении кристаллографической оси с шпинельных блоков и Ва-содержащих слоев [9]. Различают [9, 10] пять неэквивалентных кристаллографических позиций ионов железа в структуре гексаферрита: три октаэдрические — $12k$, $4f_2$, $2a$, одну тетраэдрическую — $4f_1$ и одну бипирамидальную — $2b$. Соотношение выделенных компонент МС со структурными позициями катионов железа в структуре ГФБ проведено в соответствии с моделью, используемой в [9, 10], согласно которой каждая из пяти структурных позиций катионов железа описывается отдельным резонансным секстетом магнитного взаимодействия. Использовано допущение, что полуширины линий поглощения в каждом секстете равны между собой. Эта модель позволяет оценить заселенность ионами Fe^{3+} всех структурных позиций однофазного ГФБ с хорошо сформированной структурой.

Исходя из соотношения структурных позиций при равномерном их заселении и равных коэффициентах резонансного поглощения катионов железа в каждой из них, соотношение площадей секстетов (концентраций ионов железа), соответствующих каждой пози-

ТАБЛИЦА. Параметры мёссбауэровских спектров ГФБ в зависимости от содержания железа.

Позиция	Параметры	$\text{BaO} \cdot 5,8\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot$ $\cdot \text{BaFe}_{11,6}\text{O}_{18,4\pm\gamma}$	$\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot$ $\cdot \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19\pm\gamma}$	Теоретическая заселенность позиций
12k октаэдр	$H_{\text{эф}}$, кэ	420	419	50
	ИС, мм/с	0,36	0,37	
	КР, мм/с	0,41	0,42	
	Γ , мм/с	0,44	0,34	
	S , %	48,2	48,9	
4f ₁ тетраэдр	$H_{\text{эф}}$, кэ	499	497	17
	ИС, мм/с	0,30	0,27	
	КР, мм/с	0,19	0,23	
	Γ , мм/с	0,50	0,37	
	S , %	25,7	23,3	
4f ₂ октаэдр	$H_{\text{эф}}$, кэ	528	525	17
	ИС, мм/с	0,38	0,39	
	КР, мм/с	0,13	0,16	
	Γ , мм/с	0,37	0,28	
	S , %	13,9	14,4	
2a октаэдр	$H_{\text{эф}}$, кэ	514	513	8
	ИС, мм/с	0,40	0,38	
	КР, мм/с	0,06	0,09	
	Γ , мм/с	0,25	0,24	
	S , %	6,1	8,3	
2b бипирамида	$H_{\text{эф}}$, кэ	409	407	8
	ИС, мм/с	0,27	0,29	
	КР, мм/с	2,25	2,17	
	Γ , мм/с	0,40	0,28	
	S , %	6,1	5,1	

ции, должно составлять: $12k:4f_1:4f_2:2a:2b = 50:17:17:8:8$.

Как видно из таблицы, для ГФБ, полученного при вышеуказанных условиях, при стехиометрическом соотношении $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{BaO} = 6$, относительная площадь секстетов 12k и 2a в пределах экспериментальных ошибок соответствует теоретическому значению. Площадь секстетов 2b и 4f₂ меньше, а 4f₁ больше теоретического. При дефиците железа ($\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{BaO} = 5,8$) теоретическому значению соответствует заселенность только позиций 12k. Поэтому с уверенностью можно заключить, что в реальных кристаллах ГФБ 50% ионов Fe^{3+} заполняют октаэдрические позиции 12k, а остальные распределяются между позициями 4f₁, 4f₂, 2a и 2b статистически, возможно, с

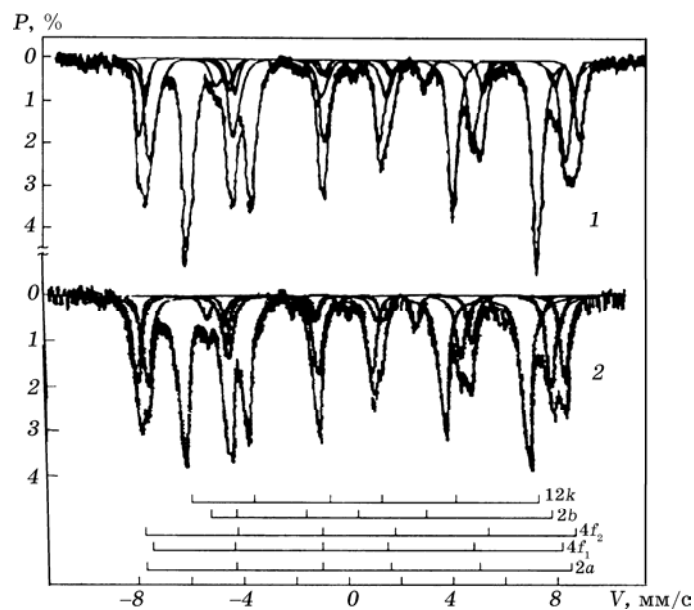


Рис. 2. Мёсбауэровские спектры гексаферритов бария $\text{BaO } 5,8\text{Fe}_2\text{O}_3$ (1) и $\text{BaO } 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ (2), прокаленных при $T = 1270 \text{ К}$ 2 ч.

некоторым предпочтением тетраэдрической координации $4f_1$.

На рис. 3 представлены микрофотографии прокаленных при $T = 1270 \text{ К}$ образцов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19\pm\gamma}$, полученных при различных условиях синтеза. При осаждении FeOOH в качестве исходных исполь-

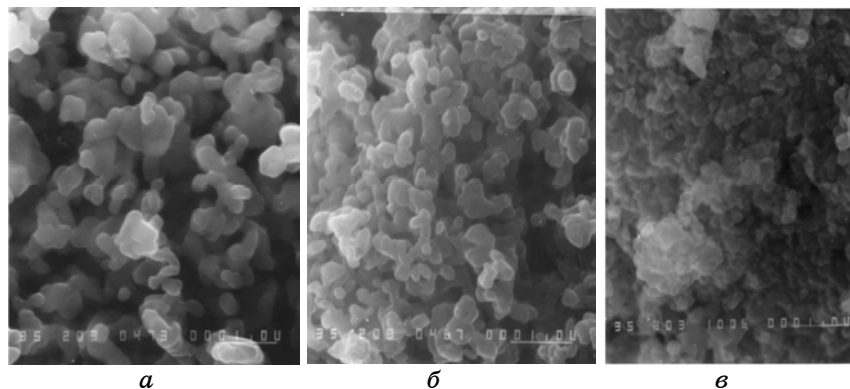


Рис. 3. Микрофотографии образцов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19\pm\gamma}$, полученных при разных условиях осаждения компонентов и времени прокалики при $T = 1270 \text{ К}$: а, б — осаждение из FeCl_3 , время прокалики 5 и 2 ч, соответственно; в — осаждение из смеси FeCl_3 и FeSO_4 (1:1), время прокалики 2 ч.

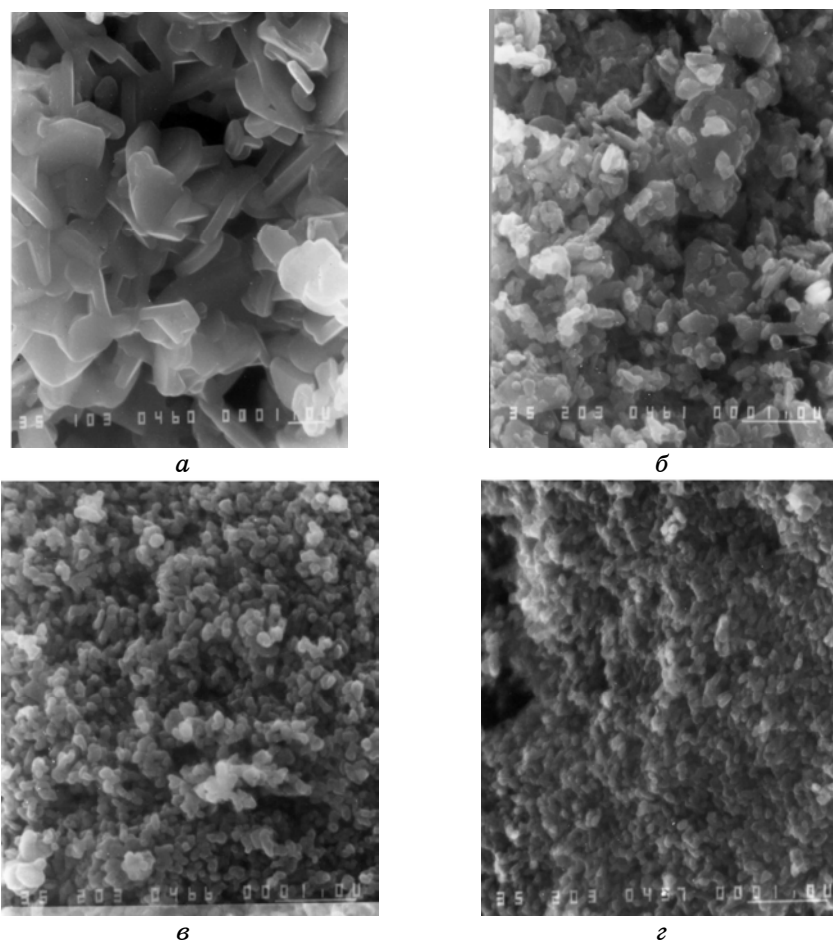


Рис. 4. Микрофотографии образцов $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19\pm\gamma}$, полученных при разных условиях: *а, б* — $T = 1370$ К, 2 ч до и после помола в течение 30 ч; *в, г* — $T = 1230$ К, 2 ч, осаждение с раствором желатина и олеиновой кислоты, соответственно.

зовали раствор FeCl_3 (*а* и *б*) и смесь растворов FeCl_3 и FeSO_4 (*в*).

Как видно из рис. 3, с уменьшением времени прокали ($T = 1270$ К) от 5 ч (*а*) до 2 ч (*б*) средний размер кристаллитов уменьшается от 350 нм до 200 нм, а при использовании смеси растворов Fe(II) и Fe(III) — до 90–100 нм (*в*).

Известно [1, 3], что стронциевые гексаферриты по сравнению с бариевыми характеризуются более высокими значениями электромагнитных свойств. В связи с этим были исследованы образцы $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19\pm\gamma}$ при $x = 0-0,3$. Микрофотографии образцов $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19\pm\gamma}$, полученные при различных условиях, показаны на рис. 4. Для образцов этого состава

температура образования однофазного гексаферрита увеличивается до 1370 К, что вызывает существенное увеличение размеров кристаллитов до 1500–2000 нм (рис. 4, *а*). При вибропомоле в воде в течение 30 ч $d_{\text{ср}}$ частиц уменьшается до 250–300 нм (*б*). При использовании в процессе осаждения в качестве ПАВ растворов желатина (рис. 4, *в*) и олеиновой кислоты (рис. 4, *г*) температура, при которой образуется однофазный гексаферрит, уменьшается до 1230 К, а средний размер частиц уменьшается до 90 нм и 70 нм соответственно.

Как видно из рис. 3 (*а–в*) и 4 (*а*), форма частиц гексаферрита пластинчатая с анизотропией формы $d_{\text{ср}}/h \approx 4–5$ (h — толщина пластины; см. рис. 4, *а*). Сохраняется ли анизотропия формы на образцах с $d_{\text{ср}} < 100$ нм при данных условиях съемки микрофотографий, сказать сложно.

4. ВЫВОДЫ

Отработаны условия осаждения гидроксидно-карбонатных осадков с высоким коэффициентом фильтруемости, высоким значением $S_{\text{уд}}$ (до 200 м²/г), обеспечивающие получение порошков ГФБ с «эффектом рассыпчатости».

Исследована тонкая структура мёссбауэровских спектров. Показано, что в реальных кристаллах ГФБ 50% ионов Fe^{3+} заполняют октаэдрические позиции $12k$, а остальные распределяются между позициями $4f_1$, $4f_2$, $2a$ и $2b$ статистически, возможно, с некоторым предпочтением тетраэдрической координации $4f_1$.

Показано, что в системе $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19\pm y}$ ($x = 0–0,3$) при термообработке ($T = 1270–1370$ К) формируются пластинчатые частицы гексаферрита с анизотропией формы $D/h = 4–5$.

Отмечено, что использование в качестве исходных растворов смеси железа (II) и (III) в соотношении 1:1 способствует уменьшению среднего размера частиц приблизительно в два раза.

Показано, что при получении осадков в присутствии ПАВ (растворы желатина и олеиновой кислоты) средний размер частиц гексаферрита можно уменьшить в $\sim 20–30$ раз.

Получены образцы гексаферрита бария-стронция с размером частиц 60–90 нм.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Е. Левин, Ю. Д. Третьяков, Л. М. Летюк, *Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов* (Москва: Металлургия: 1979).
2. С. Крупичка, *Физика ферритов и родственных им магнитных окислов* (Москва: Мир: 1976).
3. Ю. Сититде, Х. Сато, *Ферриты* (Москва: Мир: 1964).
4. A. Gruskova, J. Slama, M. Michalikova et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, **101**, No.

- 1–3: 227 (1991).
5. Sung Yong An, Song Won Lee, Jn-Bo Shim, and Chul Sung Kim, *JEEE Transactions on Magnetism*, **37**, No. 4: 2585 (2001).
6. И. М. Васерман, *Химическое осаждение из растворов* (Ленинград: Химия: 1980).
7. В. П. Чалый, *Гидроокиси металлов* (Киев: Наукова думка: 1972).
8. Е. В. Пашкова, А. Г. Белоус, В. А. Елшанский и др., *Журн. неорг. химии*, **42**, № 7: 1079 (1997).
9. F. Leccabue, **Fanizzieri**, **Carcias** et al., *J. Mat. Sci.*, **25**, No. 6: 2765 (1990).
10. G. K. Thompson and B. J. Evans, *J. Magn. Magn. Mat.*, **95**, No. 2: 1142 (1991).