

УДК 546.43' 723 – 36: 544.23.022.246

Е.Д.Соловьева, Е.В.Пашкова, А.Г.Белоус

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГЕКСАФЕРРИТОВ $BaFe_{12-2x}Co_x\{Si, Sn, Ti\}_xO_{19\pm\gamma}$ М-ТИПА

Методами рентгенофазового анализа, мессбауэровской спектроскопии и магнитных измерений изучено влияние модифицирующих добавок ($Co^{2+} + \{Si, Sn, Ti\}^{4+}$) на кристаллохимические особенности и магнитные свойства модифицированных гексаферритов бария М-типа, полученных при термообработке гидроксидно-карбонатных осадков. Показана возможность регулирования магнитных свойств ГФБ М-типа (уменьшение коэрцитивной силы (H_c) при увеличении намагниченности (M_s)) путем гетеровалентного замещения $2Fe^{3+} \rightarrow Co^{2+} + \{Si, Sn, Ti\}^{4+}$.

ВВЕДЕНИЕ. Гексаферрит бария известен как материал для производства постоянных магнитов [1–3], систем высокоплотной записи и хранения информации [4, 5], для различных современных СВЧ-устройств [6], для поглощения электромагнитной энергии в диапазоне сверхвысоких частот [7–9]. Отмечена также перспективность ГФБ для биомедицинского применения в качестве индукторов гипертермии [10, 11].

В зависимости от области применения ГФБ, требования к величине коэрцитивной силы (H_c) существенно различаются. Так, для постоянных магнитов характерны значения $H_c = 480–640$ и более кА/м, для магнитной записи $H_c = 200–280$ кА/м, а для биомедицинского применения — минимальные значения H_c . При этом величина намагниченности (M_s) независимо от области применения ГФБ должна быть высокой. Поэтому проблема получения ГФБ с высоким уровнем M_s и регулируемой H_c является актуальной.

Решение этой проблемы в последнее время осуществляется путем гетеровалентного замещения ионов Fe^{3+} по схеме $2Fe^{3+} \rightarrow Me^{2+} + Me^{4+}$, где Me^{2+} и Me^{4+} — ферромагнитный и немагнитный ионы соответственно [12–19]. Такое замещение обеспечивает электронейтральность кристаллической решетки ГФБ. Известно [1, 2], что при замещении магнитного иона на немагнитный наряду с существенным уменьшением коэрцитивной силы, как правило, уменьшается величина намагниченности. Для ферритмагнетиков, в частности для ГФБ, намагниченность определяется разницей между суммой магнитных мо-

ментов ионов в позициях $12k$, $2a$, $2b$ и в позициях $4f_1$, $4f_2$, в соответствии с уравнением: $M_s = M_s(12k + 2a + 2b) - M_s(4f_1 + 4f_2)$ [2]. Таким образом, можно ожидать, что одновременное суммарное повышение магнитного момента и снижение величины коэрцитивной силы можно осуществить путем заселения в позициях $4f_1$ и (или) $4f_2$ немагнитного иона, склонного к тетраэдрической координации. В качестве таких немагнитных ионов, с учетом размерного фактора, рассматривали ионы кремния, олова и титана. Магнитным ионом был выбран ион кобальта. Это обусловлено близостью значений величин константы магнитокристаллической анизотропии (K), а также совпадением направлений осей легкого намагничивания (c) кобальта и ГФБ, что обеспечивает плавное снижение H_c .

Цель данной работы — исследование влияния гетеровалентного замещения ионов Fe^{3+} по схеме $2Fe^{3+} \rightarrow Co^{2+} + \{Si, Sn, Ti\}^{4+}$ на кристаллохимические особенности и магнитные свойства ГФБ М-типа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Исследовали образцы, отвечающие составу $BaFe_{12-2x}Co_x\{Si, Sn, Ti\}_xO_{19\pm\gamma}$ ($x = 0–1$).

В качестве прекурсора использовали гидроксидно-карбонатные осадки $Ba(II)$, $Fe(III)$, $Co(II)$, $Si(IV)$, $Sn(IV)$ и $Ti(IV)$. Осадки получали методом двухстадийного соосаждения компонентов из водных растворов солей. Исходными реагентами были выбраны $Ba(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$, $Co(NO_3)_2$, $(C_2H_5O)_4Si$, $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ и $TiCl_4$. Осаждение компонентов проводили при постоянном строго

контролируемом pH, обеспечивающем полностью их осаждения. Контроль pH осуществляли с помощью иономера И-160МИ (точность ± 0.05), а регулирование pH — с помощью блока автоматического титрования БАТ-15. На первой стадии сосаждали гидроксиды Fe(III)—Si(IV), Fe(III)—Sn(IV) и Fe(III)—Ti(IV) раствором 25 %-го NH_4OH . Затем осадки отмывали от NH_4^+ -ионов и при перемешивании сосаждали на них карбонаты Ba(II) и Co(II) раствором Na_2CO_3 . Полученные осадки фильтровали, отмывали дистиллированной водой до отсутствия в них ионов NO_3^- , сушили при температуре 390 K и прокачивали при 1273 K в течение 2 ч.

Образцы исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, съемка в каждой точке 10 с). В качестве внешних стандартов применяли SiO_2 (стандарт 2 θ) и сертифицированный стандарт интенсивности Al_2O_3 [20]. Для РФА использовали базу данных JCPDS. Структурные параметры образцов были рассчитаны на основании результатов РФА.

Мессбауэровские спектры (МС) получали на спектрометре динамического типа, работающем в режиме постоянных ускорений. В качестве источников γ -квантов использовали ^{57}Co в матрице Cr. Измерение выполняли при комнатной температуре. Калибровку шкалы скоростей проводили по положению линий поглощения α -Fe. Компьютерную обработку спектров выполняли с использованием программы Univem-2, реализующей метод наименьших квадратов. При аппроксимации спектров суммой секстетов земановского расщепления допускалось попарное равенство интенсивностей линий 1–6, 2–5, 3–4 и полуширин всех линий секстетов. Магнитные свойства порошков определяли на баллистическом магнетометре при комнатной температуре в диапазоне полей $H = 0\text{—}10$ кЭ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В табл. 1 приведены параметры мессбауэровских спектров прокаленных ($T = 1273$ K) образцов $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Si}_x\text{O}_{19\pm\gamma}$ в области их гомогенности ($x = 0\text{—}0.3$) [21]. Отнесение выделенных компонент МС к структурным позициям катионов железа в структуре ГФБ проведено в соответствии с моделью, используемой в работах [22, 23]. Согласно этой модели, каждая из пяти структурных позиций катионов железа в структуре ГФБ описывается

Т а б л и ц а 1

Параметры мессбауэровских спектров гексаферритов бария $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Si}_x\text{O}_{19\pm\gamma}$

Образец	Ион (позиция)	$H_{\text{эф}}$, кЭ	И.С.	К.Р.	Г	S, %
			мм/с			
$x = 0$	$\text{Fe}^{3+}(12k)$	416	0.37	0.40	0.47	52.4
	$\text{Fe}^{3+}(4f_1)$	487	0.29	0.16	0.39	23.4
	$\text{Fe}^{3+}(4f_2)$	512	0.45	0.18	0.26	12.1
	$\text{Fe}^{3+}(2a)$	509	0.30	0.07	0.31	9.1
	$\text{Fe}^{3+}(2b)$	404	0.28	2.12	0.28	3.0
$x = 0.1$	$\text{Fe}^{3+}(12k)$	417	0.35	0.41	0.41	50.2
	$\text{Fe}^{3+}(4f_1)$	489	0.28	0.19	0.36	19.8
	$\text{Fe}^{3+}(4f_2)$	514	0.47	0.07	0.29	9.3
	$\text{Fe}^{3+}(2a)$	511	0.30	0.02	0.31	16.2
$x = 0.3$	$\text{Fe}^{3+}(2b)$	403	0.29	2.18	0.27	4.5
	$\text{Fe}^{3+}(12k)$	417	0.37	0.41	0.41	46.1
	$\text{Fe}^{3+}(4f_1)$	487	0.29	0.21	0.38	17.6
	$\text{Fe}^{3+}(4f_2)$	513	0.50	0.02	0.30	11.5
	$\text{Fe}^{3+}(2a)$	513	0.31	-0.02	0.34	20.4
	$\text{Fe}^{3+}(2b)$	403	0.30	2.19	0.29	4.4

П р и м е ч а н и я. $H_{\text{эф}}$ — эффективное магнитное поле на ядре ^{57}Fe ; И.С. — изомерный сдвиг относительно металлического железа; К.Р. — квадрупольное расщепление; Г — ширина линии поглощения на половине высоты; S — относительная площадь компонент. Ошибки измерения: $H_{\text{эф}}$ — ± 5 кЭ, И.С., К.Р. и Г — 0.04 мм/с, S — 6 %.

отдельным резонансным секстетом магнитного взаимодействия. Эта модель позволяет оценить заселенность ионами Fe^{3+} всех структурных позиций однофазного ГФБ с хорошо сформированной структурой. Параметры МС исследуемых образцов соответствуют высокоспиновым ионам Fe^{3+} с октаэдрической (12k, 4f₂ и 2a), тетраэдрической (4f₁) и бипирамидальной (2b) координациями. На рис. 1 приведены зависимости концентрации ионов железа $C(\text{Fe}^{3+})$ от степени замещения Fe^{3+} в области гомогенности ($x = 0\text{—}0.3$). Как видно, при замещении ионов Fe^{3+} на ионы Co^{2+} и Si^{4+} наблюдается уменьшение концентрации ионов железа в позициях 12k и 4f₁, что указывает на заселенность в них ионов Co^{2+} и Si^{4+} соответственно. Коэрцитивная сила (H_c) образцов $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Si}_x\text{O}_{19\pm\gamma}$ с увеличением x также уменьшается и равняется 378, 104 и 96 кА/м

для $x = 0, 0.1$ и 0.3 соответственно (табл. 2). Уменьшение H_c можно объяснить снижением константы магнитокристаллической анизотропии (K) образцов $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Si}_x\text{O}_{19\pm\gamma}$ по сравнению с K образцов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19\pm\gamma}$. Очевидно, что данное увеличение намагниченности модифицированных ГФБ (табл. 2) связано с увеличением концентрации ферромагнитных ионов (Fe^{3+} и Co^{2+}) в положительной составляющей $M_s = M_s(12k + 2a + 2b)$ и уменьшением ионов Fe^{3+} в отрицательной составляющей $M_s(4f_1 + 4f_2)$ (рис. 1).

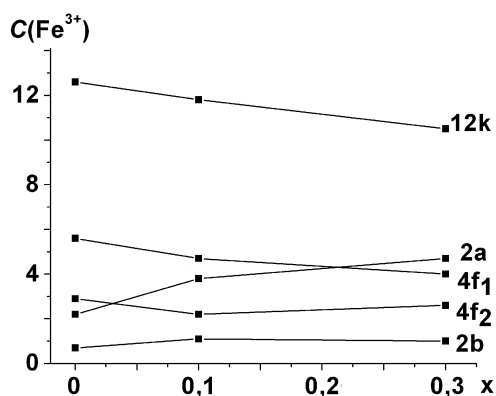


Рис. 1. Зависимости концентрации ионов железа $C(\text{Fe}^{3+})$ в неэквивалентных позициях $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Si}_x\text{O}_{19\pm\gamma}$ от степени замещения $2\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{Si}^{4+}$ ($x = 0, 0.1, 0.3$).

Т а б л и ц а 2

Результаты магнитных измерений гексаферритов $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\{\text{Si}, \text{Sn}, \text{Ti}\}_x\text{O}_{19\pm g}$

Образец	x	H_c , кА/м	M_s , Ам ² /кг
$\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Si}_x\text{O}_{19\pm\gamma}$	0	280	56.7
	0.1	104	58.5
	0.3	96	60.1
$\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Sn}_x\text{O}_{19\pm\gamma}$	0	334	60.0
	0.03	382	56.0
	0.05	318	55.7
	0.08	199	58.0
	0.1	127	58.6
	0.2	94	59.7
	0.3	87	61.8
$\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19\pm\gamma}$	0	362	56.0
	0.2	278	58.0
	0.3	208	59.7
	0.5	188	61.2
	1.0	8.0	62.7

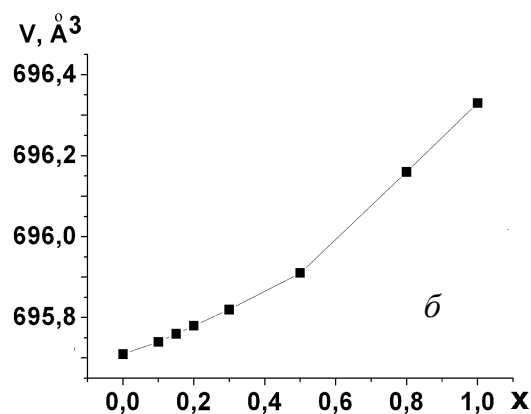
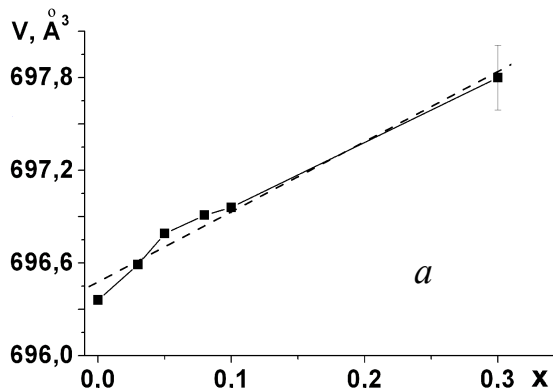


Рис. 2. Концентрационная зависимость объема элементарной ячейки образцов $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Sn}_x\text{O}_{19\pm\gamma}$ (а) и $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19\pm\gamma}$ (б), прокаленных при 1523 (а) и 1273 К (б).

Исследование системы $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Sn}_x\text{O}_{19\pm\gamma}$ ($x=0-0.3$) проводили аналогично предыдущей. Методом РФА было установлено, что однофазные образцы всех исследуемых составов образуются при термообработке ($T=1523$ К). Увеличение объема кристаллической решетки (V) в исследуемой области x при замещении ионов Fe^{3+} ($r_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{к.ч.б.}} = 0.645 \text{ \AA}$) на ионы $\text{Co}^{2+}-\text{Sn}^{4+}$ со средним радиусом ($\bar{r} = 0.670 \text{ \AA}$) соответствует правилу Вегарда, что подтверждает образование твердых растворов замещения (рис. 2, а). Анализ магнитных параметров образцов системы $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Sn}_x\text{O}_{19\pm\gamma}$ ($x=0-0.3$) показал, что намагниченность (M_s) гексаферритов $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Sn}_x\text{O}_{19\pm\gamma}$ уменьшается в интервале $x=0-0.05$ и увеличивается в интервале $x=0.05-0.3$ (табл. 2). Коэрцитивная сила (H_c) существенно уменьшается в интервале $x=0.05-0.3$ (табл. 2). Уменьшение результирующей M_s в интервале $x=0.01-0.05$,

возможно, связано с увеличением отрицательной составляющей M_s (позиции $4f_1$ и $4f_2$). Это может быть реализовано при условии замещения ионов Fe^{3+} в позициях, которые определяют положительную составляющую M_s ($12k$, $2a$ и $2b$), на ионы Co^{2+} и Sn^{4+} и, учитывая выше сказанное, переселения их (Fe^{3+}) в позицию $4f_2$. Увеличение результирующей M_s в интервале $x = 0.05 - 0.3$, вероятно, связано с перераспределением катионов, которое приводит к уменьшению отрицательной составляющей M_s (позиции $4f_1$ и $4f_2$). Это может быть реализовано при замещении в этих позициях ионов Fe^{3+} на Co^{2+} (электромагнитный момент $Fe^{3+} = 5 \mu_B$, а $Co^{2+} = 3 \mu_B$ [24]) и (или) на немагнитный ион Sn^{4+} .

Результаты РФ-анализа образцов системы $BaFe_{12-2x}Co_xTi_xO_{19}$ ($x = 0.15 - 1$) указывают на образование однофазных образцов всех исследуемых составов при термообработке ($T = 1273$ К). Показано, что замещение ионов Fe^{3+} на комбинацию ионов $Co^{2+} - Ti^{4+}$ соответствует правилу Вегарда, что подтверждает образование твердых растворов замещения во всем исследуемом интервале x (рис. 2, б). Установлено, что замещение $2Fe^{3+} \rightarrow Co^{2+} + Ti^{4+}$ способствует увеличению намагниченности (M_s) гексаферритов и снижению величины H_c (табл. 2). Увеличение результирующей M_s в исследуемом интервале $x = 0.15 - 1$ может быть связано с замещением ионов Fe^{3+} в позициях $4f_1$ и $4f_2$ на ионы Co^{2+} и (или) Ti^{4+} .

Таким образом, в данной работе исследовано влияние модифицирующих добавок ($Co^{2+} + \{Si, Sn, Ti\}^{4+}$) на кристаллохимические особенности и магнитные свойства ГФБ М-типа. Показана возможность регулирования магнитных свойств ГФБ М-типа путем его модифицирования. При гетеровалентном замещении в под решетке Fe^{3+} удалось увеличить магнитный момент и снизить коэрцитивную силу. Показано, что наиболее эффективное снижение коэрцитивной силы наблюдается при замещении $2Fe^{3+} \rightarrow Co^{2+} + Ti^{4+}$.

РЕЗЮМЕ. Методами рентгенофазового аналізу, мессбауерівської спектроскопії та магнітних вимірювань вивчено вплив модифікуючих добавок ($Co^{2+} + \{Si, Sn, Ti\}^{4+}$) на кристалохімічні особливості та магнітні властивості модифікованих гексаферитів барію

М-типу, отриманих при термообробці гідроксидно-карбонатних осадів. Показана можливість регулювання магнітних властивостей ГФБ М-типу (зменшення коерцитивної сили (H_c) при збільшенні намагніченості (M_s)) шляхом гетеровалентного заміщення $2Fe^{3+} \rightarrow Co^{2+} + \{Si, Sn, Ti\}^{4+}$.

SUMMARY. Using X-ray powder diffractions, Mossbauer spectroscopy, and magnetic measurements, the effect of dopants ($Co^{2+} + \{Si, Sn, Ti\}^{4+}$) on the fine structure and magnetic properties of M-type barium hexaferrite prepared by hydroxide and carbonate precipitations has been studied. It has been shown that the magnetic properties of M-type barium hexaferrite can be controlled by heterovalent substitution $2Fe^{3+} \rightarrow Co^{2+} + \{Si, Sn, Ti\}^{4+}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. -М.: Мир, 1976. -Т. 2.
2. Смит Я., Вейн Х. Ферриты. -М.: Изд. иностр. лит., 1962.
3. Губин С.П., Кокишаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. // Успехи химии. -2005. -74, № 6. -С. 539-574.
4. Lei Fu, Xiagang Liu, Zhang Yi et al. // Nano letters. -2003. -3, № 6. -P. 757-760.
5. Pankhurst Q.A., Pollard R.S. // J. Phys. Condens. Matter. -1993. -5, № 42. -P. 8487-8508.
6. Lebedev S.V., Patton C.E., Wittenauer M.A. et al. // J. Appl. Phys. -2002. -91, № 7. -P. 4426-4431.
7. Haijun Z., Zhichao L., Chenliang Ma et al. // Mater. Sci. Eng. B. -2002. -96, № 27. -P. 289-293.
8. Ragotani T., Fujiwara D. et al. // J. Magn. Mater. -2004. -276. -P. 272-276.
9. Meshram, M.R., Agarwal N.K., Sinha B., Misra P.S. // J. Magn. Mater. -2004. -271. -P. 207-213.
10. Muller R., Hergt R., Dutz S. et al. // J. Phys. Condens. Matter. -2006. -18. -P. 2527-2542.
11. Pollert E., Veverka P., Veverka M. et al. // Progr. Sol. St. Chem. -2009. -37, № 1. -P. 1-14.
12. He H.Y., Huang J.F., Cao L.Y. et al. // Mater. Techn. -2007. -2. -P. 30-32.
13. Koga N., Tsutaoka T. // J. Magn. Mater. -2007. -313. -P. 168-175.
14. Haijun Z., Zhichao L., Chenliang Ma et al. // Mater. Chem. Phys. -2003. -80. -P. 129-134.
15. Mendoza-Suarez G., Corral-Huacuzza J.C., Contreras-Garcia M.E., Juarez-Medinab H. // J. Magn. Mater. -2001. -234. -P. 73-79.
16. Lisjak D., Drofenik M. // J. Europ. Ceram. Soc. -2004. -24. -P. 1841-1845.
17. Belous A.G., Vyunov O.I., Pashkova E.V. et al. // J. Phys. Chem. B. -2006. -110. -P. 26477-26481.
18. An S.Y., Lee S.W., Shim I.B., Kim C.S. // J. Appl. Phys. -2002. -91, № 10. -P. 8465-8467.

-
19. *Xin Tang, Yuanguang, Keao Hu* // J. Allous. Comp. -2009. -**477**. -P. 488—492.
 20. *Соловьева Е.Д., Пашкова Е.В., Чмель Л.Л., Рак А.В.* // Укр. хим. журн. -2011. -**77**, № 3. -С. 14—17.
 21. *Certificate of Analysis Standart Ref. Material 1976, Instrument Sensitivity Standart for X-Ray Powder Diffraction.* -Gaithersburg Natl. Inst. of Standarts and Technology, 1991. -P. 1—4.
 22. *Evans B.J., Grandjean F., Lilot A.P.* // J. Magn. Mater. -1987. -**67**, № 1. -P. 123—129.
 23. *Thompson G.K., Evans B.J.* // Ibid. -1991. -**95**, № 2. -P. 142—144.
 24. *Скопенко В.В., Зуб В.Я.* Координационная химия. -ИПЦ “Київський університет”, 2002. - С. 331.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 09.12.2012