

Изучение особенностей структуры и химического состава границ зерен магнитных материалов на основе гексаферрита стронция

М.И. Ивановская, В.В. Паньков, Д.А. Котиков, Е.В. Чернякова, В.А. Ломоносов,
В.Н. Шамбалеv

НИИ физико-химических проблем Белорусского госуниверситета, Беларусь, 220030,
Минск, Ленинградская, 14, ivanovskaya@bsu.by

Введение

Магнитные свойства гексаферритов стронция, легированных оксидами некоторых элементов, в существенной степени зависят от термостимулируемого взаимодействия между компонентами, определяющего особенности состояния компонентов на границе зерен. Предполагается, что наноразмерный слой (1-3 нм) зерен гексаферрита стронция отличается по структуре и составу от объема. Существует ряд микродобавок, улучшающих магнитные характеристики магнитов на основе гексаферритов стронция. Согласно имеющимся данным возможно как растворение вводимых микроэлементов в кристаллической структуре основной гексагональной фазы феррита, так и формирование отдельных фаз или кластерных образований в межкристаллитных зонах. Однако экспериментальные данные, подтверждающие эти предположения о характере распределения микродобавок и механизме их действия, в литературе отсутствуют. Сложность изучения механизма влияния микродобавок на структуру и магнитные свойства гексаферритов обусловлена не только их разноплановым воздействием на свойства, но, прежде всего, очень низкой их концентрацией, что требует разработки специальных методик исследования для установления их химического состояния и характера взаимодействия с основными компонентами сложнооксидной системы.

В данной работе рассматриваются методологические подходы к изучению микроструктуры гексаферритов стронция, морфологии зерен, характера распределения микродобавок и особенностей их химического и электронного состояния на поверхности кристаллитов и в объеме. Для получения этой информации применены высокочувствительные спектральные методы анализа поверхностного состояния твердого тела (РФЭС, Оже- и ИК-спектроскопии) в сочетании со структурными методами изучения строения веществ (РФА, СЭМ, рентгеновский микроанализ).

Методика эксперимента

Исследовали исходные порошки гексаферритов стронция различных производителей и спеченные изотропные и анизотропные образцы магнитных материалов, различающихся химической природой микродобавок (SiO_2 , H_3BO_3 , CaCO_3 , $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, MnCO_3 , La_2O_3 и др.) и величиной магнитных параметров – остаточной магнитной индукции, коэрцитивной силы и максимальной магнитной энергии.

В данной работе приводятся экспериментальные данные, относящиеся к порошку гексаферрита стронция производства Оленегорского комбината (Россия) и спеченным изотропным магнитам на его основе.

Среди испытанных порошков разных производителей этот порошок при введении комплекса микродобавок ($\text{SiO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{CaCO}_3$) обеспечивает получение магнитных изделий с оптимальными параметрами.

Изготовление магнитов осуществляли на ОП РУП «Феррит» по существующей технологии. Образцы прессовали в металлических пресс-формах под давлением $900 \text{ кг} \cdot \text{с} \cdot \text{см}^{-2}$, затем спекали при $1180 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 ч. Измерение магнитных параметров осуществляли по стандартной методике.

Рентгенограммы порошкообразных образцов записывали на дифрактометре ДРОН-2.0 с использованием $\text{Co K}\alpha$ излучения ($\lambda = 0,178896 \text{ нм}$) и Ni-монохроматора. Сканирование вели в

интервале $2\theta = 20-90^\circ$. Расшифровку вели по стандартной методике. Идентификацию фаз проводили по набору межплоскостных расстояний.

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исследовали поверхность поликристаллических слоев и сколов спеченных образцов. Одновременно методом рентгеновского микроанализа определяли соотношение концентрации атомов металлов в образцах, а также характер их распределения в различных по форме и размеру кристаллитах. Порошкообразные слои наносили на токопроводящий скотч. Для повышения контрастности и четкости изображения на образцы напыляли тонкую пленку золота, обеспечивающую сток электростатического заряда. Просмотр образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе LEO 1420.

ИК-спектры образцов записывали на спектрометре AVATAR 330 (Thermo Nicolet) методом диффузного отражения (без применения КВг) в области длин волн (ν) 400-4000 см^{-1} с точностью 1 см^{-1} . Для этого небольшое количество порошка наносили на стальную подложку.

РФС-спектры записывали на спектрометре ЭС-2401 с использованием Mg-источника рентгеновского излучения ($h\nu=1253,6$ эВ) от поверхности скола образца. Калибровку спектральных линий проводили относительно линий C 1s ($E_{\text{св}}=284,6$ эВ). Ошибка в определении энергии связи составляла $\pm 0,1$ эВ. Травление поверхности ионами аргона проводили в течение 5 мин.

Оже-спектры записывали на спектрометре Perkin Elmer PH-660 от свежеприготовленной поверхности скола образца с введенными микродобавками, а также после кратковременной (1,5 мин) и длительной (15 мин) обработки скола ионами Ag^+ .

Результаты и обсуждение

Магнитные свойства и структура по данным РФА и СЭМ. Основные магнитные характеристики спеченных магнитов гексаферрита стронция (без и с добавлением примесей SiO_2 , H_3BO_3 , CaCO_3 – количества!!!) приведены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты измерения магнитных характеристик и параметры элементарной ячейки кристаллической решетки спеченных образцов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

Образец	B_r , Тл	H_c , кА/м	$(BH)_{\text{max}}$, кДж/м ³	Плотность, г/см ³	Параметры ячейки, Å	
					a	c
Без добавок	0,19	124	5,9	4,1	5,882	23,033
С добавками	0,22	135	7,3	4,4	5,884	23,041

Из представленных данных следует, что введение комплексной микродобавки увеличивает все магнитные параметры и плотность магнитного материала.

Рентгенографически в исходном порошке и в спеченных образцах регистрируется только гексагональная фаза феррита стронция. Присутствие других фаз, в том числе моноферрита стронция, методом РФА не обнаруживается. Параметры элементарной ячейки гексагональной фазы мало различаются и практически соответствуют справочным данным для гексаферрита стронция.

По данным СЭМ образец с микродобавками характеризуется высокой дисперсностью и достаточной однородностью зерен по форме и размерам (рис.). Кристаллиты с размерами до 1 мкм составляют в нем до 50%, а количество зерен с размерами до 2 мкм, которые наиболее благоприятны для магнитотвердых материалов, составляет 85%.

Следует отметить небольшое увеличение размеров кристаллитов в спеченном образце с микродобавками по сравнению с порошкообразным исходным образцом, что свидетельствует о высокой эффективности вводимых микродобавок как регуляторов спекания и роста кристаллитов.

Методом рентгеновского микроанализа зарегистрировано присутствие в образце элементов Sr, Fe, Ca. Чувствительность метода недостаточна для регистрации Si и В.

Соотношение Sr:Fe по данным рентгеновского микроанализа выше относительно стехиометрического, что может быть следствием некоторого избытка Sr на поверхности границ зерен относительно их объема.

Локальный рентгеноспектральный микроанализ показал высокую концентрационную однородность изготовленного материала. Различие в соотношении Sr:Fe в кристаллитах разных по форме и размерам невелико. Можно отметить некоторое превышение содержания Sr относительно среднего показателя Sr:Fe в кристаллитах неправильной формы и крупных размеров.

Таблица . Содержание элементов в образце 3.1.

Элемент	Ат. %
O	58,6
Fe	37,6
Sr	3,2
Ca	0,32
B	0,15
Si	0,13

ИК-спектроскопия. Сравнивали ИК-спектры исходного порошка и спеченных образцов без и с микродобавками, при этом в случае образца с микродобавками исследовали только тонкий поверхностный слой, в котором, согласно предположениям, преимущественно распределены вводимые микроэлементы. Избыточное относительно стехиометрического содержание Sr в поверхностном слое, а также атомы легирующих добавок (Ca, Si, B) могут приводить к локальным деформациям решетки, изменению межатомных расстояний и электронной конфигурации ионов Fe³⁺, что может найти отражение в ИК-спектрах в области характеристических частот поглощения. На **рис.** приведены фрагменты ИК-спектров исследованных образцов в указанной области.

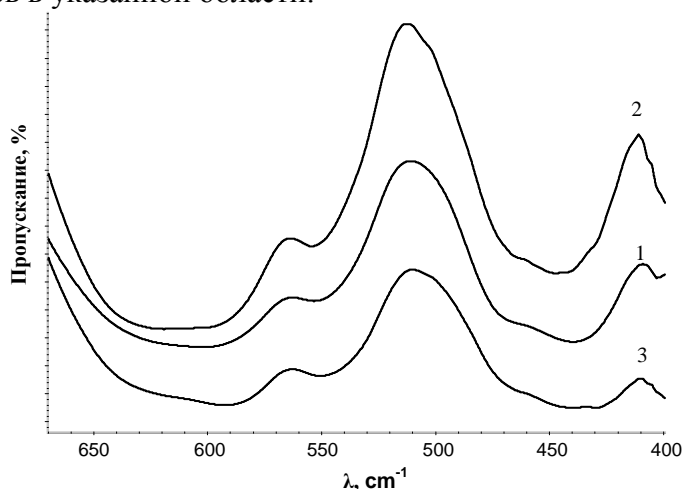


Рис. Фрагменты ИК-спектров образцов: 1 – порошок гексаферрита стронция, 2 – магнит без добавок, 3 – магнит с добавками.

В **таблице** указаны величины волновых чисел, при которых наблюдаются максимумы полос поглощения в области характеристической частот исследованных образцов и основных структурных модификаций оксида железа. Из полученных данных следует, что в ИК-спектрах образцов с микродобавками имеет место уширение полос поглощения и их смещение в область меньших значений волновых чисел по сравнению с образцом без добавок, что может быть следствием присутствия в поверхностном слое этого образца микроэлементов и их влиянием на симметрию координационного окружения ионов Fe в октаэдрах и величину энергии связи Fe–O.

Некоторые различия в интенсивности и положении полос поглощения имеет место и в области волновых чисел, соответствующих колебанию связей хемосорбированных и физически адсорбированных молекул и групп – гидроксильных, карбонатных и др.

Табл. Характеристические полосы поглощения образцов феррита стронция без и с добавками и индивидуальных оксидов железа

Образец	Характеристические полосы поглощения, см ⁻¹		
	Fe–O–Fe _{симм.}	Fe–O _{конц.}	Fe–O–Fe _{асимм.}
SrFe ₁₂ O ₁₉ (порошок)	440 (468)	553	602 (628)
SrFe ₁₂ O ₁₉ (спеченный)	447 (466)	554	596 (620)
SrFe ₁₂ O ₁₉ с добавками (спеченный)	430 (465)	550	591 (635)
α-Fe ₂ O ₃ (гекс.)	450	540	
γ-Fe ₂ O ₃ (куб.)	420 (485)	560	585 (636)
Fe ₃ O ₄	440 (480)		580

Оже-спектроскопия. Как известно [1], Оже-спектроскопия является весьма чувствительным методом анализа химического состава твердого тела. Толщина анализируемого слоя (глубина) в этом методе составляет 0,5-3 нм, чувствительность метода – 0,01-0,1% или 10⁻³-10⁻² доли монослоя. С использованием Оже-спектроскопии установлено присутствие в поверхностном слое следующих элементов: Sr, Fe, O, Ca, C, Si. По-видимому, бор, как наиболее легкий элемент, в Оже-спектре не регистрируется. При этом также на поверхности зафиксирован некоторый избыток Sr относительно Fe. После кратковременного (1,5 мин) травления поверхности ионами Ar⁺ содержание Fe увеличивается, а Sr и микродобавок уменьшается (рис.). После длительного (15 мин) травления обнаруживается присутствие Ca, а Si – нет.

Данные Оже-спектроскопии подтверждают повышенное содержание Sr и микроэлементов (Ca, Si) в тонком поверхностном слое зерен относительно их объемного содержания. Ионы Ca по данным Оже-спектроскопии распределены как на поверхности, так и в объеме, а ионы Si обнаружены только в поверхностном слое зерен гексаферрита стронция.

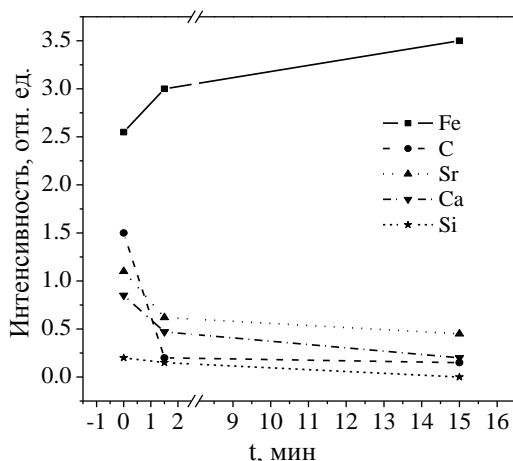


Рис. . Relative intensity of the elements derived from Auger electron spectra vs duration of Ar⁺-ion etching

1. M. Ivanovskaya, D. Kotsikau, V. Lomonosov, V. Pankov // Mater. Int. Conf. Nanomeeting-2007, Minsk, Belarus, 22-25 May / Ed. by V.E. Borisenko et al. – Singapore: World Scientific. – 2007. P. 376-379.
2. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии: Пер. с англ. / Под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. – М.: Мир, 1987. – 600 с.
3. Миначев Х.М., Антошин Г.В., Шпиро Е.С. Фотоэлектронная спектроскопия и ее применение в катализе. – М.: Наука, 1981. – 216 с.

