

**ФЕРРИТОВЫЕ МИКРОКРИСТАЛЛЫ ДЛЯ ЗАПИСЫВАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

Т.Г. Кузьмичева\*

Белгородский государственный университет,  
Россия, 308015, г. Белгород, ул. Победы, 85

Предложена методика формирования модифицирующих поверхностных слоев микрокристаллов гексагональных ферритов, основанная на использовании элементов криохимической технологии. Созданы новые композитные ферритовые материалы, удовлетворяющие требованиям, предъявляемым к высокоплотной магнитной записи и подмагничивающим системам с высокой локальной однородностью создаваемого магнитного поля.

Использование в современной электронике порошковых магнитных материалов активизировало широкомасштабное изучение их свойств. Достигнуты значительные успехи при создании функциональных ферритовых материалов типа  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Однако, возможности расширения диапазона их свойств с помощью метода замещений ионов  $\text{Ba}^{2+}$  ( $\text{Sr}^{2+}$ ) и  $\text{Fe}^{3+}$  диа- и парамагнитными ионами в настоящее время практически исчерпаны. Кроме того, важным моментом является проблема разрешения противоречивых требований к ферритовому материалу, возникающих в рамках даже одной технической задачи. Так, например, высокодисперсные ферритовые порошки для высокоплотной магнитной записи (ВМЗ) наряду с оптимальным значением коэрцитивной силы ( $H_c \leq 1000$  Э) имеют относительно низкую намагниченность насыщения ( $\sigma_s \sim 45\text{-}55$  Гс·см<sup>3</sup>·г<sup>-1</sup>) [1, 2]. Эффект понижения намагниченности тем сильнее, чем меньше и тоньше микрокристаллы. То есть требование ВМЗ – уменьшение и утонение кристаллов с целью повышения плотности записи и уменьшения уровня шума – вступает в противоречие с требованием повышения уровня выходного сигнала, а значит, увеличения намагниченности насыщения.

Принципиально новые возможности расширения диапазона свойств и, соответственно, технических применений ферритов открывает идея создания многослойных композитных структур, опирающаяся на появившиеся в последнее время оригинальные методики синтеза ультрадисперсных ферритовых порошков.

Основной тенденцией увеличения плотности записи явилось уменьшение линейных размеров частиц порошкового магнитного материала вплоть до нанометрического диапазона. Данная техническая проблема стимулировала развитие технологий получения высокодисперсных ферритовых порошков. Эта задача успешно решена в ряде работ, где использовались принципиально различные идеи обеспечения высокой химической и гранулометрической однородности порошков с размером частиц в пределах однодоменности. Так, модификация метода соосаждения из расплава заключалась в аморфизации расплава с последующей кристаллизацией из стекла [3]. В работе [4] соосаждение ферритообразующих компонентов из раствора солей проводили в водно-масляной эмульсионной среде, где каждая микрокапля служила изолированным «микрореактором».

Возможности современных технологий получения нано- и микрокристаллов обусловили в последние годы повышение интереса к гексаферриту бария и как к объекту научных исследований магнетизма малых частиц и их ансамблей. Гексагональный феррит бария в виде высокодисперсного порошка является одним из наиболее эффективных носителей для вертикальной магнитной записи, потому что имеет пластинчатую форму частиц и одноосную магнитокристаллическую анизотропию с осью легкого намагничивания, перпендикулярной базисной плоскости кристалла.

•

Известно, что в формировании макроскопических магнитных свойств высокодисперсных систем существенную роль играет размерный фактор, который определяет возможность перехода частиц с объемом, равным критическому ( $V_s$ ), в качественно новое, суперпарамагнитное состояние (СПМ). Подобное поведение частиц экспериментально наблюдалось ранее в высокодисперсных оксидных системах с относительно низкой магнитокристаллической анизотропией, например, в  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и Со-Тi-замещенном феррите бария [5, 6].

В данной работе получена с использованием нетрадиционной криохимической технологии нанокристаллическая система высокоанизотропного гексаферрита бария и исследовано ее магнитное поведение в широком диапазоне температур и полей.

#### СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ.

При разработке технологии за основу взят криохимический метод получения исходной ферритообразующей смеси [7]. Он основан на химическом смешении исходных компонентов, в качестве которых использовали хорошо растворимые в воде нитраты Ва(II) и Fe(III). После приготовления индивидуальных растворов, фильтрования и определения содержания основного вещества (1-2 моль/л для раствора  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  и 0,3-0,32 моль/л для раствора  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ) проводили их смешение в стехиометрическом для конечного продукта соотношении (6:1). Полученный смешанный раствор превращали с помощью пневматической форсунки (избыточное давление  $(4-10) \cdot 10^4$  Па) в монодисперсный поток капель, который направлялся в жидкий азот. В результате криокристаллизации образовывались криогранулы, представлявшие собой, согласно данным рентгеновских и электронно-микроскопических исследований, механическую смесь кристалликов льда с рентгеноаморфной фазой замороженного раствора нитратов Ва(II) и Fe(III) [7]. Удаление кристалликов льда проводили сублимационной сушкой в сублиматоре КС-30 на поддонах из нержавеющей стали при избыточном давлении в камере 5-8 Па и следующем температурном режиме: на конденсаторе – 213 К, на нагревательных плитах от 213 до 323 К, в солевом продукте – от 77 до 313 К (в зависимости от предыстории системы).

Результативность криохимического метода на данной стадии технологического процесса состоит в достижении однородного распределения компонентов истинного раствора в солевом каркасе каждой криогранулы. Однако, если использовать в качестве исходных компонентов только чистые нитраты бария и железа, то продукт сублимационной сушки (желто-оранжевый порошок), являясь гигроскопичным (температура плавления  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  равна 320 К), при извлечении его из сублиматора постепенно превращается в насыщенный водный раствор исходных солей бурого цвета (возможно выпадение осадка). То есть на этапе, предшествующем ферритизации, теряется достигнутая ранее химическая однородность системы.

Для стабилизации химической однородности системы с нитратной предысторией в работе использовали процессы комплексообразования (муравьиная  $\text{НСНО}_2$ , уксусная  $\text{НС}_2\text{Н}_3\text{О}_2$  и лимонная  $\text{Н}_3\text{С}_6\text{Н}_5\text{О}_7$  кислоты), которые, как известно [8], обладают достаточно высокой константой устойчивости связи с Fe(III). Наиболее активно реакция образования гексаферрита бария идет в системе с нитратно-цитратной предысторией в соответствии с наибольшей константой устойчивости связи комплекса «Fe(III) –  $\text{Н}_3\text{С}_6\text{Н}_5\text{О}_7$  (Cit)». При концентрации Cit-иона 0,5 моль/л процесс ферритообразования при  $T = 1373$  К протекает не более 5 минут. При увеличении концентрации Cit-иона до 4 моль/л активность процесса ферритизации повышается незначительно. Для установления оптимально низкого температурно-временного режима процесса ферритизации, обеспечивающего образование однодоменных

кристаллов, в работе проведены рентгеновские и термогравиметрические (в непрерывном режиме) исследования двух проб продукта сублимационной сушки: с нитратной и нитрат-цитратной предысторией. Диапазон исследуемых температур составлял 293 – 1373 К. Установлено, что при 923 К в обеих системах присутствуют только оксиды бария и железа. Но уже в пробах, полученных при 973 К в течение 5 мин, содержится до 5 % фазы гексаферрита бария. Таким образом, стартовое состояние (наличие отдельных зародышей кристаллов феррита) в исследуемых системах при 973 К одинаково. Однако расчет энергии активации процесса образования микрокристаллов феррита бария, проведенный по фрагментам зависимости ДТА в диапазоне 923 – 1373 К, показал следующее. Для системы с нитрат-цитратной предысторией энергия активации процесса диффузионного роста кристаллов во всем исследуемом диапазоне температур составляет  $E = 75$  кДж/моль. В то же время для нитратной системы диффузионный рост кристаллов с тем же значением энергии активации ( $E = 75 - 80$  кДж/моль) происходит только в диапазоне 1123 – 1373 К. В низкотемпературной области ферритизации 973 – 1123 К этот процесс, судя по значению  $E = 100$  кДж/моль, более затруднен. Таким образом, проведенные исследования показали, что в нитрат-цитратной системе с целью уменьшения размеров кристаллов температуру ферритизации можно понизить с 1373 до 1073 К. На рис. 1 приведена функция распределения частиц по размерам для системы, синтезированной при 1073 К в течение 4 часов. Из распределения следует, что в системе до 70 % частиц не превосходят по диаметру 100 нм.

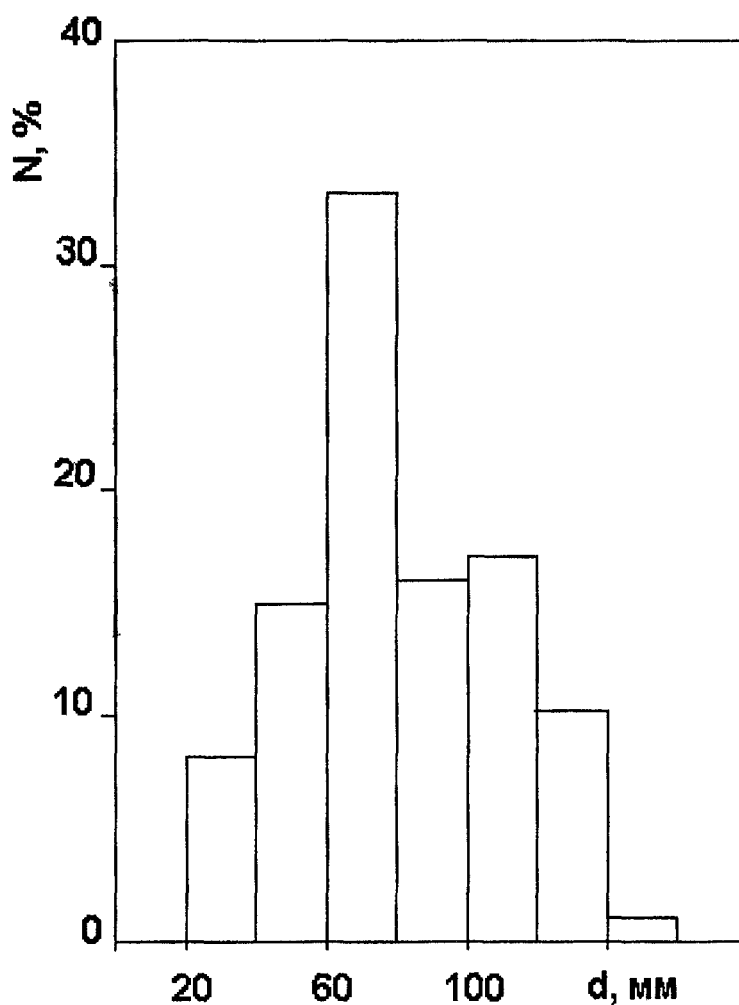


Рис. 1. Распределение частиц  $BaO \cdot 6Fe_2O_3$  по диаметру (отношение диаметра к толщине  $d/h = 2 \div 3$ ).

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ И ПОЛЕВОЙ ЗАВИСИМОСТЕЙ НАМАГНИЧЕННОСТИ.

На термически размагниченных порошковых образцах ( $\rho \sim 3$  г·см) с беспорядочно ориентированными частицами исследовали полевые ( $H \leq 17$  кЭ) и температурные (300 К –  $T_c$ ) зависимости удельной намагниченности  $\sigma$  (рис.2). Для их анализа использовали подход Pfeiffer, теоретически обоснованный им для случая малых полей ( $H \ll H_a$ ;  $H_a$  – поле магнитной анизотропии) [6]. Согласно [6], при повышении температуры вследствие перехода частиц системы в суперпарамагнитное (СПМ) состояние, в котором магнитный момент частицы не закреплен вдоль оси легкого намагничивания, а флуктуирует в пространстве под действием тепловой энергии, должно наблюдаться значительное возрастание намагниченности (максимум). Температура  $T_B$ , при которой происходит резкое увеличение  $\sigma$ , называется температурой блокировки. В реальных высокодисперсных системах СПМ-переход происходит в интервале температур ( $T_B^{(1)} - T_B^{(2)}$ ). Температура начала перехода  $T_B^{(1)}$  определяется по положению минимума  $\sigma(T)$ ,  $T_B^{(2)}$  а конец перехода – по положению максимума.

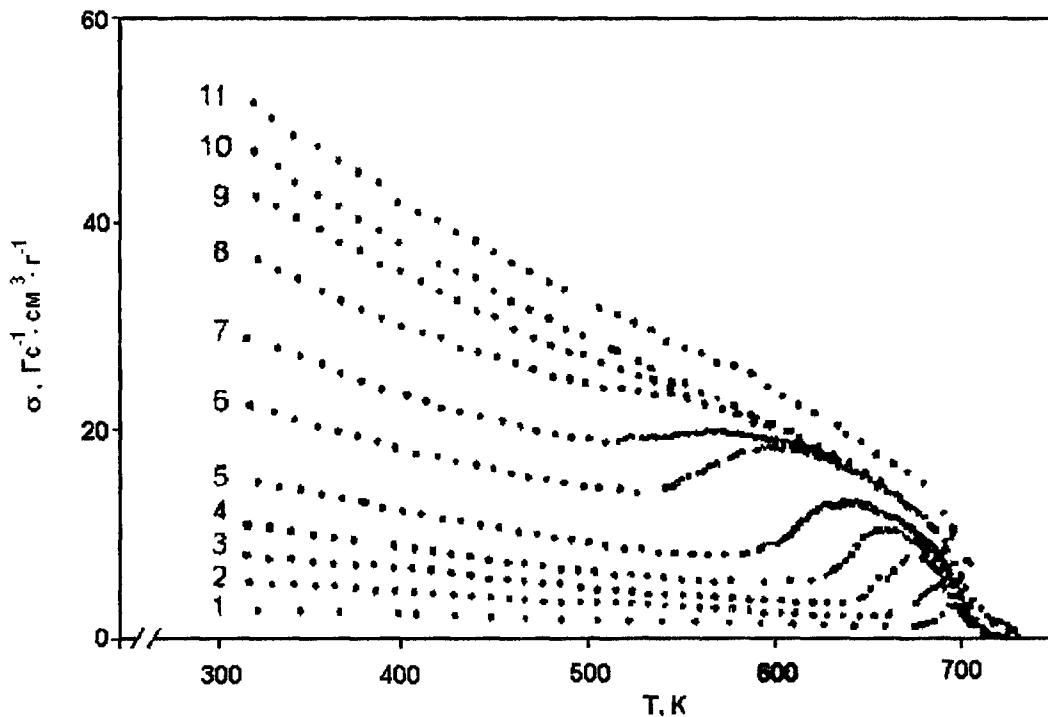


Рис. 2. Температурная зависимость удельной намагниченности при фиксированных значениях магнитного поля  $H$  (кЭ):  
1 – 0,5; 2 – 2,2; 3 – 3,5; 4 – 4,1; 5 – 4,6; 6 – 6,0; 7 – 6,5; 8 – 7,0; 9 – 7,5; 10 – 8,0; 11 – 10,0.

Исследования, проведенные в данной работе, впервые показали, что аномалия температурной зависимости  $\sigma$  имеет место и в больших полях ( $H \leq H_a$ ; для феррита бария при 300 К поле магнитокристаллической анизотропии  $H_a = 17,8$  кЭ [9]). При этом с ростом поля максимум  $\sigma$  смещается в сторону более низких температур, ширина его увеличивается, амплитуда уменьшается. В полях 7 и 7,5 кЭ наблюдается точка перегиба. Смещение по температуре обусловлено зависимостью  $T_B$  от приложенного поля [10]:

$$T_{BH} = T_{B0}(1 - H/H_a)^2 \text{ для } H \ll H_a, \quad (1)$$

где  $T_{B0}$  и  $T_{BH}$  соответствует  $H = 0$  и  $H \neq 0$ .

Влияние магнитного поля может быть выражено в терминах критического объема частиц  $V_S$  [11]:

$$V_{SH} = V_{S0} / (1 - H/H_a)^2, \quad (2)$$

где  $V_{S0}$  – критический объем частицы в нулевом поле. Видно, что с увеличением поля критический объем возрастает, т.е. переход частиц данного объема в СПМ-состояние становится возможным при более низкой температуре. При исследовании полевых зависимостей намагниченности обнаружена аномалия в виде «скачка» намагниченности (рис. 3). Область «скачка» ограничена интервалом критических полей ( $H_{CR}^{(1)}$  -  $H_{CR}^{(2)}$ ). Первое критическое поле  $H_{CR}^{(1)}$  определяли по «отрыву»  $\sigma(H)$  от начала линейного участка.  $H_{CR}^{(2)}$  соответствует началу участка приближения намагниченности к насыщению, оно было определено из кривых  $\sigma(H)$ , обработанных по методу Акулова [12].

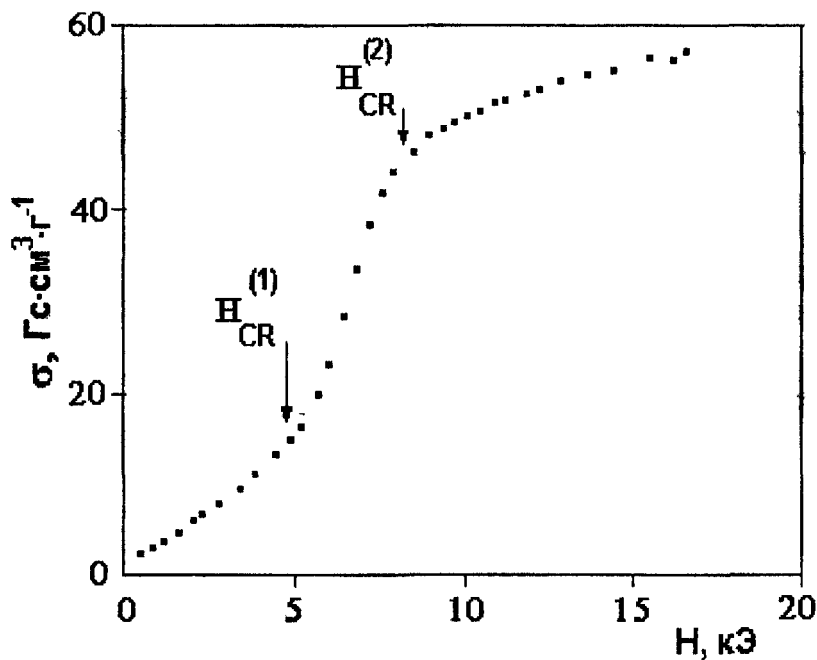


Рис. 3. Изотерма полевой зависимости удельной намагниченности при 300 К.

Проведенные исследования частных петель гистерезиса показали, что нестандартный вид основной кривой намагничивания отражает специфику процессов намагничивания в системе однодоменных частиц, с объемом, близким к критическому. Так, при 300 К область полей вплоть до 5 кЭ соответствует обратимым процессам вращения вектора намагниченности (остаточная намагниченность  $\sigma_r = 0$ ), а при  $H > H_{CR}^{(1)}$   $\sigma_r \neq 0$ , что указывает на необратимость процессов намагничивания.

Указанные особенности магнитной структуры малых частиц обусловлены, помимо изменения магнитной анизотропии, нарушением обменного взаимодействия в структурно-дефектной открытой поверхности частиц и прилегающих к ней слоях. Подтверждением этому явились результаты экстраполяции полученных в данной работе зависимостей  $\sigma(H)$  к бесконечно большому полю, которые показали, что экстраполяционные значения  $\sigma$  для исследуемого нанодисперсного порошка при всех температурах соответствуют литературным данным для макрообъекта.

На основе криохимической технологии разработан метод получения высокодисперсного порошка гексагонального феррита бария. Синтезирована не имеющая аналогов модельная нанодисперсная система высокоанизотропного ферритмагнетика, позволившая исследовать и объяснить специфику магнитных состояний частиц с размером, близким к критическому.

**Список литературы**

1. Kurisu S., Ido T., Yokoyama H. IEEE Trans. Magn. – 1987. – MAG-25, № 5. – P. 3137.
2. Камзин А.С., Кузьмичева Т.Г., Ольховик Л.П., ЖТФ, 1994. – Т. 20, № 1. – С. 32.
3. Kubo O., Ido T., Yokoyama H., IEEE Trans. Magn. – 1982. – MAG-18, № 6. – P. 1122 – 1124.
4. Pillai V., Kumar P., Shah D., J. Magn. Magn. Mater. – 1992. – Vol. 116. – P. L299 – L304.
5. Morup S., Dumesis J.A., Topsoe H., Ed. by Richard L. – Conen. Acad. Press. – 1980. – II, № 1. – P. 123 – 132.
6. Pfeiffer H., Schuppel W., J. Magn. Magn. Mater. – 1994. – Vol. 130. – P. 92 – 98.
7. Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Можаяев А.П. Основы криохимической технологии: Учебное пособие для вузов. – М.: Высш. школа, 1987. – 143 с.
8. Методы расчета равновесий в аналитической химии. Таблицы констант: Методические указания для студентов 3 – 5 курсов хим. факультета. – Сост. А.А. Бугаевский, Е.А. Романко. – Харьков: ХГУ, 1983. – 56 с.
9. Смит Я., Вейн Х. Ферриты. – М.: ИЛ, 1962. – 504 с.
10. Chantrell R.W., El-Hilo M., O'Grady K. IEEE Trans. Magn. – 1991. – Vol. 27, № 4. – P. 3570 – 3578 (a).
11. Pfeiffer H. Phys. Stat. Sol. (a). – 1990. – Vol. 120. – P. 233 – 245.
12. Тикадзуми С Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения. – М.: Мир, 1987. – 420 с.

**THE FERRITE MICROCRYSTALS FOR RECORDING MEDIUM**

N.G. Kuz'micheva

The method of formation of modified surface layers of hexagonal ferrite microcrystals is proposed, which is based upon the cryochemical technology elements. The new composite ferrite materials are created, which are up to the mark of high density magnetic recording and magnetized systems with the high local homogeneity of magnetic field.