



УДК 544.226; 544. 016

**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ПОДМАГНИЧИВАЮЩЕЙ СРЕДЫ
В ВИДЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ ФЕРРИТОВ**

**FUNCTIONAL PARAMETERS OF HEXAGONAL NANOCRYSTALS OF FERRITE
AS MEDIUM FOR MAGNETIZING**

**С.В.Блажевич¹, Л.П.Ольховик², Т.Г. Кузьмичева¹, Л.В.Фурда¹,
Н.В.Ткаченко², Е.В.Шуринова²**

**S.V. Blazhevich¹, T.G. Kuzmicheva¹, L.V. Furda¹, L.P. Ol'khovik²,
N.V. Tkachenko², E.V. Shurinova²**

¹Белгородский государственный национальный исследовательский университет,
Белгород, Россия 308015, ул. Победы, д. 85;

¹National Research University "Belgorod State University" (NRU "BelSU"), Pobedy 85 Belgorod, Russia, 308015

²Харьковский национальный университет. Харьков, Украина 61022, пл. Свободы, 4

²V. N. Karazin National University (KNU), Svobody square, 4, Kharkov, Ukraine

E-mail: blazh@bsu.edu.ru

Ключевые слова: гексаферрит, подмагничивающая нанодисперсная среда, максимальная магнитная энергия.

Key words: hexaferrite, magnetizing environment, the maximum magnetic energy.

Аннотация: Проведено комплексное исследование функциональных магнитных характеристик высокоанизотропных нано- и микродисперсных ферритовых материалов, рекомендуемых к применению в качестве подмагничивающих сред в медицине и биотехнологиях. Результаты исследования показывают, что в дополнение к улучшенной биосовместимости синтезированный материал обладает достаточно высокими функциональными магнитными характеристиками. В частности, синтезированный порошок имеет сравнительно высокую максимальную магнитную энергию. При интерпретации результатов учитывалось влияние термических флуктуаций на технические характеристики исследуемого состава.

Resume: The comprehensive study of the functional magnetic characteristics of highly anisotropic nano- and micro-dispersed ferrite materials that are recommended for application as a magnetizing medium in medicine and biotechnology has been carried out. The results of the investigation show that the synthesized powder material has a sufficiently high maximal magnetic energy. The effect of thermal fluctuations on the technical characteristics of the studied composition was taken into account under the result interpretation.

Введение

Основанием для изучения фундаментальных свойств индивидуальных частиц высокоанизотропных порошковых ферритовых материалов служит широкая сфера их применений в технике (подмагничивающая, записывающая и радиопоглощающая среда), а также в современных медико-биологических технологиях (адресная доставка лекарств на клеточном уровне, усиление контраста магнито-резонансного изображения и другие). К функциональным параметрам данных материалов прежде всего относятся максимальная магнитная энергия BH_{\max} , коэрцитивная сила H_c , намагниченность насыщения I_s , остаточная намагниченность I_r .

Цель данной работы состоит в аттестации синтезированной биосовместимой подмагничивающей среды на соответствие требованиям, предъявляемым к подмагничивающей среде в медицине и технике.

В работе решены следующие задачи:

Синтезирован порошковый образец гексагонального феррита состава $\text{Ca}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$. Синтез порошкового образца проводился с использованием криохимической технологии [1, 2, 3]. Проведена аттестация образца на соответствие требованиям, предъявляемым к подмагничивающей среде в биомедицинских технологиях и технике. Для исследования поля магнитной анизотропии использовался метод, разработанный Н. Pfeiffer [4, 5].



Методы

Принципиальная блок-схема способа получения ферритовых порошков с использованием элементов криохимической технологии приведена на рис. 1. На стадии замораживания проводилось распыление раствора, представляющего собой смесь растворов исходных веществ в заданном стехиометрическом соотношении, непосредственно в инертный хладагент. В качестве такового использовался жидкий азот (~10 литров азота на 1 литр раствора). В системе устанавливалось фиксированное давление (0.12 – 0.2 атм.), под действием которого рабочая жидкость подавалась в вихревую камеру форсунки. В результате, струя раствора разбивалась на отдельные капли диаметром 3–70 мкм, которые, попадая в жидкий азот, быстро кристаллизовались. В качестве инертного газа, нагнетаемого в установку под давлением, использовался аргон.



Рис. 1. Блок-схема метода получения нанодисперсных ферритовых порошков с использованием элементов криохимической технологии [1].

Удаление растворителя из криогранулята проводилось методом сублимационной сушки – процесса перехода растворителя из кристаллического в газообразное состояние, минуя жидкую фазу. Это позволило свести к минимуму агломерацию сформировавшихся на стадии замораживания частиц продукта, благодаря исключению появления в материале жидкой фазы.

С целью ограничения роста размера частиц температура отжига поддерживалась равной 900°C, что является предельно низким значением, обеспечивающим полную ферритизацию состава.

При аттестации синтезированного состава на соответствие требованиям, предъявляемым к высокодисперсной подмагничивающей среде, использовались данные электронной микроскопии (размер и морфология частиц), а также распределение частиц по полям эффективной магнитной

анизотропии ([4, 5]) в интервале температур 300–600К и значения максимальной магнитной энергии [6] в диапазоне температур 300–600К.

В связи с наличием в исследуемой системе частиц с объемом близким к критическому суперпарамагнитному, учитывалось влияние термических флуктуаций на функциональные и технические характеристики: коэрцитивную силу H_c и поле магнитной анизотропии H_a .

Электронно-микроскопические исследования проводились на просвечивающем электронном микроскопе Selmi TEM-125К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ДИСКУССИЯ

Результаты электронно-микроскопических исследований порошкового образца гексаферрита приведены на рис. 2. Видно, что размер частиц, в основном, соответствует нанодисперсному диапазону. Однако в порошке было обнаружено небольшое количество микрокристаллических пластинчатых частиц с морфологией, близкой к шестиграннику, что подтверждает и фазовый состав порошка.

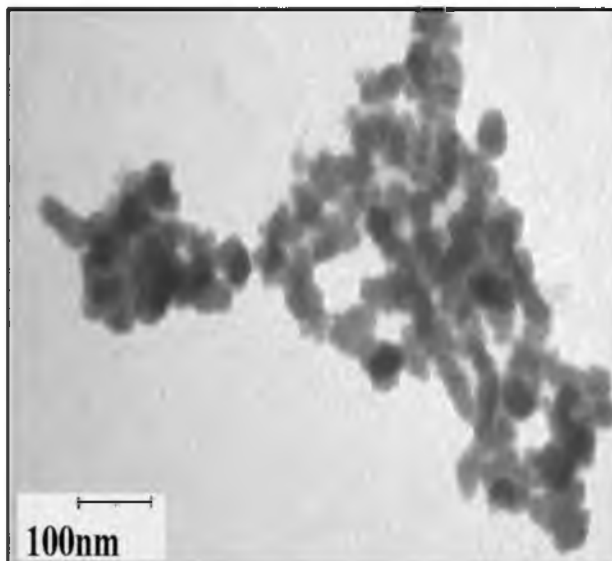


Рис.2. Фрагмент электронно-микроскопического снимка синтезированного нанодисперсного ферритового порошка.

Поле магнитной анизотропии H_a является одним из основных параметров магнитного материала. Вследствие того, что любая высокодисперсная система, независимо от способа ее получения, даже при условии идентичности частиц по химическому составу, имеет распределение частиц по размерам, она характеризуется не единственным значением H_a , а некоторым распределением по полям анизотропии. Знание этого распределения важно не только для различных технических применений, в частности, для техники магнитной записи, но и с точки зрения исследования фундаментальных механизмов формирования анизотропных свойств систем малых частиц. Это касается анализа долевых вкладов в эффективную магнитную анизотропию, как магнитокристаллической анизотропии, так и анизотропии формы частиц и анизотропии структурно-дефектного приповерхностного слоя [7, 8].



В настоящей работе был применен метод исследования поля магнитной анизотропии, развитый Н. Pfeiffer [4]. В первом приближении функция распределения частиц по полям анизотропии

$$f(H_a) = \frac{d(I_r)}{dH} \quad (1)$$

где I_r – остаточная намагниченность. Т.е. для получения распределения частиц по полям анизотропии необходимо измерить и продифференцировать полевую зависимость остаточной намагниченности.

Для получения зависимости $I_r(H)$ на плотноупакованном (фактор упаковки $p = 0.4$) термически размагниченном порошковом образце с хаотической ориентацией частиц измерялись петли гистерезиса при постепенно увеличивающемся значении максимального поля измерения (вплоть до 20 кЭ). Измерения были проведены в интервале температур 300–600 К (рис. 3).

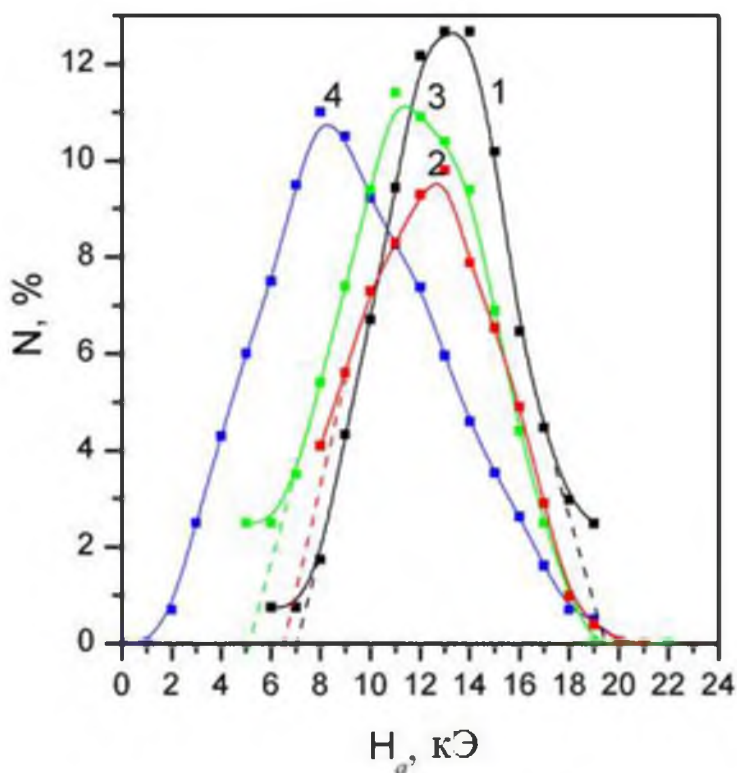


Рис. 3. Распределение частиц по полям эффективной магнитной анизотропии для ряда температур: 1- 300К; 2- 400К; 3- 500К; 4- 600К.

Для описания магнитных свойств малых частиц (или макроаналога при высоких температурах) важным моментом является учет термических флуктуаций. Данная процедура позволяет определить внутренние анизотропные свойства системы частиц. Поскольку, как это было установлено в работе [2], частицы исследуемой системы по объемам удовлетворяют критерию малых Стонер-Вольфартовских частиц $V_{SO} < V < 1000 \cdot V_{SO}$; (V_{SO} - критический суперпарамагнитный объем), возникла необходимость учета термических флуктуаций, согласно формуле:



$$\tilde{H}_a = z \cdot H_a, \tag{2}$$

где $(z-1) \cdot z^{-0.3} = \left(\frac{50 \cdot k \cdot T}{I_s \cdot H_a \cdot V} \right)^{0.7}$ [5], H_a и \tilde{H}_a – экспериментальное и истинные значения

полей анизотропии соответственно, I_s – намагниченность насыщения, V - объем частицы.

Из рис. 4 видно, что отличие полученной экспериментально коэрцитивной силы от исправленной составляет от 20% при 300К до 33% при 600К.

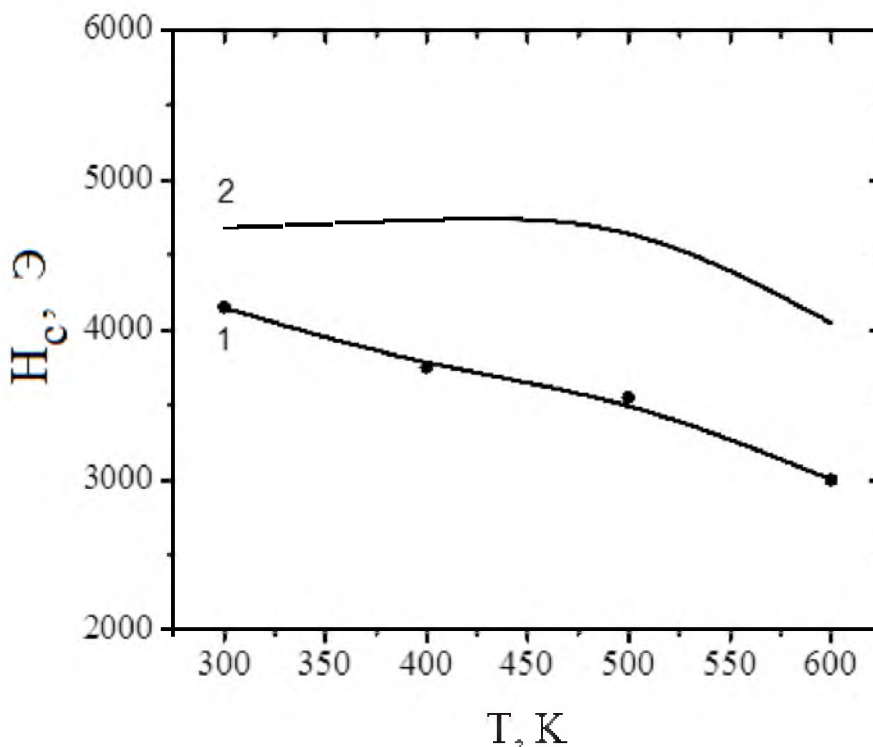


Рис. 4. Коэрцитивная сила в зависимости от температуры: 1 – без учета влияния термических флуктуаций, 2 – с учетом влияния термических флуктуаций.

Функциональные магнитные параметры высокодисперсных ферритовых материалов: коэрцитивная сила (H_c), остаточная намагниченность (I_r) и максимальная магнитная энергия (BH_{max}) были определены в результате исследования процессов намагничивания и размагничивания. Исследования проводились на предварительно размагниченных неориентированных порошковых образцах с фактором упаковки $p = \frac{\rho_{\text{вещ.}}}{\rho_{\text{порош}}} \cong 0.4$, (ρ - плотность). Измерения проводились на маятниковом магнитометре лабораторного типа в полях от 1 до 18 кЭ при 300К (рис. 5).

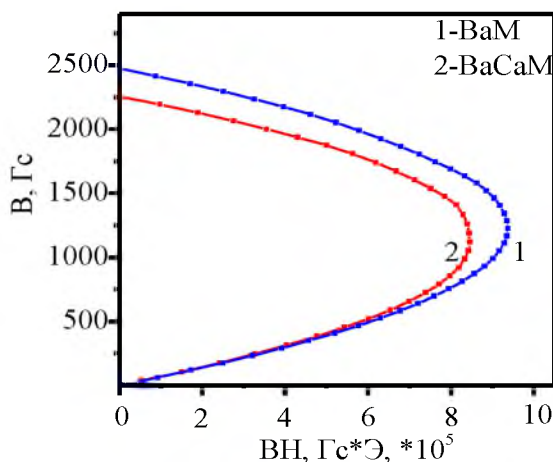


Рис. 5. Зависимость магнитной энергии для двух составов: (1) базового микродисперсного гексаферрита бария; (2) кальцийзамещенного гексаферрита бария (нано+микро).

Как видно из рис.5, максимальный результат по BH_{\max} для системы неориентированных частиц относится к микродисперсной системе базового состава $BaFe_{12}O_{19}$ [9, 10]. В то же время, синтезированный кальцийсодержащий порошок [11] наряду с улучшенной биосовместимостью (за счет введения ионов кальция), имеет достаточно близкое к базовому аналогу значение максимальной магнитной энергии, а именно, $BH_{\max} = 8.45 \cdot 10^5 \cdot Gc \cdot \text{Э}$.

В связи с полученными высокими значениями BH_{\max} при 300К представляло интерес провести исследование данной характеристики во всем интервале температур (как терапевтическом, так и техническом). Полученные результаты приведены на Рис. 6.

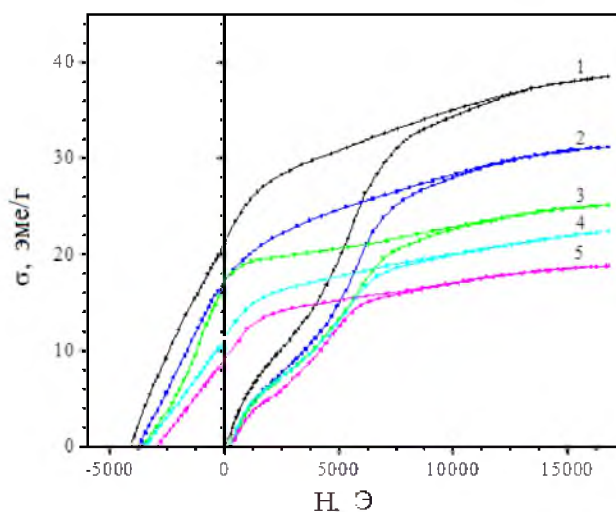


Рис. 6. Основные кривые и размагничивающие части предельных петель гистерезиса для ряда температур: 1-300К, 2-400К, 3- 500К, 4- 550К, 5- 600К.



По размагничивающей части петель гистерезиса (Рис. 6) определены коэрцитивная сила H_c и удельная (на 1 единицу массы образца) остаточная намагничённость σ_r . Далее по полученным данным были рассчитаны B_r и $B H_c \equiv H_c$, а затем построена зависимость $(BH) = f(B)$ для ряда температур (Рис. 7).

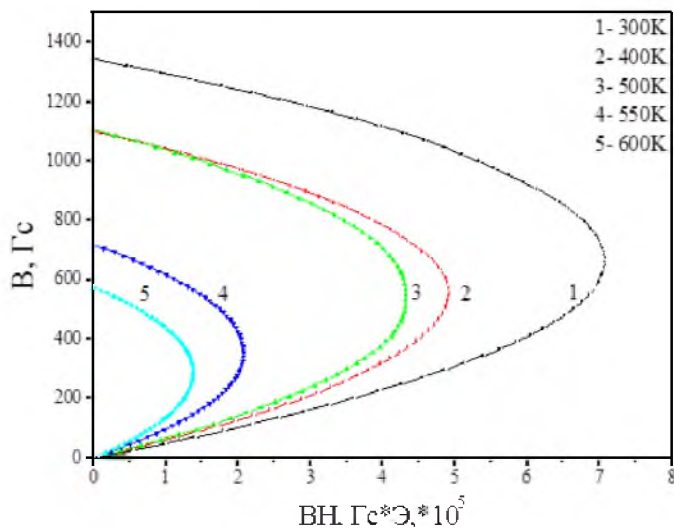


Рис. 7. Зависимость магнитной энергии от магнитной индукции в диапазоне температур 300-600К.

Построив зависимость BH_{max} от температуры (рис. 8), мы установили, что во всем терапевтическом (300-350 К) и техническом (300-400 К) диапазонах максимальная магнитная энергия исследуемого состава сохраняет высокое значение.

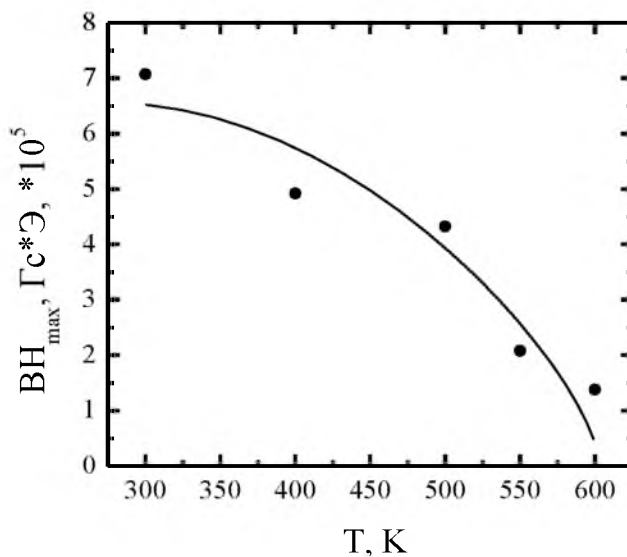


Рис. 8. Зависимость максимальной магнитной энергии от температуры.



Заключение

В результате исследований, проведенных в настоящей работе, определены функциональные для подмагничивающей среды магнитные характеристики (намагниченность насыщения, коэрцитивная сила, максимальная магнитная энергия) синтезированного с помощью криохимической технологии высокодисперсного кальцийсодержащего гексаферрита и проведено сравнение с базовым бариевым гексаферритом. Проведен учет влияния термических флуктуаций на технические характеристики исследуемого состава. Установлено, что отличие истинной коэрцитивной силы от полученной экспериментально, связанное с наличием в системе малых Стонер-Вольфартовских частиц, составляет от 20% при 300К до 33% при 600К. Показано, что наряду с улучшенной биосовместимостью (за счет введения ионов кальция в структуру феррита), синтезированный порошковый материал обладает достаточно высокой максимальной магнитной энергией; $BH_{\max} = 8.45 \cdot 10^5 \cdot \text{Гс} \cdot \text{Э}$, которая всего на 6 % ниже, чем для базового состава. Показано, что во всем терапевтическом (300-350К) и техническом (300-400 К) диапазонах максимальная магнитная энергия исследуемого состава сохраняет высокое значение, что позволяет рекомендовать данную систему нанокристаллов в качестве подмагничивающей среды для технического и медико-биологического применения.

Таким образом, сочетание высоких значений функциональных параметров (намагниченности насыщения I_s , коэрцитивной силы H_c , максимальной магнитной энергии BH_{\max}) и улучшенной биосовместимости кальцийсодержащего феррита позволяют рекомендовать разработанный материал в медико-фармацевтическую практику для создания подмагничивающей среды в виде композиционных ферроэластов, в состав которых входит 90% (мас.) магнитной компоненты.

Литература

1. Л.П. Ольховик, Н.М. Борисова, Т.Г. Кузьмичева, В.П. Шабатин //Функциональные материалы. 1996. – Т.3, № 1. – С.84 – 87.
2. Ольховик Л.П //Дисс. докт. физ.-мат. наук: 01.04.11. – Х., 2006. – 317 с.
3. S.V. Blazhevich, L.P. Ol'khovik, A.S. Kamzin et al. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2011. – Vol.47, №5.-P. 638-644.
4. Pfeiffer H //Phys. Stat. Sol (a). – 1990. – Vol.118. – P.295 – 306.
5. Pfeiffer H. //Phys. Stat. Sol (a). – 1990. – Vol.120.- P.233-245.
6. А.С. Камзин, Л.П. Ольховик, В.Л. Розенбаум, Г. Клингельхофер, Б. Штал, Р. Галлерт // ФТТ.- Т.38, № 9.- С.2823-2830.
7. Ю.А. Мамалуй, Л.П. Ольховик, Л.Ф. Чечерская, М.Н. Шипко //УФЖ. – 1982. – Т.27, № 10. – С.1580 – 1582.
8. С.Н. Зиненко, А.А. Мураховский, Л.П. Ольховик, З.И. Сизова, Е.В. Шуринова, А.С. Камзин //ЖЭТФ. – 2003.- Т.123, вып. 5.- С.1073 – 1081.
9. N.M. Borisova, Z.V. Golubenko, T.G. Kuz'micheva, L.P. Ol'khovik, V.P. Shabatin // J.Magn.Magn.Mater.- 1992.- V.114.- P.317-328.
10. Kuz'micheva T.G., Ol'khovik L.P., Shabatin V.P. // IEEE Trans.Magn.- 1995.- V.31, № 1. – P.800-803.
11. К.А. Mozul', L.P. Ol'khovik, E.V. Shurinova, S.V. Blazhevich, T.G. Kuz'micheva, S.V. Chernikov, A.S. Kamzin, //Physics of the Solid State, 2011.Vol. 53, No. 11, pp. 2284–2289.



References

1. L.P. Olhovick, N.M. Borisova, T.G.Kuzmicheva, V.P. Shabatin // Functional Materials. – 1996. – Т.3, № 1. – С.84 – 87.
2. L.P. Olhovick /Dis. doct. fiz.-mat. science: 01.04.11. – X., 2006. – 317 с.
3. S.V. Blazhevich, L.P. Ol'khovik, A.S. Kamzin et al. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2011. – Vol.47, №5.-P. 638-644.
4. Pfeiffer H //Phys. Stat. Sol (a). – 1990. – Vol.118. – P.295 – 306.
5. Pfeiffer H. //Phys. Stat. Sol (a). – 1990. – Vol.120.- P.233-245.
6. A.S. Kamzin, L.P. Olhovick, V.L. Rozembaum, G. Klingelhofer, B. Shtal, R. Gallert // FTT. – Т.38, № 9.- С.2823-2830.
7. U.A. Mamaluj, L.P. Olhovick, L.F. Checherskaya, M.N. Shipko //UFZH. – 1982. – Т.27, № 10. – С.1580 – 1582.
8. S.N. Zinenko, A.A. Murahovskij, L.P. Olhovick, Z.I. Sizova, E.V. Shurinova, A.S. Kamzin // ZhETF. – 2003.- Т.123, V. 5.- С.1073 – 1081.
9. N.M. Borisova, Z.V. Golubenko, T.G. Kuz'micheva, L.P. Ol'khovik, V.P. Shabatin // J.Magn.Magn.Mater.- 1992.- V.114.- P.317-328.
10. Kuz'micheva T.G., Ol'khovik L.P., Shabatin V.P. // IEEE Trans.Magn.- 1995.- V.31, № 1.- P.800-803.
11. K.A. Mozul', L.P. Ol'khovik, E.V. Shurinova, S.V. Blazhevich, T.G. Kuz'micheva, S.V. Chernikov, A.S. Kamzin, //Physics of the Solid State, 2011.Vol. 53, No. 11, pp. 2284–2289.