

УДК 53.098:53.043:537.63

Влияние магнитоимпульсной обработки на магнитные характеристики иттриевых ферритов-гранатов

В. В. Коровушкин, В. Г. Костишин, М. А. Степович, М. Н. Шипко

Методами растровой электронной микроскопии и мёссбауэровской спектроскопии изучено влияние слабых (10...100 кА/м) низкочастотных (10...20 Гц) импульсных магнитных полей на структуру поверхности и магнитные характеристики феррит-граната иттрия $Y_3Fe_5O_{12}$.

PACS: 75.80.+q; 76.80.+y; 81.20.-n; 89.20.Bb

Ключевые слова: феррит-гранат иттрия, магнитоимпульсная обработка, слабое низкочастотное магнитное поле, магнитные характеристики, эффект Мёссбауэра.

Введение

Интерес к феррит-гранату иттрия $Y_3Fe_5O_{12}$ обусловлен тем, что на основе этого материала синтезируют множество сложных ферритовых систем, имеющих различное практическое применение, например, в элементах магнитной памяти, в СВЧ и в некоторых других устройствах [1]. Исследования особенностей кристаллической структуры, сверхтонких взаимодействий и некоторых других свойств в ферритах со структурой граната, в т. ч. в иттриевом феррите-гранате $Y_3Fe_5O_{12}$, проводились многими авторами (см., например, [2—5]). Этот материал является весьма удобным объектом для изучения процессов реконструкции структуры и физических свойств кристаллических тел под влиянием электромагнитных воздействий, при этом импульсные воздействия могут изменить со-

стояние дефектов кристаллической решетки и стимулировать их упорядочение.

Результаты наших экспериментальных исследований упорядочивающихся прецизионных сплавов $Fe_3(SiAl)$ (сендаст) [6—12], титановых сплавов BT23 [9], окисленных окатышей [13] и некоторых других материалов показывают, что слабое низкочастотное импульсное магнитное поле, изменяя спиновое состояние частиц, может ускорить процессы реконструкции решетки, изменить энергетическое состояние дефектов и, как следствие, вызвать изменение физико-механических параметров материалов, т. е. последнее может быть использовано на практике [14]. Изучение природы слабого импульсного воздействия на конденсированное вещество показало, что в основе магнитоимпульсной обработки заложено изменение состояния дефектов, в частности под действием импульсов магнитного поля происходит изменение состояния и подвижности дислокаций [15].

Механизм влияния слабых полей на подвижность дислокаций заметно отличается в зависимости от природы твердых тел. Например, главной причиной влияния магнитного поля на физические свойства ферромагнетиков является изменение характера взаимодействия дислокаций с доменными стенками. При этом необходимо учитывать влияние слабых магнитных полей на энергию кулоновского взаимодействия дефектов и «стопоров», а также на скорость процессов релаксации внутренних напряжений за счет упорядочения дефектов. В то же время, несмотря на имеющиеся экспериментальные данные, последствия и физическая природа влияния такой обработки на структуру и свойства материалов окончательно не ясны, как достаточно не изучены и возможности распространения магнитоимпульсного способа воздействия на некоторые другие материалы. Это

Коровушкин Владимир Васильевич, вед. научный сотрудник¹.
Костишин Владимир Григорьевич, зав. кафедрой, профессор¹.
Степович Михаил Адольфович, профессор^{2,3}.
Шипко Михаил Николаевич, профессор^{3,4}.

¹Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС».

Россия, 119049, Москва, Ленинский проспект, 4.
 Тел. 8 (916) 199-64-92.

E-mail: krvsch@mail.ru, drvgekostishyn@mail.ru

²Калужский государственный университет им. К. Э. Циолковского.

Россия, 248023, г. Калуга, ул. Степана Разина, 26.
 Тел. 8-9840390. E-mail: m.stepovich@rambler.ru

³Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова.
 Россия, 117997, Москва, Стремянный пер., 36.

Тел. 8 (910) 668-75-65. E-mail: ivrgteu_nir@mail.ru

⁴Ивановский государственный энергетический университет им. В. И. Ленина.

Россия, 153003, г. Иваново, ул. Рабфаковская, 34.
 E-mail: michael-1946@mail.ru

Статья поступила в редакцию 21 октября 2015 г.

© Коровушкин В. В., Костишин В. Г., Степович М. А., Шипко М. Н., 2016

обуславливает необходимость продолжения таких исследований, что и составляет основную цель настоящей работы.

В работе продолжено изучение влияния слабых (10...100 кА/м) низкочастотных (10...20 Гц) импульсных магнитных полей на структуру поверхности и магнитные характеристики ферритов со структурой граната. В качестве исследуемого объекта был выбран феррит-гранат иттрия $Y_3Fe_5O_{12}$.

Методика эксперимента

Магнитоимпульсная обработка исходного материала проведена в установке с системой автоматического управления параметрами импульсов (см. [16, 17]). В процессе обработки регулировали амплитуду импульсов, их длительность, а также интервалы между импульсами.

Структура поверхности и элементный состав образцов изучались в растровом электронном микроскопе Tescan Vega II XMU с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCAx-sight. Исследования локальных характеристик кристаллической решетки выполнены методом мёссбауэровской спектроскопии на спектрометре MS-1104EM с автоматической обработкой спектров по программе Univem Ms; изомерный сдвиг спектров определяли относительно α -Fe. Измерения магнитных характеристик ферритов выполнены стандартными методами.

Полученные результаты и их обсуждение

При электроннозондовых исследованиях в основном использовался низковольтный режим работы микроскопа, в котором энергия электронов зонда составляла единицы килоэлектронвольт, и для изучения морфологии поверхности использовались режимы регистрации вторичной электронной эмиссии и обратно рассеянных электронов.

Типичная структура поверхности иттриевого феррита-граната, полученная в растровом электронном микроскопе, показана на рис. 1. Структура сколов исследованных материалов была характерной для ферритов, при этом размеры кристаллитов составляли 2—18 мкм, а размеры пор — примерно до 2 мкм; изучение поверхности с использованием электронного зонда в микрометровом диапазоне заметного влияния магнитоимпульсной обработки на структуру и состав поверхности не выявили.

Основная количественная информация была получена при исследованиях методом ЯГР-спектроскопии, основанной на использовании эффекта Мёссбауэра.

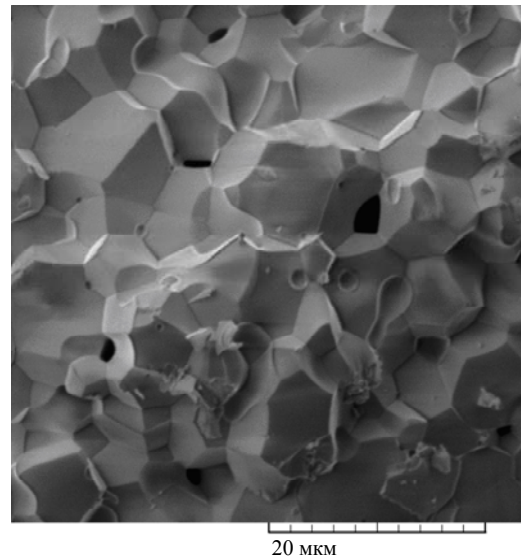


Рис. 1. Структура поверхности феррита $Y_3Fe_5O_{12}$, полученная в растровом электронном микроскопе в режиме регистрации вторичных электронов. Энергия первичных электронов 3 кэВ

В нашей работе мёссбауэровские исследования $Y_3Fe_5O_{12}$ выполнены на порошках, полученных дроблением монокристалла. Измельчение порошков является одним из способов внесения дополнительных вакансий в структуру феррита. Кроме того, наличие развитой поверхности частиц обеспечивает высокую подвижность дефектов при физических воздействиях. Поэтому порошковые ферритовые материалы представляют удобный объект для изучения процессов упорядочения дефектов при магнитоимпульсном воздействии.

Мёссбауэровские спектры исходного порошка $Y_3Fe_5O_{12}$ и этого же порошка после магнитоимпульсной обработки приведены на рис. 2. Значительную роль в формировании свойств замещенных ферритов со структурой граната играют дефекты кристаллической решетки. В подавляющем большинстве экспериментальных исследований таких ферритов для интерпретации их локальных магнитных параметров заложена модель трехподрешеточного феррита-граната иттрия. В результате сложная структура мёссбауэровских спектров рассматривается в виде суперпозиции трех секстиплетов от тетра- и октаэдрических ионов железа (a и d подрешетки). Относительное содержание ионов железа составляет $a_1:a_2:d = 1:3:6$ [1, 2]. Наличие дефектов кристаллической структуры может привести к увеличению количества неэквивалентных положений ионов железа и усложнению мёссбауэровского спектра. Их количество определяется характером распределения дефектов. При статистическом распределении может наблюдаться семь и более секстиплетов, обусловленных различными углами между направлениями эффек-

тивного магнитного поля и осями градиентов электрического поля (ГЭП), а также магнитной неэквивалентностью [1, 2]. При упорядоченном расположении дефектов количество неэквивалентных положений ионов железа уменьшается.

значительные изменения электронной конфигурации ионов. Вычисленные согласно калибровкам [18] числовые значения доли 4s-электронов ионов железа, локализованных в тетра- и октаэдрических узлах феррита после его магнитоимпульсной об-

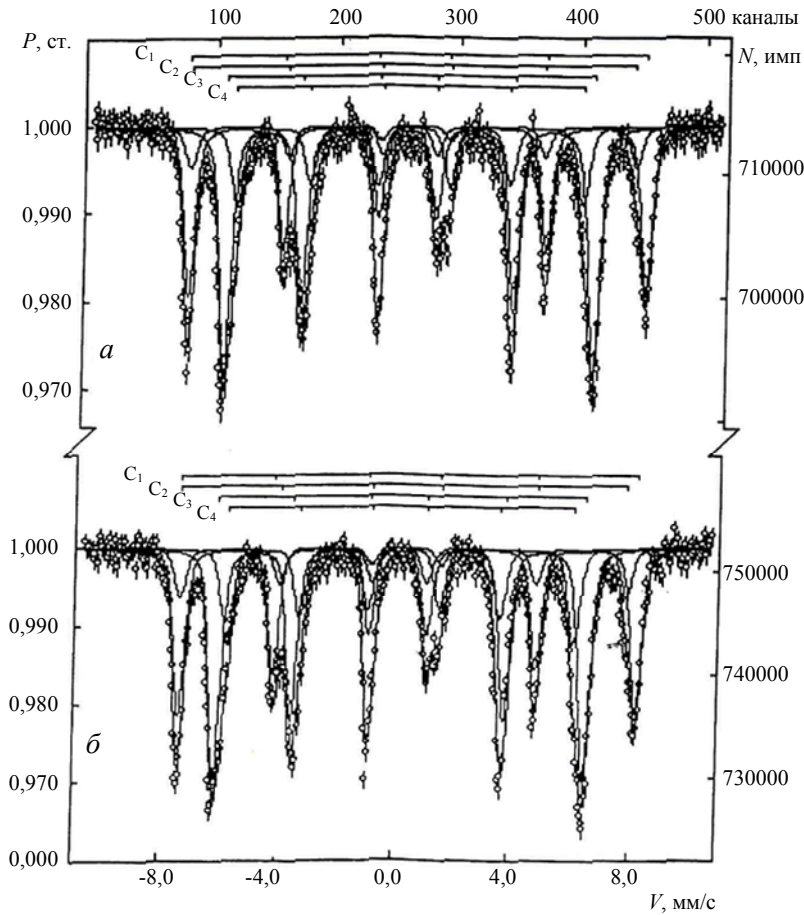


Рис. 2. Мёссбауэровские спектры феррита $Y_3Fe_5O_{12}$: а — до и б — после магнитоимпульсной обработки. Число импульсов магнитного поля равно 40

Из наших экспериментальных данных следует, что спектры представляют суперпозицию не менее чем 4 секстиплетов. Параметры секстиплетов C_1 и C_2 указывают на их принадлежность к октаэдрическим ионам Fe^{3+} , а C_3 и C_4 — к тетраэдрическим ионам. После магнитоимпульсного воздействия не наблюдается заметного изменения параметров, характеризующих обменные взаимодействия ионов Fe^{3+} . В частности, изменения значений локального магнитного поля на ядрах Fe^{57} для всех секстиплетов составляет ± 2 кЭ. Это связано с тем, что величина эффективного магнитного поля зависит не только от числа обменных связей иона железа, но и от величины магнитных моментов соседних ионов Fe^{3+} , с которыми происходит обмен. Поэтому неизменность величины $H_{эфф.}$ после магнитоимпульсной обработки указывает на слабые изменения величины $a-d$ -взаимодействия. При этом также незначительно изменяются величины квадрупольного расщепления. Вместе с тем, даже незначительные искажения локального окружения ионов Fe^{3+} могут вызвать

работки, несколько изменяются. Наиболее существенные изменения претерпевает электронная конфигурация ионов Fe^{3+} , локализованных в тетраэдрических узлах. Увеличение доли 4s-электронов для d -позиций ионов ($3d^54s^{0,08}$) может быть связано с наличием атомных вакансий. На это указывает изменение вероятности эффекта Мёссбауэра для подрешетки d . Для исходного образца $Y_3Fe_5O_{12}$ отношение заселенности позиций d и a близко к теоретическому значению 1,5 и равно 1,48. После магнитоимпульсной обработки соотношение заселенности остается таким же, однако изменяется соотношение интенсивностей a_1 - и a_2 -подрешеток. Это указывает на тот факт, что в процессе магнитоимпульсной обработки не происходит перераспределения ионов Fe^{3+} и их вакансий между окта- и тетраэдрическими узлами. Вместе с тем, такое распределение происходит внутри a -подрешетки, в частности, после воздействия на феррит 40 импульсами заселенность a_1 -подрешетки увеличивается на $2 \pm 0,2$ %, а a_2 — умень-

шается на $2 \pm 0,2$ %; одновременно с этим повышается величина эффекта Мёссбауэра ε .

Зависимость величины эффекта Мёссбауэра от количества импульсов магнитоимпульсной обработки приведена на рис. 3. Наблюдаемые изменения можно объяснить перераспределением катионных вакансий внутри a -подрешетки и анионных вакансий между объемной частью и поверхностью кристаллитов. Переход катионных вакансий из октаэдров a_2 , для которых угол между направлением магнитного поля и осями ГЭП составляет $70^\circ 32'$, в октаэдры, для которых угол $\theta = 0$, обусловлен уменьшением внутренних напряжений в структуре феррита [19]. Такой переход сопровождается уменьшением коэрцитивной силы после длительной магнитоимпульсной обработки (см. рис. 4). В свою очередь, корреляция в поведении магнитных параметров σ_r , σ_s и H_c с изменением вероятности эффекта Мёссбауэра указывает на лимитирующее влияние состояния вакансий на магнитные свойства $Y_3Fe_5O_{12}$, которые изменяются под воздействием магнитного поля. Кроме того, состояние точечных дефектов связано с дислокационной структурой, меняющейся под влиянием импульсов магнитного поля. Изменение дислокационной структуры может быть достигнуто за счет её взаимодействия с доменными стенками [6, 15]. Учитывая, что движение дислокаций за счет магнитоимпульсного воздействия обеспечивается вакансиями, упорядочение дислокаций связано с упорядочением и перемещением вакансий, в результате чего может уменьшаться поверхностная пористость, релаксировать механические напряжения. В рамках предложенного механизма легко объяснить наличие секстиплета S_4 от тетраэдрической подрешетки, а также изменение намагниченности феррита при его магнитоимпульсной обработке. Появление неэквивалентных позиций для тетраэдрических ионов железа можно связать с присутствием кислородных вакансий в ближайшем окружении тетраэдрических ионов железа [3]. На это указывают более высокие значения изомерного сдвига для ионов железа, локализованных в позициях d_2 . В результате наличия кислородных вакансий изменяется перекрытие электронных оболочек $Fe^{3+}-O^{2-}$ и, как следствие, спиновые состояния ионов Fe^{3+} [20, 21]. В соответствии с результатами магнитных исследований, вследствие изменения спинового состояния среднее значение магнитного момента ионов железа в тетраэдрической подрешетке может увеличиться с $4,2 \mu_B$ до $4,3 \mu_B$. Это позволяет использовать магнитоимпульсное воздействие для управления магнитными параметрами феррита $Y_3Fe_5O_{12}$.

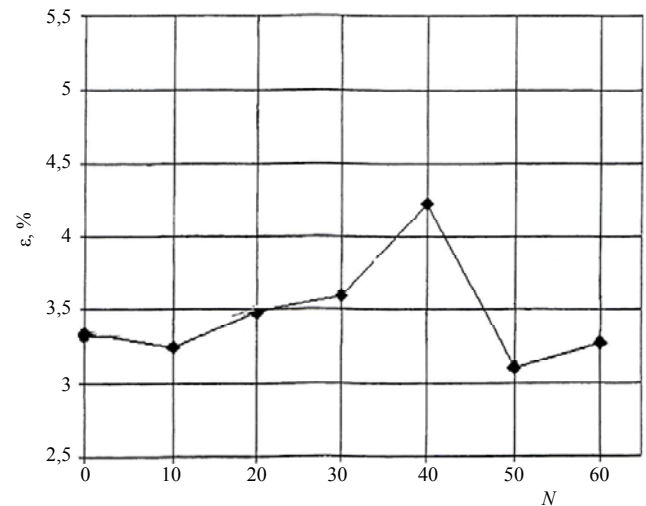
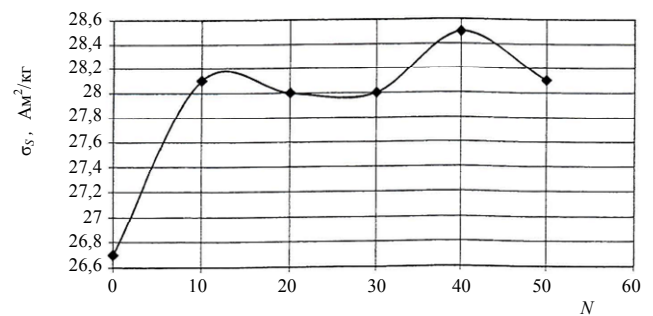
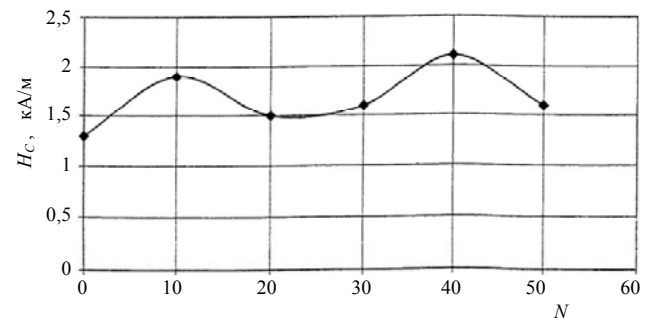


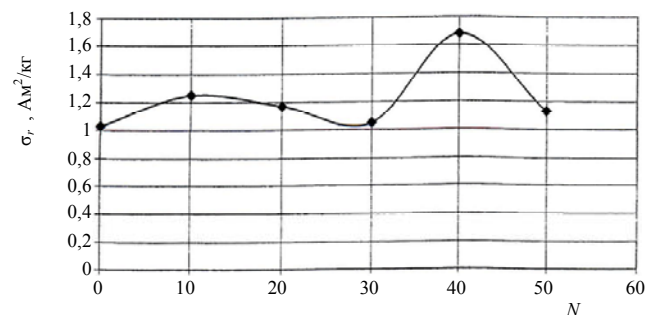
Рис. 3. Зависимость величины резонансного эффекта Мёссбауэра ε в феррите $Y_3Fe_5O_{12}$ от числа магнитных импульсов N



а



б



в

Рис. 4. Зависимости от числа магнитных импульсов N следующих характеристик $Y_3Fe_5O_{12}$: а — намагниченности насыщения σ_s , б — коэрцитивной силы H_c и в — остаточной намагниченности σ_r

Выводы

Проведенные исследования магнитных и локальных характеристик иттриевого феррита-граната $Y_3Fe_5O_{12}$ до и после магнитоимпульсной обработки позволили выявить перераспределение катионов Fe^{3+} между октаэдрическими узлами с различными локальными искажениями лигандного окружения. Установлена возможность изменения намагниченности насыщения и коэрцитивной силы феррита в результате магнитоимпульсной обработки.

Предполагается, что одной из причин изменения намагниченности насыщения $Y_3Fe_5O_{12}$ после магнитоимпульсной обработки является изменение спинового состояния ионов железа, локализованных в тетраэдрической подрешетке.

Авторы благодарны А. А. Вирюс за проведённые электроннозондовые исследования и Е. С. Савченко за магнитные исследования ферритов.

Исследования проведены при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (базовая часть государственного задания, задание № 340/2015, проект № 1416, а также соглашение о предоставлении субсидии от 27.06.2014 г. № 14.575.21.0030).

ЛИТЕРАТУРА

1. Башкиров Ш. Ш., Либерман А. В., Синявский В. И. Магнитная микроструктура ферритов. — Казань: Казанский университет, 1978.

2. Башкиров Ш. Ш., Ивойлов Н. Г., Монахов А. А. и др. // ФТТ. 1973. Т. 15. № 4. С. 1528.
3. Камзин А. С., Мальцев Ю. Н. // ФТТ. 1997. Т. 39. № 8. С. 1410.
4. Буренков Ю. А., Никаноров С. П. // ФТТ. 2002. Т. 44. № 2. С. 307.
5. Любутин И. С., Гаврилюк А. Г., Троян И. А. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2005. Т. 82. № 11. С. 797.
6. Шипко М. Н., Степович М. А., Полетаев В. А. и др. // Вестник Ивановского государственного энергетического университета. 2011. № 5. С. 49.
7. Вирюс А. А., Каминская Т. П., Шипко М. Н. и др. // Физика и химия обработки материалов. 2013. № 2. С. 71.
8. Заблоцкий А. В., Вирюс А. А., Каминская Т. П. и др. // Нано- и микросистемная техника. 2013. № 7. С. 2.
9. Комишина А. В., Помельникова А. С., Шипко М. Н. и др. // Технология металлов. 2013. № 1. С. 22.
10. Степович М. А., Шипко М. Н., Коровушкин В. В. и др. // Научный поиск. 2013. № 4(10). С. 63.
11. Комишина А. В., Помельникова А. С., Шипко М. Н. и др. // Технология металлов. 2014. № 1. С. 15.
12. Каминская Т. П., Коровушкин В. В., Попов В. В. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2014. № 12. С. 26.
13. Смагина А. В., Коровушкин В. В., Шипко М. Н. и др. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 10. С. 31.
14. Коровушкин В. В., Шипко М. Н., Староверов Б. А. и др. Патент РФ № 2476607, 2013.
15. Альшиц В. И., Даринская Е. В., Колдаева М. В. и др. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 5. С. 826.
16. Староверов Б. А., Степович М. А., Шипко М. Н. // Промышленные АСУ и контроллеры. 2011. № 8. С. 1.
17. Шипко М. Н., Степович М. А., Староверов Б. А. и др. // Промышленные АСУ и контроллеры. 2012. № 1. С. 2.
18. Гольданский В. И. Химические применения мессбауэровской спектроскопии. — М.: Мир, 1970.
19. Mahdi S. // Solide State Comm. 1996. Vol. 97. P. 471.
20. Karami M. A., Shokrollahi H., Hashemi B. // J. of Magnetism and Magnetic Materials 2012. Vol. 324. P. 3065.
21. Greneche J. M., Pascard H., Regnard J. R. // Solid State Communications. 1988. Vol. 65. No. 7. P. 713.

Influence of magnetic-pulse treatment on the magnetic characteristics of yttrium iron garnet

V. V. Korovushkin¹, V. G. Kostishin¹, M. A. Stepovich^{2, 3}, and M. N. Shipko^{3, 4}

¹ National Research Technological University "MISIS"
4 Leninskii av., Moscow, 119049, Russia
E-mail: krvsch@mail.ru, drvgkostishyn@mail

² Tsiolkovsky Kaluga State University
26 Stepan Razin str., Kaluga, 248023, Russia
E-mail: m.stepovich@rambler.ru

³ Plekhanov Russian University of Economics
36 Stremyanny al., Moscow, 117997, Russia
E-mail: ivrgteu_nir@mail.ru

⁴ Lenin Ivanovo State Power Engineering University
34 Rabfakovskaya str., Ivanovo, 153003, Russia
E-mail: michael-1946@mail.ru

Received October 21, 2015

By using a scanning electron microscopy and Mossbauer spectroscopy, the influence of weak (10...100 kA/m) low-frequency (10...20 Hz) pulse magnetic fields on a structure of surface and magnetic characteristics of yttrium iron garnet $Y_3Fe_5O_{12}$ have been investigated.

PACS: 75.80.+q; 76.80.+y; 81.20.-n; 89.20.Bb

Keywords: yttrium iron garnet, magnetic-pulse treatment, weak low-frequency magnetic field, magnetic characteristics, Mössbauer effect.

REFERENCES

1. Sh. Sh. Bashkirov, A. V. Liberman, and V. I. Sinyavskii, *Magnetic Microstructure of Ferrites* (Kazan Univer., Kazan, 1978) [in Russian].
2. Sh. Sh. Bashkirov, N. G. Ivoilov, A. A. Monakhov, et al., *Phys. Solid State* **15**, 1528 (1973).
3. A. S. Kamzin and Yu. N. Mal'tsev, *Phys. Solid State* **39**, 1410 (1997).
4. Yu. A. Burenkov and S. P. Nikanorov, *Phys. Solid State* **44**, 307 (2002).
5. I. S. Lyubutin, A. G. Gavriilyuk, I. A. Troyan, et al., *JETP Lett.* **82**, 797 (2005).
6. M. N. Shipko, M. A. Stepovich, V. A. Poletaev, et al., *Vestn. Ivanov. Gos. Energ. Univer.*, No. 5, 49 (2011).
7. A. A. Viryus, T. P. Kaminskaya, M. N. Shipko, et al., *Fiz. Khim. Obrab. Mater.*, No. 2, 71 (2013).
8. A. V. Zablotskii, A. A. Viryus, T. P. Kaminskaya, et al., *Nano- Microsystem. Tekhn.*, No. 7, 2 (2013).
9. A. V. Komshina, A. S. Pomel'nikova, M. N. Shipko, et al., *Tekhnol. Metal.*, No. 1, 22 (2013).
10. M. A. Stepovich, M. N. Shipko, V. V. Korovushkin, et al., *Nauch. Poisk*, No. 4(10), 63 (2013).
11. A. V. Komshina, A. S. Pomel'nikova, M. N. Shipko, et al., *Tekhnol. Metal.*, No. 1, 15 (2014).
12. T. P. Kaminskaya, V. V. Korovushkin, V. V. Popov, et al., *J. Surf. Invest.*, No. 12, 26 (2014).
13. A. V. Smagina, V. V. Korovushkin, M. N. Shipko, et al., *Zavod. Laborat.* **80** (10), 31 (2014).
14. V. V. Korovushkin, M. N. Shipko, B. A. Staroverov, et al., RF Patent No.2476607, 2013.
15. V. I. Al'shitz, E. V. Darinskaya, M. V. Koldaeva, et al., *Crystallogr. Rep.* **48**, 826 (2003).
16. B. A. Staroverov, M. A. Stepovich, and M. N. Shipko, *Promyshl. ASU Kontroller.*, No. 8, 1 (2011).
17. M. N. Shipko, M. A. Stepovich, B. A. Staroverov, et al., *Promyshl. ASU Kontroller.*, No. 1, 2 (2012).
18. V. I. Goldansky, *Chemical Use of Mössbauer Spectroscopy* (Mir, Moscow, 1970) [in Russian].
19. S. Mahdi, *Solide State Comm.* **97**, 471 (1996).
20. M. A. Karami, H. Shokrollahi, and B. Hashemi, *J. of Magnetism and Magnetic Materials* **324**, 3065 (2012).
21. J. M. Greneche, H. Pascard, and J. R. Regnard, *Solid State Communications* **65**, 713 (1988).

* * *