

На правах рукописи



ТРУСОВ ЛЕВ АРТЁМОВИЧ

**СИНТЕЗ ИЗ ОКСИДНЫХ СТЕКОЛ И СВОЙСТВА  
СУБМИКРО- И НАНОЧАСТИЦ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ**

Специальность

02.00.21 – химия твёрдого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Москва – 2010

Работа выполнена на Факультете наук о материалах и кафедре неорганической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель:

доктор химических наук  
**Казин Павел Евгеньевич**

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор  
**Каргин Юрий Фёдорович**  
Институт металлургии и материаловедения  
им. А.А. Байкова РАН

доктор химических наук  
**Кецко Валерий Александрович**  
Институт общей и неорганической  
химии им. Н.С. Курнакова РАН

Ведущая организация:

Национальный исследовательский  
технологический университет "МИСиС"

Защита состоится 2 апреля 2010 года в 17 часов 15 минут на заседании Диссертационного совета Д 501.002.05 при Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, МГУ, Факультет наук о материалах, лабораторный корпус Б (д. 1, стр. 73), ауд. 235.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан 2 марта 2010 г.

Учёный секретарь  
Диссертационного Совета Д 501.002.05,  
кандидат химических наук

 Е.А. Ерёмина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Магнитотвёрдые гексаферриты М-типа  $AFe_{12}O_{19}$  ( $A = Ba, Sr$ ) широко применяются в промышленности для изготовления постоянных магнитов [1]. Они отличаются сильной одноосной магнитокристаллической анизотропией, которая обеспечивает высокие значения коэрцитивной силы материала. Кроме того, гексаферриты отличаются высокой химической и термической стабильностью, что особенно важно для материалов с размерами частиц в нанометровом диапазоне. Помимо основного применения, гексаферриты являются перспективными материалами для создания элементов микроволновых устройств, работающих на частотах от 1 до 100 ГГц [2]. Наночастицы гексаферритов могут найти применение в носителях информации высокой плотности, магнитных композитах и наноструктурах, а также в области медицины [3-4].

Магнитные свойства материалов на основе гексаферритов в значительной мере определяются микроструктурой – размерами и формой частиц, а также характером их организации. Наибольший интерес представляет получение однодоменных частиц, имеющих размеры менее 500 нм, так как у таких частиц наблюдаются максимальные значения коэрцитивной силы. Однако в настоящее время проблема получения частиц гексаферритов с требуемыми характеристиками не решена полностью. Большинство методик синтеза позволяет получать лишь спечённые агрегаты частиц, дальнейшее использование которых ограничено только традиционными областями применения (керамика и магнитные порошковые наполнители).

Метод кристаллизации оксидных стёкол [5] отличается тем, что позволяет получать субмикронные частицы гексаферрита, изолированные друг от друга немагнитной матрицей, которая препятствует спеканию частиц. При этом на морфологию магнитной фазы можно влиять посредством варьирования составов исходных стёкол и условий их термообработки. Кроме того, этот метод позволяет проводить замещение ионов металлов в структуре

гексаферрита путём введения легирующих добавок непосредственно в расплав в процессе изготовления стекла. Наиболее интересной является система  $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ , так как в ней присутствует широкая область существования гексаферрита стронция, а закристаллизовавшиеся в стёклах магнитные частицы могут быть легко выделены путём растворения боратной матрицы.

Вместе с тем, выполненные ранее исследования ограничивались в основном получением и исследованием конечного стеклокерамического материала, содержащего довольно крупные субмикронные частицы гексаферрита стронция. До сих пор почти нет надежных данных о первых этапах кристаллизации стекла. Не разработаны методы выделения наночастиц магнитной фазы из таких материалов в удобном для дальнейшего применения виде.

В настоящей работе исследуются процессы кристаллизации частиц гексаферрита стронция в стёклах базовой системы  $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ , а также влияние модифицирующих добавок оксидов натрия и алюминия. Оксид натрия может улучшать способность расплавов к стеклованию и одновременно снижать температуру синтеза. Присутствие оксида алюминия может приводить к легированию гексаферрита и изменению его магнитных свойств.

Цель работы: Разработка методов синтеза частиц гексаферрита стронция, обладающих широким спектром магнитных свойств и размеров, с использованием процессов кристаллизации оксидного стекла.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи:

- синтезировать образцы стеклокерамики в широком интервале температур термообработки и исследовать свойства полученных магнитных частиц;
- определить общие закономерности процессов формирования магнитной фазы в стёклах;
- определить влияние добавок оксидов натрия и алюминия на процессы кристаллизации стёкол и свойства образующихся частиц гексаферрита;

- выделить частицы гексаферрита из стеклокерамики и исследовать их микроструктуру и магнитные свойства;
- изготовить модельные упорядоченные структуры из наночастиц гексаферрита стронция.

В качестве объектов исследования выступают образцы стёкол и стеклокерамики в системе  $(\text{Na}_2\text{O})\text{-SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-(Al}_2\text{O}_3\text{)-B}_2\text{O}_3$ , а также выделенные из стеклокерамики нано- и субмикрочастицы гексаферрита стронция.

Научная новизна работы заключается в следующих положениях, которые выносятся на защиту:

1. Обнаружено, что в стекле состава  $14\text{SrO-6Fe}_2\text{O}_3\text{-12B}_2\text{O}_3$  с ростом температуры сначала кристаллизуются суперпарамагнитные наночастицы  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , затем из них формируются ферромагнитные пластинчатые наночастицы гексаферрита стронция, которые при повышении температуры укрупняются в процессе рекристаллизации. Характерные температуры процессов можно установить по данным ДТА.
2. Показано, что добавки оксида натрия снижают температуры кристаллизации гексаферрита стронция в стёклах, а присутствие оксида алюминия в стекле приводит к легированию гексаферрита алюминием и позволяет получать субмикронные частицы  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  ( $x < 2$ ), обладающие рекордными значениями коэрцитивной силы вплоть до 12500 Э.
3. Показано, что методом пиролиза аэрозоля, содержащего нитраты стронция и железа и борную кислоту, можно получать аморфные продукты, при последующей термообработке которых образуются изолированные субмикронные частицы гексаферрита стронция в боратной матрице.
4. Впервые получены и описаны стабильные коллоидные системы (золи) на основе высококоэрцитивных частиц  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ .

5. Впервые получены упорядоченные массивы нитей, образованных частицами гексаферрита стронция, в матрицах анодного оксида алюминия.

Практическая ценность работы:

1. Синтезированные в работе частицы гексаферрита стронция характеризуются широким спектром магнитных свойств и могут быть использованы для создания различного рода материалов и устройств, например, носителей информации с высокой надёжностью и плотностью записи.
2. Коллоидные растворы (золи) на основе магнитотвёрдых наночастиц могут являться исходным материалом для создания магнитных плёнок и покрытий, а также наноструктур и композитов. Кроме того, перспективным является применение подобных магнитных наночастиц в медицине.
3. Полученные в работе нити  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  в матрице анодного оксида алюминия благодаря высокой коэрцитивной силе и упорядоченному вертикальному расположению могут быть использованы для создания структурированного магнитного носителя для записи информации.

Личный вклад автора. В основу диссертации положены результаты научных исследований, выполненных непосредственно автором в 2007 – 2009 годах. Автор лично провёл синтез образцов, выполнил измерения магнитных характеристик и исследование микроструктуры методом РЭМ, а также лично обработал и интерпретировал все полученные экспериментальные данные.

В выполнении отдельных разделов работы принимали участие студенты ФНМ и Химического факультета МГУ Кушнир С.Е., Усович О.В., Петров Н.А. и Гордеева К.С., у которых автор был руководителем курсовых и научных работ. Плёнки анодного оксида алюминия с упорядоченной структурой пор были получены студенткой ФНМ МГУ Лукацкой М.Р.

Апробация работы. Результаты работы были доложены на международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, 2007 – 2009), всероссийской школе-конференции «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении» (Воронеж, 2007), международной научной конференции «Химия твёрдого тела и современные микро- и нанотехнологии» (Кисловодск, 2007, 2008), XVIII Менделеевском конгрессе по общей и прикладной химии (Москва, 2007), международной конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Суздаль, 2008), международном Форуме по нанотехнологиям (Москва, 2008), всероссийской конференции Нано-2009 (Екатеринбург, 2009), международных конференциях HighMatTech (Киев, 2007), International Conference of Nanoscale Magnetism (Стамбул, 2007), Moscow International Symposium on Magnetism (Москва, 2008), E-MRS Fall Meeting (Варшава, 2008 – 2009), International Conference on Magnetism (Карлсруэ, 2009).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 20 работах, в том числе в 4 статьях в российских и зарубежных научных журналах и 16 тезисах докладов на всероссийских и международных научных конференциях. Также был получен 1 патент РФ. Список основных работ приведён в конце автореферата.

Объём и структура работы. Диссертационная работа изложена на 127 страницах машинописного текста, иллюстрирована 81 рисунком и 25 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 172 ссылки. Работа состоит из введения, трёх глав (обзор литературы, экспериментальная часть, обсуждение результатов), выводов и списка цитируемой литературы.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи, показаны научная новизна и практическая значимость исследований.

2. В обзоре литературы подробно рассмотрены структура и магнитные свойства гексаферритов М-типа. Особое внимание уделено зависимости магнитных свойств от микроструктуры и химического состава материалов на основе гексаферритов. Также изложены основные методы получения мелкодисперсных гексаферритов М-типа. В отдельном разделе подробно описаны современные достижения в области синтеза гексаферритов методом кристаллизации стёкол. Также обсуждены проблемы получения стабильных коллоидных систем на основе магнитотвёрдых частиц гексаферритов.

3. Экспериментальная часть содержит описание методик синтеза и исследования обсуждаемых в работе образцов.

Образцы стёкол получали по следующей схеме. Смеси исходных реагентов ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) отжигали в алундовом тигле в муфельной печи при  $700^\circ\text{C}$  в течение 4 ч (для дегидратации борной кислоты и частичного разложения карбоната стронция). Спечённые продукты растирали в агатовой ступке. Полученные порошки помещали в платиновый тигель и плавил в трубчатой печи при температурах  $1200 - 1400^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. Далее расплав закачивали между вращающимися стальными валами в воду. При этом получались пластинки стекла толщиной  $0.1 - 0.2$  мм и площадью поверхности несколько квадратных миллиметров. По этой методике были получены стёкла следующих номинальных составов:  $14\text{SrO}-6\text{Fe}_2\text{O}_3-12\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-9\text{SrO}-6\text{Fe}_2\text{O}_3-8\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $4\text{Na}_2\text{O}-9\text{SrO}-6\text{Fe}_2\text{O}_3-8\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $n\text{SrO}-5.5\text{Fe}_2\text{O}_3-4.5\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{B}_2\text{O}_3$  ( $n = 11, 13, 15$ ),  $\text{Na}_2\text{O}-12\text{SrO}-5.5\text{Fe}_2\text{O}_3-4.5\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{B}_2\text{O}_3$  и  $4\text{Na}_2\text{O}-9\text{SrO}-5.5\text{Fe}_2\text{O}_3-4.5\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{B}_2\text{O}_3$ . Типичный для боратной системы состав  $14\text{SrO}-6\text{Fe}_2\text{O}_3-12\text{B}_2\text{O}_3$  был выбран на основе данных о фазовой диаграмме системы. Для выбора остальных составов,

содержащих оксиды натрия и алюминия, также учитывались данные по соответствующим двойным системам.

Для получения образцов стеклокерамики стёкла подвергали термообработке в двух основных режимах:

- нагрев образцов стёкол в печи со скоростью  $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  до температур 630, 680, 740, 850 и  $950^{\circ}\text{C}$  (состав  $14\text{SrO}-6\text{Fe}_2\text{O}_3-12\text{B}_2\text{O}_3$ );
- внесение стекла в предварительно разогретую до температуры  $450-970^{\circ}\text{C}$  печь и выдержка при этой температуре в течение 2 ч (все составы).

Применение других режимов термообработки оговаривается дополнительно.

Для выделения магнитных частиц стеклокерамические образцы измельчали в агатовой ступке и обрабатывали растворами соляной (1 – 3 вес. %) или уксусной кислот (5 – 10 вес. %) при нагревании до  $70^{\circ}\text{C}$ . Перемешивание проводили путём ультразвукового воздействия в течение 5 – 15 минут. Затем магнитную фазу осаждали с использованием постоянного магнита, а раствор удаляли декантацией. После этого осадок промывали дистиллированной водой и сушили при температурах  $30-70^{\circ}\text{C}$ . При растворении стеклокерамики, содержащей частицы размерами менее 100 нм, происходит формирование коллоидного раствора. С целью удаления растворённых солей проводили коагуляцию частиц раствором сильного электролита (например,  $\text{CaCl}_2$ ), магнитный осадок отделяли, а оставшийся раствор декантировали. Полученный осадок диспергировали в дистиллированной воде при помощи ультразвука. Удаление крупных магнитных частиц и агрегатов проводили путём их осаждения в магнитном поле. Полученные коллоидные растворы обладали  $\text{pH} \sim 3-5$ .

Для получения частиц  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  в боратной матрице методом пиролиза аэрозолей использовали нитрат железа, борную кислоту и нитрат стронция. Растворы исходных реагентов нагревали до  $60^{\circ}\text{C}$  для растворения борной кислоты и разбавляли дистиллированной водой до концентрации ионов железа 0.4 моль/л. Полученные растворы переводили в аэрозольное состояние посредством ультразвукового распылителя с рабочей частотой 1.7 МГц.

Аэрозоль пропускали через кварцевую трубку, находящуюся в нагретой печи. Термическое разложение (пиролиз) аэрозоля проводили при температурах печи 650°C, 750°C и 850°C. В качестве газа-носителя использовали атмосферный воздух при скорости потока 10 л/мин. На выходе из кварцевой трубки частицы полученного вещества улавливали с помощью стеклянного фильтра, соединённого с водоструйным насосом. Для кристаллизации частиц гексаферрита стронция полученный при 750°C продукт пиролиза изотермически отжигали при температурах в интервале 650 – 900°C в течение 2 ч.

Для получения нитей из частиц  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  использовали плёнки анодного оксида алюминия (anodic aluminum oxide, AAO), обладающие упорядоченной системой цилиндрических пор со средним диаметром около 200 нм. Толщина плёнок составляла 100 – 200 мкм. Также применяли плёнки, имеющие так называемый «запирающий» слой с диаметром пор меньшим, чем в основной части. Внедрение наночастиц  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  в поры анодного оксида алюминия проводили путём фильтрации коллоидных растворов. Для этого использовали специальную тефлоновую ячейку. Для предотвращения механического повреждения плёнки пористого  $\text{Al}_2\text{O}_3$  её вплотную прижимали к поддерживающей крупнопористой полимерной мембране (диаметр пор > 2 мкм). Ячейку через штуцер соединяли с баллоном, заполненным сжатым аргоном, и проводили фильтрацию коллоидного раствора через плёнку анодного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  под давлением 5 – 7 атм. Скорость потока жидкости поддерживали на уровне около 0.1 мл/мин. После завершения процесса фильтрации не вошедшие в поры частицы гексаферрита механически удаляли с поверхности мембраны.

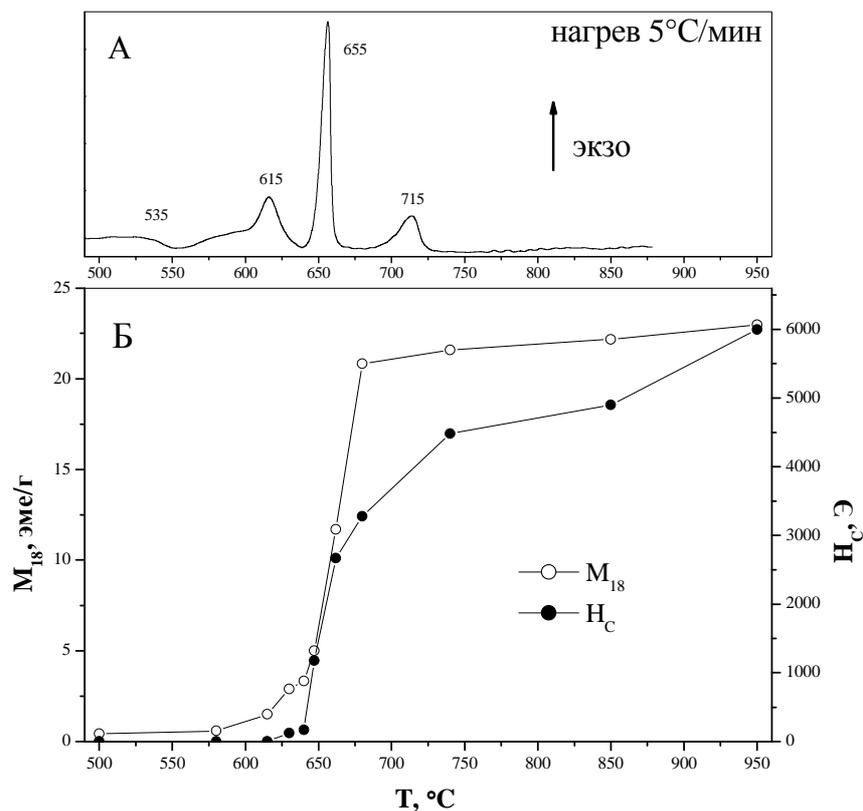
Для исследования образцов были задействованы следующие методы: рентгенофазовый анализ (дифрактометр Rigaku D/Max-2500), растровая электронная микроскопия (Leo Supra 50VP), просвечивающая электронная микроскопия (LEO 912 AB Omega), рентгеноспектральный микроанализ (Oxford Instruments Energy+), дифференциальный термический анализ

(PerkinElmer Pyris Diamond и NETZSCH STA Jupiter 449C), динамическое светорассеяние (Malvern Zetasizer Nano ZS), масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (PerkinElmer Elan DRC II), статические магнитные измерения (весы Фарадея, СКВИД-магнитометр Cryogenic S700) и магнитные измерения в переменных полях (прибор для измерения комплексной магнитной восприимчивости с криогенной установкой APD Cryogenics).

4. Обсуждение результатов. В данной главе представлены полученные экспериментальные данные и их обсуждение.

Для подробного изучения процессов формирования магнитной фазы при отжиге стекла был выбран номинальный состав  $14\text{SrO}-6\text{Fe}_2\text{O}_3-12\text{B}_2\text{O}_3$ . Такое стекло содержит около 30 вес. % оксида железа и обладает хорошей способностью к стеклообразованию, что позволяет воспроизводимо получать аморфные образцы стекла при закалке расплава. На основании данных ДТА, РФА, магнитных измерений и электронной микроскопии была установлена последовательность формирования магнитных фаз в стекле при термообработке. При нагревании стекла выше температуры стеклования ( $535^\circ\text{C}$ ) сначала происходит образование магнитной фазы со структурой шпинели ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Кристаллизации этой фазы соответствует первый экзотермический эффект на термограмме при  $615^\circ\text{C}$  (рис. 1). Полученные частицы имеют размеры около 10 нм и проявляют суперпарамагнитное поведение. Вторым экзотермическим пиком ( $655^\circ\text{C}$ ) соответствует расстекловыванию всего объема материала с образованием гексаферрита стронция  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  и метастабильной фазы бората  $\text{SrB}_2\text{O}_4$ . В сильно неравновесных условиях при снятии кинетических затруднений формируются анизотропные частицы  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  – в виде тонких пластинок диаметром 65 нм и толщиной около 5 нм. К этому моменту в системе образуется всё возможное количество гексаферрита стронция, а шпинельная фаза исчезает. Последний экзотермический эффект ( $715^\circ\text{C}$ ) связан с переходом метастабильной модификации  $\text{SrB}_2\text{O}_4$  в стабильную. При дальнейшем росте температуры основную роль играют процессы рекристаллизации – размер частиц

гексаферрита увеличивается, и они приобретают гексагональную огранку. С ростом температуры падает отношение диаметра частиц к толщине, что приводит к увеличению коэрцитивной силы. При 950°C частицы гексаферрита имеют форму гексагональных пластин со средним диаметром 460 нм и толщиной 180 нм.

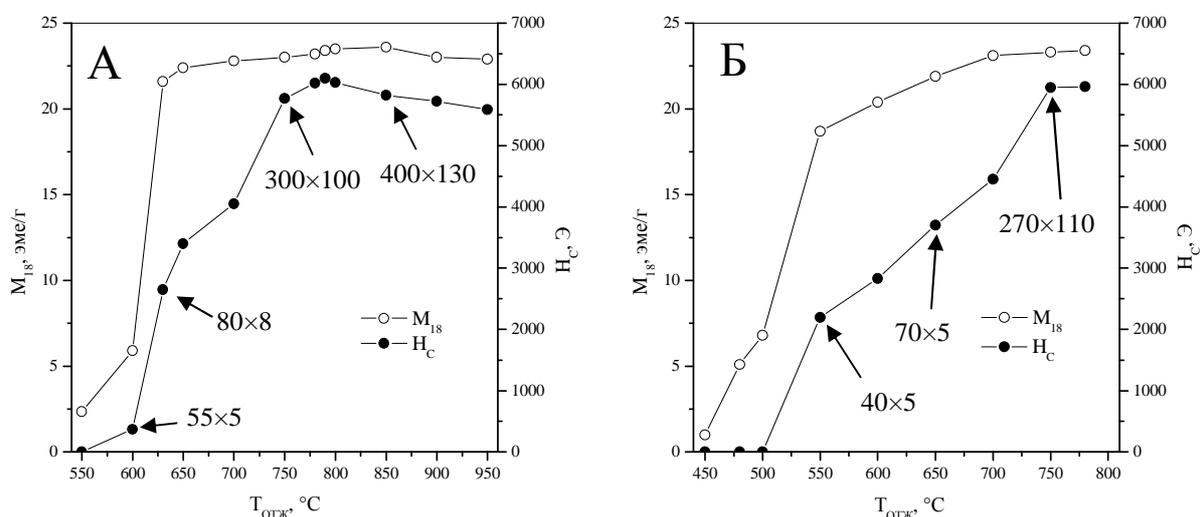


**Рис. 1.** Данные ДТА для образца стекла состава  $14\text{SrO}-6\text{Fe}_2\text{O}_3-12\text{B}_2\text{O}_3$  (А). Намагниченность при 18 кЭ и коэрцитивная сила образцов стеклокерамики (Б).

Таким образом, можно выделить три температурных диапазона кристаллизации стекла. При температурах 535 – 630°C в стекле формируются суперпарамагнитные частицы со структурой шпинели. Увеличение времени выдержки при этих температурах приводит к росту размера частиц, однако они остаются суперпарамагнитными. В интервале 630 – 740°C образуются пластинчатые наночастицы  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , имеющие коэрцитивную силу 2000 – 4500 Э. При более высоких температурах протекает рекристаллизация, в результате которой формируются субмикронные частицы гексаферрита с коэрцитивной силой до 6000 Э. Аналогичные температурные диапазоны

наблюдались и для стёкол других исследуемых составов, их можно предсказывать исходя из данных ДТА, а также прогнозировать микроструктуру и магнитные свойства образцов.

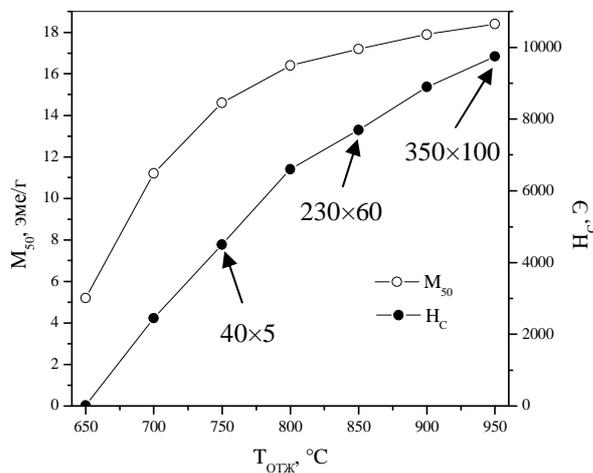
Добавление оксида натрия к боратым стёклам приводит к понижению температуры плавления и улучшению способности расплавов к стеклообразованию. При этом понижаются температура стеклования и температура кристаллизации гексаферрита стронция. Магнитные характеристики образцов стеклокерамики составов  $\text{Na}_2\text{O}-9\text{SrO}-6\text{Fe}_2\text{O}_3-8\text{B}_2\text{O}_3$  и  $4\text{Na}_2\text{O}-9\text{SrO}-6\text{Fe}_2\text{O}_3-8\text{B}_2\text{O}_3$  и соответствующие размеры частиц гексаферрита приведены на рисунке 2.



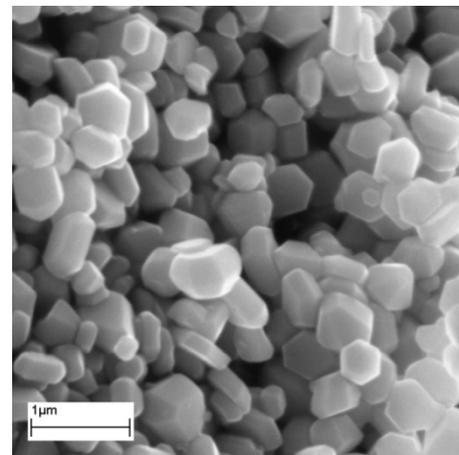
**Рис. 2.** Зависимость намагниченности при 18 кЭ и коэрцитивной силы образцов стеклокерамики составов  $\text{Na}_2\text{O}-9\text{SrO}-6\text{Fe}_2\text{O}_3-8\text{B}_2\text{O}_3$  (А) и  $4\text{Na}_2\text{O}-9\text{SrO}-6\text{Fe}_2\text{O}_3-8\text{B}_2\text{O}_3$  (Б) от температуры отжига в течение 2 ч. Также указаны средние размеры частиц гексаферрита стронция в нанометрах.

Присутствие оксида алюминия в стёклах приводит к росту температуры плавления. Однако это позволяет получить субмикронные частицы гексаферрита стронция, в структуре которого часть атомов железа замещена алюминием. В полученных образцах степень замещения в  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  составляет  $x = 1 - 2$ . Это приводит к падению намагниченности насыщения, но, с другой стороны, и к значительному росту коэрцитивной силы. Данные магнитных измерений образцов стеклокерамики состава  $13\text{SrO}-5.5\text{Fe}_2\text{O}_3-$

$4.5\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{B}_2\text{O}_3$ , полученных в процессе отжига в течение 2 ч, приведены на рисунке 3. При  $T_{\text{отж}} = 950^\circ\text{C}$  значение коэрцитивной силы достигает 9750 Э, что существенно превосходит значения  $H_C$  незамещенных частиц гексаферрита. Изображение соответствующих частиц гексаферрита приведено на рисунке 4.



**Рис. 3.** Зависимость намагниченности при 50 кЭ и коэрцитивной силы образцов стеклокерамики состава  $13\text{SrO}-5.5\text{Fe}_2\text{O}_3-4.5\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{B}_2\text{O}_3$  от температуры отжига (2 ч). Указаны средние размеры частиц гексаферрита стронция в нанометрах.

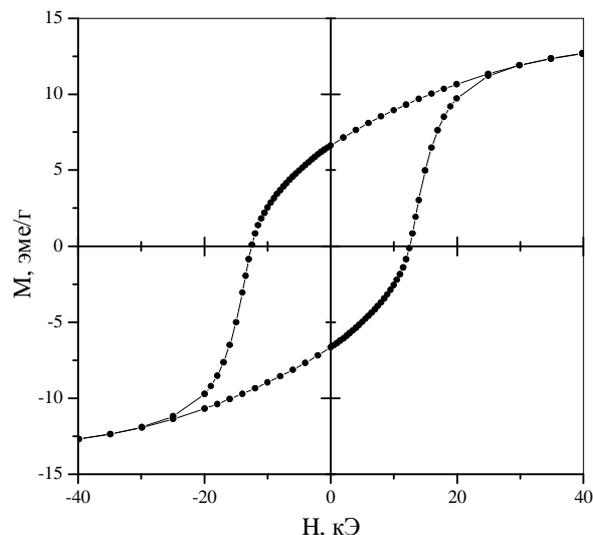


**Рис. 4.** Частицы гексаферрита, выделенные из образца стеклокерамики состава  $13\text{SrO}-5.5\text{Fe}_2\text{O}_3-4.5\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{B}_2\text{O}_3$  ( $T_{\text{отж}} = 950^\circ\text{C}$ , 2 ч).

Распределение алюминия по кристаллографическим позициям в структуре гексаферрита было изучено методом полнопрофильного анализа дифрактограммы порошка, выделенного из стеклокерамики номинального состава  $13\text{SrO}-5.5\text{Fe}_2\text{O}_3-4.5\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{B}_2\text{O}_3$  ( $T_{\text{отж}} = 950^\circ\text{C}$ , 2 ч). Содержание алюминия составило  $x = 1.3(1)$ , что хорошо согласуется с результатами других методов (элементный анализ и магнитные измерения). В кристаллической структуре гексаферритов М-типа (пространственная группа  $R\bar{6}_3/mmc$ ,  $Z = 2$ ) имеется пять кристаллографических позиций атомов железа [6]. Алюминий преимущественно входит в позицию  $2a$ , где замещено 0.41(1) атомов железа, тогда как в позиции  $12k$  – 0.14(1), а в позиции  $2b$  – 0.05(1) атомов железа. Это связано с тем, что для ионов  $\text{Al}^{3+}$  ( $2p^6$ ) предпочтительным является высокосимметричное октаэдрическое окружение (позиции  $2a$  и  $12k$ ) [7]. В этих позициях располагаются ионы железа, несущие нескомпенсированный

магнитный момент, поэтому замещение приводит к падению намагниченности насыщения. По модели Стонера-Вольфарта [8] выражение для расчёта коэрцитивной силы имеет вид  $H_c = 0.48 \cdot (2 \cdot \frac{K_1}{M_s} + N_{eff} \cdot M_s)$ , где  $K_1$  – константа магнитокристаллической анизотропии,  $M_s$  – намагниченность насыщения материала,  $N_{eff}$  – эффективный размагничивающий фактор ( $N_{eff} < 0$  для пластинчатых частиц). Значительное увеличение коэрцитивной силы происходит вследствие того, что с ростом степени замещения железа на алюминий в гексаферрите  $M_s$  падает быстрее, чем  $K_1$ .

Использование предварительных отжигов позволяет поднять температуру итоговой термообработки и повысить степень замещения железа на алюминий. Так, образцы, отожжённые сначала по 2 ч при 750 и 850°C и далее при 970°C в течение 24 ч, обладают коэрцитивной силой 12500 Э при степени замещения  $x = 2$  (рис. 5).

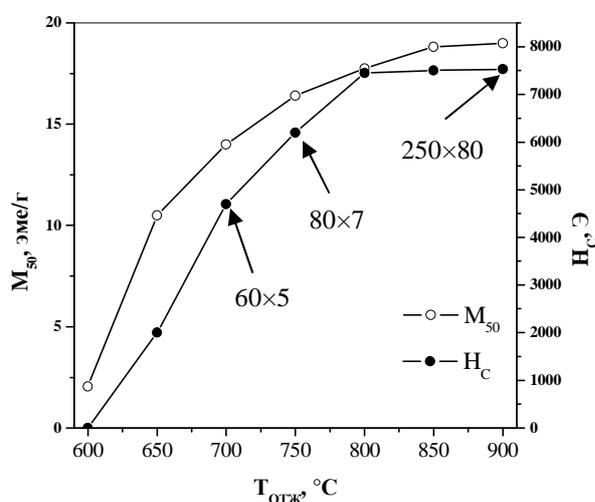


**Рис. 5.** Зависимость  $M(H)$  для образца стеклокерамики номинального состава  $13\text{SrO}-5.5\text{Fe}_2\text{O}_3-4.5\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{B}_2\text{O}_3$ . Предварительный отжиг – 750°C (2 ч) + 850°C (2 ч). Финальный отжиг при 970°C в течение 24 ч.

Полученное значение  $H_c$  является рекордным для материалов на основе ферритов и в два раза превосходит коэрцитивную силу незамещённого гексаферрита стронция. Ключевым моментом является то, что при синтезе из стекла частицы гексаферрита остаются однодоменными, в то время как получение алюминий-замещённых гексаферритов другими методами требует

спекания при высоких температурах, что приводит к неконтролируемому формированию частиц с размерами больше предела однодоменности.

Образцы в системе  $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  достаточно тугоплавки при номинальном содержании гексаферрита более 30 %. Также снижается способность расплавов к стеклообразованию, поэтому для получения стёкол требуются большие скорости охлаждения. Для модификации свойств стёкол этой системы были использованы добавки оксида натрия. Магнитные свойства стеклокерамики состава  $4\text{Na}_2\text{O-9SrO-5.5Fe}_2\text{O}_3\text{-4.5Al}_2\text{O}_3\text{-4B}_2\text{O}_3$  в зависимости от температуры отжига приведены на рисунке 6.

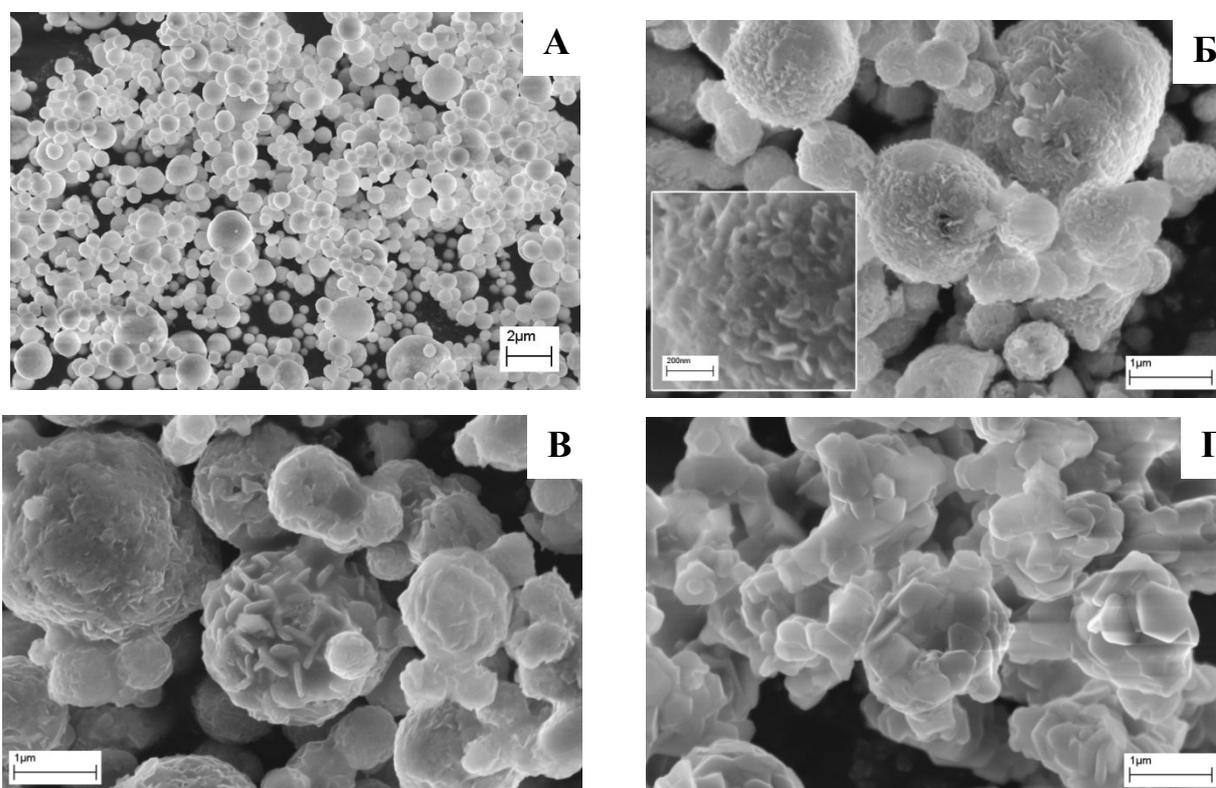


**Рис. 6.** Зависимость намагниченности при 50 кЭ и коэрцитивной силы образцов стеклокерамики состава  $4\text{Na}_2\text{O-9SrO-5.5Fe}_2\text{O}_3\text{-4.5Al}_2\text{O}_3\text{-4B}_2\text{O}_3$  от температуры отжига (2 ч). Указаны средние размеры частиц гексаферрита стронция в нанометрах.

Пиролиз аэрозолей был опробован в качестве альтернативного метода получения однодоменных частиц гексаферрита стронция, распределённых в немагнитной матрице. В нашей реализации к исходному раствору солей (нитраты стронция и железа) была добавлена борная кислота, что обеспечило формирование бората стронция, препятствующего спеканию и чрезмерному увеличению частиц гексаферрита. Соотношение компонентов исходного раствора для пиролиза соответствовало продукту пиролиза номинального состава  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}\text{-6SrB}_2\text{O}_4$ . В процессе пиролиза при  $750^\circ\text{C}$  был получен рентгеноаморфный парамагнитный порошок, который в дальнейшем был

использован для получения магнитных композитов. Продукт пиролиза состоял из сферических гранул диаметром 0.3 – 2 мкм (рис. 7А).

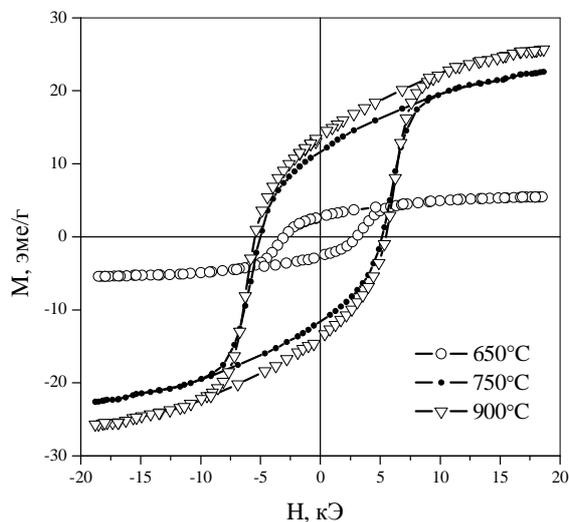
После отжига микроструктура материала имеет сходство со стеклокерамическими композитами, содержащими гексаферриты М-типа, – пластинчатые частицы распределены в боратной матрице (рис. 7Б-Г). Средние размеры частиц составляют 80 нм × 20 нм, 200 нм × 40 нм и 450 нм × 100 нм для температур отжига 650°C, 750°C и 900°C, соответственно, и не превышают предела однодоменности для гексаферрита стронция, что обеспечивает высокие значения коэрцитивной силы материала до 5500 Э (рис. 8).



**Рис. 7.** Микрофотографии продукта пиролиза при 750°C (А) и образцов композитов, отожжённых при 650°C (Б), 750°C (В) и 900°C (Г).

Таким образом, метод пиролиза аэрозолей позволяет синтезировать однодоменные частицы гексаферрита. Полученный материал аналогичен магнитной стеклокерамике, и частицы могут быть легко выделены в виде порошков при обработке материала разбавленными растворами кислот. Данный подход имеет ряд преимуществ по сравнению со стеклокерамическим методом. Так, для приготовления аморфного прекурсора не требуется получение

расплава. Это избавляет от необходимости использовать высокие температуры для плавления и контролировать гомогенность в жидкой фазе. Кроме того, возможно получение составов, лежащих вне области стеклования, в том числе со значительным содержанием гексаферрита стронция.



**Рис. 8.** Петли магнитного гистерезиса образцов композитов  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}\cdot 6\text{SrB}_2\text{O}_4$ , отожжённых при разных температурах.

В процессе выделения магнитных наночастиц из образцов стеклокерамики путём обработки разбавленными кислотами было обнаружено образование устойчивых коллоидных растворов (золей). Полученные коллоиды являются прозрачными и стабильными в течение длительного времени, а при продолжительном (несколько часов) воздействии поля постоянного магнита происходит их концентрирование. Стабилизация частиц обусловлена ионно-электростатическими факторами и обеспечивается отталкиванием диффузных частей двойного электрического слоя, который образуется при специфической адсорбции ионов электролита (в данном случае, ионов  $\text{H}^+$ ) на поверхности частиц. Полученные коллоидные растворы устойчивы в интервале  $\text{pH} = 2 - 5$ . В данной работе детальное исследование их стабильности не проводилось. Свойства всех полученных коллоидных частиц приведены в таблице 1. Большой интерес представляют коллоидные растворы на основе наночастиц гексаферрита стронция, обладающих значительными величинами коэрцитивной силы и намагниченности. Стабилизация таких частиц представляет

определённые трудности в силу сильных магнитных взаимодействий между частицами, и подобные системы в литературе не были описаны ранее.

**Таблица 1.** Характеристики коллоидных растворов и частиц, полученных при растворении стеклокерамики.

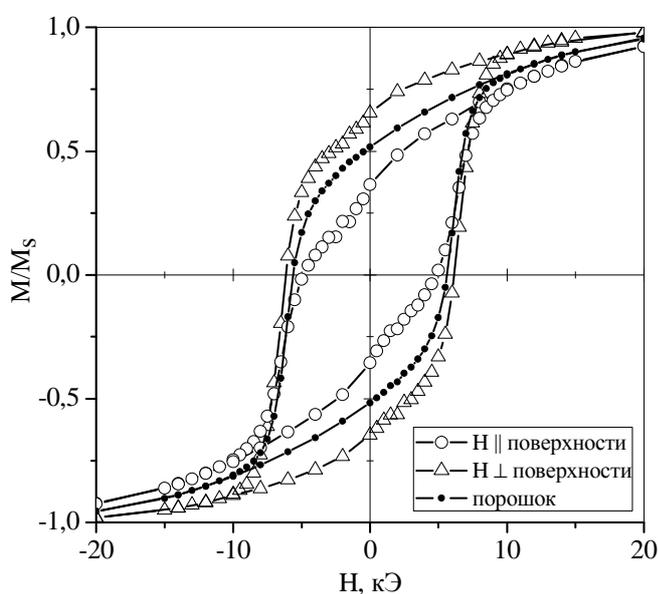
Состав стекла	Режим отжига	Размер *, нм (ПЭМ)	ζ-потенциал, мВ рН ~ 4	M <sub>18</sub> , эме/г	M <sub>R</sub> , эме/г	N <sub>C</sub> , Э
14SrO-6Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 12B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	630°C (5°C/мин)	11	46	10	~ 0	< 100
	680°C (5°C/мин)	65 × 6	46	58	30	2800
	740°C (5°C/мин)	70 × 7	63	59	30	3800
	570°C (20 ч)	17	40	16	–	–
4Na <sub>2</sub> O-9SrO- 6Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -8B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	480°C (2 ч)	4		14.5	–	–
4Na <sub>2</sub> O-9SrO- 5.5Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 4.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -4B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	700°C (2 ч)	60 × 5	45	46	24	4500
	750°C (2 ч)	80 × 7		50	27	5600

\* для пластинчатых частиц указаны диаметр и толщина

Коллоидные растворы (золи) были использованы для получения упорядоченных массивов нитей, состоящих из частиц SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>. Для формирования таких материалов широко используются матрицы анодного оксида алюминия (anodic alumina oxide, ААО), в поры которых осаждают магнитные материалы [9]. Наибольшее развитие получило электрохимическое заполнение пор металлами – железом, кобальтом и никелем, однако этот метод не может быть применён для получения гексаферритов М-типа, так как они являются диэлектриками. Теоретически возможно проводить заполнение пор матрицы прекурсорами для синтеза гексаферритов (например, по методу соосаждения или золь-гель методу), однако на практике сложно добиться высокой плотности заполнения. Кроме того, для синтеза гексаферритов

необходимы высокие температуры, приводящие к разрушению матрицы. Поэтому нами был предложен метод, основанный на фильтрации коллоидных растворов через пористые мембраны анодного оксида алюминия. Для фильтрации были выбраны частицы, полученные из стекла состава  $4\text{Na}_2\text{O}-9\text{SrO}-5.5\text{Fe}_2\text{O}_3-4.5\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{B}_2\text{O}_3$  в процессе отжигов при  $750^\circ\text{C}$  и  $700^\circ\text{C}$  (см. табл. 1).

Оказалось, что полученные мембраны ААО с внедрёнными частицами гексаферрита обладают существенной анизотропией магнитных свойств – форма петель магнитного гистерезиса зависит от направления внешнего магнитного поля (рис. 9). Магнитные характеристики приведены в таблице 2.

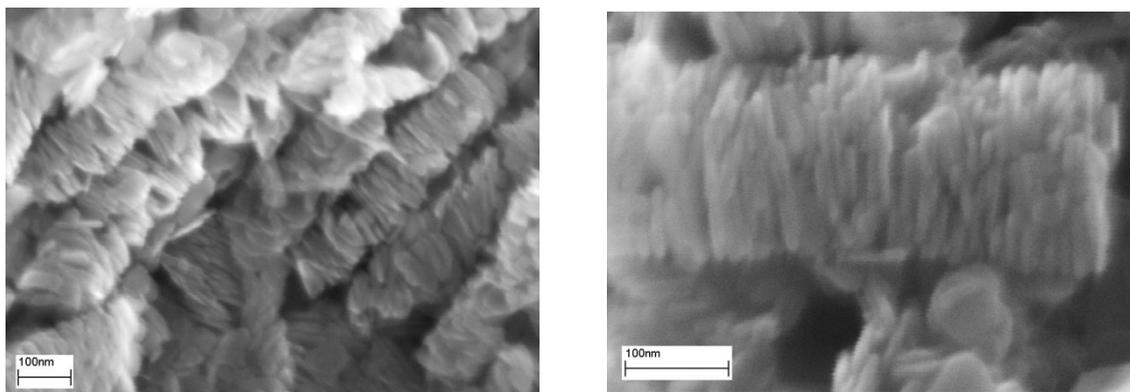


**Рис. 9.** Зависимости  $M(H)$  для композитов  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{AAO}$  при разных направлениях внешнего поля.

**Таблица 2.** Магнитные характеристики частиц  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  в порах мембраны ААО.

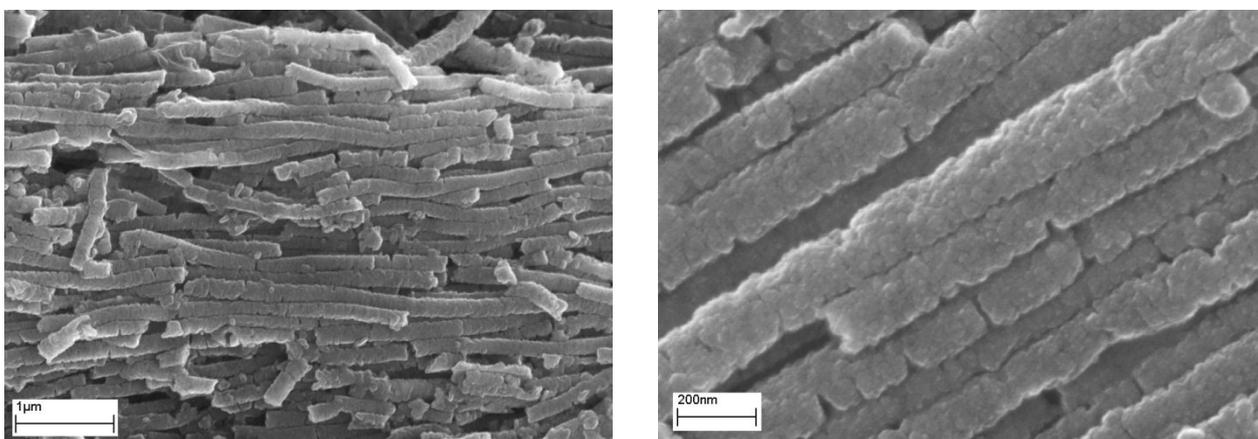
	$H_c$ , Э	$M_r/M_s$
$H \perp$ поверхности мембраны	6150	0.65
$H \parallel$ поверхности мембраны	4800	0.36
порошок	5600	0.51

Анизотропия свойств может объясняться наличием преимущественной ориентации пластинчатых частиц  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  с направлением оси лёгкого намагничивания (т.е. кристаллографической оси  $c$ ), совпадающим с направлением пор мембраны. Путём растворения матрицы анодного оксида алюминия было установлено, что частицы гексаферрита в порах формируют стопки (рис. 10). Диаметр таких агломератов равен диаметру пор (200 нм), а длина в среднем составляет 600 нм.



**Рис. 10.** Агломераты частиц, выделенные при растворении матрицы анодного оксида алюминия.

Для контролируемого заполнения пор было предложено использование так называемых запирающих слоёв – участков мембраны, имеющих меньший диаметр пор, чем в основной её части. Толщина рабочей части до запирающего слоя составила около 50 мкм. Это позволило получить протяжённые нити, состоящие из частиц  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Толщина нитей соответствует диаметру пор мембраны анодного оксида алюминия, а длина достигает 20 мкм. Нити расположены преимущественно параллельно друг другу, повторяя структуру шаблона.



**Рис. 11.** Нити из наночастиц  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , сформировавшиеся в мембранах ААО с запирающим слоем (на образцы был напылён слой углерода).

Таким образом, было показано, что возможно создание модельных наноструктур на основе высококоэрцитивных частиц  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Также коллоидные растворы могут быть применены для создания различного рода магнитных покрытий и плёнок.

## ВЫВОДЫ

1. Определена последовательность формирования магнитных фаз в стекле состава  $14\text{SrO}-6\text{Fe}_2\text{O}_3-12\text{B}_2\text{O}_3$  при его термообработке. Установлено, что в интервале температур  $550 - 630^\circ\text{C}$  образуется нанокристаллический  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . При  $630 - 740^\circ\text{C}$  формируются пластинчатые кристаллы гексаферрита стронция ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ), размер которых не превышает  $100 \text{ нм} \times 10 \text{ нм}$ , а коэрцитивная сила лежит в интервале  $2000 - 4000 \text{ Э}$ . Выше  $740^\circ\text{C}$  протекают процессы рекристаллизации, приводящие к формированию субмикронных частиц гексаферрита стронция с коэрцитивной силой до  $6000 \text{ Э}$ .
2. Показано, что добавление оксида натрия в боратное стекло приводит к понижению температуры кристаллизации  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ . В стекле состава  $4\text{Na}_2\text{O}-9\text{SrO}-6\text{Fe}_2\text{O}_3-8\text{B}_2\text{O}_3$  наночастицы гексаферрита формируются уже при  $550^\circ\text{C}$ . Ниже этой температуры образуются наночастицы  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , которые имеют средний размер  $4 \text{ нм}$  и обладают суперпарамагнитными свойствами с температурой блокировки  $33 \text{ К}$ .
3. Путём кристаллизации стёкол в системе  $(\text{Na}_2\text{O})\text{-SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  получен гексаферрит стронция, легированный алюминием. Замещение железа алюминием в гексаферрите приводит к значительному росту коэрцитивной силы. При температурах  $700 - 750^\circ\text{C}$  образуются наночастицы диаметром  $40 - 100 \text{ нм}$ , коэрцитивная сила которых лежит в интервале  $4000 - 6000 \text{ Э}$ . При температурах  $800 - 970^\circ\text{C}$  формируются субмикронные частицы, коэрцитивная сила которых достигает рекордного значения  $12500 \text{ Э}$ .

4. Методом пиролиза аэрозолей получены аморфные продукты, в процессе термообработки которых формируются изолированные субмикронные частицы гексаферрита, распределённые в боратной матрице.
5. Из стеклокерамики исследованных составов выделены магнитные наночастицы в виде стабильных коллоидных растворов (золей) и однофазных порошков. Частицы  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с размерами 4 – 20 нм проявляют суперпарамагнитное поведение. Пластинчатые частицы  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  размером менее 100 нм × 10 нм характеризуются коэрцитивной силой 2800 – 5600 Э и высокой величиной намагниченности насыщения, близкой к таковой для крупнокристаллического материала.
6. Предложен метод синтеза ансамблей упорядоченных нитей, образованных наночастицами  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , путём фильтрации коллоидных растворов через мембраны анодного оксида алюминия. Установлено, что пластинчатые частицы в нитях преимущественно образуют стопки и ориентируются своей нормалью вдоль оси нитей. Вследствие этого материалы обладают анизотропией магнитных свойств.

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Kazin P.E., **Trusov L.A.**, Zaitsev D.D., Tretyakov Yu.D., Jansen M. Formation of Submicron-sized  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  with Very High Coercivity // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2008. V.320. P.1068-1072.
2. **Трусов Л.А.**, Зайцев Д.Д., Казин П.Е., Третьяков Ю.Д. Получение магнитной стеклокерамики в системе  $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  // Неорганические материалы. 2009. Т.45. № 6. С.749-753.
3. Kazin P.E., **Trusov L.A.**, Zaitsev D.D., Tretyakov Yu.D. Glass Crystallization Synthesis of Ultrafine Hexagonal M-Type Ferrites: Particle Morphology and Magnetic Characteristics // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2009. V.54. № 14. P.2081-2090.
4. Kazin P.E., **Trusov L.A.**, Kushnir S.E., Yaroshinskaya N.V., Petrov N.A., Jansen M. Hexaferrite Submicron and Nanoparticles with Variable Size and Shape via Glass-Ceramic Route // Journal of Physics: Conference Series. 2010. V.200. 072048.
5. Казин П.Е., Зайцев Д.Д., **Трусов Л.А.** Способ получения высококоэрцитивных материалов на основе гексаферрита стронция. Патент РФ № 2373593.
6. **Trusov L.A.**, Zaitsev D.D., Kazin P.E., Tretyakov Yu.D. High-Coercitivity Materials Based on Aluminum Doped Strontium Hexaferrite // International Conference HighMatTech. Kiev. 2007.
7. Zaitsev D.D., Kazin P.E., **Trusov L.A.**, Kushnir S.E., Tretyakov Yu. D., Jansen M. Synthesis of the Magnetic Composites Containing Fine Strontium Hexaferrite Hexaferrite Particles // International Conference of Nanoscale Magnetism. Istanbul. 2007.
8. **Trusov L.A.**, Zaitsev D.D., Kazin P.E., Jansen M. Synthesis of Submicron  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  Particles with Very High Coercivity // Moscow International Symposium on Magnetism. Moscow. 2008.

9. **Трусов Л.А.**, Петров Н.А., Гордеева К.С., Казин П.Е., Третьяков Ю.Д. Получение субмикронных частиц гексаферрита стронция методом кристаллизации стекол // I Международная конференция «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Суздаль. 2008.
10. Гордеева К.С., **Трусов Л.А.** Синтез магнитных материалов в системе SrO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». Москва. 2008.
11. **Trusov L.A.**, Zaitsev D.D., Kazin P.E. Synthesis of submicron SrFe<sub>12-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>19</sub> particles with very high coercitivity // E-MRS Fall Meeting. Warsaw. 2008.
12. **Трусов Л.А.**, Ярошинская Н.В., Казин П.Е., Третьяков Ю.Д. Наночастицы гексаферрита стронция, полученные из стеклокерамических прекурсоров // Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО-2009». Екатеринбург. 2009.
13. Усович О.В., **Трусов Л.А.**, Казин П.Е., Третьяков Ю.Д. Синтез наночастиц гексаферрита стронция методом пиролиза аэрозоля // Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО-2009». Екатеринбург. 2009.
14. Kazin P., **Trusov L.**, Yaroshinskaya N., Tretyakov Yu., Jansen M. Hexaferrite Submicron and Nanoparticles with Variable Size and Shape via Glass-Ceramics Route // International Conference on Magnetism. Karlsruhe. 2009.
15. Yaroshinskaya N., **Trusov L.**, Kazin P. Stable Dispersions of Nanocrystalline Strontium Hexaferrite and Composite Materials on Their Base // E-MRS Fall Meeting. Warsaw. 2009.
16. Кушнир С.Е., Гордеева К.С., **Трусов Л.А.** Синтез наночастиц гексаферрита стронция с высокой коэрцитивной силой из стекла в системе SrO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // XVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». Москва. 2009.

## СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koutzarova T., Kolev S., Ghelev C., Grigorov K., Nedkov I. Structural and Magnetic Properties and Preparation Techniques of Nanosized M-type Hexaferrite Powders in *Advances in Nanoscale Magnetism*, ed. Aktas B. 2008. Berlin, Heidelberg: Springer. P.183-203.
2. Harris V.G., Geiler A., Chen Y., Yoon S.D., Wu M., Yang A., Chen Z., He P., Parimi P.V., Zuo X., Patton C.E., Abe M., Acher O., Vittoria C. Recent Advances in Processing and Applications of Microwave Ferrites // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2009. V.321. P.2035-2047.
3. Fu L., Liu X., Zhang Y., Dravid V.P., Mirkin C.A. Nanopatterning of “Hard” Magnetic Nanostructures via Dip-Pen Nanolithography and a Sol-Based Ink // *Nano Letters*. 2003. V.3. P.757-760.
4. Müller R., Hergt R., Dutz S., Zeisberger M., Gawalek W. Nanocrystalline Iron Oxide and Ba Ferrite Particles in the Superparamagnetism-Ferromagnetism Transition Range with Ferrofluid Applications // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2006. V.18. P.S2527–S2542.
5. Shirk B.T., Buessem W.R. Magnetic Properties of Barium Ferrite Formed by Crystallization of a Glass // *Journal of the American Ceramic Society*. 1970. V.53. P.192-196.
6. Obradors X., Solans X., Collomb A., Samaras D., Rodriguez J., Font-Altaba M. Crystal Structure of Strontium Hexaferrite  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  // *Journal of Solid State Chemistry*. 1988. V.72. P.218-224.
7. Sandiumenge F., Gali S., Rodriguez J. X-Ray Profile Analysis of Cation Distribution in  $\text{SrAl}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  Solid Solution // *Materials Research Bulletin*. 1988. V.23. P.685-692.
8. Stoner E.C., Wohlfarth E.P. A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A*. 1948. V.240. P.599-642.
9. Sun L., Hao Y., Chien C.-L., Searson P.C. Tuning the Properties of Magnetic Nanowires // *IBM Journal of Research and Development*. 2005. V.49. P.79-102.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю профессору Казину П.Е., коллективу лаборатории неорганического материаловедения под руководством академика Третьякова Ю.Д. и лично Гаршеву А.В. и Напольскому К.С. за обучение работе на растровом электронном микроскопе, Филипповой Т.В. за проведение экспериментов по рентгеновской дифракции, аспирантам и студентам Факультета наук о материалах и Химического факультета МГУ Васильеву А.В., Кушниру С.Е., Усович О.В., Лукацкой М.Р., Ярошинской Н.В., Петрову Н.А. и Гордеевой К.С. за помощь в работе. Автор особо благодарен своему наставнику Зайцеву Д.Д., а также всем родным и близким.