

## Введение

Магнитные материалы интенсивно развивались в XX веке. Например, коэрцитивная сила ферромагнитных материалов увеличилась на три порядка [1]. В последние годы много исследований было посвящено изучению и применению наночастиц ферромагнитных оксидов не только из-за их свойств, зависящих от размеров частицы, но ещё из-за их широкого практического применения.

Магнитотвёрдые гексагональные ферриты широко используются в постоянных магнитах, магнитной записи информации, магнитооптических материалах, микроэлектромеханических системах, микроволновых фильтрах и приборах, а также в биомедицинских материалах [2]. Практическое применение гексаферрита стронция определяется его относительно невысокой стоимостью, большой магнитокристаллической анизотропией, высокой температурой Кюри, достаточно высокой намагниченностью насыщения, а также отличной химической стабильностью и коррозионной устойчивостью.

Стеклокерамический метод синтеза заключается в том, что при отжиге стеклообразного прекурсора происходит образование изолированных частиц целевого продукта, равномерно распределённых в матрице. Путём растворения матрицы можно выделить отдельные частицы. Режим отжига и состав стеклообразного прекурсора влияют на размер, форму и магнитные свойства образующихся частиц [3]. Синтез стеклообразного прекурсора осуществляют закалкой расплава исходных реагентов.

Требование минимального размера связано с практическими нуждами и особыми свойствами однодоменных частиц. Для магнитной записи информации требуются частицы минимального размера, обладающие достаточной коэрцитивной силой [4], которая имеет тенденцию к уменьшению с уменьшением размера частиц.

Целью данной работы было синтезировать стеклокерамическим методом частицы гексаферрита стронция минимального размера и изучить их свойства.

# 1. Обзор литературы

## 1.1. Магнетики

По характеру взаимодействия с магнитным полем и магнитной структуры вещества подразделяются следующим образом [5]:

- *диамагнетики* - вещества, в которых молекулы и атомы не обладают собственным магнитным моментом. Диамагнитный эффект является результатом воздействия внешнего магнитного поля на молекулярные токи и проявляется в том, что возникает магнитный момент, направленный в сторону, обратную магнитному полю. Следовательно, у диамагнетиков магнитная восприимчивость  $\chi = I/H$  (где  $I$  - намагниченность,  $H$  - напряженность магнитного поля) отрицательна, но ее значение довольно мало ( $\chi \approx -10^{-6}$  э.м.е./г) и не зависит от напряженности поля и температуры. К диамагнетикам относятся полупроводники (Si, Ge), полимеры, ряд непереходных металлов, таких как Be, Cu, Ag, Pb, все инертные газы, водород, азот, хлор, аммиак и др., а также дерево, мрамор, стекло, воск, нефть, вода, и др.;

- *парамагнетики* - вещества, в которых атомы, ионы или молекулы обладают собственными магнитными моментами, векторы которых в отсутствие внешнего магнитного поля располагаются равновероятно, и суммарный магнитный момент равен нулю. В магнитном поле происходит ориентация магнитных моментов вдоль направления силовых линий. Поэтому магнитная восприимчивость парамагнетиков положительна. Как правило, намагниченность парамагнетиков по модулю больше, чем диамагнетиков. Их восприимчивость составляет  $\chi \approx 10^{-5} - 10^{-6}$  э.м.е./г и сильно зависит от температуры. К парамагнетикам относятся K, Na, Al, а также такие переходные металлы, как Mo, W, Ti;

- *ферромагнетики* - материалы, в которых в отличие от диа- и парамагнетиков за счет обменного взаимодействия происходит параллельная ориентация магнитных моментов атомов. Ферромагнетики обладают очень высокой положительной магнитной восприимчивостью, которая существенно зависит от напряженности магнитного поля и температуры. Из всех металлов только четыре — железо, кобальт, никель и гадолиний — обладают ферромагнитными свойствами при комнатной температуре;

- *антиферромагнетики* - вещества, в которых в отсутствие внешнего магнитного поля магнитные моменты соседних атомов или ионов вследствие обменного взаимодействия ориентированы антипараллельно, поэтому результирующий магнитный момент равен нулю;

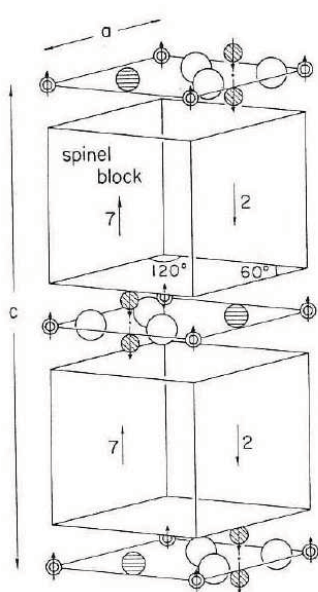
- *ферримагнетики* - вещества, в которых, в отличие от антиферромагнетиков, полной компенсации магнитных моментов соседних атомов или ионов не происходит, и материал в целом обладает ненулевой спонтанной намагниченностью.

Для ферромагнетиков, антиферромагнетиков и ферримагнетиков характерны специфичные температуры, выше которых они переходят в парамагнитное состояние. Для ферромагнетиков она называется температурой Кюри, для антиферро- и ферримагнетиков - температурой Нееля.

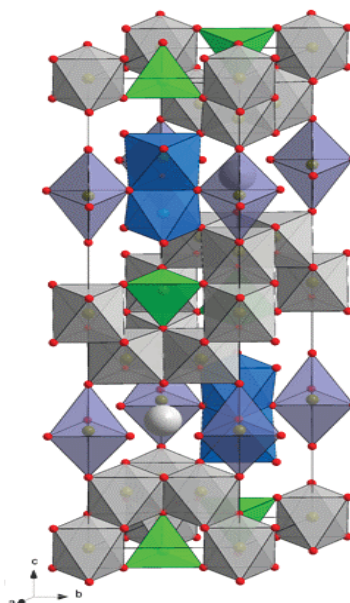
В качестве антиферромагнетиков можно привести CoO ( $T_N = 290$  K),  $\alpha$ -Mn ( $T_N = 290$  K), твердый кислород ( $\alpha$ -форма,  $T_N = 24$  K), Cr ( $T_N = 310$  K). А к ферримагнетикам относятся, например, гексаферриты  $AFe_{12}O_{19}$  ( $A = Ba, Sr, Pb$ ), ферриты ( $Fe_3O_4, MgFe_2O_4, MnFe_2O_4$  и др.), соединения типа  $RCO_5$  (где R - редкоземельный элемент).

## **1.2. Кристаллическая структура и физические свойства гексаферрита стронция**

Гексаферрит стронция является гексаферритом М-типа и имеет структуру магнитоплюмбита (Параметры решетки в зависимости от иона М и характера замещений имеют значения около  $a = 5.9 \text{ \AA}$  и  $c = 23 \text{ \AA}$ ). Основой структуры являются 10 слоёв ионов



**Рис.1.** Элементарная ячейка гексаферрита М-типа.



**Рис.2.** Координационные полиэдры  $Fe^{3+}$  в структуре гексаферрита М-типа.

кислорода, уложенных в плотнейшую кубическую упаковку. В каждом пятом слое один ион кислорода заменён ионом  $Sr^{+2}$ . Эту структуру можно разбить на два вида блоков: S-блок состоит из двух слоёв кислорода, и ионы  $Fe^{+3}$  располагаются в пустотах между ионами кислорода так же, как в шпинели ( $Fe_6O_8^{+2}$ ), позиции ионов железа обозначают  $4f_1$  и  $2a$ . R-блок содержит три слоя кислорода со стронцием ( $SrFe_6O_{11}^{-2}$ ), и ионы железа занимают позиции  $12k$ ,  $4f_2$  и  $2b$ . Схему расположения блоков описывают как  $RSR^*S^*$ , где блоки  $S^*$  и

R\* повернуты вокруг оси на 180°. При этом на структурную единицу приходится две молекулы гексаферрита.

Так как каждый ион железа обладает магнитным моментом 5  $\mu_B$  при 0 К, суммарный магнитный момент на одну формульную единицу равен 20  $\mu_B$  (см. табл. 1).

Гексаферриты имеют ось лёгкого намагничивания – ось *c* (см. рис. 1); для однодоменных частиц гексаферрита в отсутствие внешнего поля магнитный момент частицы направлен вдоль этой оси.

**Таблица 1.** Магнитные подрешётки гексаферрита стронция

Позиция	Координационный полиэдр	Блок	Ионов на формульную единицу	Направление спина
12k	Октаэдр	R-S	6	↑
4f1	Тетраэдр	S	2	↓
4f2	Октаэдр	R	2	↓
2a	Октаэдр	S	1	↑
2b	Тригональная бипирамида	R	1	↑

**Таблица 2.** Магнитные свойства монокристаллов гексаферритов стронция и бария

Соединение	$M_S^*$ , э.м.е./г (293 К)	$T_C^{**}$ , К	$K_1^{***}$ , эрг/см <sup>3</sup> (кДж/м <sup>3</sup> )
SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	74.3	750	$3.57 \times 10^6$ (357)
BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	72.0	740	$3.25 \times 10^6$ (325)

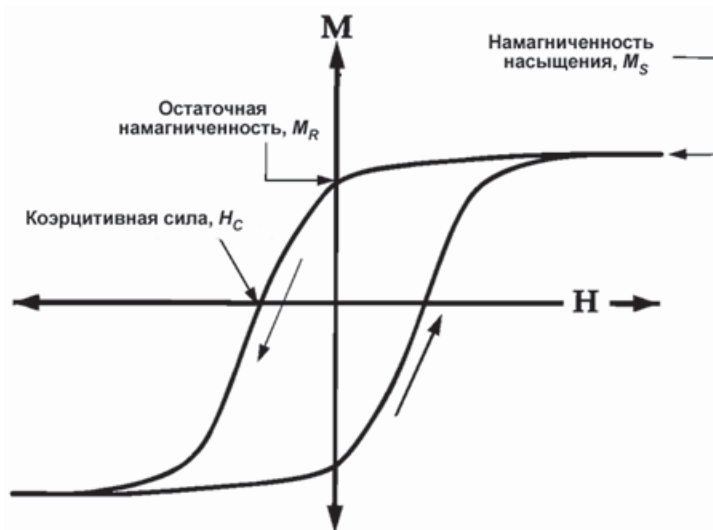
\*  $M_S$  – намагниченность насыщения

\*\*  $T_C$  – температура Кюри, или критическая температура

\*\*\*  $K_1$  - константа магнитокристаллической анизотропии

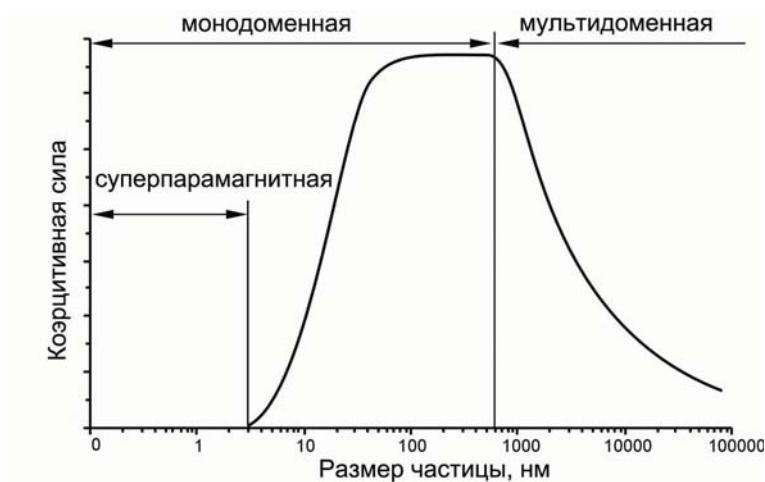
Причиной появления у магнетиков таких свойств, как коэрцитивная сила, намагниченность насыщения и остаточная намагниченность, считают доменную структуру. Доменом называется область твёрдого вещества, в которой магнитные моменты всех частиц направлены в одну сторону. Друг от друга домены отделены доменными стенками. В отсутствие магнитного поля доменные стенки располагаются так, чтобы магнитный момент вещества был равен нулю. При появлении внешнего поля они начинают смещаться таким образом, чтобы увеличивались области, магнитный момент которых сонаправлен с внешним полем. Когда намагниченность вещества достигает намагниченности насыщения, магнитные моменты всех частиц ориентируются в одном направлении. Если теперь внешнее поле уменьшается, доменные стенки не возвращаются в первоначальное положение, и у вещества появляется собственный магнитный момент. Если внешнее поле равно нулю, этот магнитный

момент называется остаточной намагниченностью. Теперь, чтобы вернуть магнитные моменты частиц в первоначальное положение (тогда собственный магнитный момент вещества станет равным нулю), необходимо приложить внешнее магнитное поле, направленное в противоположную сторону. Силу поля, необходимую для размагничивания вещества, называют коэрцитивной силой.



**Рис. 3.** Магнитные характеристики вещества.

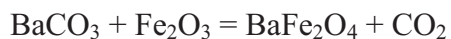
Особый интерес представляют собой частицы, размеры которых настолько малы, что существование доменных стенок в них энергетически невыгодно. Такие частицы называют однодоменными, в отличие от мультидоменных. При уменьшении размеров однодоменных частиц наблюдается явление суперпарамагнетизма, при котором магнитный момент частицы не имеет постоянного направления из-за того, что энергия теплового движения становится соизмерима с энергией магнитной анизотропии. Коэрцитивная сила и остаточная намагниченность суперпарамагнитных частиц пренебрежимо малы.



**Рис. 4.** Принципиальная зависимость коэрцитивной силы от размера частицы [19]

### ***1.3. Методы синтеза гексаферритов***

Для получения частиц гексагональных ферритов используются, в основном, твердофазные реакции. Известно, что процесс твердофазного синтеза гексаферрита бария состоит из двух стадий [6]:



Однако при обжиге смеси реагентов конечный продукт получается в виде крупных (>1µм) слипшихся частиц [2]. Поэтому разработаны методы, позволяющие получать отдельные частицы разных размеров.

Существует несколько методов получения наночастиц гексагональных ферритов, например, золь-гель метод [7], гидротермальный [8], аэрозольный [9], стеклокерамический методы [10], метод химического соосаждения [11]. Каждый метод имеет свои особенности.

Так, в золь-гель методе используются гидроксиды, ацетаты или цитраты необходимых металлов, образующие коллоидный раствор (золь); медленно слипаясь, частицы формируют гель. Когда сгустки достигают нужного размера, гель прокачивают. Достоинством метода является перемешивание исходных веществ на атомном уровне, а также многочисленные факторы (рН и природа растворителя, температура прокаливании, состояние исходных веществ), позволяющие контролировать ход процесса. Основной проблемой при использовании этого метода является получение геля из золя.

При аэрозольном методе синтеза растворы солей требуемых катионов помещают в аэрозольный генератор, а затем полученный аэрозоль пропускают в нагретую реакционную трубку. Получившиеся частицы оседают на фильтре. Этим методом получают сферические частицы разных размеров.

Метод химического соосаждения основан на одновременном осаждении необходимых катионов из раствора в виде гидроксидов или карбонатов (при этом частицы наилучшим образом перемешиваются). Далее полученный осадок прокаливается. Недостатком этого метода является невозможность контролировать размер образующихся частиц.

Исходными веществами для гидротермального метода являются нитраты, оксиды и гидроксиды требуемых катионов, прибавляемые в раствор щелочи или аммиака. Раствор нагревают до температуры около 200°C. Размер получаемых частиц зависит от концентрации щёлочи и растёт с увеличением температуры [4].

### ***1.4. Синтез гексаферрита стронция стеклокерамическим методом***

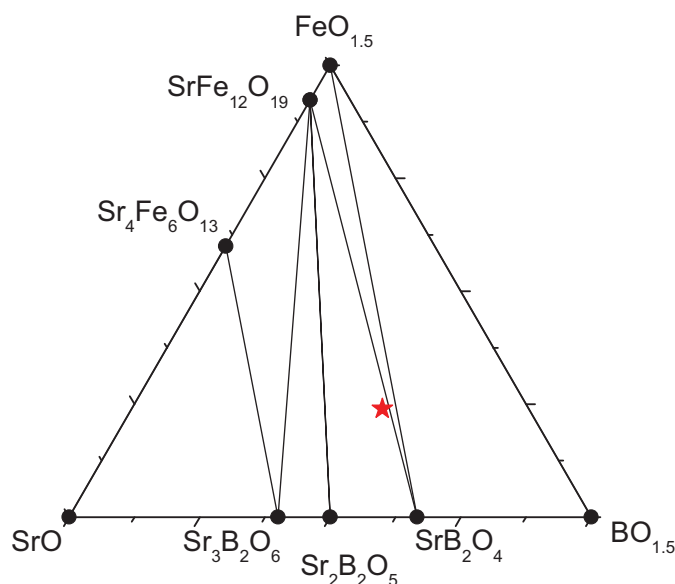
Стеклокерамический метод синтеза наночастиц гексаферрита заключается в термической обработке стекла, при этом в немагнитной матрице происходит кристаллизация

магнитной фазы. Состав и свойства кристаллической фазы можно регулировать, меняя состав стекла и режим отжига. При этом образующиеся частицы изолированы друг от друга, что является важным преимуществом данного метода.

Для синтеза стеклокерамики на основе гексаферрита стронция использовали следующие системы: SrO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [12], SrO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [13], SrO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> [14], SrO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> [15], Na<sub>2</sub>O-SrO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [16].

В системе SrO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> уже проводились исследования процессов, происходящих при нагревании стекла со скоростью 5 °С/мин [17]. Результаты этих исследований показывают, что до 550° образец остаётся парамагнитным. Образование магнитной фазы происходит в две стадии: в интервале температур 580 – 640 °С образуются суперпарамагнитные частицы (их остаточная намагниченность и коэрцитивная сила практически равны нулю), при дальнейшем нагревании при температурах 640 – 680 °С резко увеличиваются намагниченность насыщения и коэрцитивная сила, что можно объяснить образованием гексаферрита стронция. Последующее нагревание образца способствует увеличению размеров частиц. По данным РФА, при 630 °С образуется суперпарамагнитная фаза, но точно определить её природу невозможно, при 680 °С в образце присутствует SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>.

Магнитные измерения, проведенные для образцов, полученных нагреванием исходного стекла до различных температур, характеризуют температуру 630 °С как пограничную: ниже неё частицы проявляют суперпарамагнитные свойства, выше происходит резкий скачок намагниченности и коэрцитивной силы, образуются ферримагнетики.



**Рис. 5.** Состав синтезированных образцов на сечении фазовой диаграммы при 1000 °С [18].



## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Исходные вещества

В качестве исходных реактивов в экспериментах использовали: SrCO<sub>3</sub> (х.ч.), H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (ч.д.а.), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (х.ч.). В ходе эксперимента получили образцы стекла и стеклокерамики следующего номинального состава: 14SrO - 6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 12B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Состав стёкла выбрали на основании фазовой диаграммы SrO - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Основными требованиями к составу были возможность стеклования и принадлежность к области существования гексаферрита стронция.

### 2.2. Синтез образцов

#### Подготовка исходных веществ

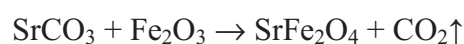
Для приведения в весовую форму Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SrCO<sub>3</sub> прокаливали при 500°C в течение 2 часов. Далее отбирали соответствующие выбранному составу навески. Взвешивание проводили с помощью весов фирмы «Sartorius» с точностью ±0.0001г.

#### Синтез стеклообразных образцов

После измельчения шихту отжигали при температуре 700 °С в течение 24 часов. При этом происходит разложение борной кислоты:



Карбонат стронция разлагается при более высоких температурах, чем борная кислота. Однако может происходить и частичное реакционное разложение карбоната в присутствии Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:



Затем вещества повторно перетирали, после чего полученный порошок помещали в платиновый тигель и нагревали в печи до температуры 1250 °С с последующей выдержкой в течение двух часов для полного перехода вещества в жидкое состояние и достижения однородности расплава. И, наконец, расплав выливали между вращающимися стальными валками в воду.

#### Синтез стеклокерамики

Для синтеза стеклокерамики образцы стекла подвергали термообработке (см. рис. 6.): нагревали от комнатной температуры до 630 °С со скоростью 5 °С/мин., выдерживали при данной температуре различное время ( $t_{\text{выд}}$  – от 0 до 120 мин), после чего закаливали на воздух.



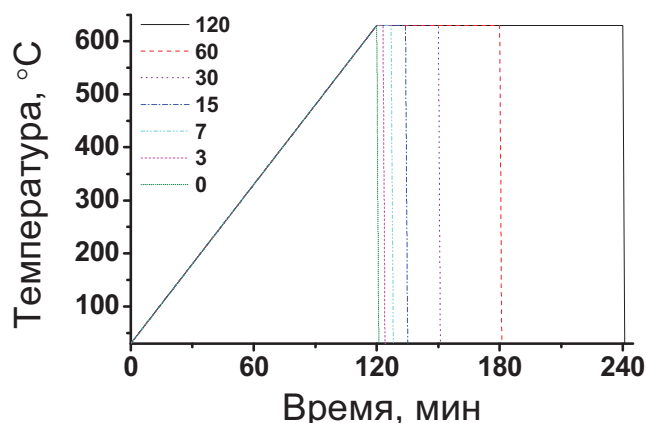


Рис. 6. Используемые режимы отжига при  $T_3=630\text{ }^\circ\text{C}$ .

### Выделение частиц гексаферрита из стеклокерамики в виде коллоидных растворов и порошков

Около 1 г стеклокерамики измельчали и обрабатывали 100 мл 10% уксусной кислоты, после чего выдерживали в ультразвуковой ванне в течение 10 минут при температуре 50 °C. После обработки образовывались красно-коричневые растворы без осадка. Эти растворы являются коллоидными растворами. Это определяли по рассеянию луча лазерной указки (эффект Тиндаля), а также выпадению магнитного осадка при добавлении растворов сильных электролитов (см. рис. 7). К растворам добавляли 10 мл 2М  $\text{HNO}_3$  или 6 мл насыщенного раствора  $\text{CaCl}_2$ . После добавления электролита стакан с раствором ставили на магнит. При этом раствор обесцвечивался и образовывался магнитный осадок. Полученный осадок повторно обрабатывали раствором уксусной кислоты. После этого осадок аналогичным образом дважды промывали дистиллированной водой. После отделения осадка раствор проверяли на присутствие ионов  $\text{Fe}^{3+}$  по качественной реакции с  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . На последней стадии воду удаляли в сушильном шкафу при температуре 70 °C, а часть коллоидного раствора отбирали для дальнейшего анализа.

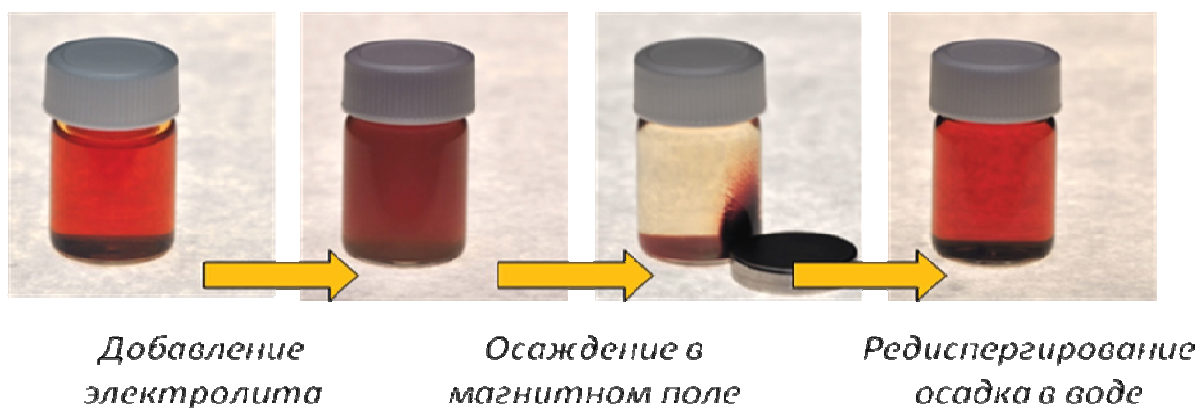


Рис. 7. Схема промывания коллоидного раствора частиц  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ .

## **2.3. Методы исследования**

### **Рентгенофазовый анализ (РФА)**

Рентгенофазовый анализ осуществляли на дифрактометре с вращающимся анодом Rigaku D-MAX 2500 (шаг сканирования по  $2\theta$   $0,02^\circ$ , время накопления сигнала 1 с) на  $\text{CuK}\alpha$ -излучении ( $\lambda_{\text{ср.}}=1,54184 \text{ \AA}$ ). Идентификацию фаз проводили с использованием картотеки PCPDF.

### **Магнитные измерения**

Магнитные измерения проводили с использованием магнетометра типа весы Фарадея (максимальная напряженность магнитного поля 19 кЭ, комнатная температура) и СКВИД-магнетометра Cryogenic S700 (напряжённость магнитного поля до 50 кЭ, температура 290-300 К). Исследуемый образец (кусочек тонкой стеклокерамической пластинки или порошок гексаферрита массой от 0.5 до 40 мг) фиксировали с помощью лака на бумажной подложке или в стеклянной ампуле и помещали в держатель магнитной установки.

### **Электронная микроскопия**

Данные растровой электронной микроскопии (РЭМ) были получены при помощи Leo Supra 50 VP (максимальное увеличение 900000, разрешение до 1 нм).

### **Термический анализ**

Дифференциально-термический анализ образцов проводили с использованием термоаналитической системы Pyris Diamond TG-DTA High Temp. фирмы Perkin Elmer. Эксперимент проводили в платиновых тиглях, в качестве образца сравнения брали оксид алюминия. Навески исследуемых образцов составляли 20-30 мг. Образцы нагревали со скоростью 5 и  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

### **Динамическое светорассеяние**

Для определения размера частиц использовали метод динамического светорассеяния, который позволяет рассчитать коэффициент диффузии дисперсных частиц в жидкости путём анализа характерного времени флуктуаций интенсивности рассеянного света. Определение размеров частиц и измерение  $\zeta$ -потенциала полученных коллоидных растворов проводили на установке Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments), в качестве источника света использовали гелий-неоновый лазер (длина волны излучения 632,8 нм).

### **Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой**

Химический анализ образцов проводили с помощью масс-спектрометра Elan DRC II (PerkinElmer) с ионизацией пробы индуктивно-связанной аргоновой плазмой. Для приготовления анализируемого раствора порошки гексаферрита растворяли в концентрированной HCl и выдерживали 2 мин. в ультразвуковой ванне. Для анализа

использовали пробы с содержанием металлов, не превышающим 10 мг/л. Для построения калибровочного графика использовали стандарты ГСО, приготовленные на кафедре аналитической химии Химического факультета МГУ.

### Оптическая спектроскопия

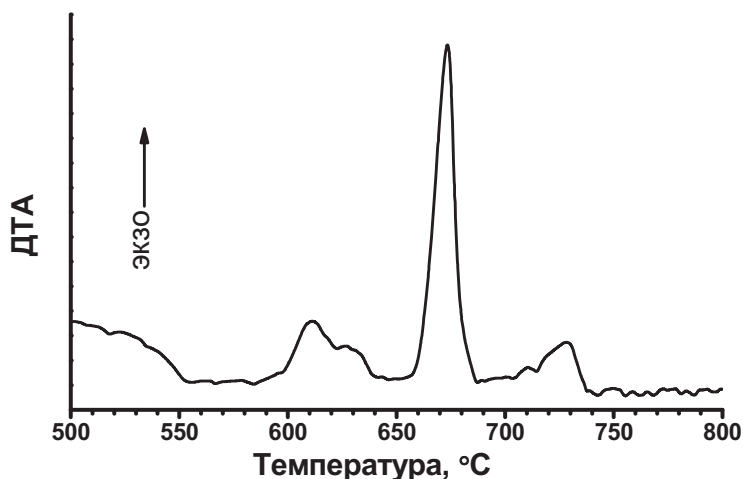
Оптические спектры пропускания регистрировали на двулучевом спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 35 в интервале длин волн от 400 до 800 нм. Шаг сканирования 1 нм, ширина щели 1 нм.

## 3. Обсуждение результатов

### 3.1 Стекло и стеклокерамика

По данным рентгенофазового анализа, синтезированное стекло является рентгеноаморфным (см. рис. 10). Измерения магнитных свойств показывают, что стекло парамагнитно и, следовательно, обладает нулевой коэрцитивной силой (см. рис. 9(б)).

Для определения температурных интервалов кристаллизации был проведён дифференциально-термический анализ (см. рис. 8). На кривой ДТА (скорость нагрева 10 °С/мин) видны три экзотермических пика и перегиб при температуре 550°С, соответствующий температуре стеклования.

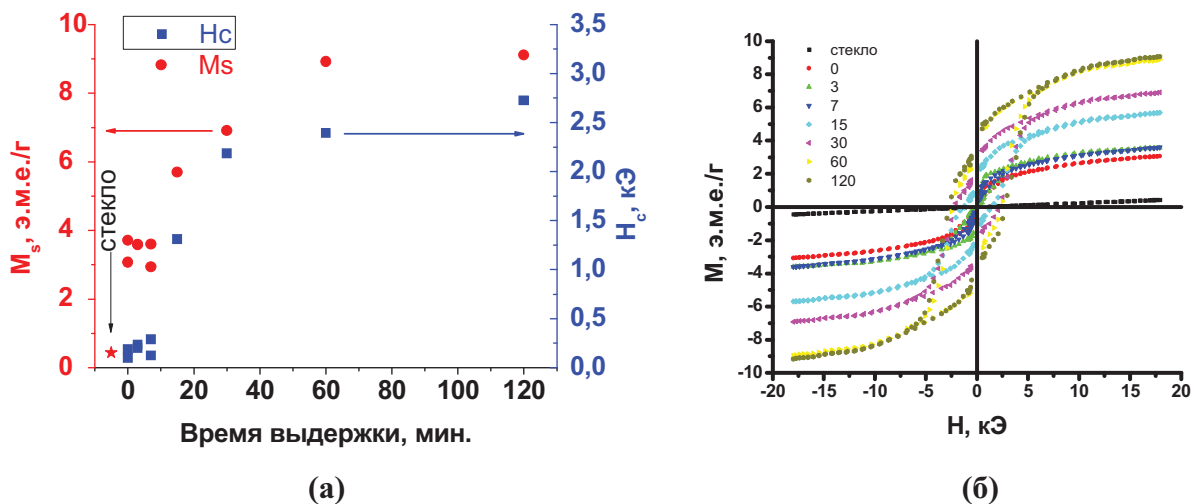


**Рис. 8.** Кривая ДТА для стекла состава  $14\text{SrO} - 6\text{Fe}_2\text{O}_3 - 12\text{B}_2\text{O}_3$ . Скорость нагрева 10 °С/мин.

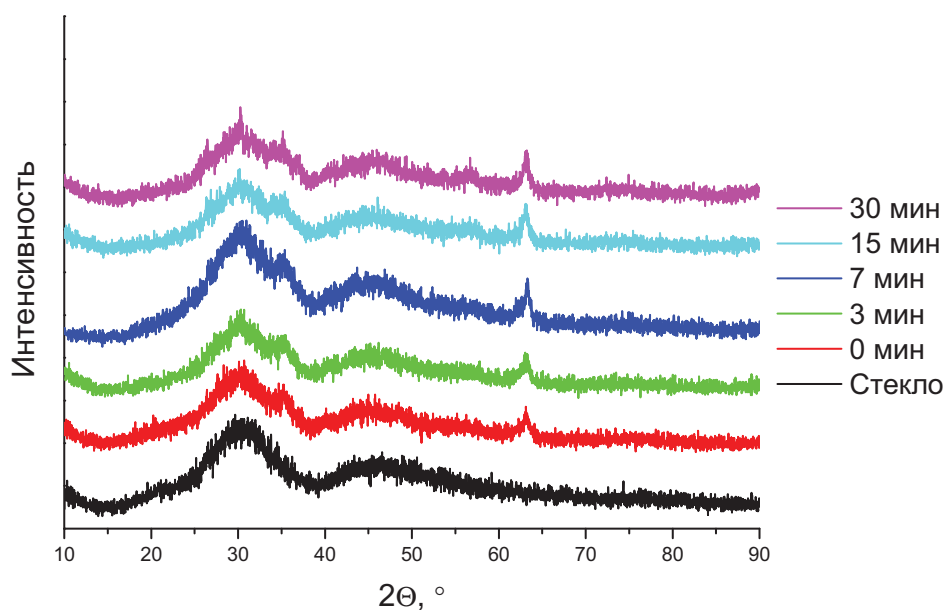
Экзотермические пики на кривой ДТА соответствуют интервалам температур, в которых при данной скорости нагрева, предположительно, происходит кристаллизация фаз. Поскольку скорость нагрева образца при измерении больше, чем при синтезе, температура кристаллизации может оказаться завышенной. Из рисунка видно, что ниже 600°С кристаллических фаз не образуется. Наблюдаемые при температурах 600-640 °С, 660-690 °С и 710-740 °С пики объясняют образованием кристаллических фаз. По данным предыдущих исследований [17], в интервале 580-640 °С образуется суперпарамагнитная фаза, состав

которой точно не определён, пик 660-690 °С соответствует кристаллизации гексаферрита стронция и боратов стронция, при 710-740 °С метастабильная модификация  $\text{SrB}_2\text{O}_4$  переходит в стабильную. Предыдущие исследования показывают, что с увеличением температуры отжига увеличивается размер частиц. Так как целью этой работы было получение частиц наименьшего размера, для синтеза была выбрана температура, соответствующая окончанию первого экзотермического пика (630 °С).

Образцы стеклокерамики, полученной нагревом (5 °С/мин) стекла до температуры 630 °С, в отличие от исходного стекла не являются парамагнетиками. Форма кривой зависимости намагниченности от магнитного поля характерна для суперпарамагнитного состояния (см. рис 9(б)). После дополнительной выдержки при 630 °С форма кривой изменяется. Появляется гистерезис, форму которого можно объяснить существованием доли магнитного материала, обладающего коэрцитивной силой, и доли, проявляющей суперпарамагнитное поведение. Увеличение времени выдержки, по-видимому, приводит к уменьшению доли суперпарамагнитного материала в образце. Таким образом, в интервале времени выдержки 0-60 минут намагниченность насыщения и коэрцитивная сила образцов заметно возрастают с увеличением продолжительности выдержки и изменяются в интервалах 3-9 э.м.е./Г и 0-2400 Э соответственно. Увеличение времени выдержки свыше 60 минут не оказывает значительного влияния на намагниченность насыщения образцов стеклокерамики, при этом коэрцитивная сила продолжает расти и достигает 2700 Э



**Рис. 9.** Зависимость коэрцитивной силы и намагниченности образцов стеклокерамики от времени выдержки (а). Зависимость намагниченности от магнитного поля для стекла и стеклокерамики с различным временем выдержки в мин. (б)



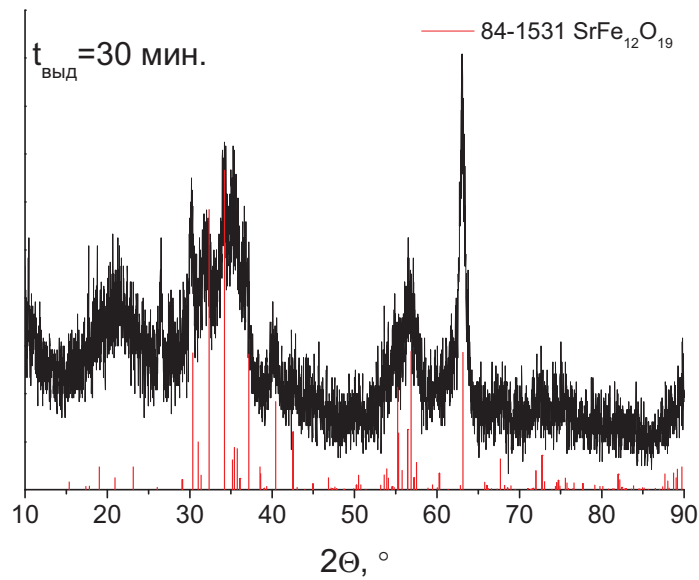
**Рис. 10.** Рентгенограммы стекла и стеклокерамики.  
Время выдержки указано на рисунке

По сравнению со стеклом на рентгенограммах стеклокерамики появляются отдельные пики, которые сложно однозначно интерпретировать. Типичный вид рентгенограммы стеклокерамики приведён на рис. 10. Широкий пик на  $63^\circ$  может соответствовать характерному рефлексу гексаферрита стронция 220.

### 3.2 Магнитные наночастицы

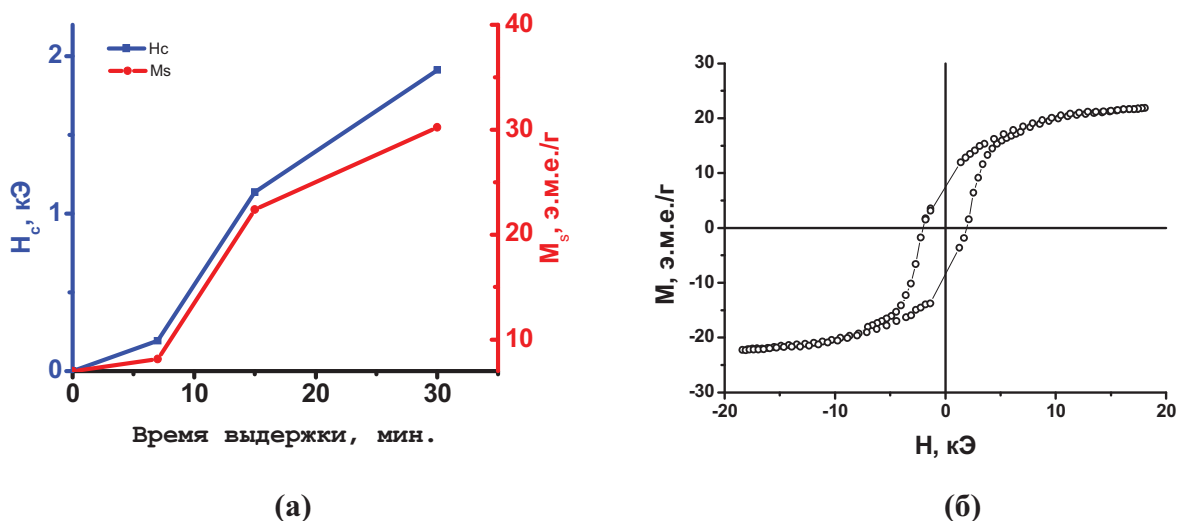
Качественная реакция на присутствие  $\text{Fe}^{3+}$  в растворе в процессе выделения частиц показала, что после первой обработки стеклокерамики раствором  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в смеси присутствуют ионы железа. Поскольку  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  не растворяется в растворе уксусной кислоты, можно сделать вывод, что в процессе кристаллизации не всё железо перешло из стеклообразной фазы в фазу гексаферрита стронция. В случае использования раствора азотной кислоты в качестве коагулянта для образцов со временем выдержки 0, 3 и 7 минут после завершающего промывания водой раствор давал качественную реакцию с  $\text{NH}_4\text{CNS}$ , возможно, вследствие медленного растворения  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  в азотной кислоте. В случае использования  $\text{CaCl}_2$  в качестве осадителя после второго промывания водой ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в растворе не обнаружено. Таким образом, использование  $\text{CaCl}_2$  в качестве коагулянта предпочтительнее  $\text{HNO}_3$ , особенно в случае времени выдержки образцов менее 15 минут.

Рентгенограммы порошков соответствуют гексаферриту стронция. Пик около  $27^\circ$  может соответствовать кварцу, попавшему в порошок при перетирании. Гало в районе  $20^\circ$  соответствует сигналу аморфной кюветы, вследствие малого количества образца.



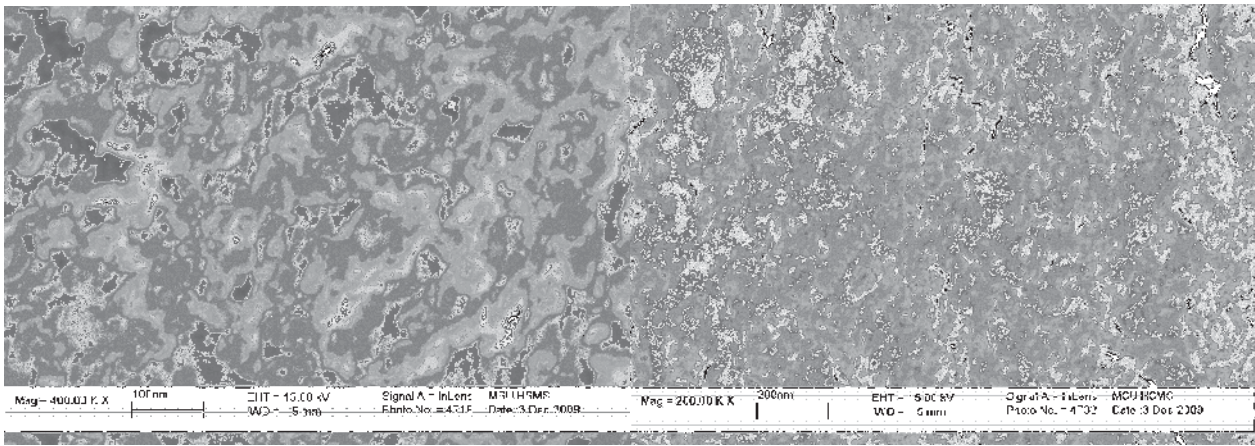
**Рис. 11.** Рентгенограмма выделенных наночастиц. Время выдержки указано на рисунке.

Выделенные частицы являются магнитными. С увеличением времени выдержки коэрцитивная сила частиц возрастает до 1900 Э (для  $t_{\text{выд}}=30$  мин.). Значение коэрцитивной силы выделенных частиц со временем выдержки 15 и 30 минут оказывается несколько ниже, чем для исходной стеклокерамики (см. рис. 12(а), 9(а)). Это может быть связано с тем, что при выделении частиц из стеклокерамики могло произойти частичное растворение кристаллитов  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ; кроме того, в результате меньшего расстояния между частицами в порошке, чем в стеклокерамике, усиливается межчастичное взаимодействие, которое уменьшает коэрцитивную силу.



**Рис. 12.** Зависимость коэрцитивной силы и намагниченности выделенных частиц от времени выдержки (а). Зависимость намагниченности от магнитного поля для выделенных частиц со временем выдержки 15 мин. (б).





(а)

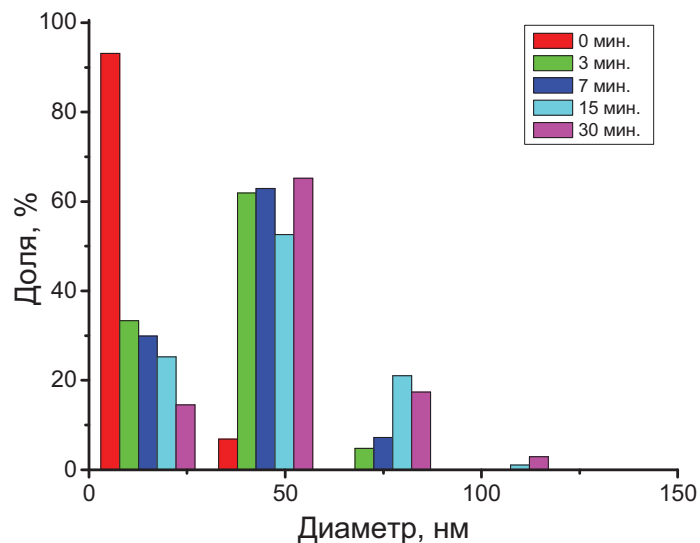
(б)

**Рис. 13.** Микрофотографии частиц гексаферрита, выделенных из стеклокерамики (630 °С, 15 мин. (а), 30 мин. (б)).

**Таблица 3.** Размер частиц по микрофотографиям с различным  $t_{\text{выд}}$

Время выдержки	Средний диаметр, нм	$\sigma$ , %
0 мин.	20	38
3 мин.	35	33
7 мин.	40	32
15 мин.	45	42
30 мин.	50	38

С увеличением времени выдержки диаметр частиц увеличивается от 21 нм до 50 нм. Это объясняет рост коэрцитивной силы выделенных частиц с увеличением времени выдержки, т.к. коэрцитивная сила зависит от размера частиц [19]. Распределения частиц по размеру характеризуются относительным стандартным отклонением в интервале от 32 до 42%.



**Рис. 14.** Распределение частиц по размерам по данным электронной микроскопии (время выдержки указано на рисунке).



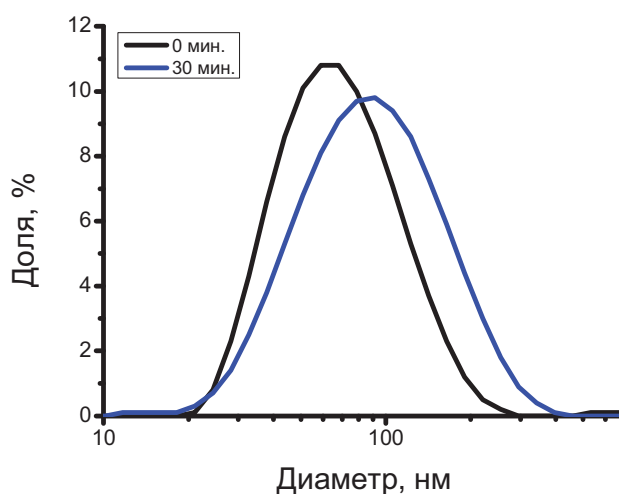
Данные масс-спектрометрии показывают, что состав получаемых частиц зависит от времени выдержки. При  $t_{\text{выд}}=0$  мин. наблюдается значительный недостаток Sr по сравнению с ожидаемой величиной для стехиометрического состава ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ). С увеличением  $t_{\text{выд}}$  наблюдается тенденция к увеличению содержания Sr в образцах, однако стехиометрический состав не достигается при  $t_{\text{выд}}=30$  мин. Недостаток Sr можно объяснить, например, вымыванием стронцийсодержащего слоя с поверхности наночастиц при обработке их уксусной кислотой (если частицы имеют толщину 10 нм, то количество слоёв, содержащих стронций, будет 8, и если в наружном слое с каждой стороны стронций перейдёт в раствор, то доля оставшегося стронция будет равно  $8/10=0,80$ ; в случае 5 нм доля стронция составит  $3/5=0,60$ ). При вымывании стронция на поверхности могут образовываться О-Н связи. Кроме того, возможно, что первоначально при кристаллизации стекла происходит образование оксидов железа, например,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

**Таблица 4.** Соотношение Sr и Fe по данным масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Время выдержки, мин	0	3	7	15	30
x в $\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19-x}$	$0,43\pm 0,03$	$0,30\pm 0,04$	$0,37\pm 0,04$	$0,30\pm 0,04$	$0,21\pm 0,04$

### 3.3 Коллоидные растворы магнитных наночастиц

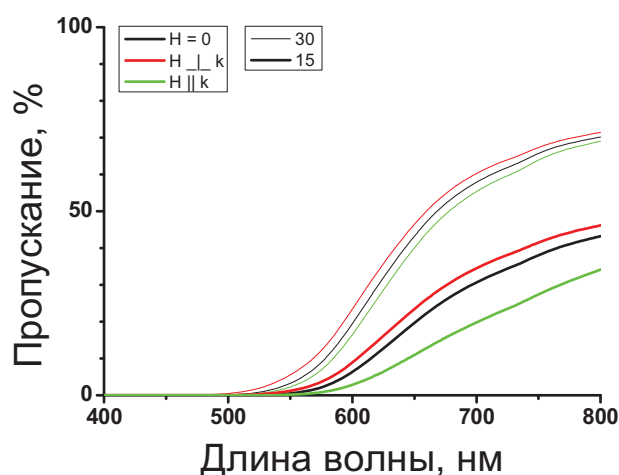
Полученные коллоидные растворы являются прозрачными и обладают красно-коричневым цветом. Показатель pH среды составляет около 4,5. Динамическое светорассеяние показывает отсутствие в коллоидных растворах рассеивающих центров размером более 400 нм, что свидетельствует об отсутствии крупных агрегатов (см. рис. 15). Значение дзета-потенциала лежит в интервале 40-50 мВ. Положительная величина дзета-потенциала говорит о положительном заряде частиц в растворе, а его значение указывает на хорошую стабильность коллоидного раствора [20].



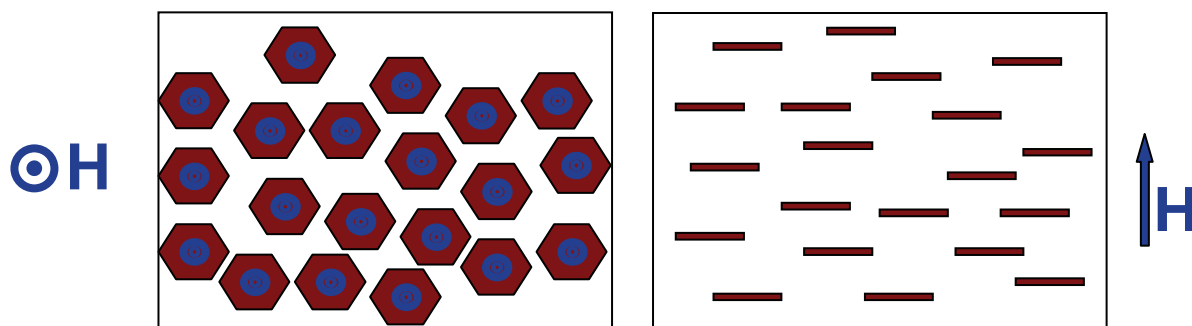
**Рис. 15.** Распределение интенсивности рассеяния от размера частиц по результатам динамического светорассеяния коллоидных растворов (время выдержки указано на рисунке).

Для некоторых коллоидных растворов (время выдержки 15 и 30 минут) наблюдали изменение прозрачности раствора при изменении направления внешнего магнитного поля (см. рис. 16). Если магнитное поле направлено вдоль пучка света, то происходит уменьшение прозрачности коллоидного раствора по сравнению с прозрачностью в отсутствие магнитного поля. При ориентации поля перпендикулярно лучу света прозрачность увеличивается.

При использовании поляризованного света прозрачность раствора зависит от угла между векторами поляризации света ( $E$ ) и напряжённости магнитного поля ( $H$ ). Если вектора  $E$  и  $H$  сонаправлены, то прозрачность коллоидного раствора увеличивается, в случае их перпендикулярной ориентации прозрачность падает. Это явление называется дихроизм. Явление дихроизма можно связать с анизотропной формой частиц, а также с тем, что в этих коллоидах наночастицы являются постоянными магнитами ( $H_c > 1000$  Э) с магнитным моментом, направленным перпендикулярно плоскости пластин, поэтому в магнитном поле они ориентируются перпендикулярно полю (см. рис. 17).



**Рис. 16.** Оптические спектры коллоидных растворов без магнитного поля ( $H=0$ ) и в магнитном поле разной ориентации относительно пучка света ( $k$ ).



**Рис. 17.** Предполагаемое поведение частиц гексаферрита в коллоидном растворе при приложении внешнего магнитного поля.

## Выводы

- Методом кристаллизации оксидного стекла состава  $14\text{SrO} - 6\text{Fe}_2\text{O}_3 - 12\text{B}_2\text{O}_3$  при температуре  $630\text{ }^\circ\text{C}$  синтезированы образцы стеклокерамики, содержащие наночастицы гексаферрита стронция с коэрцитивной силой до 1900 Э.
- Обработкой стеклокерамики раствором уксусной кислоты получены магнитные наночастицы в виде порошков и коллоидных растворов.
- Выделенные частицы состава  $\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19-x}$  дефицитны по стронцию. С увеличением времени отжига при  $630\text{ }^\circ\text{C}$  происходит увеличение размера (от 20 нм до 50 нм) и коэрцитивной силы (до 1900 Э) частиц гексаферрита, а также уменьшение дефицита по стронцию (от 0,43 до 0,21).
- Показано наличие дихроизма в полученных коллоидных растворах.

## Список литературы

1. *J.M.D. Coey* // *Journal of alloys and compounds*, V. 326, pp. 2-6, 2001
2. *T. Koutzarova, S Kolev, C. Ghelev, et al*, *Structural and Magnetic properties and preparation techniques of nanosized M-type hexaferrite powders*// ed. Aktas B. Berlin, Heidelberg: Springer. P.183-203. 2008.
3. *D.D. Zaitsev, S.E.Kushnir, P.E. Kazin, et al*// *Journal of magnetism and magnetic materials*, V. 301, pp. 489-494, 2006.
4. *Hibst H.* // *Angewandte Chemie International Edition in English*, **21**, 270-282, 1982
5. *Преображенский А.А., Бишард Е.Г.* «Магнитные материалы и элементы», М.: «Высшая школа», 1986
6. *H.P.Steier, J.Requena, J.S.Moya*// *Journal of Materials Research*, 14, 3647, 1999
7. *S.Thompson, N.J.Shirtcliffe, E.S.O'Keefe, et al*// *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 292, 120-125, 2005
8. *M.Drofenik, M.Kristl, A.Znidarsic, et al*// *Materials Science Forum*, 555, 183-187, 2007.
9. *T.Gonzalez-Carreno, M.P.Morales, C.J.Serna*// *Materials Letters*, 43, 97-101, 2000.
10. *L.Rezlescu, E.Rezlescu, P.D.Popa, et al*// *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 193, 288-290, 1999
11. *T.Ogasawara, M.A.S.Oliveira*// *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 217, 147-154, 2000
12. *Zaitsev D.D., Kushnir S.E., Kazin P.E., et al*// *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **301**, 489–494, 2006
13. *Зайцев Д.Д., Казин П.Е., Третьяков Ю.Д. и др.*// *Неорганические материалы*, **40**, № 8, 1265-1269, 2004.
14. *Zaitsev D.D., Kazin P.E., Tretyakov Y.D., et al*// *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **292C**, 59, 2005.
15. *Zaitsev D.D., Gravchikova E.A., Kazin P.E., et al*// *International Journal of Applied Ceramics Technology*, **3**. 279-283, 2006.
16. *Зайцев Д.Д., Гравчикова Е.А., Казин П.Е. и др.*// *Неорганические материалы*, **42**, 373-377, 2006.
17. *Трусов Л.А.* Синтез из оксидных стёкол и свойства субмикро- и наночастиц гексаферрита стронция//Диссертация, Москва, 2010
18. *Зайцев Д.Д., Казин П.Е., Третьяков Ю.Д. и др.*// *Журнал неорганической химии*, **48**, № 11, 1869 – 1871, 2003.
19. *Hadjipanayis G.C.* Nanophase Hard Magnets // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. V.200. P.373-391, 1999.
20. *Zeta Potential of Colloids in Water and Waste Water*, ASTM Standard D 4187-82, American Society for Testing and Materials, 1985