

ЗАЙЦЕВ ДМИТРИЙ ДМИТРИЕВИЧ

**СИНТЕЗ МАГНИТНЫХ СУБМИКРОКОМПОЗИТОВ
НА ОСНОВЕ $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ИЗ ОКСИДНЫХ СТЕКОЛ**

Специальность 02.00.21 – химия твердого тела

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научные руководители:

д.х.н., академик РАН Третьяков Ю.Д.

к.х.н., доцент Казин П.Е.

Москва - 2005

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

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор, академик РАН

Третьяков Юрий Дмитриевич

кандидат химических наук, доцент Казин Павел Евгеньевич

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор

Никитин Сергей Александрович

доктор химических наук, в.н.с. Аминов Тельман Газизович

Ведущая организация:

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Защита состоится “18” марта 2005 года в 16¹⁵ на заседании Диссертационного Совета Д 501.002.05 при Московском государственном университете им. М.В.Ломоносова по адресу: 119992, ГСП, Москва, В-234, Ленинские горы, МГУ, Химический факультет, ауд. 446.

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

Автореферат разослан “18” февраля 2005 г.

Ученый секретарь

Диссертационного Совета Д 501.002.05,

кандидат химических наук

Е.А. Еремина

Актуальность проблемы. Магнитотвердые гексаферриты стронция и бария М-типа являются перспективными материалами для получения магнитных носителей информации с высокой плотностью записи и постоянных магнитов вследствие их большой константы магнитной анизотропии и химической инертности. Химическая устойчивость гексаферритов позволяет обойтись без защитного слоя на носителе информации (в отличие от используемых сплавов), что увеличивает разрешающую способность считывающей головки. Помимо этого гексаферриты являются перспективными кандидатами для записи в так называемом “перпендикулярном режиме”.

Одним из способов получения мелкодисперсных гексаферритов является кристаллизация стеклообразного оксидного предшественника при его термической обработке. При этом образуются однодоменные магнитные частицы, имеющие размеры в нано- и субмикронном диапазоне и характеризующиеся высокой коэрцитивной силой. Однако, имеющиеся в настоящее время данные по гексаферриту стронция ограничены только несколькими составами в боратной системе. Отсутствуют систематические исследования, которые могли бы позволить выявить закономерности в образовании частиц гексаферрита с определенными геометрическими и магнитными параметрами. Остается проблемой получение частиц с узким распределением по размерам и достаточно большой коэрцитивной силой.

Химический состав исходного оксидного стекла влияет на его химические и физические свойства и, таким образом, на процессы его кристаллизации. Исходя из этого, можно предположить, что широкое варьирование исходного состава оксидного стекла, совместно с различными режимами термической обработки, расширит возможности контроля размера и формы образующихся частиц гексаферритов. Как следствие, это позволит контролировать магнитные свойства образующихся частиц.

Замещение атомов железа и стронция в гексаферритах на другие катионы также позволяет варьировать магнитные свойства материала в широких пределах.

Таким образом, важно исследовать новые химические системы и составы, пригодные для получения стекол и дальнейшей кристаллизации гексаферритов при их термической обработке. В данной работе в качестве основных стеклообразующих оксидов были выбраны SiO_2 и B_2O_3 , а в качестве модифицирующего и регулирующего кислотность SrO . Дополнительно как

добавки использовали Bi_2O_3 и Al_2O_3 , которые были выбраны, исходя из определенных критериев. Так, легкоплавкий оксид висмута может приводить к уменьшению вязкости расплава и понижению температуры кристаллизации гексаферрита в стекле, что может способствовать образованию наиболее мелких магнитных частиц. Оксид алюминия может входить в состав гексаферрита и модифицировать его магнитные свойства.

Цель работы: Получение субмикромпозитов, содержащих гексаферрит стронция в немагнитной матрице, кристаллизацией оксидных стекол. Определение взаимосвязи состав, условия получения – микроструктура – магнитные свойства.

Для достижения указанной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Определить составы, подходящих для синтеза композитов, путем оценки фазовых соотношений и концентрационной области существования магнитных фаз в оксидных системах, содержащих различные стеклообразующие компоненты.
2. Определить условия стеклообразования для выбранных составов и синтезировать образцы стекол.
3. Определить условия образования субмикрочастиц магнитных оксидов путем изучения кристаллизации стекол при их термической обработке.
4. Синтезировать образцы субмикромпозитов путем соответствующей термической обработки стекол.
5. Изучить магнитные свойства и микроструктуру полученных композитов. Определить их взаимосвязь с составом исходного стекла и условиями термообработки.

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

1. Изучены фазовые соотношения в области существования гексаферрита стронция в системах $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ и $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе. Установлено, что в системе $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ гексаферрит стронция находится в равновесии с тремя боратами – SrB_2O_4 , $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$, $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$. В системе $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ гексаферрит находится в равновесии только с одной кремнийсодержащей фазой – SrSiO_3 . В случае висмутсодержащей системы в области существования гексаферрита железо распределено между несколькими фазами.

2. В системах $\text{SrO-B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{SrO-B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-A}_2\text{O}_3$ ($\text{A}=\text{Bi}, \text{Al}$), $\text{SrO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ закалкой оксидного расплава получены образцы стекол. С использованием методов РФА и ДТА изучены фазовые превращения, наблюдающиеся при термообработке стекол при температурах 600-1250 °С. Показано, что кристаллизация гексаферрита из стекол систем $\text{SrO-B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{SrO-B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-A}_2\text{O}_3$ ($\text{A}=\text{Bi}, \text{Al}$), происходит в основном в интервале температур 650-800 °С; в случае системы $\text{SrO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – при 1000 °С.

3. Показано влияние химического состава исходного оксидного стекла и условия его термообработки на размер и форму образующихся частиц гексаферрита стронция. При варьировании вышеозначенных факторов образовывались гексагональные пластинчатые частицы с отношением диаметра к толщине, изменяющимся от 1.4 до 5.5 и со средним диаметром, изменяющимся от 50 нм до 1.2 мкм, при этом более толстые пластинки характеризовались большим значением коэрцитивной силы. Наблюдалось более сильное влияние анизотропии формы, чем предсказанное, что может быть связано с дефектностью частиц.

4. В зависимости от состава стеклокерамики получены образцы с коэрцитивной силой, достигающей 5000 – 6300 Э в случае нелегированного гексаферрита стронция и 7300 Э в случае гексаферрита, легирования алюминием. Из стекла номинального состава $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}+12\text{Sr}_{1.5}\text{B}_2\text{O}_{4.5}$ получены частицы гексаферрита, имеющие сложную форму, и представляющие собой агломерат пластин, сросшихся под различными углами.

5. Под действием микроволнового нагрева получена магнитная композиционная стеклокерамика номинального состава $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}+12\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ с ламельным расположением частиц гексаферрита стронция в боратной матрице.

Практическая ценность работы:

1. Синтезированные в работе композиты и полученные их растворением порошки характеризуются ферромагнитными свойствами при комнатной температуре и могут быть использованы для разработки современных носителей информации с высокой плотностью записи.

2. Образцы магнитной стеклокерамики, характеризующиеся высокой коэрцитивной силой, и порошки на их основе могут использоваться для изготовления магнитов с высокой магнитной энергией.

Апробация работы. Результаты работы доложены на IX Европейской конференции по химии твердого тела (Штутгарт, Германия, 2003), VII Международной конференции по химии и технологии высокотемпературных сверхпроводников и новых функциональных материалов (Москва, 2004), на III, IV Всероссийских школах-семинарах “Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения” (Дубна, 2003; Звенигород, 2004), на Тематическом собрании европейского керамического общества “Наночастицы, наноструктуры и нанокompозиты” (Санкт-Петербург, 2004), на Европейском магнитном симпозиуме (JEMS' 04, Дрезден, Германия, 2004), Международной научной конференции “Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии” (Кисловодск, 2004), на V Международной конференции “Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении” (Воронеж, 2004) Международных конференциях студентов и аспирантов по фундаментальным наукам “Ломоносов-2003, 2004”.

Публикации. Материалы диссертационной работы опубликованы в 21 работе, в том числе в 6 статьях в научных журналах и 15 тезисах докладов на международных и всероссийских научных конференциях.

Вклад автора в разработку проблемы. В основу диссертации положены результаты научных исследований, выполненных непосредственно автором в период 2002-2004 г.г. Работа выполнена в Московском Государственном Университете им. М.В. Ломоносова на Факультете наук о материалах и кафедре неорганической химии Химического факультета. Работа проведена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 04-03-32026а), Государственной научно-технической программы “Университеты России” (проект УР.06.02.030), программы фундаментальных исследований РАН (грант “Разработка основ синтеза оксидных магнитных нанокompозитов из стеклообразных предшественников”). Работу курировал доцент Химического ф-та МГУ П.Е.Казин, который оказывал помощь в обсуждении результатов, а также проводил ряд исследований на СКВИД-магнетометре и сканирующем электронном микроскопе. В выполнении отдельных разделов работы принимали участие студенты ФНМ Гравчикова

Е.А., Кушнир С.Е., Трусов Л.А. у которых автор был руководителем курсовых и научных работ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, раздела посвященного обсуждению результатов, выводов и списка литературы (140 наименований). Работа изложена на 110 страницах машинописного текста и иллюстрирована 17 таблицами и 60 рисунками.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

1. Во введении кратко обоснована актуальность работы, сформулирована цель и задачи, показана научная новизна и практическая значимость работы.
2. Литературный обзор состоит из четырех разделов. В первом разделе рассматриваются современные магнитные материалы, при этом делается акцент на место гексаферритов М-типа среди них. Во втором разделе рассматриваются кристаллическая и магнитная структура гексаферритов М-типа, описывается влияние замещения катионов в гексаферрите на магнитные свойства. Описывается изменение магнитных свойств гексаферрита от размера и формы его кристаллитов, в частности показано, что коэрцитивная сила тонких пластин меньше, чем для изотропных частиц. Третий раздел посвящен способам получения высокодисперсных гексаферритов. Метод получения высокодисперсных частиц гексаферритов кристаллизацией оксидных стекол вынесен в отдельный раздел – четвертый.
3. Экспериментальная часть содержит методики получения керамических образцов твердофазным отжигом, синтеза стекол и получения магнитных образцов стеклокерамики.

В качестве исходных веществ в данной работе использовали: оксид железа (III) (Fe_2O_3), карбонат стронция (SrCO_3), борную кислоту (H_3BO_3), оксид кремния (SiO_2), оксид висмута (Bi_2O_3), кристаллогидрат нитрата алюминия ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Все марки х.ч.

Нитрат алюминия разлагали при температуре 800 °С до оксида. Карбонат стронция и оксид железа высушивали при температуре 500 °С для получения весовых форм.

Для изучения фазовых равновесий в системах SrO-Fe₂O₃-B₂O₃, SrO-Fe₂O₃-Bi₂O₃, SrO-Fe₂O₃-SiO₂ керамические образцы получали твердофазным отжигом при температурах 900-1100 °С в течение 50-150 часов.

Синтез стекол проводился по двум методикам:

- 1) Исходный порошок оксидов и карбонатов помещали в платиновый тигель и плавил в печи при температуре 1250 °С в течение 2 часов. Полученный расплав закачивали между вращающимися стальными валками.
- 2) Порошок прессовали в таблетки и плавил в платиновом тигле при помощи плазменной дуговой горелки “Алплаз-2,2” при температурах 1200-1500 °С в течение 3-5 минут. Полученный расплав закачивали между двумя медными пластинами.

По этим методикам были получены образцы стекол номинальных составов SrFe₁₂O₁₉ + 12Sr_nB₂O_x (n=1, 1.5, 2), SrFe₁₂O₁₉ + 8SrB₂O₄, SrFe₁₂O₁₉ + 12SrB_{1.5}Bi_{0.5}O₄, SrFe₁₂O₁₉ + 12SrSiO₃, SrFe₁₀Al₂O₁₉ + 4(SrB₂O₄ + Sr₂B₂O₅) и SrFe₉Al₃O₁₉ + 4(SrB₂O₄ + Sr₂B₂O₅).

Для получения стеклокерамики образцы стекол нагревали 2 часа до температур 550-1250 °С (в зависимости от состава стекла) и выдерживали при этих температурах еще 2 часа. Предварительный нагрев производился следующим образом: за 1 час образец нагревали до температуры, на 100 °С меньшей, чем требуемая, и за 1 час еще на 100 °С. Полученную стеклокерамику закачивали на воздух.

Стеклокерамику номинального состава SrFe₁₂O₁₉+12Sr₂B₂O₅ получали также при помощи микроволнового нагрева в бытовой микроволновой печи.

Для исследования полученных образцов применяли методы рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, термического анализа, Мессбауэровской спектроскопии, рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Магнитные измерения образцов проводились с использованием весов Фарадея и СКВИД-магнетометра.

4. Обсуждение результатов. В данной главе представлены экспериментальные результаты, полученные в работе, и их обсуждение.

На первом этапе работы были изучены фазовые соотношения в системах SrO-Fe₂O₃-B₂O₃, SrO-Fe₂O₃-Bi₂O₃, SrO-Fe₂O₃-SiO₂ в области существования гексаферрита стронция.

На основании рентгенофазового анализа, микроскопических исследований и рентгеноспектрального микроанализа керамических образцов,

полученных отжигом при 1000 °С, была построена фазовая диаграмма системы SrO-Fe₂O₃-B₂O₃ в области существования SrFe₁₂O₁₉ (рисунок 1). При данных условиях гексаферрит стронция совместим с боратами стронция SrB₂O₄, Sr₂B₂O₅, Sr₃B₂O₆. В поле, ограниченном составами SrFe₁₂O₁₉ – SrB₂O₄ – Sr₃B₂O₆, существует только одна фаза, содержащая железо – гексаферрит стронция. В прилегающем фазовом треугольнике с более низким содержанием стронция появляется вторая фаза, содержащая железо - α-Fe₂O₃. Со стороны, богатой стронцием имеется равновесие SrFe₁₂O₁₉ – Sr₃B₂O₆ – Sr₄Fe₆O₁₃ и железо также распределено по двум фазам.

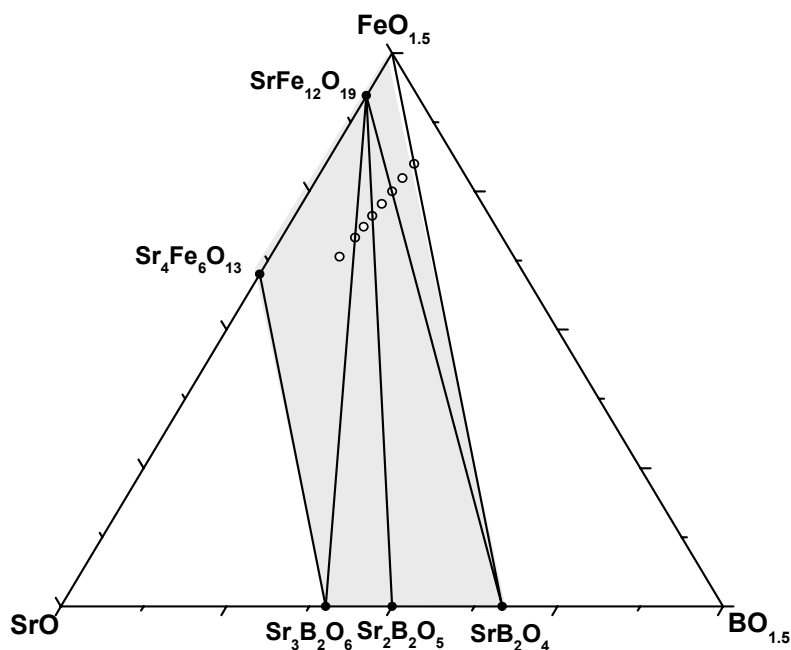
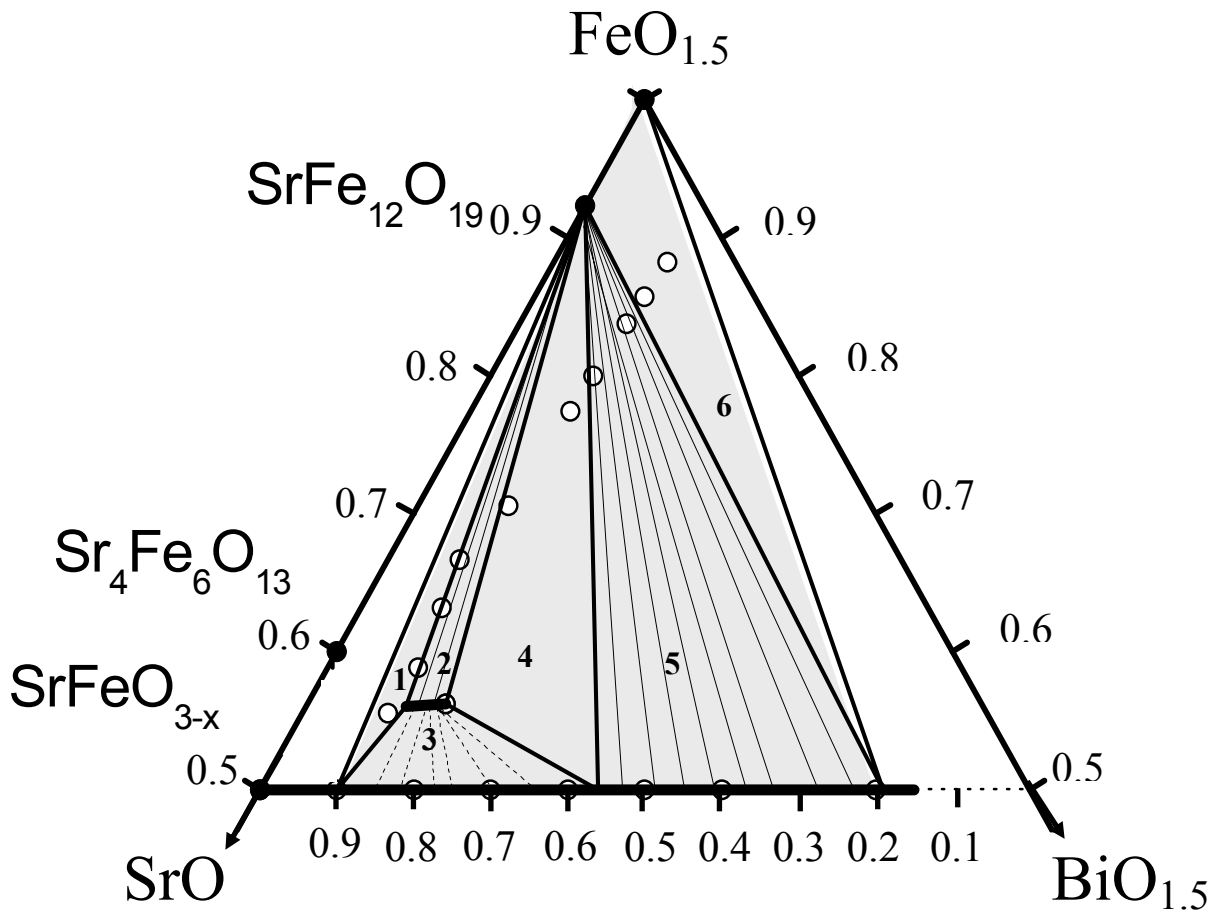


Рисунок 1. Фазовая диаграмма системы SrO-Fe₂O₃-B₂O₃ в области существования гексаферрита стронция SrFe₁₂O₁₉ при 1000 °С на воздухе (выделено серым). Светлые кружки - экспериментальные точки.

Фазовая диаграмма системы SrO-Fe₂O₃-Bi₂O₃ при 1000 °С в области существования гексаферрита приведена на рисунке 2. Гексаферрит стронция (М-типа) находится в моновариантном равновесии с оксидом железа и ортоферритом стронция-висмута состава Sr_{0.2}Bi_{0.8}FeO_{3-δ}. В прилегающей двухфазной области гексаферрит сосуществует с твердым раствором ортоферрита с составом, изменяющимся от Sr_{0.2}Bi_{0.8}FeO_{3-δ} до Sr_{0.55}Bi_{0.45}FeO_{3-δ}. Далее, с увеличением содержания стронция в системе в равновесии появляется новая фаза – (Sr,Bi)₃Fe₄O_у, имеющая тетрагональную решетку с параметрами $a = 3.907(2) \text{ \AA}$, $c = 27.30(2) \text{ \AA}$. Это соединение характеризуется сравнительно небольшой областью гомогенности по Sr-Bi, и с дальнейшим увеличением

содержания стронция в системе наблюдается поле двухфазного равновесия $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ – $(\text{Sr,Bi})_3\text{Fe}_4\text{O}_y$. В прилегающем слева треугольнике в равновесии в



качестве 3-й фазы снова появляется ортоферрит, имеющий состав $\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$.

Рисунок 2. Изотермическое сечение при 1000 °C системы $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ в области существования $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ на воздухе (выделено серым). Светлые кружки – экспериментальные точки. 1 – $\text{Bi}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$, $(\text{Sr,Bi})_3\text{Fe}_4\text{O}_y$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, 2 – $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, $(\text{Sr,Bi})_3\text{Fe}_4\text{O}_y$, 3 – $\text{Bi}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$, $(\text{Sr,Bi})_3\text{Fe}_4\text{O}_y$, 4 – $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, $(\text{Sr,Bi})_3\text{Fe}_4\text{O}_y$, $\text{Bi}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$, 5 – $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Bi}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$, 6 – $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, Fe_2O_3 , $\text{Bi}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$. Равновесие в области твердых растворов $(\text{Sr,Bi})_3\text{Fe}_4\text{O}_y$ – $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ выделено пунктирными коннодами как предполагаемое.

Фазовые равновесия в системе $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ были исследованы при 1100 °C. В исследуемой области фазовой диаграммы (см. Рис. 3) наблюдаются четыре фазы. Гексаферрит стронция при данных условиях находится в равновесии со $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$, SrSiO_3 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При малом содержании стронция в системе гексаферрит стронция не образуется, а наблюдается формирование ортосиликата стронция и α -оксида железа. При увеличении содержания

стронция в системе помимо оксида железа и ортосиликата наблюдается образование гексаферрита стронция. Дальнейшее увеличение содержания стронция в системе приводит к тому, что оксид железа исчезает и наблюдается образование богатой стронцием фазы $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$, которая находится в равновесии с гексаферритом и ортосиликатом.

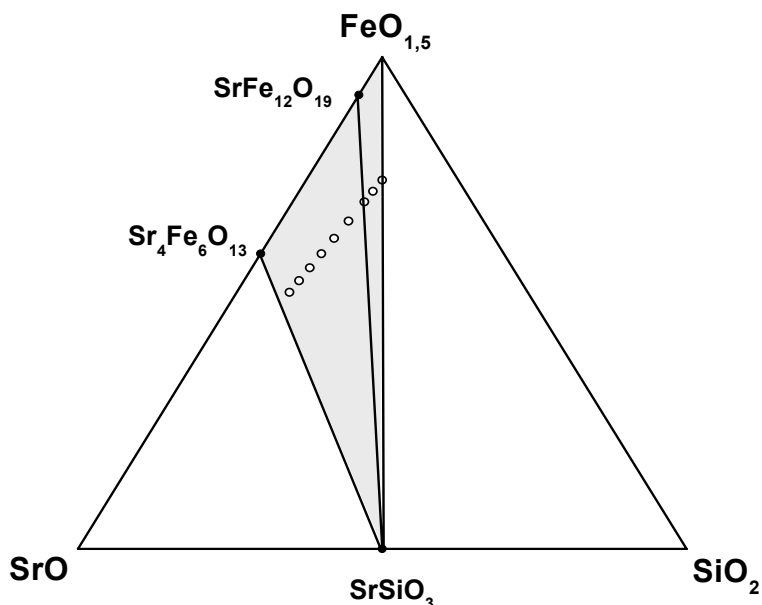


Рисунок 3. Изотермическое сечение фазовой диаграммы $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе. Показана только область существования гексаферрита стронция (выделено серым). Кружками обозначены экспериментальные точки.

На основании проведенных исследований были выбраны составы для синтеза стекол. В системе $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ синтезировали стекла $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}+12\text{Sr}_n\text{B}_2\text{O}_x$ ($n = 1, 1.5, 2$). Полученные образцы стекол были полностью рентгеноаморфными. При термической обработке стеклов наблюдалась кристаллизация гексаферрита стронция и боратов стронция SrB_2O_4 , $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$. В стекле номинального состава $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}+12\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ в качестве промежуточной наблюдалась ранее не описанная фаза, по данным РСМА имеющая состав $\text{Sr}_{1.6}\text{Fe}_1\text{B}_x\text{O}_y$. Новая фаза характеризовалась кубической гранцентрированной решеткой с параметром $a = 15.08(1)\text{ \AA}$.

С целью получения образцов с большим содержанием гексаферрита стронция было получено стекло номинального состава $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}+8\text{SrB}_2\text{O}_4$. При его кристаллизации образовывались $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и SrB_2O_4 .

С целью модифицирования химических свойств были получены боратные стекла с добавками оксидов алюминия и висмута.

В системе $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ было получено стекло номинального состава $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}+12\text{SrB}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{O}_4$. Образец стекла, отожженный при

максимальной температуре 850 °С, содержал четыре кристаллических фазы – гексаферрит стронция, SrB_2O_4 , BiFeO_3 и новую фазу, которой по данным РСМА можно приписать состав $\text{Sr}_5\text{BiFeB}_y\text{O}_z$. Таким образом, при кристаллизации стекла вышеозначенного состава железо оказалось распределенным между несколькими фазами.

В системе $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ были получены стекла номинальных составов $\text{SrFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}+8\text{Sr}_{1.5}\text{B}_2\text{O}_{4.5}$ и $\text{SrFe}_9\text{Al}_3\text{O}_{19}+8\text{Sr}_{1.5}\text{B}_2\text{O}_{4.5}$. При кристаллизации данных стекол формировались бораты стронция SrB_2O_4 и $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$, легированные алюминием и гексаферрит стронция, также легированный алюминием.

Кристаллизация гексаферрита из стекол, полученных в системах $\text{SrO-B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{SrO-B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-A}_2\text{O}_3$ ($\text{A}=\text{Bi}, \text{Al}$), происходила в основном в интервале температур 650-800 °С.

В системе $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ было получено стекло номинального состава $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}+12\text{SrSiO}_3$. В случае термообработки данного стекла при низких температурах образовывалась фаза $\text{Sr}_2\text{FeSi}_2\text{O}_7$, при более высоких температурах наблюдалось формирование гексаферрита стронция и ортосиликата кремния. При этом кристаллизация основного количества гексаферрита наблюдалась при температуре 1000 °С.

На рисунках 4, 5 приведены зависимости изменения магнитных свойств образцов с увеличением температуры отжига. Видно, что образцы обладают наибольшей намагниченностью при достаточно высоких температурах.

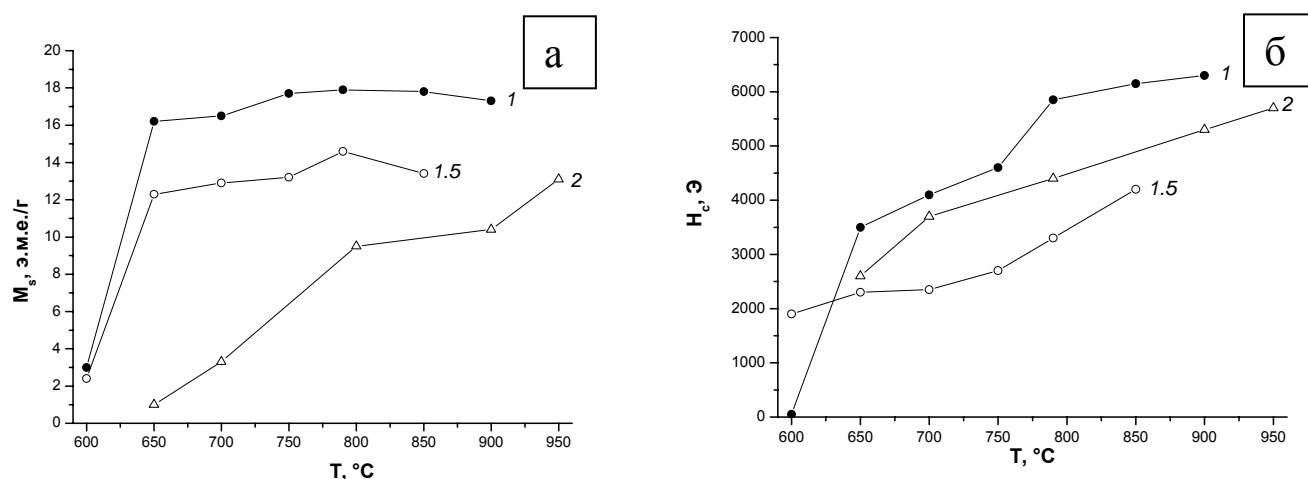


Рисунок 4. Зависимость намагниченности (при 9100 Э) (а) и коэрцитивной силы (б) от температуры отжига для образцов стеклокерамики составов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}+12\text{Sr}_n\text{B}_2\text{O}_x$ ($n=1, 1.5, 2$).

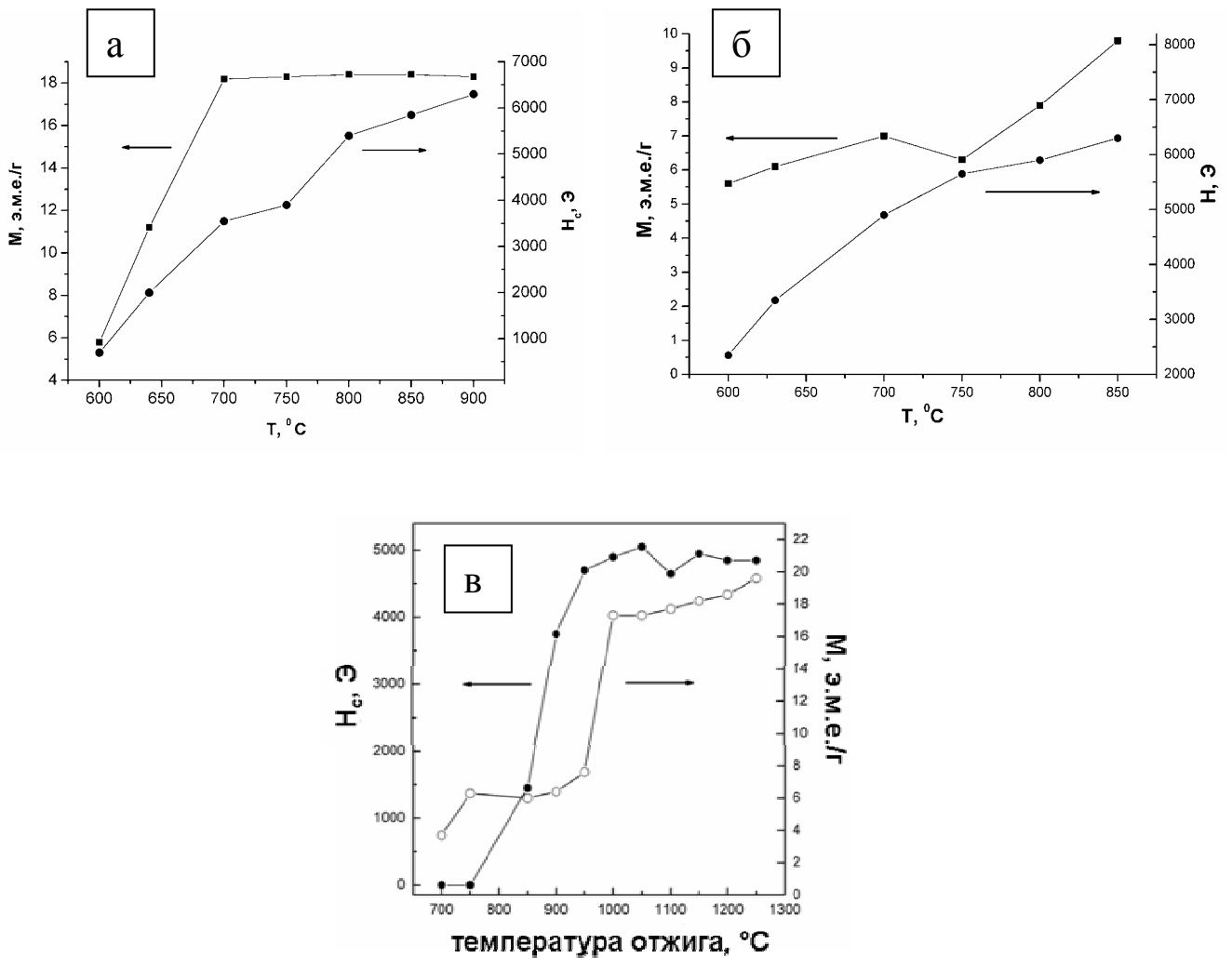


Рисунок 5. Намагниченность (при 9100 Э) и коэрцитивная сила образцов стеклокерамики $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}+8\text{SrB}_2\text{O}_4$ (а), $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}+12\text{SrB}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{O}_4$ (б), $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}+12\text{SrSiO}_3$ (в) в зависимости от температуры отжига.

В ходе проведенной работы из стекол разных составов были получены частицы гексаферрита стронция размером от нескольких десятков нанометров до 1.2 мкм. В большинстве случаев частицы гексаферрита представляют собой гексагональные пластины с различным отношением диаметра к толщине. С увеличением температуры синтеза стеклокерамики размер частиц гексаферрита как правило увеличивается, отношение диаметра к толщине в подавляющем большинстве случаев уменьшается. Геометрические и магнитные характеристики частиц гексаферрита стронция, полученных из стекол разных составов, приведены в таблице 1. Полученные в работе значения коэрцитивной силы более чем на 1000 Э превосходят таковые для гексаферрита бария, синтезированного аналогичным способом.

Таблица 1. Сравнительная характеристика частиц гексаферрита, полученных в образцах стеклокерамики различных составов, отожженных при разных температурах в течение 2 часов.

Номинальный состав стеклокерамики	Температура отжига, °С	Средний диаметр частицы, нм	Средняя толщина частицы, нм	Отношение диаметра к толщине	Нс, Э
SrFe ₁₀ Al ₂ O ₁₉ +8Sr _{1.5} B ₂ O _{4.5}	800	250	60	4.2	5400
	900	380	130	2.9	7300
SrFe ₉ Al ₃ O ₁₉ +8Sr _{1.5} B ₂ O _{4.5}	800	400	110	3.6	5500
	850	450	140	3.2	5950
SrFe ₁₂ O ₁₉ +12SrB ₂ O ₄	800	350	110	3.2	5850
	850	430	130	3.3	6150
	900	410	130	3.1	6300
SrFe ₁₂ O ₁₉ +8SrB ₂ O ₄	700	50	10	5.0	3550
	800	390	120	3.3	5400
	850	420	160	2.6	5850
	900	470	180	2.6	6300
SrFe ₁₂ O ₁₉ +12SrB _{1.5} Bi _{0.5} O ₄	850	450	150	3.0	6300
SrFe ₁₂ O ₁₉ +12Sr ₂ B ₂ O ₅	850	460	100	4.6	4900
	900	530	150	3.5	5300
	950	630	220	2.8	5700
SrFe ₁₂ O ₁₉ +12SrSiO ₃	900*	110	20	5.5	4800
	1000	260	50	5,2	4900
	1100	710	110	6,4	4650
	1150	840	510	1,6	4950
	1250	1200	830	1,4	4850
SrFe ₁₂ O ₁₉ +12Sr _{1.5} B ₂ O _{4.5}	750	700**	-	-	2700
	800	690**	-	-	3300
	850	660**	-	-	4200

* Отжиг стеклокерамики проводился в течение 24 часов.

** Частицы представляют собой агломераты, состоящие из сросшихся пластинок. В качестве диаметра в таблице приводится средний диаметр образования.

В случае образцов стеклокерамики номинального состава $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}+12\text{Sr}_{1.5}\text{B}_2\text{O}_{4.5}$ образующиеся частицы гексаферрита имеют сложную форму и представляют собой агломерат сросшихся пластинок (см. Рис. 6). Диаметр образования составляет 0.6-0.7 мкм и с увеличением температуры меняется несильно, однако пластины при этом становятся толще, а их количество в агрегате уменьшается. Вероятно, с увеличением температуры обработки происходит рекристаллизация частиц гексаферрита.

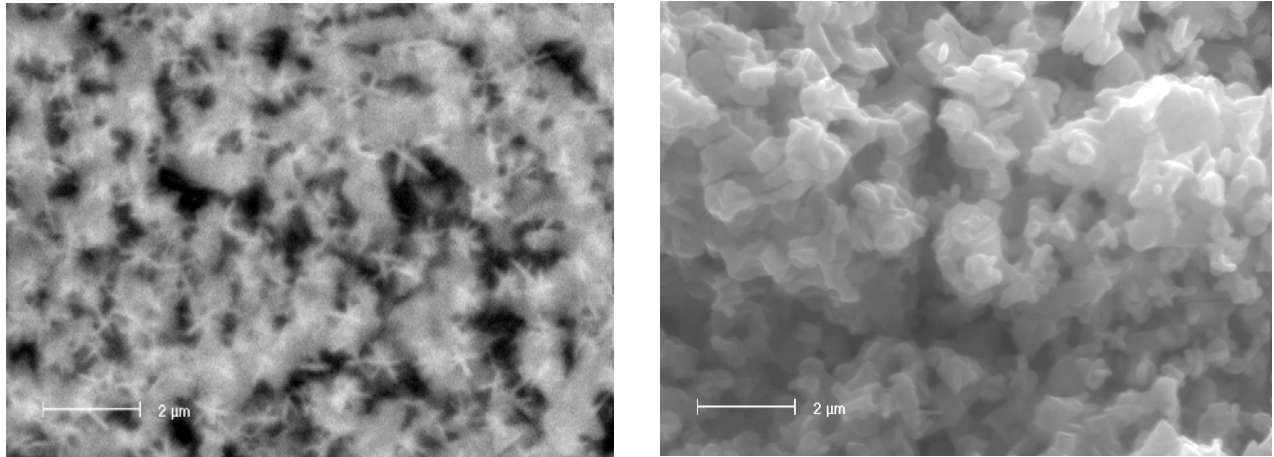


Рисунок 6. Микрофотографии образцов стеклокерамики номинального состава $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}+12\text{Sr}_{1.5}\text{B}_2\text{O}_{4.5}$, полученных отжигом при 700 и 850°C.

Наибольшей коэрцитивной силой характеризуются частицы гексаферрита стронция, полученные в образцах стеклокерамики состава $\text{SrFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}+8\text{Sr}_{1.5}\text{B}_2\text{O}_{4.5}$. Образец, отожженный при 900 °C, характеризуется коэрцитивной силой 7300 Э (см. Рис. 7). Это значение является наибольшим для частиц гексаферрита, полученных ранее кристаллизацией стекла.

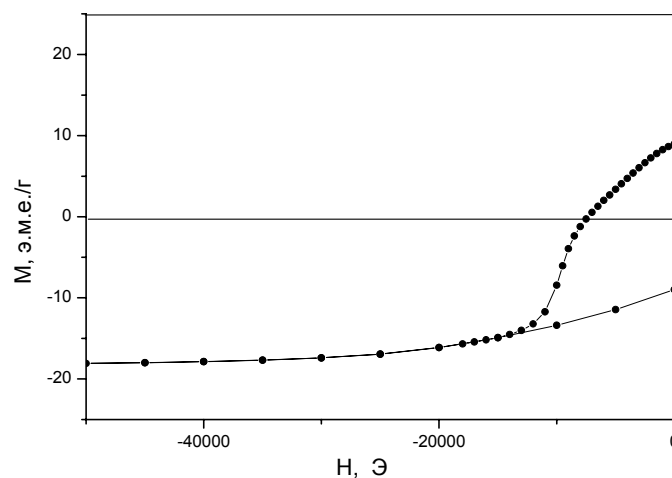


Рисунок 7. Фрагмент кривой магнитного гистерезиса образца стеклокерамики состава $\text{SrFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}+8\text{Sr}_{1.5}\text{B}_2\text{O}_{4.5}$, синтезированного при 900 °C.

Помимо увеличения коэрцитивной силы за счет легирования алюминием, частицы гексаферрита в данном образце, судя по их размеру, являются однодоменными, а также характеризуются одним из наименьших отношений диаметра к толщине. Совокупность этих факторов приводит к тому, что частицы имеют рекордное значение коэрцитивной силы. Микрофотографии частиц гексаферрита, легированных алюминием приведены на рисунке 8.

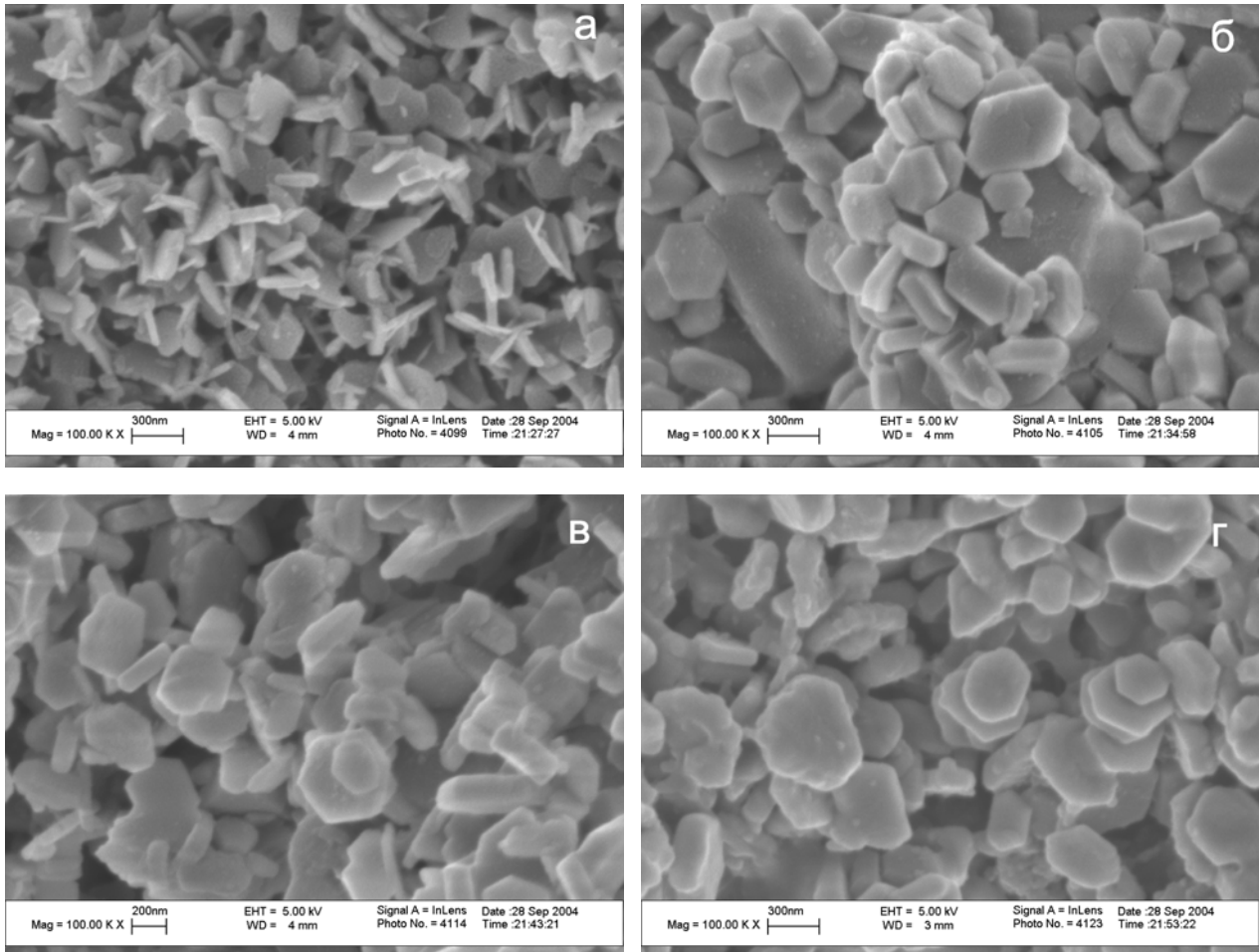


Рисунок 8. Микрофотографии образцов стеклокерамики состава $\text{SrFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19} + 8\text{Sr}_{1.5}\text{B}_2\text{O}_{4.5}$, синтезированных при температурах 800 (а), 900 (б) °С и состава $\text{SrFe}_9\text{Al}_3\text{O}_{19} + 8\text{Sr}_{1.5}\text{B}_2\text{O}_{4.5}$ синтезированных при температурах 800 (в) и 850 (г) °С. Частицы гексаферрита – гексагональные пластинки.

В образцах стеклокерамики составов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} + n\text{SrB}_2\text{O}_4$ ($n = 8, 12$), $\text{SrFe}_9\text{Al}_3\text{O}_{19} + 8\text{Sr}_{1.5}\text{B}_2\text{O}_{4.5}$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} + 12\text{SrB}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{O}_4$ при максимальных температурах синтеза 850-900 °С частицы характеризуются высокой коэрцитивной силой 5950-6300 Э. При этом образовавшиеся частицы гексаферрита обладают сходными геометрическими характеристиками. Их средний диаметр составляет 400-470 нм, при этом отношение диаметра к толщине лежит в интервале 2.6-3.3. Частицы гексаферрита, полученные из

выше упомянутых составов при более низких температурах, характеризуются меньшим средним диаметром и более высокими значениями отношений диаметра к толщине. Как следствие они обладают меньшей коэрцитивной силой.

Для стеклокерамики номинального состава $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}+12\text{SrSiO}_3$ значение коэрцитивной силы достигает меньшей максимальной величины, чем во всех предыдущих случаях. и не превышает 5000 Э. Частицы гексаферрита, полученные при температурах 900 и 1000 °С являются однодоменными, обладая средним диаметром 110 и 250 нм, при этом значение отношения диаметра к толщине является довольно высоким – выше 5. Для образцов, отожженных в интервале температур 1100-1250 °С, размер определенного числа частиц превышает критический размер одного домена (~0.5 мкм), что приводит к уменьшению H_c . В тоже время уменьшение отношения диаметра к толщине приводит к увеличению коэрцитивной силы. Компенсацией этих факторов можно объяснить то, что коэрцитивная сила для всех образцов изменяется незначительно и находится в районе 5000 Э. Таким образом, можно констатировать, что частицы гексаферрита, полученные из силикатного стекла, характеризуются низкими значениями отношения диаметра к толщине только в тех случаях, когда их диаметр превышает критический размер однодоменности, и значение коэрцитивной силы для них ниже максимально возможного.

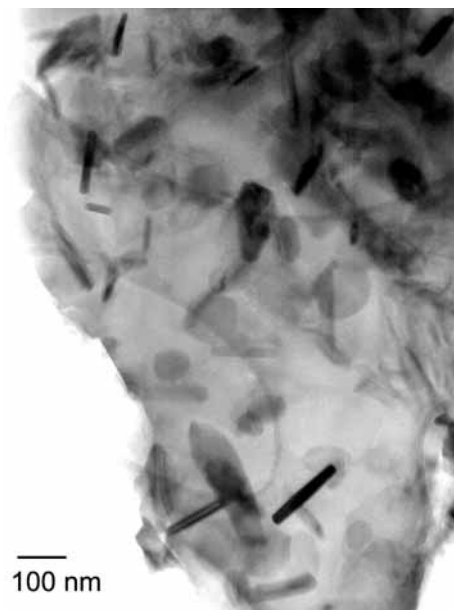


Рисунок . Микрофотография образца стеклокерамики $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}+12\text{SrSiO}_3$, полученного отжигом при 900 °С в течение 24 часов. $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ – пластинки со средним размером 110×20

В случае кристаллизации стекла состава $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}+12\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ частицы гексаферрита также характеризуются низкими значениями отношения диаметра к толщине только в тех случаях, когда их диаметр превышает критический размер однодоменности. Максимальная коэрцитивная сила для них составляет 5700 Э.

Низкая коэрцитивная сила (не превышающая 4200 Э) в стеклокерамике номинального состава $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}+12\text{SrB}_{1.5}\text{O}_{4.5}$ объясняется тем, что образующиеся частицы гексаферрита представляют собой агрегаты пластинок с различным направлением оси легкого намагничивания, что облегчает процесс их перемагничивания.

Для всех полученных частиц наблюдается сильное увеличение коэрцитивной силы с увеличением диаметра частиц до размера одного домена. В тоже время значения коэрцитивной силы ниже, чем ожидаемые согласно уравнению коэрцитивной силы для однодоменных частиц $H_c = 0.48[2K_1/M_s + (N_{\perp}-N_{\parallel})M_s]$.

Рассмотрим это на примере образцов боратной стеклокерамики составов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}+12\text{SrB}_2\text{O}_4$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}+12\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$. Расчет коэрцитивной силы для частиц, полученных при 850 градусах, дает значения коэрцитивной силы 7900 и 7600 Э. Полученные значения коэрцитивной силы – 6100 и 4900 Э заметно меньше рассчитанных, а их разность, составляющая 1200 Э, существенно больше рассчитанной – 300 Э.

Вышесказанное может быть связано с тем, что существует дополнительный фактор, влияющий на значение коэрцитивной силы. Таким фактором может быть дефектность частиц, приводящая к уменьшению коэрцитивной силы за счет разупорядочения магнитных моментов.

В образце, полученном под действием микроволнового нагрева, было выявлено упорядоченное расположение частиц гексаферрита в боратной матрице (см. Рис. 9). Пластинчатые частицы гексаферрита диаметром около 2 мкм и толщиной 0.3 мкм сегрегируются по границам пластин бората, образуя тонкие параллельные слои длиной около 100 мкм и толщиной около 0.5 мкм. При этом наблюдается преимущественная ориентация развитой поверхности частиц вдоль слоя. Помимо этого в матрице наблюдаются вкрапления округлых частиц диаметром 2-3 мкм, примерный состав которой по данным

PCMA – $\text{Sr}_{1.6}\text{Fe}_1\text{B}_x\text{O}_y$ (эта же фаза наблюдалась и при термической обработке стекла данного состава).

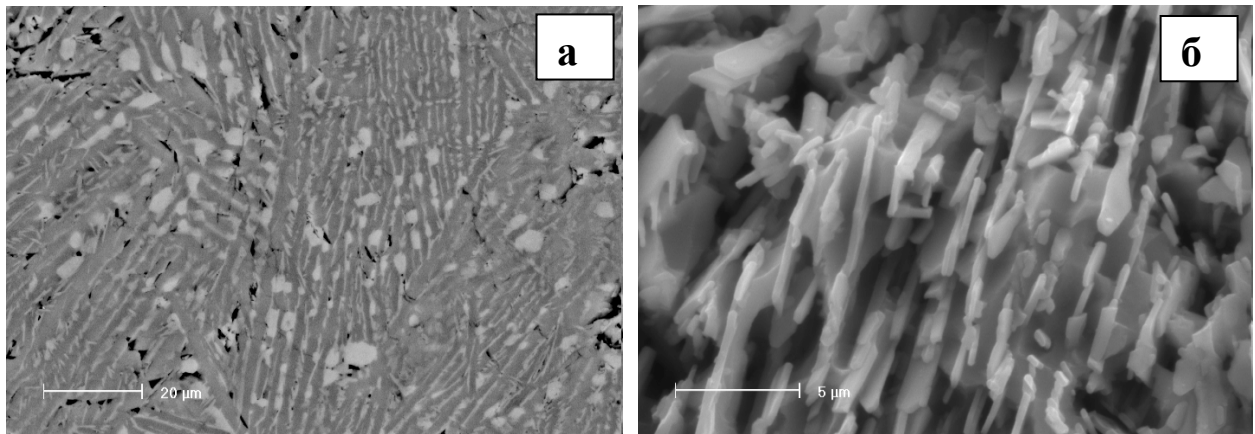


Рисунок 9. а) Электронная микрофотография шлифа стеклокерамики в отраженных электронах. Светлые полосы толщиной 0.3 мкм, образованные из пластинчатых частиц – гексаферрит стронция, темная матрица – $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$, светлые округлые зерна – кубическая фаза. б) Электронная микрофотография травленого водой образца. Гексаферрит – светлые пластинки.

Наблюдаемое упорядочение напоминает картину, появляющуюся при затвердевании эвтектик в градиенте температур, и может являться следствием очень быстрого нагрева образца до температуры, которая значительно выше температуры размягчения стекла, но ниже температуры солидуса системы. В этих условиях в подобном малоустойчивом стекле будут протекать быстрые процессы совместной кристаллизации фаз. Возникшие локальные градиенты концентраций компонентов и температуры могут привести к образованию подобных структурированных блоков.

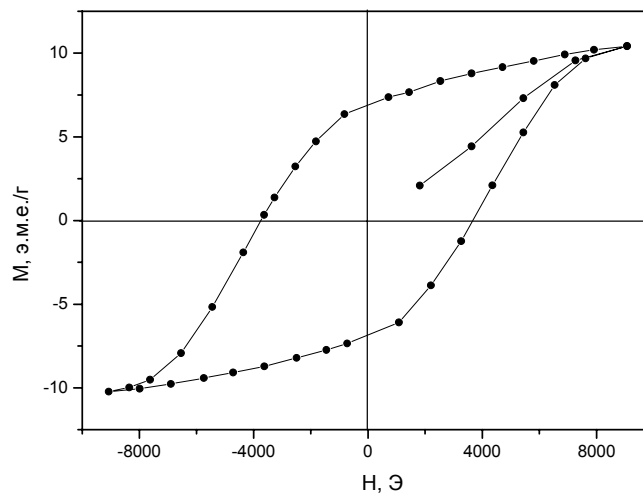


Рисунок 10. Зависимость намагниченности от магнитного поля для образца стеклокерамики $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}+12\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$, полученного микроволновым нагревом.

На рисунке 10 приведена кривая магнитного гистерезиса полученного образца. Стеклокерамика характеризуется коэрцитивной силой 3700 Э. Коэрцитивная сила заметно меньше максимальных величин, достигаемых для высокодисперсных частиц $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ – 5000-6300 Э. Это может быть связано с тем, что средний размер частиц гексаферрита превышает критический размер однодоменности.

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют, что химический состав исходного оксидного стекла и условия его термообработки сильно влияют на размер и форму образующихся частиц гексаферрита. Варьируя два этих фактора, можно получать частицы гексаферрита заданного размера и формы и, как следствие, характеризующиеся требуемыми магнитными свойствами. Образцы стеклокерамик, содержащие частицы гексаферрита с размером, находящемся в нанометровом диапазоне, и коэрцитивной силой 3000-5000 Э могут быть использованы при разработке устройств для высокоплотной магнитной записи. Магнитные порошки, полученные растворением немагнитной матрицы, также могут использоваться для этой цели, например, будучи нанесенными на какую-либо подложку. Частицы гексаферрита имеющие размер, близкий к критическому размеру однодоменности и характеризующиеся высокой коэрцитивной силой 6000-7000 Э могут быть использованы при получении постоянных магнитов с высокими значениями магнитной энергии.

ВЫВОДЫ.

1. Определены фазовые равновесия в области стабильности гексаферрита стронция в системах $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ и $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе. Установлено, что в треугольнике составов $\text{SrB}_2\text{O}_4\text{-SrFe}_{12}\text{O}_{19}\text{-Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ гексаферрит стронция является единственной железосодержащей фазой. В системе $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ гексаферрит находится в равновесии со SrSiO_3 . В случае системы $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ в области существования гексаферрита стронция железо распределено между несколькими фазами.
2. Закалкой оксидного расплава получены образцы стекол в системах $\text{SrO-B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{SrO-B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-A}_2\text{O}_3$ ($\text{A}=\text{Bi, Al}$), $\text{SrO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Изучены фазовые превращения, происходящие при термообработке стекол при температурах $600\text{-}1250\text{ }^\circ\text{C}$. Выявлено, что кристаллизация гексаферрита из стекол, полученных в системах $\text{SrO-B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{SrO-B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-A}_2\text{O}_3$ ($\text{A}=\text{Bi, Al}$), происходит в основном в интервале температур $650\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$; в случае системы $\text{SrO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – при $1000\text{ }^\circ\text{C}$.
3. Показано, что химический состав исходного оксидного стекла и условия его термообработки существенно влияют на размер и форму образующихся частиц гексаферрита стронция. Варьируя два этих фактора, были получены гексагональные пластинчатые частицы с отношением диаметра к толщине, изменяющимся от 1.4 до 5.5 и со средним диаметром, изменяющимся от 50 нм до 1.2 мкм. Более изотропные частицы характеризовались значительно большим значением коэрцитивной силы, что в дополнение к форме частиц может быть связано с их меньшей дефектностью.
4. Получены образцы нелегированного гексаферрита стронция с коэрцитивной силой, достигающей 6300 Э, что близко к максимальным значениям, полученным ранее для этого материала; и превышающей на 1000 Э значение для гексаферрита бария. Из легированного оксидом алюминия стекла впервые получен стеклокерамический композит с повышенной $H_c=7300$.
5. Кристаллизацией стекла состава $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}+12\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ под действием микроволнового нагрева получена магнитная композиционная стеклокерамика с ламельным расположением частиц гексаферрита в боратной матрице.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ.

1. Зайцев Д.Д., Казин П.Е., Третьяков Ю.Д., Янзен М. Фазообразование в системе $\text{SrO-B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$. // Журнал неорганической химии, 2003, Т. 48, № 11, С. 1869 - 1871.
2. Зайцев Д.Д., Казин П.Е., Третьяков Ю.Д., Янзен М. Фазообразование в системе $\text{SrO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$. // Неорганические материалы, 2003, Т. 39, № 12. С. 1522-1526.
3. Зайцев Д.Д., Казин П.Е., Гаршев А.В., Третьяков Ю.Д., Янзен М. Синтез и магнитные свойства стеклокерамики в системе $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$. // Неорганические материалы. 2004. Т. 40. № 8. С. 1009-1013.
4. Zaitsev D.D., Kazin P.E., Gravchikova E.A., Trusov L.A., Kushnir S.E., Tretyakov Yu.D., Jansen M. Synthesis of magnetic glass ceramics containing fine $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ particles. // Mendeleev Commun. 2004. № 4. 171-173.
5. Зайцев Д.Д., Казин П.Е., Третьяков Ю.Д., Максимов Ю.В., Суздаев И.П., Янзен М. Синтез и магнитные свойства стеклокерамики в системе $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$. // Неорганические материалы, 2004, Т. 40, № 10, С. 1265-1269.
6. Зайцев Д.Д., Трусов Л.А., Казин П.Е., Третьяков Ю.Д. Синтез стеклокерамики, содержащей высокодисперсные частицы гексаферрита стронция М-типа, легированного алюминием. // Известия академии наук. Серия химическая. 2005. № 1.
7. Zaitsev D.D., Kazin P.E., Tretyakov Yu. D., Jansen M. Phase relations in the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SrO}$. // Abstracts of the 9th European Conference on Solid State Chemistry. Stuttgart. September 3–6. 2003. P. 22.
8. Zaitsev D.D., Kazin P.E., Garshev A.V., Tretyakov Yu.D., Jansen M. Preparation of Magnetic Glass Ceramics Containing $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ Nanoparticles in the system $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. // Abstracts of the Topical meeting of the European Ceramics Society. Nanoparticles, Nanostructures & Nanocomposites. St.-Petersburg. July 5-7. 2004. P. 116.
9. Zaitsev D.D., Kazin P.E., Tretyakov Yu.D. Synthesis of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ Based Nanocomposites From the Bismuth-boron-oxide Glasses. // Abstracts of the Joint European Magnetic Symposia JEMS'04. Dresden. September 5-10. 2004. P. 51.