

На правах рукописи

Кушнин

КУШНИР СЕРГЕЙ ЕВГЕНЬЕВИЧ

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АНСАМБЛЕЙ МАГНИТОТВЁРДЫХ
НАНОЧАСТИЦ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ И КОЛЛОИДНЫХ
РАСТВОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

Специальность
02.00.21 – химия твёрдого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Москва – 2012

Работа выполнена на факультете наук о материалах и на кафедре неорганической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова».

Научный руководитель:

доктор химических наук
Казин Павел Евгеньевич

Официальные оппоненты:

Кецко Валерий Александрович
доктор химических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт общей и
неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН,
ведущий научный сотрудник лаборатории
энергоёмких веществ и материалов

Никитин Сергей Александрович
доктор физико-математических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Московский
государственный университет
имени М.В.Ломоносова», физический факультет,
заведующий лабораторией аморфных и
кристаллических редкоземельных сплавов

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
“Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»”

Защита состоится «14» декабря 2012 года в 16:30 на заседании диссертационного совета Д 501.002.05 по химическим наукам при Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские Горы, дом 1, строение 73 (Лабораторный корпус Б), ауд. 235.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета

МГУ им. М.В. Ломоносова

Автореферат разослан «14» ноября 2012 года

Учёный секретарь
диссертационного совета Д 501.002.05
кандидат химических наук



Еремина Елена Алимовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Гексаферриты М-типа обладают высокими значениями константы магнитной анизотропии, поэтому материалы на их основе являются магнитотвёрдыми. В последние годы всё больший интерес привлекают магнитные структурированные материалы на основе однодоменных наночастиц гексаферритов [1-3]. Наиболее ярким примером является создание IBM и Fuji в 2010 году новой магнитной ленты с рекордно высокой плотностью записи цифровой информации, основу которой составляет тонкая пленка нанодисперсного гексаферрита бария. Кассета с такой лентой способна нести до 35 терабайт информации, что в 44 раза больше, чем магнитная лента последнего, четвертого поколения. Следует отметить, что еще большими перспективами должны обладать материалы на основе гексаферрита стронция, который характеризуется большими значениями магнитной анизотропии и спонтанной намагниченности по сравнению с $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Помимо создания материалов для сверхплотной магнитной записи информации такие магнитные пленки могут использоваться в качестве элементов микро- и наноэлектромеханических систем и в СВЧ технике [4].

В ультрадисперсном виде гексаферрит стронция может применяться при создании материалов для магнитооптики. Пластинчатые частицы гексаферрита могут ориентироваться за счёт сильного взаимодействия с внешним магнитным полем вследствие их большого постоянного магнитного момента, изменяя при этом оптические свойства раствора. В результате чего, в коллоидных растворах на основе таких магнитных частиц в магнитном поле можно ожидать возникновение эффекта линейного дихроизма, при этом величина эффекта будет зависеть от степени ориентации частиц в растворе и величины анизотропии формы (отношение диаметра частицы к её толщине). В настоящее время основной проблемой остается получение устойчивых коллоидных растворов на основе отдельных частиц гексаферрита стронция с максимальной анизотропией формы и большим магнитным моментом. С другой стороны, подобные коллоидные растворы могут быть использованы для получения высокотекстурированных и одновременно высококоэрцитивных плёнок гексаферрита стронция, необходимых для магнитной записи и микроволновых устройств.

Стеклокерамический метод и гидротермальные методы синтеза представляются наиболее перспективными среди различных методов получения наночастиц гексаферрита, т.к. позволяют получать неагрегированные магнитотвёрдые пластинчатые частицы с толщиной несколько нанометров.

С учетом вышесказанного, разработка эффективных стеклокерамических и гидротермальных способов получения пластинчатых магнитотвёрдых наночастиц гексаферрита стронция с максимальной анизотропией формы и высоким магнитным моментом, устойчивых коллоидных растворов и

высокотекстурированных плёнок на их основе, несомненно, представляет собой актуальную проблему.

Цель: Разработка стеклокерамического и гидротермального метода синтеза наночастиц гексаферрита стронция для получения на их основе устойчивых коллоидных растворов, обладающих магнитооптическими свойствами.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Исследование влияния состава стекла в системе $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ и условий его термообработки на формирование и морфологию магнитной фазы.
2. Синтез пластинчатых наночастиц $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ различного размера стеклокерамическим и гидротермальным методом и изучение их магнитных свойств.
3. Получение коллоидных растворов на основе магнитотвёрдых пластинчатых наночастиц $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и исследование их магнитооптических свойств.
4. Исследование формирования слоёв наночастиц $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ из коллоидных растворов на подложках.

В качестве **объектов исследования** выступают образцы стёкол и стеклокерамики в системе $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, частицы гексаферрита стронция, выделенные из стеклокерамики или синтезированные гидротермальным методом, планарные и каркасные структуры и коллоидные растворы на основе этих частиц.

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

1. Определены области составов стёкол в системе $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ и условия их термообработки, при которых формируются изолированные пластинчатые наночастицы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, сростки таких частиц и каркасные структуры. Впервые на основе наночастиц гексаферрита стронция получены структуры с параллельной системой субмикронных пор. На основе стеклокерамического метода разработана методика синтеза неагрегированных наночастиц гексаферрита стронция.
2. Предложена методика синтеза магнитотвёрдых наночастиц гексаферрита стронция с использованием гидротермального метода.
3. Разработана методика получения устойчивых коллоидных растворов на основе пластинчатых магнитотвёрдых наночастиц гексаферрита стронция, проявляющих сильный магнитооптический эффект в малых магнитных полях в видимом диапазоне спектра. Определены характеристики магнитных и магнитооптических свойств этих коллоидных растворов.
4. Показано, что в результате адсорбции наночастиц гексаферрита из коллоидных растворов на поверхности стеклянных подложек образуется с-ориентированный слой, проявляющий анизотропию магнитных свойств.

Практическая ценность работы:

1. Синтезированные в работе коллоидные растворы проявляют индуцированный магнитным полем эффект линейного дихроизма и могут быть использованы для разработки детекторов магнитного поля, устройств модуляции света, мониторов.
2. Результаты по формированию тонких магнитных слоев из ориентированных частиц гексаферрита стронция могут использоваться для разработки технологий изготовления пленочных микроволновых устройств.
3. Полученные в работе пористые структуры на основе гексаферрита стронция могут найти применение в качестве мембран и адсорбентов с возможностью магнитной сепарации.

Апробация работы. Результаты работы доложены на четвертой Всероссийской конференции по наноматериалам (Москва, 2011), IX, X, XI конференции молодых ученых “Актуальные проблемы неорганической химии” (Звенигород, 2009, 2010, 2011), Третьем международном форуме по нанотехнологиям (Москва, 2010), XVII, XVIII, XIX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, 2009, 2010, 2011, 2012), 44-ой и 46-ой школах ПИЯФ РАН по физике конденсированного состояния (Ленинградская область, 2010, 2012), XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011), международной конференции E-MRS Spring Meeting (Ницца, 2011) и международной конференции Moscow International Symposium on Magnetism (Москва, 2011).

Публикации. Материалы диссертационной работы опубликованы в 17 работах, в том числе в 3 статьях в научных журналах и 14 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 2009-2012 гг. Работа выполнена в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова на факультете наук о материалах и кафедре неорганической химии химического факультета. Автор лично провёл синтез образцов, выполнил измерения при помощи методов магнитометрии, оптической спектроскопии, дифференциального термического анализа, динамического светорассеяния и исследование микроструктуры методом растровой электронной микроскопии, а также лично обработал и интерпретировал все полученные экспериментальные данные. В выполнении отдельных разделов работы принимали участие студенты Факультета наук о материалах Гордеева А.С., Гордеева К.С., Зуев Д.М., Кошковаев Д.С., Ярошинская Н.В. и студентка Химического факультета Волкова М.О., у которых автор был руководителем курсовых и научных работ. Работа выполнена с использованием оборудования, приобретённого за счёт средств

Программы развития Московского университета, и при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 07-03-00569-а, 08-03-91950-ННИО_а, 10-03-00694-а, 11-08-01256-а, 12-08-31235-мол_а), Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 – 2013 годы» (№ 16.740.11.0201).

Объём и структура работы. Работа изложена на 130 страницах машинописного текста, иллюстрирована 80 рисунками и 15 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 184 ссылки. Работа состоит из введения, трёх глав (обзор литературы, экспериментальная часть, обсуждение результатов), выводов, списка цитируемой литературы и приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении обоснована актуальность темы представленной работы, сформулирована цель, показана научная новизна и практическая значимость исследования.

Литературный обзор

В первых четырёх разделах литературного обзора описаны свойства гексаферритов М-типа и способы их получения. Особое внимание уделено стеклокерамическому и гидротермальному методам синтеза. В следующих четырёх разделах рассматриваются методы синтеза магнитных жидкостей, происходящие в них процессы самоорганизации и связанные с этими процессами магнитооптические явления. Затем описываются плёночные и пористые материалы на основе гексаферрита стронция. В последнем разделе сформулированы выводы из литературного обзора.

Экспериментальная часть

Синтез гексаферрита стронция проводили двумя методами: гидротермальным и стеклокерамическим.

Для гидротермального метода в качестве исходных веществ использовали $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NaOH . Для синтеза готовили раствор, содержащий ионы железа и стронция в соотношении 2,5:1. Концентрация ионов железа в растворе составляла 0,030 моль/л. К раствору добавляли гидроксид натрия в количестве, обеспечивающем $[\text{OH}^-]/[\text{NO}_3^-] = 16$. Гидротермальную обработку проводили при температурах $140 \div 200$ °С. Для гидротермального синтеза использовали автоклав микрореактора 4593 (объём 50 мл) фирмы «Parr», скорость нагрева составляла 3 °С/мин. Гидротермально-микроволновой синтез проводили в установке Berghof MWS-3 (два тефлоновых контейнера объёмом 100 мл). Продолжительность синтеза варьировали от 0,5 до 12 часов, степень заполнения ячейки – 60%. Полученный бурый осадок обрабатывали 10% уксусной кислотой с целью удаления нецелевых фаз, после чего

промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при температуре 70 °С.

Стеклокерамический синтез включает в себя три стадии: синтеза стекла, синтеза стеклокерамики и выделения из неё целевой фазы. Для синтеза стекла исходные реагенты (SrCO_3 , Fe_2O_3 , H_3BO_3) смешивали в стехиометрических соотношениях и измельчали в агатовой ступке. Механическую смесь переносили в алундовый тигель и отжигали в муфельной печи при 700 °С в течение 1 часа (для дегидратации борной кислоты и частичного разложения карбоната стронция). Спечённые продукты повторно измельчали. Полученный порошок помещали в платиновый тигель и плавил в трубчатой печи при температурах 1250 – 1350 °С в течение часа до достижения однородности расплава. Затем расплав закачивали между вращающимися стальными валками в воду, охлаждая расплав со скоростью свыше 10^3 К/с. При этом получали пластинки стекла толщиной около 0,1 мм и площадью поверхности в несколько квадратных миллиметров.

В ходе работы были получены стёкла следующих номинальных составов: $(n \cdot m + 1)\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{B}_2\text{O}_3$ ($n = 6, 8, 10, 12, 16, 24$; $m = 1, 1,5, 2$), $14\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{B}_2\text{O}_3$, $13\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{B}_2\text{O}_3$, $12\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{B}_2\text{O}_3$.

Для синтеза стеклокерамики проводили термообработку образцов стёкол в следующем режиме:

1. Нагрев от комнатной температуры до температуры $T_{\text{зак}}$ со скоростью 5 °С/мин. или 10 °С/мин.
2. Выдержка при температуре $T_{\text{зак}}$ в течение различного времени (до 2 часов).
3. Охлаждение на воздухе при комнатной температуре.

При этом часть образцов стеклокерамики была получена без выдержки при температуре $T_{\text{зак}}$.

Для выделения целевой фазы гексаферрита стронция около 0,1 г стеклокерамики измельчали в ступке и подвергали обработке в 50 мл 10% уксусной кислоты в ультразвуковой ванне в течение 5 минут при температуре 50 °С. Затем осадок и раствор разделяли при помощи магнита. С выделенным осадком процедуру повторяли. После этого осадок дважды обрабатывали в 50 мл дистиллированной воды в ультразвуковой ванне в течение 5 минут при комнатной температуре. Образовавшийся на каждом этапе обработки (диспергирования) коллоидный раствор отбирали для дальнейшего использования. Сушку полученного на последнем этапе осадка проводили в сушильном шкафу Binder FD23 (Германия) при температуре 70 °С.

Формирование слоёв наночастиц гексаферрита стронция проводили следующим образом. Стекланные подложки обрабатывали в смеси серной кислоты и перекиси водорода, затем промывали водой, далее высушенную подложку помещали в вертикальном положении в коллоидный раствор и использовали различные внешние воздействия (внешнее магнитное поле различной ориентации, включая вращающееся магнитное поле; ультразвук). После извлечения из коллоидного раствора подложку промывали

дистиллированной водой для удаления с поверхности остатков коллоидного раствора и высушивали при комнатной температуре на воздухе.

Исследование образцов проводили с использованием следующих методов:

- дифференциальный термический анализ (PerkinElmer Pyris Diamond);
- магнитные измерения в постоянных и переменных магнитных полях (весы Фарадея, СКВИД-магнитометры Cryogenic S700 и Quantum Design MPMS-7);
- рентгенофазовый анализ (дифрактометр Rigaku D/Max-2500);
- растровая электронная микроскопия (Leo Supra 50VP и Philips ESEM);
- рентгеноспектральный микроанализ (INCA Oxford X-MAX 80);
- просвечивающая электронная микроскопия (LEO 912 AB Omega);
- динамическое светорассеяние (Malvern Zetasizer Nano ZS);
- масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (PerkinElmer Elan DRC II);
- атомно-силовая микроскопия (NT-MDT NTEGRA Aura);
- оптическая спектроскопия (PerkinElmer Lambda 950 и OceanOptics QE65000).

Результаты и их обсуждение

Стеклокерамический синтез гексаферрита стронция в системе SrO-Fe₂O₃-B₂O₃

По данным рентгенофазового анализа полученные стёкла являются рентгеноаморфными. На их рентгенограммах есть два характерных широких гало в районе 30° и 46°. Для всех полученных стёкол кроме 7SrO·6Fe₂O₃·6B₂O₃ и 9SrO·6Fe₂O₃·8B₂O₃ магнитные измерения показывают обратимую линейную зависимость намагниченности от приложенного магнитного поля, что является проявлением парамагнитных свойств образцов и говорит об отсутствии ферромагнитных примесей. Для стёкол 7SrO·6Fe₂O₃·6B₂O₃ и 9SrO·6Fe₂O₃·8B₂O₃ наблюдается нелинейность на графике M(H), при этом гистерезис отсутствует, что говорит о присутствии в этих образцах примеси суперпарамагнитных наночастиц.

Для всех стёкол рассчитанное значение эффективного магнитного момента, приходящегося на один атом железа, значительно меньше теоретического магнитного момента железа, учитывающего только спиновые взаимодействия (5,94 м.Б.). Это может быть связано с антиферромагнитными взаимодействиями магнитных моментов железа. С ростом массовой доли оксида железа при неизменном соотношении оксидов стронция и бора наблюдается увеличение разницы между рассчитанным магнитным моментом железа и его теоретическим значением. Это может быть связано с большей вероятностью возникновения антиферромагнитного взаимодействия между ионами железа.

По данным масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой состав полученных стёкол в пределах ошибки измерения не отличается от

номинального состава. Термогравиметрия стёкол показала, что масса образцов практически не меняется при повышении температуры от комнатной до 850 °С. Исходя из этого факта, можно сделать вывод, что состав получаемой в результате отжига стеклокерамики не отличается от состава исходного стекла.

Рентгенофазовый анализ образцов стеклокерамики составов $(n+1)\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot n\text{B}_2\text{O}_3$ ($n=6, 10, 12, 16, 24$), отожжённых в течение двух часов после внесения в горячую печь, показал, что при термообработке кристаллизуются фазы гексаферрита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и бората стронция SrB_2O_4 , что согласуется с фазовой диаграммой системы $\text{SrO}\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$. При этом при температуре 650 °С образуется метастабильная модификация бората стронция SrB_2O_4 [5], которая после отжига при 700 °С переходит в стабильную модификацию.

Растровая электронная микроскопия показывает, что частицы гексаферрита при кристаллизации тяготеют к форме гексагональных пластин. В случае состава $7\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 6\text{B}_2\text{O}_3$ с номинальной долей гексаферрита в образце около 50 масс. % наблюдается срастание частиц гексаферрита между собой.

Для состава $11\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 10\text{B}_2\text{O}_3$ срастание частиц не наблюдается. С ростом температуры отжига происходит увеличение размера частиц с 320 нм x 70 нм до 410 нм x 125 нм (см. таблицу 1). С увеличением температуры отжига отношение диаметра к толщине уменьшается с 4,6 (800 °С) до 3,3 (900 °С).

Таблица 1 - Геометрические характеристики частиц гексаферрита, кристаллизующихся из стекол составов $(n+1)\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot n\text{B}_2\text{O}_3$ после двухчасового отжига: средний диаметр (D_{cp}), средняя толщина (h_{cp}) и их отношение ($D_{\text{cp}} / h_{\text{cp}}$)

n	Температура отжига, °С	800	850	900
10	D_{cp} , нм	320±10	350±10	410±10
	h_{cp} , нм	70±5	110±5	125±5
	$D_{\text{cp}} / h_{\text{cp}}$	4,6	3,2	3,3
12	D_{cp} , нм	350±10	410±10	430±10
	h_{cp} , нм	100±5	130±5	130±5
	$D_{\text{cp}} / h_{\text{cp}}$	3,5	3,2	3,3
16	D_{cp} , нм	290±10	520±10	650±10
	h_{cp} , нм	60±5	130±5	160±5
	$D_{\text{cp}} / h_{\text{cp}}$	4,8	4,0	4,0
24	D_{cp} , нм	335±10	350±10	350±10
	h_{cp} , нм	80±5	110±5	115±5
	$D_{\text{cp}} / h_{\text{cp}}$	3,9	3,2	3,0

Для состава $13\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 12\text{B}_2\text{O}_3$ наблюдается рост, как диаметра, так и толщины частиц гексаферрита стронция с увеличением температуры отжига, при этом отношение диаметра к толщине уменьшается с 3,5 (800 °С) до 3,2 (900 °С) (см. таблицу 1).

В образцах стеклокерамики (800 – 900 °С) состава $17\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 16\text{B}_2\text{O}_3$ присутствуют частицы гексаферрита наибольшего диаметра, который может превышать предел однодоменности (средний размер частиц достигает 650 нм x 160 нм). Кроме того, частицы гексаферрита имеют большее отношение диаметра к толщине: 3,8 – 4,2. Эти два фактора могут объяснить снижение коэрцитивной силы стеклокерамики этого состава по сравнению с соседними составами ($13\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 12\text{B}_2\text{O}_3$ и $25\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 24\text{B}_2\text{O}_3$).

В свою очередь, средний размер частиц гексаферрита для состава $25\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 24\text{B}_2\text{O}_3$ при температуре отжига 900 °С оказывается минимальным среди приведённых составов. Кроме того, эти частицы характеризуются и наименьшим отношением диаметра к толщине.

Таким образом, при температурах выше 800 °С в стеклокерамике образуются довольно крупные частицы гексаферрита с диаметром более 290 нм и толщиной более 60 нм. При этом состав стекла не оказывает кардинального влияния на диаметр и толщину частиц при таких температурах отжига. Поэтому было проведено исследование образцов стеклокерамики, полученной при температуре 650 – 700 °С с выдержкой в течение 2 часов.

Закономерность, связанная с увеличением намагниченности насыщения и коэрцитивной силой стеклокерамики с увеличением температуры отжига, проявляется и для составов $(n\cdot m+1)\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot n\text{B}_2\text{O}_3$ ($n = 8, 12, 16, 24$; $m = 1,5, 2$) при использовании режима отжига с нагревом 10 °С/мин. без выдержки.

Стеклокерамика, полученная отжигом стёкол составов $(n\cdot m+1)\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot n\text{B}_2\text{O}_3$ ($n = 8, 12, 16, 24$; $m=1,5$) в течение двух часов при температурах от 650 °С содержит три кристаллические фазы: гексаферрит стронция и бораты стронция – SrB_2O_4 и $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$. При этом образование метастабильной модификации SrB_2O_4 , так же как и дополнительный экзотермический пик на кривых ДТА, которые были обнаружены в случае составов с $m = 1$, не наблюдаются. В тоже время на рентгенограммах образцов, полученных отжигом стёкол составов $14\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 12\text{B}_2\text{O}_3$, $13\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 10\text{B}_2\text{O}_3$, $12\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 12\text{B}_2\text{O}_3$ при температуре 650 °С, присутствуют пики метастабильной модификации SrB_2O_4 .

В случае составов $17\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 8\text{B}_2\text{O}_3$ и $25\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 12\text{B}_2\text{O}_3$ на рентгенограммах образцов (см. рисунок 1), полученных при $T_{\text{зак}}=650$ °С с выдержкой 2 часа, присутствуют пики фазы $\text{Sr}_{1,6}\text{Fe}_x\text{O}_y$, описанной в статье [6] и имеющей кубическую гранецентрированную ячейку с $a = 15,08(1)$ Å.

На рентгенограммах образцов стеклокерамики составов $33\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 16\text{B}_2\text{O}_3$ и $49\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 24\text{B}_2\text{O}_3$ присутствуют пики, не описанной ранее фазы. Можно предположить, что эта фаза – $\text{Sr}_3\text{Fe}(\text{BO}_3)_3$, изоморфная фазе $\text{Sr}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_3$ ($a = 12,135(1)$ Å, $c = 9,184(1)$ Å) [7]. Это предположение подтверждается сравнением рентгенограммы образца стеклокерамики состава $49\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 24\text{B}_2\text{O}_3$ и расчётной рентгенограммы смеси $\text{Sr}_3\text{Fe}(\text{BO}_3)_3$ (83 масс. %, $a = 12,152$ Å, $c = 9,167$ Å), $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (12,5 масс. %) и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (4,5 масс. %) (см. рисунок 2). Кроме того, состав рассматриваемой стеклокерамики близок к составу $\text{Sr}_3\text{Fe}(\text{BO}_3)_3$.

Таким образом, в случае составов $33\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 16\text{B}_2\text{O}_3$ и $49\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 24\text{B}_2\text{O}_3$ помимо гексаферрита стронция в образцах присутствует другая железосодержащая фаза ($\text{Sr}_3\text{Fe}(\text{BO}_3)_3$), в результате чего содержание гексаферрита стронция в образцах незначительно.

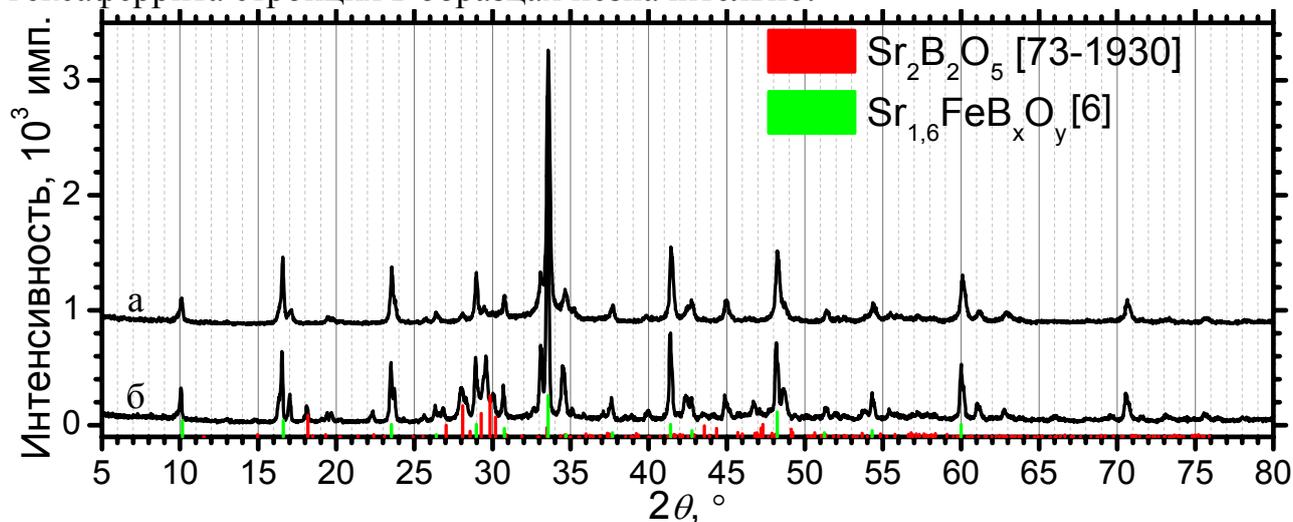


Рисунок 1 – Рентгенограммы образцов стеклокерамики составов $17\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 8\text{B}_2\text{O}_3$ (а) и $25\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 12\text{B}_2\text{O}_3$ (б), полученных при $T_{\text{зак}}=650\text{ }^\circ\text{C}$ с выдержкой 2 часа

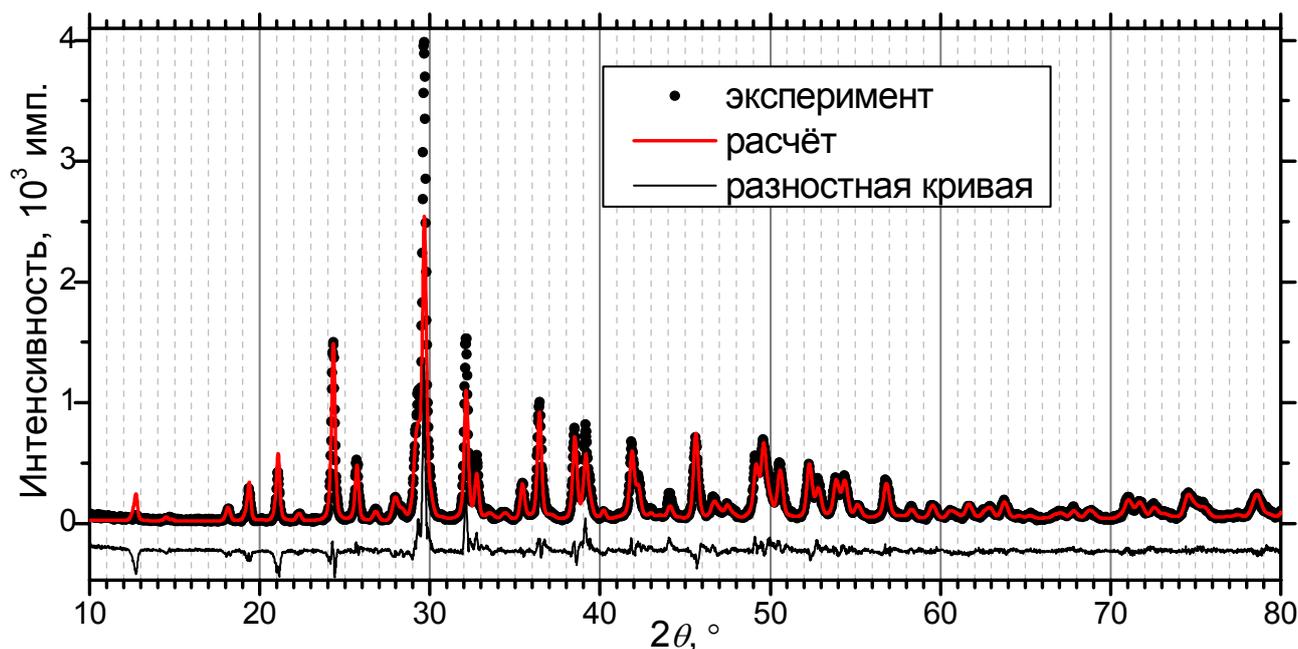


Рисунок 2 – Экспериментальная и рассчитанная рентгенограмма образца стеклокерамики $49\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 24\text{B}_2\text{O}_3$, полученного при $T_{\text{зак}}=750\text{ }^\circ\text{C}$ с выдержкой 2 часа

По данным рентгенофазового анализа образцы, полученные после обработки стеклокерамики в разбавленной уксусной кислоте, являются однофазными и содержат только гексаферрит стронция. Образцы, полученные при одинаковых условиях термообработки, обладают близкими магнитными свойствами (см. таблицу 2). Отношение диаметра к толщине достигает 13 для частиц, полученных из стеклокерамики состава $9\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 8\text{B}_2\text{O}_3$.

Таблица 2 – Свойства пластинчатых частиц гексаферрита стронция (T – температура синтеза, t – время выдержки, H_c – коэрцитивная сила, M_s – намагниченность насыщения, D – средний диаметр

Состав стекла	T , °C	t , ч.	H_c , кЭ	M_s , э.м.е./Г	D , нм
$9\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 8\text{B}_2\text{O}_3$	650	2	$3,00\pm 0,05$	48 ± 2	110
$13\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 12\text{B}_2\text{O}_3$	650	2	$3,05\pm 0,05$	48 ± 2	95
$13\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 8\text{B}_2\text{O}_3$	650	2	$3,60\pm 0,05$	55 ± 2	65
$14\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 12\text{B}_2\text{O}_3$	680	0	$3,00\pm 0,05$	53 ± 2	80
$13\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 10\text{B}_2\text{O}_3$	650	2	$3,50\pm 0,05$	59 ± 2	55

Значение намагниченности насыщения для полученных образцов оказываются меньше, чем для монокристаллического гексаферрита стронция. Это может быть вызвано дефектностью образовавшейся кристаллической структуры гексаферрита, связанной с дефицитом стронция, который ранее наблюдали для частиц гексаферрита стронция, полученных из стекла состава $14\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 12\text{B}_2\text{O}_3$ при температурах 630 – 740 °C [8]. Недостаток стронция в полученных образцах подтверждается результатами рентгеноспектрального микроанализа, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и полнопрофильного анализа рентгенограмм.

Образование пластинчатых изолированных наночастиц гексаферрита (см. рисунок 3) происходит при кристаллизации стёкол, обогащённых Fe_2O_3 . Эта область составов включает в себя $9\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 8\text{B}_2\text{O}_3$, $13\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 12\text{B}_2\text{O}_3$, $13\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 8\text{B}_2\text{O}_3$, $14\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 12\text{B}_2\text{O}_3$, $13\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 10\text{B}_2\text{O}_3$, $12\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 12\text{B}_2\text{O}_3$ (см. рисунок 4).

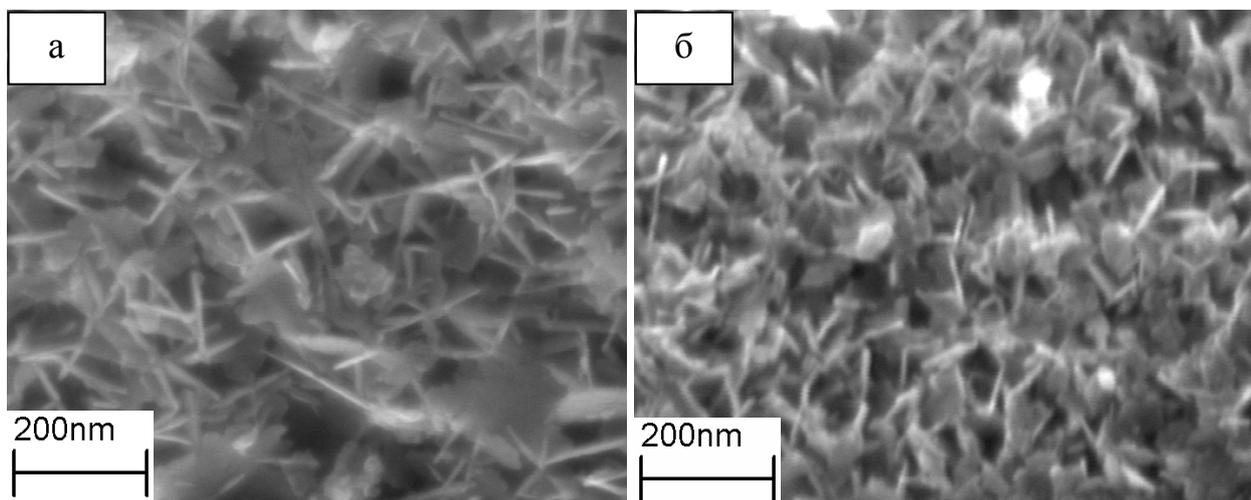
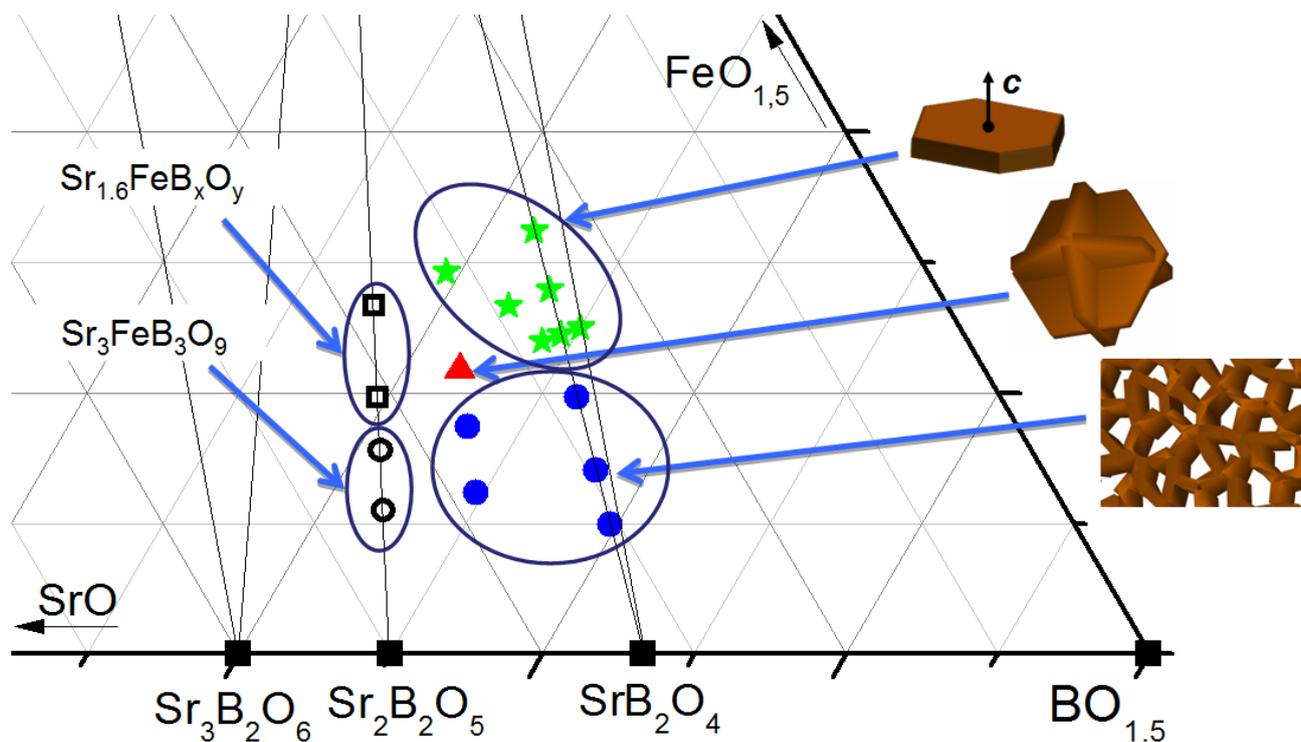


Рисунок 3 – РЭМ микрофотографии частиц гексаферрита стронция, выделенных из стеклокерамики составов $9\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 8\text{B}_2\text{O}_3$ (а) и $13\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 8\text{B}_2\text{O}_3$ (б), полученной при $T_{\text{зак}} = 650$ °C с выдержкой 2 часа

В случае состава $19\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 12\text{B}_2\text{O}_3$ в результате кристаллизации происходит образование агломератов различной формы из двух и более пластинчатых частиц (см. рисунок 5).



- ★ - изолированные пластинчатые частицы; ● - каркасные структуры;
- - образование фазы $Sr_{1,6}FeB_xO_y$; ○ - образование фазы $Sr_3Fe(BO_3)_3$;
- ▲ - агломераты из пластинчатых частиц, растущих из одного центра

Рисунок 4 – Морфология частиц $SrFe_{12}O_{19}$ в стеклокерамике, полученной отжигом при температуре – 650 °С и выдержке 2 часа, на фрагменте сечения фазовой диаграммы системы SrO- $FeO_{1,5}$ - $BO_{1,5}$ при 1000 °С [9]

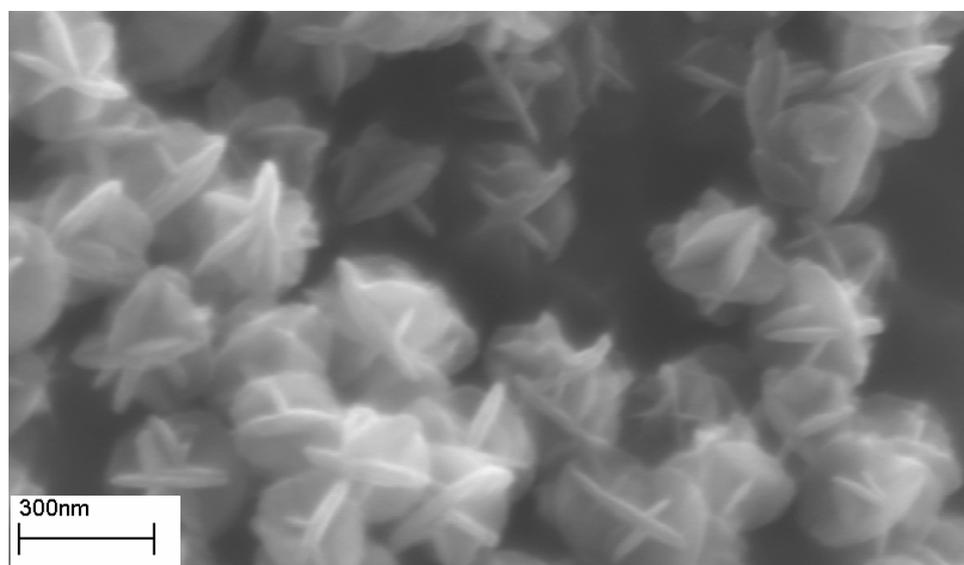


Рисунок 5 – Микрофотографии частиц гексаферрита стронция, выделенных из стеклокерамики состава $19SrO \cdot 6Fe_2O_3 \cdot 12B_2O_3$, полученной при $T_{зак} = 650$ °С без выдержки

В случае составов, обогащённых B_2O_3 : $17SrO \cdot 6Fe_2O_3 \cdot 16B_2O_3$, $25SrO \cdot 6Fe_2O_3 \cdot 24B_2O_3$, $37SrO \cdot 6Fe_2O_3 \cdot 36B_2O_3$, $25SrO \cdot 6Fe_2O_3 \cdot 16B_2O_3$ и $37SrO \cdot 6Fe_2O_3 \cdot 24B_2O_3$, происходит образование каркасных структур, состоящих из наночастиц гексаферрита.

На рисунке 6 показаны пористые структуры, выделенные из стеклокерамики, полученной при $T_{\text{зак}} = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ с выдержкой 2 часа из стёкол составов $17\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 16\text{B}_2\text{O}_3$, $25\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 24\text{B}_2\text{O}_3$, $37\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 36\text{B}_2\text{O}_3$. Структуры, полученные из составов $25\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 24\text{B}_2\text{O}_3$ и $37\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 36\text{B}_2\text{O}_3$ (см. рисунок 6б и 6в), представляют собой систему параллельных пор, образовавшихся в результате растворения бората стронция. В случае состава $17\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 16\text{B}_2\text{O}_3$ (см. рисунок 6а) пористая структура состоит как из отдельных частиц гексаферрита стронция, так из фрагментов пористой структуры. В данном ряду составов стекла характерный размер пористой структуры составляет доли микрона.

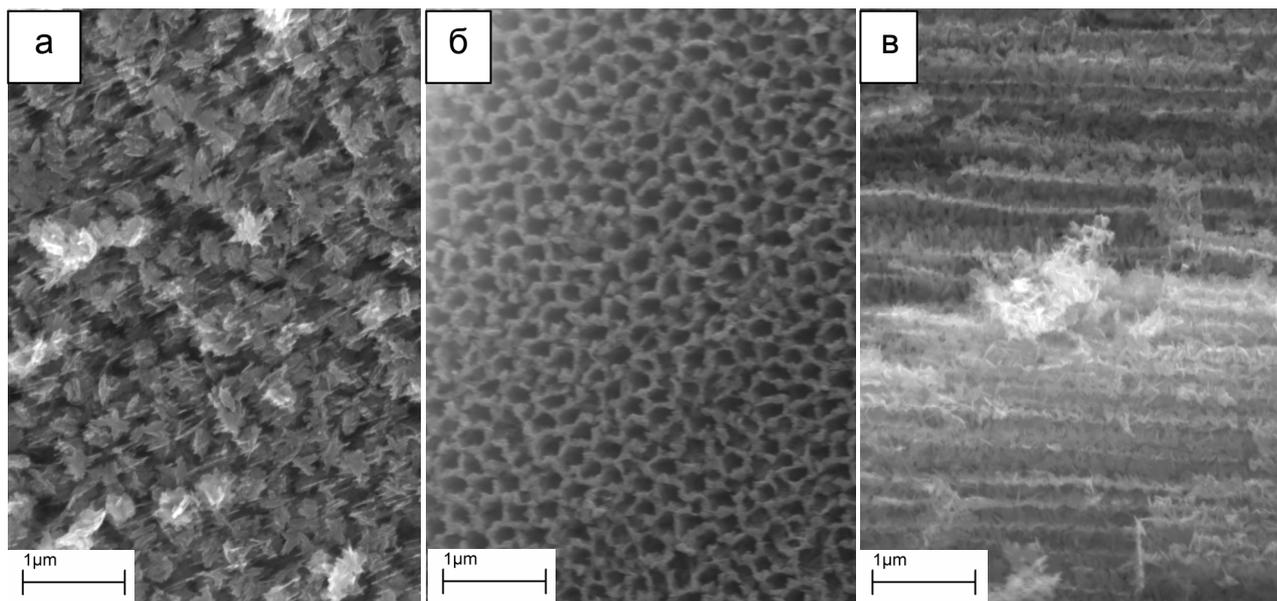


Рисунок 6 – РЭМ микрофотографии образцов пористого гексаферрита стронция, полученного из стёкол разного состава при $T_{\text{зак}} = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ с выдержкой 2 часа: а) $17\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 16\text{B}_2\text{O}_3$, б) $25\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 24\text{B}_2\text{O}_3$, в) $37\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 36\text{B}_2\text{O}_3$

При переходе к стёклам с большим содержанием SrO ($25\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 16\text{B}_2\text{O}_3$ и $37\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 24\text{B}_2\text{O}_3$) меняется характер пористой структуры. В этом случае поры образуют дендритную структуру (см. рисунок 7). Кардинальное различие микроструктуры, по-видимому, связано с различием фазового состава исходных стеклокерамик. Возможно, что к образованию параллельной пористой структуры может приводить кристаллизация именно метастабильной модификации SrB_2O_4 , которая присутствует в образцах состава $(n+1)\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot n\text{B}_2\text{O}_3$, где $n = 16, 24, 36$. В случае же составов $25\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 16\text{B}_2\text{O}_3$ и $37\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 24\text{B}_2\text{O}_3$ происходит кристаллизация стабильной модификации SrB_2O_4 и $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$, что может привести к изменению морфологии кристаллитов боратов стронция. В образцах, полученных из других составов, в которых кристаллизуется метастабильная модификация SrB_2O_4 ($(n+1)\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot n\text{B}_2\text{O}_3$, где $n = 6, 8, 12; 14\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 12\text{B}_2\text{O}_3$, $13\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 10\text{B}_2\text{O}_3$, $12\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 12\text{B}_2\text{O}_3$) и отсутствует структура с параллельными порами, фаза гексаферрита стронция,

вероятно, кристаллизуется на уже имеющихся зародышах (предположительно $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и формируется раньше, чем фаза бората.

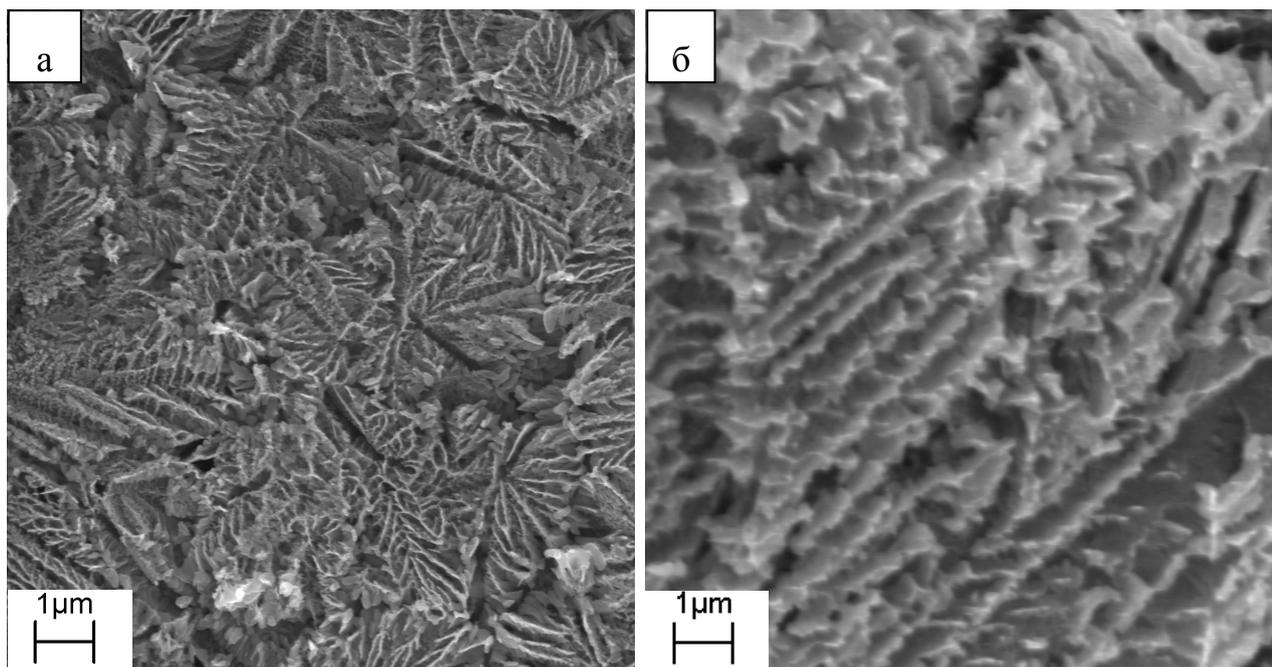


Рисунок 7 – РЭМ микрофотографии образцов гексаферрита стронция, полученного из стёкол различного состава:

- а) $25\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 16\text{B}_2\text{O}_3$ при $T_{\text{зак}} = 650\text{ }^\circ\text{C}$ с выдержкой 2 часа,
- б) $37\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 24\text{B}_2\text{O}_3$ при $T_{\text{зак}} = 700\text{ }^\circ\text{C}$ без выдержки

Гидротермальный метод синтеза частиц гексаферрита стронция.

Гексаферрит стронция, полученный в результате гидротермального синтеза, обладает пластинчатой формой и характеризуется меньшими значениями коэрцитивной силы, которая не превышает 2 кЭ (см. таблицу 3). При этом отношение среднего диаметра к средней толщине в случае гидротермального синтеза достигает 27, что больше, чем для пластинчатых частиц, полученных стеклокерамическим методом синтеза.

Влияние продолжительности гидротермального синтеза на свойства образующихся частиц наблюдалось у образцов, полученных при температуре синтеза $180\text{ }^\circ\text{C}$ с различными временами выдержки. С увеличением времени выдержки происходит закономерное увеличение среднего диаметра частиц, сопровождающееся увеличением намагниченности насыщения. Изменение коэрцитивной силы образцов оказывается немонотонной функцией, которая проходит через максимум при времени выдержки 0,5 часа и достигает значения 1850 Э. Падение коэрцитивной силы при дальнейшем увеличении продолжительности синтеза, возможно, вызвано изменением механизма перемангничивания вследствие образования многодоменных частиц.

Снижение температуры синтеза с $180\text{ }^\circ\text{C}$ до $170\text{ }^\circ\text{C}$ при выдержке 2 часа практически не изменяет средний диаметр частиц, при этом происходит двукратное снижение M_s . Для времени выдержки 12 часов наблюдается такая же ситуация при снижении температуры синтеза со $170\text{ }^\circ\text{C}$ до $140\text{ }^\circ\text{C}$. Таким образом, изменение времени выдержки при гидротермальной обработке

является более эффективным способом контроля диаметра частиц в наномасштабе, чем температура синтеза.

Таблица 3 – Условия синтеза (T – температура синтеза, t – время выдержки) образцов и их свойства: коэрцитивная сила (H_c), намагниченность насыщения (M_s) и средний диаметр (D)

Метод синтеза	T , °C	t , ч.	H_c , кЭ	M_s , э.м.е./г	D , нм
Гидротермальный	200	12,0	0,90±0,05	64±2	1600
	180	12,0	1,15±0,05	60±2	850
	180	2,0	1,50±0,05	33±1	75
	180	0,5	1,85±0,05	22±1	50
	180	0,0	0,55±0,05	5,6±0,2	<25
	170	12,0	1,75±0,05	40±1	230
	170	2,0	1,20±0,05	16±0,5	75
	160	12,0	1,45±0,05	41±1	210
	140	12,0	1,40±0,05	20±1	200
Гидротермально-микроволновой	190	2,0	1,65±0,05	32±1	95
	190	1,0	1,45±0,05	28±1	85
	190	0,5	1,25±0,05	27±1	50
	180	2,0	1,40±0,05	4,3±0,2	<25

Образцы, полученные в результате гидротермально-микроволновой обработки при 140-180 °C с выдержкой не более двух часов, обладают намагниченностью насыщения, не превышающей 4,3 э.м.е./г. Это вызвано как присутствием примесей, так и образованием частиц сравнительно малого размера – средний диаметр частиц не превышает 25 нм. Уменьшение средних размеров частиц при переходе от гидротермального синтеза к гидротермально-микроволновому синтезу может быть обусловлено равномерностью и быстротой нагрева водных суспензий реагентов, приводящих к увеличению скорости зародышеобразования.

При повышении температуры гидротермально-микроволновой обработки с 180 °C до 190 °C намагниченность насыщения образцов возрастает до 27 – 32 э.м.е./г и слабо изменяется в интервале выдержки от 0,5 до 2 часов. При этом происходит закономерный рост среднего диаметра частиц гексаферрита стронция, который возрастает от 50 нм до 95 нм с увеличением времени выдержки от 0,5 часов до 2 часов.

Таким образом, впервые гидротермальным и гидротермально-микроволновым методом были синтезированы частицы гексаферрита стронция, которые характеризуются сравнительно малыми размерами (средний диаметр менее 100 нм) и при этом обладают хорошими магнитными свойствами (намагниченность насыщения более 30 э.м.е./г).

Коллоидные растворы на основе пластинчатых частиц $SrFe_{12}O_{19}$

Коллоидные растворы, полученные на основе пластинчатых наночастиц, характеризуются устойчивостью в течение нескольких месяцев, и проявляют сильное изменение оптического пропускания при приложении внешнего магнитного поля. Один из наиболее сильных эффектов наблюдается в случае коллоидного раствора, полученного после четвертого этапа диспергирования частиц, синтезированных гидротермальным методом при 170 °С со временем выдержки 12 часов (коллоидный раствор I).

На рисунке 8 показан коллоидный раствор I в пластиковой пробирке. За пробиркой расположен ЖК дисплей, который испускает поляризованный свет. Расположенный справа от пробирки Nd-Fe-B магнит создаёт магнитное поле H . На левой фотографии его магнитный момент ориентирован вертикально. В области коллоидного раствора, где видны буквы, магнитные силовые линии в основном ориентированы вдоль электрического вектора E падающего поляризованного света. На правой фотографии магнит повернут так, что его магнитный момент направлен перпендикулярно плоскости изображения, а магнитные силовые линии параллельны лучу света K и перпендикулярны E , при этом буквы на дисплее через раствор не видны. Изменение пропускания коллоидного раствора в магнитном поле можно наблюдать и в неполяризованном свете, но при этом эффект оказывается слабее.

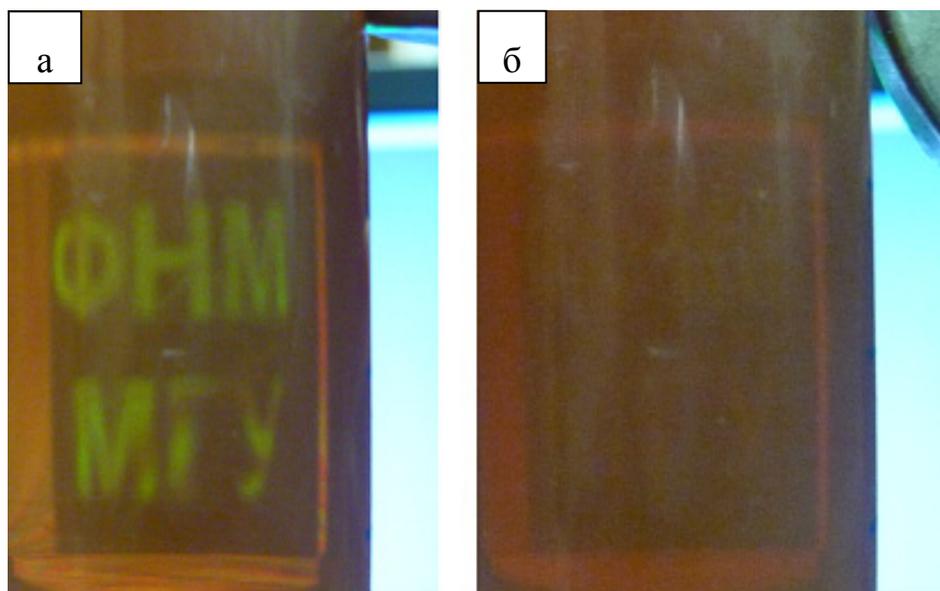


Рисунок 8 – Вид надписи “ФНМ МГУ” на компьютерном мониторе (поляризованный свет) через коллоидный раствор I. Слева $H \perp K$; справа $H \parallel K$

Наблюдаемое изменение пропускания может быть вызвано эффектом линейного дихроизма, который связан с различием коэффициентов экстинкции анизотропной частицы вследствие различия деполяризующих факторов [10]. Сильное поглощение должно наблюдаться, когда электрическая компонента E падающего света параллельна длинной оси частицы, слабое поглощение должно соответствовать параллельной ориентации E и короткой оси частицы. В магнитном поле пластинчатые частицы гексаферрита стронция ориентируются

перпендикулярно магнитному полю, что приводит к наблюдаемому магнитооптическому эффекту.

Влияние величины приложенного магнитного поля на пропускание поляризованного и неполяризованного света коллоидным раствором **I** показано на рисунке 9.

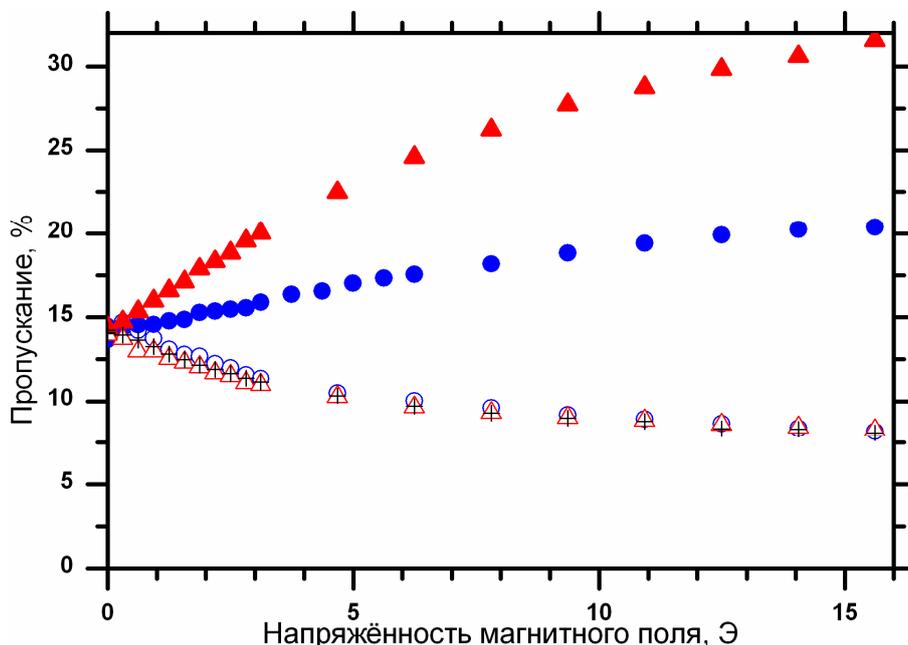


Рисунок 9 – Оптическое пропускание через коллоидный раствор **I** в зависимости от приложенного внешнего магнитного поля (длина волны 550 нм) в поле 114 Э. Неполяризованный свет: окружности, $H \parallel K$, круги, $H \perp K$. Поляризованный свет: кресты, $H \parallel K$, пустой треугольник, $H \perp K$ и $H \perp E$, закрашенный треугольник, $H \perp K$ и $H \parallel E$

В зависимости от взаимной ориентации векторов K , H и E пропускание может как увеличиваться, так и уменьшаться с увеличением напряжённости магнитного поля. В слабых магнитных полях величиной в несколько Эрстед пропускание практически линейно зависит от величины магнитного поля. В больших полях проявляется тенденция к насыщению эффекта. В случае $H \perp K$ пропускание увеличивается с усилением магнитного поля при $H \parallel E$ и уменьшается при $H \perp E$. При $H \parallel E$ плоскость пластинчатой частицы перпендикулярна E . При $H \perp E$ вектор E параллелен плоскости пластинчатой частицы. Численное значение оптической анизотропии R можно определить как отношение оптических плотностей A_{\perp} при $H \perp E$ и A_{\parallel} при $H \parallel E$:

$$R = A_{\perp}/A_{\parallel} \quad (1),$$

где $A = -\log_{10}(T)$;

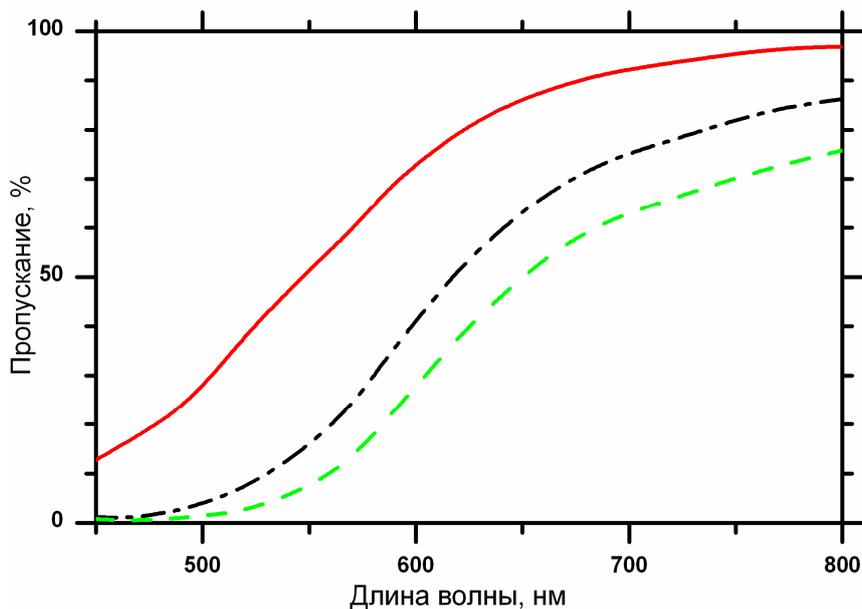
T – оптическое пропускание.

В рассматриваемом случае R достигает значения 2.

В случае $H \parallel K$ плоскость пластинчатых частиц ориентирована перпендикулярно K , поэтому вектор E оказывается параллелен этой плоскости, что соответствует случаю $H \perp K$ и $H \perp E$. Поэтому коллоидный раствор в случае $H \parallel K$ проявляет большую оптическую плотность вне зависимости от

поляризации света. При использовании как поляризованного, так и неполяризованного света в случае $H \parallel K$ получаются те же значения пропускания, что и в случае $H \perp K$, $H \perp E$. Эти три кривые практически совпадают. Последний случай, когда используется неполяризованный свет и $H \perp K$. Его можно рассматривать как суперпозицию двух случаев $H \perp K$, $H \perp E$ и $H \perp K$, $H \parallel E$, которые проявляют противоположные эффекты. Поэтому общее изменение оптической плотности в этом случае оказывается меньше, чем в предыдущих случаях, а оптическое пропускание немного возрастает с увеличением напряжённости магнитного поля.

Спектры пропускания коллоидного раствора **I** с использованием поляризованного света в геометрии $H \perp K$ показаны на рисунке 10.



— — — — $H \parallel E$; — · — — — без приложения внешнего магнитного поля; - - - - - $H \perp E$

Рисунок 10 – Пропускание поляризованного света коллоидного раствора **I** в магнитном поле 114 Э при $H \perp K$

Спектр пропускания, снятый без приложения магнитного поля, соответствует спектру пропускания гексаферрита стронция [11]. Сильный магнитооптический эффект наблюдается во всём диапазоне видимого света. При напряжённости магнитного поля в 114 Э намагниченность коллоидного раствора практически достигает насыщения, что указывает на высокую степень ориентации частиц в растворе. Для коллоидного раствора **I** значение оптической анизотропии R в поле 114 Э достигает 4,5 при длине волны 650 нм.

Оптический отклик коллоидного раствора **I** на переменное магнитное поле показан на рисунке 11. Наблюдается периодическое изменение оптического пропускания с удвоенной частотой. Изменение пропускания в 1,5 раза означает, что частицы достаточно быстро ориентируются в магнитном поле, и характерное время такого процесса составляет порядка 1 мс. Максимум оптического пропускания соответствует ориентированным в магнитном поле частицам, это происходит при достижении магнитным полем своих экстремальных значений (положительных и отрицательных). Минимум

пропускания возникает в районе перехода магнитного поля через нулевое значение, когда ансамбль частиц в растворе переходит между двумя состояниями с высокой степенью ориентации частиц.

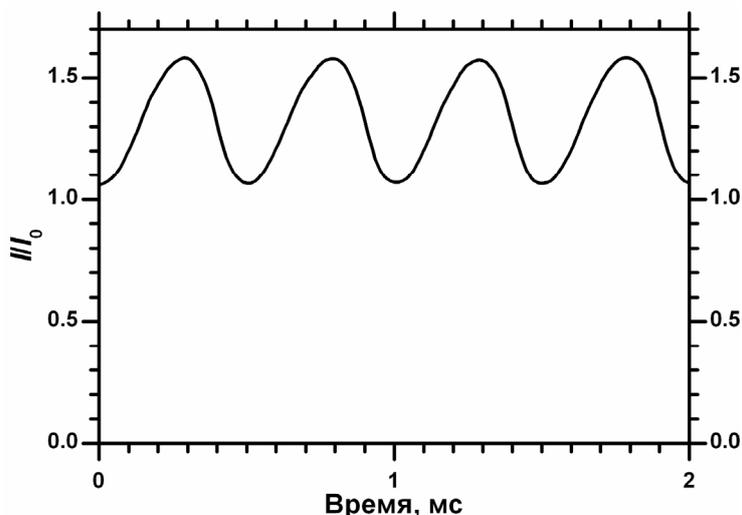


Рисунок 11 – Временная зависимость отношения интенсивности I лазерного излучения с длиной волны 532 нм, прошедшего через коллоидный раствор **I** в переменном магнитном поле (амплитуда 80 Э, частота 1000 Гц), к интенсивности в нулевом поле I_0 . Магнитное поле параллельно электрической компоненте падающего излучения

В условиях эксперимента в переменном магнитном поле магнитотвёрдые частицы гексаферрита не намагничиваются потому, что приложенное магнитное поле значительно меньше их коэрцитивной силы. Поэтому направление магнитного момента остаётся перпендикулярным по отношению к плоскости пластинчатой частицы, в результате чего переменное магнитное поле приводит к вращению пластинчатых частиц и к выстраиванию их магнитных моментов вдоль приложенного поля. При этом частицы каждые полпериода поворачиваются на угол до 180° . Полный разворот частицы осуществляют только при небольших частотах переменного магнитного поля. При высоких частотах частицам не хватает времени для разворота, и они вибрируют в переменном магнитном поле. Броуновское движение может в некоторой степени уменьшать степень ориентации частиц, но этот эффект не оказывает значительного влияния, т.к. энергия взаимодействия частиц с магнитным полем значительно превышает тепловую энергию (во внешнем магнитном поле с напряжённостью в 80 Э намагниченность коллоидного раствора близка к насыщению).

Слои наночастиц гексаферрита стронция

При погружении стеклянной подложки в коллоидный раствор наночастиц гексаферрита происходит адсорбция частиц на её поверхности. Если дополнительно не ограничивать соприкосновение коллоидного раствора и подложки, то адсорбция происходит по всей площади их контакта. При этом частицы в процессе адсорбции преимущественно ориентируются так, что плоскость пластины параллельна, а ось легкого намагничивания

перпендикулярна плоскости подложки. В коллоидном растворе частицы гексаферрита заряжены положительно (см. рисунок 12а), а поверхность подложки отрицательно, то адсорбция происходит за счёт сил электростатического взаимодействия между частицами и подложкой.

Варьируя время выдержки, можно изменять эффективную толщину образующегося слоя. Из рисунка 12б следует, что половина толщины слоя формируется в первые 40 секунд после погружения подложки в коллоидный раствор на основе частиц, выделенных из стеклокерамики, полученной отжигом стекла состава $14\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 12\text{B}_2\text{O}_3$ при $630\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 часов (коллоидный раствор II). При выдержке в растворе более 5 минут эффективная толщина слоя со временем почти не меняется, при этом в растворе остаются коллоидные частицы гексаферрита в практически неизменной концентрации. Появление предельной толщины слоя может быть связано с тем, что адсорбция частиц происходит только на свободную поверхность стекла, при этом сохраняется электростатическое отталкивание между адсорбированными частицами и частицами в растворе. Таким образом, эффективная толщина образующегося слоя частиц зависит как от толщины самих пластинчатых частиц, так и от доли поверхности подложки, которую они занимают. Исходя из средней толщины частиц в коллоидном растворе II, равной приблизительно 4 нм, получаем, что подложка заполнена примерно на 50%. Согласно литературным данным при адсорбции монодисперсных коллоидных частиц степень заполнения подложки составляет от 51% до 58% в зависимости от формы частиц [12].

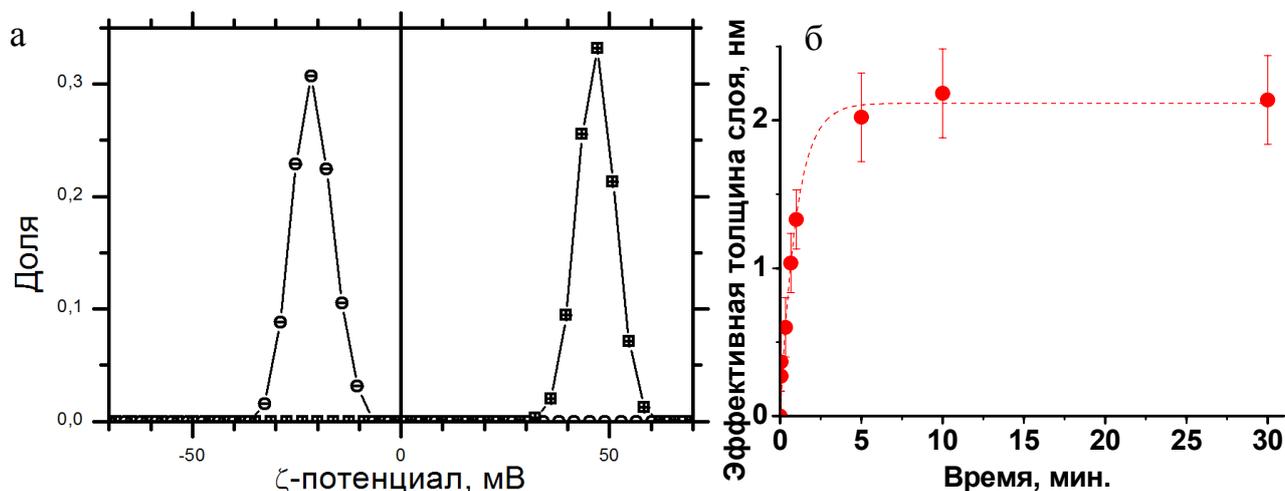


Рисунок 12 – (а) Распределение ζ -потенциала измельчённой стеклянной подложки при $\text{pH} = 3$ (круги со знаком «-») и пластинчатых наночастиц гексаферрита в коллоидном растворе II (квадраты со знаком «+»).

(б) Зависимость эффективной толщины слоя гексаферрита стронция от времени выдержки стеклянной подложки в коллоидном растворе II

О степени ориентационного порядка магнитных частиц в плёнке можно судить по форме петли гистерезиса. В случае ориентации оси лёгкого намагничивания однодоменной частицы параллельно магнитному полю по теории Стонера-Вольфарта должна наблюдаться прямоугольная петля

гистерезиса и остаточная намагниченность (M_r) будет равна намагниченности насыщения (M_s). В случае случайно ориентированных частиц отношение M_r/M_s должно быть равно 1/2.

Магнитные характеристики плёнок измеряли на СКВИД-магнитометре, при этом подложки располагали перпендикулярно магнитному полю. Наибольшее увеличение отношения M_r/M_s и коэрцитивной силы наблюдали при использовании ультразвукового воздействия.

При использовании коллоидного раствора на основе частиц гексаферрита стронция, выделенных из стеклокерамики состава $14\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 12\text{B}_2\text{O}_3$, полученной при $T_{\text{зак}} = 680^\circ\text{C}$ без выдержки (коллоидный раствор III), в котором было минимизировано содержание суперпарамагнитных частиц в результате многократного диспергирования, был получен образец, обладающий наибольшей прямоугольностью петли гистерезиса – 0,92 (см. рисунок 13).

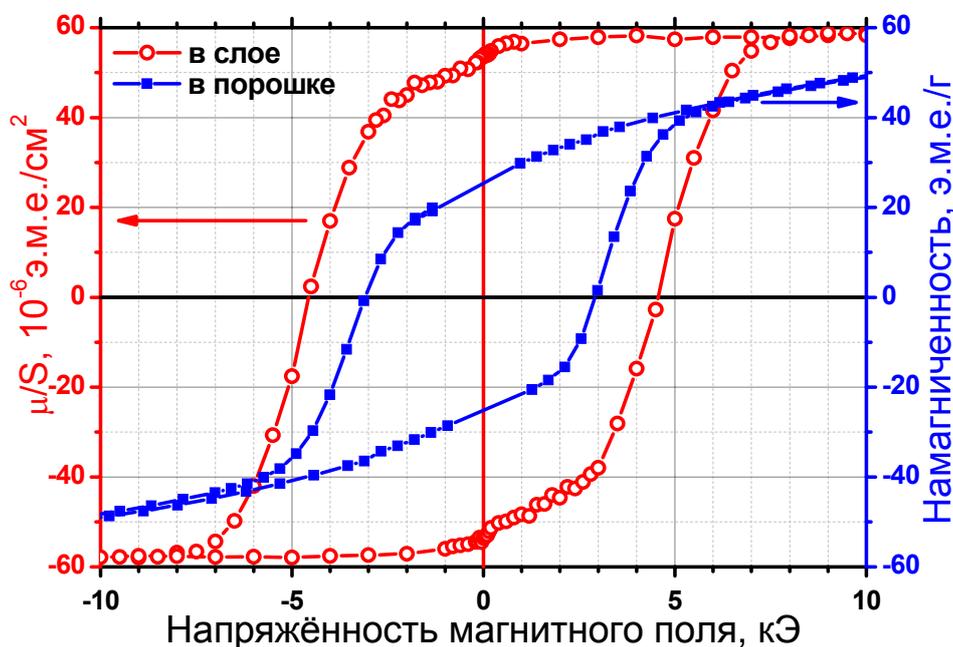


Рисунок 13 – Петли магнитного гистерезиса слоя наночастиц гексаферрита стронция, полученного после 5 минут выдержки при ультразвуковом воздействии в коллоидном растворе III (круги), и наночастиц гексаферрита стронция, составляющих коллоидный раствор III (квадраты)

Эффективную толщину слоя частиц гексаферрита можно рассчитать по формуле:

$$h = \frac{\mu}{S\rho M_s}, \quad (2)$$

- где μ – магнитный момент слоя частиц гексаферрита;
 S – площадь подложки, занятая слоем частиц гексаферрита стронция;
 h – эффективная толщина магнитной плёнки;
 ρ – плотность гексаферрита стронция ($5,101 \text{ г/см}^3$);
 M_s – намагниченность насыщения частиц гексаферрита.

Для образца с наибольшей прямоугольностью петли гистерезиса (см. рисунок 13) эффективная толщина составляет 2,0 нм.

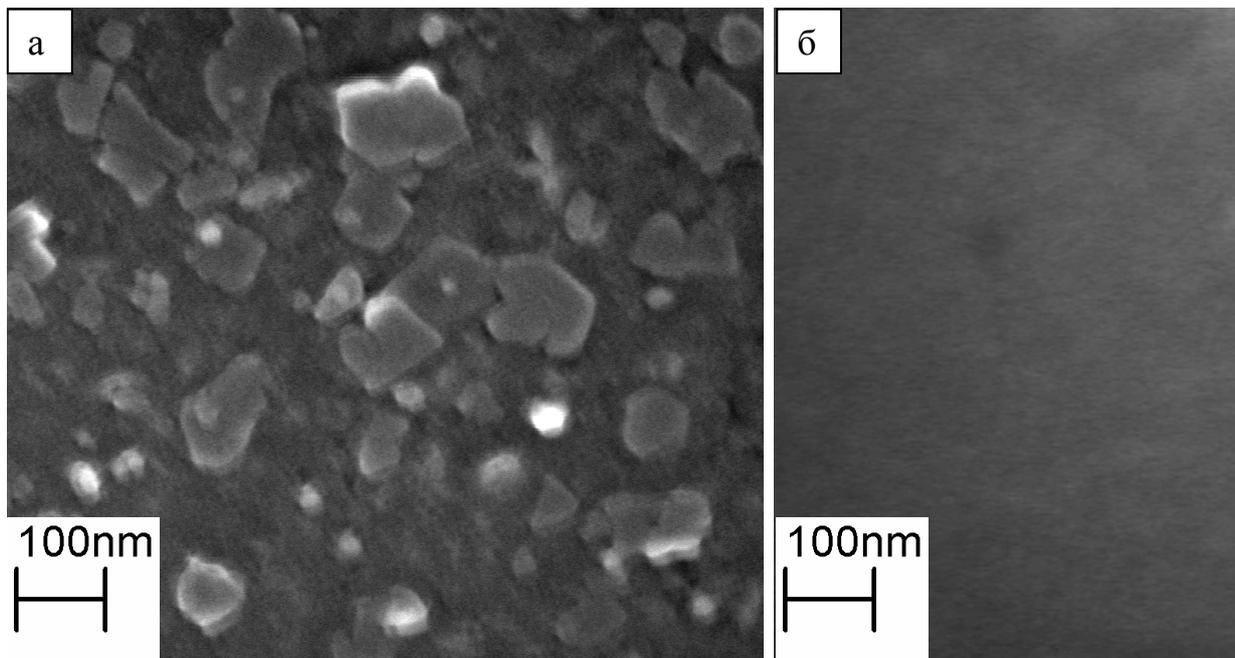


Рисунок 14 – РЭМ микрофотография (а) слоя частиц гексаферрита, полученного на стеклянной подложке в коллоидном растворе III при ультразвуковом воздействии в течение 5 минут и (б) стеклянной подложки

На рисунке 14а приведена микрофотография поверхности описываемого образца. На поверхности стеклянной подложки (см. рисунок 14б) лежат пластинчатые частицы гексаферрита стронция. В основном частицы лежат обособленно на поверхности подложки, но встречаются и случаи, когда частицы лежат друг на друге полностью или частично, что приводит к отклонению плоскости таких пластинчатых частиц от положения, параллельного к подложке.

ВЫВОДЫ

1. Определены области составов стёкол в системе $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ и условия их термообработки, при которых формируются изолированные пластинчатые наночастицы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, сростки таких частиц и каркасные структуры.
2. Путём растворения матричных фаз стеклокерамики выделены ансамбли монокристаллических наночастиц гексаферрита стронция с коэрцитивной силой до 3,8 кЭ и средним отношением диаметра к толщине, достигающим 13. Впервые на основе наночастиц гексаферрита стронция получены структуры с системой параллельных субмикронных пор.
3. Разработана методика синтеза магнитотвёрдых наночастиц гексаферрита стронция с использованием гидротермального метода. Получены частицы гексаферрита стронция с коэрцитивной силой до 1,8 кЭ, намагниченностью насыщения до 64 э.м.е./г и средним отношением диаметра частиц к толщине, достигающим 27.
4. Путём диспергирования пластинчатых магнитотвёрдых наночастиц гексаферрита стронция в слабокислых растворах получены устойчивые коллоидные растворы.

5. Установлено, что рассматриваемые коллоидные растворы проявляют сильный магнитооптический эффект в малых магнитных полях в видимом диапазоне спектра. Отношение оптической плотности в поляризованном свете в перпендикулярных направлениях достигает 4,5.
6. Показано, что в результате адсорбции наночастиц гексаферрита из коллоидных растворов на поверхности стеклянных подложек образуется *c*-ориентированный слой, проявляющий анизотропию магнитных свойств и характеризующийся прямоугольностью петли гистерезиса, превышающей 0,9.

Список цитируемой литературы:

1. McHenry M.E., Laughlin D.E. Nano-scale materials development for future magnetic applications. // *Acta Materialia*, 2000. V.48. N.1. P.223-238.
2. Hadjipanayis G.C. Nanophase hard magnets. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1999. V.200. N.1-3. P.373-391.
3. Comstock R.L. Modern magnetic materials in data storage. // *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 2002. V.13. N.9. P.509-523.
4. Harris V.G., Geiler A., Chen Y.J., Yoon S.D., Wu M.Z., Yang A., Chen Z.H., 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. N.14. P.2035-2047.
5. Yamaguchi O., Kamata M., Shimizu K. Metastable modification of SrB₂O₄. // *Chemistry letters*, 1979. P.1341.
6. Zaitsev D.D., Kushnir S.E., Kazin P.E., Tretyakov Y.D., Jansen M. Preparation of the SrFe₁₂O₁₉-based magnetic composites via boron oxide glass devitrification. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006. V.301. N.2. P.489-494.
7. Thompson P.D., Keszler D.A. Structure of Sr₃Sc(BO₃)₃. // *Chemistry of Materials*, 1994. V.6. N.11. P.2005-2007.
8. Трусов Л.А., Синтез из оксидных стёкол и свойства субмикро- и наночастиц гексаферрита стронция. 2010, ФНМ МГУ: Москва. p. 133.
9. Зайцев Д.Д., Казин П.Е., Третьяков Ю.Д., Янзен М. Фазообразование в системе SrO-B₂O₃-Fe₂O₃. // *Журнал неорганической химии*, 2003. V.48. N.11. P.1869-1871.
10. Bohren C.F., Huffman D.R., *Particles Small Compared with the Wavelength, in Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. 2007, Wiley-VCH Verlag GmbH. p. 130-157.
11. Heczko O., Gerber R., Simsa Z. Structural, magnetic and magneto-optical properties of SrFe_{12-x}Al_xO₁₉ hexaferrite thin films prepared by laser ablation deposition. // *Thin Solid Films*, 2000. V.358. N.1-2. P.206-214.
12. Adamczyk Z. Particle adsorption and deposition: role of electrostatic interactions. // *Advances in Colloid and Interface Science*, 2003. V.100-102. P.267-347.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Kushnir S.E., Gavrillov A.I., Kazin P.E., Grigorieva A.V., Tretyakov Y.D., Jansen M. Synthesis of colloidal solutions of SrFe₁₂O₁₉ plate-like nanoparticles featuring

- extraordinary magnetic-field-dependent optical transmission. // Journal of Materials Chemistry, 2012. V.22. N.36. P.18893-18901.
2. Кушнир С.Е., Казин П.Е., Трусов Л.А., Третьяков Ю.Д. Процессы самоорганизации микро- и наночастиц в феррожидкостях. // Успехи химии, 2012. V.81. N.6. P.560-570.
 3. Кушнир С.Е., Гаврилов А.И., Григорьева А.В., Трусов Л.А., Чурагулов Б.Р., Казин П.Е., Третьяков Ю.Д. Одностадийный синтез однодоменных частиц гексаферрита стронция гидротермальным методом. // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология», 2010. V.88. N.8. P.84-87.
 4. Кушнир С.Е., Кошкодаев Д.С., Зуев Д.М., Гаврилов А.И., Казин П.Е., Третьяков Ю.Д. Линейный дихроизм в коллоидных растворах на основе пластинчатых частиц гексаферрита стронция. 46-ая Школа по физике конденсированного состояния. 2012. пос. Роцино Ленинградской области.
 5. Кушнир С.Е., Кошкодаев Д.С., Зуев Д.М., Гаврилов А.И., Казин П.Е. Самоорганизация наночастиц гексаферрита стронция в структуры различной размерности. XIX международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов». 2012. Москва.
 6. Кушнир С.Е., Кошкодаев Д.С., Казин П.Е., Третьяков Ю.Д. Планарные структуры наночастиц гексаферрита на твёрдых поверхностях. XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. 2011. г. Волгоград.
 7. Кушнир С.Е., Кошкодаев Д.С., Зуев Д.М., Гаврилов А.И., Казин П.Е., Третьяков Ю.Д. Синтез коллоидных растворов на основе пластинчатых частиц гексаферрита стронция, обладающих магнитоинвариантными оптическими свойствами. XI конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы, их исследование и модификация при помощи синхротронного излучения». 2011. г. Звенигород.
 8. Кушнир С.Е., Волкова М.О., Гаврилов А.И., Трусов Л.А., Казин П.Е., Третьяков Ю.Д. Магнитооптические свойства магнитных жидкостей на основе пластинчатых наночастиц гексаферрита стронция. IV всероссийская конференция по наноматериалам НАНО 2011. 2011. Москва.
 9. Кушнир С.Е., Волкова М.О., Гаврилов А.И., Трусов Л.А. Магнитные жидкости с уникальными магнитооптическими свойствами. XVIII международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов». 2011. Москва.
 10. Kushnir S.E., Gavrilov A.I., Grigorieva A.V., Trusov L.A., Kazin P.E., Tretiakov Y.D. Magnetic-field-dependent optical transmission of SrFe₁₂O₁₉ plate-like particles colloidal dispersions. E-MRS Spring Meeting. 2011. Nice, France.
 11. Kushnir S.E., Koshkodaev D.S., Zuev D.M., Gavrilov A.I., Kazin P.E., Tretiakov Y.D. Self-organization of hard-magnetic SrFe₁₂O₁₉ plate-like particles in colloidal dispersions and on solid surfaces. Moscow International Symposium on Magnetism. 2011. Moscow.
 12. Kushnir S.E., Trusov L.A., Yaroshinskaya N.V., Volkova M.O., Gavrilov A.I., Kazin P.E. Magnetic liquids based on plate-like strontium hexaferrite

- nanoparticles with unique magneto-optic properties. Rusnanoforum. 2010. Moscow.
13. Кушнир С.Е., Гордеева К.С., Трусов Л.А., Казин П.Е., Третьяков Ю.Д. Синтез наночастиц гексаферрита стронция методом кристаллизации стекла. 44-ая Школа по физике конденсированного состояния. 2010. пос. Рощино Ленинградской области.
 14. Кушнир С.Е., Гордеева К.С., Трусов Л.А. Синтез коллоидных растворов высококоэрцитивных частиц $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2010». 2010. Москва.
 15. Кушнир С.Е., Волкова М.О., Гаврилов А.И., Трусов Л.А., Казин П.Е., Третьяков Ю.Д. Дихроизм в магнитных жидкостях на основе наночастиц гексаферрита стронция. X конференция молодых ученых “Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и здоровье человека”. 2010. г. Звенигород.
 16. Кушнир С.Е., Гордеева К.С., Трусов Л.А., Казин П.Е., Третьяков Ю.Д. Синтез наночастиц гексаферрита стронция методом кристаллизации стекла. IX Конференция молодых ученых "Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения: нанохимия, наноматериалы и нанотехнологии". 2009. г. Звенигород.
 17. Кушнир С.Е., Гордеева К.С., Трусов Л.А. Синтез наночастиц гексаферрита стронция с высокой коэрцитивной силой из стекла в системе $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$. XVI международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». 2009. Москва.

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., Трусову Л.А. и Лукацкой М.Р. за обучение работе на растровом электронном микроскопе, Лебедеву В.А. за обучение работе на атомно-силовом микроскопе, Филипповой Т.В. за проведение экспериментов по рентгеновской дифракции, Елисееву А.А. за помощь в проведении экспериментов, связанных с магнитооптическими свойствами коллоидных растворов, Елисееву А.А. и Петухову Д.И. за исследования образцов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, Гаврилову А.И. и Ивановой О.С. за помощь в проведении гидротермального синтеза, Григорьевой А.В. за оптимизм, студентам Факультета наук о материалах и Химического факультета МГУ Волковой М.О., Гордеевой А.С., Гордеевой К.С., Зуеву Д.М., Кошкодаеву Д.С., Ярошинской Н.В. за помощь в работе. Отдельную благодарность автор выражает Самойленкову С.В. за конструктивную критику и внимательное прочтение работы. Автор особо благодарен своим наставникам Зайцеву Д.Д. и Кузнецову Д.Ю., а также всем родным и близким.