

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Факультет наук о материалах
Кафедра неорганической химии
Лаборатория неорганического материаловедения
Группа электронной микроскопии

**Получение и исследование Pb, Nd -содержащих твердых растворов на основе
гексаферрита стронция ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) с помощью различных методов.**

Работа выполнена:
студентом 3-ого курса ФНМ МГУ
Смирновым Е.А.

Научные руководители: к.х.н. Кнотько А.В.
к.х.н. Гаршев А.В.



Москва 2007

Содержание

1. Введение.....	3
2. Синтез.....	5
2.1. Керамический метод синтеза.....	5
2.2. Золь-гель метод синтеза.....	8
2.3. Метод криохимической сушки.....	9
3. Выводы.....	11
4. Литература.....	12

1. Введение.

Магнитные материалы играют важную роль в развитии высоких технологий. Синтезированные в середине двадцатого века материалы на основе фазы гексаферрита М-типа до сих пор привлекают внимание исследователей, в первую очередь, из-за широких возможностей модификации поверхности с целью изменения свойств, в том числе и увеличения коэрцитивной силы (H_c) - одной из важнейших характеристик магнитного материала. Механизм перемагничивания определяется размером зерен. Однако для размеров зерен, больших размера домена, возможно введение в такой материал немагнитных добавок, которые будут способствовать пинингу доменной стенки, что приведёт к повышению H_c . Такие магнитные материалы на основе гексаферрита стронция могут использоваться для создания постоянных магнитов.

Одним из методов введения немагнитных добавок в гексаферритовый материал может быть образование вторых фаз при окислении свинца, изоморфно замещающего стронций. При этом было показано [1] (по аналогии с установленным в [2] для твердых растворов на основе $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$), что катионное замещение (особенно гетеровалентное), например, одновременное замещение Sr и Pb на РЗЭ позволит управлять процессом окисления свинца. Такого рода окисление, как было показано в [1], в ряде случаев можно описать как внутренние твердофазные превращения.

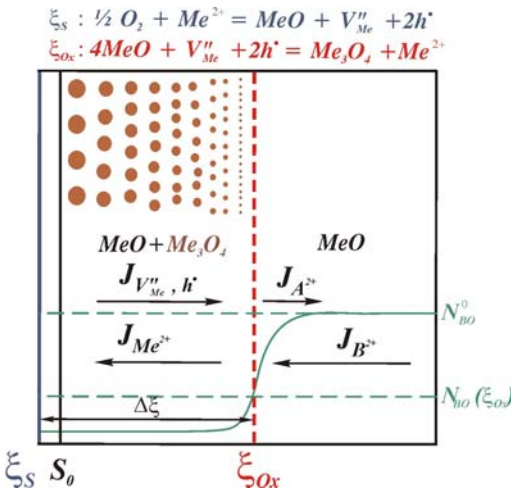


Рис. 1. Схема внутреннего окисления твердого раствора (A,B)O [2].

диффундируют к ξ_{Ox} через слой продукта.

Для твёрдого тела окисление может происходить по механизму "внешнего" или "внутреннего окисления". В случае "внешнего" окисления выполняются:

$$D_A \approx D_O \text{ и } D_A \approx D_B,$$

где D_A, D_B, D_O -коэффициенты диффузии компонентов А, В и кислорода соответственно.

Фронт реакции ξ_{Ox} совпадает с непрерывной, в микроскопических масштабах, границей формирования окисленной фазы. В данном случае O^{2-} и/или катионы, вакансии, электроны, дырки, обладающие высокими подвижностями в рассматриваемой системе,

В случае "внутреннего" окисления выполняются условия:

$$D_A \gg D_O \text{ и } D_A \gg D_B,$$

где D_A , D_B , D_O -коэффициенты диффузии компонентов А, В и кислорода соответственно.

Фронт реакции ξ_{Ox} совпадает с зоной образования выделений окисленной фазы. В этом случае более подвижные компоненты реакции диффундируют к ξ_{Ox} через слой композита, состоящего из продуктов окисления - твердого раствора, стабильного при имеющихся значениях μ_{O_2} и выделений окисленной фазы.

В работе [3] рассмотрен общий случай процесса внутреннего окисления фаз со структурой вюстита с образованием шпинели. В данной системе изменение химического потенциала кислорода приводит к окислению элемента Me^{2+} до Me^{3+} и распаду твердого раствора на две составляющие. В работе [4] рассматривались аналогичные процессы для металлических сплавов.

С практической точки зрения внутреннее окисление оксидных материалов может представлять интерес для преодоления кинетических затруднений (из-за низкой скорости катионной диффузии) при направленной модификации материалов с целью получения нанокompозитов с требуемыми свойствами за счет смены лимитирующей стадии реакции на диффузию более подвижного компонента.

Выделения примесных фаз в результате внутреннего окисления, оказывают существенное влияние на свойства материалов, вследствие чувствительности электрофизических свойств к наличию неоднородностей и фазовых границ. Для магнитомягких материалов субмикро- и нановыделения примесных фаз будут являться эффективными центрами пиннинга доменной стенки при их размере порядка ширины доменной стенки.

К примеру, для многих Fe-содержащих оксидных систем внутренние твердофазные реакции могут оказаться эффективным методом создания магнитных нанокompозитов.

Цель работы заключается в разработке методов направленной модификации наноструктур оксидных материалов и получении перспективных магнитных материалов с высокой коэрцитивной силой на основе гексаферритов. Для этого перед нами была поставлена задача (в продолжение ранее проведенных экспериментов с La-содержащими гексаферритными твердыми растворами) по синтезу и исследованию материалов состава

$Sr_{1-x-y}Pb_xNd_yFe_{12}O_{19}$, $Sr_{1-x}Pb_xNd_yFe_{12-y}O_{19}$, $Sr_{1-x-y}Pb_xNd_yCo_yFe_{12-y}O_{19}$ и исследованию влияния окислительных отжигов на их коэрцитивную силу.

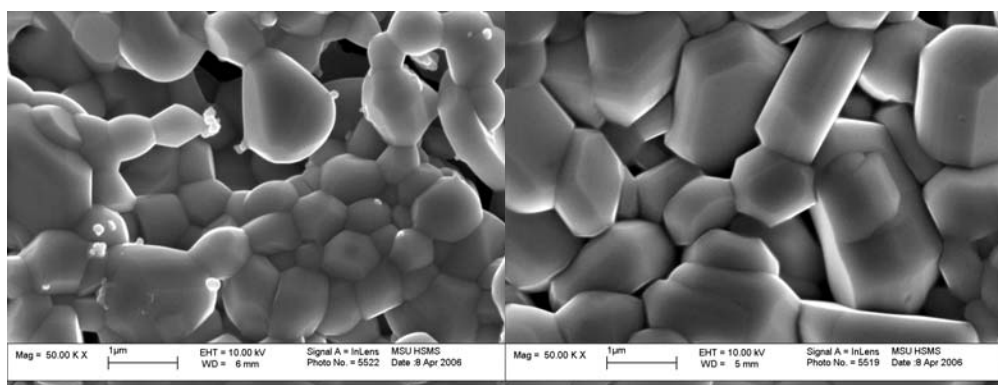
2. Синтез

2.1. Керамический метод синтеза.

Керамическим методом были получены образцы валовых составов $Sr_{1-x-y}Pb_xNd_yFe_{12}O_{19}$, $Sr_{1-x}Pb_xNd_yFe_{12-y}O_{19}$, $Sr_{1-x-y}Pb_xNd_yCo_yFe_{12-y}O_{19}$ со значениями $x=0.1; 0.25; 0.5; y=0.2$. Синтезированные материалы были исследованы методами РФА, РСМА и РЭМ, измерения магнитной восприимчивости были проведены на весах Фарадея оригинальной конструкции.

Из данных РФА для синтезированных образцов состава $Sr_{1-x-y}Pb_xNd_yFe_{12}O_{19}$ следует, что условия синтеза не способствовали образованию структуры гексаферрита, о чём свидетельствуют высокоинтенсивные пики, соответствующие гематиту. В термодинамически равновесных условиях, которыми является выдерживание при высоких температурах в течение длительного времени, осуществление перехода Fe^{3+} в Fe^{2+} , вследствие гетеровалентного замещения $(Sr, Pb)^{2+}$ на Nd^{3+} в шпинельном блоке кристаллической решётки гексаферрита, практически не возможно. Нестехиометрия по кислороду в условиях синтеза так же маловероятна. В связи с этим можно ожидать получения однофазных образцов при частичном замещении Fe^{3+} на компоненты с меньшим зарядом и к.ч. 4 (например, Co^{2+} или вакансию).

Дифрактограммы твердых растворов $Sr_{1-x}Pb_xNd_yFe_{12-y}O_{19}$ свидетельствуют о значительном снижении количества гематита в образцах после отжига при температуре $1100^\circ C$ в течение 24 часов на воздухе. Дополнительный отжиг в тех же условиях образцов состава $x=0.1, 0.25, 0.5; y=0.2$ привел к получению однофазного продукта при $x=0.1, 0.25; y=0.2$. На рис. 2 представлены микрофотографии полученных однофазных образцов. Как можно видеть, поверхность частиц гексаферрита чистая (без каких-либо видимых примесей или неоднородностей), а размер этих частиц в среднем порядка 1 мкм.



а)

б)

Рис. 2. Микрофотографии поверхности образцов:

а). $Sr_{0.9}Pb_{0.1}Nd_{0.2}Fe_{11.8}O_{19}$ после 48-часового отжига при температуре $1100^\circ C$;

б). $Sr_{0.75}Pb_{0.25}Nd_{0.2}Fe_{11.8}O_{19}$ после 48-часового отжига при температуре $1100^\circ C$

По данным PCMA был рассчитан состав обсуждаемых образцов: для закладываемого состава $Sr_{0,9}Pb_{0,1}Nd_{0,2}Fe_{11,8}O_{19}$ был получен результат $Sr_{0,91}Pb_{0,052}Nd_{0,202}Fe_{11,847}O_{19,001}$, а для закладываемого состава $Sr_{0,75}Pb_{0,25}Nd_{0,2}Fe_{11,8}O_{19}$ был получен результат $Sr_{0,726}Pb_{0,179}Nd_{0,248}Fe_{11,5}O_{19,34}$. Недостаток свинца в составе образца по сравнению с заложенным при синтезе можно объяснить тем, соединения свинца начинают испаряться при температурах выше $900^{\circ}C$, тогда как предварительные отжиги проводились при температуре $1100^{\circ}C$.

Полученные однофазные образцы были подвергнуты окислительному отжигу при температурах 500 и $700^{\circ}C$ на воздухе в течение 24 часов, микрофотографии полученных материалов приведены на рис. 3-6.

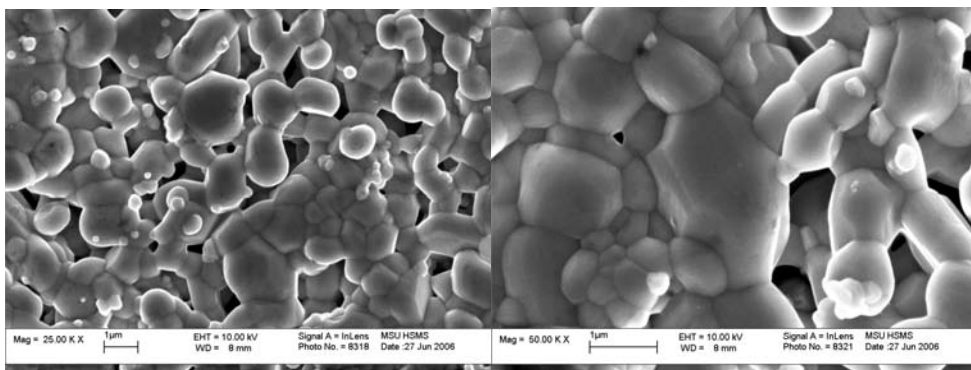


Рис.3. Микрофотографии поверхности образца $Sr_{0,9}Pb_{0,1}Nd_{0,2}Fe_{11,8}O_{19}$ после отжига при температуре $500^{\circ}C$ в течение 24 часов.

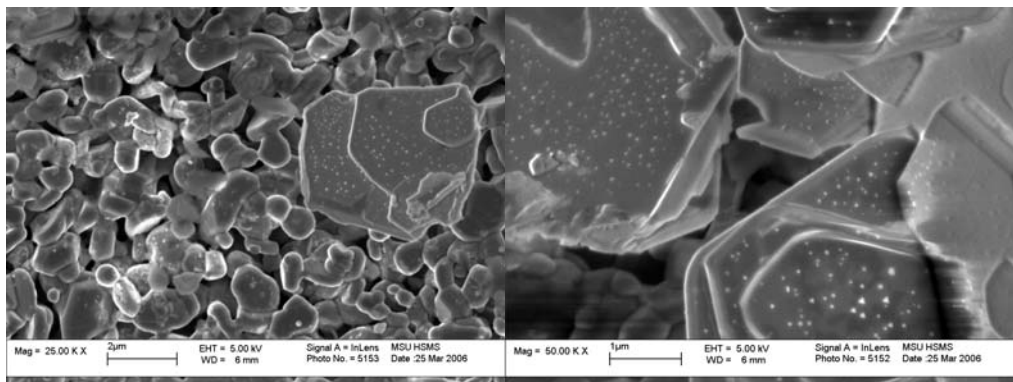


Рис.4. Микрофотографии поверхности образца $Sr_{0,9}Pb_{0,1}Nd_{0,2}Fe_{11,8}O_{19}$ после отжига при температуре $700^{\circ}C$ в течение 24 часов.

Сравнивая микроструктуры, представленные на рис. 3 и 4, можно видеть, что для слаболегированного свинцом образца ($x = 0.1$) выделения второй фазы на поверхности зерен гексаферрита в заметном количестве появляются только после отжига при $700^{\circ}C$, в образцах, отожженных при $500^{\circ}C$ эти выделения не видны.

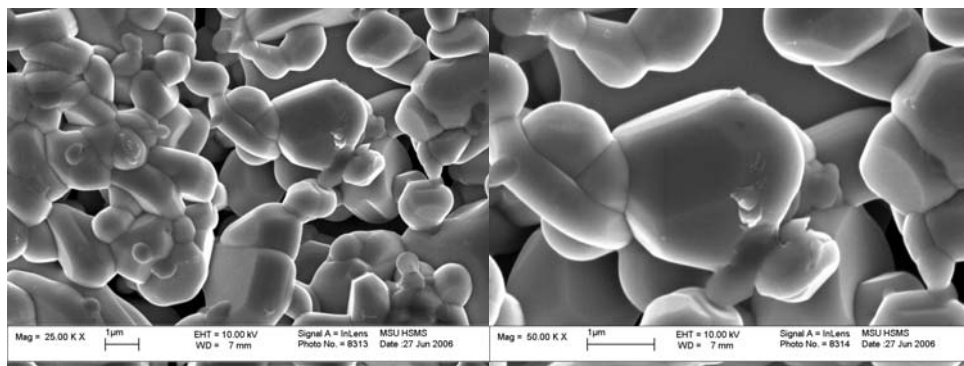


Рис.5. Микрофотографии поверхности образца $Sr_{0,75}Pb_{0,25}Nd_{0,2}Fe_{11,8}O_{19}$ после отжига при температуре $500^{\circ}C$ в течение 24 часов.

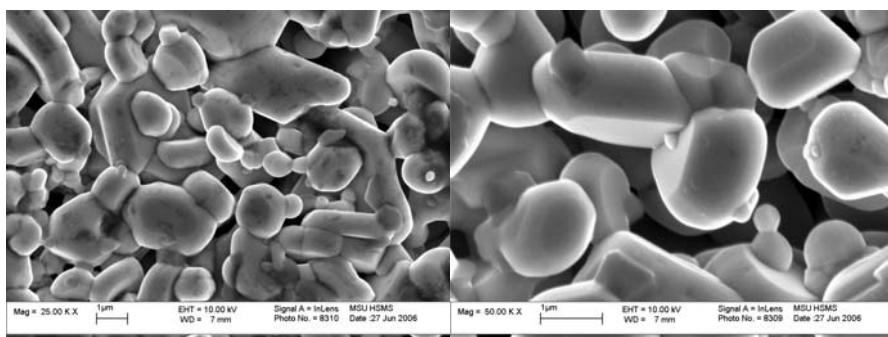


Рис.6. Микрофотографии поверхности образца $Sr_{0,75}Pb_{0,25}Nd_{0,2}Fe_{11,8}O_{19}$ после отжига при температуре $700^{\circ}C$ в течение 24 часов.

Из анализа, полученных микроструктур, представленных на рис. 5 и 6 следует, что так же как и в случае образца $Sr_{0,9}Pb_{0,1}Nd_{0,2}Fe_{11,8}O_{19}$ на поверхности зерен гексаферритного твердого раствора с $x=0.25$ отожженного при $500^{\circ}C$ практически не видны какие-либо изменения по сравнению с образцом отожженным только при температуре $1100^{\circ}C$ в течение 48 часов, тогда как на частицах гексаферрита, отожженных при $700^{\circ}C$, заметны выделения второй фазы. Однако, количество таких выделений недостаточно, чтобы их можно было опознать с помощью РФА.

Измерения магнитной восприимчивости образцов до и после окислительного отжига показали отсутствие в пределах погрешности связанных с окислением изменений коэрцитивной силы для образцов $Sr_{0,9}Pb_{0,1}Nd_{0,2}Fe_{11,8}O_{19}$ после отжига при $500^{\circ}C$ и $Sr_{0,75}Pb_{0,25}Nd_{0,2}Fe_{11,8}O_{19}$ после отжига при $700^{\circ}C$, а также некоторое ее уменьшение для образца $Sr_{0,75}Pb_{0,25}Nd_{0,2}Fe_{11,8}O_{19}$, отожженного при $700^{\circ}C$ (рис. 7, 8). Такое поведение магнитных характеристик образцов говорит о том, что выделение частиц второй фазы в исследуемом случае происходит на поверхности зерен гексаферрита (т.е. процесс идет не по механизму внутренней реакции), и эти частицы не могут выступать в качестве центров пиннинга доменной стенки.

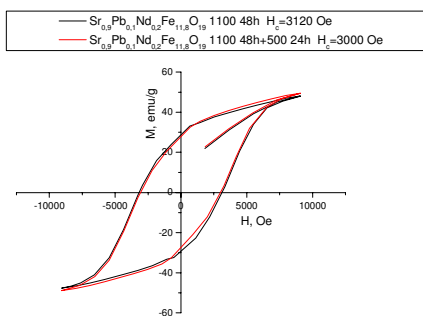


Рис.7. Магнитный гистерезис образцов состава

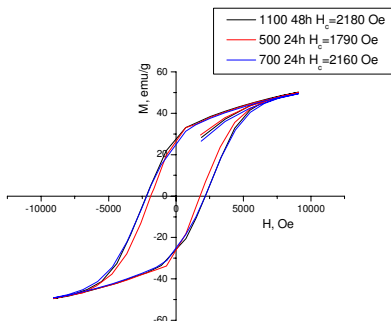
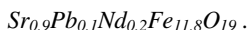
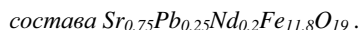


Рис.8. Магнитный гистерезис образцов



Образцы состава $Sr_{1-x-y}Pb_xNd_yCo_yFe_{12-y}O_{19}$ были синтезированы, чтобы проверить иной путь реализуемости компенсации заряда при гетеровалентном замещении M^{2+} на Nd^{3+} . После 24-часового отжига при 1100°C введение кобальта дало значительное уменьшение количества гематита, что подтверждается данными РФА. Однако при дальнейшем отжиге при той же температуре ни один из Co-содержащих образцов не был однофазным в отличие от ранее исследованных твердых растворов $Sr_{1-x-y}Pb_xLa_yCo_yFe_{12-y}O_{19}$ [1]. Причиной этому может являться то, что содержание Co^{2+} было рассчитано на компенсацию заряда, тогда как необходимо более значительное его количество для замещения Fe^{3+} на Co^{2+} в шпинельном блоке решётки.

2.2. Золь-гель метод синтеза.

С целью получения однофазных образцов всех составов был применен гликоль-цитратный золь-гель метод (метод Печини [5]), который позволяет достичь большей однородности распределения катионов в образце, а также дает возможность проводить синтез из более активных исходных веществ (например, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ вместо $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при керамическом синтезе).

По данным РФА образцы всех составов после разложения геля содержали преимущественно фазу магхемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Однако после отжига при температуре 1100°C в течение 24 часов все синтезированные образцы содержали значительные количества гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Полученные данные свидетельствуют, что применение данного метода с точки зрения фазового состава образцов оправдано: в полученных образцах преобладала фаза магхемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Однако в процессе разложения гликоль-цитратного геля происходит испарение части свинца. Последнее подтверждается данными РСМА, из которых был рассчитан состав образцов: для закладываемого состава $Sr_{0,9}Pb_{0,1}Nd_{0,2}Fe_{11,8}O_{19}$ был получен результат

$\text{Sr}_{0,91}\text{Pb}_{0,052}\text{Nd}_{0,202}\text{Fe}_{11,847}\text{O}_{19,001}$, а для закладываемого состава $\text{Sr}_{0,75}\text{Pb}_{0,25}\text{Nd}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{O}_{19}$ – $\text{Sr}_{0,726}\text{Pb}_{0,179}\text{Nd}_{0,248}\text{Fe}_{11,5}\text{O}_{19,34}$.

В связи с высокими потерями свинца при синтезе и неоднородностью полученных образцов была предпринята попытка модифицировать золь-гель метод Печини. Варьировались условия проведения эксперимента: изменялись количества азотной и лимонной кислот (в частности, проводился опыт без использования азотной кислоты для растворения оксидов), условия разложения получаемого гликоль-цитратного геля (гель разлагалась без горения). Однако синтезировать однофазный образец не удалось.

2.3. Метод криохимической сушки.

Для выбора оптимальных условий криохимической сушки был проведён контрольный опыт с “чистым” гексаферритом стронция. Раствор исходных реагентов распылялся в жидкий азот, а затем высушивался (режим оптимальной сушки представлен на рис. 9).

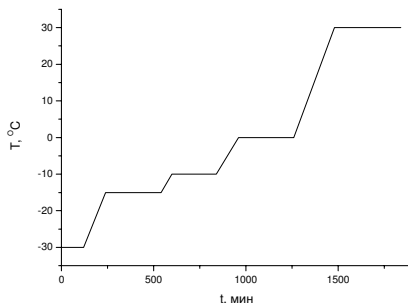


Рис.9. Кривая нагрева при криохимической сушке.

По данным РФА образцы “чистого” гексаферрита были однофазными уже при температуре 1000°C и времени выдержки 15 минут. Данные РСМА показали полное соответствие заложенного и полученного составов.

После определения параметров сушки была синтезирована солевая смесь, соответствующая составу образца $\text{Sr}_{0,3}\text{Pb}_{0,5}\text{Nd}_{0,2}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$. Эта смесь разлагалась при температурах от 900 до 1100°C в течение 5, 10 и 15 минут в муфельной печи. Как показали результаты РФА, образец, полученный выдерживанием в течение 5 минут при 1000°C был практически однофазным. Данный факт можно объяснить тем, что образовавшийся гексаферрит в неравновесных условиях синтеза не успевает прийти к термодинамически равновесному состоянию вследствие закалки.

Далее проводились эксперименты по изучению микроструктуры и количественного химического состава образцов. По данным РСМА состав данного образца соответствовал

закладываемому составу. Микроструктура образца $Sr_{0.3}Pb_{0.5}Nd_{0.2}Fe_{12}O_{19}$, полученного разложением солевой смеси в течение 5 минут при температуре $1000^{\circ}C$ представлена на рис. 10.

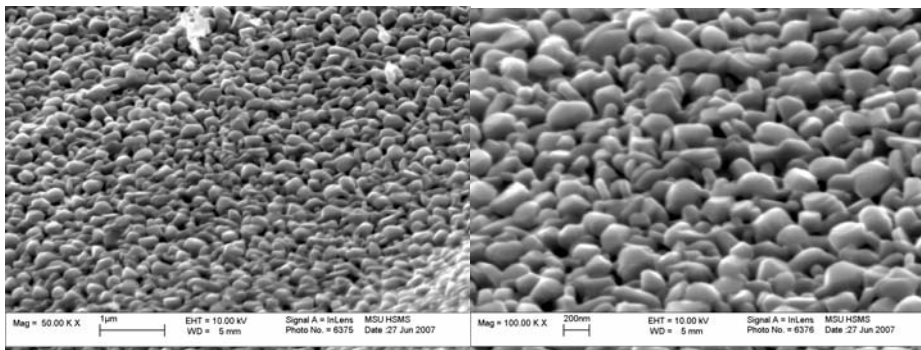


Рис.10. Микроструктура образца $Sr_{0.3}Pb_{0.5}Nd_{0.2}Fe_{12}O_{19}$.

Морфология частиц соответствует морфологии частиц гексаферрита, при этом размер частиц на много меньше, чем в двух выше изложенных методах. Такие частицы можно в первом приближении считать однодоменными.

Исследования магнитной восприимчивости были проведены для всех полученных образцов. Некоторые результаты представлены на рис.11

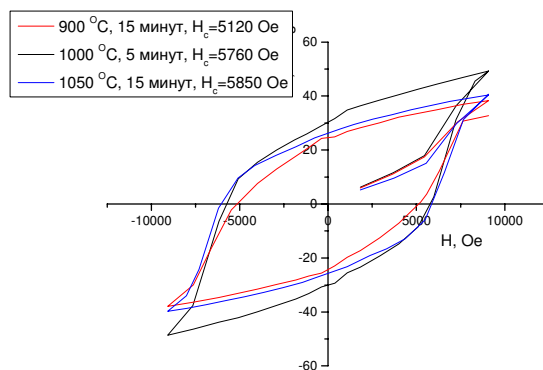


Рис.11. Магнитный гистерезис образцов состава $Sr_{0.3}Pb_{0.5}Nd_{0.2}Fe_{12}O_{19}$, полученных методом криохимической сушки.

Для однофазного образца $Sr_{0.3}Pb_{0.5}Nd_{0.2}Fe_{12}O_{19}$ $H_c=5760$ Эр, что почти в 2 раза больше, чем для образцов, полученных керамическим методом. Такое отличие, в основном, связано с размером полученных частиц, как следствие, изменением механизма перемагничивания [6, 7].

3. Выводы

1. Синтезированы однофазные образцы состава $\text{Sr}_{0,75}\text{Pb}_{0,25}\text{Nd}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{O}_{19}$ и $\text{Sr}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Nd}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{O}_{19}$. Они были исследованы с помощью методов: РФА, РСМА и РЭМ, магнитные измерения на весах Фарадея.
2. После окислительных отжигов при температурах 500 и 700°C на поверхности образцов появились выделения второй фазы (при температуре 700°C выделений было значительно больше), которые практически не способствовали увеличению коэрцитивной силы, вследствие распределения их по поверхности, а не в объёме фазы гексаферрита.
3. Золь-гель метод Печини невозможно применять к системам с легколетучими компонентами в условиях синтеза. Варьирование условий получения и разложения гликоль-цитратного геля так же не способствует сохранению соотношения Pb-Fe в допустимых пределах..
4. Метод криохимической сушки наиболее благоприятен для синтеза указанных систем. В процессе разложения солевой смеси создаются неравновесные условия, в которых возможен синтез в том числе и метастабильных образцов.
5. Размер частиц образца замещённого гексаферрита после разложения солевой смеси после криохимической сушки, порядка 200 нм, что является основной причиной повышения коэрцитивной силы по сравнению с данными измерений магнитной восприимчивости, проведённых для образцов, полученных керамическим методом.

4. Литература.

1. А.В. Кнотько, А.В. Гаршев, А.А. Меледин, В.И. Челпанов, О.А. Сызганцева, Д.Д. Зайцев, В.И. Путляев. Окисление твердых растворов на основе $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ с двойным гетеровалентным катионным замещением. Неорг. материалы, 2006, т. 42, № 8, с. 1011 – 1016
2. А.В. Кнотько, А.В. Гаршев, М.Н. Пулькин, Д.И. Кирдянкин, В.И. Путляев. Внутреннее окисление в твердых растворах $\text{Bi}_{2,1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{2-y}\text{Ca}_{1-z}\text{R}_{y+z}\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Nd}$ или La) // Неорг. Материалы, т. 41, 2005, № 8, с. 966 - 970.
3. H. Schmalzried, M. Backhaus-Ricoult. Internal solid state reactions // Prog. Solid. St. Chem. 1992. V. 22. P. 1 - 57.
4. C. Wagner. Oxidation of alloys involving noble metals // J. Electrochem. Soc. 1956. V.103. P. 571 - 580.
5. M. Pechini. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor // U.S. Patent No 3,330,697. July 11, 1967
6. Такэи Такэси. Ферриты. М., «Металлургия», 1964
7. Г.И. Журавлёв. Химия и технология ферритов / Издат. «Химия» - 1970