

МАГНИТНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ

Трусов Л.А., Ярошинская Н.В., Усович О.В., Казин П.Е.

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, кафедра неорганической химии
Факультет наук о материалах, МГУ им. М.В. Ломоносова*

Магнитотвердые гексаферриты М-типа являются важным материалом для производства постоянных магнитов. Они характеризуются одноосной магнитокристаллической анизотропией, высокой химической и термической стабильностью. В настоящее время особый интерес исследователей во всем мире вызывает получение наночастиц гексаферритов, обладающих большими значениями коэрцитивной силы [1].

Удобным методом синтеза высокодисперсных гексаферритов является кристаллизация оксидных стекол в процессе их термообработки. В этом случае качестве исходного материала для синтеза частиц гексаферритов используется однородный аморфный материал, получаемый в процессе закалки оксидного расплава. При термической обработке стекла формируется материал, называемый стеклокерамикой, который состоит из образовавшихся кристаллитов и остаточной стеклообразной фазы, количество которой может варьироваться в зависимости от условий синтеза. Для синтеза гексаферритов в основном используются боратные стекла [2].

Отличительная особенность метода заключается в том, что при формировании стекла достигается гомогенизация исходных реагентов на атомном уровне. А это особенно важно для синтеза наночастиц. Фазообразование при кристаллизации стекол протекает значительно легче, чем при твердофазном синтезе, причем скорость роста кристаллитов легко варьируется изменением температуры. Метод позволяет проводить синтез и легирование гексаферрита при достаточно низких температурах. Немагнитная матрица препятствует срастанию частиц, что позволяет впоследствии выделять их из стеклокерамики в виде высокодисперсных порошков и магнитных жидкостей.

Данная работа посвящена синтезу субмикронных и наночастиц гексаферрита стронция путем кристаллизации стекол в системе $(\text{Na}_2\text{O})\text{-SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-(Al}_2\text{O}_3\text{)-B}_2\text{O}_3$.

Образцы стекол получали путем закалки расплава между вращающимися стальными валами. Для синтеза стеклокерамики проводили отжиги стекол при температурах 550-950 °С. Выделение наночастиц гексаферрита стронция осуществляли посредством обработки стеклокерамики 10 % раствором уксусной кислоты при 80°С в стеклянном стакане, помещенном в ультразвуковую ванну. Растворитель (3% CH_3COOH) меняли несколько раз, при этом частицы декантировали в магнитном поле. После этого осадок промывали дистиллированной водой до pH 5-6. Далее выделяли частицы из водного раствора путем высушивания при температуре 70 °С.

Полученные образцы были охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, электронной микроскопии, магнитных измерений, дифференциального термического анализа и динамического светорассеяния. Определены фазовый состав стеклокерамики, температурные интервалы кристаллизации гексаферрита стронция, влияние условий синтеза на размеры и форму частиц, а также на магнитные свойства материалов. Выявлено, что в данных системах происходит легирование гексаферрита алюминием, приводящее к резкому

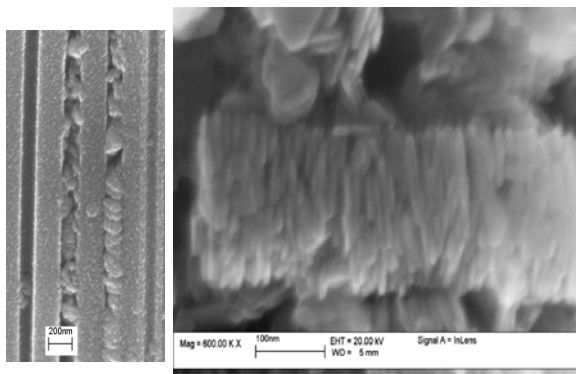


Рис. 3. Наночастицы гексаферрита в порах анодированного оксида алюминия (слева) и увеличенное изображение анизотропного агрегата частиц (справа).

увеличению коэрцитивной силы.

Установлено, что при низких температурах синтеза (450 – 600 °С) в боратных стеклах образуются наночастицы магнитной фазы, проявляющие суперпарамагнитное поведение (рис. 1). Размеры частиц составляют менее 10 нм, температуры блокировки T_B лежат в интервале 50 – 200 К в зависимости от условий синтеза.

При увеличении температуры отжига до 630-740 °С формируются частицы гексаферрита стронция, имеющие пластинчатую форму. Диаметр частиц не превосходит 100 нм, а толщина составляет менее 10 нм. При этом материалы обладают значительными значениями коэрцитивной силы до 3800 Э.

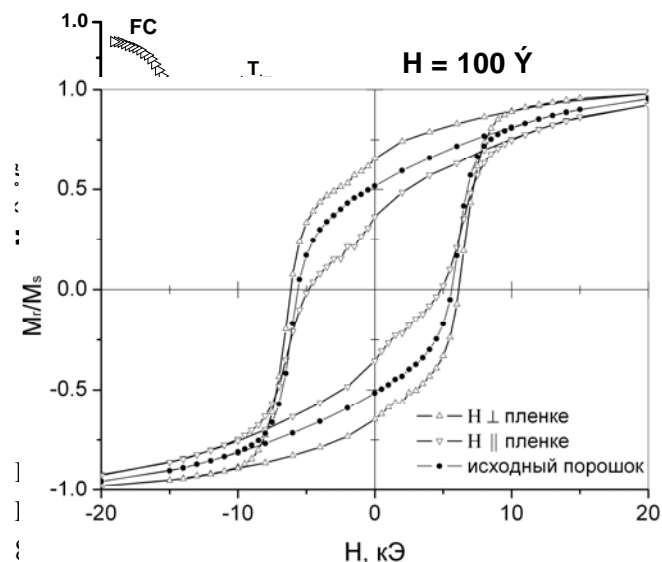


Рис. 2. Магнитные свойства упорядоченного нанокompозита при различном направлении магнитного поля в сравнении с исходным порошком.

Дальнейший рост температуры отжига приводит к формированию высококоэрцитивных субмикронных частиц гексаферрита стронция. Коэрцитивная сила достигает 6000 Э.

Легирование гексаферрита стронция алюминием позволяет значительно повысить коэрцитивную силу материала [3]. Так при кристаллизации стекла состава $8\text{NaO}_{0.5}\text{-}9\text{SrO}\text{-}11\text{FeO}_{1.5}\text{-}9\text{AlO}_{1.5}\text{-}8\text{VO}_{1.5}$ при $700\text{ }^\circ\text{C}$ образуются пластинчатые наночастицы гексаферрита со средним размером $40\text{ нм} \times 7\text{ нм}$, обладающие коэрцитивной силой 5600 Э. Полученные при растворении этой стеклокерамики коллоидные растворы частиц гексаферрита характеризуются дзета-потенциалом $44 \pm 6\text{ мВ}$, что свидетельствует о высокой агрегативной устойчивости системы. При фильтрации коллоидного раствора через мембраны анодированного оксида алюминия формируются наноструктуры, обладающие анизотропными магнитными свойствами (рис. 2). Это связано с формированием ориентированных агрегатов в виде стопок частиц (рис. 3).

Обработка стекла состава $13\text{SrO}\text{-}5.5\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}4.5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}4\text{V}_2\text{O}_5$ при температуре $960\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 ч позволяет получить материал с коэрцитивной силой 12500 Э, что является рекордной величиной для материалов на основе гексаферритов. Размеры частиц в такой стеклокерамике составляют $350\text{ нм} \times 150\text{ нм}$.

Таким образом, в ходе работы было показано, что кристаллизация стекол является перспективным методом синтеза субмикронных и наноразмерных частиц гексаферрита стронция. Полученные материалы характеризуются большими значениями коэрцитивной силы. Выделенные частицы гексаферрита могут быть задействованы в создании магнитных жидкостей и нанокомпозитов, а также для создания устройств записи информации.