

# МАГНИТНЫЕ МОНОДОМЕННЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ: НОВЫЕ ПЕРСПЕКТИВЫ

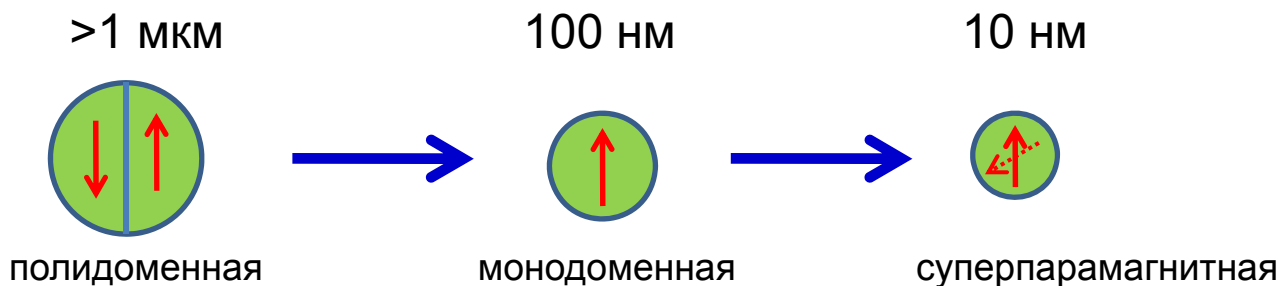
д.х.н., профессор П.Е.Казин

(Обобщение выполненных в течение последних 8 лет работ научной группы)

Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова  
Кафедра неорганической химии  
Лаборатория неорганического материаловедения  
Группа магнитных измерений.

# Магнитные наночастицы

Уменьшение размера магнитной частицы (кристалла)



$$D_{\text{одн.}} = (36/\mu_0 M_s^2)(kT_c K_1/a)^{1/2}$$

$$d_{\text{с.п.}} = (25kT/K_1)^{1/3}$$

Материал	$D_{\text{одн.}}$ , нм	$d_{\text{с.п.}}$ , нм
Fe	50	9
Mn-Bi	8000	50
SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	800	6

**Однодоменные субмикро- и наночастицы – самая высокая  $H_c$ :**

сильные постоянные магниты, магнитная запись, MEMS-NEMS, СВЧ-электроника

**Однодоменные наночастицы – самая низкая  $H_c$ :**

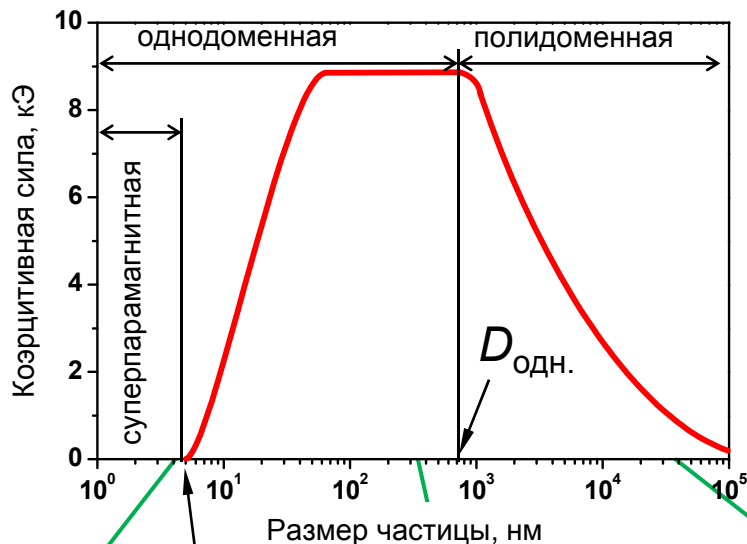
магнитные жидкости

# Частицы гексаферрита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

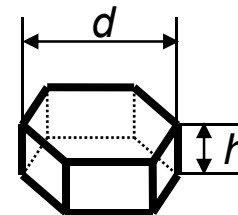
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

$M_s = 70$  эме/г

$K_1 = 3.57 \cdot 10^6$  эрг/см<sup>3</sup>



$$H_c = 0.48[2K_1/M_s + (N_{||} - N_{\perp})M_s]$$

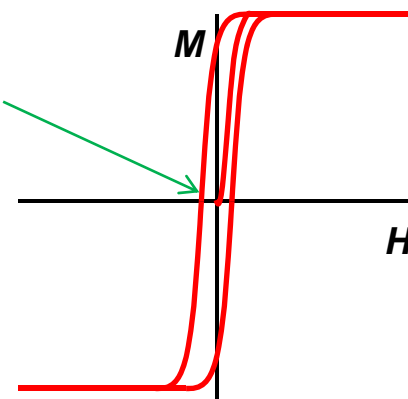
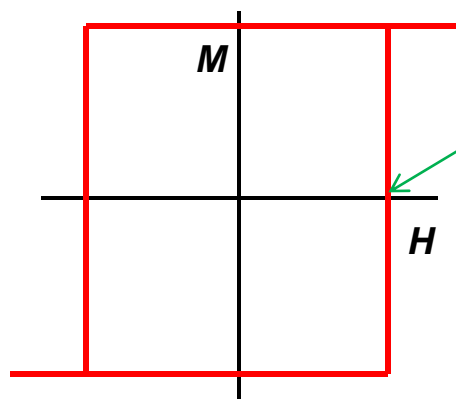
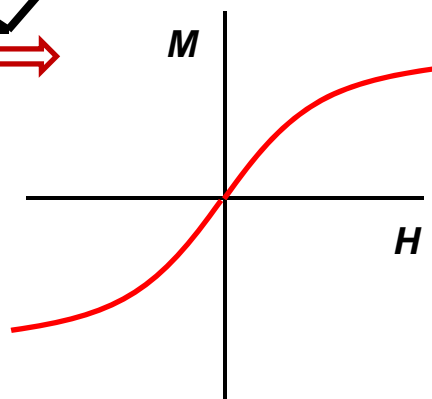
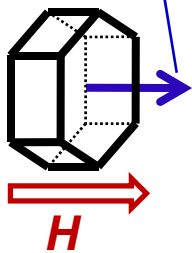


$d \gg h: H_c = 6.7$  кЭ

$d = h: H_c = 9$  кЭ

$h \gg d: H_c = 10.1$  кЭ

ось легкого намагничивания



## Целевые объекты

Ансамбли неагрегированных монокристаллических субмикро- и наночастиц гексаферрита (в твердой матрице, в коллоидном растворе, в порошке), функциональные материалы на их основе

## Требуется

Эффективный контроль размера частиц, формы, распределения по размерам, химического состава

### Методы синтеза

Стеклокерамический  
(кристаллизация стекла)

Гидротермальный

### Инструменты контроля параметров

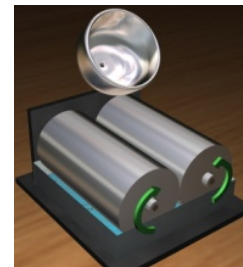
Химический состав стекла,  
условия термообработки

Состав шихты,  
температура синтеза

# Синтез субмикро- и наночастиц гексаферрита

## Стеклокерамический метод

Плавление (гексаферрит+стеклообразователи)  
при 1250 -1500°C



*закалка,  $\sim 10^4$  К/с*

Оксидное стекло (чешуйки, толщина  $\sim 0.1$  mm)



*отжиг при  $T < T_{пл}$*



Композитная стеклокерамика (гексаферрит и др. фазы)



*растворение матрицы в кислотах*

Гексаферрит – порошок, коллоидный раствор

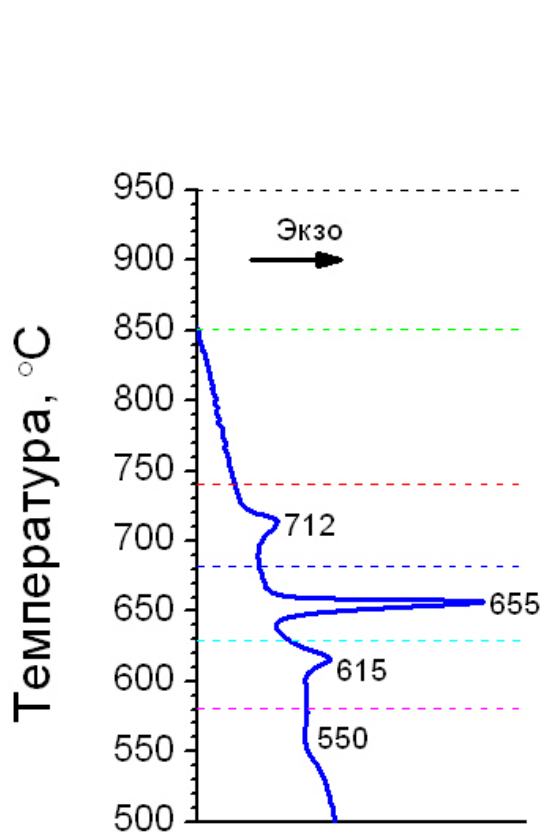


## Исследованные химические системы



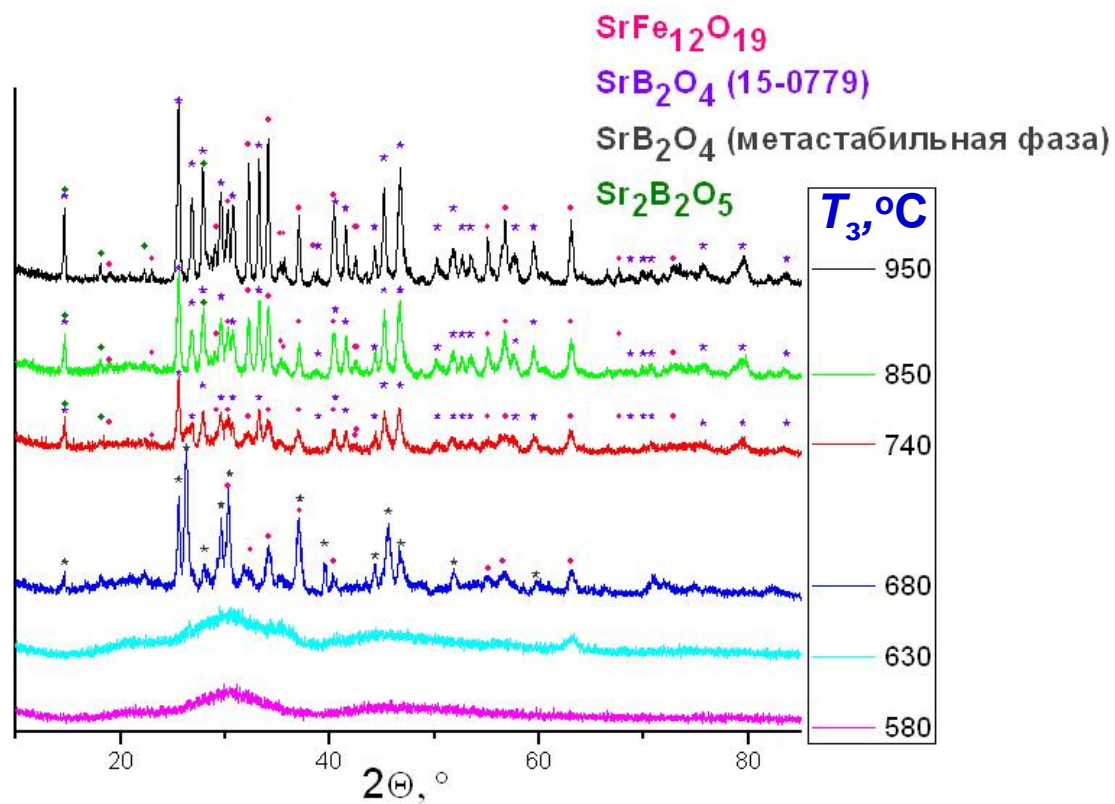
Составы соответствовали номинальному  
содержанию  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  20-40%

# Образование $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ при нагреве стекла $14\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{B}_2\text{O}_3$ до $T_3$



**ДТА**

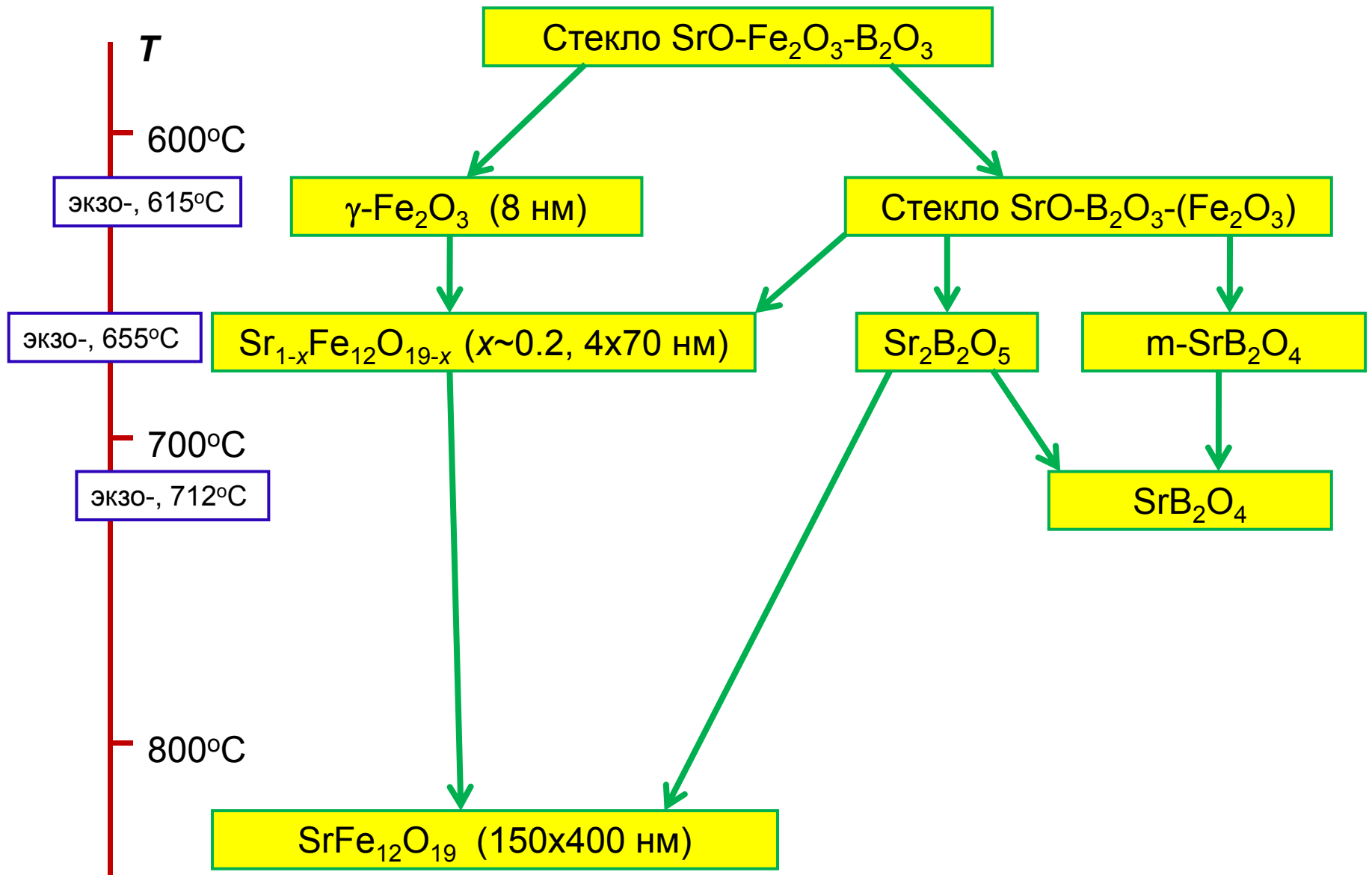
нагрев  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$



**РФА**

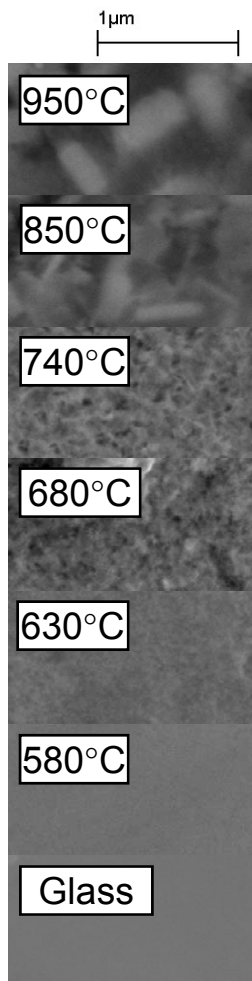
нагрев  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$  до  $T_3$ , закалка на воздух

# Процессы кристаллизации стекла $14\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{B}_2\text{O}_3$





# Микроструктура и магнитные свойства стеклокерамики $14\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{B}_2\text{O}_3$



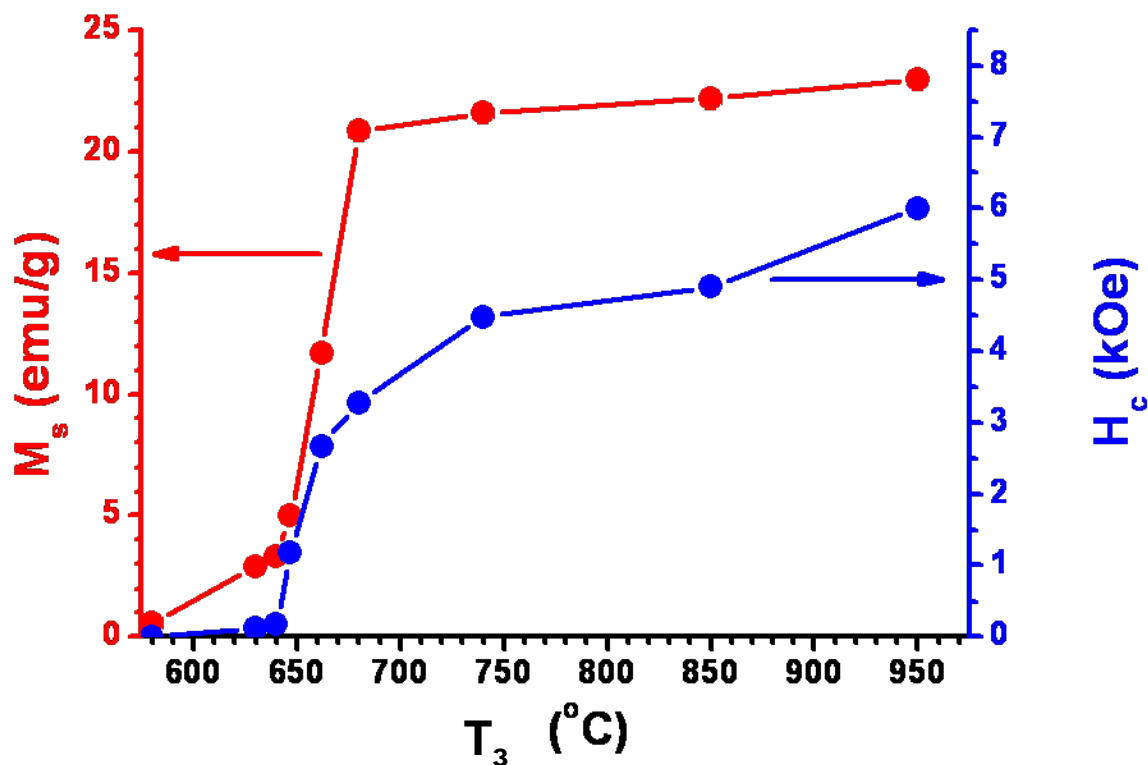
$d_{\text{cp}} = 360 \text{ nm}$

$d_{\text{cp}} = 270 \text{ nm}$

$d_{\text{cp}} = 60 \text{ nm}$

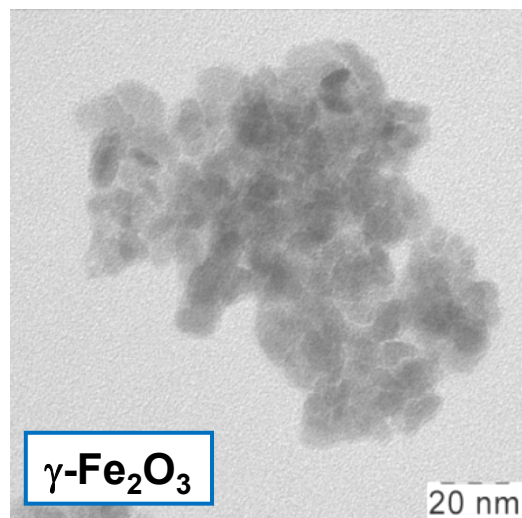
$d_{\text{cp}} = 45 \text{ nm}$

$d_{\text{cp}} = 40 \text{ nm}$

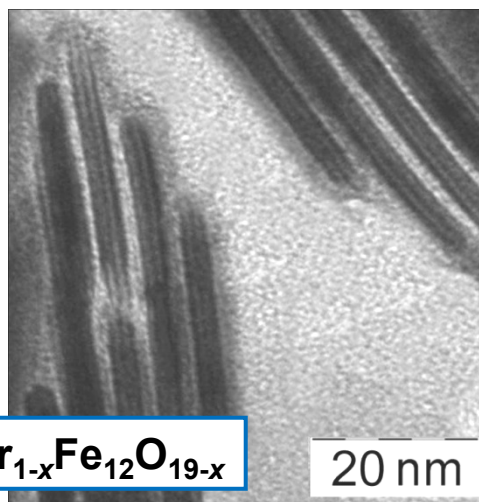


$H_c$  до 6.5 кЭ, теор. макс.  $H_c = 6.7$  кЭ  
для тонких пластинок  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

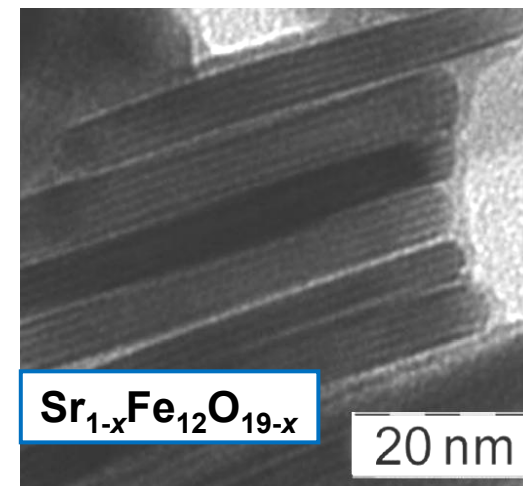
# Частицы магнитной фазы из стеклокерамики $14\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 12\text{B}_2\text{O}_3$



$T_{\text{отж}}=630^\circ\text{C}$  (0 ч.),  $d \sim 8$  нм  
 $H_c < 0.1$  кЭ,  $M_s = 10$  эме/г

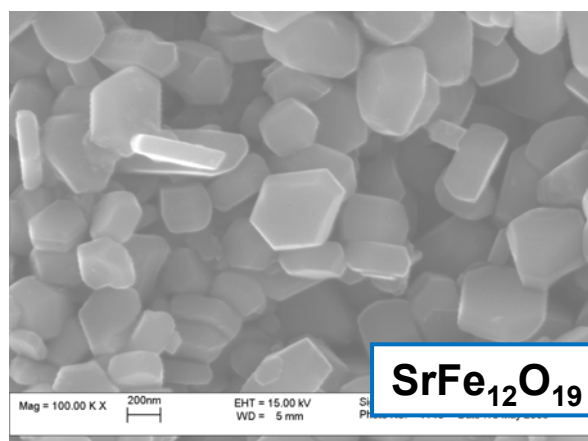


$T_{\text{отж}}=630^\circ\text{C}$  (2 ч.),  
пласт. 4x70 нм  
 $H_c = 2.8$  кЭ,  $M_s = 58$  эме/г



$T_{\text{отж}}=680^\circ\text{C}$  (2 ч.),  
пласт. 7x70 нм  
 $H_c = 3.8$  кЭ,  $M_s = 59$  эме/г

*монодисперсные по  
толщине*

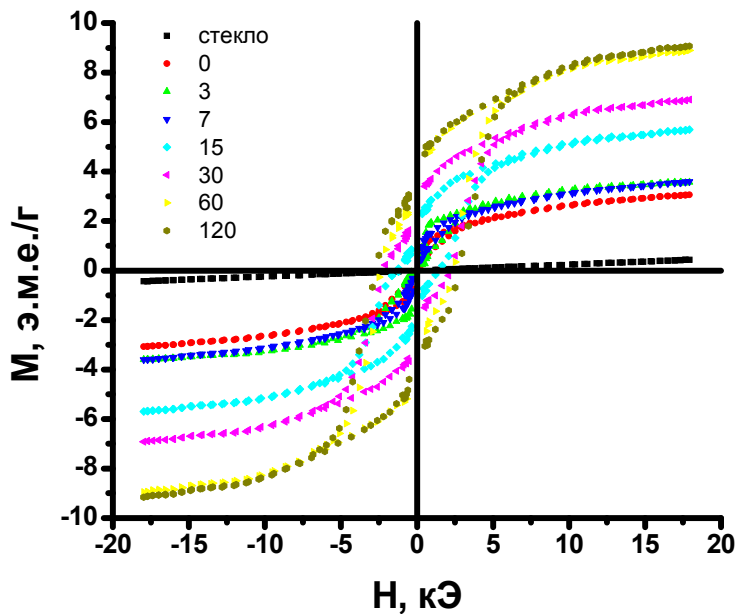


$T_{\text{отж}}=900^\circ\text{C}$  (0 ч), пласт. 150x350 нм  
 $H_c = 5.3$  кЭ,  $M_s = 65$  эме/г

# Зависимости намагниченности от магнитного поля стеклокерамики, полученной при низких $T_3$

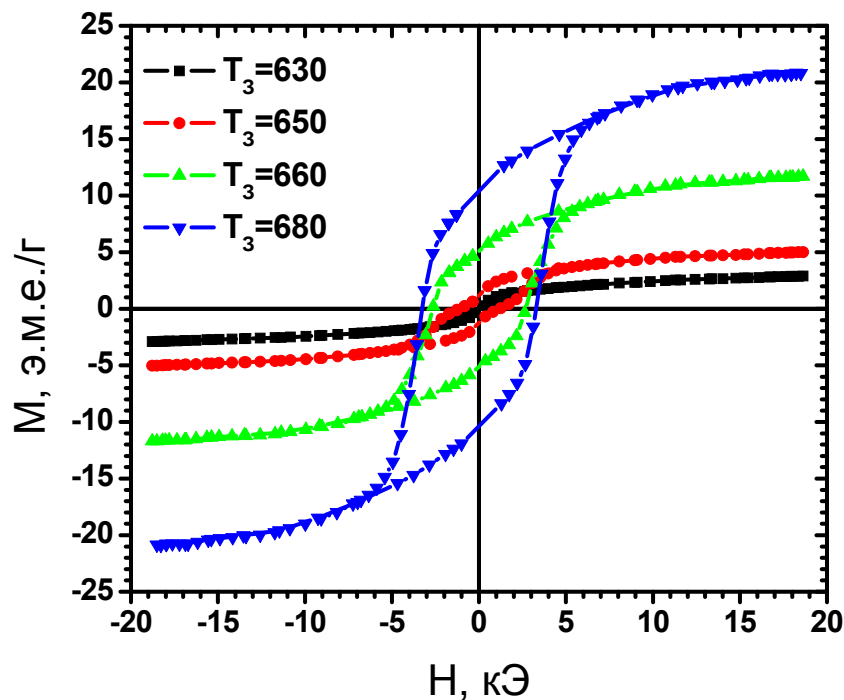
Исходное стекло парамагнитно,  
 $\mu_{\text{эфф}}(\text{Fe}) = 4.55 \mu_B$

$T_{\text{отж}} = 630^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{отж}} = 0 - 120$  мин,  
смесь суперпарамагнитной  
и магнитотвердой фаз ( $H_c > 2\text{кЭ}$ )



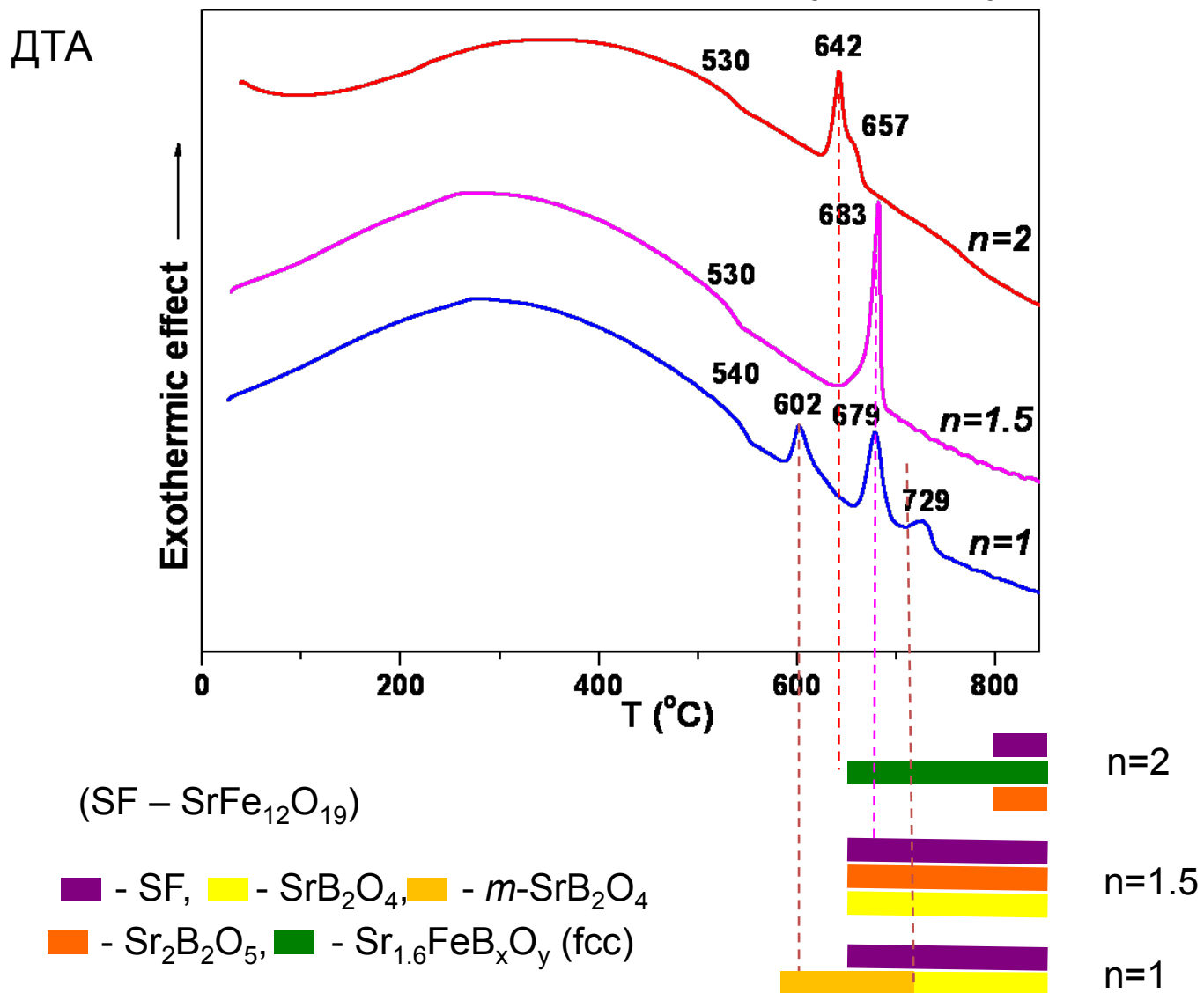
$T_3 = 630-660^\circ\text{C}$ : смесь суперпарамагнитной  
и магнитотвердой фаз.

$T_3 = 680^\circ\text{C}$ : форма кривой ~ Стонера-Вольфарта  
ансамбль монодоменных частиц.

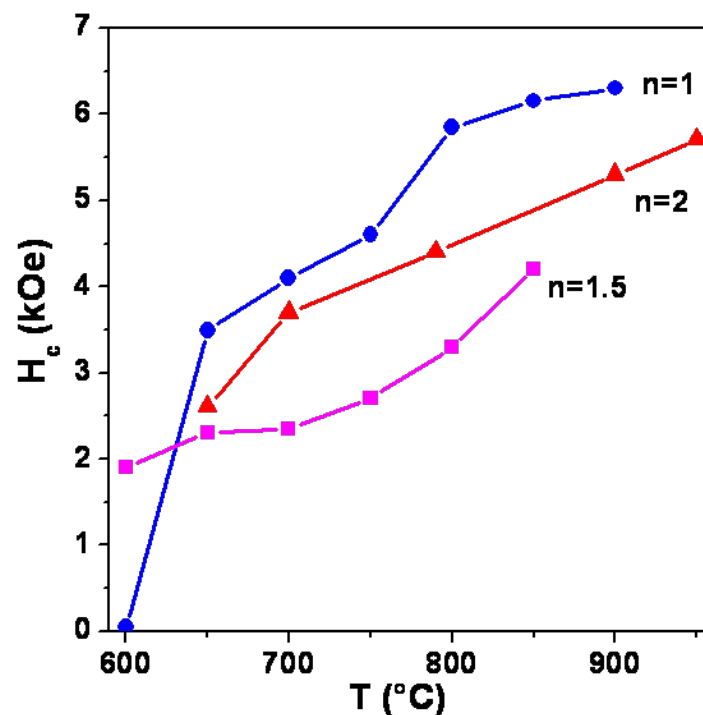
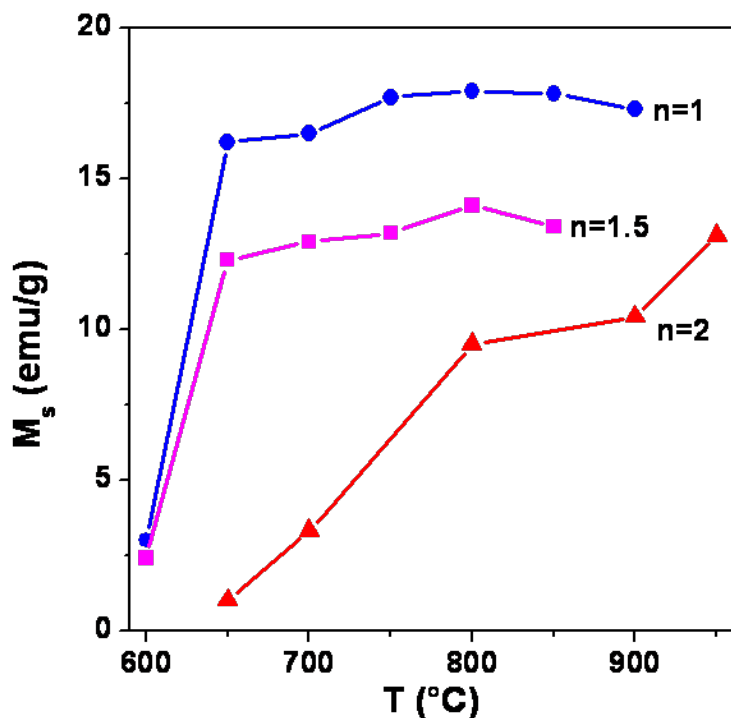


*наименьшие наночастицы гексаферрита – магнитотвердые*

# Варьирование соотношения SrO - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: стеклокерамика (12n+1)SrO\*6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*12B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



# Стеклокерамика $(12n+1)\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{B}_2\text{O}_3$ : магнитные свойства (отжиг 2 ч. при температуре T)

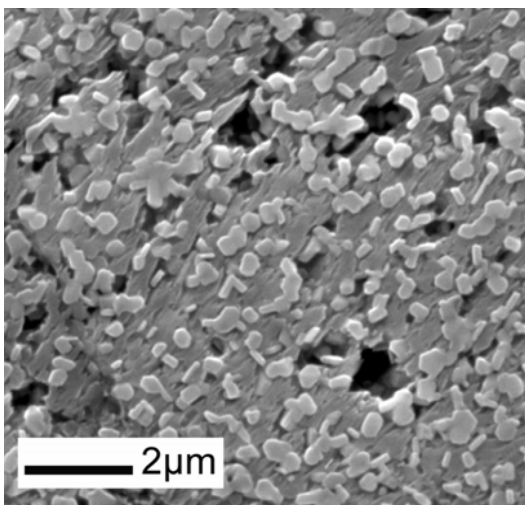


$M_s \sim$  содержанию фазы гексаферрита

# Стеклокерамика $(12n+1)\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{B}_2\text{O}_3$ , микроструктура

$n=1$ ,  $T_{\text{отж}}=850^\circ\text{C}$

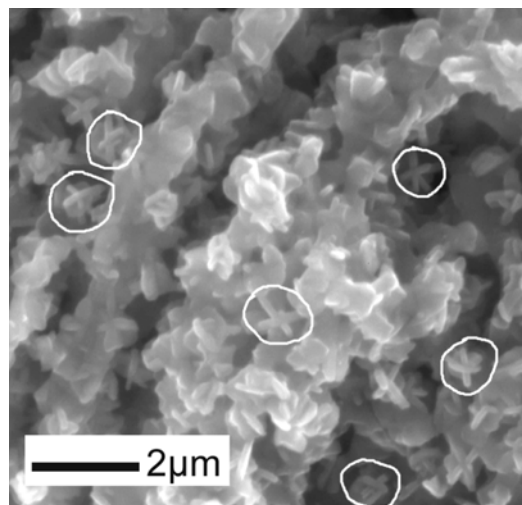
состав:  
 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{SrB}_2\text{O}_4$



гексаферрит  
пластины  $430 \times 130$  нм  
 $H_c = 6.3$  кЭ

$n=1.5$ ,  $T_{\text{отж}}=850^\circ\text{C}$

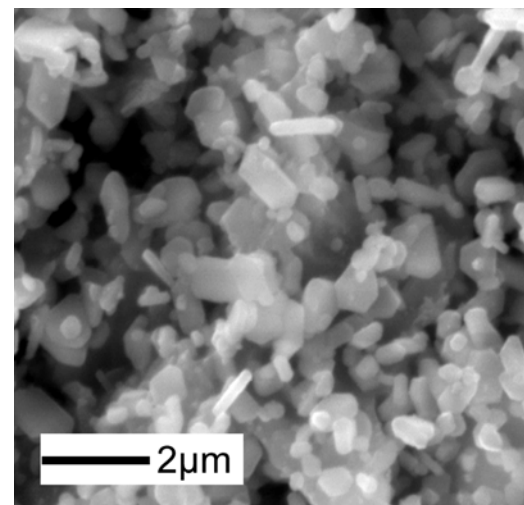
состав:  
 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{SrB}_2\text{O}_4$ ,  
 $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$



гексаферрит  
агрегаты 1 мкм  
 $H_c = 4.2$  кЭ

$n=2$ ,  $T_{\text{отж}}=950^\circ\text{C}$

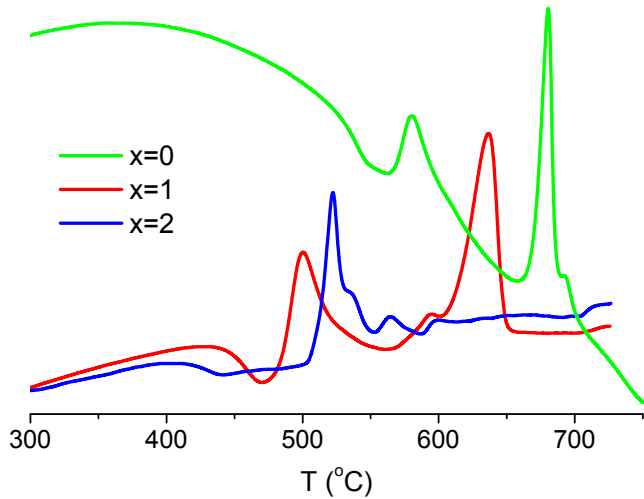
состав:  
 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ,  
 $\text{Sr}_{1.6}\text{FeB}_x\text{O}_y$



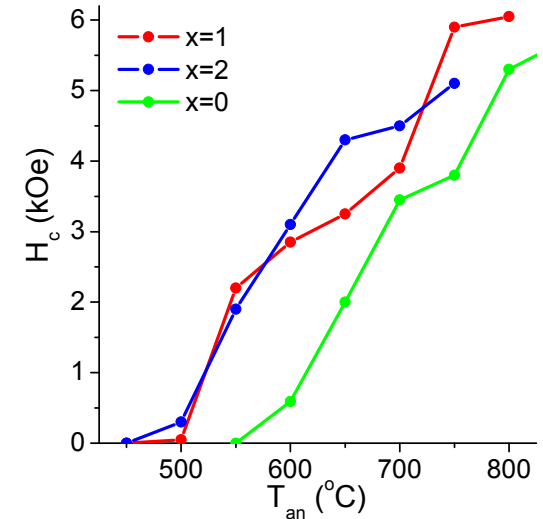
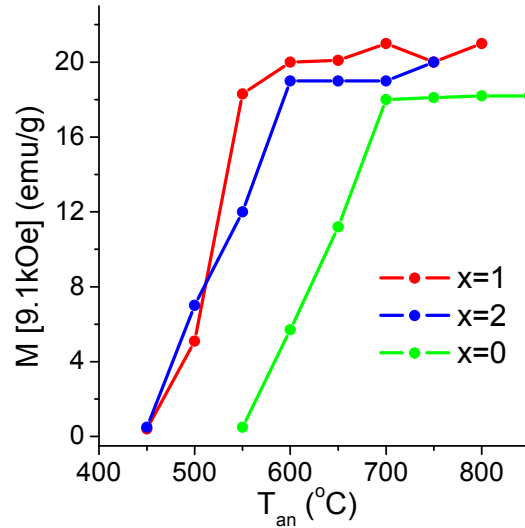
гексаферрит  
пластины  $630 \times 220$  нм  
 $H_c = 5.7$  кЭ

# Модифицирование оксидом натрия: система $\{SrFe_{12}O_{19}+8Na_xSrB_2O_{4+x/2}\}$ , $x=0, 1, 2$ .

ДТА стекла



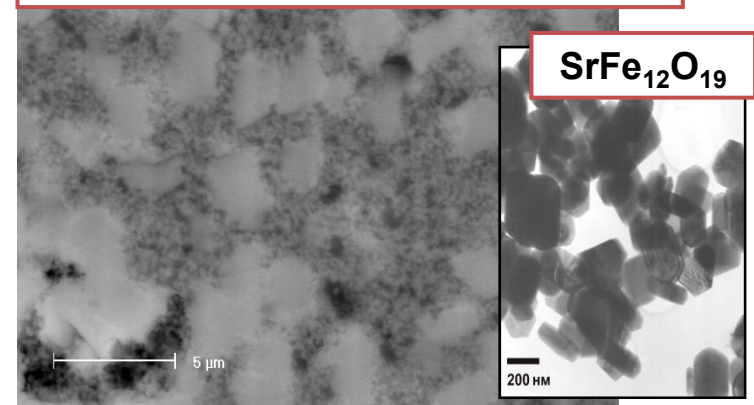
Стеклокерамика



порошок  $SrFe_{12}O_{19}$ ,  $x=2$

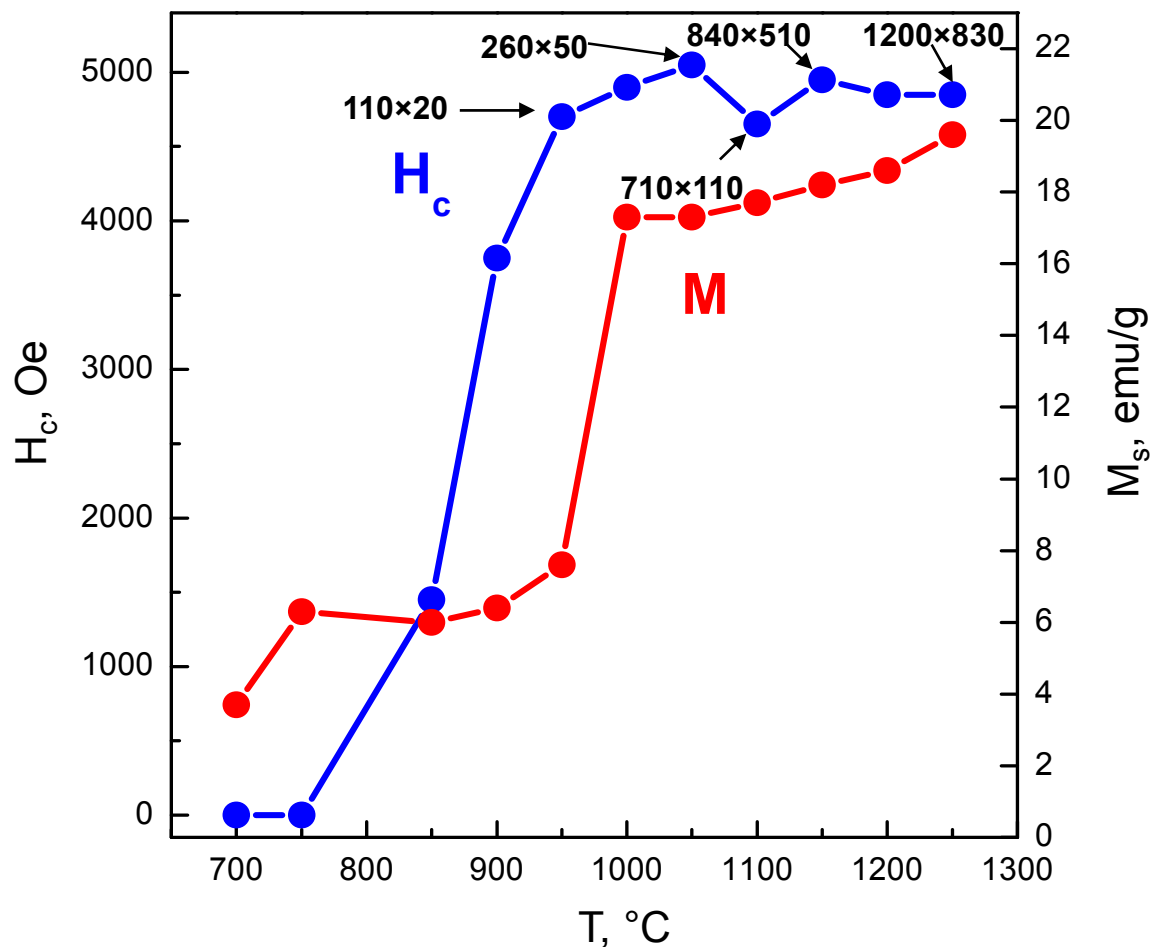
$T_{отж}$ (°C)	$H_c$ (kOe)	$d$ (nm)	$h$ (nm)	$d/h$
500	0.6	13	4	3.3
550	1.8	37	10	3.7
600	3.4	51	13	3.9
650	4.4	114	31	3.7

стеклокерамика,  $x=1$ ,  $T_{отж}=800^\circ\text{C}$

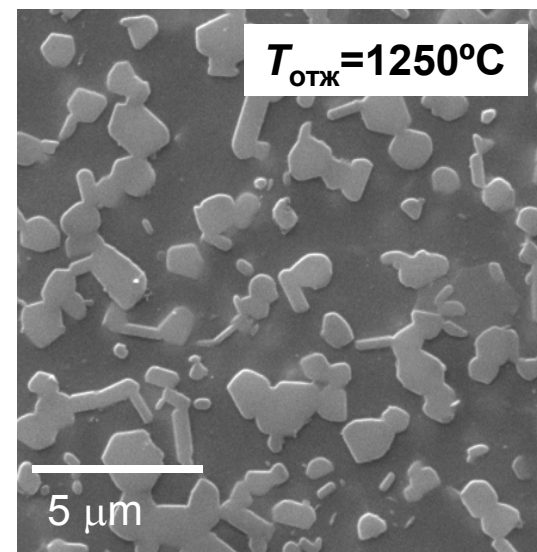
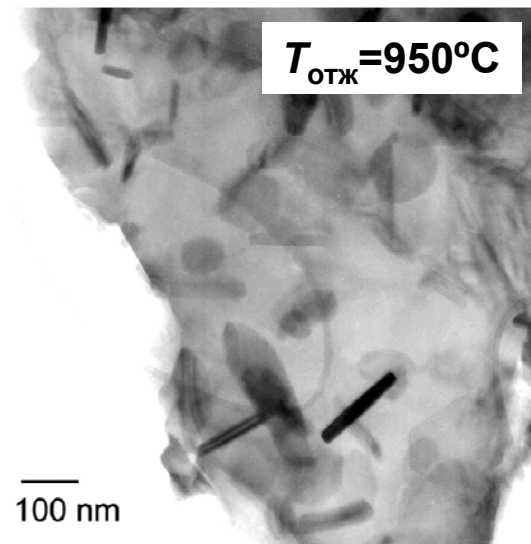




# Силикатная стеклокерамика $13\text{SrO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 12\text{SiO}_2$ : магнитные свойства, микроструктура (отжиг 2 ч. при температуре $T$ )

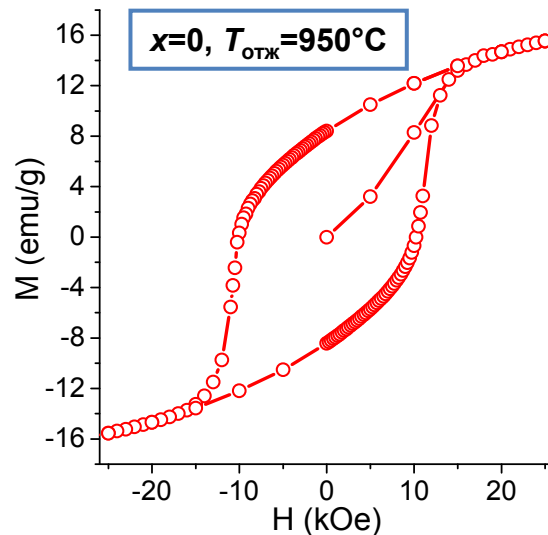
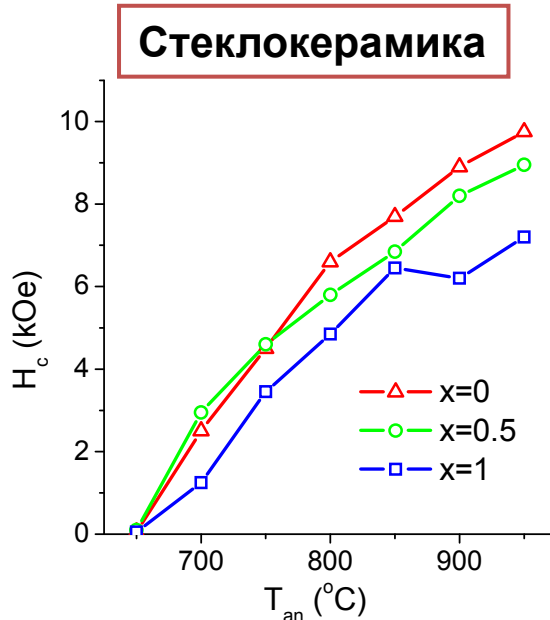
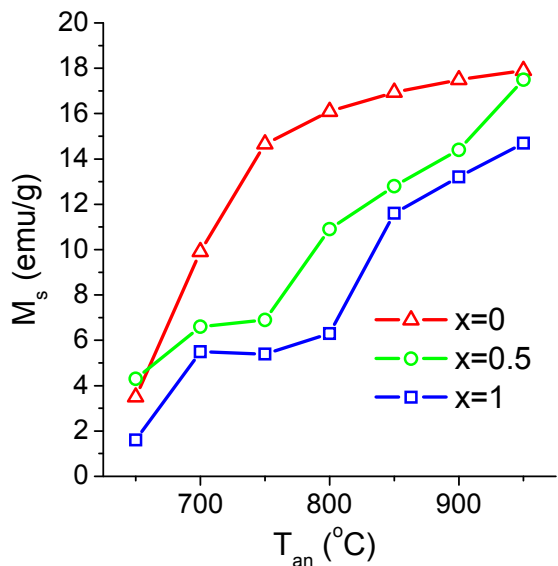


состав:  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{SrSiO}_3$

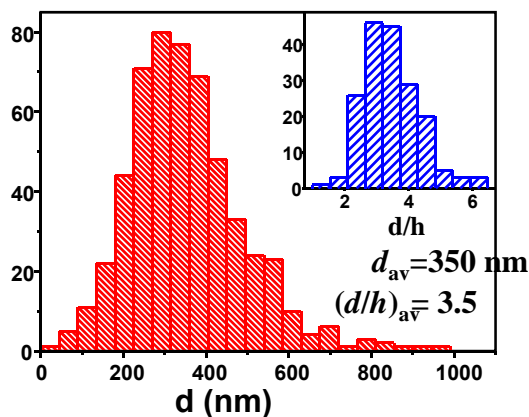
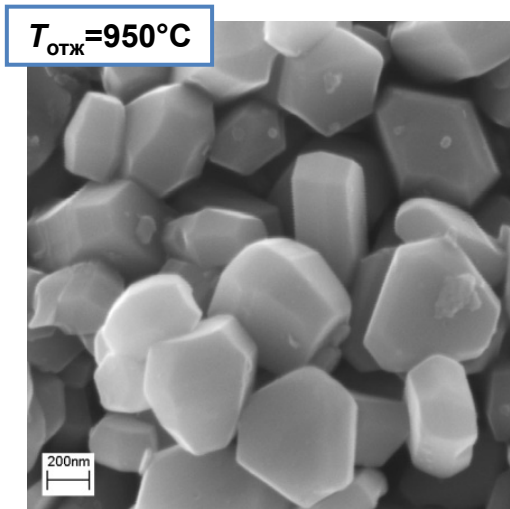




# Стеклокерамика $\{\text{SrFe}_{11}\text{AlO}_{19}+4\text{SrAl}_2\text{O}_4+4\text{Sr}_{2+x}\text{B}_2\text{O}_{5+x}\}$ , $x=0, 0.5, 1$

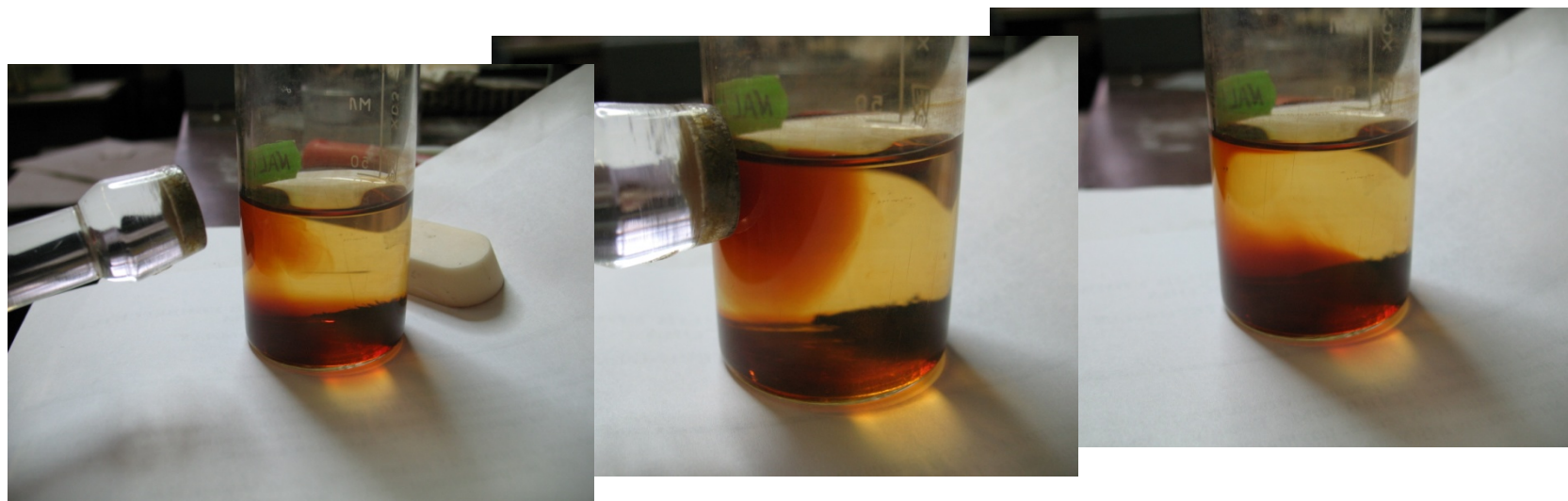
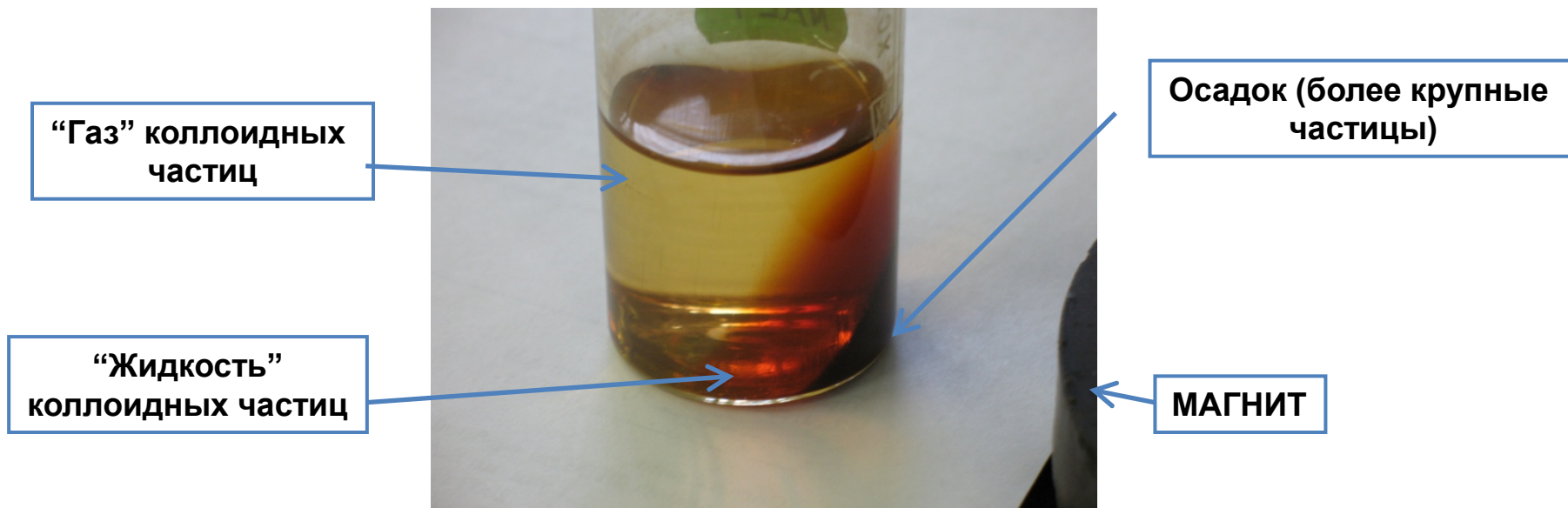


**$\text{SrFe}_{12-y}\text{Al}_y\text{O}_{19}$ ,  $y=1.3$ ,  
 $H_c=12.5$  кЭ,  $M_s=50$  эме/г**

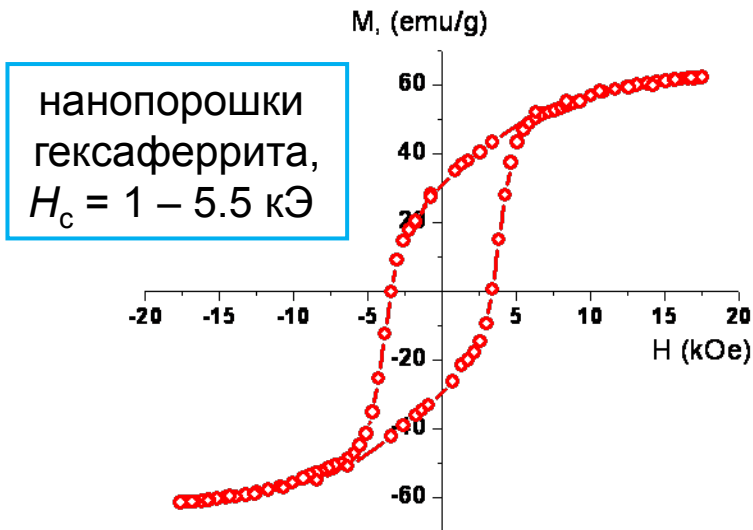
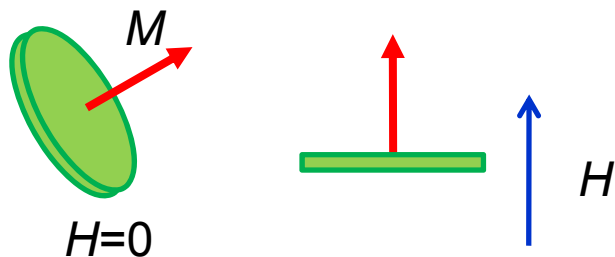


Atom	Site	Spin	SOF
Fe1	2a	up	0.59(1)
Al1	2a		0.41(1)
Fe2	4e	up	0.475(6)
Al2	4e		0.025(6)
Fe3	4f <sub>1</sub>	down	1
Fe4	4f <sub>2</sub>	down	1
Fe5	12k	up	0.862(5)
Al3	12k		0.138(5)

# Коллоидные растворы наночастиц гексаферрита стронция в воде

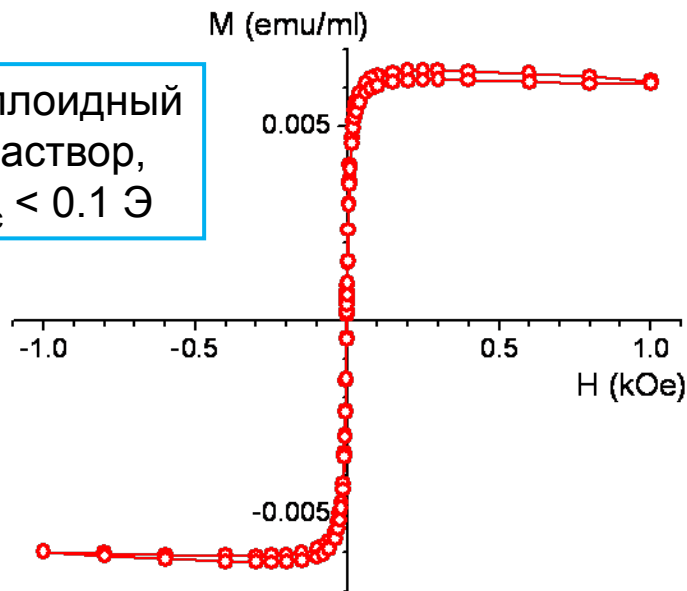


# Коллоидные растворы наночастиц гексаферрита стронция, магнитные свойства

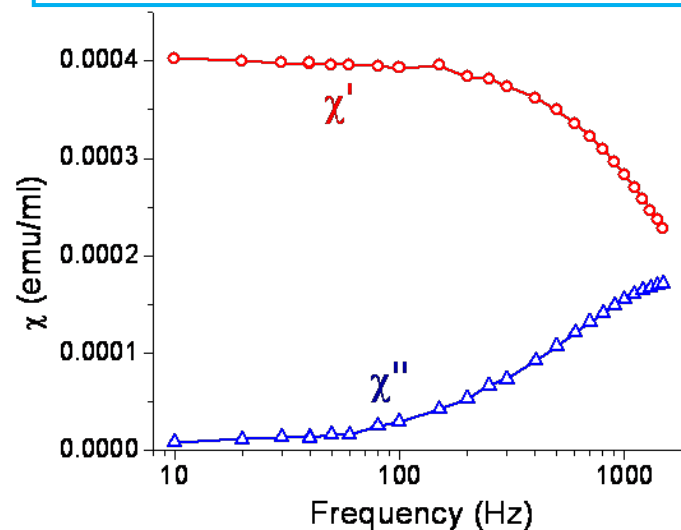


$\text{SrFe}_{11}\text{AlO}_{19}$

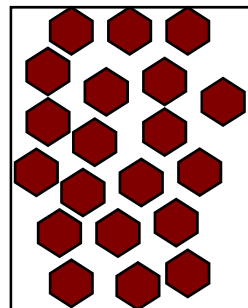
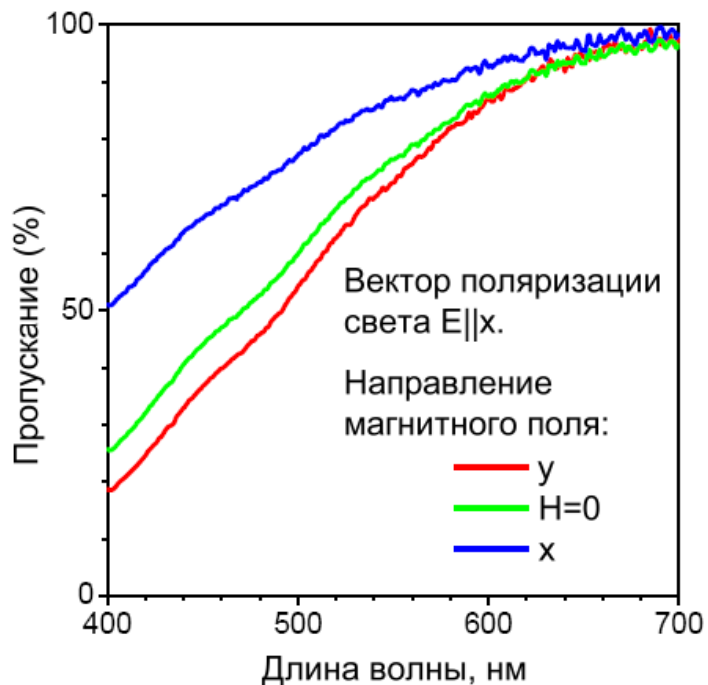
КОЛЛОИДНЫЙ РАСТВОР,  $H_c < 0.1$  Э



КОЛЛОИДНЫЙ РАСТВОР,  $t_{rel} \sim 0.5$  мс

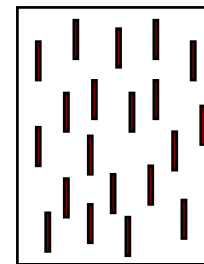


# Коллоидные растворы наночастиц гексаферрита стронция, магнитооптические свойства (линейный дихроизм)

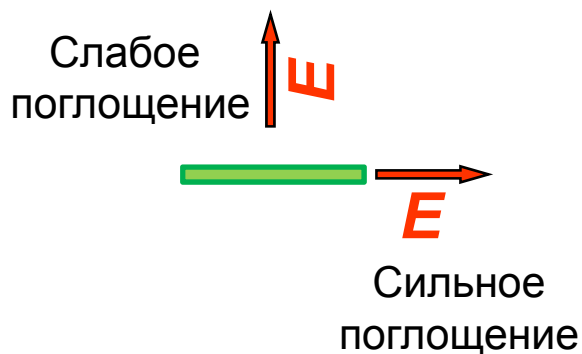


$H \odot$

Обычный свет



$H \rightarrow$



$H \uparrow$



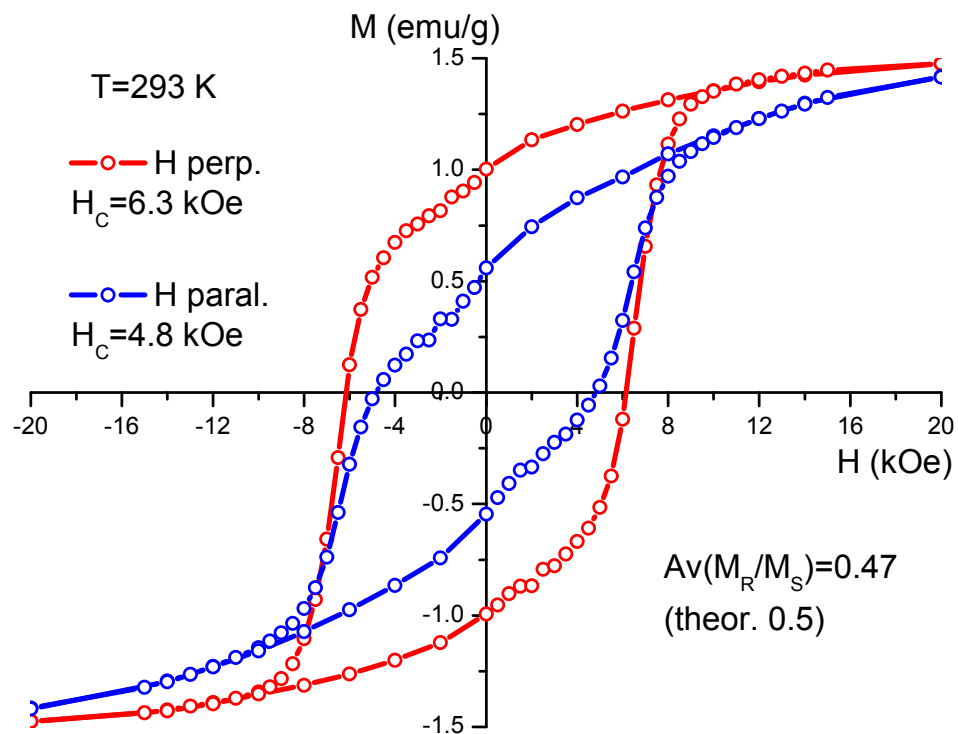
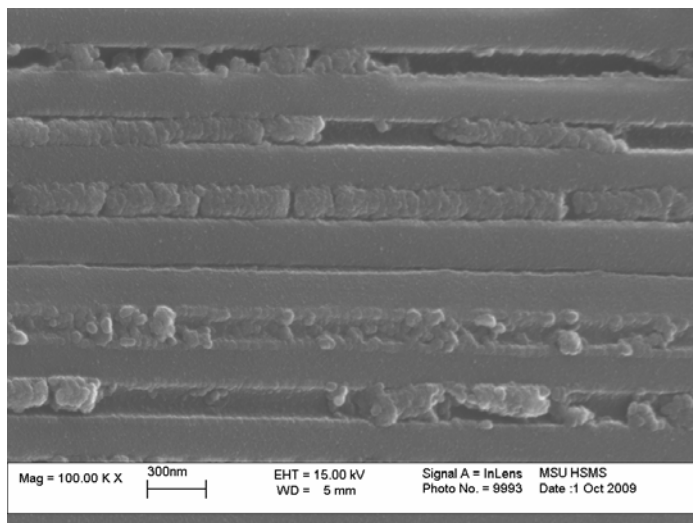
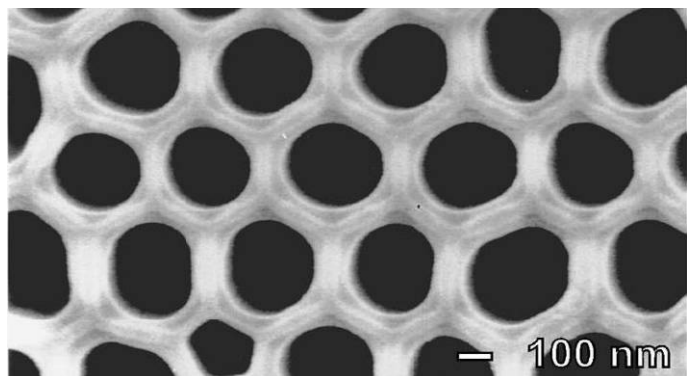
$H \oplus$



Поляризованный свет

*Датчики магнитного поля, дисплеи, мед. диагностика*

# Наночастицы гексаферрита в мембране из анодного оксида алюминия с упорядоченной системой пор

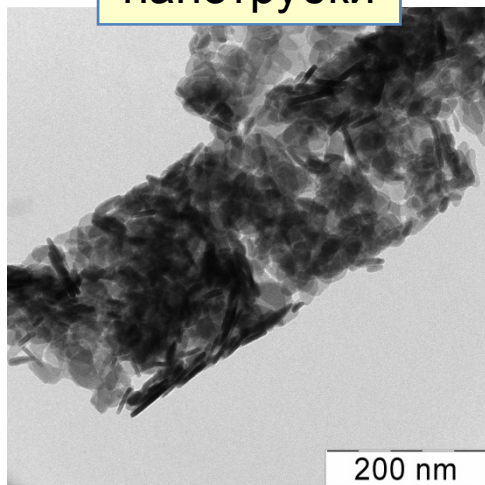




# Агрегаты наночастиц гексаферрита, выделенные из пористой мембраны

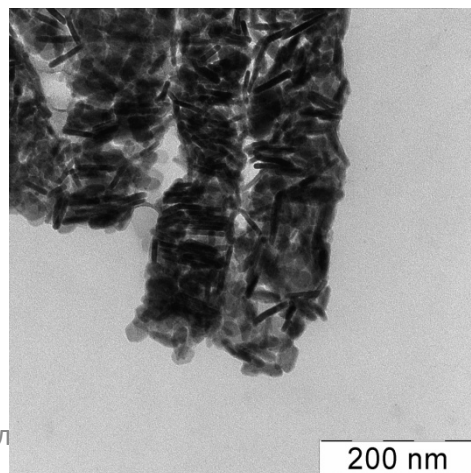
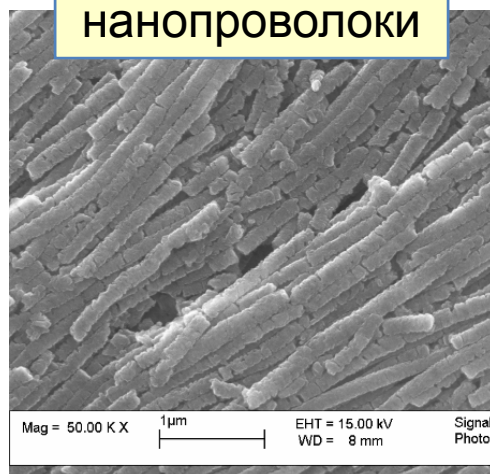
$d < D$ , мембрана без запирающего слоя

нанотрубки



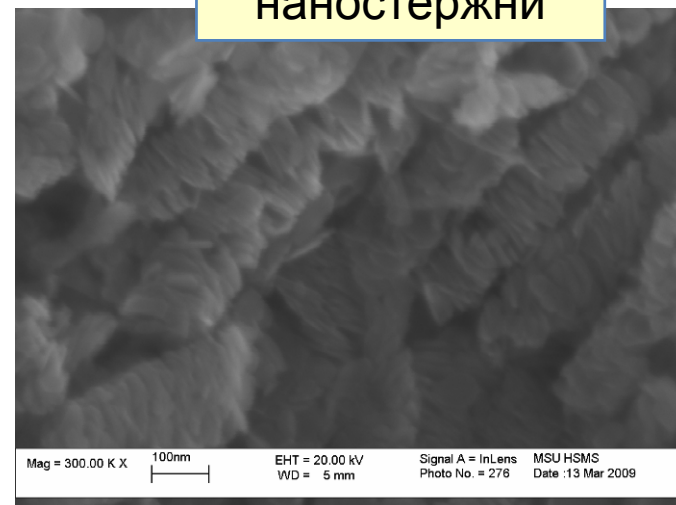
$d < D$ , мембрана с запирающим слоем

нанопроволоки



$d \sim D$ , мембрана без запирающего слоя

наностержни



## УЧАСТНИКИ РАБОТЫ

Группа магнитных измерений в лаборатории неорганического материаловедения:

Д.Д. Зайцев, Л.А.Трусов, С.В. Кушнир,  
Е.А. Гравчикова, Н.А. Петров,  
К.С. Гордеева, Н.В. Ярошинская,  
О.В. Усович, Д.А. Вишняков