

Морфология и магнитные свойства хром-замещённых наночастиц гексаферрита бария, полученных методом гидротермального синтеза

Костишин В.Г.¹, Миронович А.Ю.¹, Шипко М.Н.^{2,*}, Аль-Хафаджи Х.И.¹, Риль А.И.³, Савченко Е.С.¹, Степович М.А.⁴

¹Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва, Россия

²Ивановский государственный энергетический университет им. В. И. Ленина, Иваново, Россия

³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

⁴Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

*e-mail: michael-1946@mail.ru

Изучены нанодисперсные порошки гексаферрита $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$, полученные комбинированным способом с использованием метода гидротермального синтеза. Установлена зависимость магнитных свойств полученных порошков от степени замещения ионов железа ионами хрома. Такие зависимости могут быть обусловлены избирательным размещением ионов Cr^{3+} в гексагональном блоке структуры феррита.

Порошки наночастиц $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ были получены комбинированным способом с использованием гидротермального синтеза при температуре 180 °С и последующего термического отжига при 900 °С в течение 1 часа [4]. При гидротермальном синтезе использовали смесь водного раствора нитрата $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, нитрита бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и нитрата хрома $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Растворы смешивали в тефлоновом стакане объемом 100 мл, который помещали в автоклав. Автоклав нагревали в муфельной печи до 180 °С в течение 2 часов и выдерживали при заданной температуре в течение 4 часов. В результате декантации и добавления дистиллированной воды получали осадок, который просушивали при 90 °С в течение 8 часов. Полученный порошок после помола отжигали на воздухе в течение часа при 900 °С.

Фазовый анализ продукта проводили на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advanсe. Анализ кристаллической структуры осуществляли методом мёссбауэровской спектроскопии на спектрометре MS-1104 Емс с автоматической обработкой спектров по программе Univem MS. В качестве источника γ -излучения использовали изотоп Co^{57} в матрице Rh. Изомерный сдвиг мёссбауэровских спектров определяли относительно α -Fe.

Магнитные свойства наночастиц изучали на виброманетометре jDAW-2000 D. Распределение частиц по размерам определяли методом электронной микроскопии.

На рис. 1, приведены дифрактограммы синтезированных гексаферритов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ при различных значениях параметра замещения x .

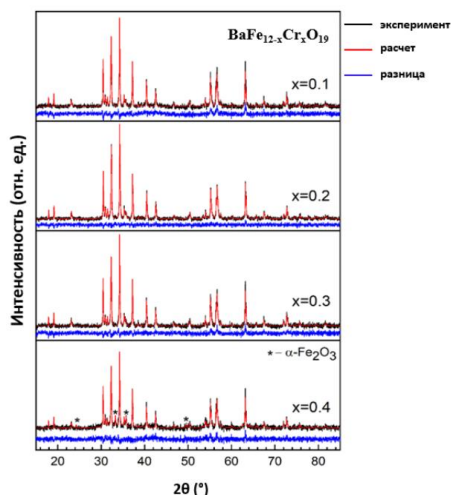


Рис. 1. Дифрактограммы синтезированных Cr-замещённых гексаферритов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$

Согласно полученным данным, все порошки являлись однофазными и имели структуру, характерную для гексагонального феррита. Параметры решётки незначительно изменялись с ростом параметра x (табл. 1). Однако рассчитанный объём решетки уменьшался по мере увеличения параметра замещения x , что можно связать с меньшим ионным радиусом Cr^{3+} в сравнении с радиусом иона Fe^{3+} .

Табл. 1. Магнитные параметры образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$

x	Намагниченность насыщения, $\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$	Остаточная намагниченность, $\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$	Коэрцитивная сила, kA/m
0	65.88	34.25	447.9
0.1	67.08	35.01	304.06
0.2	66.88	35.26	244.6
0.3	65.10	33.99	190.58
0.4	60.45	31.45	166.47

Наличие ионов Cr^{3+} сказывается на магнитных параметрах образцов, что отчетливо проявляется на параметрах петле магнитного гистерезиса (рис. 2).

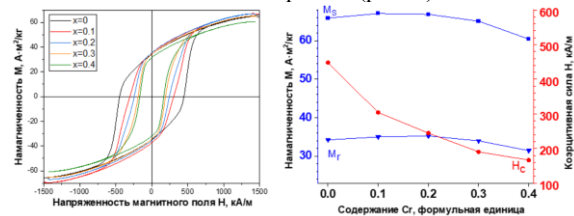


Рис. 2. Петли магнитного гистерезиса синтезированных Cr-замещённых гексаферритов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$

Даже при небольших значениях параметра замещения ($x=0,1$) наблюдается существенное сужение петли магнитного гистерезиса. Коэрцитивная сила уменьшается с 447,9 kA/m для феррита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ до 304,06 kA/m для феррита $\text{BaFe}_{11,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_{19}$ (табл. 1). Дальнейшее увеличение параметра x до 0,4 способствует снижению коэрцитивной силы до 166,97 kA/m . При этом наблюдается anomalous изменение намагниченности насыщения с ростом x . Для образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ со значением $x=0,1$ и $x=0,2$ намагниченность насыщения увеличивается в сравнении с незамещённым ферритом, что может быть связано с локализацией ионов Cr в подрешетках с противоположной к основной намагниченности ориентацией магнитных моментов. Действительно, электронно-микроскопические исследования показали, что эти изменения не связаны с изменением формы и размеров частиц (рис. 3).

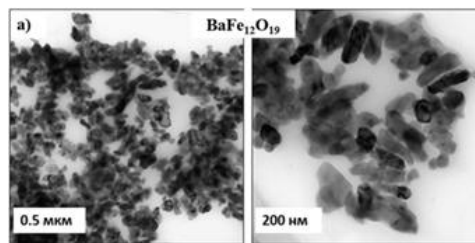


Рис. 3. ПЭМ-изображения образцов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

С ростом x наблюдается незначительное увеличение диаметра частиц – примерно на 2–5 % – и уменьшение их толщины на 3–4 %. Так как морфология частиц $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ при $x=0,1$ и $x=0,2$ не отличается от морфологии частиц $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, существенное уменьшение коэрцитивной силы (примерно на 45 %) и повышение намагниченности на 2 % связано со специфической локализацией и электронной конфигурацией ионов Cr^{3+} .