ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 2022, том 86, № 5, с. 747–752

УДК 538.91

ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ ЧАСТИЦ ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ ФЕРРИТОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ СИНТЕЗА

© 2022 г. А. В. Рыбаков[1], Д. Ю. Матвеев[1], А. Ф. Алыкова[1, 2, 3, 4, *], О. М. Алыкова[1], В. В. Смирнов[1, 5]

[1]*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Астраханский государственный университет", Астрахань, Россия*

[2]*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", Москва, Россия*

[3]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр Институт общей физики имени А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Россия*

[4]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской академии наук, Москва, Россия*

[5]*Каспийский институт морского и речного транспорта имени геннерал-адмирала Ф.М. Апраксина – филиал Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Волжский государственный университет водного транспорта", Астрахань, Россия*

**E-mail: olga-alykova@mail.ru*

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.
После доработки 24.12.2021 г.
Принята к публикации 21.01.2022 г.

Исследовано влияние продолжительности и температуры ферритизации высокодисперсных порошков на размеры и морфологию получаемых частиц стронциевых ферритов. Разработан режим синтеза гексагонального феррита W-типа, при котором происходит минимизации размеров частиц. Установлено, что такое влияние объясняется образованием различных фаз, ростом кристаллов и агломераций.

DOI: 10.31857/S0367676522050209

ВВЕДЕНИЕ

В работе Смита и Вейна [1], ставшей классической, описана кристаллическая структура гексагонального феррита W-типа. Являясь сложной, она может быть представлена в виде комбинаций R-блока и S-блока по оси кристалла C, являющейся гексагональной. Общая структура выглядит как RSSR * S * S *, где R имеет состав $BaFe_6O_{11}$, а шпинель S – блок состава Fe_6O_8. Под символом "*" понимается поворот на π радиан вокруг гексагональной оси. Всего в работе выделено 6 типов гексагональных ферритов вида $W(AMe_2Fe_{16}O_{27})$, $M(AFe_{12}O_{19})$, $U(A_4Me_2Fe_{36}O_{60})$, $Z(A_3Me_2Fe_{24}O_{41})$, $Y(A_2Me_2Fe_{12}O_{22})$ и $X(A_2Me_2Fe_{28}O_{46})$, где в качестве A могут включаться двухвалентные переходные металлы, а также Ba, Sr, La [6–10]. Гексагональные ферриты получают с использованием различных способов синтеза, таких как химическое соосаждение [4, 5], низкотемпературное горение [6], золь-гель [7], механическое легирование [8, 9], механическая активация [10], твердотельная реакция [11], микроэмульсия и обратная микроэмульсия [12, 13].

Целью настоящей работы является разработка рекомендоций того или иного технологического процесса получения ферритов W-типа для их использования в заданной области. Основанием для этого являются результаты анализа зависимости морфологии и геометрических размеров частиц гексагональных ферритов W-типа, проведенного как по литературным данным, так и по результатам собственных исследований [12–18] образцов, полученных с применением криохимической технологии, от условий проведения техпроцессов. Анализ морфологии и геометрических размеров частиц гексагональных ферритов W-типа, проведенный в рамках настоящей работы как по литературным данным, так и на основании результатов собственных исследований [12–18], позволяет рекомендовать тот или иной техпроцесс для использования в определенных областях, критичных, например, к узкому распределению по размерам (постоянные магниты) или требовательных к повторяемости и правильности их формы (микроэлектромеханические устройства).

В работе [17] показано влияние формы и размера частиц прекурсора Fe_3O_4 на конечную форму частиц гексаферрита стронция $SrFe_{12}O_{19}$. Были

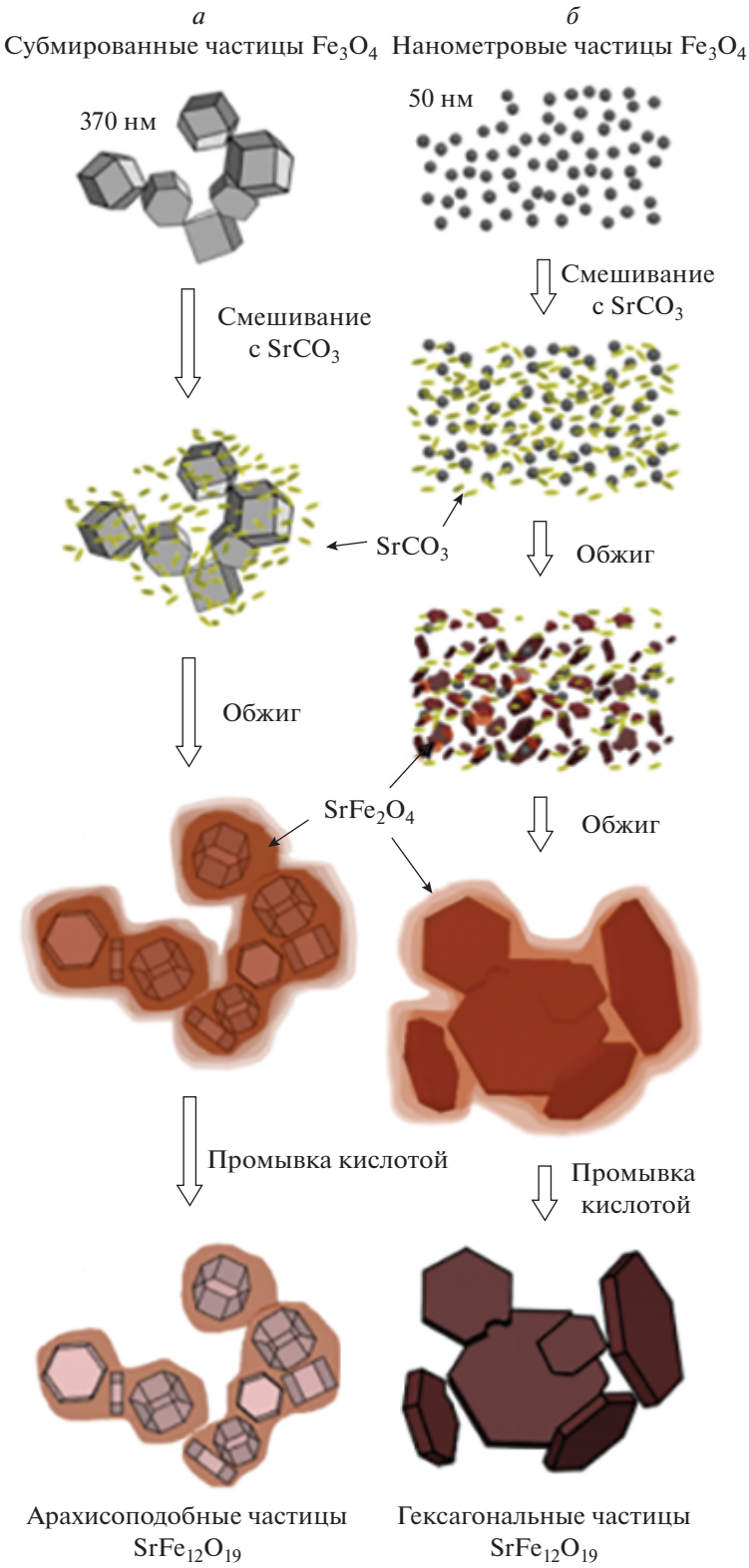

Рис. 1. Влияние размеров прекурсора на морфологию частиц гексагонального феррита стронция М-типа.

получены частицы двух типов: арахисоподобной формы и в виде гексагональных пластинок. Подробная схема синтеза показана на рис. 1.

Для анализа влияния условий ферритизации на форму и морфологию частиц были использованы микрофотографии образцов гексагональ-

ных ферритов W-типа различного состава, синтезированные несколькими способами при разных значениях температуры данные собраны из работ [2, 4, 7, 11]. В работе [7–11, 20, 21] приведены электронные микрофотографии порошка гексаферрита бария M-типа, микрофотографии частиц гексагонального феррита бария W-типа, микрофотографии образцов гексаферрита $BaZn_{1.1}Co_{0.9}Fe_{16}O_{27}$, синтезированного на основе стекол SiO_2 и чистого W-гексаферрита бария. Общими особенностями рассматриваемых в этих работах методов являются хорошо определяемое влияние методов синтеза, условий протекания реакций введения дополнительных пластификаторов на морфологию частиц и влияние температуры синтеза и дополнительных стадий обработки исходных компонентов на форму и размеры частиц.

В работе [21] представлены СЭМ-изображения образцов $Ba_{1-x}Nd_xCo_2Fe_{16}O_{27}$ ($x = 0.00–0.25$). Все ферриты имели шестиугольную форму, являющуюся лучшей формой, по мнению авторов, для микроволнового поглощающего агента. Более того, зерно было меньше, более совершенным и однородным для ферритов, легированных Nd^{3+} (средний размер зерна 0.5–1 мкм), чем у чистого феррита (средний размер зерна 2–3 мкм). Это может быть связано с ионами Nd^{3+}, которые были легированы в феррите. Искажение решетки эффективно подавляло аномалии роста зерен. Этот результат хорошо согласуется с данными рентгенографии, значения (c) которых уменьшаются с увеличением содержания замещения Nd^{3+}, что приводит к уменьшению объема элементарной ячейки [19].

В работе [21] представлены электронные микрофотографии частиц, синтезированных золь-гель методом и ферритизированных при температуре 950°C в обычном режиме, при добавлении пластификаторов, в виде микроэмульсии. Заметно, что при использовании подхода с микроэмульсиями морфология частиц сильно изменяется, и они лучше отделены друг от друга.

Низкотемпературные синтезы наноразмерных эффективно радиопоглощающих ферритов имеют техноэкономическое преимущество, так как не требуют длительного отжига при высокой температуре для формирования фазы феррита [22].

Одним из перспективных применений магнитных микро- и наночастиц является манипулирование микрообъектами, находящимися внутри организма, при помощи внешнего магнитного поля. Для построения такого рода объектов все чаще используются аддитивные 3D-технологии, позволяющие, например, путем лазерной двухфотонной полимеризации магнитных коллоидов создавать магнитные микротурбины или спиральные пружины с характерными размерами 10–30 микрометров. В качестве альтернативного пути рассматривается многослойная струйная печать водных коллоидов [23], позволяющая создавать объекты с заданными магнитными свойствами. В этом случае строительным элементом является слой наночастиц с зафиксированной с помощью магнитного поля ориентацией легких осей анизотропии. В работе [24] проведен синтез коллоидного такого раствора магнитных наночастиц.

МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

Для получения исследуемых образцов была использована криохимическая технология. К основным технологическим фазам криохимических методов получения порошков солей в качестве целевого продукта относятся:

– приготовление раствора;

– распыление (диспергирование) раствора на отдельные капли;

– замораживание капель в твердые гранулы (кристаллизация);

– удаление растворителя из гранул сублимацией, криоэкстракцией, криоосаждением;

– десублимация растворителя.

В случае получения оксидов, например, для ферритных композиций дополнительно проводят следующие технологические операции:

– дегидратация и термическое разложение;

– подготовка ферритных композиций (измельчение, классификация, смешивание);

– формование и спекание ферритных композиций [9].

Для получения ферритовых порошков было решено использовать криохимическую технологию. Для получения дисперсного порошка необходимо задерживать рост кристаллов, либо введением дополнительных добавок, либо уменьшением температуры и продолжительности отжига.

Криообработка жидких сред, растворов и коллоидов может использоваться для ограничения роста и агломерации образующихся частиц, для стабилизации их поверхности и, таким образом, для получения дискретных частиц заданного размера, которые имеют несколько нанометров в диаметре в форме кластеров или кристаллиты с почти идеальной решеткой. Было показано, что при криообработке коллоида азотом образующиеся наночастицы, имеющие высокую поверхностную энергию, характеризуются низкой степенью агрегации из-за быстро движущегося образования поверхности частицы [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки результатов модифицированной криотехнологии использовались методы сканирующей электронной микроскопии высокого разре-

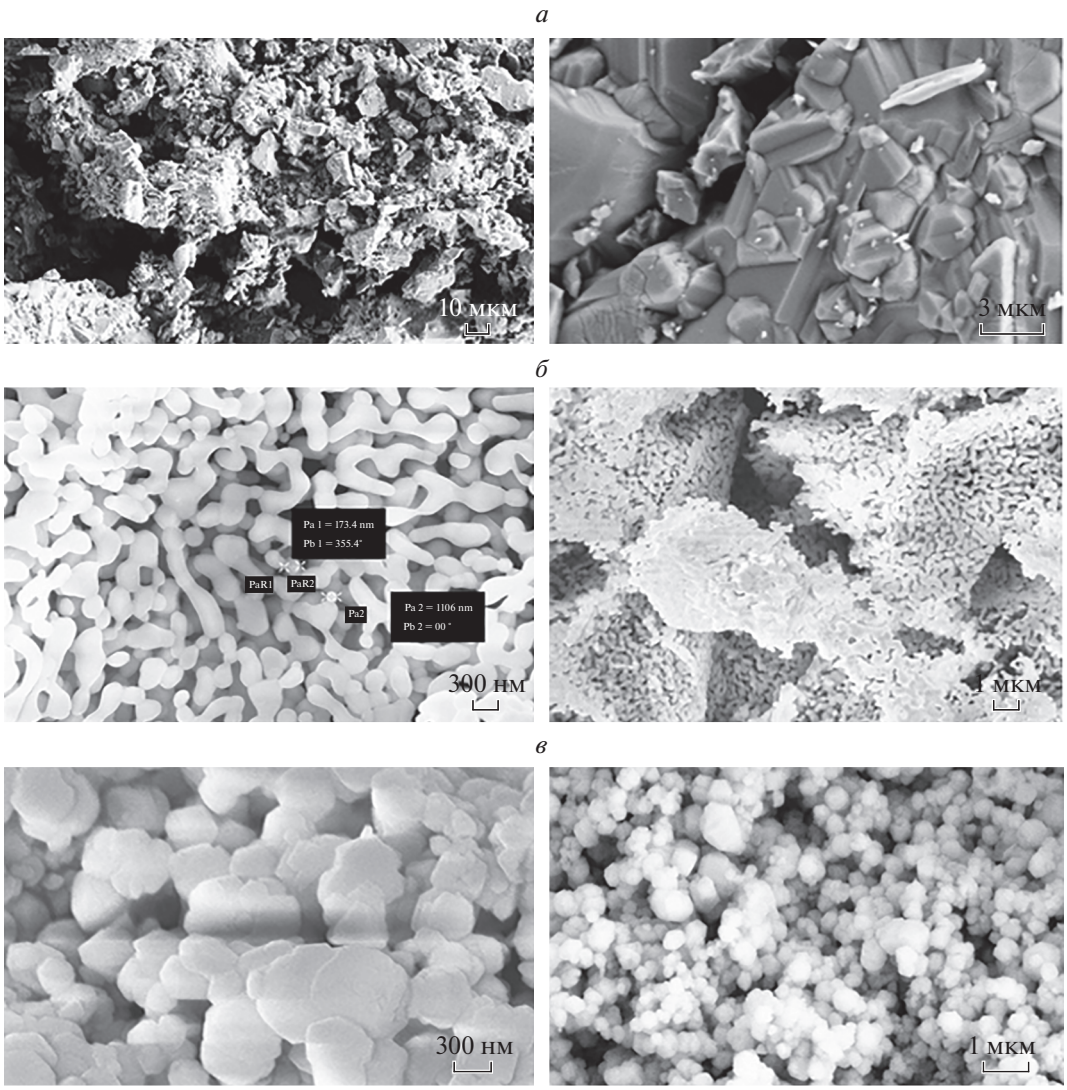

Рис. 2. Микрофотографии порошка гексаферрита W-типа, полученного при 1100°C в течение 10 ч (*а*), при 1200°C в течение 10 ч (*б*), при 1300°C в течение 10 ч (*в*).

шения, реализованные на микроскопе SUPRA 50VP с системой микроанализа INCA Energy+ (Oxford) (рис. 2). На рис. 2 показаны микрофотографии порошка гексаферрита W-типа, полученного при 1100°C в течение 10 ч (*а*), при 1200°C в течение 10 ч (*б*), при 1300°C в течение 10 ч (*в*). Анализ микрофотографий, выполненных с различным увеличением, позволяет утверждать, что проведение синтеза по криохимической технологии, позволяет получить частицы ферритового порошка, размеры которых колеблются от 30 мкм до 300 нм. Использование дополнительных компонентов в синтезе, в частности раствор нитратов поливинилового спирта, позволяет снизить разброс геометрических размеров.

Полученные в результате синтеза частицы гексагональных ферритов возможно классифицировать по морфологии следующим образом: (O) – оскольчатая (в образце преобладают разделенные осколки сложной формы с большим разбросом по размерам), (SO) – слоистая оскольчатая (преобладают осколки сложной формы, склеенные между собой и расположенные слоями), (SO + + AHEX) – слоистая оскольчатая с включениями арахисоподобных частиц, (AHEX) – арахисоподобная с кластерами сросшихся гексагональных частиц, (SN) – сросшиеся пластинки неправильной формы, (HEX) – гексагональные разделенные пластинки. Данные о режимах, соответствующих образованию частиц разной формы сведены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты анализа морфологии и размеров частиц порошка гексаферрита

Температура ферритизации, °C	Продолжительность ферритизации	Диапазон размеров частиц, нм	Морфология частиц
1100	30 мин	3000–10000	(O) – оскольчатая
	1 ч	3000–5000	(SO) – оскольчатая слоистая
	2 ч	3000–5000	(SO) – оскольчатая слоистая
	10 ч	3000–5000	(SO) – оскольчатая слоистая
1200	30 мин	500–700	(SO) – оскольчатая слоистая
	1 ч	200–400	(SO + AHEX) – слоистая оскольчатая с включениями арахисоподобных частиц
	2 ч	150–350	(AHEX) – арахисоподобная с кластерами сросшихся гексагональных частиц
	10 ч	250–400	(AHEX) – арахисоподобная с кластерами сросшихся гексагональных частиц
1300	30 мин	500–1000	(SN) – сросшиеся пластинки неправильной формы
	1 ч	350–700	(SN) – сросшиеся пластинки неправильной формы
	2 ч	250–400	(HEX) – гексагональные разделенные пластинки
	10 ч	300–500	(HEX) – гексагональные разделенные пластинки

Для наглядного отображения зависимости морфологии и размеров частиц порошка от условий синтеза результаты экспериментов объединены на графике (рис. 3).

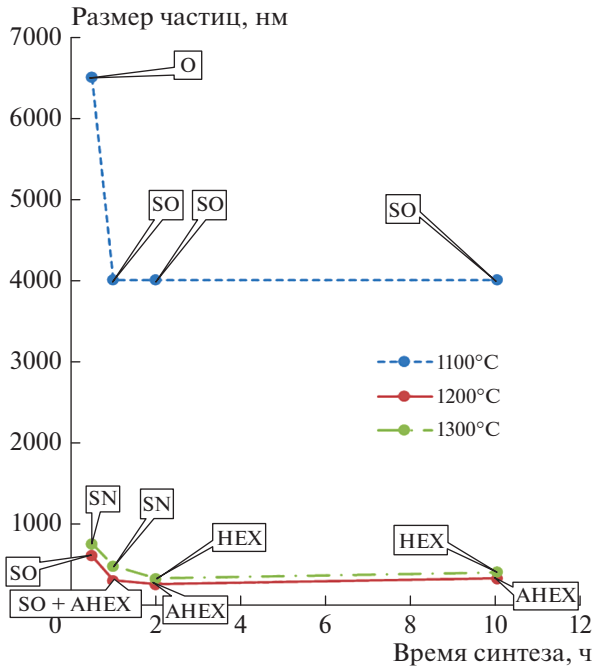

Рис. 3. График зависимости морфологии и размеров частиц порошка от условий синтеза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Существующие подходы к оценке качества используемых порошков гексагонального феррита W-типа в конкретных технологиях, рекомендуют использовать порошки с минимальной дисперсией и минимальным геометрическим размером частиц. Необходимый результат может быть достигнут при следующих условиях: температура синтеза около 1200°C, длительность синтеза – около 2 ч.

В целом на морфологию и геометрические размеры частиц гексагональных ферритов влияют не только температура и время синтеза, но и процессы, связанные с агломерацией частиц порошка, образованием различных фаз, и процессами роста микрокристаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Smit J., Wijn H.P.J.* Ferrites: physical properties of ferrimagnetic oxides in relation to their technical applications. Eindhoven: Philips Technical Library, 1959. 150 p.
2. *Ogasawara T., Oliveira M.A.S.* // J. Magn. Magn. Mater. 2000. V. 217. P. 147.
3. *Janasi S.R., Emura M., Landgraf F.J.G., Rodrigues D.* // J. Magn. Magn. Mater. 2002. V. 238. P.168.
4. *Huang J., Zhuang H., Li W.* // J. Magn. Magn. Mater. 2003. V. 256. P. 390.
5. *Zhong W., Ding W.P., Zhang N. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 1997. V. 168. P. 196.
6. *Ding J., Maurice D., Miao W.F. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 1995. V. 150. P. 417.

7. *Mendoza-Suarez G., Malutes-Aquino J.A., Escalante-Garcia J.I. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2001. V. 223. P. 55.
8. *Subrt J., Tlaskal J.* // Solid State Ion. 1993. V. 63–65. P. 110.
9. *Harberey F., Kockel A.* // IEEE Trans. Mag. 1976. V. 13. P. 983.
10. *Makovec D., Kosak A., Znidarsic A., Drofenik M.* // J. Magn. Magn. Mater. 2005. V. 289. P. 32.
11. *Kosak A., Makovec D., Drofenik M.* // Phys. Stat. Sol. C. 2004. V. 1. No. 12. P. 3521.
12. *Булатов М.Ф., Рыбаков А.В.* // Прикасп. журн. упр. и высок. технол. 2012. № 2. С. 108.
13. *Рыбаков А.В., Булатов М.Ф., Шамышев А.К.* // Естественные науки. 2012. № 2. С. 210.
14. *Булатов М.Ф., Рыбаков А.В.* // Естественные науки. 2012. № 2. С. 206.
15. *Булатов М.Ф., Рыбаков А.В.* // Вестн. Таджик. техн. ун-та. 2012. № 1. С. 139.
16. *Bulaniy M.F., Vorovsky V.Yu., Kovalenko A.V.* // J. Nano-Electron. Phys. 2017. V. 9. No. 3. Art. No. 03036.
17. *Верная О.И., Шабатин В.П., Шабатина Т.И.* // Вестн. МГУ. Сер. хим. 2018. Т. 59. № 5. С. 384.
18. *Kostishin V.G., Chitanov D.N., Nalogin A.G. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. No. 3. C. 279.
19. *Park J., Hong Y.-K., Lee W. et al.* // Electron. Mater. Lett. 2016. V. 12. No. 1. P. 100.
20. *Костишин В.Г., Коровушкин В.В., Похолок К.В. и др.* // ФТТ. 2021. Т. 63. № 10. С. 1496.
21. *Jijing X., Haifeng Z., Hongying L. et al.* // J. Alloys Compounds. 2010. V. 490. No. 1–2. P. 552.
22. *Вызулин С.А., Бузько В.Ю., Каликинцева Д.А. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 11. С. 1590; *Vyzulin S.A., Buz'ko V.Y., Kalikintseva D.A. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 11. P. 1451.
23. *Tiberto P., Barrera G., Celegato F. et al.* // Eur. Phys. J. B. 2013. V. 86. P. 173.
24. *Габбасов Р.Р., Юреня А.Ю., Черепанов В.М. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 7. С. 868; *Gabbasov R.R., Yurenya A.Y., Cherepanov V.M. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2017. V. 81. No. 7. P. 784.
25. *Shlyakhtin O.A., Tretyakov Y.D.* // J. Mater. Chem. 1999. V. 9. P. 19.

Features of the morphology of hexagonal ferrite particles under various synthesis conditions

A. V. Rybakov[a], D. Yu. Matveev[a], A. F. Alykova[a, b, c, d, *], O. M. Alykova[a], V. V. Smirnov[a, e]

[a] *Astrakhan state University, Astrakhan, 414056 Russia*
[b] *National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia*
[c] *Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*
[d] *Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*
[e] *Caspian Institute of Sea and River Transport, Volga State University of Water Transport, Astrakhan, 414000 Russia*
**e-mail: olga-alykova@mail.ru*

The results of studying the effect of the duration and temperature of ferritization of highly dispersed powders on the size and morphology of the obtained particles of strontium ferrites are presented. This influence is explained by the formation of various phases, crystal growth and agglomeration of small particles. The modes of synthesis of W-type hexagonal ferrite, at which the particle size is minimized, are given.