

Министерство образования и науки  
Российской Федерации  
Федеральное государственное  
бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ  
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,  
НАНОСТРУКТУР  
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

*МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ*

**выпуск 8**

ТВЕРЬ 2016

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145  
ББК Ж36:Г5+В379  
Ф50

**Рецензент сборника:**

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики конденсированного состояния Тверского государственного университета  
*Н.Н. Большакова*

**Рецензирование статей осуществляется на основании Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».**

**Официальный сайт издания в сети Интернет:  
[www.physchemaspects.ru](http://www.physchemaspects.ru)**

**Ф50** Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2016. – Вып. 8. – 448 с.

ISBN 978-5-7609-1161-2

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145  
ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1161-2

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2016  
© Тверской государственной  
университет, 2016

УДК 546.03

**СИНТЕЗ МАГНИТНЫХ ОБМЕННО-СВЯЗАННЫХ  
КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ  $SrFe_{10,7}Al_{1,3}O_{19}$  / Co ЧАСТИЦ,  
СТРУКТУРИРОВАННЫХ ПО ТИПУ ЯДРО-ОБОЛОЧКА**

Е.А. Горбачев, Л.А. Трусов, А.А. Елисеев, А.Е. Слепцова, Е.О. Анохин,  
А.В. Васильев, П.Е. Казин

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»  
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1  
gorbach.ev.genij@gmail.com

**Аннотация:** Обменно-связанные магнитные композиты, структурированные по типу ядро-оболочка, представляют большой интерес в качестве альтернативы постоянным магнитам на основе редкоземельных интерметаллидов. Однако получение таких материалов является сложной задачей. В данной работе мы представляем синтез такого композита на основе субмикронных частиц  $SrFe_{10,7}Al_{1,3}O_{19}$  и наночастиц кобальта методом мокрой химии.

*Ключевые слова:* магнитные материалы, композиты, гексаферрит, химический синтез, наноструктуры.

## **Введение**

Обменно-связанные магниты представляют собой нанокompозитные материалы, состоящие из магнитомягкой и магнитотвердой фаз, которые взаимодействуют между собой посредством магнитного обменного взаимодействия. Сочетание высокой коэрцитивной силы магнитотвердой фазы и большого магнитного момента магнитомягкого компонента приводит к увеличению магнитной энергии материала, благодаря чему данные системы являются перспективными для создания постоянных магнитов [1-3]. Сегодня большинство постоянных магнитов представляют собой интерметаллидные композиты на основе редкоземельных элементов. Это делает их дорогими по себестоимости и ограничивает сферу их использования. В связи с этим особый интерес представляет разработка методик синтеза магнитных композитов на основе широкодоступных химически и термически более устойчивых соединений, к которым относятся оксидные или смешанные материалы [4].

Одним из перспективных подходов к синтезу обменно-связанных композитов на основе оксидного соединения является создание ансамблей частиц, структурированных по типу ядро-оболочка [4-6]. В таких объектах в качестве магнитотвердой фазы, как правило, выступает сердцевина, а магнитомягкой – приповерхностный слой частицы. Недавно авторами работы [7] была продемонстрирована возможность синтеза таких материалов путем магнитной самосборки наночастиц  $FeCo$  и субмикронных частиц гексаферрита стронция в растворе этиленгликоля. Было показано, что полученный материал обладает более высокими

значениями остаточной намагниченности по сравнению с чистым гексаферритом и формой петли гистерезиса, характерной для однодоменных магнитных частиц, что говорит о наличии обменного взаимодействия между двумя магнитными фазами [1]. Однако магнитная энергия материала все еще значительно уступает таковой в  $Nd-Fe-B$  и  $SrCo$  магнитах [8, 9]. Одним из возможных улучшений свойств данного материала может стать использование в качестве магнитотвердой фазы гексаферрита с более высокими значениями коэрцитивной силы и меньшим размером кристаллитов.

В данной работе мы представляем альтернативный описанному в работе [7] метод получения композитов, структурированных по типу ядро-оболочка. В качестве магнитотвердой фазы мы использовали гексаферрит стронция с повышенной коэрцитивной силой состава  $SrFe_{10,7}Al_{1,3}O_{19}$ , в роли магнитомягкой фазы выступали наночастицы кобальта, поскольку металлический кобальт обладает высоким магнитным моментом и менее подвержен окислению по сравнению с  $FeCo$  сплавами [11, 12].

### Экспериментальная часть

Субмикронные частицы гексаферрита стронция состава  $SrFe_{10,7}Al_{1,3}O_{19}$  получали стеклокерамическим методом по методике, описанной в работе [10]. Химический состав образца подтверждали методом масс-спектрометрии индуктивно-связанной плазмы (МС-ИСП). Частицы  $SrFe_{10,7}Al_{1,3}O_{19}$  0,1 г диспергировали в 60 мл этиленгликоля путем ультразвуковой обработки в течение 30 минут. Ацетат натрия 1 г, гидроксид натрия 4 г и гексагидрата хлорида кобальта (II) 0,576 г добавляли в полученную дисперсию. Реакционную смесь нагревали до  $100^{\circ}C$  и поддерживали температуру на плитке с перемешиванием до полного растворения прекурсоров. Далее температуру повышали до  $190^{\circ}C$  и выдерживали при этой температуре в течение 2 часов, при этом происходило восстановление соли кобальта до металла. После этого раствор охлаждали до комнатной температуры. Продукт осаждали с помощью  $Nd-Fe-B$  магнита и три раза промывали этанолом. Выделенный порошок отжигали на воздухе при  $200^{\circ}C$  в течение 30 минут для улучшения контакта между частицами кобальта и гексаферрита.

Полученный порошок исследовали методами рентгенофазового анализа (дифрактометр *Rigaku D-max 2500*) и просвечивающей электронной микроскопии (*Carl Zeiss Libra 200MC*). Магнитные измерения частиц порошка, закрепленных в полимерной матрице, проводили на магнитометре типа весы Фарадея в постоянном магнитном поле с напряженностью до 20 кЭ.

### Обсуждение результатов

На рис. 1 представлена рентгенограмма порошков замещенного гексаферрита стронция и синтезированного композита. На обеих дифрактограммах присутствуют рефлексы только фазы со структурой гексаферрита М-типа (COD 1008364). Пики смещены в сторону больших углов по сравнению со стехиометрическим гексаферритом стронция. Это связано с уменьшением параметров кристаллической решетки в результате частичного замещения железа в структуре гексаферрита на алюминий. На рентгенограмме композита помимо пиков фазы гексаферрита присутствует рефлекс, соответствующий гексагональной модификации кобальта [11]. Большая ширина данного пика может свидетельствовать, что кобальт находится в композите в виде частиц нанометрового размера [7].

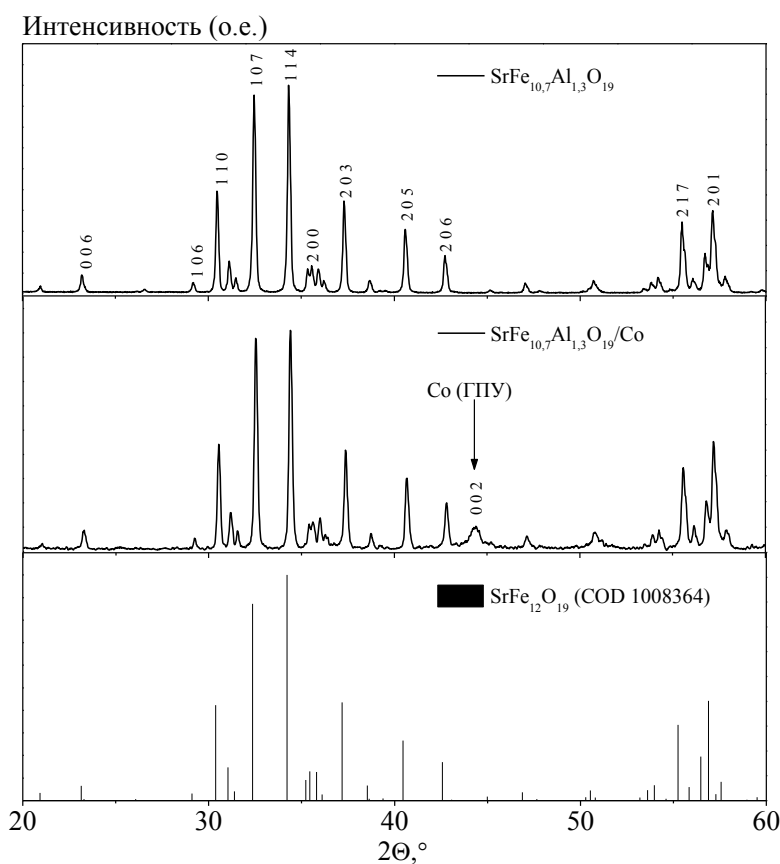


Рис. 1. РФА порошков исходного алюминий содержащего гексаферрита стронция (сверху) и композитных частиц ядро-оболочка на его основе (посередине). На нижней части рисунка представлены рефлексы, соответствующие фазе  $SrFe_{12}O_{19}$ .

На рис. 2 а и 2 б представлены ПЭМ фотографии частиц композита  $SrFe_{10.7}Al_{1.3}O_{19}/Co$ , на рис. 2 в – картина электронной дифракции от отдельной частицы. На картине присутствуют точечные рефлексы,

соответствующие монокристаллической частице гексаферрита стронция [13]. Помимо этого, на изображении, заметны размытые кольца, принадлежащие частицам кобальта, покрывающим магнитотвердую фазу. Последний вывод сделан из анализа сектора развертки электронной дифракции. В общей дифракционной картине был проинтегрирован сектор, не содержащий рефлексов, соответствующих фазе гексаферрита. Далее на основании численной производной с зависимости интенсивности от модуля вектора обратной решетки  $q$  из последней были удалены участки, предположительно принадлежащие рефлексам. Полученная зависимость была аппроксимирована степенной функцией. Полученная функция была принята как описывающая фоновую интенсивность на дифракционной картине. Из первоначальных результатов интегрирования была вычтена фоновая интенсивность, соответствующая значениям описанной выше функции. Результирующая кривая представлена на рис. 2 в. На изображении видно наличие двух размытых максимумов, каждый из которых соответствуют нескольким основным межплоскостным расстояниям гексагональной модификации кобальта [11]. Так же присутствие кобальта на частицах было подтверждено спектроскопией характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ).

Таким образом, материал состоит из частиц гексаферрита, неравномерно покрытых монослоем кристаллитов кобальта. На изображении, полученном с помощью темнопольного детектора, заметен фазовый контраст основной фазы и мелких кристаллитов на поверхности, что так же подтверждает наличие двух фаз в материале. Средний размер частиц магнитотвердой фазы составляет около 200 нм, в то время как диаметр наночастиц кобальта колеблется от 5 до 8 нм, что согласуется с данными рентгеновской дифракции.

В соответствии с теорией обменного связывания [1] для наличия обменного взаимодействия между магнитотвердой и мягкой фазами необходимо, чтобы размеры магнитомягкой фазы не превышали некоторой критической длины, которая может быть оценена следующим образом:

$$\delta_{cr} \approx \pi \sqrt{\frac{A_m}{2K_h}},$$

где  $A_m$  – константа обменной жесткости магнитомягкой фазы,  $K_h$  – константа магнитокристаллической анизотропии магнитотвердой фазы. Для системы  $SrFe_{10,7}Al_{1,3}O_{19}/Co$  эта величина составляет порядка 110 нм. Размеры частиц кобальта, покрывающих гексаферрит, примерно в 11 раз меньше, следовательно, в данном материале магнитомягкая фаза кобальта должна полностью включаться в обменное взаимодействие.

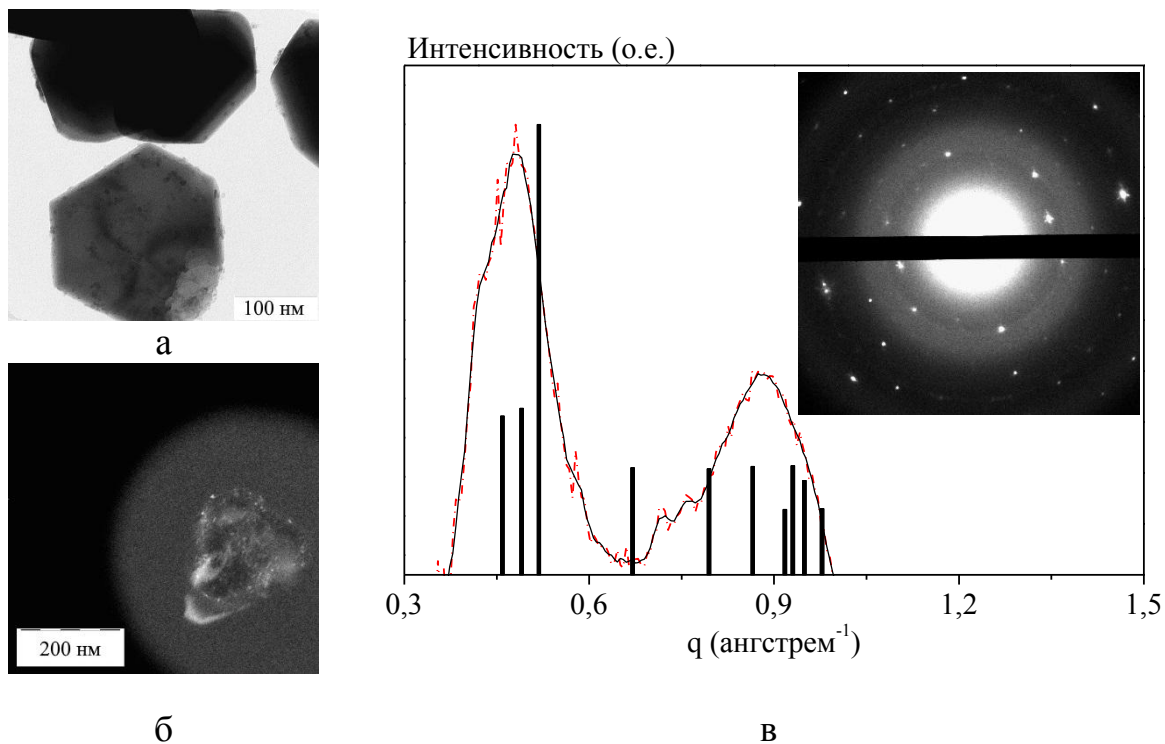


Рис. 2. а), б) – ПЭМ микрофотографии типичных частиц, присутствующих в полученном композите. б) – в темнопольном детекторе. в) Зависимость интенсивности от модуля вектора обратной решетки, полученная интегрированием сектора из электронной дифракции (правый верхний угол).

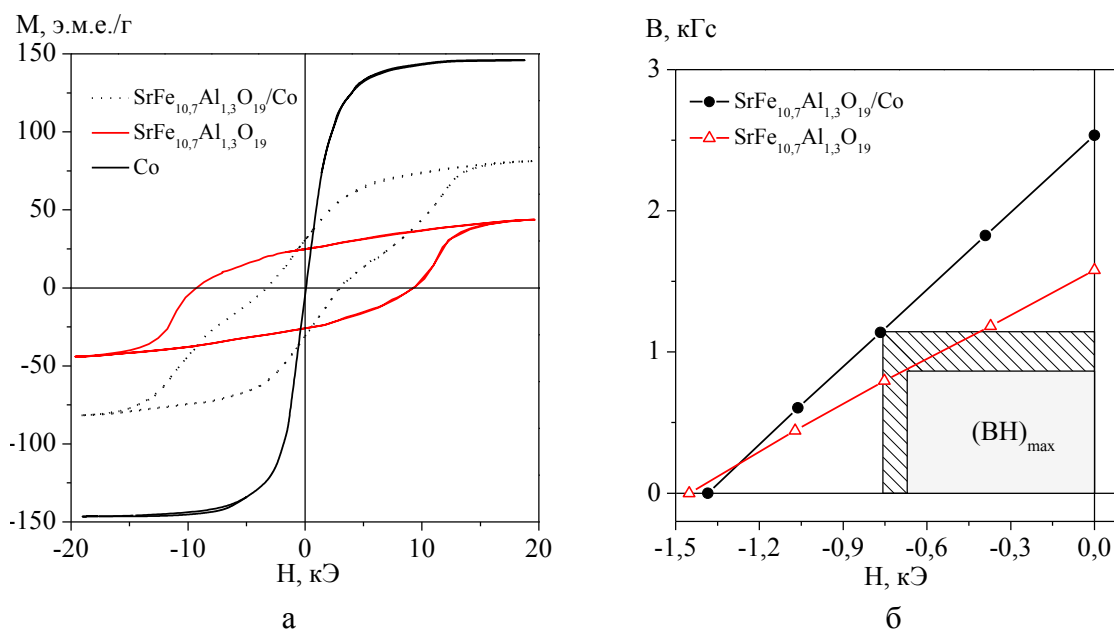


Рис. 3. а)  $M-H$ -кривые: черная сплошная – наночастицы кобальта, черная пунктиром – композит  $SrFe_{10,7}Al_{1,3}O_{19}$ ; б) второй квадрант  $B-H$ -кривой: черная линия соответствует композиту, красная – фазе замещенного гексаферрита стронция.

На рис. 3 а представлены  $M-H$ -кривые наночастиц кобальта, замещенного гексаферрита стронция и полученного на их основе

композита. Черной линией приведена магнитная кривая наночастиц кобальта, полученных по вышеописанной методике только без добавления частиц  $SrFe_{10,7}Al_{1,3}O_{19}$ . Намагниченность насыщения составляет 146 э.м.е./г, коэрцитивная сила близка к нулю, что хорошо соотносится с характеристиками наночастиц кобальта известными в литературе [11]. Красной линией обозначена петля гистерезиса для предварительно полученного порошка гексаферрита состава  $SrFe_{10,7}Al_{1,3}O_{19}$ . Петля гистерезиса имеет форму характерную для магнитотвердого материала. Коэрцитивная сила составляет 9,3 кЭ, что на 30 % выше, чем у лучших образцов незамещенных гексаферритов [14]. Намагниченность насыщения в два раза больше остаточной намагниченности и составляет 48 э.м.е./г. Все это свидетельствует об однодоменности частиц  $SrFe_{10,7}Al_{1,3}O_{19}$  [15].

Черной пунктирной линией обозначена петля гистерезиса полученного композита  $SrFe_{10,7}Al_{1,3}O_{19} / Co$ . Намагниченность насыщения существенно выше, чем у исходной магнитотвердой фазы и составляет 81 э.м.е./г, коэрцитивная сила 3300 Э. Петля имеет перегиб, однако остаточная намагниченность композита выше, чем у фазы  $SrFe_{10,7}Al_{1,3}O_{19}$ . Из двух этих фактов можно предположить наличие неполного магнитного обменного связывания между частицами кобальта и гексаферрита.

Более наглядное доказательство наличия магнитного обменного взаимодействия в композите можно показать, сравнивая величины максимального магнитного произведения образцов. Для этого  $M - H$ -кривые  $SrFe_{10,7}Al_{1,3}O_{19}$  и композита были перестроены в координаты магнитной индукции и магнитного поля. Рассмотрение второго квадранта данной зависимости (см. рис. 3 б) показало, что максимальное магнитное произведение композита по сравнению с данной величиной для  $SrFe_{10,7}Al_{1,3}O_{19}$  (0,6 МГсЭ) больше на 30 % и составляет 0,9 МГсЭ.

## Выводы

В данной работе была продемонстрирована возможность синтеза обменно-связанных магнитных композитов, структурированных по типу ядро-оболочка, на основе гексаферрита стронция состава  $SrFe_{10,7}Al_{1,3}O_{19}$  и наночастиц кобальта. Было показано, что полученный композит состоит из частиц гексаферрита, неравномерно покрытых наночастицами кобальта, и имеет более высокую остаточную намагниченность и более высокое значение  $(BH)_{\max}$  по сравнению с исходной магнитотвердой фазой.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-03-04277.*



### Библиографический список

1. **Kneller, E.F.** The exchange-spring magnet: a new material principle for permanent magnets / E.F. Kneller, R. Hawig // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1991. – V. 27 – I. 4 – P. 3588-3600.
2. **Skomski, R.** Giant energy product in nanostructured two-phase magnets / R. Skomski, J.M.D. Coey // *Physical Review B*. – 1993. – V. 48. – I 21. – P. 15812-15816.
3. **Schrefl, T.** Exchange hardening in nano-structured two-phase permanent magnets / T. Schrefl, H. Kronmuller, J. Fidler // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1993. – V. 127. – I. 3. – P. L273-L277.
4. **Lopez-Ortega, A.** Applications of exchange coupled bi-magnetic hard/soft and soft/hard magnetic core/shell nanoparticles / A. Lopez-Ortega, M. Estrader, G. Salazar-Alvarez et al. // *Physics Reports*. – 2015. – V. 553. – P. 1-32.
5. **Volodchenkov, A.D.** Synthesis of strontium ferrite/iron oxide exchange coupled nanoparticles with improved energy product for rare earth free permanent magnet applications / A.D. Volodchenkov, Y. Kodera, J.E. Garay // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2016. – V. 4. – I. 24. – P. 5593-5601.
6. **Primc, D.** Synthesis of composite nanoparticles using co-precipitation of a magnetic iron-oxide shell onto core nanoparticles / D. Primc, B. Belec, D. Makovec et al. // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2016. – V. 18. – I. 3. – 13 p.
7. **Xu, X.** Magnetically self-assembled  $SrFe_{12}O_{19}/Fe-Co$  core/shell particles / X. Xu, J. Park, Y.K. Hong et al. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2015. – V. 152. – P. 9-12.
8. **Grunberger, W.** Solidification structures and magnetic-properties of  $NdFeB$  alloys produced by twin-roller quenching technique / W. Grunberger, M. Schmidt, B. Springmann // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1994. – V. 30. – I. 2. – P. 636-638.
9. **Washko, S.** Magnetic and crystallographic properties of  $SmCo$  base ternary alloys / S. Washko, J. Gerboc, J. Orehotsky // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1976. – V. 12. – I. 6. – P. 974-976.
10. **Kazin, P.E.** Formation of submicron-sized  $SrFe_{12-x}Al_xO_{19}$  with very high coercivity / P.E. Kazin, L.A. Trusov, D.D. Zaitsev et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2008. – V. 320. – I. 6. – P. 1068-1072.
11. **Petit, C.** Seven-nanometer hexagonal close packed cobalt nanocrystals for high-temperature magnetic applications through a novel annealing process / C. Petit, Z.L. Wang, M.P. Pileni // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2005. – V. 109. – I. 32. – P. 15309-15316.
12. **Collier, K.N.** Controlled oxidation of  $FeCo$  magnetic nanoparticles to produce faceted  $FeCo$ /ferrite nanocomposites for rf heating applications / K.N. Collier, N.J. Jones, K.J. Miller et al. // *Journal of Applied Physics*. – 2009. – V. 105. – I. 7. – P. 07A328-1-07A328-3.
13. **Trusov, L.A.** Stable colloidal solutions of strontium hexaferrite hard magnetic nanoparticles / L.A. Trusov, A.V. Vasiliev, M.R. Lukatskaya et al. // *Chemical Communications*. – 2014. – V. 50. – I. 93. – P. 14581-14584.
14. **Pullar, R.C.** Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics / R.C. Pullar // *Progress in Materials Science*. – 2012. – V. 57. – I. 7. – P. 1191-1334.
15. **Stoner, E.C.** A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys / E.C. Stoner, E.P. Wohlfarth // *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. – 1948. – V. 240. – I. 826. – P. 599-642.