

УДК 546.05

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ ГЕКСАГОНАЛЬНОГО ФЕРРИТА СТРОНЦИЯ

© 2023 А.И. Ковалев^{1*}, Е.А. Белая¹, Д.А. Винник², Д.А. Жеребцов², А.М. Колмогорцев³

¹ Челябинский государственный университет, Челябинск, 454021, Россия

² Южноуральский государственный университет (национальный исследовательский университет),
Челябинск, 454080, Россия

³ Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, 115409, Россия

*e-mail: kovalev-andrey-i@mail.ru

Поступила в редакцию: 18.04.2023

После доработки: 19.04.2023

Принята к публикации: 25.04.2023

Осуществлен цитратный метод получения гексаферрита стронция, обладающего формулой $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Особенностью синтеза является сравнительно низкая температура получения – 700 °С. Проведенное исследование методом дифракции рентгеновских лучей выявило однофазное состояние полученного материала вследствие полного совпадения положений дифракционных максимумов на дифрактограмме с положениями на штрихграмме гексаферрита стронция из картотеки ICDD. Микрофотография образца при увеличении 50000 свидетельствует о нанодисперсном состоянии частиц гексаферрита стронция. Метод дифференциальной сканирующей калориметрии выявил точку Кюри, располагающуюся при 450.9 °С. Анализ двух петель гистерезиса, полученных при 300 и 50 К, свидетельствует о полученном монодоменном магнитотвердом материале и росте магнитных характеристик при охлаждении, который замедляется при охлаждении до 100 К. Исследования проводились с помощью дифрактометра Rigaku Ultima IV с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$ и скоростью съемки 2°/мин, электронного микроскопа JEOL JSM-7001F с энергодисперсионным спектрометром EDS Oxford INCA X-max 80, термоанализатора Netzsch STA449C F1 «Jupiter» при нагреве до 600 °С со скоростью 10 °С/мин в воздушной атмосфере, вибрационного магнитометра Quantum Design PPMS VersaLab при температуре 300 и 50 К с приложенным магнитным полем силой до 3Т.

Ключевые слова: наночастицы, феррит стронция, рентгеновская дифракция, РЭМ, ДСК, магнитный гистерезис.

DOI: 10.26583/vestnik.2023.260

АКТУАЛЬНОСТЬ И ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ ИССЛЕДОВАНИЯ

Гексагональные ферриты – это подкласс ферритов, обладающих идентичной или схожей решеткой с минералом магнетоплюмбитом. Под гексагональными ферритами понимают структуры нескольких типов – это U, Z, W, M, X, Y, которые в некоторой степени отличаются по кристаллической структуре. Среди них М-ферриты, представляющие особый интерес для науки и промышленности в основном за счет своих магнитных характеристик. Именно высокая удельная магнитная энергия гексаферрита бария, обнаруженная при его исследовании, в свое время обеспечила большие объемы его производства для создания постоянных магнитов [1, 2].

После того, как были открыты новые сплавы с более высокими значениями удельной магнитной энергии, гексаферриты не потеряли своего значения для производства, во-первых – за счет сравнительно простой и недорогой технологии получения: во-вторых – за счет своих прочих свойств, которыми не обладают или обладают в меньшей степени более мощные магниты. К таким свойствам относятся: высокие значения температуры Кюри и константы магнитокристаллической анизотропии (порядка 10^5 Дж/м³) с осью легкого намагничивания, расположенной вдоль кристаллографической оси c; способность поглощать электромагнитное излучение микроволнового диапазона, а также экологическая безопасность материала и его химическая стойкость. Эти особенности гексаферритов, а также возможность образования твердых

растворов замещения, что позволяет регулировать их свойства, обуславливают широкий круг их возможного применения, который продолжает расширяться. Так, в область применения гексаферритов входят: высокочастотная техника, ферритовые сердечники для катушек индуктивности, частотные фильтры, катализаторы, магнитооптические устройства, пигменты и композитные краски [3–7]. Ведутся исследовательские работы по внедрению гексаферритов в медицину в качестве компонента для лечения раковых заболеваний методом гипертермального лечения [8–10].

Для получения порошков однофазных гексаферритов в исследовательской среде наиболее часто используется несколько методов: керамический, цитратный, соосаждение, гидротермальный [11–14]. Среди них, с учетом их специфики, для синтеза гексаферрита стронция выбран цитратный метод из-за его простоты и эффективности для образования нанодисперсных систем.

Гексаферрит стронция выбран в качестве объекта исследования вследствие его сравнительно более высокой технологичности и лучших магнитных характеристик нежели гексаферрит бария. Несмотря на хорошую изученность этого соединения, его нанопорошки малоизучены, поэтому целью данной работы является получение наноразмерного гексаферрита стронция и исследование его магнитных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Синтез гексаферрита стронция проводили по цитратному методу из нитратов железа и стронция, которые смешивались в водном растворе с лимонной кислотой, взятой в двухкратном избытке относительно общего количества ионов металлов в смеси. После растворения компонентов раствор высушивали в сушильном шкафу при температуре 100 °С до состояния высушенного геля. Гель сжигали в муфеле при температуре 500 °С в течение трех часов, после чего перетирали в агатовой ступке и вновь помещали в муфель, где нагревали до 700 °С и выдерживали 3 ч.

После проведенных операций был получен порошок темного цвета, который затем исследовали с помощью дифрактометра Rigaku Ultima IV с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$ и скоростью съемки 2°/мин, электронного микроскопа JEOL JSM-7001F с энергодисперсионным

спектрометром EDS Oxford INCA X-max 80, термоанализатора Netzsch STA449C F1 «Jupiter» при нагреве до 600 °С со скоростью 10 °С/мин в воздушной атмосфере, вибрационного магнитометра Quantum PPMS Design VersaLab при температуре 300 и 50 К с магнитным полем до 3 Т.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На полученной дифрактограмме соединения $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (рис. 1) с помощью рентгенофазового анализа (РФА) можно видеть полное совпадение с приведенной штрихграммой из картотеки ICDD (номер карточки 33-1340), что показывает однофазное состояние полученного гексаферрита.

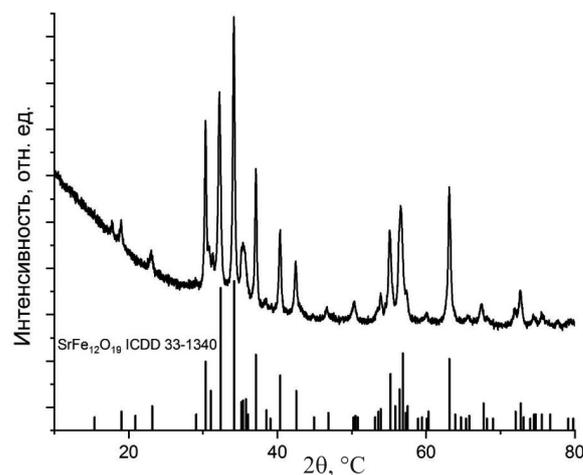


Рис. 1. Дифрактограмма образца $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и штрихграмма этого соединения из картотеки ICDD

Исходя из анализа изображения, полученного методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) (рис. 2), следует, что образец $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ состоит из нанодисперсных частиц. На рис. 3 приведены результаты картирования, показывающие равномерное распределение ионов стронция и железа по поверхности, что говорит о достижении высокой степени гомогенности.

Для более точного определения точки Кюри кривую дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) продифференцировали и построили кривую ДДСК, показанную на рис. 4. Определенная таким методом температура перехода в парамагнитное состояние составила 450.9 °С, что меньше в сравнении с литературными данными [1], которые сообщают о температуре равной 459 °С. Различие почти в 10 °С можно объяснить малыми размерами частиц, в результате чего проявился размерный эффект.

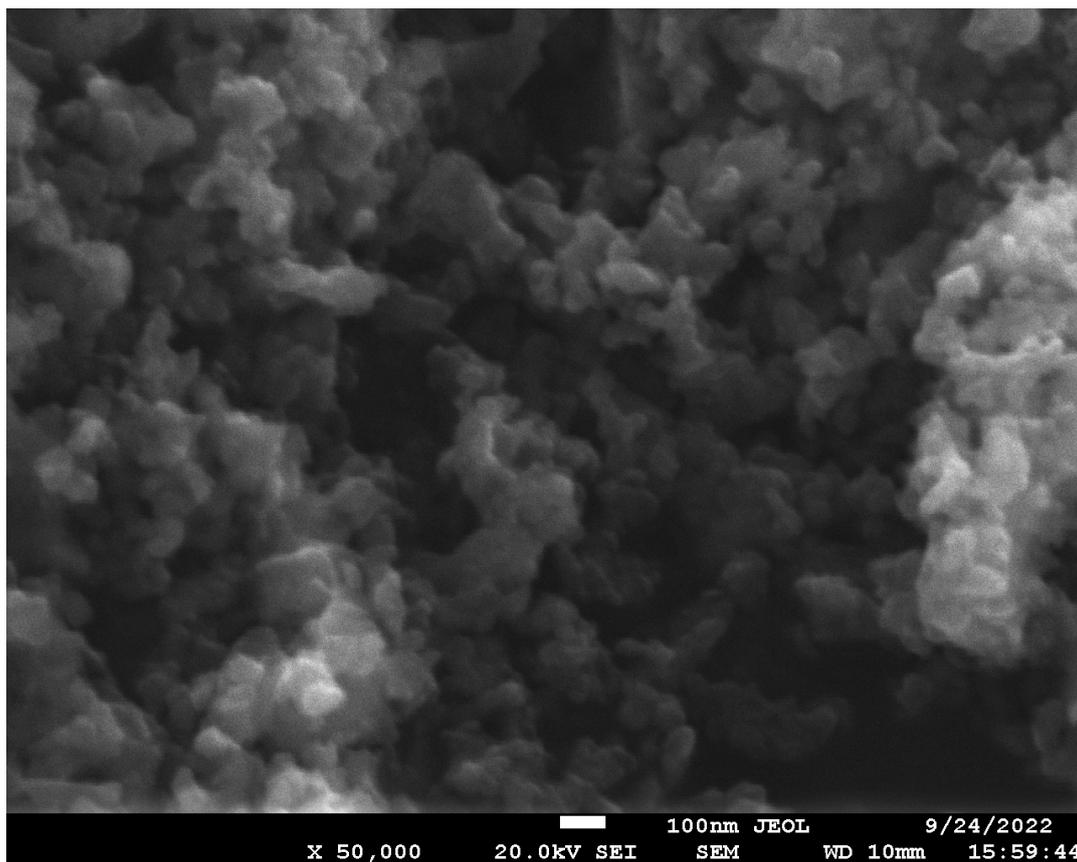


Рис. 2. Микрофотография образца SrFe₁₂O₁₉ при увеличении 50000

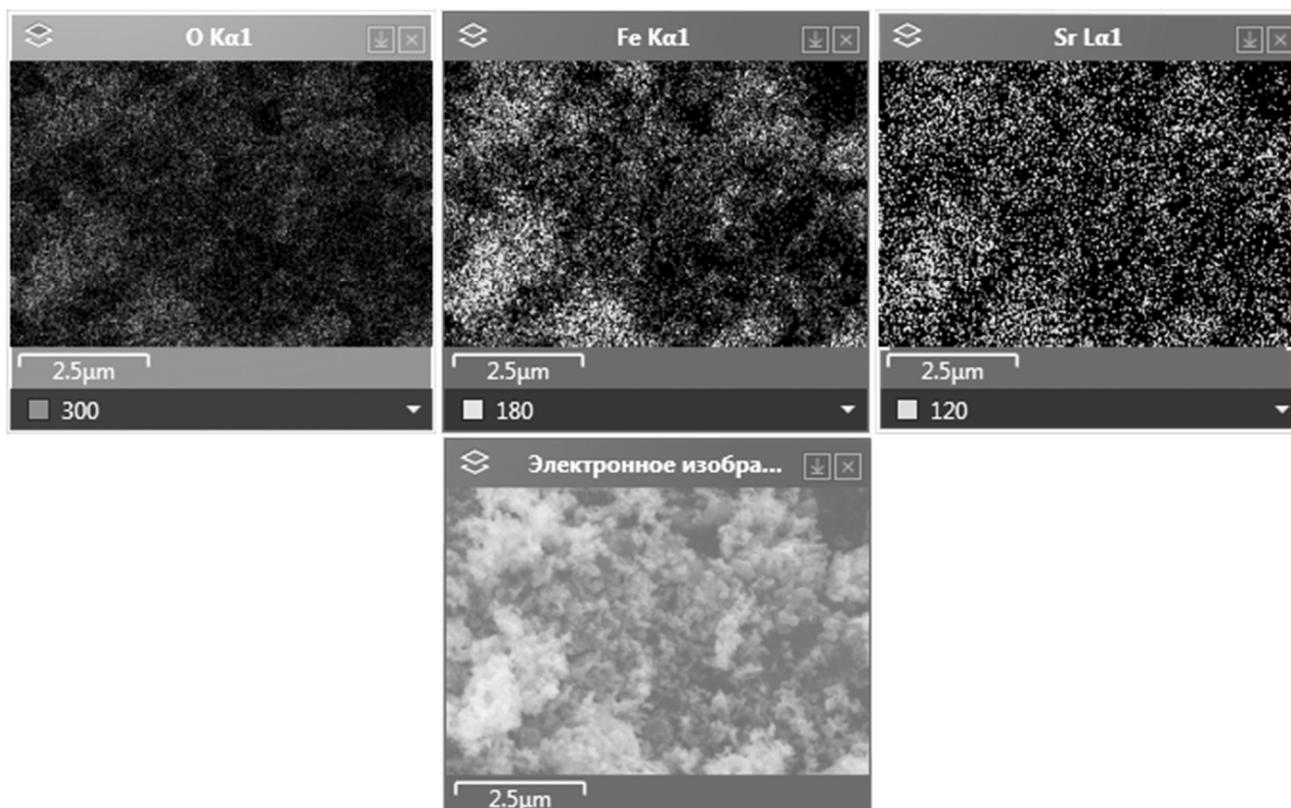


Рис. 3. Распределение ионов кислорода, железа и стронция в образце SrFe₁₂O₁₉

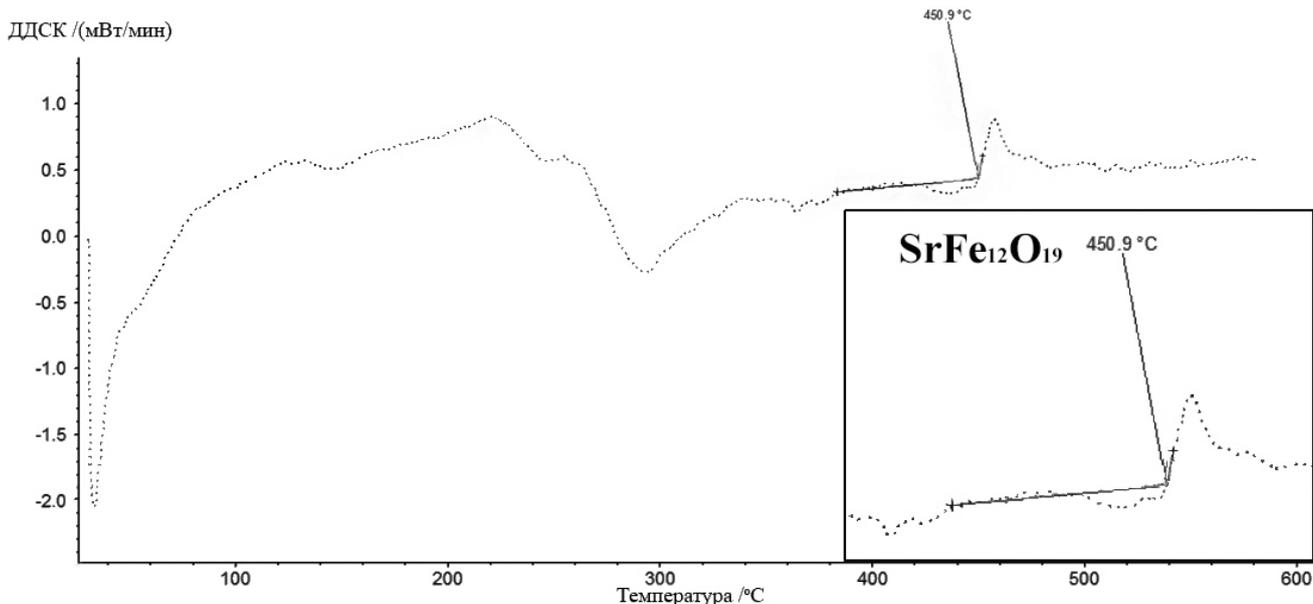


Рис. 4. Дифференциальная кривая кривой ДСК (ДДСК) образца SrFe₁₂O₁₉

Магнитные характеристики SrFe₁₂O₁₉ определены при температурах 300 и 50 К, полученные петли гистерезиса изображены на рис. 5. Можно видеть, что при понижении температуры образца возрастают значения намагниченности насыщения (M_s) и остаточной намагниченности (M_r), а коэрцитивная сила (H_c) практически

не меняется и остается порядка 5 кЭ, что соответствует значениям для магнитотвердых материалов. Температурная зависимость намагниченности показана на рис. 6, при охлаждении от 300 до 100 К она линейно возрастает, после чего рост начинает замедляться. Результаты измерений внесены в табл. 1.

Таблица 1. Магнитные характеристики образца SrFe₁₂O₁₉

Образец	50 К			300 К			M_r/M_s
	M_s , А*м ² /кг	M_r , А*м ² /кг	H_c , Э	M_s , А*м ² /кг	M_r , А*м ² /кг	H_c , Э	
SrFe ₁₂ O ₁₉	84.78	43.46	5003.6	60.73	30.41	5231.8	0.5

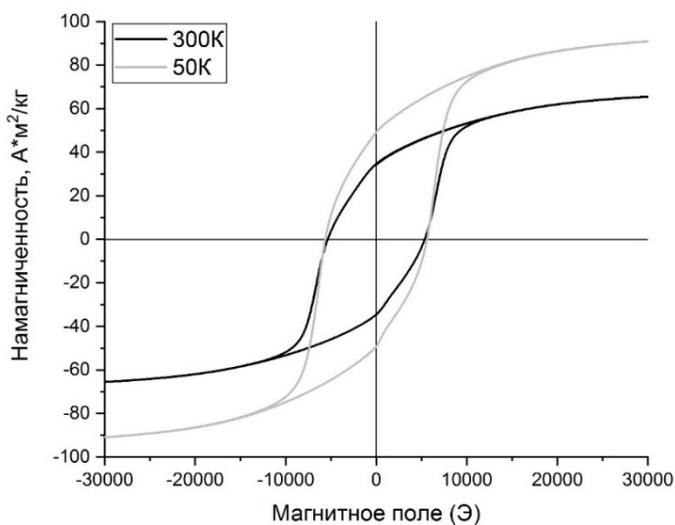


Рис. 5. Петля гистерезиса образца SrFe₁₂O₁₉

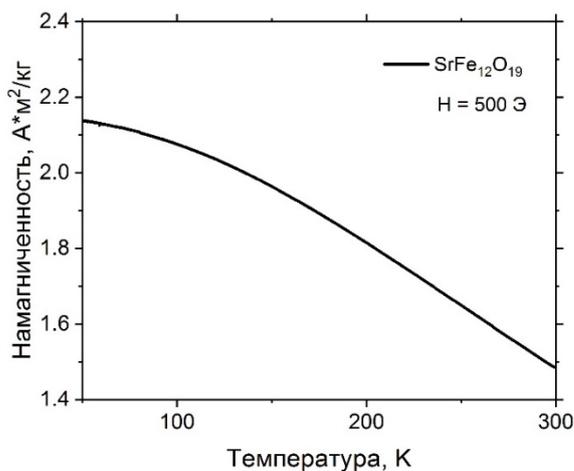


Рис. 6. Температурная зависимость намагниченности образца SrFe₁₂O₁₉

ВЫВОДЫ

Цитратным методом при сравнительно малых температурах получен образец $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. При помощи РФА установлено формирование целевой фазы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ с группой симметрии $R\bar{6}_3/mmc$ и отсутствием примесных фаз. Методом РЭМ получены изображения, показывающие, что размеры полученных частиц менее 100 нм, что позволяет отнести их к наноматериалам. С помощью термического анализа определена точка Кюри, показывающая возможность использования материала как ферромагнетика до 450 °С. Магнитные измерения выявили высокие значения коэрцитивной силы, соответствующие однодоменной структуре. Показано увеличение магнитных характеристик при охлаждении материала с 300 до 50 К, с нелинейно изменяющимися значениями намагниченности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pullar R.C. Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics // *Prog. Mater. Sci.* 2012. V. 57, № 7. P. 1191–1334.
2. Verma S. et al. Understanding the phase evolution with temperature in pure (BaFe₁₂O₁₉) and zinc-zirconium co-doped barium hexaferrite (BaZnZrFe₁₀O₁₉) samples using Pawley and Rietveld analysis // *Mater. Today Commun.* 2021. V. 27. P. 102291.
3. Chakradhary V.K., Akhtar M.J. Highly coercive strontium hexaferrite nanodisks for microwave absorption and other industrial applications // *Compos. Part B Eng.* 2020. V. 183. P. 107667.
4. Goel S. et al. Studies on dielectric and magnetic properties of barium hexaferrite and bio-waste derived activated carbon composites for X-band microwave absorption // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 875. P. 160028.

5. Kumar A. et al. Lattice strain mediated structural and magnetic properties enhancement of strontium hexaferrite nanomaterials through controlled annealing // *Phys. B Condens. Matter.* 2021. V. 600. P. 412592.
6. Gunanto Y.E. et al. Composite Paint based on Barium-Strontium-Hexaferrite as an Absorber of Microwaves at X-band Frequency // *Mater. Today Proc.* 2019. V. 13. P. 1–4.
7. Alna'washi G.A. et al. Investigation on X-ray photoelectron spectroscopy, structural and low temperature magnetic properties of Ni-Ti co-substituted M-type strontium hexaferrites prepared by ball milling technique // *Results Phys.* 2021. V. 28. P. 104574.
8. Danewalia S.S., Singh K. Bioactive glasses and glass-ceramics for hyperthermia treatment of cancer: state-of-art, challenges, and future perspectives // *Mater. Today Bio.* 2021. V. 10. P. 100100.
9. Tkachenko M.V. et al. Polyfunctional bioceramics based on calcium phosphate and M-type hexagonal ferrite for medical applications // *Tech. Phys. Lett.* 2014. Vol. 40, № 1. P. 4–6.
10. Tkachenko M. V., Ol'khovik L.P., Kamzin A.S. Polyfunctional bioceramics modified by M-type hexagonal ferrite particles for medical applications // *Tech. Phys. Lett.* 2011. V. 37, № 6. P. 494–496.
11. Zhuravlev V.A. et al. Influence of the reagent types on the characteristics of barium hexaferrites prepared by mechanochemical method // *Mater. Today Commun.* 2019. V. 21. P. 100614.
12. Atif M. et al. Impact of strontium substitution on the structural, magnetic, dielectric and ferroelectric properties of Ba_{1-x}Sr_xFe₁₁Cr₁O₁₉ (x = 0.0–0.8) hexaferrites // *J. Magn. Magn. Mater.* 2020. V. 500. P. 166414.
13. Soria G.D. et al. Strontium hexaferrite platelets: a comprehensive soft X-ray absorption and Mössbauer spectroscopy study // *Sci. Rep.* 2019. V. 9, № 1. P. 11777.
14. Huang K. et al. Structural and magnetic properties of Gd-Zn substituted M-type Ba-Sr hexaferrites by sol-gel auto-combustion method // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 803. P. 971–980.

INVESTIGATION OF MAGNETIC PROPERTIES OF STRONTIUM HEXAGONAL FERRITE NANOPARTICLES

A.I. Kovalev¹, E.A. Belaya¹, D.A. Vinnik², D.A. Zherebtsov², A.M. Kolmogortsev³

¹Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, 454021, Russia

²South Ural State University (National Research University), Chelyabinsk, 454080, Russia

³National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409, Russia

*e-mail: kovalev-andrey-i@mail.ru

Received April 18, 2023; revised April 19, 2023; accepted April 25, 2023

Strontium hexaferrite with the formula $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ was obtained due to citrate method. A feature of the synthesis is a relatively low production temperature – 700 °С. The X-ray diffraction study revealed the single-phase state of

the obtained material due to the complete correspondence of the positions of the diffraction maxima on the experimental XRD pattern with the positions on the reference XRD pattern of strontium hexaferrite from the ICDD data base. An image of the sample obtained with a SEM method at a magnification of 50000 indicates the nanodispersed state of strontium hexaferrite particles. The method of DSC revealed the Curie point located at 450.9 °C. An analysis of the hysteresis loops obtained at 300 and 50 K indicates the obtained magnetically hard material in a single-domain state and the growth of magnetic parameters in conditions of low temperatures, which slows down upon cooling to 100 K. The studies were carried out using a Rigaku Ultima IV diffractometer with CuK_α radiation and a scanning speed of 2°/min, a JEOL JSM-7001F electron microscope with an EDS Oxford INCA X-max 80 energy-dispersive spectrometer, a Netzsch STA449C F1 «Jupiter» thermal analyzer upon heating to 600 °C with a speed of 10 °C/min in air atmosphere, Quantum Design PPMS VersaLab vibrating magnetometer at a temperature of 300 and 50 K with an applied magnetic field of up to 3 T.

Keywords: nanoparticles, strontium ferrite, X-ray diffraction, SEM, DSC, magnetic hysteresis loop.

REFERENCES

1. Pullar R.C. Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics. *Prog. Mater. Sci.* 2012. Vol. 57. No. 7, Pp. 1191–1334.
2. Verma S. *et al.* Understanding the phase evolution with temperature in pure (BaFe₁₂O₁₉) and zinc-zirconium co-doped barium hexaferrite (BaZnZrFe₁₀O₁₉) samples using Pawley and Rietveld analysis. *Mater. Today Commun.* 2021. Vol. 27. Pp. 102291.
3. Chakradhary V.K., Akhtar M.J. Highly coercive strontium hexaferrite nanodisks for microwave absorption and other industrial applications. *Compos. Part B Eng.* 2020. Vol. 183. Pp. 107667.
4. Goel S. *et al.* Studies on dielectric and magnetic properties of barium hexaferrite and bio-waste derived activated carbon composites for X-band microwave absorption. *J. Alloys Compd.* 2021. Vol. 875. Pp. 160028.
5. Kumar A. *et al.* Lattice strain mediated structural and magnetic properties enhancement of strontium hexaferrite nanomaterials through controlled annealing. *Phys. B Condens. Matter.* 2021. Vol. 600. Pp. 412592.
6. Gunanto Y.E. *et al.* Composite Paint based on Barium-Strontium-Hexaferrite as an Absorber of Microwaves at X-band Frequency. *Mater. Today Proc.* 2019. Vol. 13. Pp. 1–4.
7. Alna'washi G.A. *et al.* Investigation on X-ray photoelectron spectroscopy, structural and low temperature magnetic properties of Ni-Ti co-substituted M-type strontium hexaferrites prepared by ball milling technique. *Results Phys.* 2021. Vol. 28. Pp. 104574.
8. Danewalia S.S., Singh K. Bioactive glasses and glass-ceramics for hyperthermia treatment of cancer: state-of-art, challenges, and future perspectives. *Mater. Today Bio.* 2021. Vol. 10. Pp. 100100.
9. Tkachenko M.V. *et al.* Polyfunctional bioceramics based on calcium phosphate and M-type hexagonal ferrite for medical applications. *Tech. Phys. Lett.* 2014. Vol. 40. No. 1. P. 4–6.
10. Tkachenko M.V., Ol'khovik L.P., Kamzin A.S. Polyfunctional bioceramics modified by M-type hexagonal ferrite particles for medical applications. *Tech. Phys. Lett.* 2011. Vol. 37. No. 6. Pp. 494–496.
11. Zhuravlev V.A. *et al.* Influence of the reagent types on the characteristics of barium hexaferrites prepared by mechanochemical method. *Mater. Today Commun.* 2019. Vol. 21. Pp. 100614.
12. Atif M. *et al.* Impact of strontium substitution on the structural, magnetic, dielectric and ferroelectric properties of Ba_{1-x}Sr_xFe₁₁Cr₁O₁₉ (x = 0.0–0.8) hexaferrites. *J. Magn. Magn. Mater.* 2020. Vol. 500. Pp. 166414.
13. Soria G.D. *et al.* Strontium hexaferrite platelets: a comprehensive soft X-ray absorption and Mössbauer spectroscopy study. *Sci. Rep.* 2019. Vol. 9. No. 1. Pp. 11777.
14. Huang K. *et al.* Structural and magnetic properties of Gd-Zn substituted M-type Ba-Sr hexaferrites by sol-gel auto-combustion method. *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 803. Pp. 971–980.