

Московский государственный университет имени Н. В. Ломоносова

Факультет наук о материалах

Отчет по десятинедельному практикуму

Получение $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и его замещенных производных
методом химической гомогенизации.

Работу выполнили:

Паклёнков Владислав

Мельникова Полина

Преподаватели:

Жиров А. И.

Брылёв О. А.

Григорьева А. В.

Трусов Л. А.

Обзор литературы

Структура гексаферрита

Гексаферриты М-типа представляют собой твёрдые оксидные соединения с общей формулой $MFe_{12}O_{19}$ ($M = Ba^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}$) и изоморфны минералу магнетоплюмбиту, примерный состав которого описывается формулой $Pb_2Fe_{15}Mn_7AlTiO_{38}$. Кристаллическая структура гексагональна и может быть представлена комбинацией двух типов блоков: шпинельных блоков S (с осью, направленной вдоль оси c кристаллической решётки) и гексагональных блоков R. Блок S состоит из двух слоев атомов кислорода, содержащих 8 ионов кислорода и 6 ионов железа. Блок R состоит из трёх кислородных слоев и содержит 11 ионов кислорода, 6 ионов железа и один ион M^{2+} . Блоки чередуются в структуре по типу SRS^*R^* где S^* и R^* блоки повернуты на 180° относительно предыдущих (рис.1).

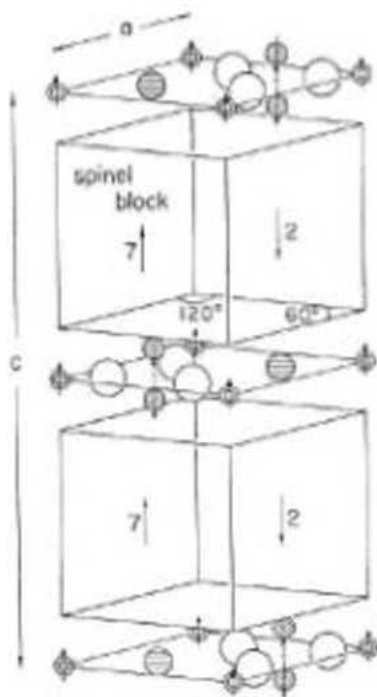


Рис. 1. Элементарная ячейка
Координационные полиэдры Fe^{3+} в гексаферрита М-типа.

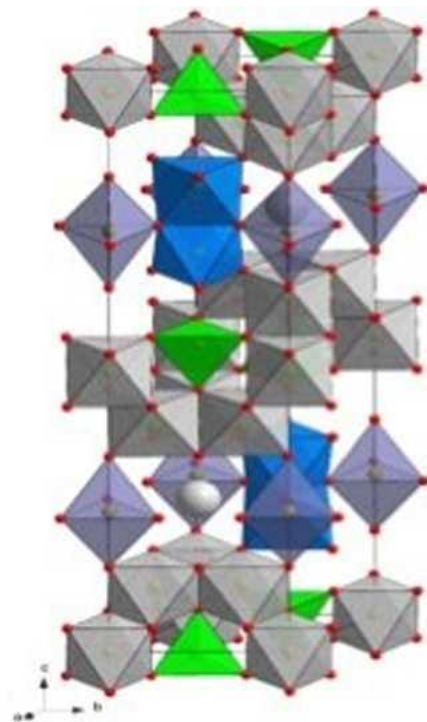


Рис. 2.
структуре гексаферрита М-типа.

Иначе кристаллическую решётку можно представить следующим образом. Ионы кислорода образуют гексагональную плотную упаковку, и последовательность слоев перпендикулярно направлению $[001]$ выглядит как АВАВ... или АСАС.... В каждом пятом слое один из ионов O^{2-} заменён на M^{2+} , что возможно вследствие близости ионных радиусов. Ионы железа занимают полости в кладке ионов кислорода.

Ион железа Fe^{3+} находится в трех позициях: октаэдрической (FeO_6), тетраэдрической (FeO_4) и гексаэдрической (FeO_5 , отсутствует в шпинельных структурах).

Элементарная ячейка содержит две формульные единицы $MFe_{12}O_{19}$. Параметры решётки в зависимости от типа иона М и характера замещений имеют значения около $a = 5.9$ и $c = 23$.

Магнитная структура

Ионы железа в структуре гексаферрита расположены в пяти различных кристаллографических позициях: двух октаэдрических, двух тетраэдрических и одной тригонально-бипирамидальной (рис. 2). Взаимодействие между ионами железа может быть как ферромагнитным, так и антиферромагнитным. В блоках S магнитные моменты ионов железа упорядочены так же, как и в шпинели, т. е. спины четырёх ионов в октаэдрических позициях антипараллельны спинам двух ионов в тетраэдрических позициях. Гексаферриты М-типа имеют ферримagnetную структуру с пятью подрешетками атомов железа (табл. 1).

Таблица 1 Позиции атомов железа в структуре гексаферрита М-типа.

Позиция	Направление спина	Окружение	Структурный блок	Количество
12k	↑	Октаэдр	R-S	6
4f ₁	↓	Тетраэдр	S	2
4f ₂	↓	Октаэдр	R	2
2a	↑	Октаэдр	S	1
2b	↑	Бипирамида	R	1

Магнитный гистерезис

Зависимость намагниченности образцов ферро- и ферримagnetных материалов от внешнего магнитного поля имеет нелинейный характер и называется магнитным гистерезисом (рис. 3). Нелинейность обусловлена необратимыми процессами, протекающими при намагничивании – смещением доменных частиц и ростом одних доменов за счет других.

Основными характеристиками петли гистерезиса являются остаточная

намагниченность (M_R), коэрцитивная сила (H_C), намагниченность насыщения (M_S), максимальная плотность магнитной энергии $(BH)_{\max}$.

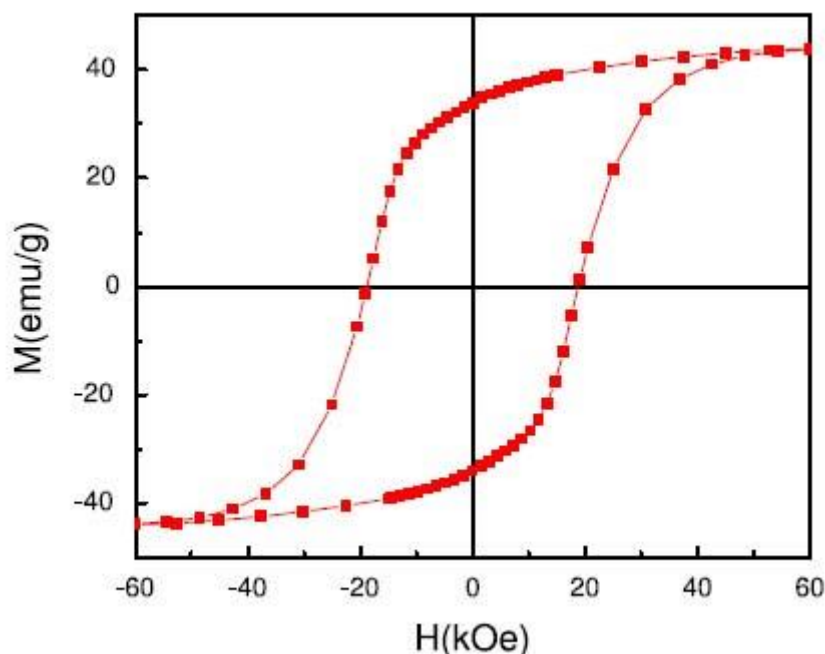


Рис. 3. Типичная петля гистерезиса

Намагниченность насыщения M_S называется максимально возможное значение намагниченности материала. Остаточной намагниченностью M_R называется намагниченность, которая остается после снятия внешнего магнитного поля в предварительно намагниченном образце. Коэрцитивная сила – размагничивающее поле, которое должно быть приложено к предварительно намагниченному образцу для того, чтобы намагниченность в нем стала равна нулю. Коэрцитивная сила изменяется в широких пределах в зависимости от состава и микроструктуры материала. Типичные промышленные образцы обладают коэрцитивной силой в 2400-3300Э (190-260 кА/м), однако для материалов на основе высокодисперсных порошков она может превосходить 6300Э (500 кА/м). Значения намагниченности насыщения у высокодисперсных порошков гексаферритов, как правило, меньше, чем у монокристаллов.

На рисунке 4 приведена принципиальная зависимость коэрцитивной силы от размера частицы. При уменьшении размеров частицы роль междоменных границ в процессах перемагничивания становится менее заметной, поэтому коэрцитивная сила растёт и проходит через максимум при достижении однодоменных размеров. Размер однодоменности в значительной степени зависит от формы частицы. При дальнейшем уменьшении размеров возрастает роль тепловых флуктуаций, и коэрцитивная сила падает. Для гексаферритов бария и стронция предельный размер однодоменности составляет 500-700 нм.

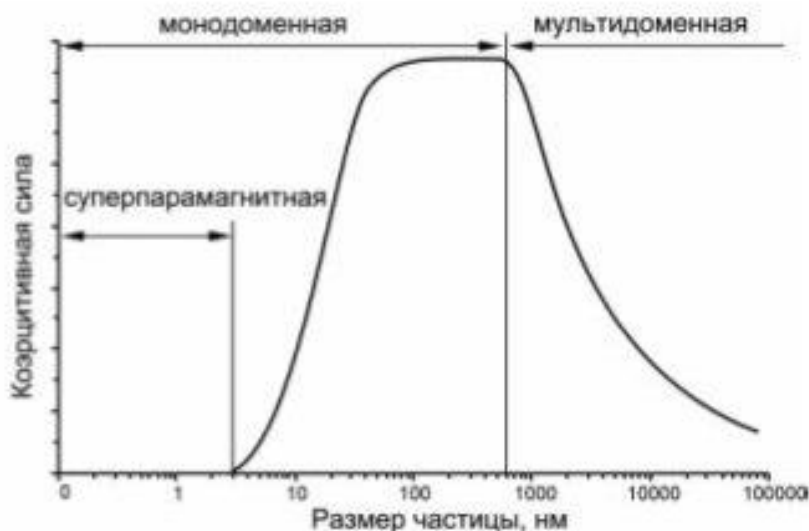


Рис. 4.

Принципиальная зависимость коэрцитивной силы от размера частицы

Методы получения мелкодисперсных гексаферритов М-типа

Керамический метод

Для получения гексаферритов в промышленности наиболее широкое распространение получил керамический метод, в котором итоговый продукт образуется из оксидной смеси в результате твердофазной реакции. В качестве прекурсоров обычно используют оксид железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и соответствующий карбонат ЩЗЭ. После смешивания и измельчения реагентов для синтеза однофазного материала проводят термообработку при температурах 1150-1500°C. Зёрна гексаферрита в получаемых таким образом порошках имеют средний размер несколько микрон и не являются однодоменными, что отрицательно сказывается на их коэрцитивной силе. Поэтому однофазные порошки гексаферрита подвергают помолу для уменьшения размеров частиц до 1 мкм. Однако помол приводит к накоплению дефектов кристаллической структуры, которые снижают магнитные характеристики. Их можно устранить при помощи дополнительного отжига при температурах 900-1000°C. Коэрцитивная сила промышленных магнитов не превосходит 4000 Э. Полученные твердофазным спеканием порошки используют для изготовления керамических образцов и магнитопластов, но они не пригодны для других применений (например, для магнитной записи, покрытий, наноструктур и т.д.), главным образом, из-за широкого распределения частиц по размерам и высокой степени агрегации. Для преодоления этих проблем и получения однодоменных частиц гексаферритов высокого качества применяют различные методы гомогенизации и активации исходных прекурсоров, позволяющие снизить температуры синтеза и контролировать процессы образования и роста частиц.

Метод химического соосаждения

Наиболее простым методом получения высококоэрцитивных порошков гексаферритов является метод соосаждения нерастворимых солей из растворов с последующей термообработкой осадка. Для достижения необходимой дисперсности частиц осаждение следует проводить с высокой скоростью, т.е. при сильном пересыщении, которое может быть достигнуто при добавлении малых порций исходного раствора к концентрированному раствору осадителя. Обычно для синтеза гексаферрита раствор нитратов бария и железа добавляют по каплям к раствору NaOH/Na₂CO₃ (pH = 10.5). Полученный осадок промывают водой, сушат и подвергают термообработке при температурах 600 - 900°C. Коэрцитивная сила порошков достигает 5600 Э при среднем размере частиц 100-200 нм.

Несмотря на сравнительно низкие температуры синтеза, частицы в полученных порошках оказываются сильно агрегированными, поэтому часто требуется дополнительный помол. Обычно данный метод не позволяет в полной мере контролировать размер частиц, и распределение частиц по размерам очень широко.

Золь-гель метод

Золь-гель метод позволяет получать высокоомогенные прекурсоры для низкотемпературного синтеза гексаферритов. Метод основан на последовательном превращении исходного жидкого раствора в золь, а потом в аморфный гель. Наиболее распространен способ гелеобразования, предложенный М. Печини. В основу метода положена способность α - гидроксокарбоновых кислот образовывать хелатные комплексы со многими катионами и вступать в реакцию поликонденсации (этерификации) с многоатомными спиртами. Чаще всего используются лимонная кислота и этилеигликоль. При pH = 6 - 7 в растворе, исходно содержащем нитраты стронция и железа и лимонную кислоту, образуются хелатные комплексы цитратов, далее после добавления этиленгликоля и нагревания раствора выше 100°C начинается реакция этерификации. Потом в процессе медленного нагревания формируются частицы золя, а при 180-200°C' образуется гель. Термолиз геля приводит к получению мелкодисперсного однородного порошка прекурсора.

Метод может успешно применяться и для получения замещённых гексаферритов.

Микроэмульсионный метод

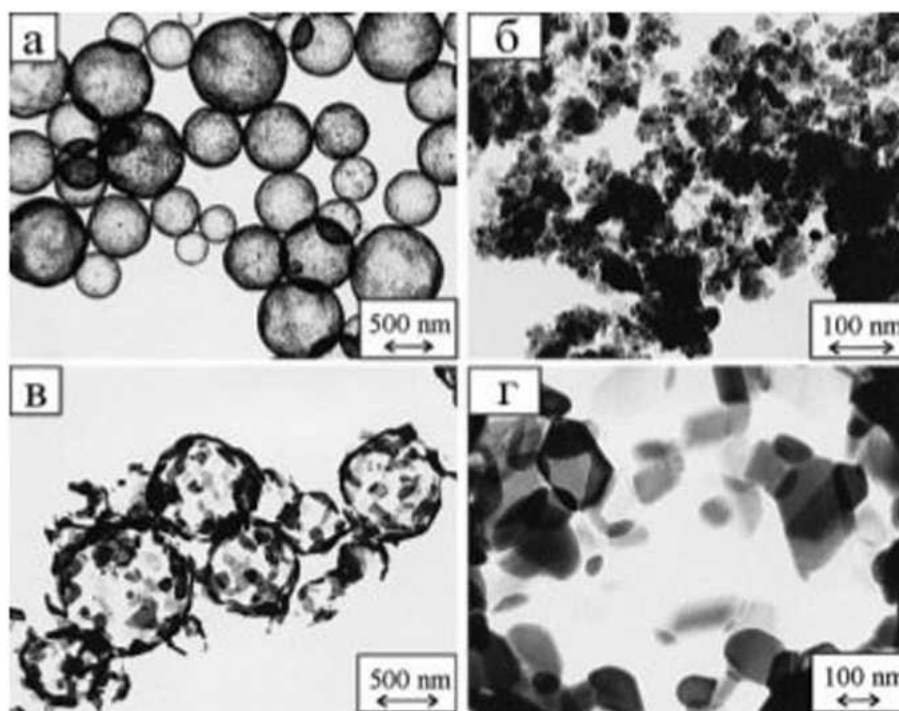
Микроэмульсиями называют коллоидные системы из двух несмешивающихся жидкостей, состоящие из микрообластей одной или обеих жидкостей, стабилизированных молекулами поверхностно-активных веществ. Для синтеза гексаферритов используются микроэмульсии типа «вода в масле», в которых капли воды, распределенные в углеводороде, выступают в качестве микрореакторов. Метод интересен, прежде всего тем, что позволяет точно контролировать размеры и форму частиц, а также кинетику их образования, варьируя физико-химические свойства микроэмульсий. Основным преимуществом

метода является узкое распределение получаемых частиц по размерам. Размеры частиц определяются размерами водных капель, которые лежат в интервале 5 - 100 нм и зависят от соотношения количеств воды и ПАВ. В типичном эксперименте к микроэмульсии, содержащей микрокапли с растворами солей стронция и железа, добавляют микроэмульсию с микрокаплями осадителя (NH_4OH , NaOH или KOH). Далее при столкновениях капель происходит смешение их содержимого и выпадение осадка внутри капель. Скорость процесса определяется природой углеводородной фазы и ПАВ. Если пленка ПАВ на границе капель способна пропускать ОН-группы (например, цетилтриметиламмоний бромид СТАВ), то можно применять только одну микроэмульсию, а осадитель добавлять непосредственно в дисперсионную среду. Твердый осадок выделяют из коллоидного раствора центрифугированием и тщательно промывают от углеводорода и ПАВ. Далее полученный порошок подвергают термообработке (обычно при 950°C) для образования гексаферрита, т.к. непосредственно в растворе он не формируется. Конечный продукт сильно агрегирован, но состоит из ультрадисперсных частиц гексаферрита с узким распределением по размерам. Стоит отметить, что использование ПАВ сильно повышает стоимость конечного продукта.

Пиролиз аэрозолей (распылительная сушка)

В данном методе раствор солей бария (стронция) и железа переводится в состояние аэрозоля при помощи ультразвукового распылителя и пропускается через нагретую печь, где происходит испарение растворителя и разложение солей. Обычно такого воздействия оказывается недостаточно для формирования гексаферрита, поэтому полученные порошки подвергают дополнительному отжигу. Тем не менее, метод позволяет получать гомогенные рентгеноаморфные прекурсоры, в которых реакция образования частиц гексаферрита протекает уже при относительно низких температурах. Особенность метода состоит в том, что частицы прекурсора представляют собой микросферы диаметром 0.1 - 5 мкм, получающиеся из капель аэрозоля при быстрой сушке. Таким образом, размер частиц гексаферрита может быть ограничен размерами капли и толщиной оболочки микросферы. В свою очередь, размеры капель можно варьировать путем изменения рабочей частоты и диаметра сопла пульверизатора, а также поверхностного натяжения раствора.

Микрофотографии полученных частиц приведены на рисунке



Микрофотографии частиц $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, полученных методом пиролиза аэрозолей: (а) и (б) полые сферические агрегаты и составляющие их частицы; (в) и (г) - частицы, полученные после отжига при 1000°C .

Гидротермальный синтез

Гидротермальный метод основан на способности воды растворять при высоких температуре и давлении вещества, практически нерастворимые в обычных условиях. Как правило, полученные этим методом порошки гексаферритов обладают широким распределением частиц по размерам, а сами частицы имеют форму очень тонких пластинок, что приводит к пониженным значениям коэрцитивной силы. Однако такие частицы в силу своей сильно анизотропной формы могут быть легко ориентированы на плоской поверхности для получения текстурированных покрытий. Гидротермальный метод позволяет синтезировать наночастицы гексаферрита при температурах $180\text{--}290^\circ\text{C}$, но полученные порошки обладают низкими магнитными характеристиками вследствие дефектности и низкой кристалличности, а также значительного количества немагнитных примесей. Остатки непрореагировавших веществ удаляют путём обработки растворами кислот, а для улучшения магнитных свойств проводят дополнительную термообработку при температурах $850\text{--}1050^\circ\text{C}$.

Кристаллизация стекла

В основе метода лежит тот факт, что при термической обработке стёкол возможна их кристаллизация. Получаемый материал называется стеклокерамика и состоит из образовавшихся кристаллитов и остаточной стеклообразной фазы, количество которой может варьироваться в зависимости от условий синтеза. Кристаллизация стёкол интересна тем, что позволяет в широких пределах

варьировать микроструктуру образующихся кристаллитов путем подбора составов исходных стекол и условий термообработки. Размеры и форма частиц в свою очередь оказывают решающее влияние на свойства магнитных материалов, поэтому синтез магнитной стеклокерамики в настоящее время пользуется значительным интересом исследователей.

Стеклокерамический синтез гексаферритов обладает рядом достоинств, а именно: в процессе плавления реагентов и образования стекла достигается гомогенизация исходных реагентов на атомном уровне, что определяет размер частиц (нано), скорость роста кристаллитов определяется температурой.

К недостаткам метода можно отнести то, что получить стёкла в обычных лабораторных условиях удастся в достаточно ограниченном числе систем. К тому же, сам принцип кристаллизации стёкол подразумевает образование многофазного материала, а предсказать фазовый состав, долю гексаферрита и степень его легирования не всегда является тривиальной задачей. В этом может помочь знание фазовых диаграмм, однако при кристаллизации стёкол часто не устанавливается равновесное состояние. Стоит также отметить, что значения намагниченности стеклокерамики существенно ниже, чем чистого гексаферрита, что ограничивает ее применение в качестве постоянных магнитов.

Экспериментальная часть (Методика выполнения)

1.1 Химическое соосаждение

Расчет масс прекурсоров производился на получение 5г $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

$m(2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 20,79\text{г}$

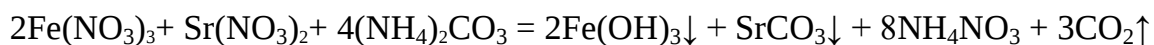
$m(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 1,34\text{г}$

$m((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3) = 12\text{г}$ (карбонат аммония был взят в небольшом избытке чтобы реакция прошла полностью)

Растворение в H_2O (дист.) всех взятых солей

Подогрев раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ на газовой горелке с целью повышения растворимости соли, сливание растворов после достижения полной растворимости.

При сливании растворов происходили следующие реакции:



В результате реакции выпадал аморфный осадок коричнево-бурого цвета, который отфильтровывался через бумажный фильтр.

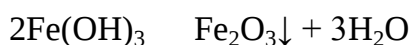


Рис. 5. Фильтрация растворов солей



Рис. 6. Прокаливание в тигле на газовой горелке

Затем осадок, помещенный в фарфоровую чашку, просушивался в сушильном шкафу (110°C) до постоянной массы, после этого получившаяся смесь удалялась с фильтровальной бумаги и помещалась в фарфоровый тигель, где прокаливалась на газовой горелке под вытяжным шкафом до постоянной массы



Затем смесь извлекается из фарфорового тигля, перетирается в ступке, помещается в алундовый и спекается при некоторой температуре в печи.

Соосаждение	
2 часа	24 часа
900	900
950	1000
1100	1100
1200	

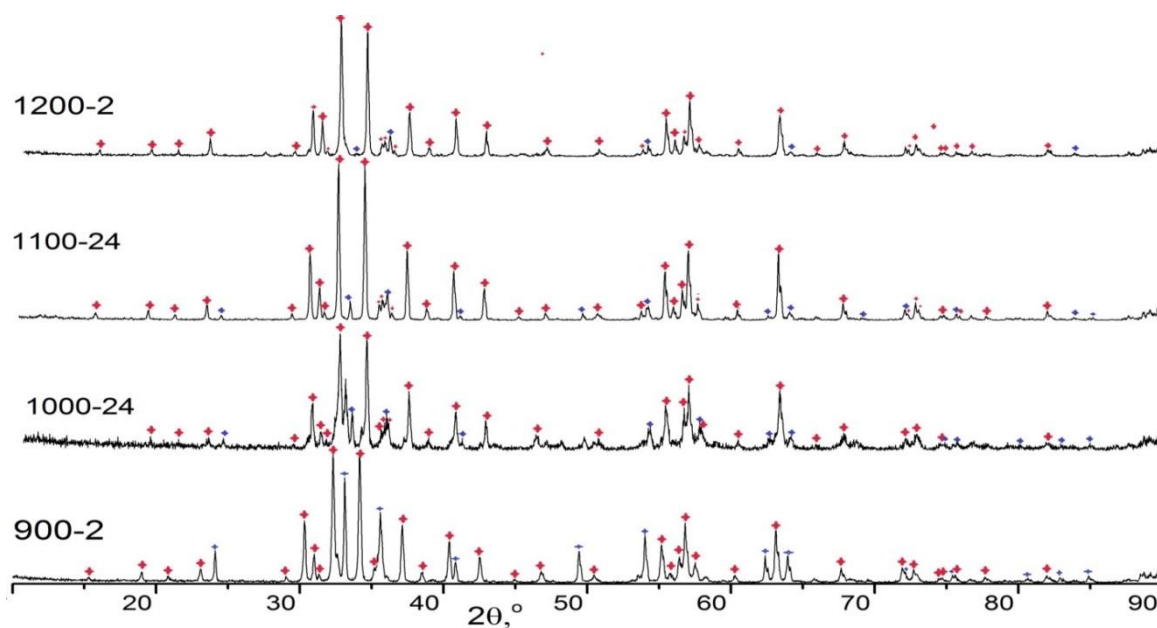
Выход на стадии получения оксидов стронция и железа составил $\approx 78\%$.

Полученные после отжига образцы были исследованы на фазовый состав при помощи рентгеноструктурного анализа и на магнитные свойства при помощи магнетометра типа «Весы Фарадея».

Таблица 2

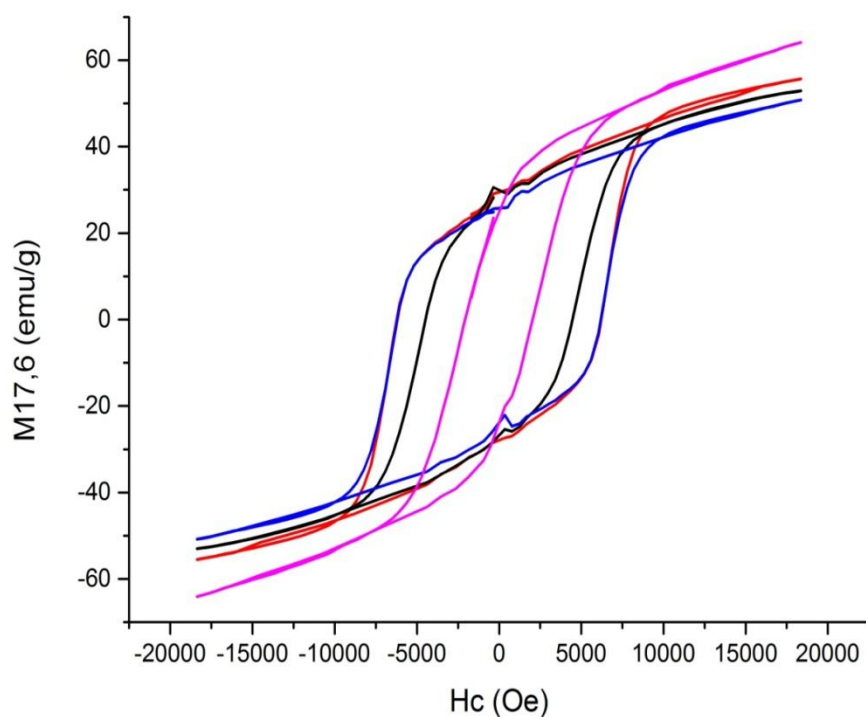
Вначале практикума был получен $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ двумя способами – химическим соосаждением и оксалатным методом. Затем полученный порошок был отожжен в печи при различных температурах и времени спекания оксидов. Данные представлены в таблице 2.

Ниже приведены сравнение данных РФА для 4 образцов (полученных методом карбонатного соосаждения), на которых видно, что при повышении температуры реакция протекает более полно, так как понижается содержание оксида железа(III) и на графике отсутствуют пики непрореагировавшего оксида стронция, так как при высокой температуре происходит его аморфизация.



Красный ромб – $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ синий ромб – Fe_2O_3
 Первая цифра обозначает температуру отжига, вторая - время отжига

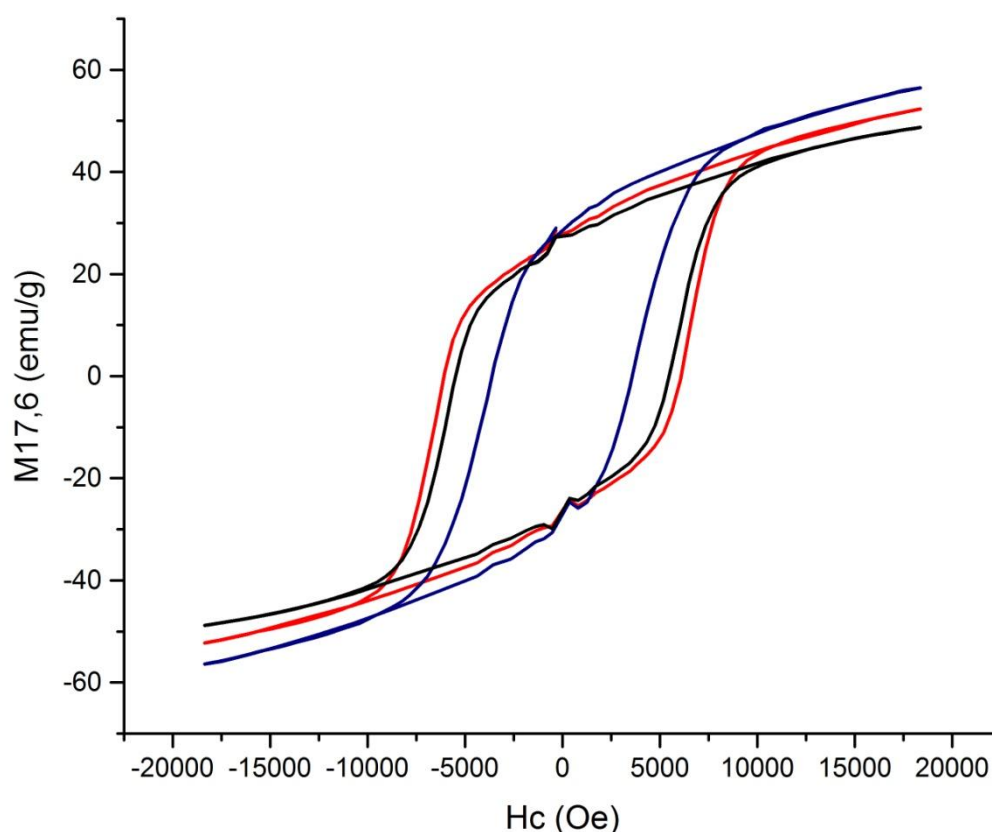
Ниже представлены петли гистерезиса получившихся образцов.



Петля гистерезиса образцов, полученных химическим соосаждением, время спекания 2 часа.

Сиреневый цвет – 1200°C Красный цвет - 1100°C

Черный цвет – 950°C Синий цвет – 900°C



Петля гистерезиса образцов, полученных химическим соосаждением, время спекания 24 часа.

Черный цвет – **950°C**

Красный цвет – **900°C**

Синий цвет - **1100°C**

По петлям гистерезиса можно сделать вывод, что с повышением температуры происходит увеличение намагниченности насыщения, что говорит о том, что содержание гексаферрита в продукте отжига увеличивается; уменьшение коэрцитивной силы говорит об увеличении размера образующихся частиц.

1.2 Оксалатный метод

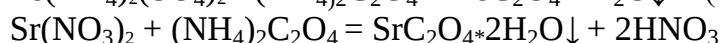
Расчет масс прекурсоров производился на получение 5г $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

$m(\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 20,98\text{г}$

$m(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 1,34\text{г}$

$m(\text{NH}_4\text{C}_2\text{O}_4) = 7\text{г}$ (оксалат аммония берется в небольшом избытке, чтобы реакция прошла полностью)

Сливание растворов оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ с солью Fe^{2+} (соль Мора) и отдельно с Sr^{2+} (тетрагидрат нитрата стронция); происходят следующие реакции:



Наблюдается выпадение осадка: для SrC_2O_4 – белый цвет, для FeC_2O_4 – желтый

После этого полученные осадки отфильтровываются на вакуумной воронке Бюхнера со стеклянным фильтром (один раз с применением воды, второй с применением этанола)

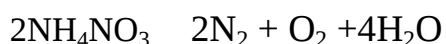
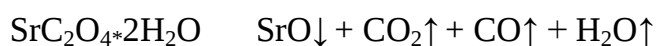
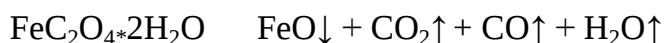
Потом осадки пересыпаются в стеклянные стаканы и просушиваются в сушильном шкафу ($T=110^\circ\text{C}$) до постоянной массы



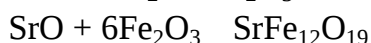
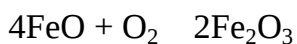
Рис. 7. Оксалат железа $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Соли измельчаются в ступке и смешиваются

Затем проводится прокаливаниe в фарфоровом тигле на газовой горелке, до постоянной массы. Визуальным признаком окончания реакции служит отсутствие выделения газов и изменение цвета веществ.



Полученная смесь перетирается в фарфоровой ступке и отжигается в трубчатой печи (при условиях, указанных в таблице 3)

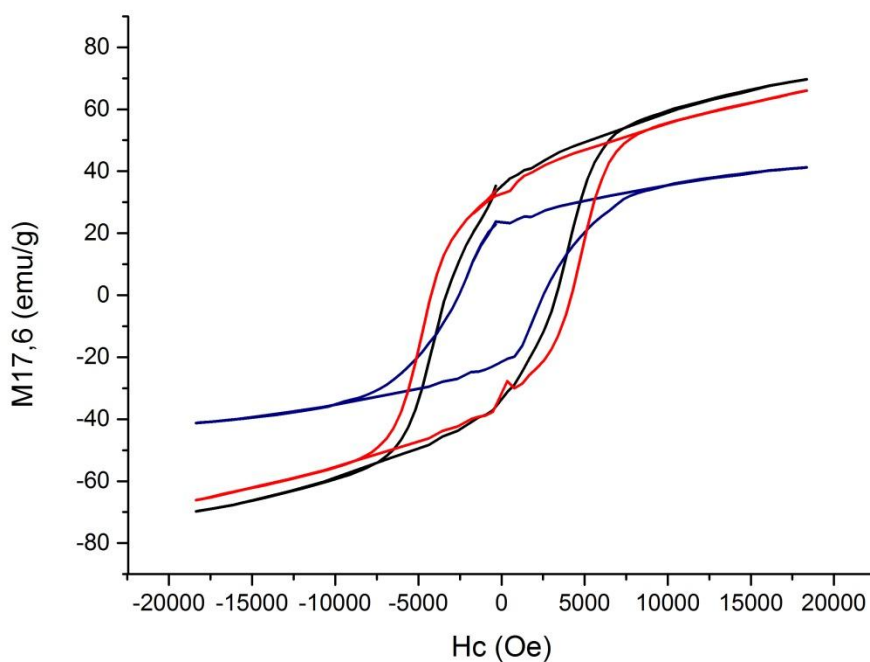


2ч	24ч
900	900
1200	1100

Полученные после отжига образцы были исследованы на фазовый анализ при помощи рентгеноструктурного анализа и на магнитные свойства при помощи магнетометра типа «Весы Фарадея».

Табл. 3.

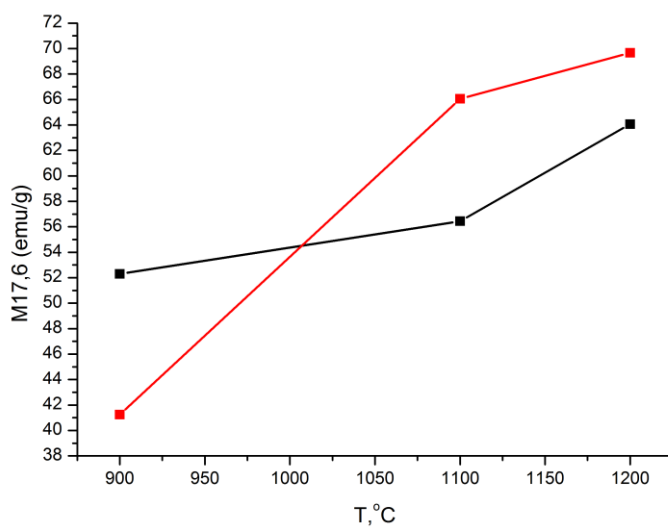
Для полученных образцов наблюдаются те же закономерности, что и для образцов, полученных методом карбонатного соосаждения.

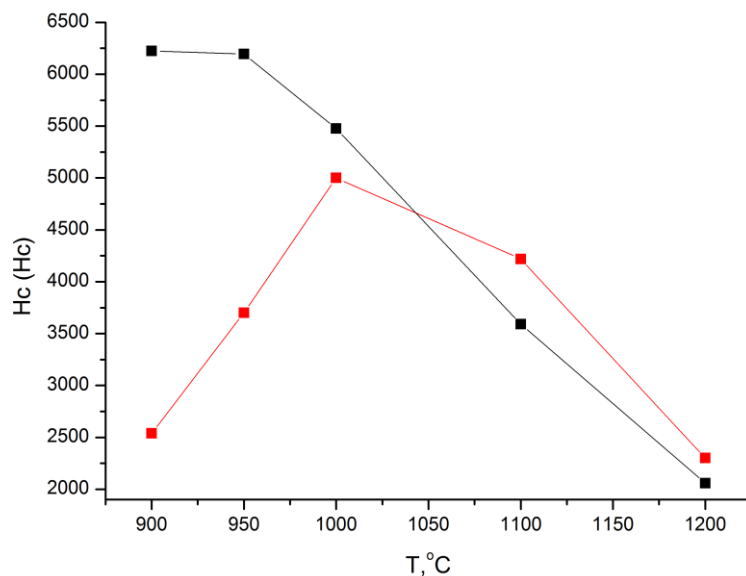


900, 2ч синий
 1100, 24ч красный
 1200, 2ч черный

Сравнение оксалатного и карбонатного осаждения.

Ниже приведены графики сравнения намагниченности образцов в зависимости от температуры спекания.





Карбонатное соосаждение- черный цвет
Оксалатное соосаждение- красный цвет

Образцы, полученные карбонатным соосаждением, обладают более высокими значениями коэрцитивной силы и намагниченностью насыщения, из чего можно сделать вывод, что частицы гексаферрита, получаемые таким способом, меньше, чем полученные с помощью оксалатного соосаждения. Из большей намагниченности насыщения можно сделать вывод о том, что реакция прошла более полно, а, следовательно, распределение соединения стронция в оксиде железа более равномерное при карбонатном соосаждении, нежели при оксалатном.

Из вышеперечисленных рассуждений можно сделать вывод, что при карбонатном соосаждении происходит более равномерное распределение веществ, и образующиеся частицы оксидов обладают меньшим размером, поэтому данный метод был выбран для получения замещенных производных гексаферрита.

Получение замещенных производных гексаферрита.

Для получения использовались готовые реактивы $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Методом карбонатного соосаждения вещества со следующими теоритическими формулами:

- $\text{SrAl}_1\text{Fe}_{11}\text{O}_{19}$
- $\text{SrAl}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$
- $\text{SrAl}_3\text{Fe}_9\text{O}_{19}$

- $\text{Sr}_{0,6}\text{La}_{0,4}\text{Al}_2\text{Fe}_{9,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_{19}$
- $\text{Sr}_{0,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_{11,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_{19}$

Для синтеза дынных соединений была использована та же методика, что и для незамещенного гексаферрита.

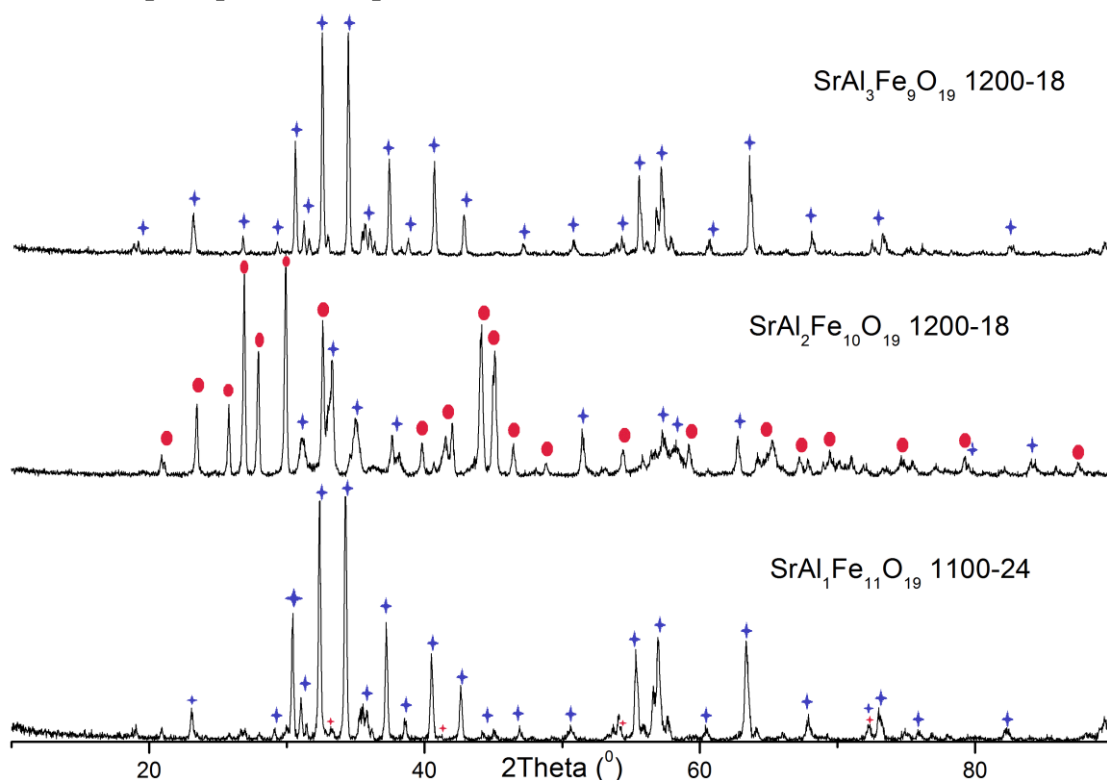
Реактивы брались в стехиометрическом соотношении.

Условия отжига указаны в таблице, представленной ниже:

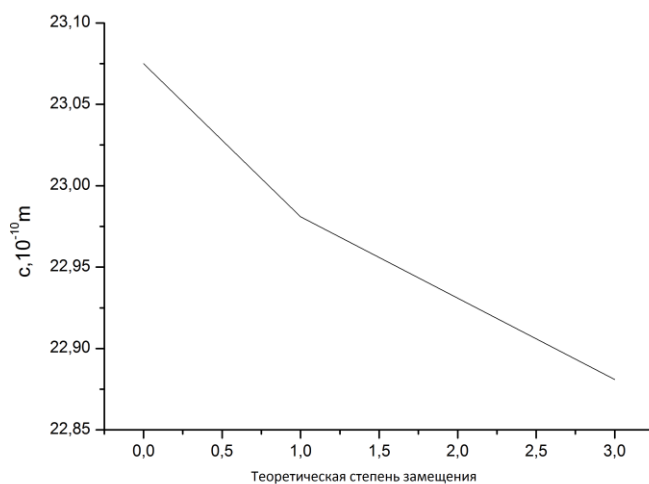
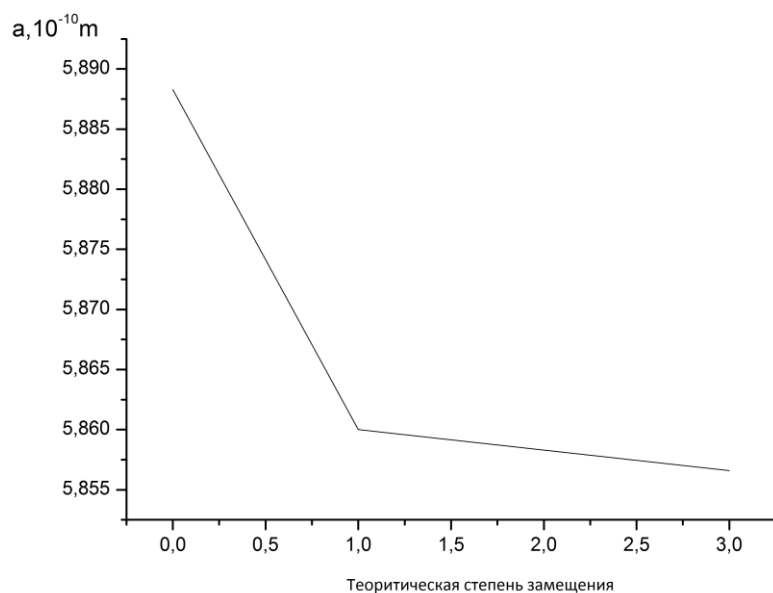
Номер образца	Теоретическая формула	T, °C ; t, час	T, °C ; t, час
1	$\text{SrAl}_1\text{Fe}_{11}\text{O}_{19}$	900,24	1100,24
2	$\text{SrAl}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$	1100,24	1200,18
3	$\text{SrAl}_3\text{Fe}_9\text{O}_{19}$	1100,24	1200,18
4	$\text{Sr}_{0,6}\text{La}_{0,4}\text{Al}_2\text{Fe}_{9,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_{19}$	1100,2	1100,24
5	$\text{Sr}_{0,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_{11,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_{20}$	1000,24 ; 1100,24	1200,18

Полученные после отжига образцы были исследованы на фазовый анализ при помощи рентгеноструктурного анализа и на магнитные свойства при помощи магнетометра типа «Весы Фарадея».

Ниже представлены три графика рентгенофазового анализа производных алюминия, из которых видно, что из составов 1 и 3 образовалось почти чистое вещество со структурой гексаферрита (для состава 1 присутствует небольшая примесь оксида железа(III)), что указывает на почти полное вхождение алюминия в состав кристаллической решетки гексаферрита (примеси менее 5% трудно идентифицировать по графику РФА). Из состава 2 образовалось небольшое количество гексаферрита, но большая часть образца представлена неидентифицированной фазой.

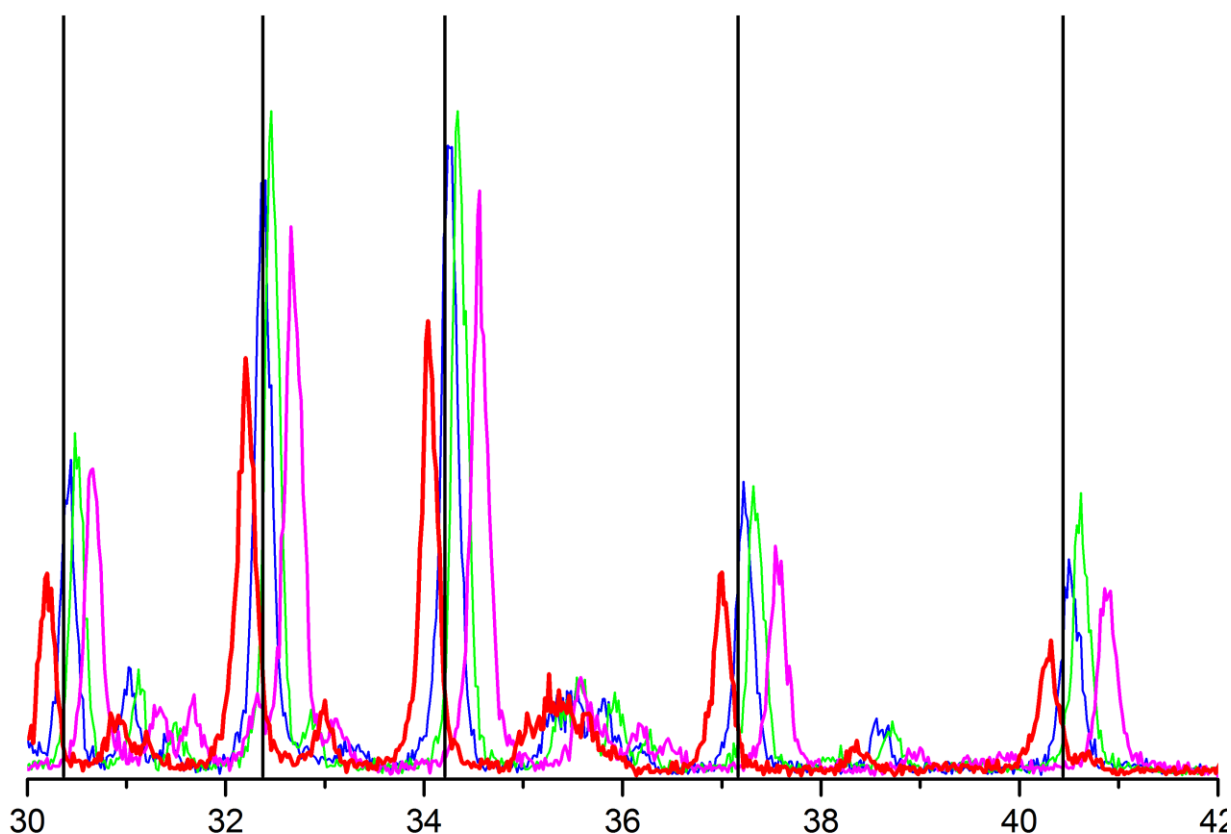


Синие звездочки соответствуют структуре $SrFe_{12}O_{19}$
 Красные эллипсы - неизвестная фаза
 Красные звездочки - Fe_2O_3



На двух выше представленных рисунках показаны изменения параметров элементарной ячейки от степени замещения атомов железа на атомы алюминия. Из данных рисунков видно, что зависимость почти линейная.

За счет замещения Fe^{3+} на Al^{3+} происходит уменьшение межплоскостных расстояний и по закону Брэгга-Вульфа приводит к сдвигам пиков на РФА, что хорошо видно на ниже приведенном графике:



Черным цветом показаны положения пиков
незамещенного гексаферрита

$\text{SrAl}_1\text{Fe}_{11}\text{O}_{19}$, $\text{SrAl}_3\text{Fe}_9\text{O}_{19}$,

$\text{Sr}_{0,6}\text{La}_{0,4}\text{Al}_2\text{Fe}_{9,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_{19}$

$\text{Sr}_{0,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_{11,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_{20}$

При сравнении петель гистерезиса данных образцов видно, что с увеличением количества алюминия происходит увеличение коэрцитивной силы и уменьшение намагниченности насыщения. Намагниченность насыщения падает из-за того, что алюминий входит в те узлы кристаллической решетки, где находились атомы железа с нескомпенсированным магнитным моментом, что сильно отражается на намагниченности насыщения. Изменение коэрцитивной силы можно измерить по модели Стонера-Вольфарта:

$$H_c = 0,48 \cdot (2 \cdot \frac{N_{\perp}}{N_{\parallel}} + (N_{\perp} - N_{\parallel})) \cdot M_s$$

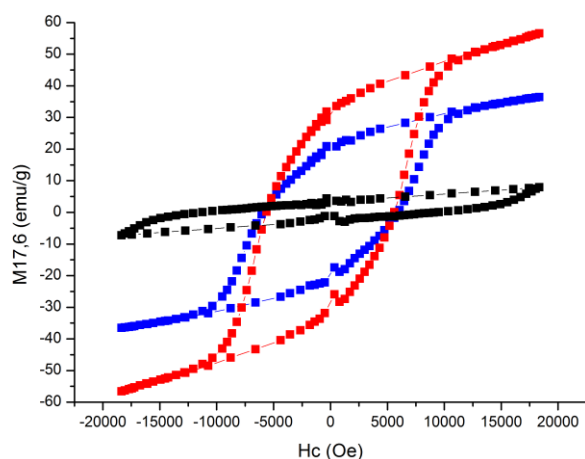
Из данного уравнения следует, что при уменьшении намагниченности насыщения происходит увеличение коэрцитивной силы.

Из данных РФА образцов 4 и 5 можно сделать вывод, что замещение Sr на La и Co на Fe произошло, так как на РФА есть только пики фаз гексаферрита и следы оксида железа.

Так же можно сделать вывод, что замещение в образце 5 прошло не полностью, так как пики оксида железа сдвинуты в область меньших углов, что свидетельствует об увеличении элементарной ячейки, и, следовательно, часть атомов лантана заместила атомы железа в его оксиде.

$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	5,8883	23,075
$\text{Sr}_{0,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_{11,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_{20}$	5,89	23.027
$\text{Sr}_{0,6}\text{La}_{0,4}\text{Al}_2\text{Fe}_{9,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_{19}$	5,815	22,807

По параметрам элементарной ячейки можно сделать вывод, что одновременное замещение части ионов на La^{3+} и Co^{2+} в $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ не влияют на параметры элементарной ячейки.



$\text{Sr}_{0,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_{11,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_{20}$

$\text{Sr}_{0,6}\text{La}_{0,4}\text{Al}_2\text{Fe}_{9,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_{19}$

$\text{Sr}_{0,6}\text{La}_{0,4}\text{Al}_2\text{Fe}_{9,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_{19}$

Выводы:

1. Метод карбонатного соосаждения является более выгодным способом химической гомогенизации, чем метод оксалатного соосаждения.
2. При простом спекании оксидов железа и стронция необходимы высокие температуры и длительное время отжига для полного прохождения реакции.
3. При легировании гексаферрита стронция алюминием происходит увеличение коэрцитивной силы и уменьшение намагниченности насыщения, но при этом повышается температура образования гексаферрита, так как оксид алюминия тугоплавкий.
4. La^{3+} и Co^{2+} облегчают легирование гексаферрита алюминием.
5. Легирование гексаферрита стронция приводит к увеличению коэрцитивной силы и уменьшению намагниченности насыщения.

Список используемой литературы:

- 1) Вест А. “Химия твердого тела” ч.1, 1988
- 2) Кандидатская диссертация Л. А. Трусова, 2010, МГУ
- 3) Смоленский Г.А., Леманов В.В. ”Ферриты и их техническое применение”, Ленинград, 1975
- 4) Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Граник В.А. “Физико-химические основы термической обработки ферритов”, 1973
- 5) Кандидатская диссертация Зайцева Д. Д., 2005, МГУ
- 6) Курсовая работа по неорганической химии студентки Ярчак В. А (преп. Васильев А. А., х\ф МГУ, Москва 2013)
- 7) Л.М. Ковба, В.К. Трутнов “Рентгенофазовый анализ” ,1976
- 8) Применение методов рентгеновской дифракции в исследованиях тонких пленок и приповерхностных слоев твердых тел, Александр Митяев, Павел Чижов, МФТИ 2010г.
- 9) Справочник химика (т.3), Химия ,1965