

Московский государственный университет имени Н. В. Ломоносова

Факультет наук о материалах

Отчет по десятинедельному практикуму

**Получение гексаферрита стронция с использованием методов
химической гомогенизации**

Работу выполнили:

студенты 1 курса

Гурьянов Константин

Павлова Анна

Преподаватели:

Жиров А. И.

Трусов Л. А.

Брылёв О. А.

Григорьева А. В.

Москва, 2014

Содержание:

1. Цели и задачи
2. Обзор литературы
 - a. Кристаллическая структура
 - b. Магнитная структура
 - c. Магнитный гистерезис
 - d. Влияние химического состава на магнитные свойства
3. Синтез образцов
 - a. Оксалатное осаждение
 - b. Золь-гель метод
 - c. Гидрокарбонатное соосаждение
4. Синтез замещённыхгексаферритов
5. Исследование магнитных свойств

Цели и задачи

Цель работы: синтезировать замещённый и незамещённый гексаферрит стронция

Задачи:

- ознакомиться с литературой
- осуществить синтез
- сравнить методы синтеза
- определить фазовый состав
- исследовать магнитные свойства

Обзор литературы

Магнитотвёрдые гексаферриты М-типа $MFe_{12}O_{19}$ ($M = Ba, Sr$) широко применяются в промышленности для изготовления постоянных магнитов. Они обладают сильной одноосной магнитокристаллической анизотропией, которая обеспечивает высокие значения коэрцитивной силы материала. Кроме того, гексаферриты отличаются высокой химической и термической стабильностью, что особенно важно для материалов с размерами частиц в нанометровом диапазоне. Гексаферриты являются перспективными материалами для создания элементов микроволновых устройств, работающих на частотах от 1 до 100 ГГц. Наночастицы гексаферритов могут найти применение в носителях информации высокой плотности, магнитных композитах и наноструктурах, а также в области медицины.

Кристаллическая структура

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 характеризуется пространственной группой $P6_3/mmc$ и может быть представлена комбинацией двух типов блоков: шпинельных блоков S (с осью, направленной вдоль оси с 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).

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

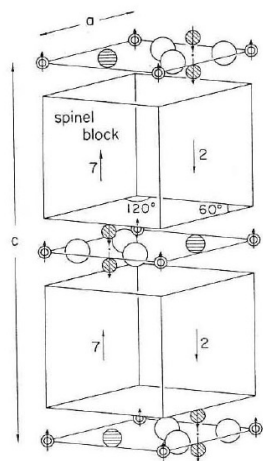


Рис. 1. Элементарная ячейка гексаферрита М-типа.

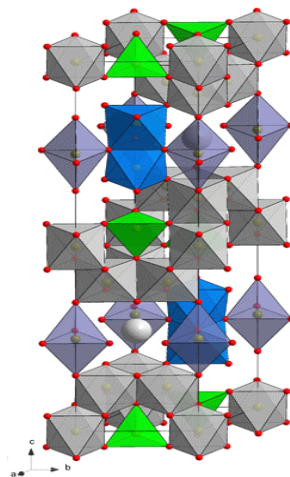


Рис. 2. Координационные полиэдры Fe^{3+} в структуре гексаферрита М-типа.

Магнитная структура

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. В R-блоках моменты иона в бипирамидальной позиции и трёх ионов в октаэдрических окружениях должны быть параллельны, а моменты двух других ионов в октаэдрах – антипараллельны результирующей намагниченности шпинельного блока. В результате, гексаферриты М-типа имеют ферромагнитную структуру с пятью подрешетками атомов железа, т.е. ионы железа расположены в пяти различных кристаллографических позициях: двух октаэдрических, двух тетраэдрических и одной тригонально-бипирамидальной.

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

Исходя из того, что каждый из атомов железа в структуре гексаферрита характеризуется магнитным моментом 5 μB при 0 К, суммарный момент на одну формульную единицу равен 20 μB , что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Магнитные свойства гексаферритов во многом определяются ионами железа в бипирамидальной позиции, которые несут нескомпенсированный магнитный момент, а также играют решающую роль в создании одноосной магнитокристаллической анизотропии в кристалле. Атом в этой позиции не зафиксирован в центре бипирамиды, а совершает быстрые диффузионные переходы между двумя тетраэдрами, формирующими бипирамиду, и очень чувствителен к замещениям соседнего катиона M^{2+} . Этим также можно объяснить заметные различия свойств бариевых, стронциевых и свинцовых гексаферритов. Однако также считается, что при объяснении магнитокристаллической анизотропии ферритов необходимо учитывать вклад всех подрешеток железа.

Магнитный гистерезис

Зависимость намагниченности образцов ферро- и ферромагнитных материалов от внешнего магнитного поля имеет нелинейный характер и называется магнитным гистерезисом.

зисом. Нелинейность обусловлена необратимыми процессами, протекающими при намагничивании – смещением доменных частиц и ростом одних доменов за счет других. Основными характеристиками петли гистерезиса являются остаточная намагниченность (MR), коэрцитивная сила (HC), намагниченность насыщения (MS), максимальная плотность магнитной энергии (BH)max.

Намагниченностью насыщения MS называется максимально возможное значение намагниченности материала. Значения намагниченности насыщения у высокодисперсных порошков гексаферритов, как правило, меньше, чем у монокристаллов. Остаточной намагниченностью MR называется намагниченность, которая остается после снятия внешнего магнитного поля в предварительно намагниченном образце. Коэрцитивная сила – размагничивающее поле, которое должно быть приложено к намагниченному образцу для того, чтобы намагниченность в нем стала равна нулю.

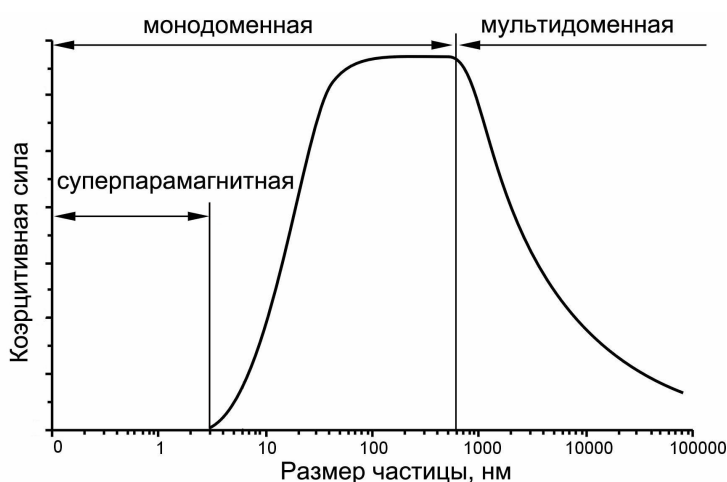


Рис. 3. Принципиальная зависимость коэрцитивной силы от размера частицы.

На рисунке 3 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.

Влияние химического состава на магнитные свойства

Замещение ионов Ba^{2+} на Sr^{2+} и Pb^{2+} в любых соотношениях не приводит к изменению кристаллической структуры. Ферромагнитные свойства гексаферритов напрямую связаны с обменным взаимодействием Fe-O-Fe, поэтому влияние на магнитные характеристики может оказать замещение ионов M^{2+} , приводящее к заметному искажению углов Fe-O-Fe или изменению соответствующих расстояний. Подобные замещения не оказыва-

ют влияния на содержание железа в структуре гексаферрита и, следовательно, не происходит значительное изменение намагниченности материала. Замещение ионов железа в структуре гексаферрита позволяет существенно варьировать его магнитные свойства.

Вследствие близости ионных радиусов и равенства зарядов, ионы Al^{3+} , Ga^{3+} и Cr^{3+} могут в широких пределах замещать Fe^{3+} в гексаферритах. При этом, параметры элементарной ячейки и температура Кюри линейно уменьшаются с ростом степени замещения (рис. 4). алюминий при $x < 6$ активно входит в позицию $12k$ и в меньшей степени в позиции $2a$ и $4f$. При $x > 6$ разница в выборе позиции исчезает. Однако ионы могут входить в различные позиции в зависимости от условий синтеза.

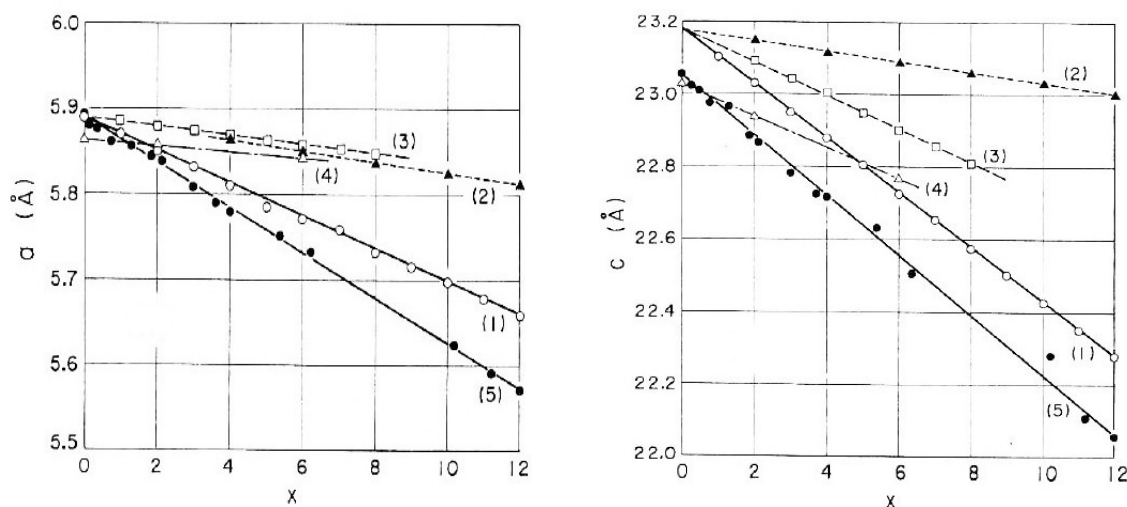


Рис. 4. Зависимость параметров кристаллической решетки a и c от степени замещения x : 1) $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$; 2) $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$; 3) $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$; 4) $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$; 5) $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$.

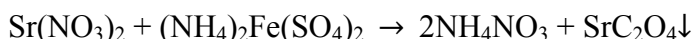
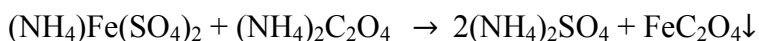
По сравнению с незамещённым гексаферритом $\text{BaFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ намагниченность падает от 60 – 70 эме/г до 30 – 40 эме/г в зависимости от температуры синтеза. Максимальная коэрцитивная сила достигает величины 9300 Э (6000 для незамещённого образца) при намагниченности насыщения 36 эме/г. Методом мессбауэровской спектроскопии было установлено, что Al^{3+} преимущественно входит в позицию $12k$. Добавки Al^{3+} позволяют повысить коэрцитивную силу материала.

Резонансные частоты повышаются в случае замещения Fe^{3+} на Al^{3+} и понижаются при замещении на Cr^{3+} . Это было объяснено тем, что в первом случае намагниченность насыщения M_s падает быстрее, чем константа магнитокристаллической анизотропии K_1 , поэтому поле анизотропии H_A растёт. Во втором случае падают и M_s , и K_1 . Резонансная частота в свою очередь пропорциональна величине поля анизотропии. Также было отмечено, что замещение на хром затруднено по сравнению с алюминием.

Синтез образцов

Оксалатное осаждение

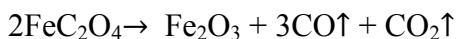
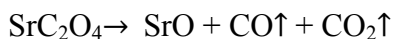
Оксалатное получение гексаферрита стронция базируется на нерастворимости солей щавелевой кислоты ионов Sr^{2+} и Fe^{2+} . Используя в качестве реактивов соль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и нитрат стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, были проведены реакции:



Полученные смеси были отфильтрованы на стеклянном фильтре, осадки промыты (дистиллированной водой и спиртом) и высушены в сушильном шкафу при 110°C .

Впоследствии порошки твердых оксалатов FeC_2O_4 и SrC_2O_4 были вместе перетерты и прокалены на горелке для удаления остаточной влаги и частичного разложения оксалатов. Потом был произведен отжиг в печи при 900, 1000 и 1100°C .

Уравнение разложения оксалатов:



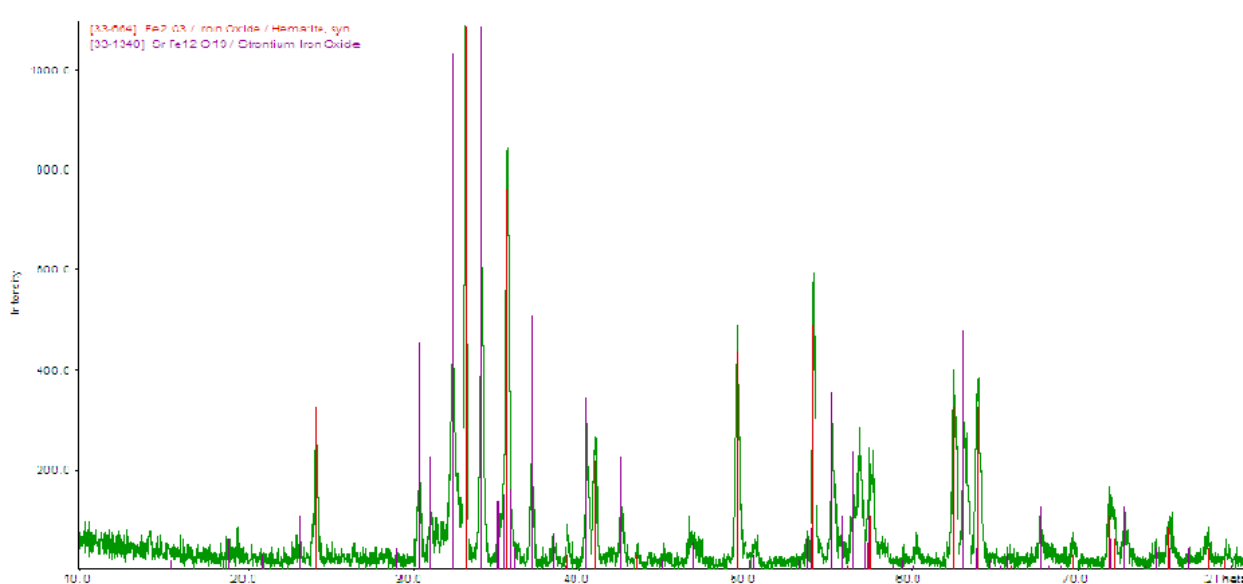
Суммарное уравнение получения гексаферрита стронция:



Таблица 2. Масса веществ для синтеза 1,5 г $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ оксалатным методом.

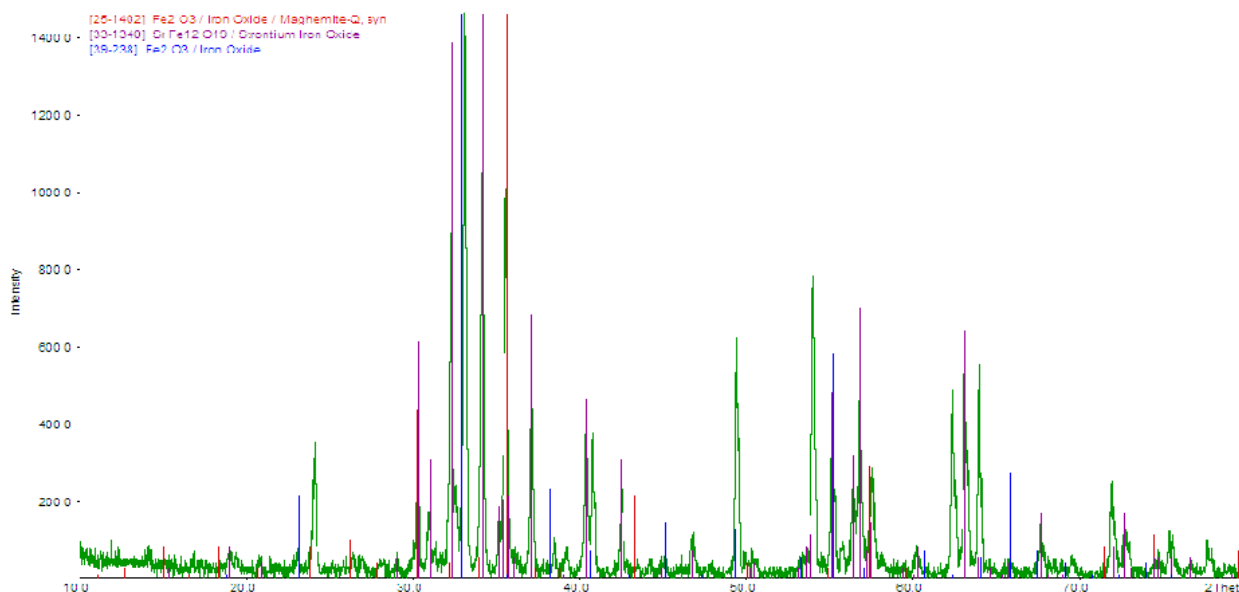
Вещество	Молярная масса, г/моль	Количество вещества, моль	Масса вещества, г
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	1096	0,00141	1,5
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	284	0,00141	0,4
$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	392	0,01692	6,63

Ниже приведены данные рентгенофазового анализа образцов, отожженных при 900 и 1000 градусах.



РФА — Оксалатное осаждение — 900⁰С. Параметры ячейки: $A=5.879(3)\text{\AA}$; $C=23.07(2)\text{\AA}$.

На рентгенограмме видно, что получилась двухфазная смесь, состоящая из гексаферрита стронция и оксида железа (гематита). Соотношение гексаферрита и гематита приблизительно 1:1.



РФА — Оксалатное осаждение — 1000⁰С. Параметры ячейки $A=5.883(3)\text{\AA}$; $C=23.03(2)\text{\AA}$.

При повышении температуры количество примесей оксидов железа уменьшилось.

Исходя из данных рфа, можно определить, что образцы получаются не однофазные: помимо гексаферрита стронция присутствуют примеси оксидов железа. Повышение температуры приводит к уменьшению количества примесей. Отсюда можно сделать вывод, что температуры 1000 градусов и 2 часов отжига не достаточно для полного протекания реакции.

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. В основу метода положена способность α -гидроксокарбоновых кислот образовывать хелатные

комплексы со многими катионами (чаще всего используются лимонная кислота). Для получения её матрицы берется соотношение $C_6H_8O_7:(Sr^{2+} + 12Fe^{3+}) = 3:1$). При $pH = 6 - 7$ в растворе, исходно содержащем нитраты стронция и железа и лимонную кислоту, образуются хелатные комплексы цитратов. В процессе медленного нагревания формируются частицы золя, а при $180-200^\circ C$ образуется гель. Термолиз геля приводит к получению мелкодисперсного однородного порошка прекурсора.

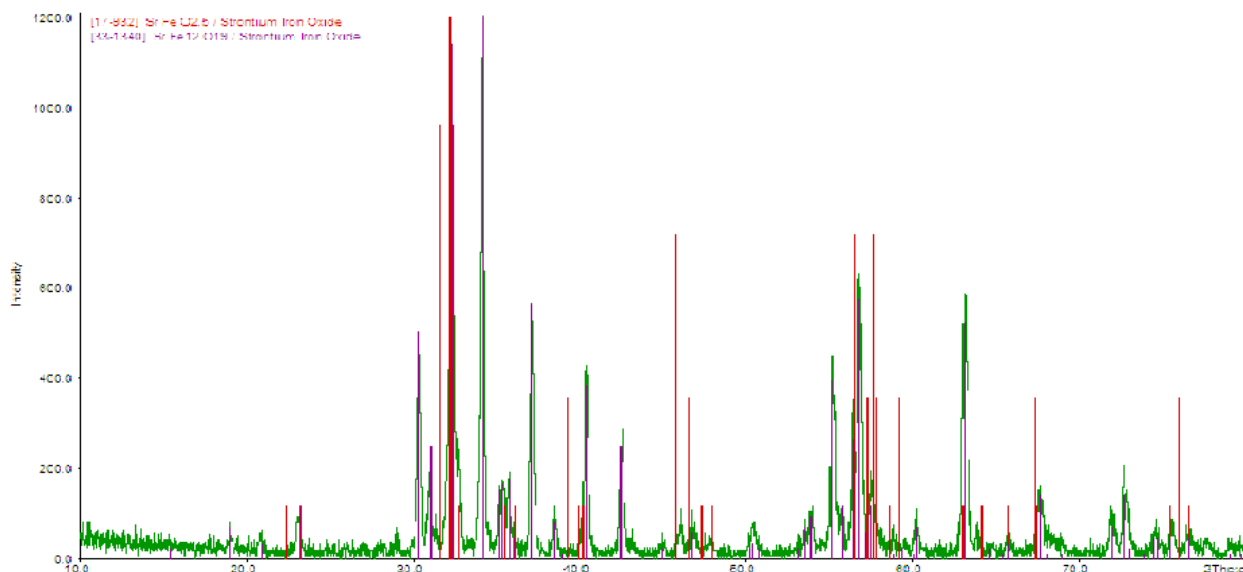


Рис. 5. Золь-гель метод. Тигель на песчаной бане

Таблица 3. Масса веществ для синтеза $1,5 \text{ г } SrFe_{12}O_{19}$ золь-гельметодом.

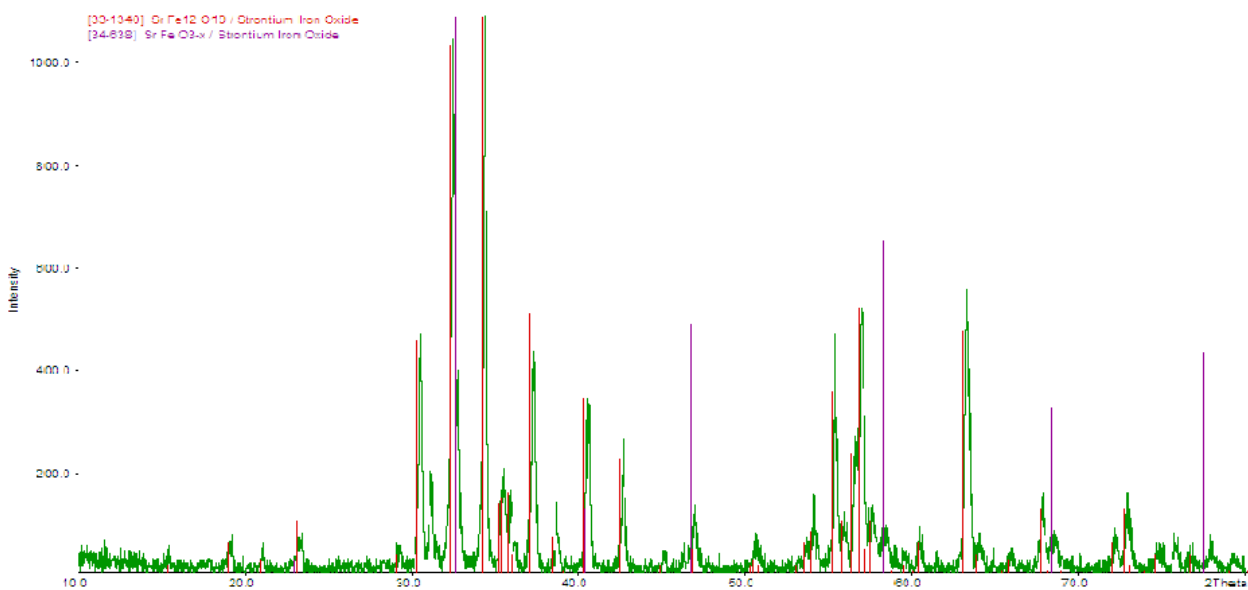
Вещество	Молярная масса, г/моль	Количество вещества, моль	Масса вещества, грамм
$SrFe_{12}O_{19}$	1096	0,00141	1,5
$Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	284	0,00141	0,4
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	404	0,01692	6,84

Ниже приведены данные рентгенофазового анализа образцов, отожженных при 900 и 1000 градусах.



РФА —Золь-гель —900⁰С. Параметры ячейки: $A=5.885(2)\text{\AA}$; $C=22.98(3)\text{\AA}$.

При отжиге образца получается достаточно чистый гексаферрит и небольшое количество браунмиллрита.



РФА —Золь-гель —1000⁰С. Параметры ячейки: $A=5.882(2)\text{\AA}$; $C=23.02(2)\text{\AA}$.

Отжиг при большей температуре приводит к образованию гексаферрита и феррита типа -перовскит.

Анализируя полученные данные можно прийти к выводу, что при прожигании золь-геля горелкой образуется восстановительная среда и железо переходит из +3 в +4. Наблюдается образование нестехиометрических соединений ферритов. В частности, в температурном интервале до 900⁰С в образце присутствуют соединения типа браунмиллрита и кислорододефицитного перовскита. При повышении температуры отжига происходит переход от фазы браунмиллрита к фазе перовскита. (Oxygen transport and non-stoichiometry in $\text{SrFeO}_{3-\delta}$, Department of Materials technology and Electrochemistry, Norwegian University of Science and Technology.)

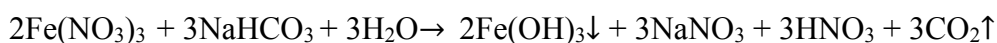
Гидрокарбонатное соосаждение



Рис. 6. Карбонатный метод.
Фильтрация раствора

Наиболее простым методом получения высококоэрцитивных порошков гексаферритов является метод соосаждения нерастворимых соединений из растворов с последующей термообработкой осадка. Для достижения необходимой дисперсности частиц осаждение следует проводить с высокой скоростью, т.е. при сильном пере-
сыщении, которого можно достичь при добавлении малых порций исходного раствора к концентрированному раствору осадителя. Обычно для синтеза гексаферрита раствор нитратов стронция и железа добавляют по каплям к раствору NaHCO_3 .

При этом протекают реакции:

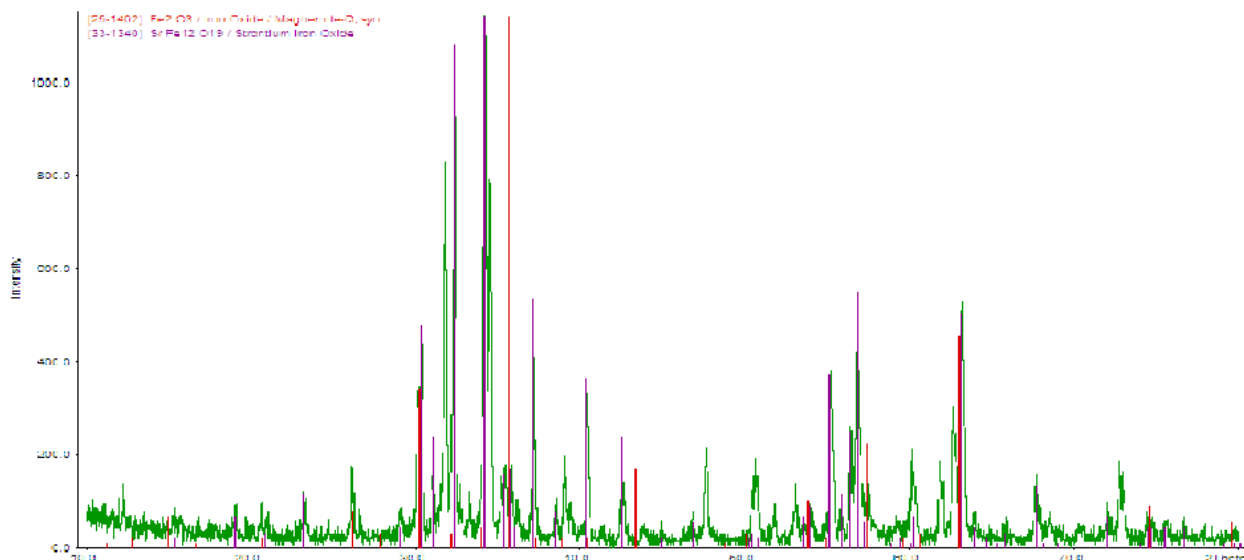


Для отделения нитрата натрия NaNO_3 используется декантация раствора и многократное промывание выделенного осадка на бумажном фильтре. Полученное вещество высушивают и подвергают термообработке при температурах 900, 1000 и 1100°C.

Таблица 4. Масса веществ для синтеза 1,5 г $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ карбонатным методом.

Вещество	Молярная масса, г/моль	Количество вещества, моль	Масса вещества, г
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	1096	0,00141	1,5
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	284	0,00141	0,4
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404	0,01692	6,84

Ниже приведены данные рентгенофазового анализа образцов, отожженных при 900 градусах.



РФА — Гидрокарбонатное соосаждение — 900⁰С. Параметры ячейки: $A=5.882(3)\text{\AA}$; $C=23.033(4)\text{\AA}$.

Из рентгенограммы следует, что гидрокарбонатный метод позволяет получить гексаферрит с небольшими примесями гематита.

Для получения замещенных гексаферритов был выбран гидрокарбонатный метод, т.к. он дает небольшое количество примесей по сравнению с оксалатным осаждением и, как нам показалось, проще в реализации чем золь-гель.

Синтез замещённых гексаферритов

Для получения замещенных гексаферритов был использован метод *гидрокарбонатного соосаждения*, т.к. его достаточно просто реализовать, он не требует высокотемпературных отжигов и 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

Список полученных образцов:

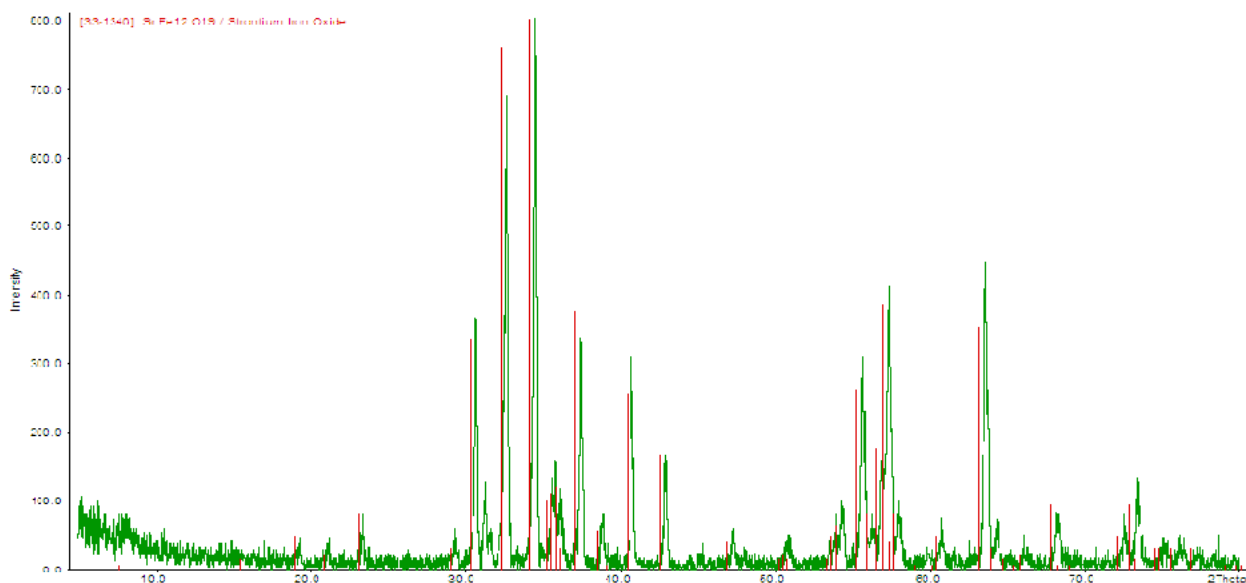
- $\text{Sr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$
- $\text{Sr}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$
- $\text{Sr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{19}$
- $\text{Sr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$
- $\text{Sr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{O}_{19}$
- $\text{Sr}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{19}$
- $\text{Sr}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$
- $\text{Sr}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{O}_{19}$

За счет замещения Fe^{3+} на Al^{3+} и Sr на Ca должно происходить уменьшение межплоскостных расстояний и по закону Брэгга-Вульфа приводит к сдвигам пиков на РФА. И это действительно наблюдается на дифрактограмме.

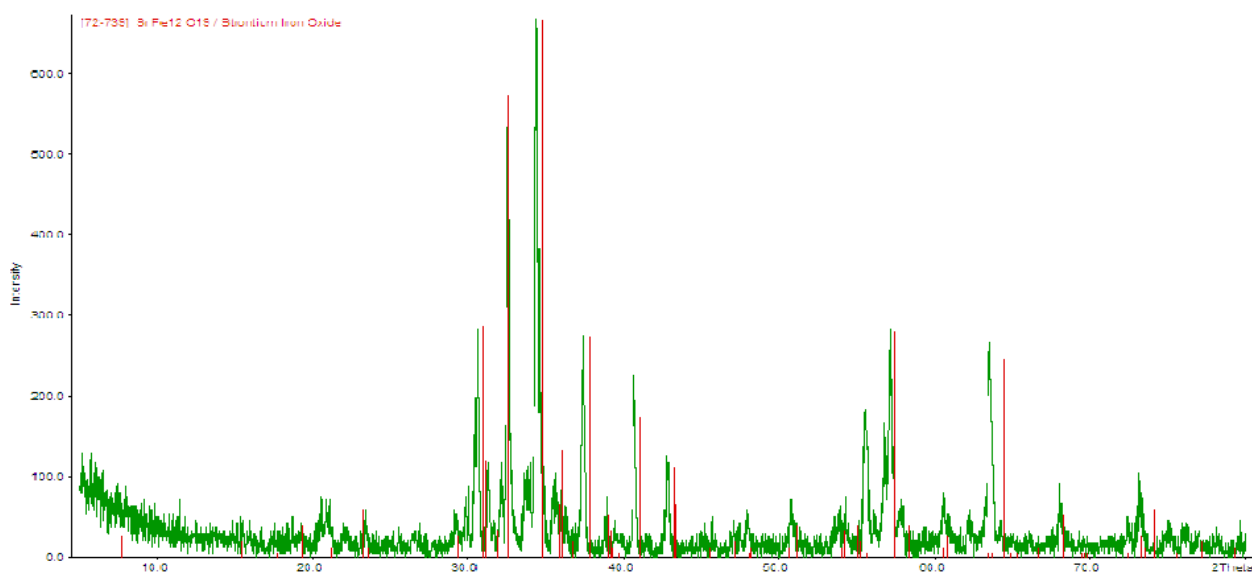
Таблица 5. Масса веществ для синтеза 1,5 г конечных веществ карбонатным методом.

	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
$\text{Sr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{19}$	0,33	0,07	6,51	0,55
$\text{Sr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$	0,34	0,07	6,09	1,13
$\text{Sr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{O}_{19}$	0,35	0,07	5,65	1,75
$\text{Sr}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{19}$	0,25	0,14	6,57	0,55
$\text{Sr}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$	0,26	0,14	6,15	1,14
$\text{Sr}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_9\text{Al}_3\text{O}_{19}$	0,27	0,15	5,70	1,76

Результаты рентгенограммы замещенных образцов, отожженных при 1100 градусах.



РФА — Гидрокарбонатное замещение — 1100⁰С. Параметры ячейки: $A=5.864(2)\text{\AA}$; $C=22.93(1)\text{\AA}$.

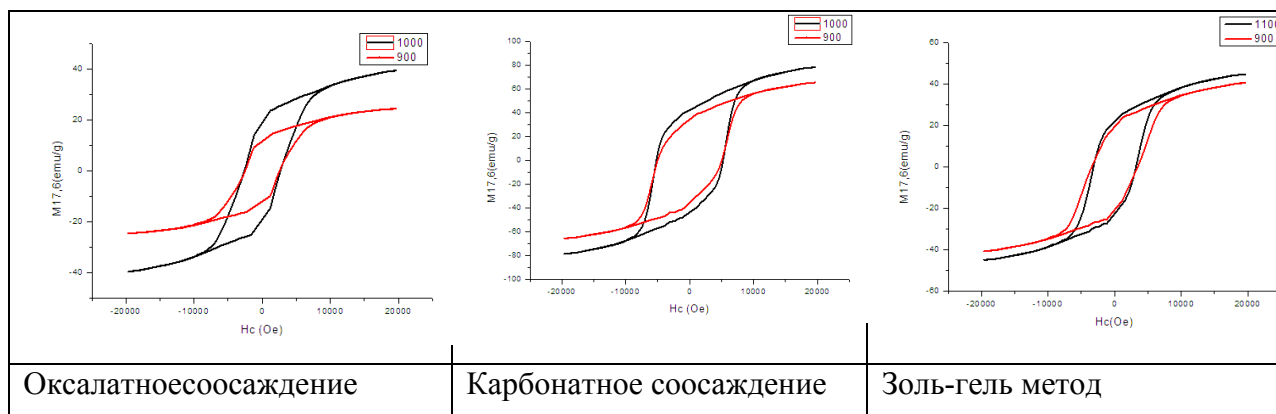


РФА — Гидрокарбонатное замещение — 1100⁰С. Параметры ячейки: $A=5.832(2)\text{\AA}$; $C=22.87(1)\text{\AA}$.

Анализируя рентгенограмму, можно увидеть, что произошло замещение на Al и Ca.

Исследование магнитных свойств

Нами были проведены исследования магнитных свойств некоторых полученных образцов с помощью весов Фарадея. При введении магнитного образца в поле на него действует выталкивающая (втягивающая) сила. Эта сила связана с удельной магнитной восприимчивостью χ , массой m образца, помещённого в неоднородное магнитное поле с напряжённостью H и градиентом напряжённости: $F_z = \chi_g m H \partial H / \partial z$. Если образец имеет достаточно малый линейный размер, так что на всём его протяжении выполняется условие $\partial H / \partial z = \text{const}$, то можно с помощью чувствительных весов измерить силу F в направлении оси Z и рассчитать магнитную восприимчивость. Такой способ измерения χ получил название метода Фарадея. При построении графика зависимости намагниченности образца от напряжённости внешнего магнитного поля образуется типичная для ферромагнетиков петля гистерезиса, т.е. наличие намагниченности в отсутствие внешнего поля, а также коэрцитивной силы. Нас интересуют значения удельной намагниченности насыщения и значение коэрцитивной силы. Видно, что коэрцитивная сила увеличивается в ряду гексаферритов при увеличении температуры обжига, а также при использовании золь-гель метода, позволяющего достичь большей степени гомогенизации. Замещение алюминием привело к сильному росту коэрцитивной силы, что хорошо согласуется с литературными данными.



По петлям гистерезиса можно сделать вывод, что с повышением температуры отжига происходит увеличение намагниченности насыщения для образцов, полученных всеми используемыми в работе методами, что говорит об увеличении содержания гексаферрита в продукте отжига. Наиболее заметно это увеличение для оксалатного соосаждения, затем – для карбонатного соосаждения и уже в последнюю очередь – для золь-гель метода (несмотря на то, что разность температур в третьем случае больше, чем в двух других). Из этого следует, что золь-гель метод даёт наилучший результат для низкотемпературных отжигов.

С повышением температуры отжига образцов значение коэрцитивной силы не меняется (при рассмотрении каждого метода синтеза в отдельности), что говорит о примерно одинаковом размере частиц, образующихся при разных температурах.

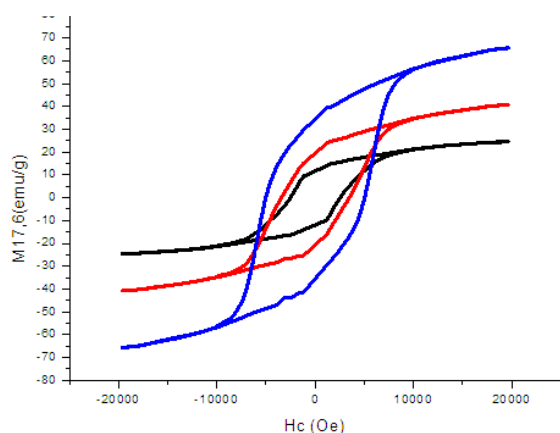


Рис. 7. Петли гистерезиса для $T=900^{\circ}\text{C}$. Разные методы синтеза: чёрный – оксалатный, красный – карбонатный, синий – золь-гель.

Из-за плохой воспроизводимости карбонатного метода синтеза, явной закономерности в изменении коэрцитивной силы и намагниченности выявить не удалось. Однако

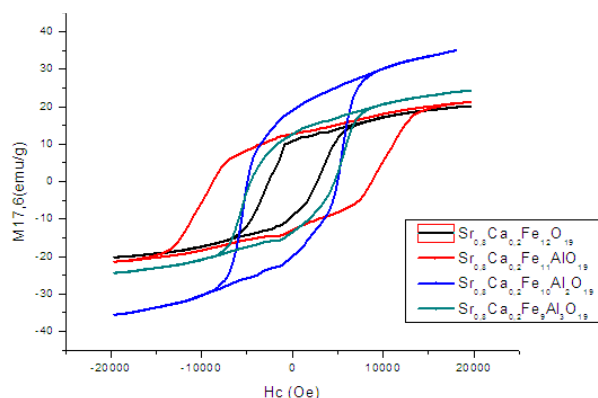


Рис. 8. Петли гистерезиса для замещённых образцов гексаферрита стронция, $T=1100^{\circ}\text{C}$.

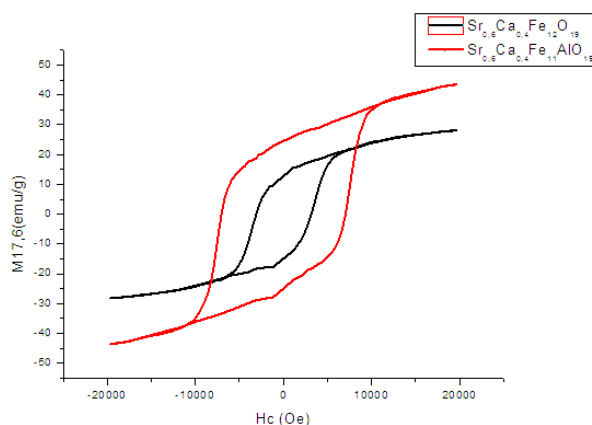


Рис. 9. Петли гистерезиса для замещённых образцов гексаферрита стронция $\text{Sr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{Sr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{19}$, $T=1100^{\circ}\text{C}$.

В ряду оксалатное соосаждение – карбонатное соосаждение – золь-гель метод наблюдается увеличение коэрцитивной силы, что говорит об уменьшении размера образующихся частиц. Кроме этого, намагниченность насыщения в этом ряду тоже возрастает, что означает, что выход реакции образования гексаферрита увеличивается, а, следовательно, распределение соединения стронция в оксиде железа становится более равномерным.

можно предположить, что замещение на Al увеличивает коэрцитивную силу и намагниченность насыщения образца, а влияние добавок Ca крайне незначительно, что не противоречит большинству экспериментальных данных.

Расхождение с другими эксперименталь-

ными данными можно объяснить наличием примесей в образцах.

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 некомпенсирован-

ным магнитным моментом, что сильно отражается на намагниченности насыщения.

Таблица 6. Магнитные свойства незамещённого гексаферрита стронция (карбонатный метод получения, отжиг в течение 2 часов).

Метод получения	T, °C	H _c , Э	M _s , эме/г
Оксалатное сооса- ждение	900	2550	24,5
	1000	2700	39,5
Золь-гель	900	5050	65,6
	1100	5250	78,4
Карбонатное сооса- ждение	900	3450	40,7
	1000	3200	44,9

Таблица 7. Магнитные свойства замещённого гексаферрита стронция (карбонатный метод получения, отжиг при T=1100°C в течение 2 часов).

Метод получения	H _c , Э	M _s , эме/г
Sr _{0,8} Ca _{0,2} Fe ₁₂ O ₁₉	2600	20,1
Sr _{0,8} Ca _{0,2} Fe ₁₁ AlO ₁₉	8750	21,2
Sr _{0,8} Ca _{0,2} Fe ₁₀ Al ₂ O ₁₉	5000	35,0
Sr _{0,8} Ca _{0,2} Fe ₉ Al ₃ O ₁₉	4650	24,3
Sr _{0,6} Ca _{0,4} Fe ₁₂ O ₁₉	3150	28,1
Sr _{0,6} Ca _{0,4} Fe ₁₁ AlO ₁₉	7050	43,5

Заметим, что наилучшие результаты (т.е. наибольшее значение H_c и M_s) соответствуют образцам, полученным золь-гель методом (для незамещённого гексаферрита), и замещённым образцам с формулами Sr_{0,8}Ca_{0,2}Fe₁₁AlO₁₉ и Sr_{0,6}Ca_{0,4}Fe₁₁AlO₁₉.

Таким образом, замещением элементов можно добиться гораздо более качественных и легкодостижимых результатов, чем путём изменения метода получения.

Выводы:

1. В ходе работы был синтезирован гексаферрит стронция с использованием методов химической гомогенизации.
2. Проведено исследование фазового состава и магнитных свойств образцов в зависимости от метода получения и температуры отжига, из которого было выяснено, что повышение температуры отжига способствует более полному протеканию реакций и, следовательно, уменьшению числа примесей.
3. Золь-гель метод является наиболее выгодным методом химической гомогенизации. Однако, поскольку карбонатный метод также даёт хорошие результаты, то из-за простоты осуществления он наиболее оптимален для синтеза замещённых гексаферритов. Оксалатный метод даёт весьма посредственные результаты и требует высокотемпературного отжига.
4. При легировании гексаферрита стронция алюминием происходит увеличение коэрцитивной силы и уменьшение намагниченности насыщения.
5. Наилучший образец с точки зрения значения коэрцитивной силы и намагниченности насыщения - $\text{Sr}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Fe}_{11}\text{AlO}_{19}$, что доказывает положительное влияние замещения на магнитные свойства.

Список использованной литературы:

1. Практикум по неорганической химии (под руководством Третьякова Ю.Д.) . Издательский центр «Академия», 2004.
2. Справочник химика. Т.3. М.: Химия, 1965.
3. Вест А. “Химия твердого тела”, 1988г.
4. Отчеты студентов I курса ФНМ по десяти недельному практикуму.
5. Н. Luo a, B.K. Rai a, S.R. Mishra a,n, V.V. Nguyen b, J.P. Liu b “Physical and magnetic properties of highly aluminum doped strontium ferrite nanoparticles prepared by auto-combustion route”
6. Трусов Л.А. “Синтез из оксидных стекол и свойства субмикро- и наночастиц гексаферрита стронция”
7. Зайцев Д.Д. “Синтез магнитных субмикрокомпозиов на основе $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ из оксидных стекол”
8. Казин П.Е., Кульбакин И.В. “Методы исследования магнитных свойств материалов”