

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ УНИВЕРСИТЕТ НАУКИ И ТЕХНОЛОГИЙ МИСИС
(НИТУ МИСИС)

На правах рукописи

Щетинин Игорь Викторович

ФИЗИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ
НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТОВ ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ ИХ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Специальность 2.6.17 – Материаловедение

Диссертация
на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант: д.ф-м.н., профессор, заслуженный деятель науки РФ
Лилеев Алексей Сергеевич

Москва, 2026

СОДЕРЖАНИЕ

Содержание	2
ВВЕДЕНИЕ	5
Глава 1. Физические основы формирования структуры и управления функциональными характеристиками наноматериалов на основе ферритов	24
1.1 Кристаллическая и магнитная структура ферритов	27
1.1.1 Ферриты со структурой шпинели	27
1.1.2 Гексаферриты М-типа	32
1.1.3 Гексаферриты W-типа и родственные фазы	36
1.1.4 Катионное распределение, замещение и механизмы зарядовой компенсации в ферритах	42
1.2 Формирование структуры наноматериалов на основе ферритов	52
1.2.1 «Восходящие» (bottom-up) методы синтеза	52
1.2.2 «Нисходящие» (top-down) методы	58
1.2.3 Комбинированные и двухстадийные методы	69
1.2.4 Влияние размерного эффекта на структурное состояние и магнитное поведение наноматериалов на основе ферритов	74
1.3 Ферриты как материалы для постоянных магнитов	83
1.3.1 Современное состояние постоянных магнитов и место гексаферритов	83
1.3.2 Физические ограничения энергетических характеристик гексаферритов	84
1.3.3 Катионное замещение и инженерия микроструктуры гексаферритов М-типа	89
1.3.4 Обменно-связанные композиты	93
1.4 Ферриты для применения в биомедицине	97
1.5 Ферриты для применения в фотокатализе	102
Глава 2. Материалы и методы исследования	107
2.1 Материалы	107
2.2 Методы синтеза	107

2.3 Методы расчетов	109
2.4 Методы исследования структуры	110
2.5 Методы исследования свойств	112
Глава 3. Исследования структуры и функциональных свойств наночастиц на основе ферритов для использования в биомедицине и катализе	114
3.1 Механохимический синтез и функциональные свойства наночастиц магнетита	114
3.2 Исследование влияния высокоэнергетического измельчения на формирование функциональных свойств наночастиц магнетита	128
3.2.1 Исследование влияния измельчения в воде с добавкой цитрата натрия	130
3.2.2 Исследование влияния измельчения в среде октадецена с добавкой олеиновой кислоты	136
3.2.3 Исследования цитотоксичности	141
3.3 Исследование влияния комплексного легирования на формирование функциональных свойств наночастиц ферритов	142
3.4 Исследование композиционных материалов для использования в качестве двойных контрастных агентов	153
3.5 Феноменологическая модель оценки удельной мощности потерь по статическим магнитным характеристикам	164
3.6 Заключение по главе 3	166
Глава 4. Исследования структуры и функциональных свойств наноматериалов на основе гексаферритов для использования в биомедицине и постоянных магнитах	171
4.1 Исследование влияние легирования и структуры на формирование функциональных свойств гексаферритов $\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ для использования в качестве агентов для гипертермии	174
4.2 Исследование влияния легирования редкоземельными элементами и формирования структуры на функциональных свойств гексаферритов $\text{SrFe}_{12-x}\text{R}_x\text{O}_{19}$ ($\text{R} = \text{Er}, \text{Tm}$) для использования в качестве контрастных агентов МРТ	194

4.3 Исследования влияния легирования и структуры на формирование функциональных свойств гексаферритов $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ для использования в качестве контрастных агентов.....	204
4.4 Исследование влияния легирования на структуру и формирование функциональных свойств гексаферритов $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ для использования в постоянных магнитах	223
4.5 Влияние состава и структуры гексаферритов W-типа $\text{SrM}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ на магнитные свойства и эффективность теплогенерации.....	238
4.6 Заключение по главе 4	242
Заключение	248
Список использованных источников	252
Приложение А: Акт использования результатов диссертационной работы в АО «Гиредмет» им. Н.П. Сажина	281
Приложение Б: Акт использования результатов диссертационной работы в АО «НПП «Исток» им. А.И. Шокина»	283

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Работа направлена на комплексные и систематические исследования формирования структуры и магнитных свойств, а также на решение актуальной научно-технической проблемы материаловедения новых функциональных неорганических материалов, связанной с разработкой физико-химических основ создания высокоэффективных и многофункциональных магнитных материалов с использованием масштабируемых методов синтеза и обработки. Такие материалы обладают широким спектром возможных областей применения, включая адресную доставку лекарств, магнитную гипертермию (МГ), использование в качестве контрастных агентов магнитно-резонансной томографии (МРТ), катализ и изготовление постоянных магнитов [1, 2]. Принципиальное значение для реализации этих применений имеет не только достижение требуемых функциональных характеристик в лабораторных условиях, но и возможность увеличения объёмов получения материалов при сохранении заданного фазового состава, дисперсности и функциональных характеристик. В качестве основы предлагается использовать легированные оксидные системы на основе ферритов, которые благодаря уникальному сочетанию свойств и своей биологической совместимости привлекают всё большее внимание исследователей, разрабатывающих новые высокоэффективные многофункциональные материалы [1].

В области биомедицины особый интерес представляет использование магнитных наночастиц для локального нагрева тканей методом магнитной гипертермии и повышения контрастности изображений при магнитно-резонансной томографии [1, 3, 4]. Несмотря на общность используемых материалов, эти применения предъявляют различные требования к их магнитным характеристикам. Для гипертермии необходимо обеспечить высокую удельную мощность потерь при ограниченных амплитуде и частоте внешнего поля, что требует согласованного выбора намагниченности, магнитной анизотропии и размеров частиц [3]. При этом увеличение коэрцитивной силы может ограничивать нагрев, если амплитуда поля недостаточна для эффективного перемангничивания. При использовании наночастиц в качестве T₂-контрастных агентов определяющей характеристикой является поперечная релаксивность, связанная с создаваемыми частицами неоднородностями локального магнитного поля и изменением времени релаксации протонов

окружающей воды [4]. В этом случае важно сочетать высокую намагниченность в поле томографа с малой остаточной намагниченностью и устойчивостью частиц к агрегации. Существенное значение имеют также гидродинамические размеры и доступность магнитного ядра для окружающей воды. Поэтому сочетание размеров и магнитных характеристик, благоприятное для нагрева, не обязательно обеспечивает наибольшую эффективность контрастирования. Для обоих направлений широко исследуются наночастицы магнетита и других ферритов, полученные химическими методами, позволяющими управлять формой, средним размером и распределением частиц по размерам, а также модифицировать их поверхность [1, 5]. Однако технологическая сложность ряда таких методов и чувствительность процессов зародышеобразования и роста к условиям реакционной среды затрудняют их масштабирование с сохранением достигнутых характеристик. Увеличение объёма реакционной системы изменяет условия смешения и теплообмена, что может приводить к расширению распределения частиц по размерам, изменению катионного распределения и магнитных свойств [6, 7]. Вместе с тем переход ферритов в состояние наночастиц сопровождается изменением структурного состояния и механизмов перемангничивания, возрастанием вклада приповерхностных областей, а в зависимости от условий получения – также изменением плотности дефектов кристаллического строения и катионного распределения. Эти изменения влияют как на нагревательную способность, так и на релаксивность. Поэтому увеличение количества получаемых наночастиц само по себе не обеспечивает сохранения их функциональных характеристик. Трудности воспроизводимого получения наноматериалов с требуемым сочетанием размеров, магнитных свойств и коллоидной стабильности в технологически значимых количествах ограничивают переход от лабораторных исследований к практическому применению. Это определяет необходимость разработки масштабируемых методов синтеза и обработки, основанных на установлении физических закономерностей формирования структуры, обеспечивающей характеристики, необходимые для гипертермии или МРТ.

Расширение возможностей биомедицинского применения ферритов связано не только с исследованием наночастиц магнетита, но и с переходом к более сложным оксидным системам. В частности, гексаферриты стронция М-типа обладают дополнительными возможностями катионного замещения благодаря наличию нескольких кристаллографически неэквивалентных позиций железа и отдельной

подрешётки стронция. Это позволяет изменять соотношение вкладов магнитных подрешёток, магнитокристаллическую анизотропию и температуру магнитного упорядочения [2]. Вместе с тем высокая коэрцитивная сила незамещённых гексаферритов затрудняет их использование в биомедицине. Поэтому необходим поиск схем легирования, обеспечивающих снижение магнитокристаллической анизотропии при сохранении намагниченности. Сопоставление изовалентного и гетеровалентного замещения представляет здесь самостоятельный научный интерес, поскольку позволяет выявить роль не только размеров замещающих катионов, но и механизмов зарядовой компенсации в формировании магнитных свойств.

Наряду с биомедициной важной областью применения наноматериалов на основе ферритов является фотокаталитическое разложение органических загрязнителей. Переход к «зелёной» экономике требует снижения загрязнения окружающей среды, рационального использования водных ресурсов и развития технологий очистки и повторного использования воды. В этой связи создание эффективных фотокатализаторов, позволяющих использовать энергию света для разрушения загрязнителей и допускающих многократное применение, представляет собой важную научно-технологическую задачу. Интерес к ферритам, прежде всего цинковым, обусловлен сочетанием поглощения видимого света, способности участвовать в поверхностных окислительно-восстановительных реакциях и возможности магнитного извлечения материала из реакционной среды [8, 9] для последующего использования. Однако уменьшение размера частиц и увеличение доступной поверхности не обеспечивают однозначного повышения фотокаталитической активности: существенное влияние оказывают катионное распределение, плотность дефектов кристаллического строения и соотношение процессов переноса и рекомбинации носителей заряда. Для ZnFe_2O_4 распределение катионов между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями одновременно влияет на магнитный порядок и электронные свойства [8, 9]. Поэтому получение эффективного магнитно-извлекаемого фотокатализатора требует согласованного формирования структуры, обеспечивающей как протекание поверхностных реакций, так и достаточный магнитный отклик для отделения частиц от раствора. Установление связи между условиями синтеза, степенью инверсии, магнитными и фотокаталитическими характеристиками необходимо для физического обоснования масштабируемых способов получения таких материалов.

Традиционно важным направлением использования гексаферритов остаётся изготовление постоянных магнитов. В отличие от биомедицинских применений, здесь требуется повышение гистерезисных характеристик. Возможности их повышения посредством одного лишь катионного замещения в настоящее время практически исчерпаны, поэтому особое значение приобретает управление параметрами микроструктуры [2], позволяющее использовать дополнительные вклады в формирование гистерезисных характеристик. Перспективным подходом является формирование нанодисперсных выделений второй фазы при распаде пересыщенных твёрдых растворов. Для его реализации необходимо установить условия образования вторичной фазы, закономерности изменения размеров и количества выделений и их влияние коэрцитивную силу и механизм перемагничивания.

Таким образом, требования к ферритам в различных областях применения существенно различаются, однако способы достижения функциональных характеристик связаны с изменением катионного распределения, дисперсности, фазового состава и состояния межфазных границ. Реализация перечисленных возможностей в значительной степени определяется доступностью воспроизводимых и масштабируемых способов получения наноматериалов. Несмотря на разнообразие методов синтеза ферритных наночастиц, перенос лабораторных условий на увеличенные объёмы сопровождается изменением процессов смешения, нагрева, зародышеобразования и роста. В результате могут изменяться фазовый состав, распределение частиц по размерам, катионное распределение и магнитные характеристики [6, 7]. Для биомедицинских дисперсий дополнительно необходимы очистка, поверхностная модификация и стабилизация частиц [1]. Поэтому эффективность способа получения следует оценивать не только по общей массе синтезированного порошка, но и по выходу нанофракции, сохраняющей требуемые функциональные характеристики после всех стадий обработки.

В связи с изложенным актуальным является комплексное исследование формирования структуры наноматериалов на основе ферритов при легировании, механохимическом синтезе, механической и термической обработке. Такое исследование должно связывать выбор состава и условий получения с катионным распределением, фазовыми превращениями, размерами частиц, а через эти структурные изменения - с магнитными и функциональными характеристиками.

Установление данных закономерностей необходимо для перехода от подбора отдельных составов и режимов обработки к направленному получению наноматериалов на основе ферритов для биомедицины, фотокатализа и постоянных магнитов.

Степень разработанности темы исследования

Магнитные наночастицы на основе ферритов со структурой шпинели являются одними из наиболее интенсивно исследуемых классов функциональных материалов для биомедицины. Основными направлениями их применения являются МГ, контрастные агенты для МРТ, магнитоуправляемая доставка лекарственных препаратов, магнитная сепарация и тераностика [1, 3, 4]. Интерес к таким материалам связан с возможностью управлять функциональными характеристиками посредством выбора химического состава, размеров и морфологии частиц и состоянием поверхности, а также дистанционно воздействовать на частицы внешним магнитным полем.

Наиболее высокий уровень контроля размеров, формы и распределения частиц по размерам достигнут при использовании химических методов синтеза [1, 5]. Разделение стадий зародышеобразования и роста позволило сформировать экспериментальную базу для количественного анализа влияния структурных параметров наночастиц на их биомедицинскую эффективность. Для МГ установлено совместное влияние размера частиц, намагниченности, магнитной анизотропии, межчастичных взаимодействий, амплитуды и частоты переменного поля [3]. Для T₂-контрастных агентов показана зависимость релаксивности от магнитного момента и размера магнитного ядра [4].

Высокая степень разработанности направления подтверждается рядом защищённых в России докторских диссертаций. В работе М. А. Абакумова [10] систематизировано влияние состава, размера, формы и модификации наночастиц на возможности их применения в МРТ, МГ и тераностике. В. И. Зверевым [11] исследованы магнитотепловые свойства наночастиц ферромагнитных оксидов и сформулированы физические подходы к согласованию магнитного состояния материала с параметрами внешнего поля. В диссертации К. Г. Гареева [12] рассмотрены многофазные системы на основе оксидов железа и показана роль распределения частиц по размерам, суперпарамагнитной составляющей и межчастичных взаимодействий. Работы Я.Г. Тороповой [13] и А. Б. Бучарской [14] расширили исследования магнитных наноматериалов на уровень их взаимодействия

с биологическими системами и экспериментального применения в тераностике и онкологии.

Ряд кандидатских диссертаций посвящён более частным закономерностям. А. А. Никитиным [15] исследовано влияние морфологии анизотропных наночастиц магнетита на их магнитные, биологические характеристики и релаксивность. Е. М. Губановой [16] рассмотрены подходы к оптимизации частиц для магнитной гипертермии, а Лю Наньнань [17] исследованы механизмы тепловыделения в наночастицах Zn–Mn-феррита с учётом их размеров и параметров переменного поля. В работе А. Г. Аюпджанова [18] непосредственно сопоставлены характеристики разноразмерных наночастиц оксида железа с эффективностью их применения в МРТ и МГ. Совокупность этих исследований сформировала значительный объём представлений о требованиях к магнитным наночастицам биомедицинского назначения.

Большинство фундаментальных закономерностей при этом установлено на наночастицах, полученных химическими методами. Их преимуществом является возможность контролировать нуклеацию и рост и получать частицы с заданной морфологией и относительно узким распределением по размерам. Однако увеличение масштаба синтеза изменяет условия смешения, тепло- и массопереноса и кинетику роста, поэтому воспроизводимое сохранение характеристик требует специальной организации процесса [6, 7]. Успешные примеры непрерывного получения наночастиц оксидов железа подтверждают принципиальную возможность масштабирования химических методов, но показывают, что оно не сводится к простому увеличению объёма лабораторной реакции.

Другим направлением являются более производительные физические и механохимические методы. Особое значение имеет диссертация С. В. Салихова [19], в которой исследованы закономерности формирования фазового состава и магнитных свойств наноразмерных и наноструктурированных оксидов железа, полученных различными способами, в том числе применительно к МРТ. Работа показала перспективность таких подходов, но одновременно необходимость контроля фазового состава, размеров частиц и их магнитных свойств.

Практическая востребованность направления подтверждается существованием коммерческого производства магнитных наночастиц. Продукция компаний Ocean NanoTech и nanoComposix (США) используется в научных исследованиях, связанных с МРТ, магнитной сепарацией, биоконъюгацией и другими

биомедицинскими задачами [20, 21]. Это свидетельствует о том, что воспроизводимое получение частиц с заданными параметрами представляет самостоятельную технологическую задачу наряду с фундаментальным исследованием их свойств.

Наряду с биомедициной значительное развитие получило использование ферритов со структурой шпинели в качестве магнитно-извлекаемых фотокатализаторов. Особое внимание уделяется ZnFe_2O_4 , сочетающему поглощение видимого света, фотокаталитическую активность и возможность магнитного отделения из реакционной среды [8, 9, 22]. Показано, что активность определяется не только размером частиц и удельной поверхностью, но также плотностью дефектов кристаллического строения, переносом фотогенерированных носителей и катионным распределением. Для ZnFe_2O_4 , степень инверсии одновременно влияет на магнитный порядок и электронное строение, что делает актуальным её непосредственное сопоставление с магнитными и фотокаталитическими свойствами, особенно для материалов, полученных масштабируемыми методами.

Накопленные для ферритов со структурой шпинели представления могут быть распространены на более сложные гексагональные ферриты, обладающие бóльшим числом кристаллографически неэквивалентных катионных позиций и существенно более широкими возможностями изменения магнитных параметров посредством легирования [2]. Возможность получения наночастиц гексаферритов, их диспергирования и поверхностной модификации показана в диссертационных исследованиях А. А. Елисеева и Е. О. Анохина, а также в работах по функционализации нанопластин $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [23, 24, 25].

Биомедицинское применение гексаферритов М-типа разработано значительно слабее, чем ферритов со структурой шпинели. Отдельные исследования показали возможность использования материалов на основе $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ для магнитной гипертермии [26, 27], а наночастицы $\text{SrFe}_{12-x}\text{R}_x\text{O}_{19}$ ($\text{R} = \text{Er}, \text{Tm}$) исследованы как потенциальные МРТ-контрастные агенты [28]. Гексаферриты также рассматриваются как платформы для тераностических систем [29]. Вместе с тем высокие значения магнитокристаллической анизотропии гексаферритов М-типа ограничивают их прямое применение в биомедицине и определяет необходимость поиска схем легирования, обеспечивающих снижение коэрцитивной силы без критического уменьшения намагниченности.

Дополнительные возможности предоставляют гексаферриты W-типа, в которых катионы переходных металлов распределены между семью

неэквивалентными позициями, а выбор двухвалентного катиона позволяет существенно изменять намагниченность и характер магнитной анизотропии [30]. При этом прямые исследования W-гексаферритов в качестве агентов магнитной гипертермии и МРТ практически отсутствуют. Опубликованные работы относятся преимущественно к исследованию их магнитной структуры и другим функциональным применениям [30, 31].

Таким образом, для ферритов-шпинелей уже сформирован значительный фундаментальный базис, связывающий состав, катионное распределение, размеры и магнитные параметры с эффективностью МГ, МРТ и фотокатализа. Однако перенос этих закономерностей на масштабируемые способы получения остаётся разработан существенно слабее. Одновременно М- и особенно W-гексаферриты представляют значительно менее исследованные системы, хотя наличие большого числа кристаллографически неэквивалентных катионных позиций создаёт дополнительные возможности управления магнитным состоянием посредством легирования. Поэтому перспективным направлением является объединение накопленных фундаментальных представлений с масштабируемыми методами синтеза и обработки и распространение этих подходов на более сложные структурные типы ферритов. Это позволяет поставить задачу не поиска очередного лабораторного способа получения наночастиц, а установления закономерностей, обеспечивающих воспроизводимое формирование фазового состава, катионного распределения, дисперсности и магнитных параметров, необходимых для конкретного функционального применения.

В связи с этим, целью настоящей работы являлась: установление физических закономерностей формирования структуры наноматериалов на основе ферритов при изменении химического состава и условий синтеза, механической и термической обработки для управления их функциональными характеристиками и применения в биомедицине, фотокатализе и материалах для постоянных магнитов.

Для достижения указанной цели решались следующие **задачи**:

1. разработать физико-химические основы получения наноматериалов на основе ферритов-шпинелей и гексаферритов М- и W-типов с использованием масштабируемых методов синтеза и обработки. Определить условия формирования заданного фазового состава и закономерности изменения структурного состояния и магнитных характеристик, а также условия получения коллоидно-стабильных

наночастиц для биомедицинских применений и ферритов для фотокатализа и магнитотвёрдых материалов;

2. провести выбор и обоснование легирующих элементов и составов ферритов со структурой шпинели и гексаферритов М- и W-типов для управления их функциональными характеристиками с учётом кристаллохимических параметров замещающих ионов, их валентного состояния, предпочтительного распределения по кристаллографическим позициям, возможных механизмов зарядовой компенсации и прогнозируемого влияния легирования на свойства материалов;

3. провести комплексные исследования формирования структуры и свойств ферритов-шпинелей и гексаферритов М- и W-типов при изменении состава и условий синтеза, определить возможности управления их функциональными характеристиками;

4. установить физические закономерности формирования структуры, магнитных и функциональных характеристик наноматериалов на основе ферритов-шпинелей и гексаферритов М- и W-типов для использования в биомедицине, фотокатализе, а также в качестве магнитотвёрдых материалов.

Научная новизна:

1. Разработаны физико-химические основы двухстадийного получения наноматериалов на основе ферритов с использованием масштабируемых технологических операций, предусматривающего отдельное формирование заданного фазового состава и последующее высокоэнергетическое мокрое измельчение. Установлено влияние среды и продолжительности механической обработки на размеры частиц, магнитные характеристики и выход коллоидно-стабильной фракции. Предложена феноменологическая модель оценки удельной мощности потерь по параметрам квазистатической петли магнитного гистерезиса, учитывающая остаточную намагниченность, коэрцитивную силу, амплитуду и частоту внешнего магнитного поля;

2. Установлены закономерности механохимического синтеза легированных ферритов со структурой шпинели и связь химического состава с катионным распределением и функциональными характеристиками, определена последовательность фазовых превращений при механохимическом синтезе. Катионное распределение в $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ установлено совместным анализом данных рентгеновской и нейтронной дифракции и сопоставлено с электростатически предпочтительной конфигурацией, рассчитанной с использованием адаптированной

модели электронейтральных координационных полиэдров. Показано влияние содержания цинка на фотокаталитическую активность и сохранение активности ферритов $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ при многократном использовании.

3. Обоснован выбор изовалентного легирования гексаферрита стронция индием для получения наноматериалов для использования в магнитной гипертермии с использованием модели электронейтральных координационных полиэдров и первопринципных DFT-расчётов. Установлены предел растворимости индия $x \approx 2,1$ при 1200 °С и преимущественное заселение In^{3+} позиций 12k. Впервые исследованы In-замещённые наночастицы М-гексаферрита $\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ в качестве агентов магнитной гипертермии и установлено состав-зависимое температурное плато нагрева 42–52 °С, обусловленное изменением магнитных характеристик и площади частных петель гистерезиса.

4. Обоснован механизм изменения магнитных характеристик М-гексаферрита при гетеровалентном замещении Fe^{3+} ионами Zr^{4+} . Предложена схема преимущественного размещения Zr^{4+} в позициях 12k с компенсацией заряда посредством образования Fe^{2+} в позициях 4f₂, объясняющая существенное снижение магнитокристаллической анизотропии и коэрцитивной силы при относительно небольшом изменении намагниченности насыщения.

5. Впервые установлены закономерности магнитного твердения легированного гексаферрита стронция $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ при распаде пересыщенного твёрдого раствора. Построена граница растворимости циркония в М-фазе и выявлено резкое уменьшение его предельного содержания при понижении температуры. Показано, что старение сопровождается формированием нанодисперсных выделений t-ZrO₂, размеры и объёмная доля которых определяют дополнительный вклад в гистерезисные характеристики за счёт механизма закрепления доменных стенок. Установлен диффузионно-контролируемый характер распада с энергией активации 227 ± 16 кДж/моль и установлено, что растворение циркония в М-фазе и последующий распад пересыщенного твёрдого раствора оказывают противоположное влияние на гистерезисные характеристики: образование твёрдого раствора снижает коэрцитивную силу, тогда как формирование нанодисперсных выделений при старении приводит к её повышению.

Практическая значимость

Практическая значимость работы заключается в разработке физико-химических основ получения и обработки наноматериалов на основе ферритов,

позволяющих отдельно управлять фазообразованием, диспергированием и формированием функциональных характеристик. Предложенный двухстадийный подход основан на масштабируемых технологических операциях и апробирован для ферритов со структурой шпинели и легированных гексаферритов. Разделение стадий формирования заданного фазового состава и последующего высокоэнергетического мокрого измельчения позволяет независимо выбирать условия получения исходной фазы и нанодисперсного состояния материала.

Для наночастиц магнетита определены условия получения коллоидно-стабильных фракций с выходом до 80–90 %. При измельчении в 1-октадецене с олеиновой кислотой значения удельной мощности потерь стабильной фракции составляют 183–211 Вт/г, что соответствует уровню значений, приводимых в литературе для коммерческих препаратов на основе оксидов железа при сопоставимых параметрах магнитного поля. Последующая модификация поверхности Pluronic F-127 обеспечивает низкую цитотоксичность в исследованных условиях. Полученные результаты могут использоваться при выборе режимов получения магнитных наночастиц для гипертермии с учётом одновременно выхода стабильной фракции, магнитных характеристик и биологического отклика. Предложенная феноменологическая модель SLP может применяться для предварительной оценки нагревательной способности материалов по параметрам квазистатических петель магнитного гистерезиса при заданных амплитуде и частоте внешнего поля.

Установлены условия механохимического получения однофазного феррита $Zn_xFe_{3-x}O_4$ и определено его катионное распределение. Полученный материал проявляет фотокаталитическую активность при разложении родамина Б и конго красного и сохраняет её при многократном использовании. Это создаёт основу для получения магнитно-извлекаемых фотокатализаторов механохимическим методом, сочетающих фотокаталитическую активность с возможностью отделения материала из реакционной среды и повторного использования.

Для гексаферритов $SrFe_{12-x}In_xO_{19}$ определены составы, обеспечивающие получение наночастиц размером около 10 нм с пониженными гистерезисными характеристиками. Для стабилизированных наночастиц при $H_0 = 19,94$ кА/м и $f = 393$ кГц продемонстрирован эффект саморегуляции температуры нагрева, причём предельная температура определяется составом материала и составляет около 52 °С для $x = 1,7$ и 42–43 °С для $x = 1,8$ и 2,0. Полученные результаты могут быть

использованы при разработке материалов на основе гексаферритов для магнитной гипертермии с состав-зависимой саморегуляцией температуры нагрева.

Для легированных наночастиц $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ получены значения поперечной релаксивности $r_2 = 217\text{--}272 \text{ мМ}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ при магнитной индукции 7 Тл, сопоставимые с характеристиками коммерческих T_2 -контрастных препаратов на основе оксидов железа. Установленные закономерности влияния гетеровалентного легирования на магнитокристаллическую анизотропию, коэрцитивную силу и намагниченность могут использоваться при выборе составов наночастиц на основе гексаферритов для разработки МРТ-контрастных агентов.

Для магнитотвёрдых гексаферритов разработан подход к повышению коэрцитивной силы за счёт контролируемого распада пересыщенного твёрдого раствора и формирования нанодисперсных выделений вторичной фазы. Старение $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ при 850 °С в течение 15 ч обеспечивает повышение коэрцитивной силы до 352 кА/м, что приблизительно на 33 % превышает значение нелегированного материала соответствующей серии. Результаты определяют температурно-временные условия формирования нанодисперсной структуры, обеспечивающей магнитное твердение, и могут быть использованы при разработке гексаферритных материалов для постоянных магнитов.

Метод электронейтральных координационных полиэдров, адаптированный для анализа исследованных систем ферритов, может использоваться совместно с экспериментальными данными и первопринципными расчётами для предварительного обоснования схем катионного замещения и выбора перспективных составов до проведения полного комплекса экспериментальных исследований.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Закономерности двухстадийного синтеза наночастиц на основе ферритов. Формирование целевой фазы и получение коллоидно-стабильных наночастиц требуют отдельного выбора условий обработки. На первой стадии состав среды и режим синтеза определяют полноту фазообразования, на второй – среда и продолжительность диспергирования определяют размеры частиц, выход стабильной фракции и изменение магнитных характеристик. Удельная мощность потерь выделенной стабильной фракции в исследованных сериях составляет $\text{SLP} = 100\text{--}139$ и $183\text{--}211 \text{ Вт/г}$ соответственно. Увеличение выхода стабильной фракции не сопровождается обязательным повышением её удельной мощности потерь, поэтому

эффективность процесса определяется совместно выходом этой фракции и её функциональными характеристиками. Достигнутые значения удельной мощности потерь сопоставимы с опубликованными характеристиками коммерческих препаратов, исследуемых в качестве агентов магнитной гипертермии.

2. Формирование катионного распределения и функциональных характеристик цинкового феррита. Механохимическое окисление смесей железа и цинка обеспечивает образование фазы цинкового феррита через промежуточные железооксидные и цинкооксидные составляющие, причём продолжительность достижения однофазного состояния зависит от исходного состава.

3. Изовалентное замещение индием как способ изменения магнитных и нагревательных характеристик наночастиц на основе гексаферритов. Изовалентное замещение Fe^{3+} ионами In^{3+} в $\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ сопровождается увеличением объема элементарной ячейки и снижением гистерезисных характеристик. Последующее диспергирование обеспечивает получение наночастиц размером около 10 нм. Для стабилизированных наночастиц составов $x = 1,7; 1,8; 2,0$ удельная мощность потерь положительно связана с площадью частных петель, а при одинаковых условиях внешнего воздействия достигаются различающиеся температурные плато: около 52 °С и 42–43 °С соответственно. Эти температуры характеризуют исследованные условия нагрева и не отождествляются с температурой Кюри материала.

4. Гетеровалентное замещение цирконием и зарядовая компенсация как способ снижения гистерезисных характеристик при сохранении намагниченности. Преимущественное размещение Zr^{4+} в позициях 12k гексаферрита стронция сопровождается компенсацией заряда посредством частичного восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} в позициях 4f₂. Изменение вкладов противоположно направленных подрешёток обуславливает относительно небольшое уменьшение результирующей намагниченности при существенном снижении коэрцитивной силы и эффективной анизотропии. После получения наночастиц с близкими размерами влияние состава на коэрцитивную силу сохраняется.

5. Эффект магнитного твердения гексаферрита стронция при формировании нанодисперсных выделений вследствие распада твёрдого раствора. Старение пересыщенного твёрдого раствора $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ сопровождается обеднением матрицы цирконием и выделением наночастиц тетрагональной фазы ZrO_2 . Формирование выделений изменяет условия перемещения доменных стенок и обеспечивает повышение коэрцитивной силы. Наиболее выраженное магнитное

твердение достигается при сочетании высокой в исследованной серии доли выделений с размером порядка 20 нм, сопоставимым с характерной шириной доменной стенки. Для $\text{SrFe}_{11,55}\text{Zr}_{0,45}\text{O}_{19}$ после старения при 850 °С в течение 15 ч получено $H_c = 352$ кА/м. Таким образом, цирконий позволяет реализовать противоположные направления изменения магнитной жёсткости: её снижение при образовании твёрдого раствора и повышение при последующем формировании наногетерогенной микроструктуры.

Апробация работы и степень достоверности

Достоверность полученных результатов обеспечивается комплексным применением взаимодополняющих методов исследования материалов и объёмом экспериментальных данных, достаточным для статистического обоснования выявленных закономерностей. Теоретические методы и расчётные модели использованы для обоснования выбора составов и способов управления параметрами структуры и функциональными характеристиками материалов. Сформулированные на этой основе представления о физических механизмах формирования структуры и свойств получили подтверждение в ходе экспериментальных исследований.

Основные результаты диссертационной работы представлены автором и соавторами и апробированы на следующих международных и всероссийских научных конференциях, симпозиумах, форумах, семинарах и школах-конференциях:

Международной конференции «Лазерные, плазменные исследования и технологии» – ЛаПлаз (Москва, 2018, 2021, 2022, 2024, 2025, 2026); Международном симпозиуме по метастабильным, аморфным и наноструктурированным материалам – ISMANAM (Рим, Италия, 2018); Международной конференции с элементами научной школы для молодёжи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» – ФНМ (Суздаль, 2018); Международной конференции по постоянным магнитам – МКПМ (Суздаль, 2019, 2022); Международной конференции по металлургии и материалам – METAL (Брно, Чехия, 2019, 2020, 2021); Конференции по использованию рассеяния нейтронов в исследовании конденсированных сред – РНИКС (Екатеринбург, 2023); Международной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка» – НОМАТЕХ (Минск, Беларусь, 2024); Всероссийской научно-технической конференции «Постоянные магниты: Наука и технологии. Производство. Применение» – MAGNETECH (Суздаль, 2024; Москва, 2025); Курчатовском форуме «Исследования с применением синхротронного излучения,

нейтронов и электронов» – Курчатов ФСНЭ (Москва, 2024, 2025); Международной конференции «Биоматериалы: от исследований к практике» – BioMATs (Москва, 2025); Всероссийской молодёжной научной конференции с международным участием «Функциональные материалы: Синтез. Свойства. Применение» – YOUNG ISC (Санкт-Петербург, 2025); VII Международной школе-конференции «Перспективные многокомпонентные (высокоэнтропийные) материалы» (Москва, 2025); Международном семинаре по редкоземельным и перспективным постоянным магнитам и их применению – REPM (Цукуба, Япония, 2025); XIX Международной конференции по тонкой структуре рентгеновских спектров поглощения – XAFS (Чиангмай, Таиланд, 2026).

Результаты диссертационной работы приняты к использованию в научно-исследовательских и опытно-технологических работах АО «Гиредмет» им. Н.П. Сажина в области разработки магнитотвёрдых материалов и использованы в научно-исследовательских и технологических работах АО «НПП «Исток» им. А.И. Шокина при изготовлении экспериментальных образцов магнитотвёрдых гексаферритов и изделий на их основе с заданными гистерезисными характеристиками. Использование результатов диссертационной работы подтверждено соответствующими актами (приложения А и Б).

Личный вклад автора

Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в опубликованные работы. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад диссертанта был определяющим. Все представленные в диссертации результаты получены лично автором или при его непосредственном участии и/или руководстве.

Публикации:

1. I. V. Shchetinin, S. V. Seleznev, I. V. Dorofievich / Structure and Magnetic Properties of Nanoparticles of Magnetite Obtained by Mechanochemical Synthesis // Metal Science and Heat Treatment. – 2021. – Vol. 63. – P. 95–100. – DOI 10.1007/s11041-021-00653-1¹;
2. Structure, magnetic properties and hyperthermia of $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ nanoparticles obtained by wet high-energy ball milling / S. V. Seleznev, I. G. Bordyuzhin, T. R. Nizamov, V. A.

¹ Вклад автора диссертации: постановка задачи исследования, получение образцов, проведение исследований, анализ и интерпретация результатов структурных, мёссбауэровских и магнитных исследований, обобщение полученных результатов и подготовка текста статьи.

Mikheev, M. A. Abakumov, I. V. Shchetinin // Inorganic Chemistry Communications. – 2024. – Vol. 167. – Art. 112679. – DOI 10.1016/j.inoche.2024.112679^I;

3. The Influence of Milling Conditions on the Structure and Properties of Fe₃O₄ Nanoparticles for Biomedical Applications / V. A. Mikheev, T. R. Nizamov, P. I. Nikolenko, A. V. Ivanova, A. I. Novikov, I. V. Dorofievich, A. S. Lileev, M. A. Abakumov, I. V. Shchetinin // Crystals. – 2024. – Vol. 14, No. 12. – Art. 1028. – DOI 10.3390/cryst14121028^{II};

4. Structure, Magnetic Properties, and Hyperthermia of Co_xFe_{3-x}O₄ Nanoparticles Prepared by the High-Energy Ball Milling Method / A. D. Kovalev, P. I. Nikolenko, T. R. Nizamov, A. I. Novikov, M. A. Abakumov, M. A. Semkin, P. A. Borisova, S. S. Agafonov, V. V. Popov, I. V. Shchetinin // Nanobiotechnology Reports. – 2025. – Vol. 20, No. 1. – P. 10–22. – DOI 10.1134/S2635167624601992^{III};

5. Structure and magnetic properties of Zn_xFe_{3-x}O₄ nanoparticles obtained by mechanochemical synthesis / V. A. Mikheev, P. I. Nikolenko, T. R. Nizamov, A. I. Novikov, A. S. Lileev, I. V. Shchetinin // Journal of Communications Technology and Electronics. – 2025. – Vol. 70, No. 12. – P. 60–66. – DOI 10.7868/S30345901251208e3^{IV};

6. Hybrid Fe₃O₄–Gd₂O₃ Nanoparticles Prepared by High-Energy Ball Milling for Dual-Contrast Agent Applications / V. A. Mikheev, T. R. Nizamov, A. I. Novikov, M. A. Abakumov, A. S. Lileev, I. V. Shchetinin // International Journal of Molecular Sciences. – 2026. – Vol. 27, No. 2. – Art. 910. – DOI 10.3390/ijms27020910^I;

7. Structure and Magnetic Properties of SrFe_{12-x}In_xO₁₉ Compounds for Magnetic Hyperthermia Applications / P. I. Nikolenko, T. R. Nizamov, I. G. Bordyuzhin, M. A. Abakumov, Y. A. Baranova, A. D. Kovalev, I. V. Shchetinin // Materials. – 2023. – Vol. 16, No. 1. – Art. 347. – DOI 10.3390/ma16010347^{II};

8. Effect of doping on structure and functional properties of SrFe_{12-x}In_xO₁₉ hexaferrite nanoparticles for biomedical applications / I. V. Shchetinin, P. I. Nikolenko, T. R. Nizamov, A. I. Novikov, A. V. Ivanova, E. N. Zanaeva, A. I. Kartsev, N. D. Davydov, M. A. Abakumov, A. S. Lileev

^I Сведения о персональном вкладе автора приведены в разделе «CRediT authorship contribution statement» опубликованной статьи.

^{II} Сведения о персональном вкладе автора приведены в разделе «Author Contributions» опубликованной статьи.

^{III} Вклад автора диссертации: постановка задачи и научное руководство исследованием, синтез образцов, проведение рентгеноструктурных и мёссбауэровских исследований, участие в анализе и интерпретации данных о структуре, катионном распределении и магнитных свойствах, установлении взаимосвязи магнитных характеристик с нагревательной способностью наночастиц, подготовке и редактировании текста статьи.

^{IV} Вклад автора диссертации: постановка задачи и научное руководство исследованием, анализ закономерностей фазообразования при механохимическом синтезе, проведение и интерпретация результатов структурных, мёссбауэровских и магнитных исследований, участие в подготовке и редактировании текста статьи.

// Ceramics International. – 2026. – Vol. 52, No. 3. – P. 3500–3511. – DOI 10.1016/j.ceramint.2025.12.141^I;

9. Synthesis, structure and properties of nanoparticles based on $\text{SrFe}_{12-x}\text{R}_x\text{O}_{19}$ ($\text{R} = \text{Er}, \text{Tm}$) compounds / E. S. Vasileva, I. G. Bordyuzhin, T. R. Nizamov, A. A. Nikitin, M. A. Abakumov, I. V. Dorofievich, Y. A. Baranova, A. D. Kovalev, P. I. Nikolenko, B. D. Chernyshev, I. I. Rulev, I. V. Shchetinin // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2023. – Vol. 585. – Art. 171127. – DOI 10.1016/j.jmmm.2023.171127^{II};

10. Effect of magnetic hardening in hexagonal ferrites $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ / E. A. Savinykh, O. L. Peskova, A. I. Novikov, B. D. Chernyshev, A. S. Lileev, I. V. Shchetinin // Materials Letters. – 2025. – Vol. 401. – Art. 139228. – DOI 10.1016/j.matlet.2025.139228^I;

11. P. I. Nikolenko, I. V. Shchetinin / Structure and Magnetic Properties of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ Compounds // Physics of Atomic Nuclei. – 2025. – Vol. 88, No. 10. – P. 1850–1856. – DOI 10.1134/S1063778825090480^{III};

12. Effect of synthetic conditions on the structure and magnetic properties of iron oxide nanoparticles in diethylene glycol medium / T. R. Nizamov, I. G. Bordyuzhin, P. S. Mogil'nikov, E. S. Permyakova, M. A. Abakumov, I. V. Shchetinin, A. G. Savchenko // Journal of Nanoparticle Research. – 2024. – Vol. 26, No. 9. – Art. 204. – DOI 10.1007/s11051-024-06113-0^{IV};

13. Synthesis and Functional Characterization of $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4\text{--BaTiO}_3$ Magnetoelectric Nanocomposites for Biomedical Applications / T. R. Nizamov, A. A. Amirov, T. O. Kuznetsova, I. V. Dorofievich, I. G. Bordyuzhin, D. G. Zhukov, A. V. Ivanova, A. N. Gabashvili, N. Yu. Tabachkova, A. A. Tepanov, I. V. Shchetinin, M. A. Abakumov, A. G. Savchenko, A. G. Majouga // Nanomaterials. – 2023. – Vol. 13, No. 5. – Art. 811. – DOI 10.3390/nano13050811^V;

^I Сведения о персональном вкладе автора приведены в разделе «CRediT authorship contribution statement» опубликованной статьи.

^{II} Вклад автора диссертации: постановка задачи и научное руководство исследованием, анализ и интерпретация результатов исследования фазового состава, катионного распределения и магнитных свойств легированных гексаферритов, обобщение взаимосвязи структуры и функциональных характеристик наночастиц, подготовка и редактирование текста статьи.

^{III} Вклад автора диссертации: участие в постановке задачи, анализе и интерпретации результатов исследования фазового состава, параметров кристаллической структуры и магнитных свойств Са-замещённого гексаферрита стронция, обобщении результатов и подготовке рукописи.

^{IV} Вклад автора диссертации: участие в анализе и интерпретации результатов структурных и магнитных исследований наночастиц оксида железа, установлении взаимосвязи условий синтеза, размерного состояния и магнитных характеристик материала, обсуждении результатов и подготовке рукописи.

^V Сведения о персональном вкладе автора приведены в разделе «Author Contributions» опубликованной статьи.

14. B. D. Chernyshev, I. V. Schetinin / Production of strontium hexaferrite permanent magnets by the CIM technology // Metallurgist. – 2025. – Vol. 68, No. 12. – P. 1914–1922. – DOI 10.1007/s11015-025-01904-9¹;

15. B. D. Chernyshev, I. V. Schetinin / Formation of the microstructure and properties of strontium hexaferrite magnets using powder injection molding // Fine Chemical Technologies. – 2025. – Vol. 20, No. 3. – P. 264–275. – DOI 10.32362/2410-6593-2025-20-3-264-275¹¹.

Научно-технические проекты под руководством автора, в рамках которых получены основные результаты:

Работа выполнялась в рамках следующих проектов, где автор являлся руководителем: РФФИ № 17-32-50070 (2017); Грант Президента МК-3616.2017.2, (2017-2018); РФФИ, 18-72-00249 (2018-2019); Госзадание № 0718-2020-0037 (2020-2022); РФФИ № 23-73-00114 (2023-2026).

Структура и объем работы.

Диссертация изложена на 283 листах, состоит из введения, 4 глав, заключения из 5 выводов, содержит 87 рисунков, 26 таблиц, 62 выражения, список использованных источников из 284 наименований.

Благодарности.

Автор признателен научному консультанту А. С. Лилееву за научные консультации и внимание к работе, И. В. Дорофиевич и А. И. Новикову – за помощь в проведении электронно-микроскопических исследований, Д. С. Калугиной – за проведение фотокаталитических исследований.

Особую благодарность автор выражает М. А. Абакумову и Т. Р. Низамову за сотрудничество при исследовании наноматериалов для биомедицинских применений, А. А. Никитину и А. В. Ивановой – за участие в совместных исследованиях наночастиц и их функциональных характеристик, а также всему коллективу лаборатории «Биомедицинские наноматериалы».

Автор также благодарит М. А. Сёмкина, П. А. Борисову, С. С. Агафонова, Э. Н. Занаеву, А. И. Карцева и Н. Д. Давыдова за участие в совместных исследованиях, результаты которых отражены в публикациях по теме диссертации.

¹ Вклад автора диссертации: анализ и интерпретация результатов исследования микроструктуры, фазового состава и магнитных свойств материалов на основе гексаферрита М-типа и полученных постоянных магнитов, участие в обосновании режимов их получения методом CIM и обсуждении результатов работы.

¹¹ Сведения о персональном вкладе авторов приведены в разделе «Authors' contributions» опубликованной статьи.

Отдельную признательность автор выражает участникам совместных исследований, в том числе студентам и аспирантам: Е. С. Васильевой, С. В. Селезневу, В. А. Михееву, Б. Д. Чернышеву, Е. А. Савиных, О. Л. Песковой и Э. М. Курмаевой. Их вклад в выполнение отдельных этапов работы, получение и анализ экспериментальных данных, а также подготовку совместных публикаций стал важной составляющей исследований, представленных в диссертации.

Автор благодарит коллектив кафедры физического материаловедения и лабораторий НИТУ МИСИС за сотрудничество, взаимопомощь и благоприятную атмосферу для научной работы.

Автор выражает благодарность руководству НИТУ МИСИС и лично С. В. Салихову за создание условий для научной работы, развитие современной исследовательской инфраструктуры и возможность проведения исследований на высоком экспериментальном уровне.

С особой признательностью автор хранит память о своём научном руководителе Юрии Дмитриевиче Ягодкине, под руководством которого происходило его становление как исследователя. Заложенные им принципы научной работы, требовательность к качеству исследований и отношение к людям остаются для автора важным профессиональным и человеческим ориентиром.

Автор выражает глубокую благодарность родным и близким людям за неоценимую поддержку, понимание и терпение на протяжении всей работы над диссертацией.

ГЛАВА 1. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И УПРАВЛЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТОВ

Традиционно в материаловедении твердые материалы подразделяют на несколько основных классов, среди которых выделяют металлы, полимеры и керамики [32]. В основе такой классификации лежат прежде всего химический состав и характер межатомных связей. Наряду с этими классами рассматривают также полупроводники и композиты, однако границы между ними в значительной степени условны. Так, многие неорганические полупроводниковые материалы, включая карбид кремния SiC и нитрид галлия GaN, одновременно относятся к керамическим материалам. В наиболее общем определении керамика представляет собой неорганическое неметаллическое твердое вещество [32]. Межатомные связи в керамических материалах, как правило, имеют смешанный характер с различным соотношением ионной и ковалентной составляющих, а в отдельных случаях – также металлической составляющей.

Разнообразие химического состава и характера межатомных связей обуславливает исключительно широкий диапазон свойств керамических материалов. Поэтому такие традиционно связываемые с керамикой характеристики, как высокая температура плавления, химическая и термическая стабильность, высокая твердость и хрупкость, не могут рассматриваться как универсальные признаки данного класса материалов. Среди керамик существуют электрические проводники и полупроводники, диэлектрики, сверхпроводники, прозрачные оптические среды, сегнетоэлектрики и магнитоупорядоченные материалы. Именно сочетание химической и структурной вариативности с широким диапазоном физических свойств является основой многочисленных функциональных применений современной керамики.

По способу получения, назначению и уровню используемых технологий керамические материалы принято условно подразделять на традиционные и современные функциональные керамические материалы («advanced ceramics») [32]. К традиционным относят преимущественно материалы на основе глинистого и силикатного сырья, используемые для производства кирпича, плитки, фарфора и других крупнотоннажных изделий. Современные функциональные керамические материалы, напротив, создаются с целью реализации заданных механических, электрических, магнитных, оптических, химических или биологических свойств и

включают конструкционные, электронные, магнитные, оптические и биомедицинские материалы.

Одним из фундаментальных принципов современного материаловедения является взаимосвязь условий синтеза и обработки, химического и фазового состава, структуры, физических свойств и функциональных характеристик материала [32]. При этом структура должна рассматриваться на нескольких пространственных уровнях. На атомном уровне электронная конфигурация и характер межатомных связей определяют возможность формирования тех или иных кристаллических структур и магнитного упорядочения; на уровне кристаллической решетки существенную роль играют распределение атомов по кристаллографическим позициям и плотность дефектов кристаллического строения; на микро- и наноструктурном уровнях – размер и форма частиц и зерен, их ориентация, границы раздела, пористость и присутствие вторичных фаз. Изменение каждого из этих параметров способно приводить к существенному изменению наблюдаемых физических свойств, что делает управление структурой одним из основных инструментов создания функциональных керамических материалов.

Значительную группу современной функциональной керамики образуют оксидные соединения. В зависимости от состава и особенностей кристаллической структуры оксиды демонстрируют широкий спектр электрических, оптических и магнитных свойств. К числу наиболее распространенных структурных семейств относятся соединения со структурами перовскита ABO_3 ($Pm\bar{3}m$, $E2_1$), шпинели AB_2O_4 ($Fd\bar{3}m$, $H1_1$), граната $R_3Fe_5O_{12}$ ($Ia\bar{3}d$), а также различные слоистые структуры. Особое место среди них занимают магнитоупорядоченные оксиды переходных металлов, поскольку наличие неспаренных d-электронов позволяет реализовать антиферромагнитное, ферримагнитное и в отдельных случаях ферромагнитное упорядочение.

Наиболее простыми представителями железосодержащих оксидов являются вюстит FeO ($Fm\bar{3}m$, $B1$), гематит $\alpha-Fe_2O_3$ ($R\bar{3}c$, $D5_1$), маггемит $\gamma-Fe_2O_3$ ($Fd\bar{3}m$, $H1_1$) и магнетит Fe_3O_4 ($Fd\bar{3}m$, $H1_1$) [33]. Эти соединения существенно различаются кристаллической структурой, валентным состоянием железа и характером магнитного упорядочения. Особенно широкий диапазон структурных и магнитных состояний реализуется в более сложных железосодержащих оксидах – ферритах MFe_2O_4 ($Fd\bar{3}m$, $H1_1$). В широком смысле к ферритам относят магнитные оксиды, содержащие Fe^{3+} в качестве одного из основных катионов. В зависимости от

кристаллической структуры среди наиболее важных ферромагнитных керамических материалов выделяют три большие группы: ферриты с кубической структурой шпинели, магнитные гранаты и гексагональные ферриты [32].

Ферриты со структурой шпинели описываются общей формулой MFe_2O_4 ($Fd\bar{3}m$, $H1_1$), где (М) – преимущественно двухвалентный катион металла, например Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} или Zn^{2+} [34, 35]. Их структура основана на кубической плотнейшей упаковке кислородных ионов с распределением катионов между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями. Возможность изменения состава и степени обращения шпинели обеспечивает широкие возможности управления обменными взаимодействиями, намагниченностью, магнитной анизотропией и другими функциональными характеристиками этих материалов.

Другим крупным семейством являются магнитные гранаты $R_3Fe_5O_{12}$, где R – крупный трехвалентный ион, часто РЗМ [36, 37], наиболее известным представителем которых является железо–иттриевый гранат ($Y_3Fe_5O_{12}$). Вариативность катионного распределения и наличие нескольких типов координационных позиций обуславливают их специфические магнитные свойства и широкое применение, прежде всего в СВЧ– и магнитооптической технике [37, 38].

Особое место среди магнитной оксидной керамики занимают гексаферриты – семейство сложных железосодержащих оксидов с гексагональной или тригональной кристаллической системой, структура которых может быть представлена как последовательность определенных структурных блоков. В зависимости от их состава и последовательности чередования выделяют М–, W–, Y–, Z–, X– и U–типы гексаферритов [39]. Наиболее распространенные гексаферриты М–типа имеют состав $(MFe_{12}O_{19})$, где (М) – крупный двухвалентный катион, прежде всего Ba^{2+} или Sr^{2+} . Они обладают выраженной одноосной магнитокристаллической анизотропией и относятся к магнитотвердым материалам. Гексаферриты W–типа $(MM'_2Fe_{16}O_{27})$ имеют более сложную блочную структуру и позволяют в широких пределах изменять магнитные характеристики посредством варьирования состава и катионного распределения.

Таким образом, ферриты представляют собой обширный класс функциональной оксидной керамики, в котором изменение параметров кристаллической структуры, катионного распределения, фазового состава, размера частиц и плотности дефектов кристаллического строения позволяет существенно изменять характер магнитных взаимодействий и макроскопические физические

свойства. В настоящей работе основное внимание уделено ферритам со структурой шпинели и гексаферритам М- и W-типов, представляющим удобные модельные системы для установления физических закономерностей формирования структуры и управления функциональными характеристиками магнитных наноматериалов.

1.1 КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА ФЕРРИТОВ

1.1.1 Ферриты со структурой шпинели

Магнетит Fe_3O_4 и значительная часть ферритов состава (MFe_2O_4) , где М – катион двухвалентного металла, кристаллизуются в структурном типе шпинели $\text{H}11$. Шпинель относится к пространственной группе O_h^7 ($\text{Fd}\bar{3}\text{m}$) в обозначениях Пирсона структура имеет символ cF56. Гранецентрированная кубическая ячейка содержит восемь формульных единиц (MFe_2O_4) , т. е. 56 ионов: 8 катионов (М), 16 катионов Fe и 32 иона O^{2-} [40]. Катионы располагаются в двух кристаллографически неэквивалентных позициях: тетраэдрических с ПСТ 8a и октаэдрических с ПСТ 16d, тогда как ионы кислорода занимают позиции с ПСТ 32e [32, 40].

Кислородная подрешётка структуры шпинели близка к плотнейшей кубической упаковке. Для 32 ионов кислорода такая упаковка образует 64 тетраэдрических и 32 октаэдрических междоузлия, из которых в структуре шпинели заняты соответственно восемь и шестнадцать. Совокупность занятых тетраэдрических позиций 8a далее обозначается как подрешётка А, а совокупность занятых октаэдрических позиций 16d – как подрешётка В. Таким образом, структурные особенности ферритов со структурой шпинели в значительной степени определяются не самой кислородной упаковкой, а характером распределения катионов между двумя неэквивалентными подрешётками.

Положение ионов кислорода в реальной структуре отличается от идеальной плотнейшей упаковки и описывается кислородным параметром (u). При выборе начала координат в центре инверсии координаты ионов кислорода в позиции 32e задаются как $[[u, u, u]]$, а идеальной плотнейшей кубической упаковке соответствует ($u = 0,250$) [40]. В литературе по ферритам широко используется также эквивалентная система координат со смещённым началом отсчёта, для которой ($u' = u + 1/8$) и идеальной упаковке соответствует $u' = 0,375$. Поэтому встречающиеся в литературе значения $u \approx 0,25$ (выбор 1) и $u' \approx 0,38$ (выбор 2) описывают одну и ту же структуру в

различных системах координат и не могут непосредственно сопоставляться без учёта принятого начала отсчёта.

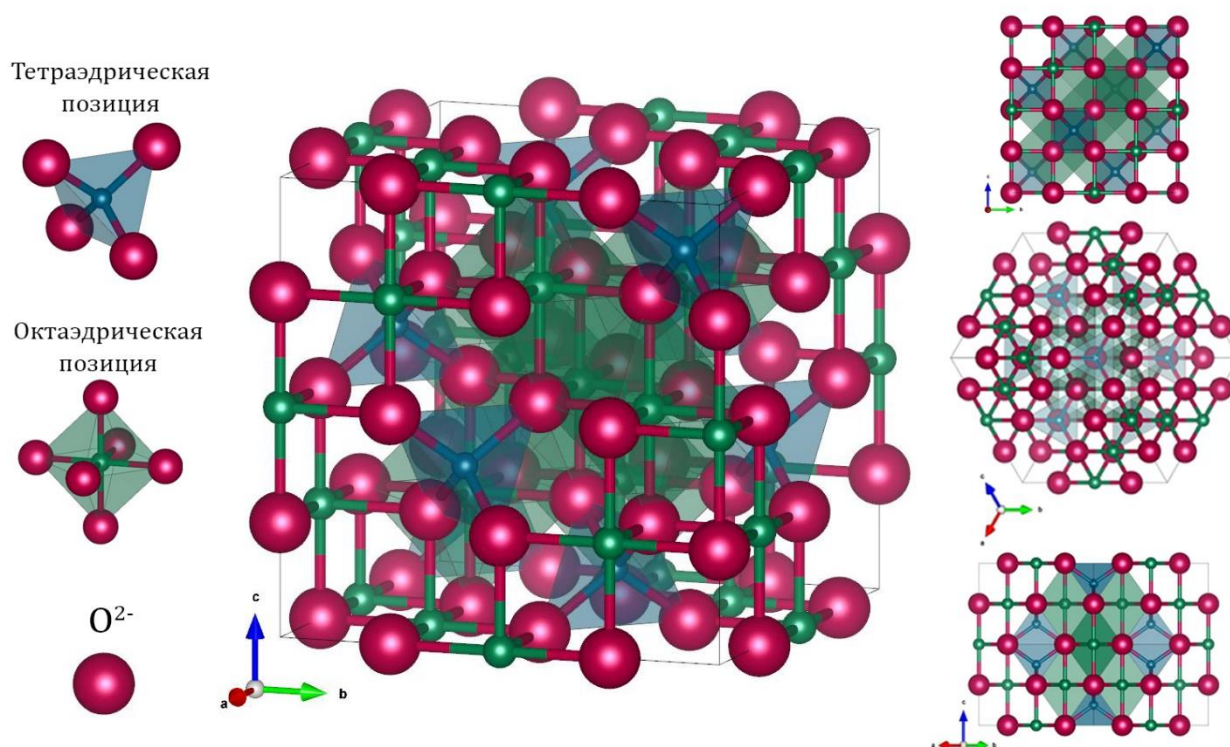


Рисунок 1 – Кристаллическая структура феррита со структурой шпинели: тетраэдрические А (8а) и октаэдрические В (16d) позиции катионов

Отклонение u от идеального значения характеризует относительное изменение размеров и геометрии тетраэдрического и октаэдрического кислородного окружения катионов. В системе координат, для которой идеальной упаковке соответствует $u = 0,250$, расстояния катион–кислород для тетраэдрической и октаэдрической позиций определяются выражениями [40]:

$$R_A = a \cdot \sqrt{3} \cdot \left(u - \frac{1}{8}\right) \quad (1)$$

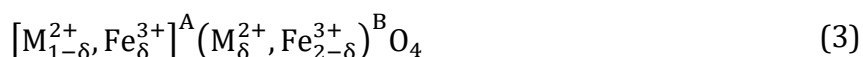
$$R_B = a \cdot \sqrt{3 \cdot u^2 - 2 \cdot u + \frac{3}{8}} \quad (2)$$

где a – период кристаллической решётки.

При увеличении параметра u тетраэдрическое окружение расширяется, тогда как размеры октаэдрического окружения изменяются противоположным образом.

Поэтому параметры a и u взаимосвязаны с ионными радиусами катионов, их валентным состоянием и распределением между позициями А и В.

Для ферритов состава $(M^{2+}Fe_2^{3+}O_4)$ возможны нормальное, обращённое и промежуточное распределения катионов. Для количественного описания используется степень обращённости (δ), определяемая как доля ионов Fe^{3+} , занимающих тетраэдрические позиции. При принятом здесь обозначении квадратными скобками катионов подрешётки А и круглыми скобками катионов подрешётки В кристаллохимическая формула записывается в виде (3):



где $[]^A$ – тетраэдрическая позиция;

$[]^B$ – октаэдрическая позиция.

При $\delta = 0$ все катионы M^{2+} занимают тетраэдрические позиции, а Fe^{3+} – октаэдрические, что соответствует нормальной шпинели. При $\delta = 1$ тетраэдрические позиции полностью заняты Fe^{3+} , а в октаэдрической подрешётке в равных количествах находятся M^{2+} и Fe^{3+} . Такая структура является обращённой. Промежуточные значения ($0 < \delta < 1$) соответствуют смешанному распределению катионов.

Степень обращённости не является постоянной величиной, однозначно определяемой только химической формулой соединения. Равновесное распределение катионов определяется совокупностью электростатической энергии решётки, различием энергии стабилизации катионов в тетраэдрическом и октаэдрическом окружении и конфигурационной энтропией; экспериментально оно также зависит от температуры и условий получения материала [40]. Особенно существенно это обстоятельство для ферритов в нанокристаллическом состоянии. Так, при совместном уточнении рентгеновских и нейтронографических данных для ферритов, полученных гидротермальным методом: $MnFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$ и $ZnFe_2O_4$ были получены степени обращённости 0,643; 0,66; 1,0 и 0,166 соответственно [41]. Эти значения заметно отличаются от идеализированных представлений о Mn- и Co-ферритах как о строго определённых нормальных или обращённых структурах и показывают необходимость экспериментального определения катионного распределения для конкретного материала.

Наиболее наглядным примером обращённой структуры является магнетит Fe_3O_4 . При температурах выше перехода Вервея и, в частности, при комнатной температуре его кристаллическую структуру можно представить кристаллохимической формулой (4):



Таким образом, восемь тетраэдрических позиций ячейки заняты Fe^{3+} , а среди шестнадцати октаэдрических позиций поровну распределены Fe^{2+} и Fe^{3+} [42]. Для магнетита период кубической решётки при комнатной температуре составляет около 8,39 Å, а кислородный параметр составляет приблизительно $u \approx 0,255$ [40, 42]. При охлаждении ниже температуры перехода Вервея, составляющей около 120–125 К, идеализированное кубическое описание ($\text{Fd}\bar{3}\text{m}$) перестаёт быть применимым вследствие структурного и электронного упорядочения в октаэдрической подрешётке [43].

Распределение магнитных катионов между А- и В-позициями непосредственно определяет магнитную структуру ферритов. Магнитные взаимодействия между катионами реализуются преимущественно посредством косвенного обмена через промежуточные ионы O^{2-} . В структуре шпинели возможны взаимодействия А–О–А, В–О–В и А–О–В, причём для большинства ферритмагнитных ферритов наиболее сильным является антиферромагнитное взаимодействие между катионами А- и В-подрешёток [44]. Его величина определяется не только расстояниями между ионами, но и геометрией связей металл–кислород–металл и электронной конфигурацией взаимодействующих катионов. Поэтому связь между кристаллической структурой, катионным распределением и магнитным состоянием ферритов носит непосредственный характер.

В простейшем двухподрешёточном приближении Нееля магнитные моменты А- и В-подрешёток ориентированы антипараллельно, а результирующий магнитный момент определяется их разностью (5):

$$\mu_{\text{ф.е.}} = \sum \mu_i^{\text{B}} - \sum \mu_i^{\text{A}} \quad (5)$$

В магнетите магнитные моменты Fe^{3+} (конфигурация $3d^5$) в тетраэдрической и октаэдрической подрешётках в первом приближении взаимно компенсируются, поскольку на одну формульную единицу приходится по одному Fe^{3+} в каждой из них. Результирующий магнитный момент идеальной структуры определяется главным образом ионами Fe^{2+} (конфигурация $3d^6$) в В-подрешётке и в спиновом приближении составляет $4\mu_B$ на формульную единицу. Такое распределение моментов обуславливает ферромагнитное состояние Fe_3O_4 .

Для массивного близкого к стехиометрическому состоянию магнетита удельная намагниченность насыщения при комнатной температуре составляет приблизительно $\sigma_s \approx 90 - 92 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$, а температура Кюри – около $850 - 860 \text{ К}$ [33, 45]. Однако намагниченность насыщения не является неизменной величиной, определяемой только химической формулой: она зависит от температуры, степени отклонения от стехиометрии, катионного и вакансионного распределения, а в нанокристаллическом состоянии – также от размера частиц и нарушения магнитного порядка в приповерхностной области [46]. При комнатной температуре первая константа магнитокристаллической анизотропии имеет отрицательный знак и составляет $K_1 \approx -(1,1 - 1,35) \cdot 10^4 \text{ Дж/м}^3$ [47, 48],

Влияние катионного распределения особенно отчётливо проявляется при сравнении различных ферритов состава MFe_2O_4 . Например, в близкой к нормальной шпинели (ZnFe_2O_4) немагнитные ионы Zn^{2+} преимущественно занимают А-позиции, тогда как магнитные Fe^{3+} локализованы главным образом в В-подрешётке. В этом случае характерное для ферромагнитных ферритов сильное А-В-взаимодействие существенно ослаблено, и объёмный материал проявляет антиферромагнитное упорядочение только при низких температурах. Частичное обращение структуры, характерное для нанокристаллического ZnFe_2O_4 , приводит к появлению Fe^{3+} в А-подрешётке, активирует А-В-обмен и может принципиально изменить магнитные свойства материала [41].

Таким образом, основными параметрами ферритов со структурой шпинели являются период кристаллической решётки (a), кислородный параметр (u) и степень обращённости (δ). Первые два параметра характеризуют геометрию катионного окружения, тогда как (δ) определяет распределение катионов между тетраэдрической и октаэдрической подрешётками и тем самым непосредственно связывает кристаллическую и магнитную структуры материала. Причины формирования определённого катионного распределения и физические механизмы

обменных взаимодействий целесообразно рассматривать отдельно при анализе катионного замещения и формирования магнитных свойств ферритов.

1.1.2 Гексаферриты М-типа

Гексаферриты М-типа описываются общей формулой ($A\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$), где (A) – крупный двухвалентный катион, преимущественно Ba^{2+} , Sr^{2+} или Pb^{2+} . Соединения кристаллизуются со структурой магнетоплюмбита, пространственная группа D_{6h}^4 ($P6_3/mmc$), символ Пирсона hP64. Элементарная ячейка содержит две формульные единицы, то есть 64 иона. Для $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ характерны параметры решётки $a \approx 5,89 \text{ \AA}$ и $c \approx 23,18 \text{ \AA}$, для $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ – $a \approx 5,88 \text{ \AA}$ и $c \approx 23,02 \text{ \AA}$ [39]. Таким образом, замещение Ba^{2+} более компактным Sr^{2+} не изменяет структурный тип, но приводит к небольшому уменьшению объёма ячейки и изменению локальной геометрии Fe–O–полиэдров.

Структуру М-гексаферрита удобно представить в виде последовательности двух типов структурных блоков – шпинелеподобного S-блока состава $\text{Fe}_6\text{O}_8^{2+}$ и гексагонального R-блока состава $A\text{Fe}_6\text{O}_{11}^{2-}$. Вдоль гексагональной оси (с) они чередуются в последовательности:

$$\text{RSR}^*\text{S}^* \quad (6)$$

где S – шпинельный блок;

R – гексагональный блок;

R^* и S^* – соответствующие блоки, развёрнутые на 180° вокруг гексагональной оси с.

Ионы A^{2+} локализованы внутри R-блоков и имеют высокое координационное число по кислороду. Такое блочное описание принципиально важно, поскольку позволяет рассматривать более сложные типы гексаферритов как результат изменения последовательности и числа структурных блоков при сохранении близкой локальной координации магнитных катионов.

Катионы Fe^{3+} распределены между пятью кристаллографически неэквивалентными позициями с ПСТ: 2a, 2b, $4f_1$, $4f_2$ и 12k (рисунок 2). Позиции 2a, $4f_2$ и 12k характеризуются октаэдрическим окружением FeO_6 , позиция $4f_1$ – тетраэдрическим FeO_4 , а позиция 2b – тригонально-бипирамидальным FeO_5 . Локальная геометрия этих координационных полиэдров чувствительна к структурному разупорядочению: для механически обработанного $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (BaM)

показаны деформация FeO_6 , FeO_4 и FeO_5 полиэдров и переход части Fe^{3+} из регулярных 12k-позиций, в междоузельные положения, сопровождающиеся изменением магнитного состояния [49]. На одну формульную единицу приходится шесть ионов Fe^{3+} в позиции 12k, по два – в позициях $4f_1$ и $4f_2$ и по одному – в позициях 2a и 2b [39]. Позиции 2a и $4f_1$ принадлежат преимущественно S-блоку, 2b и $4f_2$ – R-блоку, тогда как позиция 12k располагается в области сопряжения блоков.

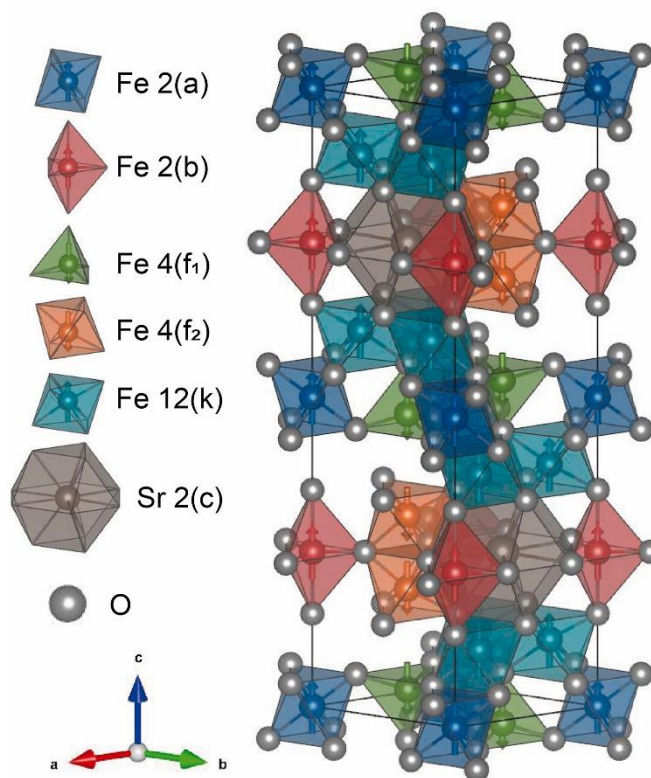


Рисунок 2 – Кристаллическая и магнитная структура гексаферрита М-типа: распределение ионов Fe^{3+} по позициям 2a, 2b, $4f_1$, $4f_2$ и 12k

Различие локального кислородного окружения приводит к формированию пяти магнитных подрешёток. Основные обменные взаимодействия между Fe^{3+} реализуются посредством суперобмена Fe–O–Fe и преимущественно имеют антиферромагнитный характер. В коллинеарной ферромагнитной структуре магнитные моменты Fe^{3+} в позициях 12k, 2a и 2b ориентированы параллельно гексагональной оси (с), тогда как моменты в позициях $4f_1$ и $4f_2$ направлены антипараллельно [39]. Поэтому результирующий магнитный момент формульной единицы может быть записан используя выражение (7):

$$\mu_{\text{ф.е.}} = \mu_{2a} + \mu_{2b} - 2 \cdot \mu_{4f_1} - 2 \cdot \mu_{4f_2} + 6 \cdot \mu_{12k} \quad (7)$$

В ионном приближении магнитный момент высокоспинового Fe^{3+} ($3d^5$) составляет около $5\mu_B$. В результате суммарный результирующий момент составляет $20\mu_B$ на формульную единицу. Для идеального полностью магнитоупорядоченного состояния при ($T \rightarrow 0$) этому соответствует удельная намагниченность $\approx 100 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ для ВаМ и несколько большая для $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (SrM) вследствие меньшей молярной массы последнего. При комнатной температуре вследствие теплового разупорядочения магнитных моментов удельная намагниченность насыщения массивных хорошо кристаллизованных М–гексаферритов составляет обычно около $70 - 75 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ [39].

Температура ферромагнитно–парамагнитного перехода также определяется совокупностью обменных взаимодействий между пятью магнитными подрешётками. Для ВаМ температура Кюри составляет приблизительно $720 - 735 \text{ К}$, а для SrM – около 737 К [39]. Высокие значения T_c свидетельствуют о значительной энергии обменного взаимодействия и обеспечивают сохранение магнитного порядка М–гексаферритов в широком температурном интервале.

Наряду с высокой температурой магнитного упорядочения принципиальной особенностью М–гексаферритов является сильная одноосная магнитокристаллическая анизотропия с осью лёгкого намагничивания, совпадающей с гексагональной осью (c). Для ВаМ характерные значения константы магнитокристаллической анизотропии составляют $K_1 \approx 3,3 \cdot 10^5 \text{ Дж/м}^3$, для SrM несколько выше: около $(3,5 - 3,6) \cdot 10^5 \text{ Дж/м}^3$ [39, 50]. Для незамещённых ВаМ и SrM поле анизотропии при комнатной температуре составляет соответственно около $1,4 \cdot 10^6 \text{ А/м}$ и $(1,4 - 1,5 \cdot 10^6) \text{ А/м}$.

Природа высоких значений константы одноосной магнитокристаллической анизотропии М–гексаферритов связана с различным вкладом неэквивалентных позиций Fe^{3+} в энергию магнитокристаллической анизотропии. В рамках одноионной модели определяющий вклад связывают с Fe^{3+} в тригонально–бипирамидальной позиции 2b, для которой локальное кристаллическое поле имеет выраженную аксиальную составляющую и стабилизирует ориентацию магнитных моментов вдоль гексагональной оси c [50, 51]. Значимость локальной геометрии этой позиции подтверждается результатами исследования Ca – Al–замещённых гексаферритов стронция: сокращение расстояний $\text{Fe} - \text{O}$ в окружении позиции 2b усиливает аксиальную составляющую кристаллического поля и рассматривается как причина

увеличения магнитокристаллической анизотропии и наблюдаемого роста коэрцитивной силы [50]. Следует отметить, что положение Fe^{3+} в тригональной бипирамиде не является строго центральным: локально катион может быть смещён из зеркальной плоскости в одно из двух близких положений 4e, тогда как позиция 2b соответствует усреднённому кристаллографическому описанию [50]. Поэтому даже при сохранении общего структурного типа перераспределение катионов между отдельными позициями может приводить к существенному изменению значений константы магнитокристаллической анизотропии (K_1) и поля анизотропии (H_a).

Эта особенность одновременно определяет высокую чувствительность магнитных характеристик М-гексаферритов к катионному замещению. Замещение Fe^{3+} немагнитным или слабомагнитным катионом в позициях $4f_1$ или $4f_2$, в первом приближении может приводить к увеличению суммарного магнитного момента. Напротив, замещение Fe^{3+} в позициях 12k, 2a или 2b обычно уменьшает его. Экспериментальные исследования замещённых М-гексаферритов показывают, что различные катионы обладают выраженной селективностью к отдельным позициям Fe^{3+} , вследствие чего одинаковая концентрация замещения может приводить к различным изменениям намагниченности, коэрцитивной силы и магнитной анизотропии [52]. Одновременно эффект замещения на магнитокристаллическую анизотропию определяется не только магнитным моментом замещающего катиона, но прежде всего занимаемой им позицией и вызванным им изменением локального кристаллического поля и обменных взаимодействий. Поэтому химический состав сам по себе недостаточен для однозначного прогнозирования магнитных характеристик замещённых М-гексаферритов; необходим анализ катионного распределения по неэквивалентным позициям.

Таким образом, кристаллическая структура М-гексаферритов объединяет выраженную структурную анизотропию с системой пяти магнитных подрешёток, различающихся координацией, направлением магнитных моментов и вкладом в магнитокристаллическую анизотропию. Сочетание высокой намагниченности, температуры Кюри и одноосной магнитокристаллической анизотропии определяет их магнитотвёрдое состояние, тогда как наличие нескольких неэквивалентных позиций Fe^{3+} создаёт возможность целенаправленного изменения магнитных параметров посредством катионного замещения. Детальный анализ закономерностей такого распределения целесообразно рассматривать отдельно при обсуждении катионного замещения и механизмов зарядовой компенсации.

1.1.3 Гексаферриты W-типа и родственные фазы

Гексаферриты W-типа описываются общей формулой $A\text{Me}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$, где A – крупный двухвалентный катион, преимущественно Ba^{2+} или Sr^{2+} , а Me – двухвалентный катион Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} или Zn^{2+} [30, 39, 53]. В отличие от M-гексаферритов, в которых все позиции переходного металла в незамещённом соединении заняты Fe^{3+} , W-структура содержит два стехиометрически заданных двухвалентных катиона Me^{2+} . Частным случаем является $\text{AFe}_{18}\text{O}_{27}$, или Fe_2W , в котором эти позиции заняты ионами Fe^{2+} .

W-гексаферриты кристаллизуются в гексагональной структуре с пространственной группой $\text{P6}_3/\text{mmc}$. Стандартная гексагональная ячейка содержит две формульные единицы, т. е. 92 атома: два атома (A), четыре катиона Me^{2+} , 32 катиона Fe^{3+} и 54 иона O^{2-} . Период решётки (a), как и у M-гексаферритов, составляет около 5,9 Å, тогда как параметр (c) вследствие увеличения числа структурных блоков возрастает приблизительно до 32,8 Å. Например, для $\text{SrZn}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ [] получены значения $a = 5,9092 \text{ Å}$ и $c = 32,8293 \text{ Å}$ [30].

Как и M-гексаферриты, W-фаза может быть представлена комбинацией шпинелеподобных (S)- и гексагональных (R)-блоков. В принятом в современной кристаллографической литературе обозначении последовательность блоков вдоль оси (c) записывается с помощью выражения (8)

$$\text{RSSR}^*\text{S}^*\text{S}^* \quad (8)$$

Таким образом, переход от M- к W-структуре можно рассматривать как введение дополнительного S-блока в структурный мотив M-гексаферрита. В литературе встречаются эквивалентные варианты записи последовательности блоков, связанные с выбором начала трансляции и направления описания структуры.

Именно дополнительный S-блок принципиально отличает W-гексаферрит от M-фазы. На границе двух соседних S-блоков появляется отсутствующая в M-структуре октаэдрическая позиция 6g, а необходимость сохранения электронейтральности приводит к появлению двух катионов Me^{2+} на формульную единицу. Таким образом, W-структура предоставляет дополнительную степень свободы для управления катионным распределением без необходимости

сопряжённого гетеровалентного замещения, что существенно расширяет возможности управления магнитным состоянием материала [30].

Катионы переходных металлов в W-гексаферрите распределены между семью кристаллографически неэквивалентными позициями (таблица 1) [30].

Таблица 1 – Позиции атомов железа и направление спинов в гексаферрите W-типа

Кристаллографическая позиция	Координационный полиэдр	Расположение	Относительное направление магнитного момента
$12k_{\text{oct R-S}}$	октаэдр	граница R-S	$\uparrow$
$6g_{\text{oct S-S}}$	октаэдр	граница S-S	$\uparrow$
$4f_{\text{oct S}}$	октаэдр	S-блок	$\uparrow$
$2d_{\text{bi R}}$	тригональная бипирамида	R-блок	$\uparrow$
$4e_{\text{tet S}}$	тетраэдр	S-блок	$\downarrow$
$4f_{\text{tet S}}$	тетраэдр	S-блок	$\downarrow$
$4f_{\text{oct R}}$	октаэдр	R-блок	$\downarrow$

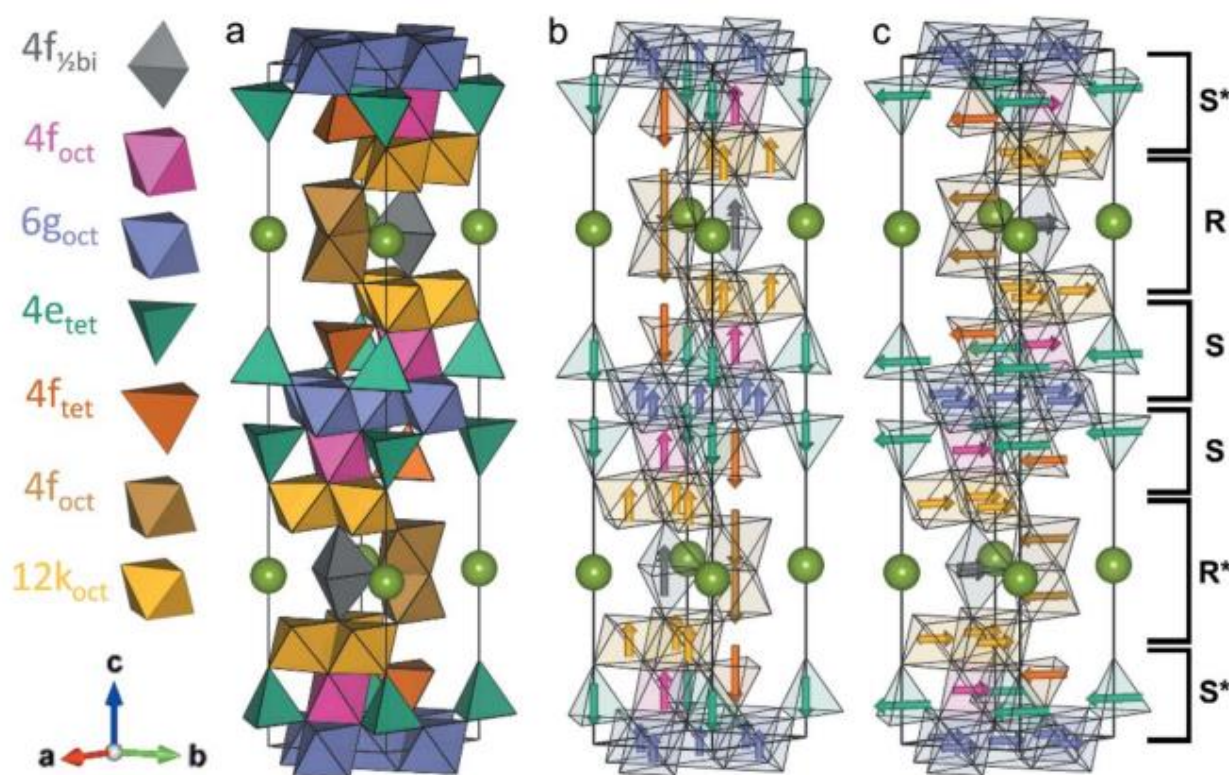


Рисунок 3 – Кристаллическая и магнитная структура W-гексаферрита: катионные позиции и варианты одноосного и плоскостного магнитного упорядочения [30]

Таким образом, на одну формульную единицу приходится 12 катионов в подрешётках с условным направлением магнитных моментов $\uparrow$ и шесть катионов в подрешётках $\downarrow$. Для сравнения, в M-гексаферрите соответствующее отношение

составляет $8\uparrow$ и $4\downarrow$. Введение дополнительного S-блока приводит к увеличению избытка параллельно ориентированных магнитных позиций на 50 %, тогда как объём элементарной ячейки возрастает приблизительно на 42–44 %. Именно такое соотношение является одной из структурных причин потенциально более высокой намагниченности W-гексаферритов по сравнению с M-типом [30].

Следует отметить, что идеализированное описание позиции 2d как центра тригональной бипирамиды не полностью отражает локальную структуру. Совместное уточнение рентгеновских и нейтронографических данных показало, что катион Fe в этой позиции смещён относительно центра полиэдра и может быть описан распределением по двум близким положениям 4f с половинной заселённостью. При этом данная позиция в исследованных $\text{SrMe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ оставалась занята исключительно железом [30]. Таким образом, как и для позиции 2b M-гексаферрита, локальное отклонение катиона от усреднённой высокосимметричной позиции должно учитываться при анализе локального кристаллического поля и магнитной анизотропии.

Семь кристаллографических позиций образуют соответствующую систему магнитных подрешёток, связанных преимущественно антиферромагнитными суперобменными взаимодействиями через ионы кислорода. В классическом коллинеарном приближении результирующий магнитный момент одной формульной единицы может быть записан с использованием выражения (9):

$$\mu_{\text{ф.е.}} = 6 \cdot \mu_{12k_{\text{Oct R-S}}} + 3 \cdot \mu_{6g_{\text{Oct S-S}}} + 2 \cdot \mu_{4f_{\text{Oct S}}} + \mu_{2d_{\text{bi R}}} - 2 \cdot \mu_{4e_{\text{tet S}}} - 2 \cdot \mu_{4f_{\text{tet S}}} - 2 \cdot \mu_{4f_{\text{Oct R}}} \quad (9)$$

Использование усреднённого момента принципиально важно для W-гексаферритов, поскольку одна и та же позиция может быть статистически занята Fe^{3+} и Me^{2+} , обладающими различными магнитными моментами.

Поэтому магнитные свойства W-гексаферритов определяются не только общей концентрацией двухвалентного катиона, но прежде всего его позиционным распределением. Совместное уточнение рентгеновских и нейтронографических данных для $\text{SrMe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ (Me = Mg, Co, Ni, Zn) показало выраженную селективность различных катионов [30]. Ионы Zn^{2+} преимущественно занимают тетраэдрические позиции $4e_{\text{tet S}}$ и $4f_{\text{tet S}}$, магнитные моменты которых в ферромагнитной структуре направлены противоположно результирующей намагниченности. Mg^{2+}

преимущественно локализуется в октаэдрических позициях $4f_{\text{oct S}}$ и $6g_{\text{oct S-S}}$, тогда как Co^{2+} и Ni^{2+} распределяются по нескольким позициям, но преимущественно занимают октаэдрическую позицию $6g_{\text{oct S-S}}$ на границе двух S-блоков [30].

Эта особенность позволяет объяснить, почему замещение химически различными двухвалентными катионами приводит к качественно различному изменению магнитных характеристик даже при неизменной общей формуле. Размещение немагнитного Zn^{2+} преимущественно в подрешётках с противоположно направленными магнитными моментами уменьшает их отрицательный вклад в результирующую намагниченность и вследствие этого может приводить к её увеличению. Напротив, локализация немагнитного катиона в позициях, сонаправленных общему магнитному моменту, уменьшает результирующий момент. Для магнитных Co^{2+} и Ni^{2+} необходимо дополнительно учитывать собственный магнитный момент и спин-орбитальный вклад этих катионов в магнитокристаллическую анизотропию.

Наиболее принципиальное различие между W- и M-гексаферритами проявляется именно в возможности значительно изменять магнитную анизотропию посредством выбора двухвалентного металла Me^{2+} . Для Mg, Ni и Zn нейтронографически установлено преимущественно одноосное ферриманнитное упорядочение с результирующей намагниченностью вдоль гексагональной оси c [30]. В $\text{SrCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$, напротив, введение Co^{2+} изменяет характер анизотропии и приводит к преимущественной ориентации магнитных моментов в базисной плоскости. Таким образом, изменение только природы двухвалентного катиона при сохранении общего структурного типа способно переключать магнитное состояние между аксиальным и планарным.

Более детальные современные нейтронографические исследования показали, что реальная магнитная структура W-гексаферритов несколько сложнее идеализированной коллинеарной модели. Для $\text{SrCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ и $\text{SrCoZnFe}_{16}\text{O}_{27}$ основное магнитное упорядочение описывается как плоскостное, тогда как для $\text{SrZn}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ сохраняется одноосное состояние. Одновременно для всех этих соединений обнаружены небольшие неколлинеарные компоненты магнитных моментов [54]. Таким образом, W-гексаферриты могут находиться вблизи границы между различными типами магнитного упорядочения, а изменение катионного распределения приводит не просто к количественному изменению значений K_1 , но к перестройке магнитной симметрии.

Особенно наглядно это проявляется в системе $\text{SrCo}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$. При изменении отношения Co/Zn изменяются как характер магнитного упорядочения, так и температуры магнитных переходов. Для $\text{SrCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ температура Кюри составляет около 790 К, тогда как для $\text{SrZn}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ она уменьшается приблизительно до 590 К; промежуточные составы занимают промежуточное положение [54]. Такое значительное изменение температуры Кюри при сохранении W-структуры непосредственно показывает, что энергия обменного взаимодействия определяется конкретным распределением магнитных и немагнитных катионов между отдельными подрешётками.

Кобальтсодержащие W-гексаферриты представляют особый случай вследствие сильного спин-орбитального взаимодействия Co^{2+} . Для $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ нейтронографическими и магнитными измерениями было установлено состояние типа «лёгкий конус»: результирующая намагниченность образует угол около 70° с гексагональной осью с [55]. При комнатной температуре константы магнитокристаллической анизотропии составляют приблизительно $K_1 = -3,5 \cdot 10^5$ Дж/м³, $K_2 = 0,8 \cdot 10^5$ Дж/м³ и $K_3 = 0,9 \cdot 10^5$ Дж/м³. При нагреве выше приблизительно 453 К начинается непрерывный поворот результирующей намагниченности к гексагональной оси с, который завершается около 553 К [55]. Наличие нескольких сопоставимых вкладов высших порядков делает невозможным описание такого состояния только одной константой K_1 .

Различие между легко-конусным состоянием BaCo_2W , плоскостным или слабо скошенным состоянием SrCo_2W и одноосным состоянием Zn-, Mg- и Ni-содержащих W-фаз подчёркивает принципиальную особенность этого структурного типа: магнитная анизотропия определяется совместным действием локального кристаллического поля, спин-орбитального взаимодействия и позиционного распределения двухвалентных катионов. Поэтому представление об одной универсальной величине магнитокристаллической анизотропии для W-фазы физически некорректно.

Отдельный интерес представляет Fe_2W ($\text{AFe}_{18}\text{O}_{27}$), в котором двухвалентные позиции заняты Fe^{2+} . Для $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$ экспериментально установлена намагниченность насыщения приблизительно на 10 % выше, чем у $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, при сопоставимом поле магнитокристаллической анизотропии [56]. Это является непосредственным следствием изменения числа и состава магнитных подрешёток при введении

дополнительного шпинельного блока и исторически послужило основанием для рассмотрения Fe_2W в качестве потенциального материала для постоянных магнитов.

Современные расчёты из первых принципов для $\text{SrFe}_{18}\text{O}_{27}$ подтверждают одноосный характер магнитокристаллической анизотропии с осью лёгкого намагничивания вдоль [001], однако показывают, что величина анизотропии формируется существенно различными вкладами отдельных Fe-подрешёток [57]. Для незамещённого $\text{SrFe}_{18}\text{O}_{27}$ рассчитанная энергия магнитокристаллической анизотропии соответствует K_u порядка 0,15 МДж/м³. Следовательно, как и в М-гексаферрите, результирующая анизотропия является результатом частичной компенсации позиционно-зависимых вкладов, а не однородным свойством всех Fe^{3+} .

Этот вывод получил дальнейшее развитие при расчётном исследовании катионного замещения в $\text{SrFe}_{18}\text{O}_{27}$. Показано, что изменение локального электронного состояния отдельных подрешёток может значительно изменять магнитокристаллическую анизотропию практически без изменения результирующей намагниченности, особенно существенные вклады связаны с электронными состояниями Fe в позициях 6g и 4f [58]. Таким образом, позиционно-селективное воздействие на W-структуру представляет собой потенциально более эффективный способ управления внутренними магнитными параметрами, чем простое увеличение концентрации замещающего элемента.

Блочный принцип строения W-гексаферритов является частью более общей структурной иерархии гексагональных ферритов. Родственные Y-, Z-, X- и U-фазы формируются из тех же S-, R- и T-структурных блоков, но отличаются их относительным количеством и последовательностью чередования [39]. Y-гексаферриты имеют общую формулу $\text{A}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, Z-фазы – $\text{A}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$, X-фазы – $\text{A}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$, а U-фазы – $\text{A}_4\text{Me}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$. В структурном отношении X-фазу можно рассматривать как комбинацию мотивов M- и W-типа, Z-фазу – как комбинацию M- и Y-мотивов, тогда как U-фаза представляет собой ещё более длиннопериодную комбинацию соответствующих блоков [39].

Увеличение числа структурных блоков сопровождается ростом числа кристаллографически неэквивалентных катионных окружений и возможных обменных путей. Поэтому для Y-, Z-, X- и U-гексаферритов характерен ещё более широкий спектр магнитных состояний – от одноосных и плоскостных до конических и неколлинеарных. В этом смысле M- и W-гексаферриты представляют два относительно простых предельных случая одной общей блочной концепции: M-фаза

характеризуется выраженной внутренней одноосной анизотропией, тогда как W-фаза сочетает высокую намагниченность с существенно большей вариативностью катионного распределения и магнитного порядка.

Таким образом, ключевой особенностью W-гексаферритов является не просто наличие дополнительного шпинельного блока, а возникающая вследствие этого совокупность новых кристаллографических позиций и стехиометрически встроенных двухвалентных катионов. Это приводит к тесной взаимосвязи между локальным катионным распределением, обменными взаимодействиями, магнитной анизотропией и типом магнитного упорядочения. По этой причине W-гексаферриты являются особенно показательной системой для анализа общих закономерностей «состав – катионное распределение – локальная структура – магнитное состояние», которые далее рассматриваются применительно к катионному замещению и механизмам зарядовой компенсации.

1.1.4 Катионное распределение, замещение и механизмы зарядовой компенсации в ферритах

Для ионных соединений необходимым условием существования структуры является её электронейтральность. При предварительной оценке возможности катионного замещения целесообразно выделять зарядовый и геометрический факторы. Если катион с формальным зарядовым числом Z_M замещает катион матрицы с зарядовым числом Z_F , локальное нарушение зарядового баланса характеризуется величиной $\Delta Z = Z_M - Z_F$. При изовалентном замещении $\Delta Z = 0$, поэтому образование дополнительных зарядокompенсирующих дефектов не является необходимым условием сохранения электронейтральности. При гетеровалентном замещении $\Delta Z \neq 0$, и общий зарядовый баланс может восстанавливаться изменением степени окисления катионов железа, образованием анионных или катионных вакансий либо сопряжённым замещением катионами другой валентности. Знак ΔZ определяет набор допустимых механизмов компенсации, но не позволяет установить их энергетическое предпочтение. Геометрический фактор для замещающего катиона с конкретной кристаллографической позицией может быть предварительно оценен по различию ионных радиусов, выбранных для одинакового координационного числа, степени окисления и, для переходных металлов, спинового состояния (10):

$$\eta_M = \frac{|r_M - r_F|}{r_F} \quad (10)$$

где η_M – относительное различие ионного радиуса катиона М

r_M и r_F – радиусы замещающего катиона М и заменяемого катиона F, соответственно.

Минимизация η_M соответствует уменьшению ожидаемой локальной деформации координационного полиэдра, однако универсального критического значения η_M для ферритов не существует, поскольку зависит от большого количества параметров.

Однако выполнение общего зарядового баланса и низких значений относительного различия ионных радиусов катионов не означает энергетической эквивалентности всех допустимых катионных распределений. Перенос катионов с различным зарядовым числом между неэквивалентными позициями изменяет пространственное распределение положительного заряда относительно кислородной подрешётки и, следовательно, дальнедействующую электростатическую энергию кристалла. Таким образом, основными фундаментальными факторами, определяющими возможность катионного замещения и позиционное распределение компонентов, являются зарядовый и размерный факторы.

Количественно электростатический вклад может быть рассмотрен в точечно-ионном приближении с использованием маделунговской энергии. Такой подход был применён шпинелям [59] на основе метода Томпсона – Граймса [60]. Метод позволяет рассчитывать маделунговскую постоянную структуры шпинели при произвольном распределении валентных состояний между тетраэдрической и октаэдрической подрешётками и при изменении кислородного параметра.

В точечно-ионном приближении каждый ион заменяется точечным зарядом eZ_j , расположенным в соответствующем узле кристаллической структуры. Электростатический потенциал i -ой позиции, создаваемый всеми остальными ионами бесконечной периодической решётки, определяется выражением (11):

$$V_i = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \frac{eZ_j}{r_{ij}} \quad (11)$$

где V_i – электростатический потенциал i -ой позиции;
 ϵ_0 – электрическая постоянная;
 eZ_j – заряд иона, расположенного в j -ой позиции;
 $r_{ij} = |r_i - r_j|$ – расстояние между i -ой и j -ой позициями.

Выражение (11) может быть записано с использованием констант Маделунга с помощью выражения (12):

$$V_i = \frac{ke}{r_0} \sum_i M_{C,i} = ke \sum_j \frac{Z_j}{r_{ij}/r_0} = ke \sum_{i,j=1}^3 \alpha_{ij} Z_{ij} \quad (12)$$

где r_0 – нормировочная длина, часто период решетки шпинели;
 $M_{C,i}$ – постоянная Маделунга i -ой неэквивалентной позиции;
 α_{ij} – представляют геометрическую решёточную сумму всех взаимодействий между двумя соответствующими подрешётками, включая бесконечное число периодических повторений структуры.

Раскрытие суммы с учетом наличия трех неэквивалентных позиции позволяет записать суммарную энергию Маделунга используя выражение (13):

$$M_{\text{tot}} = \alpha_1 Z_{\text{oct}}^2 + \alpha_2 Z_{\text{oct}} Z_{\text{tet}} + \alpha_3 Z_{\text{tet}}^2 + \alpha_4 Z_{\text{oct}} Z_{\text{ani}} + \alpha_5 Z_{\text{ani}}^2 + \alpha_6 Z_{\text{tet}} Z_{\text{ani}} \quad (13)$$

где M_{tot} – положительная безразмерная маделунговская постоянная принятой катионной конфигурации;

Z_{tet} – средний формальный заряд одного катиона тетраэдрической подрешётки;

Z_{oct} – средний формальный заряд одного катиона октаэдрической подрешётки;

Z_{ani} – средний формальный заряд одного аниона кислородной подрешетки.

Средние заряды могут быть получены используя выражения (14):

$$Z_{\text{tet}} = \sum_{t=1}^n C_t^{\text{tet}} Z_t^{\text{tet}} \quad (14)$$

$$Z_{\text{oct}} = \sum_{o=1}^m \frac{C_o^{\text{oct}} Z_o^{\text{oct}}}{2}$$

$$Z_{\text{ani}} = -2$$

где C_t^{tet} , C_o^{oct} , t и o – концентрация и количество катионов в тетраэдрических и октаэдрических позициях соответственно.

Значения первых трех коэффициентов являются константами и не зависят от положения анионов (15) [60]:

$$\begin{aligned}\alpha_1 &= -0,0790 \\ \alpha_2 &= -3,0760 \\ \alpha_3 &= -1,0905\end{aligned}\tag{15}$$

При изменении значений кислородного параметра изменяются расстояния типа «катион–анион». Поэтому коэффициенты α_4 , α_5 и α_6 являются функциями положения кислорода. В методе Томпсона [60] эти функции получены из решёточных электростатических сумм и представлены аналитическими аппроксимациями используя выражения (16)(рисунок 4):

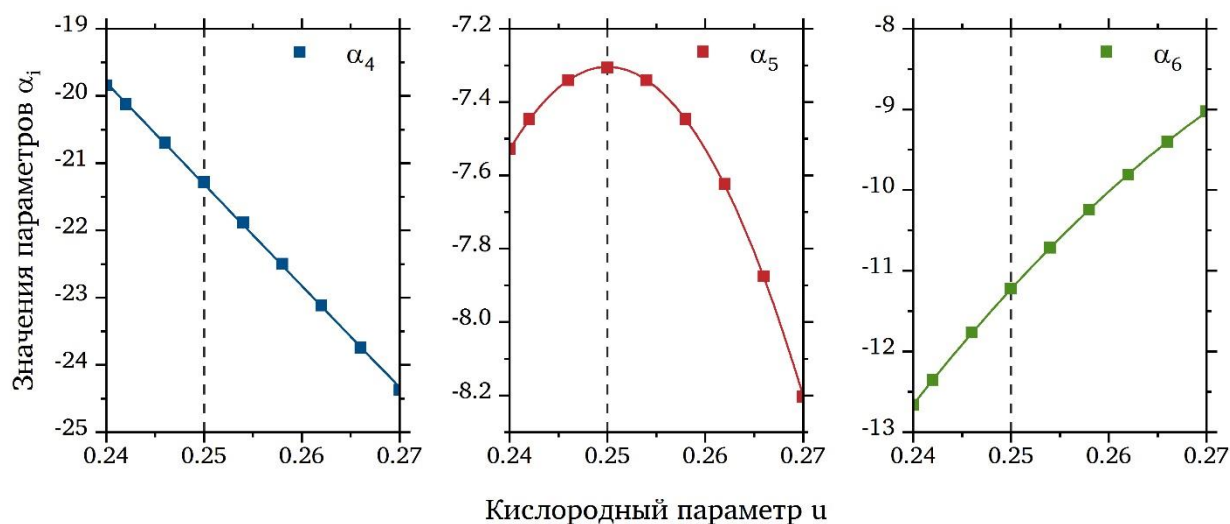


Рисунок 4 – Расчетные значения параметров α_i ($i = 4, 5, 6$) как функция кислородного параметра (u)

$$\begin{aligned}
\alpha_4(u) &= -151,177u + 16,482 \\
\alpha_5(u) &= -147,613 + 1122,426u - 2244,763u^2 \\
\alpha_6(u) &= -113,464 + 685,923u - 1107,898u^2
\end{aligned}
\tag{16}$$

Для феррита двухзарядного катиона используя кристаллохимическую запись (4) можно выразить средние формальные заряды как функцию степени обращенности используя выражения (17):

$$\begin{aligned}
Z_{tet} &= 2 + \delta \\
Z_{oct} &= 3 - \frac{\delta}{2} \\
Z_{ani} &= -2
\end{aligned}
\tag{17}$$

Выражения (17) при любой степени обращённости удовлетворяют условию электронейтральности (18):

$$Z_{tet} + 2Z_{oct} + 4Z_{ani} = 0 \tag{18}$$

Тогда используя формальные заряды (17) и параметры Томпсона (15 – 16) можно записать положительную безразмерную маделунговскую постоянную как функцию кислородного параметра и степени обращенности используя выражение (19):

$$\begin{aligned}
M_{tot}(u, \delta) &= (9\alpha_1 + 6\alpha_2 + 4\alpha_3 - 6\alpha_4(u) + 4\alpha_5(u) - 4\alpha_6(u)) \\
&\quad + (-3\alpha_1 + 2\alpha_2 + 4\alpha_3 + \alpha_4(u) - 2\alpha_6(u))\delta \\
&\quad + \left(\frac{\alpha_1}{4} - \frac{\alpha_2}{2} + \alpha_3\right)\delta^2
\end{aligned}
\tag{19}$$

А совместное использование выражений (1) и (2) позволяет в выражении (19) исключить кислородный параметр и перейти к зависимости энергии от отношения радиусов взаимодействия тетраэдрической и октаэдрической позиции и степени инверсии (рисунок 5).

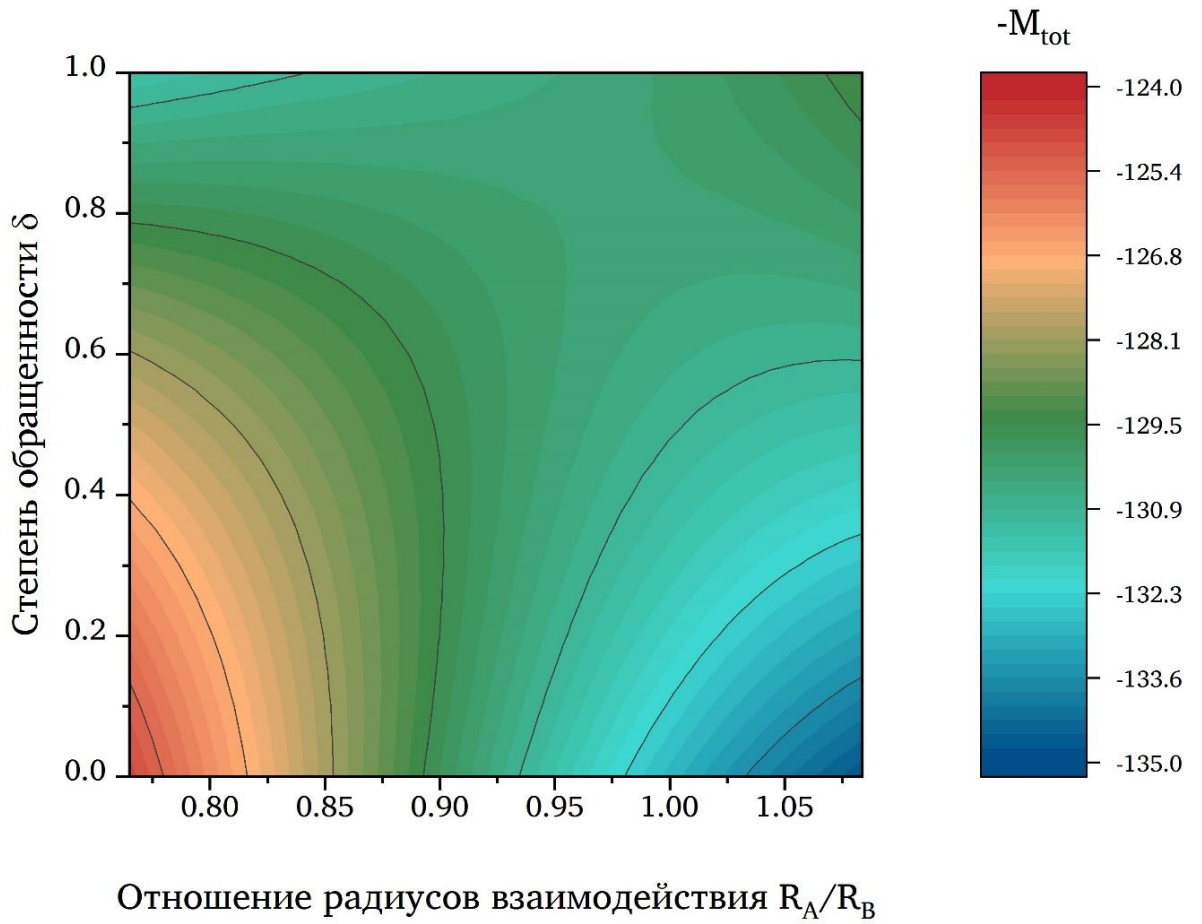


Рисунок 5 – Электростатическая карта катионного распределения в феррите со структурой шпинели $\text{Me}^{2+}\text{Fe}_2\text{O}_4$: зависимость относительной маделунговской энергии от размерного параметра и степени обращённости

Для оценки энтропийного фактора можно использовать выражение (20):

$$S_{\text{conf}}(\delta) = -R \left[(1 - \delta) \ln(1 - \delta) + \delta \ln \delta + \delta \ln \left(\frac{\delta}{2} \right) + (2 - \delta) \ln \left(\frac{2 - \delta}{2} \right) \right] \quad (20)$$

В рамках рассматриваемого приближения может быть введена модельная составляющая свободной энергии, определяемая выражением (21):

$$G_{\text{mod}} \left(\frac{R_A}{R_B}, \delta, T \right) = - \frac{N_A k e^2}{a \left(\frac{R_A}{R_B}, \delta \right)} M_{\text{tot}} \left(\frac{R_A}{R_B}, \delta \right) - T S_{\text{conf}}(\delta) \quad (21)$$

Для ферритов со структурой шпинели расчёт маделунговской энергии может быть относительно компактно представлен через небольшое число междоузельных взаимодействий. Для гексаферритов такое представление

становится существенно громоздким. В частности, для М-гексаферрита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ это требует описания взаимодействий между одиннадцатью типами подрешёток, что соответствует 66 коэффициентам α_i . Поэтому для сложных многоподрешёточных оксидов более удобным является переход от суммирования взаимодействий между отдельными ионами к взаимодействиям между координационными полиэдрами [61]. В основе метода лежит представление ионной кристаллической структуры как периодической совокупности координационных полиэдров, причём расчётной единицей является не отдельный ион, а электронейтральный координационный полиэдр (ЭКП). В работе [61] такая перегруппировка кулоновских взаимодействий обеспечивает быстрое и устойчивое суммирование и позволяет представить электростатическую энергию в матричной форме.

В рамках точечно-ионного приближения для катиона i с формальным зарядовым числом q_i и координационным числом N_i формируется нейтральная полиэдрическая единица, которую можно записать выражением (22):

$$[\text{M}_i\text{O}_{N_i}]^0 \quad (22)$$

где M_i – катион с зарядом q_i и координационным числом N_i ;

O_{N_i} – анионы, окружающие анион равнокомпенсирующие заряд катиона. O_{N_i}

Полный положительный заряд q_i располагается в центре полиэдра, тогда как на каждую из N_i кислородных вершин формально приходится отрицательная доля заряда, определяемая выражением (23):

$$-\frac{q_i}{N_i} \quad (23)$$

Поэтому суммарный заряд можно найти, используя выражение (24):

$$q_i - N_i \frac{q_i}{N_i} = 0 \quad (24)$$

Таким образом, исходная ионная структура заменяется совокупностью перекрывающихся, но индивидуально ЭКП. Вследствие электронейтральности ЭКП

монопольный вклад отсутствует, а после взаимной компенсации дипольных членов дальнотдействующее взаимодействие между полиэдрами определяется членами порядка r^{-3} или быстрее. Поэтому суммирование по полиэдрическим парам сходится существенно быстрее прямого ион-парного суммирования.

Для двух полиэдрических единиц i и j , расположенных в ячейках, разделённых вектором трансляции $\mathbf{L}$, групповое кулоновское взаимодействие может быть записано, используя выражение (25) [61]:

$$U_{ij}^{\mathbf{L}} = ke^2 q_i q_j \left[\frac{1}{|\mathbf{R}_{ij}^{\mathbf{L}}|} - \frac{1}{N_j} \sum_{m=1}^{N_j} \frac{1}{|\mathbf{R}_{ij}^{\mathbf{L}} + \mathbf{r}_{jm}|} - \frac{1}{N_i} \sum_{n=1}^{N_i} \frac{1}{|\mathbf{R}_{ij}^{\mathbf{L}} - \mathbf{r}_{in}|} + \frac{1}{N_i N_j} \sum_{n=1}^{N_i} \sum_{m=1}^{N_j} \frac{1}{|\mathbf{R}_{ij}^{\mathbf{L}} - \mathbf{r}_{in} + \mathbf{r}_{jm}|} \right] \quad (25)$$

где $\mathbf{R}_{ij}^{\mathbf{L}}$ – вектор между центральными катионами полиэдров i и j с учётом трансляции $\mathbf{L}$;

$\mathbf{r}_{in}$ и $\mathbf{r}_{jm}$ – векторы от центральных катионов до соответствующих кислородных вершин;

N_i и N_j – координационные числа центральных катионов.

Четыре слагаемых выражения (25) соответствуют взаимодействиям «катион–катион», двум взаимно обратным взаимодействиям «катион–анионы соседнего полиэдра» и суммарному взаимодействию между кислородными вершинами двух полиэдров (рисунок 6). При $i = j$ и $\mathbf{L} = 0$ самодействие центрального катиона исключается, аналогично не учитываются члены, для которых две дробные зарядовые компоненты соответствуют одной и той же физической вершине и расстояние между ними обращается в ноль.

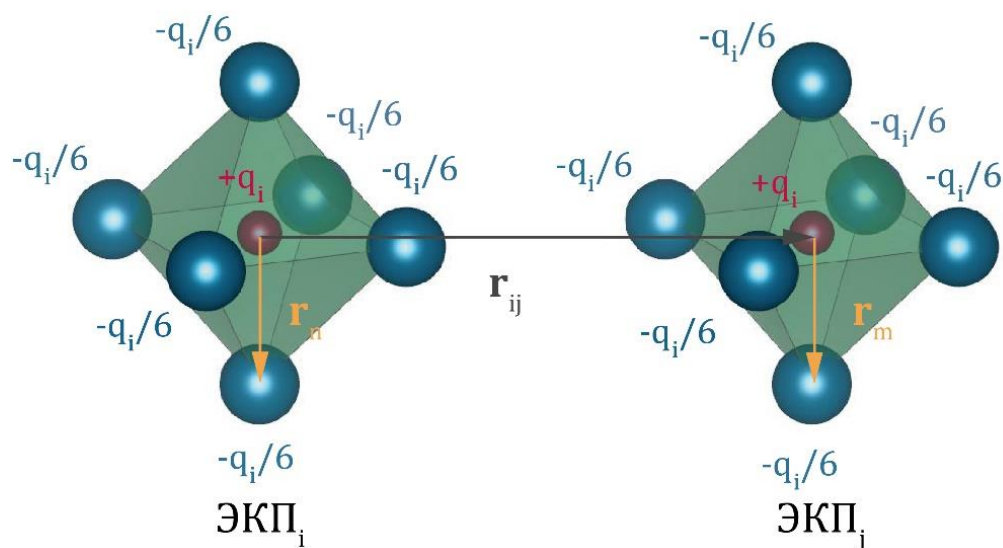


Рисунок 6 – Принцип полиэдрического метода расчёта маделунговской энергии

Поскольку выражение (25) пропорционально произведению зарядов центральных катионов $q_i q_j$, геометрическую составляющую можно отделить от зарядовой и определить элемент матрицы Маделунга выражением (26):

$$M_{ij} = \frac{1}{ke^2 q_i q_j} \sum_L U_{ij}^L \quad (26)$$

где U_{ij}^L – энергия группового кулоновского взаимодействия электронейтрального координационного полиэдра i , расположенного в опорной ячейке, с полиэдром j , расположенным в ячейке, смещённой на вектор трансляции L ;

M_{ij} – элемент матрицы Маделунга, характеризующий суммарное геометрическое взаимодействие ЭКП типов i и j .

Принципиальным свойством матрицы является то, что после задания кристаллической структуры и системы координационных полиэдров она определяется только параметрами решётки и ПСТ и не зависит от конкретных значений катионных зарядов. Поэтому матрица рассчитывается однократно, после чего различные варианты катионного распределения могут анализироваться только посредством изменения зарядового вектора, который записывается в виде (27), то электростатическая энергия ячейки записывается в компактной квадратичной форме (28):

$$\mathbf{Q} = (q_1, q_2, \dots, q_n)^T \quad (27)$$

$$E_{\text{Mad}}^{\text{f.u.}} = \frac{ke^2}{2N_f} \mathbf{Q}^T \mathbf{M} \mathbf{Q} \quad (28)$$

где N_f – число формульных единиц в используемой элементарной ячейке;

$\frac{1}{2}$ – множитель, исключающий двойной учёт взаимодействий полиэдрических пар.

Если замещение приводит к заметному изменению параметров решётки или атомных координат, например при изовалентном замещении, матрица Маделунга должна быть рассчитана заново.

Корректность реализации полиэдрического подхода для ферритов может быть проверена на структуре шпинели $M^{2+}Fe_2^{3+}O_4$. путём сопоставления с методом Томпсона–Граймса. Совпадение последовательности энергетической предпочтительности катионных конфигураций и сходимость рассчитанных электростатических энергий служат критерием верификации модели. Это показывает, что метод [61] не вводит новую электростатическую энергию, а представляет исходную кулоновскую сумму в более удобной матричной форме, особенно эффективной для структур с большим числом неэквивалентных координационных полиэдров. Для гексаферритов именно это свойство делает полиэдрический подход перспективным инструментом анализа зарядового фактора и позиционной устойчивости замещающих катионов.

Полученные зависимости количественно выделяют зарядовый и геометрический вклады в дальнодействующую электростатическую составляющую энергии решетки ферритов. При этом минимум маделунговской энергии характеризует электростатически предпочтительную катионную конфигурацию, но не является исчерпывающим критерием её термодинамической устойчивости. Точечно-ионная модель не учитывает короткодействующее отталкивание электронных оболочек, локальную релаксацию координационных полиэдров, ковалентную составляющую связи, кристаллополевую стабилизацию, возможное ближнее упорядочение катионов и обменное (сверхобменное) взаимодействие. При конечной температуре равновесная степень инверсии определяется минимумом свободной энергии, включающей маделунговский и конфигурационно-энтропийный вклады, а экспериментально наблюдаемое распределение может дополнительно

зависеть от кинетики катионного обмена. Таким образом, формальное зарядовое число заместителя, механизм зарядовой компенсации, размерная совместимость и относительная электростатическая энергия могут использоваться как взаимодополняющие критерии предварительного выбора систем легирования и последующего экспериментального анализа катионного распределения.

1.2 ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТОВ

1.2.1 «Восходящие» (bottom-up) методы синтеза

Восходящие (bottom-up) методы основаны на формировании твёрдой фазы из атомных, ионных или молекулярных прекурсоров и принципиально отличаются от механического диспергирования уже сформированного кристаллического материала [62, 63, 64, 65]. Для наноматериалов на основе ферритов основным преимуществом восходящих методов является возможность независимо в определённых пределах управлять химическим составом реакционной среды, скоростью образования твёрдой фазы и взаимодействием растущих частиц с растворителем и поверхностно-активными компонентами. В результате именно на стадии синтеза задается не только размер и морфология частиц, но также фазовый состав, плотность дефектов кристаллического строения, катионное распределение и состояние поверхности, определяющие последующие магнитные и функциональные характеристики материала.

С физико-химической точки зрения большинство жидкофазных восходящих процессов включает образование реакционноспособных мономерных или кластерных частиц, зародышеобразование и последующий рост кристаллов. Центральным параметром является пересыщение реакционной среды, определяющее термодинамическую движущую силу образования новой фазы. В рамках классического приближения свободная энергия образования сферического зародыша радиуса (r) определяется конкуренцией объёмного и поверхностного вкладов согласно выражению (29):

$$\Delta G(r) = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (29)$$

где ΔG_v – изменение свободной энергии единицы объёма при переходе в новую фазу;

γ – удельная энергия межфазной границы.

Увеличение пересыщения повышает термодинамическую движущую силу зародышеобразования и уменьшает критический размер устойчивого зародыша. Последующее снижение пересыщения смещает процесс в сторону роста уже сформированных частиц. Возможность получить узкое распределение по размерам определяется поэтому не только величиной пересыщения, но и тем, насколько полно во времени разделены стадии интенсивного зародышеобразования и последующего роста [5].

Применительно к многокомпонентным оксидам данное описание дополняется необходимостью согласования химических превращений нескольких катионных прекурсоров. Различия в константах гидролиза, комплексообразования, растворимости и скоростях окислительно-восстановительных процессов могут приводить к пространственно и временно раздельному образованию промежуточных соединений железа и второго металла. Поэтому однородность исходного раствора ещё не гарантирует однородности образующейся твёрдой фазы. Управление pH, природой комплексообразователя, температурой, скоростью смешения и окислительно-восстановительными условиями необходимо рассматривать как средство синхронизации превращений различных катионов и подавления образования побочных фаз.

Для ферритов со структурой шпинели восходящие методы разработаны наиболее полно. Магнетит, маггемит, ферриты Co, Ni, Mn и Zn могут быть непосредственно получены из растворов без обязательной высокотемпературной стадии. Соосаждение, гидро- и сольвотермальный синтез, полиольный метод и термическое разложение позволяют в одной реакционной последовательности сформировать наночастицы со структурой шпинели с размерами от нескольких до десятков нанометров [1, 62, 63, 64]. Это принципиально отличает ферриты со структурой шпинели от гексаферритов и объясняет доминирование исследований наночастиц со структурой шпинели в биомедицинских, каталитических и коллоидных исследованиях.

Наиболее простым и производительным подходом является совместное осаждение катионов из водного раствора. Реальный механизм процесса обычно включает образование гидроксидных, оксигидроксидных или полиядерных промежуточных соединений с их последующей дегидратацией, окислением и

перестройкой в структуру шпинели. На размер и фазовый состав частиц влияют рН, концентрация и соотношение катионов, ионная сила, природа основания, скорость смешения, температура и парциальное давление кислорода. Особенно чувствителен к окислительно–восстановительным условиям синтез магнетита, поскольку изменение соотношения $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ может приводить к образованию маггемита, гематита или гидроксидных промежуточных фаз [1, 66].

Химическое соосаждение традиционно рассматривается как масштабируемый метод благодаря использованию водных растворов, доступных солей и относительно невысоких температур. Однако следует различать увеличение массы получаемого порошка и масштабирование с сохранением заданных характеристик наночастиц. При увеличении объёма реакционной системы изменяются времена смешения и нагрева, возникают пространственные градиенты рН, температуры и локального пересыщения. В результате нуклеация начинается неодновременно в разных участках реактора, расширяется распределение частиц по размерам и изменяется их агрегационное состояние. Для ферритов к этому добавляется чувствительность катионного распределения и валентного состояния железа к температурно–временному профилю синтеза.

Поэтому основной проблемой практического использования наночастиц со структурой шпинели является не отсутствие методов получения значительного количества материала, а трудность воспроизводимого переноса лабораторного протокола в промышленный масштаб при одновременном сохранении размера, морфологии, катионного распределения, магнитных свойств и состояния поверхности. При масштабировании синтеза магнитных наночастиц было показано, что изменение длительности высокотемпературной стадии и одновременное протекание роста и агрегации приводят к существенной межсерийной вариативности даже при сохранении номинального состава реакционной смеси [67].

Для биомедицинских применений данная проблема дополнительно усложняется необходимостью воспроизводимого формирования поверхности. После синтеза требуется обеспечить удаление непрореагировавших прекурсоров и органических растворителей, устойчивость дисперсии в физиологических средах, заданный гидродинамический размер и доступность функциональных групп для последующей биоконъюгации. В результате технологический выход должен оцениваться не по массе синтезированного оксида, а по количеству наночастиц,

прошедших стадии очистки, фракционирования и стабилизации без изменения критических функциональных характеристик.

Наиболее высокий контроль структурного состояния наночастиц со структурой шпинели достигается при термическом разложении молекулярных или металлоорганических прекурсоров в высококипящих органических средах. Высокая температура обеспечивает интенсивную поверхностную диффузию и формирование частиц с низкой плотностью дефектов кристаллического строения, а адсорбция лигандов на определённых кристаллографических гранях позволяет управлять их относительными скоростями роста. Однако такой метод наиболее чувствителен к масштабированию: изменение скорости нагрева, температурной однородности и времени пребывания реакционной смеси в области разложения прекурсора нарушает разделение стадий нуклеации и роста. Кроме того, увеличение объёма высококипящих органических растворителей повышает стоимость, требования к безопасности и сложность последующего переноса частиц в водную среду.

Перспективным способом преодоления этих ограничений является переход от периодических реакторов к непрерывным проточным системам. В микрореакторах и трубчатых реакторах время смешения и нагрева может быть существенно меньше характерного времени нуклеации, а распределение времени пребывания – уже, чем в объёмном реакторе. Непрерывное соосаждение Fe_3O_4 с одновременной модификацией поверхности частиц олеиновой кислотой продемонстрировало возможность объединить формирование магнитного ядра и его поверхности в единой проточной схеме [68]. Разработаны также двухстадийные проточные процессы, позволяющие получать значительные количества наночастиц со структурой шпинели с регулируемыми характеристиками магнитного нагрева [69]. Эти результаты показывают принципиальную возможность масштабирования, но одновременно подтверждают, что переход к производству требует специального проектирования реактора, а не простого пропорционального увеличения лабораторного объёма.

Таким образом, для ферритов со структурой шпинели восходящие подходы являются химически и технологически обоснованными методами непосредственного получения наночастиц. Основные ограничения находятся уже не на стадии возможности формирования целевой фазы, а на уровне воспроизводимости, масштабирования, очистки и модификации поверхности. Именно эти ограничения во многом объясняют существующий разрыв между большим числом лабораторных

исследований шпинельных наночастиц и сравнительно ограниченным количеством материалов, достигших практического применения.

Для гексаферритов ситуация принципиально иная. Соосаждение, золь–гель–процессы, цитратный метод, метод Печини и растворное горение позволяют достичь высокой химической однородности и сократить диффузионные расстояния между катионами, однако в большинстве случаев не приводят непосредственно к формированию кристаллической M-, W-, Y- или Z-фазы. Образующийся продукт представляет собой аморфный, аморфоподобный или многофазный прекурсор, содержащий оксиды, гидроксиды, карбонаты и промежуточные фазы.

Формирование структуры M- или W-ферритов требует значительного диффузионного перемещения компонентов и обычно реализуется только при последующей высокотемпературной обработке. Поэтому применительно к гексаферритам термин «золь–гель–синтез», «соосаждение» или «растворное горение» нередко описывает фактически только первую стадию – получение химически однородного прекурсора. Кристаллизация целевой фазы происходит во время отжига, обычно при температурах порядка 700 – 1000 °C для M-гексаферритов и зачастую ещё выше для W- и родственных фаз [39, 70]. Например, при получении $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ соосаждением фазовый состав, размер кристаллитов и магнитные характеристики определялись главным образом температурой последующего отжига [70].

Высокотемпературная стадия существенно изменяет смысл восходящего подхода в случае гексаферритов. Первичная химическая однородность прекурсора сохраняет важное значение, поскольку снижает температуру фазообразования и уменьшает вероятность образования примесных фаз. Однако конечный размер частиц определяется уже не только нуклеацией в растворе, а твердофазной диффузией, зарождением фазы гексаферрита, коалесценцией и ростом зёрен при отжиге. Одновременно удаляются органические стабилизаторы, формируются прочные агрегаты и расширяется распределение частиц по размерам. Следовательно, большая часть преимуществ, характерных для одностадийного коллоидного синтеза шпинелей, при получении гексаферритов утрачивается.

По этой причине соосаждение, золь–гель–, цитратные и горючие методы применительно к гексаферритам корректнее рассматривать как прекурсорные стадии комбинированного химико–термического процесса. Они особенно эффективны для обеспечения химической однородности сложных и замещённых

составов, но не решают самостоятельно задачу получения свободных, монодисперсных наночастиц гексаферрита с низкой плотностью дефектов кристаллического строения.

Исключение составляют гидротермальные и сольвотермальные процессы, в которых повышенные температура и давление обеспечивают интенсивное растворение, массоперенос и перекристаллизацию непосредственно в жидкой среде. При специально подобранных концентрациях щёлочи и соотношениях Fe/Sr была показана возможность прямого получения пластинчатой фазы М-типа $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ без последующего высокотемпературного отжига [71]. Микроволново-гидротермальный процесс позволил получить фазу гексаферрита М-типа $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ в одну стадию при температуре синтеза 200 °С, причём фазовый состав определялся скоростью нагрева и температурно-временным режимом [72].

Особенно перспективны непрерывные сверхкритические гидротермальные процессы, сочетающие прямую кристаллизацию М-фазы с контролем морфологии и возможностью масштабирования. Методом сверхкритического гидротермального проточного синтеза были получены анизотропные однодоменные нанопластины $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, которые затем использовали для изготовления текстурованных объёмных магнитов [73]. Такой подход позволил получить текстурованные магниты с высокими гистерезисными характеристиками.

Однако прямой гидротермальный синтез гексаферритов реализуется в значительно более узком диапазоне условий, чем синтез ферритов со структурой шпинели. Фазообразование чувствительно к концентрации щёлочи, природе минерализатора, отношению Fe/A, содержанию карбонат-ионов, температуре и времени выдержки. При катионном замещении различия в растворимости и комплексообразовании прекурсоров дополнительно затрудняют образование твердых растворов на основе гексаферритов. Для Pr-замещённого $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, например, гидротермальная обработка не обеспечивала полного замещения Pr^{3+} в М-фазе, и для завершения реакции требовалась последующая высокотемпературная обработка [74].

Примеры прямого низкотемпературного гидротермального синтеза наночастиц относятся преимущественно к М-гексаферритам. Для W- и других длиннопериодных фаз, содержащих большее число структурных блоков и катионных подрешёток, низкотемпературное одностадийное фазообразование разработано

значительно слабее. Поэтому перенос выводов, полученных для гексаферритов М-типа, на всю группу гексаферритов является некорректным.

Таким образом, применимость восходящих методов определяется не только желаемым размером частиц, но и кинетической доступностью целевой кристаллической структуры. Для ферритов со структурой шпинели химические методы позволяют непосредственно совмещать фазообразование, зарождение и рост наночастиц; основной нерешённой проблемой является масштабирование с сохранением воспроизводимых структурных, магнитных и поверхностных характеристик. Для гексаферритов большинство растворо-химических методов обеспечивает лишь получение однородного прекурсора, тогда как целевая структура формируется при последующей высокотемпературной обработке. Прямой bottom-up-синтез возможен преимущественно в гидро-, сольвотермальных и сверхкритических условиях и пока наиболее убедительно реализован для М-фазы.

Следовательно, универсального одностадийного восходящего метода, одинаково пригодного для ферритов со структурой шпинели и гексаферритов, не существует. Это различие является не только технологическим, но и фундаментальным: условия, оптимальные для формирования наночастиц, не всегда обеспечивают образование сложной равновесной кристаллической структуры. Данное противоречие создаёт предпосылки для разделения стадий фазообразования и формирования структурного состояния, лежащего в основе комбинированных и двухстадийных методов получения наноматериалов на основе ферритов.

1.2.2 «Нисходящие» (top-down) методы

Нисходящие (top-down) методы основаны на физическом разрушении, диспергировании или пространственном структурировании предварительно сформированного материала. В обзорной литературе к ним относят механическое измельчение, литографию и травление, лазерную абляцию, термическое испарение, распыление, конденсацию в инертном газе, электрическое взрывание проводников и дуговой разряд [62, 63, 64, 65]. Общим признаком этих процессов является использование массивного вещества или готовой кристаллической фазы в качестве исходного материала, однако механизмы формирования конечного наноразмерного состояния существенно различаются.

В строгом физическом смысле механическое измельчение, литография и травление являются непосредственно нисходящими процессами, поскольку уменьшают размеры исходного объекта без предварительного перевода вещества в атомарное состояние. Лазерная абляция, термическое испарение, распыление и электрический взрыв включают две последовательные стадии: разрушение массивной мишени с образованием атомов, кластеров, капель или плазменного факела и их последующую конденсацию в виде частиц или плёнки. Поэтому эти методы корректнее характеризовать как физические нисходяще–конденсационные процессы. Лазерный пиролиз и термическое разложение молекулярных прекурсоров, которые в отдельных обзорах также включаются в перечень физических методов, в настоящей работе относятся к восходящим подходам, поскольку твёрдая фаза в них формируется из молекулярных или газообразных прекурсоров.

Основные особенности нисходящих методов применительно к наноматериалам на основе ферритов представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Основные нисходящие и нисходяще–конденсационные методы формирования наноматериалов

Метод	Физический механизм	Типичный продукт	Основные преимущества	Ограничения применительно к ферритам
Механическое измельчение, механическая активация и механохимический синтез	разрушение и деформация частиц при ударно–сдвиговом воздействии	свободный порошок	высокая производительность; возможность обработки предварительно сформированной сложной фазы; механическая активация и механосинтез	широкое распределение по размерам; агрегация; загрязнение осадочной; накопление дефектов и нарушение магнитного порядка
Лазерная абляция в жидкости или газе	импульсное испарение и выброс материала мишени с последующей конденсацией	коллоид, аэрозоль или осаждённые частицы	отсутствие химических восстановителей и органических стабилизаторов; высокая чистота поверхности; возможность изменения размера параметрами лазера	невысокая производительность; широкий гранулометрический состав; сложность контроля фазового и кислородного состава многокомпонентных оксидов
Импульсное лазерное осаждение	абляция мишени и конденсация плазменного факела на подложке	плёнка или ансамбль частиц на подложке	возможность переноса сложного состава мишени; управление толщиной и структурой слоя	преимущественное получение плёнок, а не свободных порошков; дорогостоящее оборудование;

				необходимость контроля кислородного давления и последующего отжига
Термическое испарение и конденсация в инертном газе	испарение массивного источника и охлаждение паров при столкновениях с инертным газом	плёнка, аэрозоль или нанопорошок	отсутствие жидких реагентов; высокая химическая чистота; возможность регулирования размера давлением газа и временем пребывания	различная летучесть компонентов сложного оксида; нарушение стехиометрии; вакуумное оборудование; агломерация и ограниченная производительность
Ионное и магнетронное распыление	выбивание атомов из мишени ионами плазмы с последующим осаждением	преимущественно тонкая плёнка	получение плотных однородных покрытий; возможность распыления тугоплавких материалов; контроль толщины	образование свободных наночастиц требует специального газоагрегационного источника; внутренние напряжения и радиационные дефекты; чувствительность валентного и кислородного состояния к режиму распыления
Литография и травление	локальное удаление вещества или формирование рисунка на подложке	упорядоченные нанобъекты и массивы	точный контроль геометрии и пространственного положения	высокая стоимость и низкая производительность; ограничение плёночными и поверхностными структурами; непригодность для получения свободных порошков
Электрический взрыв проводников и дуговой разряд	импульсное испарение проводящего материала с образованием плазмы и последующей конденсацией	аэрозольный нанопорошок	высокая скорость процесса; отсутствие растворителей; возможность получения значительных количеств металлических частиц	применимость преимущественно к проводящим металлам и сплавам; необходимость последующего окисления; сложность сохранения стехиометрии многокомпонентных ферритов

Механическое измельчение, механическая активация и механохимический синтез реализуются с использованием сходного оборудования, но представляют собой физически различные процессы. При нисходящем измельчении исходным материалом является предварительно сформированная кристаллическая фаза, а основной целью является уменьшение размеров частиц. Механическая активация направлена преимущественно на повышение реакционной способности исходных компонентов посредством увеличения площади межфазных границ, уменьшения диффузионных расстояний и накопления неравновесных дефектов кристаллического строения. При механохимическом синтезе переданная энергия непосредственно инициирует образование новой фазы. Следовательно, механохимический синтез не является нисходящим методом в строгом смысле, но рассматривается в данном подразделе вследствие общности способа энергетического воздействия.

Высокоэнергетическая обработка обычно осуществляется в планетарных, вибрационных или атриторных мельницах. Характер механического воздействия определяется режимом движения мелющих тел. Одной из основных безразмерных характеристик кинематического режима планетарной мельницы является отношение модулей угловых скоростей вращения размольного стакана вокруг собственной оси к угловой скорости его движения вокруг общей оси мельницы согласно выражению (30):

$$K = \frac{|\omega|}{|\Omega|} = \frac{|n_j|}{|n_d|} \quad (30)$$

где ω и Ω – угловые скорости вращения размольного стакана вокруг собственной оси и диска, соответственно;

n_j и n_d – частоты вращения стаканов и диска, соответственно.

Направление вращения необходимо указывать отдельно: при противоположном вращении стакана и диска (води́ла) передаточное отношение имеет отрицательный знак, тогда как параметр K характеризует отношение модулей скоростей. Например, передаточному отношению 1:–2 соответствует $K = 2$ [75].

В рамках идеализированной кинематической модели при сравнительно малых K реализуется преимущественно режим перекатывания и трения, при котором порошок испытывает длительные сдвиговые и истирающие воздействия. Такой

режим способствует обновлению поверхностей, перемешиванию компонентов и накоплению дефектов кристаллического строения и поэтому особенно эффективен для тонкого измельчения и механической активации. При увеличении K возникает каскадный, или водопадный, режим, сочетающий ударное сжатие и сдвиг; для хрупких оксидов он обеспечивает интенсивное зарождение и распространение трещин. При дальнейшем увеличении K мелющие тела центрифугируются и перемещаются совместно со стенкой стакана, вследствие чего их относительное движение и эффективность обработки уменьшаются [75].

Границы режимов не являются универсальными и зависят от геометрии мельницы, заполнения стакана, размеров и массы шаров, отношения массы шаров к массе порошка, коэффициентов трения и наличия жидкой среды. Поэтому K характеризует кинематическую конфигурацию мельницы, но сам по себе не определяет интенсивность механического воздействия.

Также для количественного сопоставления различных режимов механической обработки используют удельную механическую дозу D_m , представляющую собой механическую работу, переданную единице массы порошка. При стационарном режиме обработки она определяется выражением (31) [76]:

$$D_m = I_m t_m = \frac{N \bar{E} t_m}{m_p} \quad (31)$$

где I_m – удельная интенсивность механической обработки;

N – средняя частота столкновений;

$\bar{E}$ – средняя энергия, переданная порошку при одном столкновении;

t_m – продолжительность обработки;

m_p – масса порошка.

Следует учитывать, что $\bar{E}$ характеризует не полную кинетическую энергию мелющего тела перед столкновением, а её долю, фактически переданную порошку. Поэтому определение D_m требует кинематического моделирования, калориметрической оценки или экспериментального определения энергетической эффективности конкретной мельницы.

Даже при одинаковой величине D_m конечное структурное состояние может различаться, поскольку оно зависит не только от суммарной переданной энергии, но и от её распределения между отдельными столкновениями. Небольшое число

высокоэнергетических воздействий и большое число менее интенсивных столкновений могут создавать различные соотношения между дроблением, пластической деформацией, накоплением дефектов и агломерацией.

В современных мельницах может быть использован метод экспериментального определения удельной энергии, подведённой к размольной загрузке, которая определяется по разности затрачиваемой мощности работы загруженной мельницы и мощности холостого хода, используя выражение (32):

$$E_{m,exp} = \frac{1}{m_p} \int_0^{t_m} [P(t) - P_0(t)] dt \quad (32)$$

где $E_{m,exp}$ – экспериментальная удельная энергия;

$P(t)$ и $P_0(t)$ – мощности работы загруженной мельницы и на холостом ходу, соответственно.

Величина $E_{m,exp}$ характеризует энергию, дополнительно подведённую к системе «стакан – мелющие тела – жидкая среда – порошок», и включает как энергию, затрачиваемую на разрушение и деформацию частиц, так и диссипативные потери. Поэтому она является операционной характеристикой режима обработки, но не тождественна энергии, запасённой порошком в форме дополнительной внутренней энергии [77, 78, 79, 80, 81, 82].

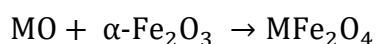
Для хрупких оксидов основным макроскопическим процессом является разрушение частиц, однако в областях контакта одновременно возникают высокие локальные напряжения. Большая часть переданной энергии диссипирует в виде тепла, тогда как сравнительно небольшая доля запасается материалом в форме избыточной поверхностной энергии, энергии упругих микронапряжений и дефектов кристаллического строения. По мере уменьшения размера частиц возрастает удельная поверхность и термодинамическая движущая сила агломерации, вследствие чего устанавливается динамический баланс между разрушением частиц и образованием вторичных агрегатов.

Характер структурных изменений существенно зависит от среды обработки. Сухое измельчение обычно обеспечивает интенсивную передачу энергии, но способствует формированию прочных агломератов и повышает риск загрязнения продуктами износа оснастки. Жидкая среда облегчает диспергирование и снижает

локальный нагрев, однако демпфирует ударное воздействие. Поверхностно-активные вещества адсорбируются на вновь образующихся поверхностях, уменьшают их свободную энергию и подавляют агрегацию. Для железосодержащих оксидов существенна также атмосфера обработки, способная изменять соотношение $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ и концентрацию кислородных вакансий.

Износ размольных стаканов и мелющих тел является самостоятельным источником изменения химического состава. Стальная оснастка может вносить Fe, Cr и Ni, карбид-вольфрамовая – W и Co, циркониевая – Zr и стабилизирующие добавки. Для ферритов даже небольшая концентрация таких компонентов способна изменять катионное распределение, фазовый состав и магнитокристаллическую анизотропию.

Для ферритов со структурой шпинели механическая энергия может быть достаточной не только для активации, но и для непосредственного фазообразования, например по реакции:



Реакция развивается вследствие многократного разрушения частиц, образования свежих межфазных контактов, перемешивания компонентов на нанометровом уровне и накопления дефектов, ускоряющих массоперенос. Механохимическим способом были получены, в частности ферриты никеля и цинка с неравновесным катионным распределением и изменённым магнитным состоянием [83, 84, 85]. Для ZnFe_2O_4 , полученного методом механосинтеза степень обращённости достигала $\approx 0,57$, тогда как последующий отжиг снижал её примерно до 0,18 и качественно изменял магнитные свойства [85]. Таким образом, механохимическая траектория определяет не только фазовый состав и размеры структурных элементов, но и распределение катионов между магнитными подрешётками.

Для гексаферритов прямой механохимический синтез при комнатной температуре значительно сложнее вследствие их блочного строения и необходимости перераспределения катионов на значительные диффузионные расстояния и формирования упорядоченной последовательности структурных блоков. Поэтому механическую обработку чаще используют как стадию активации прекурсоров. Механическая активация уменьшает размеры частиц исходных компонентов, увеличивает площадь межфазных границ и изменяет последовательность промежуточных реакций. Для системы $\text{BaCO}_3\text{-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

установлено существование оптимального интервала механического воздействия: передача порошку суммарной энергии около 93,7 кДж/г обеспечивала образование практически однофазного $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ после отжига, тогда как дальнейшее увеличение энергии сопровождалось снижением фазовой однородности и ухудшением магнитных характеристик [86]. При использовании оксалата бария механическая обработка ускоряла образование промежуточной фазы BaFe_2O_4 , из которой при последующем нагреве формировался феррит М-типа $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [87].

Измельчение уже сформированной М-фазы приводит к иной последовательности изменений: уменьшению размера кристаллитов, деформации FeO_6^- , FeO_4^- и FeO_5^- -полиэдров, перераспределению части Fe^{3+} из регулярных позиций и нарушению локального магнитного порядка [49]. Следовательно, для гексаферритов существует фундаментальный компромисс между уменьшением размера частиц и сохранением локального катионного и магнитного порядка, формирующего одноосную магнитокристаллическую анизотропию.

Другим нисходящим методом является лазерная абляция, при которой энергия лазерного импульса поглощается поверхностным слоем мишени и вызывает его быстрое нагревание, плавление, испарение и формирование плазменного факела. Характер процесса определяется флюенсом лазерного импульса, длительностью и частотой импульсов, свойствами мишени и окружающей среды [62, 63, 64, 65].

При абляции в жидкости материал конденсируется непосредственно в виде коллоидных частиц. Основным преимуществом является получение поверхности, свободной от продуктов химического восстановления и, при отсутствии специально вводимых веществ, от органических лигандов. Это важно для катализа и исследований межфазных взаимодействий. Вместе с тем повторное воздействие лазерного излучения на уже сформированные частицы, неоднородность плазменного факела и сочетание механизмов конденсации и фрагментации обычно приводят к сравнительно широкому распределению по размерам. Производительность ограничивается площадью абляции и скоростью удаления материала.

В импульсном лазерном осаждении плазменный факел конденсируется на подложке, образуя плёнку или ансамбль наночастиц. Метод позволяет использовать мишени сложного состава, однако сохранение их стехиометрии не является автоматическим: различные компоненты отличаются поглощением излучения, массой, летучестью и коэффициентом прилипания, а валентное состояние железа определяется также парциальным давлением кислорода и температурой подложки.

При термическом испарении массивный источник нагревается в вакууме до образования паровой фазы, которая затем конденсируется на подложке либо охлаждается в потоке инертного газа с образованием свободных частиц [62, 63]. В методе конденсации в инертном газе размер кластеров определяется скоростью испарения, давлением и природой газа, температурным градиентом и временем пребывания частиц в зоне роста. Преимуществами данного метода являются отсутствие жидких реагентов, возможность получения химически чистой поверхности и управление условиями конденсации. Для простых металлов и бинарных соединений метод позволяет формировать нанопорошки и однородные плёнки. Для многокомпонентных ферритов его применение осложняется различием давлений насыщенного пара и скоростей переноса компонентов. В результате состав конденсата может отличаться от состава источника, а формирование требуемой кислородной стехиометрии и структуры шпинели или гексаферрита нередко требует реакционной атмосферы и последующего отжига. Метод особенно удобен для тонких плёнок, но менее пригоден для масштабного получения свободных нанопорошков ферритов.

В процессах ионного и магнетронного распыления мишень бомбардируется ионами инертного газа, обычно Ar^+ . Переданная импульсом энергия вызывает выбивание атомов и кластеров, которые перемещаются через газовую фазу и конденсируются на подложке [63, 64, 65]. Магнетронная конфигурация повышает степень ионизации плазмы и скорость процесса. При введении кислорода возможно реактивное распыление металлических или субоксидных мишеней.

По сравнению с термическим испарением распыление позволяет переносить тугоплавкие компоненты и в ряде случаев лучше сохранять состав сложной мишени. Метод обеспечивает контроль толщины, однородности и текстуры плёнки, что делает его эффективным для формирования покрытий на основе ферритов, многослойных структур и элементов спинтроники. Однако фазовый состав и валентное состояние железа остаются чувствительными к энергии частиц, кислородному давлению и температуре подложки. Энергетическое воздействие при росте способно вызывать внутренние напряжения и высокую плотность дефектов кристаллического строения. Обычное распыление формирует плёнки, а не свободные наночастицы. Для получения аэрозольных частиц применяют газоагрегационные источники, в которых выбитые атомы конденсируются до достижения подложки. Это расширяет

возможности метода, но значительно усложняет оборудование и не устраняет проблему агломерации при сборе порошка.

Литографические методы и травление обеспечивают наиболее точное управление размерами, формой и взаимным расположением нанообъектов [62, 64, 65]. Они позволяют формировать упорядоченные массивы ферритных дисков, полос, островков и других элементов, представляющих интерес для магнитной записи, магноники и спинтроники. Вместе с тем эти методы работают преимущественно с подложками и плёнками, отличаются высокой стоимостью и ограниченной площадью обработки и практически не применимы для получения свободных порошков или коллоидов.

При электрическом взрыве проводника короткий импульс тока переводит материал в паро-плазменное состояние, после чего он конденсируется в виде наночастиц. Дуговой разряд реализует аналогичную атомизацию за счёт высокотемпературной плазмы [64, 65]. Эти методы отличаются высокой скоростью и отсутствием жидких реагентов, но наиболее эффективны для проводящих металлов, сплавов и углеродных материалов. Прямое получение многокомпонентных ферритов затруднено; чаще формируются металлические или субоксидные частицы, требующие последующего контролируемого окисления. Поэтому для ферритных наноматериалов их практическая значимость существенно ниже, чем механического измельчения, лазерной абляции и методов физического осаждения.

Нисходящие и восходящие методы воздействуют на различные стадии формирования структуры материала. При восходящем синтезе фазовый состав, размер частиц и состояние их поверхности формируются совместно в ходе зародышеобразования и последующего роста из прекурсоров. При нисходящем измельчении целевая кристаллическая фаза формируется предварительно, после чего изменяются размерное и структурное состояния материала. В нисходяще-конденсационных процессах химический состав в значительной степени задаётся составом мишени, однако конечные фазовое и валентное состояния определяются условиями атомизации, переноса, конденсации, взаимодействия с окружающей средой и последующей термической обработки.

Масштабируемость методов следует оценивать не только по возможности увеличения массы получаемого материала, но и по сохранению при этом его фазового состава, катионного распределения, морфологии, плотности дефектов и функциональных характеристик. Для восходящих жидкофазных процессов

увеличение объёма реакционной системы сопровождается изменением характерных времён смешения, нагрева, зародышеобразования и роста, а также возникновением пространственных градиентов температуры, pH и пересыщения. Поэтому масштабирование таких процессов требует сохранения гидродинамических и теплообменных условий либо перехода к непрерывным проточным реакторам. Лазерная абляция, литография и вакуумно-конденсационные методы обеспечивают высокую чистоту или точный геометрический контроль, но характеризуются ограниченной производительностью и преимущественно применяются для получения плёнок, покрытий и небольших количеств наночастиц.

Механическое измельчение технологически проще масштабируется по массе обрабатываемого порошка, однако увеличение размеров размольной установки изменяет кинематику мелющих тел, распределение энергии между ударными и фрикционными воздействиями, температурный режим и интенсивность износа оснастки. Поэтому перенос процесса в больший масштаб не может основываться только на сохранении частоты вращения и продолжительности обработки; необходимо обеспечивать сопоставимые удельную подведённую энергию, соотношение масс мелющих тел и порошка, степень заполнения, режим теплоотвода и химическую чистоту продукта. Иными словами, высокая производительность механического метода не гарантирует воспроизводимого сохранения размерного, дефектного и магнитного состояний материала.

Для ферритов со структурой шпинели восходящие методы, как правило, обеспечивают наиболее эффективное получение свободных наночастиц и коллоидов с контролируемой морфологией и состоянием поверхности. Основным ограничением их практического применения является масштабирование с сохранением узкого распределения частиц по размерам, заданного катионного распределения, магнитных характеристик и состояния поверхности. Для гексаферритов нисходящее измельчение обладает принципиальным преимуществом: оно позволяет сначала сформировать сложную кристаллическую фазу и заданное катионное распределение при высокой температуре, а затем уменьшить размер частиц. Такой маршрут потенциально более производителен, однако диспергирование сопровождается накоплением микронапряжений и дефектов кристаллического строения, нарушением локального магнитного порядка, агрегацией и возможным загрязнением материала.

Следовательно, ни один из рассмотренных подходов по отдельности не обеспечивает одновременного получения в технологически значимом масштабе наноматериалов на основе ферритов с заданным катионным распределением, размером частиц, контролируемым состоянием поверхности и воспроизводимыми магнитными характеристиками. Необходимость отдельно оптимизировать стадию формирования кристаллической фазы и стадию управления размерным и поверхностным состояниями материала составляет физико-химическую основу комбинированных и двухстадийных методов.

1.2.3 Комбинированные и двухстадийные методы

Ограничения одностадийных восходящих и нисходящих методов обусловили развитие комбинированных маршрутов, в которых отдельные стадии направлены на формирование различных уровней структуры материала. Их целью является раздельная оптимизация условий фазообразования, диспергирования, модификации поверхности и, при необходимости, консолидации. Такое разделение особенно важно при переходе к технологически значимым масштабам, поскольку увеличение массы получаемого продукта само по себе не гарантирует сохранения всех параметров структуры и функциональных свойств материала [69, 88].

Под комбинированными методами далее понимаются маршруты, объединяющие процессы различной физико-химической природы: химическое формирование прекурсора, механическую активацию, термическую обработку, диспергирование, модификацию поверхности или консолидацию. Двухстадийные методы являются частным случаем комбинированного подхода, при котором отдельным стадиям задаются различные физико-химические функции.

В наиболее значимой для настоящей работы двухстадийной схеме на первой стадии преимущественно формируются химический и фазовый состав и катионное распределение, тогда как вторая стадия направлена на изменение размера частиц, плотности дефектов кристаллического строения и состояния поверхности. Такое разделение является функциональным, но не означает независимости стадий: механическая и термическая обработка способны одновременно изменять несколько параметров структуры.

Одним из вариантов комбинированного маршрута является механическая активация исходных компонентов с последующим термическим завершением

реакции. При механической обработке происходит формирование нанокomпозиционного состояния реагентов, что ведет к сокращению диффузионных путей и интенсивному массопереносу за счет образования большой площади контакта фаз и накоплению избыточной внутренней энергии. Если реакция при измельчении остаётся незавершённой, последующая термическая обработка может обеспечить фазообразование при более низкой температуре или меньшей продолжительности обработки. В реакциях замещения образующиеся наночастицы могут быть пространственно разделены твёрдой побочной фазой, которая ограничивает их рост и агрегацию, а затем удаляется селективным растворением [88]. Преимуществом такого подхода является возможность сочетать масштабируемость механохимической обработки с контролем размера, однако его применение ограничивают загрязнение продуктами износа, остаточные побочные фазы и агрегация при последующем нагреве.

Возможна и обратная последовательность, при которой сначала химическим методом получают однородный прекурсор, а затем механической обработкой инициируют образование наночастиц на основе ферритов. Так, совместное осаждение гидроксокарбонатов Cu и Fe с последующей механической обработкой приводило к образованию феррита CuFe_2O_4 с размером кристаллитов 7–10 нм уже после 1 ч обработки. Увеличение продолжительности обработки до 3–5 ч сопровождалось появлением $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, что авторы связывали с частичным разложением феррита [89]. Следовательно, механическая стадия в комбинированном процессе не является нейтральной операцией диспергирования, а одновременно определяет фазовый состав и неравновесное структурное состояние продукта.

Другой способ разделения процессов фазообразования и роста частиц основан на их пространственной изоляции при термической обработке. В работе [90] прекурсор CoFe_2O_4 получали электрораспылением золь–гель раствора в нагретый жидкий коллектор, что предотвращало слияние капель и образование сплошной плёнки. Полученные частицы обладали смешанной аморфно–кристаллической структурой, поэтому их подвергали отжигу при 800 °C в избытке NaCl. Солевая матрица разделяла частицы и препятствовала их спеканию, в результате чего были получены частицы CoFe_2O_4 со средним размером $20,7 \pm 11,5$ нм. Данный пример показывает, что высокотемпературное фазообразование совместимо с сохранением нанометрового размера частиц, если рост ограничивается физическим барьером. Возможность использования нескольких распылительных сопел и непрерывного

жидкого коллектора рассматривалась авторами как основа масштабирования процесса.

В работе [91] CoFe_2O_4 сначала получали твердофазным синтезом, после чего подвергали двухступенчатому мокрому измельчению. На первой стадии с шарами диаметром 5 мм размер кристаллитов уменьшался до 31–33 нм, а микронапряжения возрастали приблизительно до 2,1 %. При этом коэрцитивная сила возрастала от 56 до 294 кА/м (0,7 до 3,7 кЭ) вследствие приближения размера частиц к размеру однодоменности. На второй стадии при использовании шаров диаметром 1 мм размер уменьшался до 9–12 нм, микронапряжения частично релаксировали, а коэрцитивная сила снижалась приблизительно до 20 кА/м (250 Э). Таким образом, последовательное измельчение позволяет не просто уменьшать размер частиц, а переводить материалы на основе ферритов между различными магнитными состояниями посредством управления размерным фактором.

Введение поверхностно-активных веществ непосредственно на стадии измельчения позволяет совместить диспергирование и модификацию поверхности, однако одновременно создаёт возможность механохимического изменения объёмной фазы. При мокром измельчении $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ адсорбция поверхностно-активных веществ снижала энергию вновь образующихся поверхностей и изменяла взаимодействие частиц, что ускоряло уменьшение их размера и повышало монодисперсность частиц. Вместе с тем устойчивость гексаферрита определялась типом поверхностно-активного вещества, противоионом, pH и знаком заряда поверхности. В частности, катионное поверхностно-активное вещество при pH = 10 вызывало разложение фазы гексаферрита с образованием BaCO_3 , тогда как при использовании анионного вещества в тех же условиях гексаферрит М-типа сохранялся как основная фаза [92]. Следовательно, среда второй стадии должна выбираться с учётом не только эффективности диспергирования, но и химической устойчивости магнитного ядра.

Ограничения одностадийного механохимического получения особенно отчётливо проявляются при прямом окислении металлического железа в водной среде. При обработке Fe и воды содержание образующегося магнетита после 12–24 ч достигало приблизительно 80–84 %, однако порошок оставался неоднородным и содержал агломераты с размером порядка микрометров, обладающих субструктурой с размерами менее 100 нм [93]. В другой работе после 100 ч обработки были получены частицы Fe_3O_4 размером 30–80 нм, но износ железных шаров составил около 4,8 г, то

есть материал оснастки в значительной степени участвовал в формировании химического состава продукта [94]. Увеличение продолжительности обработки до 48 ч позволило получить однофазный магнетит со средним размером кристаллитов около 30 нм, но сопровождалось выраженной агрегацией [95]. Даже после 55 ч мокрого измельчения в более крупной загрузке средний гидродинамический размер составлял около 270 ± 52 нм, наблюдались неправильная форма, агрегирование и примеси Cr и Ni вследствие износа стальной оснастки. Большая часть не модифицированных частиц была коллоидно нестабильной и выпадала в осадок в течение первых часов [96]. Эти результаты показывают, что высокая масса при механохимическом синтезе не означает высокий выход коллоидно-стабильных наночастиц.

Для преодоления этого ограничения предложено разделять механохимическое фазообразование и последующее формирование дисперсного состояния. В двухстадийном методе получения Fe_3O_4 на первой стадии контролируемым окислением железа пероксидом водорода был синтезирован стехиометрический магнетит. Однако полученный порошок представлял собой агрегаты размером около 10 мкм, состоящие из более мелких частиц. На второй стадии магнетит подвергали мокрому высокоэнергетическому измельчению в присутствии поверхностных стабилизаторов. Обработка в воде с цитратом натрия приводила к формированию частиц размером $8,5 \pm 2,4$ нм и увеличению доли коллоидно-стабильной фракции до 90 %, тогда как в 1-октадецене с олеиновой кислотой были получены частицы размером $12,0 \pm 2,9$ нм при выходе стабильной фракции около 80 % [97].

Функциональное разделение стадий может быть реализовано и внутри непрерывного жидкофазного процесса. В работе [69] использованы два последовательно соединённых проточных реактора смешения: в первом происходили совместное осаждение и формирование ферритной фазы, а во втором – выдержка и созревание дисперсии. В стационарном режиме концентрации реагентов, pH, температура и окислительно-восстановительный потенциал сохранялись постоянными во времени. Таким способом были получены частицы Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 размером 18–34 нм; за 3 ч работы реактора масса сухого продукта достигала приблизительно 1 кг. В ту же технологическую схему могли быть включены поверхностная функционализация цитратом или декстраном, а также последовательное формирование двухфазных частиц. Использование предварительно полученных частиц MnFe_2O_4 в качестве центров последующего

осаждения Fe_3O_4 позволило получить обменно-связанные двухфазные системы с мощностью потерь до приблизительно 1 700 Вт/г. Данный пример показывает, что многостадийность может повышать масштабируемость за счёт пространственного разделения зародышеобразования, роста частиц и модификации поверхности.

Для гексаферритов разделение стадий имеет особенно важное значение, поскольку условия формирования сложной блочной структуры и катионного распределения обычно несовместимы с сохранением малого размера частиц. При получении $\text{SrFe}_{12-x}\text{R}_x\text{O}_{19}$, где $\text{R} = \text{Er}, \text{Tm}$, химически однородный цитратный прекурсор после самовоспламенения подвергали отжигу при 1200 °С, обеспечивавшему образование гексаферрита М-типа с твердорастворным замещением. Затем материал измельчали в течение 50 ч в среде 1-октадецена с олеиновой кислотой и переводили в воду с использованием Pluronic F127. В результате были получены частицы размером 5–30 нм и водные дисперсии со средним гидродинамическим размером около 80 нм. Одновременно коэрцитивная сила уменьшалась с 248–280 кА/м в исходном микрокристаллическом состоянии до 31–35 кА/м после измельчения [28].

Многостадийный подход может быть направлен не только на получение свободных наночастиц, но и на их последующую сборку в функциональный объёмный материал. Анизотропные нанопластины $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ диаметром 25–64 нм и толщиной 2,6–15,6 нм были получены непрерывным сверхкритическим гидротермальным синтезом, а затем консолидированы методом искрового плазменного спекания [73]. Анизотропная форма частиц обеспечивала их преимущественную ориентацию при одноосном прессовании без приложения внешнего магнитного поля. Плотность полученных магнитов достигала 95 % от теоретической, максимальное энергетическое произведение составляло около 30 кДж/м³ и после дополнительного отжига возросло до 36 кДж/м³. В данном случае первая стадия задавала размер и форму однодоменных частиц, вторая – консолидацию и текстуру материала, а завершающая термическая обработка – релаксацию структуры.

Таким образом, физический смысл комбинированных методов состоит не в простом увеличении числа технологических операций, а в последовательном управлении параметрами структуры материала на различных уровнях. Основным критерием эффективности двухстадийного процесса является возможность существенно изменить размер частиц материала, плотность дефектов или поверхностное состояние на второй стадии при контролируемом сохранении

фазового состава и катионного распределения, сформированных на первой стадии. При этом масштабируемость должна оцениваться не по общей массе полученного порошка, а по выходу функционально пригодной фракции после диспергирования, очистки, фракционирования и стабилизации. Для ферритов со структурой шпинели данная задача может решаться посредством непрерывного разделения стадий зародышеобразования, роста и модификации поверхности либо последовательного фазообразования и диспергирования. Для гексаферритов наиболее обоснован маршрут, при котором сначала формируется сложная равновесная кристаллическая структура с заданным катионным и магнитным состоянием, а затем осуществляется контролируемое уменьшение размера или сборка частиц в функциональный материал.

1.2.4 Влияние размерного эффекта на структурное состояние и магнитное поведение наноматериалов на основе ферритов

Переход ферритов из объемного в нанодисперсное состояние сопровождается изменениями параметров и плотности дефектов кристаллической структуры, локального окружения атомов, а также магнитного поведения. В отличие от объемных материалов, свойства наночастиц определяются не только химическим составом и структурным типом, но и характерными микромагнитными длинами, отношением площади поверхности к объему, а также состоянием приповерхностных областей. Поэтому размерный эффект в ферритах следует рассматривать как совокупность изменений структурных и магнитных характеристик, обусловленных уменьшением характерного размера частиц. К ним относятся изменение доменной структуры и механизма перемангничивания, термическая нестабильность магнитного момента, а также увеличение относительного вклада структурных дефектов, нарушений катионного и магнитного порядка и локальных искажений координационных полиэдров [98, 99, 100, 101]. По мере уменьшения размера частицы возрастает относительная доля атомов, расположенных в поверхностном и приповерхностном слоях, поэтому для частиц нанометрового масштаба их структурное состояние начинает оказывать существенное влияние на свойства материала в целом.

Одним из наиболее выраженных проявлений размерного эффекта является изменение механизма перемангничивания (рисунок 7). В достаточно крупных

ферромагнитных частицах снижение магнитостатической энергии достигается разделением объема на несколько магнитных доменов. Несмотря на энергетические затраты на образование доменных границ, многодоменное состояние оказывается выгоднее однородно намагниченного состояния вследствие уменьшения энергии размагничивающего поля. Перемагничивание таких частиц осуществляется преимущественно за счет зарождения и перемещения доменных границ. При уменьшении размера частицы магнитостатический выигрыш от разделения ее объема на домены уменьшается быстрее, чем энергетические затраты на образование доменной стенки. При некотором критическом диаметре D_{sd} формирование доменной стенки становится энергетически невыгодным и частица переходит в однодоменное состояние [98 –100]. Вблизи однодоменного состояния обычно достигается максимальное значение коэрцитивной силы: в многодоменной области основным механизмом перемагничивания является низкоэнергетическое смещение доменных стенок, тогда как при переходе к однодоменному состоянию перемагничивание уже требует вращения магнитного момента частицы. Общий характер зависимости $H_c(D)$ поэтому имеет максимум вблизи границы между многодоменным и однодоменным состояниями (рисунок 7) [98, 100].

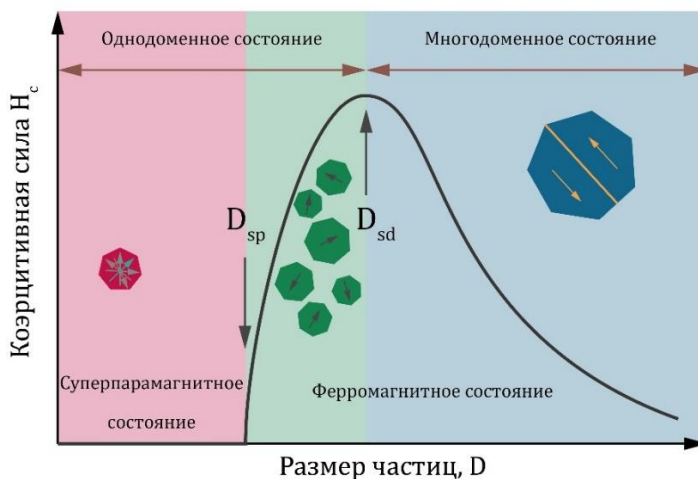


Рисунок 7 – Изменение магнитного состояния частиц при уменьшении их размера

При этом однодоменность частицы не тождественна когерентному вращению ее магнитного момента. Для частиц, размер которых близок к верхней границе однодоменного состояния, перемагничивание может происходить по смешанным механизмам. Только при дальнейшем уменьшении размеров ниже характерного когерентного радиуса становится применимым приближение Стонера – Вольфарта,

предполагающее однородное вращение всех магнитных моментов частицы. Положение границы перехода между областями (рисунок 7) определяется обменным взаимодействием, значениями магнитокристаллической анизотропии и анизотропией формы и поэтому конкретные значения существенно различаются для разных ферритов и разных морфологий частиц [98, 102, 103].

При дальнейшем уменьшении объема однодоменной частицы становится существенной тепловая активация ее магнитного момента. Энергетический барьер между эквивалентными направлениями намагниченности в первом приближении определяется произведением эффективной константы магнитной анизотропии на объем частицы с использованием выражения (33):

$$E_a = K_{\text{eff}}V \quad (33)$$

где E_a – энергетический барьер между эквивалентными направлениями;

K_{eff} – эффективная константа магнитной анизотропии;

V – объем частицы.

Среднее время термически активированного переключения магнитного момента описывается соотношением Нееля – Аррениуса (34):

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{K_{\text{eff}}V}{k_B T}\right) \quad (34)$$

где τ_N – среднее время термически активированного переключения магнитного момента;

τ_0 – характерное время попытки;

k_B – постоянная Больцмана.

Магнитное состояние однодоменной частицы определяется соотношением между временем релаксации магнитного момента τ_N и характерным временем измерения τ_m . Если $\tau_N \gg \tau_m$, магнитный момент в течение измерения сохраняет свое направление, и частица находится в магнитно заблокированном состоянии. При уменьшении размера частицы энергетический барьер $K_{\text{eff}}V$ снижается, вследствие чего время релаксации уменьшается. Когда $\tau_N \ll \tau_m$, тепловые флуктуации приводят к многократному изменению направления магнитного момента за время измерения. В результате в отсутствие внешнего магнитного поля его усредненное по времени

значение становится равным нулю, и наблюдается суперпарамагнитное состояние. Температура, при которой время релаксации становится сопоставимым со временем измерения, называется температурой блокировки и определяется выражением (35):

$$T_B = \frac{K_{\text{eff}}V}{k_B \ln(\tau_m/\tau_0)} \quad (35)$$

где T_B – температура блокировки.

Выражение (35) соответствует приближению невзаимодействующих однодоменных частиц; межчастичные магнитные взаимодействия и распределение частиц по размерам могут приводить к смещению и размытию области блокировки. Следовательно, граница между заблокированным однодоменным и суперпарамагнитным состояниями не является строго фиксированной величиной: она зависит от температуры, эффективной магнитной анизотропии и временного масштаба конкретного метода измерения [99, 100]. Важно, что суперпарамагнетизм не означает разрушения ферромагнитного порядка внутри частицы: сохраняется большой суммарный магнитный момент – «суперспин», однако его направление становится термически неустойчивым.

Для магнетита характерные размеры переходов в однодоменное и суперпарамагнитное состояние исследованы достаточно подробно. Как показано в работе [97], наиболее часто приводимые значения критического однодоменного размера составляют около 70 – 80 нм для частиц кубической формы и порядка 120 нм для сферических частиц, хотя в зависимости от морфологии, степени кристалличности и метода определения в литературе встречаются значения в широком диапазоне от 30 – 50 до 160 нм. Систематические исследования совершенных частиц Fe_3O_4 размером 10 – 300 нм позволило определить для кубических частиц $D_{SD} \approx 76$ нм, при котором коэрцитивная сила достигала примерно 15,2 кА/м (190 Э) [104]. При уменьшении размера ниже коэрцитивная сила постепенно снижается вследствие термической активации магнитного момента. Для магнетита переход к суперпарамагнитному поведению при комнатной температуре обычно наблюдается при размерах менее 20 нм, причем наиболее часто указывается область около 10 нм [97, 104]. Таким образом, для Fe_3O_4 можно условно выделить многодоменную область при $D \gtrsim 70 - 120$ нм, однодоменную заблокированную область приблизительно от нескольких десятков до 70 – 120 нм и

суперпарамагнитную область с размерами порядка 10 – 20 нм и менее. Эти границы следует рассматривать только как ориентировочные.

Для гексаферритов М-типа картина качественно аналогична, однако вследствие значительно больших значений константы магнитокристаллической анизотропии характерный размер однодоменного состояния существенно больше. Для $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ традиционно приводится критический однодоменный размер в интервале 650 – 700 нм [39, 103]. При этом данную величину нельзя считать универсальной. Современное микромагнитное моделирование показывает выраженную зависимость D_{SD} от формы и аспектного отношения частиц: для сферических частиц $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ была получена величина около 480 нм, тогда как для частиц цилиндрической формы и в виде плоской гексагональной призмы соответствующие размеры могут снижаться приблизительно до 180 и 300 нм [105], соответственно. Именно поэтому получение пластинчатых частиц с контролируемыми поперечным размером и толщиной является одним из основных способов управления коэрцитивной силой гексаферритов [102, 103].

В однодоменной области механизм перемагничивания также зависит от размера частицы. Для $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ обменная длина оценивается примерно в 4,28 нм, а когерентный радиус сферической частицы $R_{coh} \approx 21,8$ нм [106]. При $R < R_{coh}$ применимо приближение когерентного вращения магнитных моментов, тогда как при $R > R_{coh}$ перемагничивание приобретает неоднородный характер. Так, для частиц $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ диаметром 76 – 131 нм авторы работы [106] связывают перемагничивание преимущественно с механизмом закручивания магнитных моментов. Только при уменьшении размера до нескольких десятков нанометров становится более вероятным приближение к когерентному вращению, а при еще меньших размерах тепловая энергия начинает конкурировать с множителем $K_{eff}V$. Для М-гексаферритов суперпарамагнитная граница обычно находится в области от нескольких – десяти нанометров и заметно зависит от состояния поверхности. Так, механически измельченный $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ со средним размером кристаллитов около 14 нм в работе [49] демонстрировал при комнатной температуре полностью суперпарамагнитное поведение.

Таким образом, уже на микромагнитном уровне уменьшение размеров не приводит к монотонному изменению характеристик. В области многодоменного состояния измельчение обычно повышает коэрцитивную силу, а достижение однодоменного состояния соответствует области максимальной магнитной

жесткости, последующее уменьшение размера увеличивает роль термически активированного перемангничивания и снижает коэрцитивную силу, в суперпарамагнитной области остаточная намагниченность и коэрцитивная сила на временном масштабе измерения стремятся к нулю. Одновременно в наиболее мелких частицах, как правило, уменьшается и намагниченность насыщения вследствие роста доли магнитно разупорядоченных приповерхностных областей. Поэтому наблюдаемая зависимость магнитных характеристик от размера определяется одновременно изменением доменного состояния и атомарного строения поверхности [98, 100, 101].

Последнее обстоятельство принципиально важно при рассмотрении наночастиц ферритов. Было бы некорректно считать, что само по себе уменьшение размера автоматически создает определенный тип структурного дефекта. Однако увеличение отношения площади поверхности к объему, снижение координационного числа атомов на поверхности и неравновесный характер большинства методов получения наночастиц существенно увеличивают как концентрацию дефектов, так и их вклад в интегральные свойства материала. Для наночастиц оксидов железа характерен широкий спектр структурных дефектов, включающий точечные дефекты – катионные и анионные вакансии, планарные дефекты – антифазные и двойниковые границы, а также границы кристаллитов, нарушения стехиометрии и неравновесное катионное распределение [101]. Эти нарушения изменяют длины и углы связей Fe – O – Fe, а следовательно, обменные взаимодействия между магнитными подрешетками. Именно поэтому для анализа размерного эффекта необходимо рассматривать структурную и магнитную подсистемы совместно.

Одним из характерных проявлений особенностей кристаллической структуры наночастиц ферритов является образование вакансий. В нанокристаллических Zn- и Mn- ферритах со структурой шпинели с размером кристаллитов около 7 – 12 нм в фотоэлектронных спектрах O1s наряду с компонентой решеточного кислорода около 529,4 эВ наблюдалась компонента около 530,6 эВ, отнесенная авторами к кислород-дефицитным областям, включая кислородные вакансии [107]. Изменение концентрации кислородных вакансий сопряжено с изменением валентного состояния переходных металлов и катионного распределения и поэтому способно изменять обменное взаимодействие и электронный перенос между ионами Fe²⁺ и Fe³⁺ в октаэдрической подрешетке. Одновременно в наночастицах оксидов железа экспериментально наблюдаются и катионные вакансии: например, термическая

обработка наночастиц в форме кубов может приводить к формированию вакансий в позициях Fe^{2+} и изменению эффективной магнитной анизотропии [101]. Поэтому тип вакансий определяется не только размером, но и окислительно-восстановительными условиями синтеза, составом и механизмом зарядовой компенсации.

Особое значение данный процесс имеет для магнетита, для которого уменьшение размера тесно связано с устойчивостью состава в системе магнетит – маггемит. Магнетит Fe_3O_4 содержит Fe^{2+} и Fe^{3+} , тогда как в маггемите $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ железо находится практически полностью в трехвалентном состоянии, а электронейтральность структуры обеспечивается катионными вакансиями, расположенными преимущественно в октаэдрической подрешетке. Кристалло-химическая формула маггемита может быть представлена в виде дефектной инверсионной шпинели с помощью выражения (36):



где $\square$ – обозначает вакансию [108].

Переход от магнетита к маггемиту можно описывать общей формулой $\text{Fe}_{3-\alpha}\text{O}_4$, где α характеризует степень катионной нестехиометрии и изменяется в пределах от 0 до $1/3$. При $\alpha = 0$ формула соответствует стехиометрическому Fe_3O_4 , тогда как при $\alpha = 1/3$ – $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} сопровождается диффузией катионов и последовательным формированием катионных вакансий при практически сохраняющейся кислородной подрешетке шпинели [108, 109].

Для наночастиц этот процесс особенно существен вследствие большой площади поверхности и возможности альтернативных механизмов аномальной диффузии. В результате вместо строго стехиометрического Fe_3O_4 часто формируется нестехиометрический $\text{Fe}_{3-\alpha}\text{O}_4$, а при частичном окислении – композиционно неоднородные частицы или частицы со структурой типа «ядро-оболочка», содержащие области магнетита и маггемита [109]. Такое превращение изменяет отношение $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, долю вакансий и обменные взаимодействия, а следовательно микроскопические свойства (σ_s , H_C), эффективную анизотропию и температуру блокировки. Изоструктурность Fe_3O_4 и $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ затрудняет их однозначное различение только по данным обычной рентгеновской дифракции, особенно для

наночастиц с уширенными отражениями; поэтому при исследовании размерного эффекта целесообразно использовать локально-чувствительные методы, прежде всего мёссбауэровскую и фотоэлектронную спектроскопию [109, 110]. В работе [93] с помощью исследований методом мёссбауэровской спектроскопии показано, что в процессе механохимического синтеза наночастиц Fe_3O_4 доля вакансий непосредственно в начале синтеза растёт, а затем снижается, что связано с эффектами релаксации и коррелирует с изменениями магнитных свойств.

Другим принципиальным следствием перехода к наномасштабу является нарушение коллинеарного магнитного порядка. В идеальной шпинели направление магнитных моментов определяется преимущественно сильным антиферромагнитным обменом между тетраэдрической А- и октаэдрической В-подрешетками. На поверхности частицы часть обменных связей оказывается оборванной, локальная симметрия понижается, а изменение длин и углов связей, вакансии и нарушения катионного распределения приводят к конкуренции различных обменных взаимодействий. В результате магнитные моменты отклоняются от направления, соответствующего идеальному коллинеарному порядку, – возникает неколлинеарный скос спинов («spin canting») [83, 101, 111, 112]. В простейшем представлении наночастицу можно рассматривать как относительно упорядоченное магнитное ядро, окруженное слоем с частично разупорядоченными спинами. Уменьшение размера приводит к увеличению объемной доли такого слоя и, как правило, к снижению намагниченности насыщения и более медленному выходу намагниченности на насыщение.

Связь данного эффекта с катионным состоянием хорошо иллюстрируется на примере в наночастиц CoFe_2O_4 . При увеличении температуры термообработки и одновременно размера частиц удельная намагниченность насыщения возрастала примерно от 53 до 85 $\text{А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$, причем мёссбауэровские данные свидетельствовали об изменении распределения Co^{2+} и Fe^{3+} между тетраэдрическими и октаэдрическими подрешетками [110]. Мёссбауэровские исследования наночастиц ферритов ZnFe_2O_4 , MnFe_2O_4 и CoFe_2O_4 размером 3–7 нм выявили значительную неколлинеарность магнитных моментов преимущественно В-подрешетки. Рассчитанные углы скоса составляли приблизительно 33°, 51° и 59° соответственно [111]. Поляризованный малоугловой нейтронный анализ частиц CoFe_2O_4 диаметром около 11 нм также непосредственно показал существование скошенной конфигурации магнитных моментов [112]. Эти данные показывают, что наблюдаемое при уменьшении размера

снижение намагниченности нельзя сводить только к уменьшению объема магнитной фазы: существенную роль играют изменение катионного распределения, образование вакансий и неколлинеарность магнитной структуры.

Для М-гексаферритов переход к наноструктурному состоянию, особенно при использовании высокоэнергетического измельчения, может сопровождаться более сложным структурным разупорядочением вследствие наличия пяти неэквивалентных позиций Fe^{3+} с различным кислородным окружением. Наиболее наглядно данный эффект показан для $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ после высокоэнергетического измельчения [49]. Уменьшение размера сопровождается деформацией FeO_6 -октаэдров, FeO_4 -тетраэдров и FeO_5 -тригональных бипирамид, а также переходом части ионов Fe^{3+} из регулярных октаэдрических позиций 12k в межузельные положения магнетоплюмбитной структуры (рисунок 8). В результате формируется неоднородное структурное состояние типа «структурно упорядоченное ядро – разупорядоченная оболочка». Для частиц со средним размером кристаллитов около 14 нм толщина аморфизованной приповерхностной области достигала приблизительно 2 нм, что соответствовало приблизительно 64 % объема частицы [49].

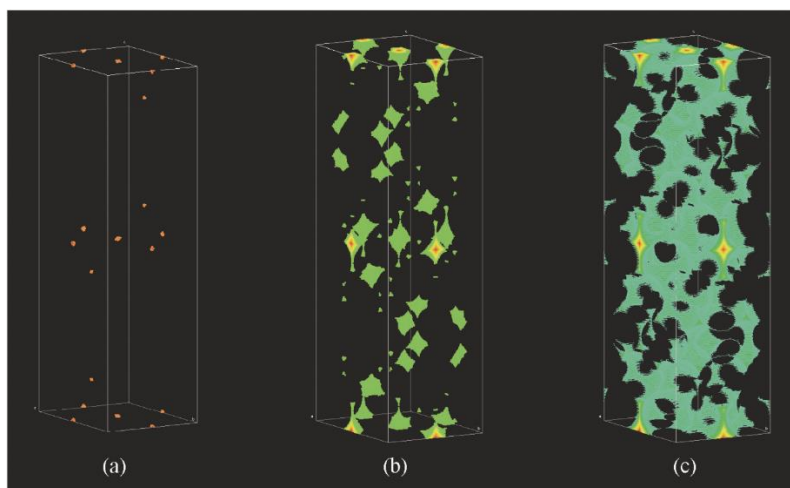


Рисунок 8 – Визуализация межузельных полостей радиусом 0,8 (а); 0,5 (b) и 0,4 (с) Å в структуре магнетоплюмбита [49]

Рост доли такого разупорядоченного слоя непосредственно отражается на магнитных свойствах. В данной работе уменьшение размера частиц $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ от объемного состояния до $D \approx 14$ нм сопровождалось уменьшением удельной намагниченности насыщения примерно с 68,6 до 30,1 А·м²/кг. Одновременно при температуре 5 К коэрцитивная сила наноматериала была примерно на 34 % выше,

чем исходного крупнокристаллического материала, тогда как при комнатной температуре частицы размером около 14 нм уже демонстрировали суперпарамагнитное поведение [49]. Этот результат особенно важен с точки зрения интерпретации размерного эффекта: наблюдаемое изменение макроскопических свойств нельзя описать только переходом между многодоменным и однодоменным состояниями. В области нескольких десятков нанометров изменение механизма перемагничивания развивается одновременно с деформацией локального окружения Fe^{3+} , формированием неравновесного катионного распределения и магнитно разупорядоченного поверхностного слоя.

Таким образом, размерный эффект в наноматериалах на основе ферритов имеет многоуровневую природу. На микромагнитном уровне уменьшение размера приводит к переходу от многодоменного состояния, в котором перемагничивание осуществляется преимущественно за счет движения доменных стенок, к однодоменному состоянию с вращательными механизмами перемагничивания, а при дальнейшем уменьшении размера – к термически активированному суперпарамагнитному поведению. Одновременно на локальном структурном уровне возрастает относительная доля дефектных и низкокоординированных областей, могут изменяться стехиометрия и катионное распределение, формироваться вакансии и локальные искажения координационных полиэдров, а магнитный порядок приобретать неколлинеарный характер. Поэтому оптимальный размер частиц определяется функциональным назначением материала. Для магнитотвердых материалов наиболее благоприятна область устойчивого однодоменного состояния, тогда как для ряда биомедицинских применений, требующих минимальной остаточной намагниченности после снятия внешнего поля, предпочтительным может быть суперпарамагнитный режим. Таким образом, управление размером частиц позволяет одновременно изменять их микромагнитное и локальное структурное состояние и, вследствие этого, функциональные свойства.

1.3 ФЕРРИТЫ КАК МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ

1.3.1 Современное состояние постоянных магнитов и место гексаферритов

Постоянные магниты являются одним из ключевых классов функциональных материалов, обеспечивающих преобразование электрической и механической

энергии без необходимости непрерывного подвода энергии для создания магнитного поля. Они применяются в электрических машинах, генераторах, приводах, датчиках, системах позиционирования, бытовой и промышленной электронике, а также в устройствах специального назначения. Развитие электротранспорта, ветроэнергетики и высокоэффективных электромеханических преобразователей дополнительно увеличило требования к магнитным материалам как по величине создаваемого магнитного потока, так и по устойчивости к размагничиванию, температурной стабильности, стоимости и доступности исходного сырья [113, 114]. Роль магнитных материалов в повышении энергетической эффективности современных устройств подробно рассмотрена в широко цитируемом обзоре Gutfleisch с соавторами, где развитие постоянных магнитов непосредственно связывается с уменьшением размеров и массы электрических машин при одновременном росте их мощности.

1.3.2 Физические ограничения энергетических характеристик гексаферритов

Максимальное энергетическое произведение постоянного магнита определяется формой кривой размагничивания $B(H)$. В первом приближении при высоких значениях коэрцитивной силы значение максимального магнитного произведения можно оценить, используя выражение (37):

$$(BH)_{\max}^{\text{ideal}} = \frac{B_r^2}{4\mu_0} \quad (37)$$

где B_r – остаточная индукция;

μ_0 – магнитная постоянная.

Это обстоятельство принципиально для М–гексаферритов поскольку несмотря на достаточно высокие значения магнитокристаллической анизотропии, их энергетические характеристики в первую очередь ограничены сравнительно небольшими значениями остаточной намагниченности [103, 115]. Для количественной оценки предела максимальной магнитной энергии М–гексаферритов можно использовать типичные значения: $M_s \approx 377$ кА/м и $K_1 \approx 3,57 \cdot 10^5$ Дж/м³ [116, 117]. Соответствующая индукция насыщения составляет $B_s \approx 0,47$ Т. Даже в предельном случае полностью плотного, однофазного и идеально текстурированного магнита, для которого $B_r \approx B_s$, выражение (37) позволяет

провести оценку в 44 – 45 кДж/м³. Следовательно, относительно низкое энергетическое произведение М-гексаферритов является не только следствием несовершенства технологии их получения, но в значительной степени обусловлено фундаментальными характеристиками самой ферромагнитной фазы. Антипараллельная ориентация магнитных моментов Fe³⁺ в позициях 4f₁ и 4f₂, приводит к частичной компенсации магнитных моментов и ограничивает результирующую намагниченность.

Полученная оценка хорошо согласуется с характеристиками лучших промышленных магнитов на основе гексаферритов. Для высокоэффективных La-Co-легированных Sr-M материалов достигаются $B_r \approx 0.48$ Т и $(BH)_{\max} \approx 44$ кДж/м³ [103].

В модели Стонера-Вольфарта [118] для ансамбля невзаимодействующих случайно ориентированных одноосных однодоменных частиц соотношение остаточной намагниченности к намагниченности насыщения составляет $M_r/M_s = 0,5$, тогда как при идеальной ориентации осей лёгкого намагничивания вдоль направления намагничивания это отношение стремится к единице. Следовательно, перевод материала из изотропного в текстурированное состояние теоретически способен почти двукратно увеличить остаточную намагниченность, а с учетом выражения (37), влияние текстуры на энергетическое произведение является ещё более сильным. На практике эта зависимость дополнительно ограничивается пористостью, несовершенной ориентацией частиц, межзеренными взаимодействиями и изменением размеров зёрен при спекании. Типичным примером является получение высокоплотных SrFe₁₂O₁₉-магнитов из анизотропных нанопластин [73]. При относительной плотности более 95 % и формировании преимущественной ориентации кристаллитов, синтезированных гидротермальным методом, удалось получить близкие к прямоугольным петли гистерезиса и значения $(BH)_{\max} = 30$ кДж/м³ после спекания; последующий отжиг повысил энергетическое произведение до 36 кДж/м³. Данный результат показывает, что повышение плотности и степени текстуры позволяет приблизиться к пределу, задаваемому собственной намагниченностью М-гексаферрита, даже без принципиального изменения его химического состава.

В отличие от остаточной индукции, для коэрцитивной силы М-гексаферритов сохраняется значительно больший резерв между собственными характеристиками фазы и их реализацией в реальном материале. Теоретической энергетической

шкалой, определяющей устойчивость намагниченности одноосного кристалла, является поле магнитокристаллической анизотропии, определяемое выражением (38):

$$H_a = \frac{2K_1}{\mu_0 M_s} \quad (38)$$

Оценочные расчеты дают значения на уровне $\mu_0 H_a \approx 1,8 - 1,9 \text{ Т}$ ($H_a \approx 1,4 - 1,5 \cdot 10^6 \text{ А/м}$) [103, 116, 117]. В то же время коэрцитивная сила высокоэнергетических промышленных ферритовых магнитов обычно составляет около $0,3 - 0,4 \text{ МА/м}$ ($3,75 - 5,00 \text{ кЭ}$). Таким образом, в реальном материале реализуется лишь приблизительно четверть поля анизотропии.

Столь существенное различие между идеальным полем переключения и экспериментальной коэрцитивной силой характерно не только для гексаферритов, но и для большинства магнитотвёрдых материалов и является одним из проявлений так называемого парадокса Брауна. В реальной поликристаллической структуре перемагничивание начинается локально в областях, где энергетический барьер меньше, чем в идеальном кристалле. Для описания связи коэрцитивной силы с собственными параметрами магнитной фазы и микроструктурой широко используется феноменологическое выражение Кронмюллера (39) [119]:

$$H_c = \alpha H_a - N_{\text{eff}} M_s = \alpha \frac{2K_1}{\mu_0 M_s} - N_{\text{eff}} M_s \quad (39)$$

где $\alpha < 1$ – коэффициент, характеризующий снижение эффективного поля переключения вследствие локального уменьшения магнитокристаллической анизотропии, разориентации осей лёгкого намагничивания, дефектов и магнитного взаимодействия между структурными составляющими;

N_{eff} – коэффициент, описывающий вклад локальных размагничивающих полей, возникающих прежде всего вблизи поверхностей, границ зёрен, пор и участков неоднородной микроструктуры [119]

Таким образом, значения K_1 и M_s задают собственный масштаб поля анизотропии, тогда как степень его реализации в значениях коэрцитивной силы определяется структурой магнита.

Это различие определяет направления дальнейших исследований М-гексаферритов. В данной системе коэрцитивная сила может быть существенно увеличена за счёт изменения магнитокристаллической анизотропии и управления микроструктурой. Так, для Са-Al – легированных Sr-гексаферритов была получена коэрцитивная в 1,69 МА/м (21,3 кЭ) [50]. Однако само по себе достижение очень высоких значений коэрцитивной силы не гарантирует высокого энергетического произведения. В частности, замещение Fe^{3+} немагнитными ионами Al^{3+} одновременно значительно снижает намагниченность, что приводит к снижению и $(\text{BH})_{\text{max}}$. Поэтому оптимизация характеристик постоянного магнита требует не максимизации отдельно коэрцитивной силы и намагниченности насыщения, а согласованного управления ими.

Для оценки необходимых значений коэрцитивной силы полезно вернуться к условию достижения максимального энергетического произведения (37). При $B_r \approx 0,45\text{--}0,48$ Т оптимальная рабочая точка идеальной кривой определяется выражением (40):

$$|H|^* = \frac{B_r}{2\mu_0} \approx 180\text{--}190 \text{ кА/м} \quad (40)$$

Для современных ориентированных ферритовых магнитов $H_{\text{св}}$ превышает 300 кА/м [103, 115], т.е. находится значительно дальше оптимальной рабочей точки. Поэтому дальнейшее увеличение $H_{\text{сж}}$, если оно не сопровождается изменением B_r или формы кривой размагничивания, практически не приводит к росту $(\text{BH})_{\text{max}}$. Высокие значения $H_{\text{сж}}$ при этом сохраняет самостоятельное практическое значение, поскольку повышает запас устойчивости магнита к внешним размагничивающим полям и температурным воздействиям.

Следовательно, с точки зрения энергетического произведения можно условно выделить два режима. Если коэрцитивная сила недостаточна и перегиб кривой размагничивания возникает до достижения точки $H = -B_r/2\mu_0$, то $(\text{BH})_{\text{max}}$ одновременно ограничивается B_r , коэрцитивной силой и прямоугольностью петли. После того как коэрцитивная сила становится достаточно высокой и второй квадрант приближается к линейному, дальнейший рост $(\text{BH})_{\text{max}}$ возможен главным образом за счёт увеличения B_r . Для современных высокоэнергетических М-гексаферритов реализуется преимущественно второй случай. Именно поэтому умеренное

повышение намагниченности насыщения, плотности и степени текстуры потенциально оказывают большее влияние на энергетическое производство, чем дальнейшее изолированное увеличение уже достаточно высокой коэрцитивной силы.

Отдельным ограничивающим фактором является температурная зависимость магнитных характеристик. Для $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ температура магнитного упорядочения составляет около 450 – 480 °С [115, 116, 117], однако при нагреве магнита сильно уменьшается намагниченность магнитных подрешёток и, соответственно, величина B_r . Для промышленных Sr-ферритов температурный коэффициент намагниченности и остаточной индукции вблизи комнатной температуры составляет приблизительно -0,18 – 0,20 %/К [115].

Поэтому уже задолго до достижения T_c уменьшение остаточной индукции приводит к заметному снижению энергетического производства. Расчёты температурной зависимости магнитных моментов пяти подрешёток $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ также показывают последовательное уменьшение намагниченности насыщения и рассчитанного на его основе $(BH)_{\max}$ при повышении температуры [116].

Температурное поведение коэрцитивной силы М-гексаферритов при этом отличается от магнитов системы Nd-Fe-B. В типичном диапазоне рабочих температур для Sr-М характерен положительный температурный коэффициент H_{cJ} порядка +(0,3 – 0,5 %/К, поэтому при умеренном нагреве коэрцитивная сила может возрастать, несмотря на снижение M_s [103, 115]. Это является эксплуатационным преимуществом магнитов на основе ферритов и связано с различной температурной зависимостью намагниченности, магнитокристаллической анизотропии и локальных полей размагничивания. Однако при дальнейшем приближении к температуре магнитного упорядочения ферромагнитный порядок разрушается и намагниченность резко снижается. Таким образом, рабочая температура определяется не только величиной T_c , но и допустимым снижением B_r , $(BH)_{\max}$ и стабильностью рабочей точки в конкретной магнитной системе.

Таким образом, физические ограничения энергетических характеристик М-гексаферритов имеют различную природу. Верхний предел остаточной индукции и связанного с ней $(BH)_{\max}$ в значительной степени определяется собственной намагниченностью ферромагнитной фазы и потому является фундаментальным ограничением структуры М-типа. В высокоэнергетических текстурированных магнитах энергетическое производство уже близко к пределу, соответствующему

достигнутой B_r . Напротив, коэрцитивная сила реальных материалов остаётся значительно ниже поля магнитокристаллической анизотропии, что свидетельствует о наличии существенного микроструктурного резерва её повышения. Однако после достижения коэрцитивной силы, достаточной для сохранения прямоугольной кривой размагничивания, дальнейшее увеличение H_c практически не повышает $(BH)_{\max}$, если оно не сопровождается увеличением M_s и B_r .

Поэтому совершенствование М-гексаферритов как материалов для постоянных магнитов должно быть направлено на решение взаимосвязанных задач: максимальную реализацию собственной намагниченности в остаточной индукции за счёт снижения примесных фаз, повышения плотности и остроты текстуры, обеспечение коэрцитивной силы, достаточной для устойчивости рабочей точки и формирование микроструктуры, позволяющей повысить H_c без существенного уменьшения M_s . Конкретные подходы к управлению этими параметрами рассмотрены далее.

1.3.3 Катионное замещение и инженерия микроструктуры гексаферритов М-типа

Катионное замещение является одним из основных способов направленного изменения фундаментальных магнитных характеристик фазы. Его влияние определяется не только магнитным моментом и концентрацией замещающего катиона, но прежде всего занимаемой им кристаллографической позицией и вызываемыми им изменениями локальной симметрии, обменных взаимодействий и магнитокристаллической анизотропии. Поскольку магнитные моменты ионов железа в позициях 2a, 2b и 12k антипараллельны моментам в позициях $4f_1$ и $4f_2$ то замещение одного и того же количества ионов железа в различных позициях может приводить к принципиально различному изменению общей намагниченности. Одновременно замещение может изменять константу K_1 поле анизотропии, создавая условия для изменения коэрцитивной силы. Поэтому для М-гексаферритов связь «состав–магнитные свойства» необходимо рассматривать через промежуточное звено катионного распределения.

Наиболее наглядно эта закономерность проявляется при изовалентном замещении Fe^{3+} парамагнитными ионами Al^{3+} и Ga^{3+} , а также ионом с большим собственным магнитным моментом Cr^{3+} , для которых не требуется дополнительной

зарядовой компенсации. Al^{3+} преимущественно занимает позиции 2a и 12k, имеющие положительный вклад в результирующую намагниченность, вследствие чего увеличение содержания алюминия сопровождается закономерным уменьшением намагниченности насыщения, при этом намагниченность снижается быстрее, чем константа K_1 , что ведет к росту поля анизотропии (выражение (38)) и как следствие к росту коэрцитивной силы. Для соединений $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ сообщалось увеличение H_c до 1,4 МА/м (17,6 кЭ), а в Ca-Al – легированном Sr-M – до 1,7 МА/м (21,3 кЭ) при увеличении числа ионов алюминия на формульную единицу гексаферрита М-типа (степень легирования) до 4. Последнее значение сопровождалось снижением удельной намагниченности насыщения до $\sigma_s \approx 14 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ [50]. Таким образом, экстремально высокие значения коэрцитивной силы Al-легированных М-гексаферритов не эквивалентна увеличению их энергетических характеристик. По мере роста степени замещения выигрыш в H_c сопровождается потерей M_s и, соответственно, потенциальной V_r . В этом проявляется рассмотренный в предыдущем подразделе компромисс между коэрцитивной силой и остаточной индукцией.

Близкое по характеру, но менее выраженное влияние оказывает Ga^{3+} . Для однодоменных частиц $\text{SrFe}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$ увеличение степени легирования до 4 приводило к росту H_c от 0,4 МА/м (5,1) до 0,51 МА/м (6,4 кЭ), тогда как дальнейшее замещение вызывало уменьшение коэрцитивной силы [120]. Немонотонность обусловлена перераспределением Ga между несколькими кристаллографическими позициями и одновременным изменением M_s и K_1 , аналогично легированию алюминием.

Cr^{3+} представляет промежуточный случай, поскольку обладает значительным собственным магнитным моментом. Для $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ установлено преимущественное заселение хромом октаэдрических позиций 2a, 12k и 4f₂. При увеличении степени легирования x до 5,5 коэрцитивная сила однодоменных частиц возрастала от 0,35 МА/м (4,4 кЭ) до 1,11 МА/м (13,9 кЭ). При этом уменьшались как намагниченность, так и константа магнитокристаллической анизотропии, что в общем, как и в случае с алюминием, приводило к росту поля анизотропии [121]. Таким образом, увеличение коэрцитивной силы при замещении Al, Ga и Cr имеет общую физическую основу, но определяется различным позиционным распределением катионов и различной скоростью изменения M_s и K_1 .

При легировании другими трехзарядными более крупными ионами, например Y^{3+} , замещение происходит уже в позициях Sr^{2+} , что приводит к гетеровалентному механизму замещения. В $Sr_{1-x}Y_xFe_{12}O_{19}$ компенсация дополнительного положительного заряда сопровождается частичным восстановлением Fe^{3+} до Fe^{2+} , которое по данным мёссбауэровской спектроскопии локализуется преимущественно в позиции 2a. При небольшой степени легирования $x = 0,05$ сообщалось почти двукратное увеличение H_c при уменьшении M_s всего на 3,2 %, однако дальнейшее увеличение содержания Y снижает гистерезисные характеристики [122]. Поэтому такие системы интересны прежде всего как пример того, что при гетеровалентном замещении магнитные свойства определяются совместно положением замещающего катиона и механизмом зарядовой компенсации, а не формальным химическим составом.

Наиболее успешным практическим развитием этого принципа стало совместное замещение La-Co. В соединении $Sr_{1-x}La_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$ замещение $La^{3+} \rightarrow Sr^{2+}$ компенсируется введением $Co^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$, что позволяет изменять магнитокристаллическую анизотропию без характерного для Al-замещения резкого падения намагниченности. В работе [123] для анизотропного La-Co-легированного Sr-M гексаферрита были достигнуты $B_r = 0,445$ Т, $H_c = 0,38$ МА/м (4,82 кЭ) и $(BH)_{max} = 38,94$ кДж/м³ (4,86 МГсЭ), что стало основой нового поколения высокоэнергетических промышленных магнитов на основе гексаферритов.

Эффект La-Co-легирования связан прежде всего с повышением поля анизотропии при сохранении достаточно высокой M_s . При этом распределение Co^{2+} между Fe-позициями чувствительно к составу и термической предыстории материала, вследствие чего магнитные свойства определяются не только номинальной концентрацией Co, но и состоянием катионной подсистемы. Для составов с $x \approx 0,2 - 0,3$ обычно достигается наиболее благоприятное сочетание B_r и H_c . Дальнейшее повышение степени легирования сопровождается появлением вторичных фаз и изменением кинетики роста зёрен.

Следующий уровень управления свойствами связан с формированием химической неоднородности внутри исходно однофазного материала на основе гексаферрита M-типа. В работе [124] исследовано окисление Pb-содержащих твёрдых растворов на основе $SrFe_{12}O_{19}$. После получения однофазного состояния последующий отжиг на воздухе в температурном интервале 500–700 °С приводил к образованию на поверхности исходно «гладких» зёрен наноразмерных выделений с

диаметром 10–20 нм. В ряде случаев выделения образовывали протяжённые цепочки. После отжига коэрцитивная сила возрастала на 2–25 % в зависимости от состава. Авторы связывали эффект с внутренним окислением $Pb^{2+} \rightarrow Pb^{4+}$, выделением второй фазы либо сегрегацией твёрдого раствора и, как следствие, возникновением дополнительных центров закрепления доменных стенок.

Принципиально здесь важно не конкретное Pb-содержащее легирование, а продемонстрированный механизм управления коэрцитивной силой посредством фазового превращения. В отличие от обычного катионного замещения в данном случае дополнительный вклад в коэрцитивную силу возникает вследствие формирования пространственно неоднородной структуры и межфазных границ. Однако, к сожалению, в работе сам эффект сформулирован как гипотеза и не подвергается комплексным исследованиям для полного и однозначного подтверждения. Тем не менее в работе сформулирована идея, что сами собственные параметры матрицы и условия перемагничивания могут, по крайней мере в первом приближении, регулироваться отдельно. Именно этот принцип представляет основу инженерии параметров микроструктуры гексаферритов М-типа.

Уже ранние патенты на ферритовые постоянные магниты показывают, что их промышленное развитие фактически шло от управления текстурой к управлению микроструктурой и инженерией границ зерен. В патенте [125] с приоритетом 1953 г. предусматривалась ориентация частиц порошка М-гексаферрита в магнитном поле с последующим прессованием и спеканием. Одновременно подчёркивалась необходимость контроля распределения размеров зёрен и подавления рекристаллизации. Особенно показательно, что уже в этой работе обсуждалось растворение легирующих добавок при высокой температуре с последующим выделением второй фазы при охлаждении, способной препятствовать смещению блоховских стенок. Для таких анизотропных магнитов заявлялось $(BH)_{\max} > 18,4 \text{ кДж/м}^3$ (2,3 МГсЭ) и предпочтительно $> 23,2 \text{ кДж/м}^3$ (2,9 МГсЭ).

Дальнейшее развитие технологии высококоэрцитивных Sr-M-магнитов хорошо прослеживается в патентах TDK. В [126] магнит содержит Co и до 1 % Al_2O_3 , причём не менее 70 об. % зёрен должно находиться в диапазоне $1,0 \pm 0,5 \text{ мкм}$. Отдельно регламентируются скорости нагрева и охлаждения при спекании. Для La-Co-легированных гексаферритов М-типа такой контроль позволяет сохранять высокую коэрцитивную силу при уменьшении расхода дорогостоящего Co. В [127] задача сформулирована ещё точнее –повысить H_c без снижения B_r : для этого

контролируются стадия введения La/Co-лигатур, исходный размер частиц и скорость нагрева в диапазоне выше 900 °С.

Следующим этапом в технологии получения стала целенаправленная инженерия границ зерен. В семействе патентов Hitachi Metals [128] легирование Ca-La-Co-лигатурой М-фазы сочетается с добавками SiO₂ и CaCO₃, а режим спекания подбирается таким образом, чтобы сформировать дисперсную вторичную межзеренную фазу. Регламентируется не только состав, но и средняя площадь фаз, локализованных по границам зерен – менее 0,2 мкм². Задачей является одновременное сохранение высокого B_r , H_c и прямоугольности кривой размагничивания.

В наиболее современных патентах [129, 130] концепция сформулирована уже практически непосредственно как управление микроструктурой вторичной фазы. Микроструктура магнита представляет собой зерна основной магнитотвердой фазы М-типа и 0,05–10 % целенаправленно формируемой оксидной фазы, располагающейся между зёрнами. Её химический состав: 30–80 ат. % Ca/Sr/Ba/Bi/PЗЭ, 15–40 ат. % Si/Al/B/F/K/Na/Li/P/S и менее 4 ат. % переходных металлов. Среди возможных структурных типов вторичной фазы рассматривается апатитоподобная La_{4,67}[SiO₄]₃O-фаза. Заявленная цель – одновременное повышение B_r и H_c . Таким образом, современная промышленная стратегия явно смещается от простого легирования образованием твердых растворов замещения к контролю химического состава и пространственного распределения межзеренных фаз.

Тем самым катионное замещение и фазово-структурная инженерия представляют взаимодополняющие способы управления функциональными магнитными характеристиками материала. Одним из способов дальнейшего увеличения остаточной намагниченности при сохранении высоких значений коэрцитивной силы является получение обменно-связанных композитов магнитотвёрдой и магнитомягкой фаз.

1.3.4 Обменно-связанные композиты

Рассмотренные выше подходы к совершенствованию функциональных характеристик постоянных магнитов на основе гексаферритов М-типа позволяют управлять магнитокристаллической анизотропией, коэрцитивной силой и степенью реализации собственной намагниченности в остаточной индукции, однако не

устраняют фундаментального ограничения, обусловленного сравнительно низкими значениями намагниченности насыщения фазы гексаферрита М-типа. Одним из способов преодоления этого ограничения является формирование двухфазных композитов, сочетающих магнитотвёрдую фазу с высокими гистерезисными характеристиками и магнитомягкую фазу с высокой намагниченностью насыщения. При достаточно сильном обменном взаимодействии через межфазную границу магнитные моменты обеих фаз перестают перемагничиваться независимо, и нанокompозит приобретает сочетание повышенной намагниченности магнитомягкой фазы и устойчивости к размагничиванию, задаваемой магнитотвёрдой фазой.

Концепция таких материалов была сформулирована в работе [131] в виде принципа обменно-связанного магнита (exchange-spring magnet). При приложении обратного поля перемагничивание магнитомягкой фазы начинается в меньших полях, чем магнитотвёрдой, однако обменное взаимодействие на границе двух фаз удерживает их за счет обменного взаимодействия. При дальнейшем увеличении обратного поля начинается необратимое перемагничивание магнитотвёрдой фазы и всей обменно-связанной системы. При достаточно малых размерах магнитомягкой фазы (сопоставимом с характерной обменной длиной) перемагничивание композита определяется преимущественно перемагничиванием магнитотвёрдой составляющей

Основным микромагнитным условием такого поведения является ограничение размера магнитомягкой области. В приближении [131] её критический размер может быть оценён как с использованием выражения (41):

$$d_s^{\text{crit}} \cong \pi \sqrt{\frac{A_s}{2K_1}} \quad (41)$$

где A_s – константа обменной жёсткости магнитомягкой фазы;

K_1 – константа магнитокристаллической анизотропии магнитотвёрдой фазы [131].

Критический размер магнитомягкой фазы связан с характерной шириной доменной стенки магнитотвёрдой фазы выражением (42):

$$\delta_h = \pi \sqrt{\frac{A_h}{K_1}} \quad (42)$$

где δ_h – ширина доменной стенки магнитовёрдой фазы;

A_h – константа обменной жёсткости магнитотвёрдой фазы.

Таким образом, эффект обменной связи является квантовым эффектом: если характерный размер мягкой фазы становится больше обменной длины, удалённые от межфазной границы моменты начинают перемагничиваться независимо. На кривой размагничивания появляется перегиб, H_c резко уменьшается, и выигрыш от повышения M_s может полностью компенсироваться снижением прямоугольности петли. Для большинства исследованных обменно-связанных систем критические размеры находятся в диапазоне единиц или десятков нанометров.

Теоретический потенциал подхода был количественно показан в работе [132]. В идеальном обменно-связанном композите магнитомягкая фаза повышает среднюю намагниченность, тогда как магнитотвёрдая фаза обеспечивает достаточно высокое поле зарождения перемагничивания. Для оптимизированной наноструктуры расчёты предсказывали энергетические произведения, значительно превышающие значения соответствующих однофазных материалов. Для модельной системы $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3/\text{FeCo}$ была получена оценка порядка 1 МДж/м³ [132].

Для гексаферритов М-типа эта концепция особенно привлекательна, поскольку в сочетании с фазами с более высокой намагниченностью Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , Fe или FeCo. При этом полностью оксидные системы имеют технологическое преимущество, поскольку могут быть получены без металлических компонентов и лучше совместимы с традиционной керамической технологией.

Хорошим примером реализации полностью оксидной системы является композит $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Fe}_3\text{O}_4$, полученный в работе [133]. Формирование прекурсора железооксидной фазы непосредственно на поверхности пластин гексаферрита обеспечивало тесный межфазный контакт. По сравнению с исходным гексаферритом $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ для композита были получены увеличение $(BH)_{\max}$ на 37 %. Обменный характер взаимодействия подтверждался формой петель гистерезиса и измерениями возвратных кривых. Этот результат показывает, что повышение энергетических характеристик возможно только при формировании развитой непосредственной границы между фазами.

Особенно наглядно роль межфазной границы продемонстрирована для нанокompозитов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$. Высокорастворяющая электронная микроскопия выявила когерентную связь участка границы двух фаз, а совокупность измерений возвратных кривых подтвердила присутствие обменного взаимодействия. Для данной системы характерная толщина области CoFe_2O_4 , сохраняющей обменную связь с фазой Sr-M, была оценена примерно в 20 ± 5 нм [134]. Следовательно, даже для двух структурно близких оксидных фаз обменная связь определяется не самим фактом их сосуществования, а характером интерфейса и размером областей с меньшей анизотропией.

Более высокая намагниченность может быть достигнута при использовании металлической магнитомягкой фазы. Так, в композитах $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ со структурой типа ядро-оболочка удельная намагниченность насыщения возрастала от 53,4 до 68,8 А·м²/кг, а однофазный характер петли указывал на присутствие обменной связи. Однако одновременно коэрцитивная сила снижалась до 99,9 кА/м (1249 Э), что демонстрирует наличие принципиального компромисса данных систем [134].

Таким образом, эффективность обменно-связанного-композита определяется четырьмя взаимосвязанными параметрами: объёмной долей магнитомягкой фазы, её характерным размером и распределением, площадью и состоянием границы раздела и степенью текстуры магнитотвёрдой составляющей.

Для гексаферритом М-типа обменно-связанные композиты представляют принципиально иной путь повышения энергетического произведения по сравнению с катионным замещением и инженерией параметров микроструктуры. Экспериментально достигнутые улучшения пока существенно уступают теоретическому потенциалу обменно-связанных композитов, поскольку одновременно обеспечить нанометровый размер магнитомягкой фазы, развитый обменный интерфейс, высокую текстуру, плотность и химическую стабильность двухфазной структуры технологически сложно. Поэтому перспективы такого подхода связаны прежде всего не с подбором новой пары –фаз, а с управлением структурным состоянием на всех уровнях.

1.4 ФЕРРИТЫ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В БИОМЕДИЦИНЕ

Магнитные наночастицы обладают огромным потенциалом для применения в области нанобиотехнологии, биохимии, наномедицины и биоматериалов [135, 136, 137]. Среди материалов наибольшими перспективами обладает магнетит и ферриты на его основе благодаря уникальному сочетанию магнитных свойств и высокой биосовместимости. Магнитными свойствами магнетита можно управлять в широком диапазоне благодаря легированию. В связи с этим в настоящее время наночастицы магнетита являются основой для разработки материалов для диагностики [138, 139, 140, 141, 142], терапии [143, 144, 145, 146, 147, 148, 149] и тераностики [150, 151].

Магнитная гипертермия относится к перспективным методам терапии и заключается в локальном нагреве пораженных тканей, в первую очередь злокачественных опухолей. В данном методе суспензии магнитных наночастиц доставляются системно (через кровоток) или локально (непосредственно в опухоль), иногда с применением магнитного таргетинга – внешнего магнита, который помогает удерживать частицы в целевой области. Попадая в опухоль, частицы распределяются в межклеточном пространстве или поглощаются раковыми клетками. Затем область опухоли подвергается воздействию переменного магнитного поля относительно высокой частоты (как правило, от 100 до 500 кГц) и умеренной амплитуды (в пределах биологической безопасности). Под действием внешнего поля наночастицы нагреваются и вызывают гибель клеток пораженной ткани. Выделяют несколько механизмов нагрева наночастиц во внешнем поле: потери на перемагничивание [152], вихревые токи [153], броуновскую и неелевскую релаксации [152, 153, 154] и потери на трение [152, 155].

С точки зрения увеличения потерь на перемагничивание выгодно, чтобы материал обладал высокими значениями намагниченности насыщения, остаточной намагниченности и коэрцитивной силы, однако для биомедицинских применений обоснованы пределы параметров внешнего поля $H_0 \cdot f < 5 \cdot 10^9 < A/(m \cdot s)$ [156, 157], где H_0 и f соответственно амплитуда и частота внешнего магнитного поля, превышение данного предела может вызывать разогрев здоровых тканей за счет эффекта вихревых токов. Таким образом использование генераторов с частотой 200 кГц ограничивает коэрцитивную силу материала на уровне $H_c < 25$ кА/м, но при этом площадь петли магнитного гистерезиса должна быть максимальной.

Рабочим диапазоном при гипертермии является интервал приблизительно 42–45 °С, поскольку биологический результат зависит также от продолжительности воздействия и пространственного распределения температуры [158]. Удельная мощность потерь SLP магнитной гипертермии, определяется площадью динамической петли, которую можно записать в виде выражения (43):

$$SLP = \frac{\mu_0 f}{\rho_f} |\oint M dH| \quad (43)$$

где M – намагниченность, отнесённая к объёму магнитной фазы;

ρ_f – плотность фазы.

Калориметрическая оценка в начальном квазиadiaбатическом приближении имеет вид (44):

$$SLP \simeq \frac{C_\Sigma}{m_f} \left(\frac{dT}{dt} \right)_{t \rightarrow 0}, \quad (44)$$

где C_Σ – эффективная теплоёмкость исследуемой системы;

m_f – масса частиц магнитной фазы.

В линейном отклике для ансамбля с одним характерным временем релаксации справедливо [159, 160] выражение (45):

$$SLP = \frac{\mu_0 \pi f H_0^2}{\rho_f} \chi_0 \frac{\omega \tau_{eff}}{1 + (\omega \tau_{eff})^2}, \quad \omega = 2\pi f, \quad (45)$$

где χ_0 – равновесная начальная восприимчивость, нормированная на объём магнитной фазы

При фиксированных f и χ_0 релаксационный множитель максимален при $\omega \tau_{eff} = 1$. Поэтому увеличение размера или анизотропии увеличивают тепловыделения лишь в определённом интервале параметров. Применимость линейного приближения требует малого возмущения магнитного состояния. Достаточными ограничениями служат $\mu_0 M_s V H_0 \ll k_B T$ и $H_0 \ll 2K_{eff}/(\mu_0 M_s)$, где M_s – намагниченность насыщения. За этими пределами необходим анализ нелинейного перемагничивания и динамических петель. Высокая коэрцитивная сила при недостаточной амплитуде поля ограничивает перемагничивание и может снижать результирующую SLP. Для

гексаферритов это определяет необходимость согласованного изменения размера, анизотропии и намагниченности. Дипольные взаимодействия и агрегация дополнительно изменяют барьеры и форму петель [160].

Саморегулирующаяся магнитная гипертермия предполагает уменьшение мощности нагрева при приближении к заданной температуре. Один из физических подходов основан на снижении температуры Кюри T_c посредством катионного замещения. При приближении к T_c уменьшается намагниченность, а выше перехода исчезает дальний ферромагнитный порядок, что позволяет резко снизить магнитные потери. Возможность регулирования T_c и коэрцитивной силы показана, например, для Co-Zn-ферритов с замещением железа хромом [161]. При этом уменьшение обменного взаимодействия может сопровождаться снижением намагниченности и эффективности нагрева уже при исходной температуре. Поэтому требуются одновременно достаточная мощность нагрева ниже целевого интервала и её выраженное обратимое уменьшение вблизи верхней границы этого интервала.

Другим перспективным направлением использования наночастиц ферритов является диагностика злокачественных опухолей, которая остается одной из самых актуальных проблем здравоохранения во всем мире [162]. Для этой цели используются различные методы визуализации, такие как ультразвуковое исследование, компьютерная томография (КТ) и магнитно-резонансная томография (МРТ). Среди всех этих методов МРТ обладает рядом существенных преимуществ [163, 164, 165], таких как присущая ей безопасность (отсутствие ионизирующего излучения), высокое пространственное разрешение и возможность получения трехмерных реконструкций тканей и органов. МРТ широко используется для визуализации и диагностики заболеваний центральной нервной системы, опорно-двигательного аппарата и ряда внутренних органов, включая оценку динамических процессов, происходящих в тканях и органах. В этом отношении МРТ имеет большое социальное значение, особенно для целей ранней диагностики заболеваний. Благодаря своему физическому принципу, основанному на релаксации протонов в магнитном поле, МРТ предоставляет исчерпывающую информацию как об анатомической структуре, так и о физико-химическом состоянии тканей [166]. В настоящее время контрастные вещества используются для улучшения диагностической информации. Они позволяют более точно диагностировать опухолевые поражения за счет повышения контрастного разрешения изображений МРТ [167]. В настоящее время контрастные вещества можно разделить на две

основные группы: «положительные» (T_1 -контрастные вещества, которые усиливают сигнал и делают определенные области изображения МРТ более яркими) и «отрицательные» (T_2 -контрастные вещества, которые ослабляют сигнал и делают области более темными).

К T_1 -контрастным веществам относятся, например, соединения на основе гадолиния (в основном хелатные комплексы гадолиния) [168] и вещества на основе марганца [169]. Введение T_1 -контрастных веществ во время МРТ-исследования приводит к уменьшению времени спин-решеточной релаксации. Эффективность T_1 -контрастных веществ в основном обусловлена большим магнитным моментом их парамагнитных ионов [170].

Введение T_2 -контрастных агентов во время МРТ приводит к уменьшению времени спин-спиновой релаксации. Наночастицы на основе оксида железа (магемит, магнетит) оказались превосходными T_2 -контрастными агентами [171]. Кроме того, изменяя размер наночастиц, а также модифицируя их форму, можно контролировать (увеличивать или уменьшать) скорость T_2 -релаксации, изменяя время T_2 -релаксации протонов воды, окружающих контрастный агент [4, 171, 172]. Таким образом, даже при одинаковых концентрациях контрастного агента можно получить различные контрастные эффекты. Более того, был разработан ряд контрастных агентов на основе магнитных наночастиц оксида железа, поверхность которых модифицирована биосовместимыми и нетоксичными органическими лигандами, такими как полиэтиленгликоль (ПЭГ) [173], человеческий сывороточный альбумин (ЧСА) [174], а также сополимерными молекулами, такими как Pluronic® [175], которые содержат как гидрофильные, так и гидрофобные части в своей структуре. Молекулы таких лигандов выполняют двойную функцию: с одной стороны, они предотвращают агрегацию наночастиц в растворе, а с другой стороны, увеличивают их среднее время циркуляции в кровотоке, маскируя их от распознавания и выведения макрофагами ретикулоэндотелиальной системы. Кроме того, полиэтиленгликоль и сополимеры на его основе являются клинически одобренными веществами, входящими в состав различных косметических и лекарственных средств [176]. В обоих случаях использование контрастных веществ приводит к повышению контрастности исследуемых тканей и предоставляет дополнительную, чрезвычайно важную информацию, необходимую для диагностики заболевания, особенно на ранних стадиях.

В T_2 -контрастировании ферромагнитные наночастицы создают пространственно неоднородное локальное магнитное поле. Диффузия молекул воды в этом поле вызывает дополнительное расфазирование ядерных спинов и ускоряет затухание поперечной намагниченности. При фиксированных остальных параметрах спин-эхо эксперимента амплитуда сигнала и скорость поперечной релаксации описываются выражениями (46) [177]:

$$S(TE) = S_0 \exp\left(-\frac{TE}{T_2}\right), \quad R_2 = \frac{1}{T_2} = R_{2,0} + r_2 c_{Fe}, \quad (46)$$

где TE – время эха;

$R_{2,0}$ – скорость релаксации среды без частиц;

c_{Fe} – молярная концентрация железа;

R_2 – скорость поперечной релаксации.

Связь релаксивности с магнитными свойствами определяется соотношением характерного частотного сдвига $\Delta\omega$ и времени диффузии воды τ_D . Для сферического однородно намагниченного ядра радиуса R без непроницаемой оболочки определяется выражениями (47):

$$\Delta\omega \sim \frac{\gamma\mu_0 M(B_0)}{3}, \quad \tau_D \sim \frac{R^2}{D}, \quad \Delta R_2 \propto \phi(\Delta\omega)^2 \tau_D \quad (\Delta\omega \tau_D \ll 1), \quad (47)$$

где γ – гиромагнитное отношение протона;

D – коэффициент диффузии воды;

ϕ – объёмная доля магнитной фазы;

$M(B_0)$ – её намагниченность в поле томографа.

В этом режиме диффузионного усреднения при одинаковом составе и нормировке концентрации $r_2 \propto M^2(B_0)R^2/D$.

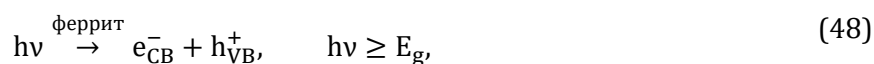
Следовательно, нарушение магнитного порядка в приповерхностной области и уменьшение намагниченности снижают релаксивность. При $\Delta\omega \tau_D \gtrsim 1$ квадратичное масштабирование нарушается; результат зависит также от рефокусирующей последовательности. Для покрытых частиц и кластеров необходимо учитывать доступность магнитного ядра для воды и долю магнитного вещества внутри объекта. Поэтому увеличение гидродинамического размера не гарантирует увеличения r_2 , а

сравнение контрастных агентов требует одинаковых B_0 , температуры, импульсной последовательности и базы нормировки концентрации [4].

1.5 ФЕРРИТЫ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ФОТОКАТАЛИЗЕ

Фотокаталитическое применение ферритов основано на сочетании поглощения света, поверхностных окислительно-восстановительных реакций и возможности магнитного извлечения катализатора. Среди таких материалов значительное внимание уделяется ферритам двухвалентных металлов, прежде всего цинка $Zn_xFe_{2-x}O_4$. Для ферритов цинка оптическая ширина запрещённой зоны составляет величину порядка 2 эВ и зависит от способа получения, катионного распределения и плотности дефектов кристаллического строения. Однако поглощение видимого света является лишь необходимой предпосылкой активности: результат определяется также энергетическим положением краёв зон, вероятностью рекомбинации носителей заряда и скоростью их передачи адсорбированным веществам [178, 179, 180, 181, 182].

При межзонном возбуждении образуются электроны в зоне проводимости и дырки в валентной зоне (48):

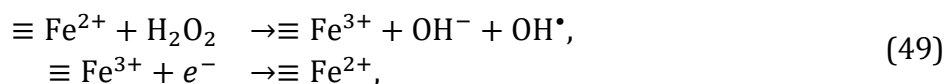


где E_g – ширина запрещённой зоны, а индексы CB и VB обозначают зону проводимости и валентную зону.

Носители, достигшие поверхности до рекомбинации, участвуют в восстановлении растворённого кислорода и окислении адсорбированных молекул непосредственно либо через образование активных форм кислорода. Для соответствующей реакции потенциал края зоны проводимости должен быть отрицательнее потенциала восстановления акцептора электронов, а потенциал края валентной зоны – положительнее потенциала окисления донора; сравнение проводят при одинаковом pH и относительно одного электрода сравнения. Поэтому сужение запрещённой зоны не гарантирует повышения активности, поскольку может сопровождаться снижением окислительной или восстановительной способности носителей. В частности, образование гидроксильных радикалов $OH^\bullet$ нельзя

автоматически приписывать окислению воды дырками: для феррита ZnFe_2O_4 в работе [183] предложили их не прямое образование через H_2O_2 .

При добавлении H_2O_2 необходимо учитывать гетерогенные реакции Фентона и фотоиндуцированное восстановление поверхностных центров железа по схеме (49):



где $\equiv$ обозначает связь центра с поверхностью твёрдой фазы.

Перенос фотогенерированных электронов к Fe^{3+} способствует регенерации Fe^{2+} и поддержанию каталитического цикла. Следовательно, в системах «феррит- H_2O_2 -свет» активность определяется совместным действием фотогенерации носителей и разложения пероксида, а результаты нельзя непосредственно сопоставлять с фотокатализом без добавленного окислителя. Такой механизм существенен для Zn-ферритов и его замещённых составов [184, 185, 186, 187].

Связь адсорбции и поверхностного превращения в простейшем приближении описывает модель Ленгмюра–Хиншельвуда (50):

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k_r K_{\text{ads}} C}{1 + K_{\text{ads}} C}, \quad K_{\text{ads}} C \ll 1: \quad \ln \frac{C_0}{C} = k_{\text{app}} t, \quad (50)$$

где C – концентрация загрязнителя;

C_0 – соответствует началу облучения;

K_{ads} – константа адсорбционного равновесия;

k_r – предельная скорость изменения концентрации при насыщении поверхности и фиксированных условиях опыта, $k_{\text{app}} = k_r K_{\text{ads}}$.

Кажущаяся константа скорости зависит от освещённости, состава раствора и загрузки катализатора и не является самостоятельной характеристикой материала. Более того, для одного ZnFe_2O_4 наблюдались различные порядки реакции при обесцвечивании родамина Б и конго красного [183]. Снижение оптической плотности необходимо отличать от минерализации: оно может отражать адсорбцию, разрушение хромофора или деэтилирование красителя. Поэтому оценка механизма требует контроля прямого фотолиза и фотосенсибилизации красителем, а полноты

окисления – анализа общего органического углерода и промежуточных продуктов [183, 185].

Влияние состава реализуется через изменение электронной структуры, катионного распределения и химии поверхности. В ZnFe_2O_4 перераспределение Zn^{2+} и Fe^{3+} между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями изменяет локальное окружение железа, взаимодействие состояний $02p$ и $\text{Fe}3d$ и магнитный порядок. Кислородные вакансии и изменение доли Fe^{2+} способны влиять на адсорбцию кислорода и перенос заряда. При этом дефектные уровни могут обеспечивать временный захват и последующую передачу носителей реагентам либо служить центрами рекомбинации; результат определяется их энергетической глубиной, концентрацией и локализацией. Поэтому зависимость активности от степени замещения или плотности дефектов кристаллического строения не обязана быть монотонной [186, 187, 188]. Например, в серии $\text{ZnNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ с $x=0-0,05$ максимальное удаление родамина Б, около 98 % за 210 мин при видимом освещении и добавлении H_2O_2 , получено при $x = 0,03$ [186].

Размер и морфология частиц определяют доступную поверхность и расстояние, которое носители должны пройти до реакционных центров. Для непористых сферических частиц и диффузионного переноса носителей характерны оценки (51):

$$S_m \approx \frac{6}{\rho d}, \quad L = \sqrt{D\tau}, \quad (51)$$

где S_m – удельная поверхность;

ρ – плотность;

d – диаметр частицы;

D_c – эффективный коэффициент диффузии носителей;

τ – время их жизни.

Уменьшение расстояния до поверхности относительно L повышает вероятность участия носителей в реакции, однако выигрыш может ограничиваться поверхностной рекомбинацией и агрегацией. Поэтому следует различать размер кристаллита, размер частицы и размер её агрегатов в суспензии. Так, в работе [179] обнаружено повышение активности сферических частиц ZnFe_2O_4 при увеличении оценённого E_g с 1,59 до 1,65 эВ; усиление поверхностного фотоэлектрического

отклика указывало на более эффективное разделение зарядов [179]. В работе [183] наибольшая активность в серии температур обработки 400–700 °С достигалась при 500 °С и сопровождалась максимальным фототоком и минимальной интенсивностью фотолюминесценции. Эти результаты показывают, что определяющим является сочетание доступной поверхности и переноса заряда, а не минимизация размера или E_g по отдельности.

Формирование композитов позволяет дополнительно управлять межфазным переносом носителей. В композитах $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ феррит расширяет спектральную область возбуждения, а межфазные границы могут способствовать разделению зарядов; избыток ферритной фазы, напротив, способен усиливать рекомбинацию [189]. В Z-схеме избирательная межфазная рекомбинация сохраняет электроны с высокой восстановительной и дырки с высокой окислительной способностью. Для $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4/\text{poly}(\text{L} - \text{DOPA})/\text{ZnO}$ в работе [188] связали повышение активности с переносом электронов через полимерный промежуточный слой; предложенный механизм обоснован совокупностью фотоэлектронной спектроскопии, оптических измерений и регистрации радикалов методом ЭПР. Само по себе увеличение скорости обесцвечивания недостаточно для установления типа гетероперехода.

Магнитное извлечение определяется магнитным моментом частиц в рабочем поле и его градиентом. Для частицы в слабомангнитной жидкости, при ориентации среднего момента вдоль локального поля, модуль силы и установившаяся скорость движения оцениваются выражением (52):

$$F_m \approx \mu_0 VM(H)|\nabla H|, \quad v_m \approx \frac{F_m}{3\pi\eta d_h}, \quad (52)$$

где V – магнитный объём,

η – динамическая вязкость жидкости,

d_h – гидродинамический диаметр

Второе выражение соответствует сопротивлению Стокса [190]. Для компактных сфер при $d_h \approx d$ и одинаковом $M(H)$ отсюда следует $v_m \propto d^2$. Таким образом, уменьшение частиц, полезное для поверхностных реакций, одновременно затрудняет их извлечение. Возможным решением служат пористые агрегаты и полые структуры из нанокристаллов, сочетающие доступную поверхность с достаточным суммарным магнитным моментом [186]. Малая остаточная намагниченность

облегчает повторное диспергирование, но сама по себе не гарантирует быстрого магнитного отделения; это особенно существенно для ZnFe_2O_4 , магнитный отклик которого зависит от катионного распределения.

Повторное использование требует сохранения активности, массы катализатора и его химического состава. Для магнитно извлечённого ZnFe_2O_4 в работе [185] получили около 94,6 % обесцвечивания родамина Б против 97,4 % в исходном опыте с H_2O_2 , а для композита $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4/\text{poly}(\text{L} - \text{DOPA})/\text{ZnO}$ сообщается о близкой активности в пяти последовательных циклах [189]. Однако сохранение эффективности в нескольких опытах следует оценивать совместно с потерями порошка, выщелачиванием катионов и накоплением адсорбированных продуктов. Следовательно, управление фотокаталитическими свойствами ферритов требует согласования катионного распределения и дефектов кристаллического строения с транспортом носителей, доступностью поверхности и магнитной подвижностью частиц; эти параметры определяют как скорость реакции, так и возможность многократного использования материала.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 МАТЕРИАЛЫ

В данной работе для проведения механохимического синтеза ферритов со структурой обращенной шпинели использовали металлические порошки: Fe, Co, Zn, Mn, Gd (чистота не менее 99,7 %), дистиллированную воду или концентрированный раствор перекиси водорода (37 %).

Керамический синтез гексаферритов M- и W-типов проводили с использованием порошков основных компонентов Fe_2O_3 , SrCO_3 (чистота > 98 %). Легирование проводили путем добавления в шихтовые материалы порошков: Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , Co_3O_4 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , CaCO_3 , ZrO_2 , ZnO (чистота > 98 %).

Цитратный метод синтеза гексаферритов M- и W-типов проводили с использованием нитратов $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ производства Sigma-Aldrich (Берлингтон, Вирджиния, США, чистота > 98 %). В качестве буфера использовали лимонную кислоту $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (чистота > 98 %), а осаждение проводили раствором аммиака NH_4OH (25 %). Легирование проводили, используя нитраты, полученные из оксидов, которые использовали для керамического синтеза. Все неорганические материалы подвергались входной аттестации для подтверждения уровня чистоты с использованием рентгеновского фазового и рентгенофлуоресцентного анализов.

Высокоэнергетическое измельчение проводили в среде дистиллированной воды или октадецена-1, в качестве поверхностно-активных добавок (ПАВ) в среде воды использовали тринатрийцитрат (97 %), в октадецене-1 – олеиновую кислоту (90 %). Для дальнейшего выделения наночастиц использовали бутанол-1 ($\geq 99,4$ %), этанол (96 %), хлороформ (99 %), толуол ($\geq 99,5$ %), для стабилизации наночастиц использовали полимер Pluronic® F-127.

2.2 МЕТОДЫ СИНТЕЗА

Механохимический синтез магнетита и ферритов со структурой обращенной шпинели проводили с использованием планетарной высокоэнергетической шаровой мельницы «Активатор 2S» (Новосибирск, Россия) и PM400 (Retsch, Германия). Синтез проводили с использованием стальных стаканов и шаров, массовое соотношение шаров к порошку 200:20, при скорости вращения стаканов 400 об/мин. Синтез

проводили в течение от 25 до 100 часов в среде воды или раствора перекиси водорода. На следующем этапе полученный порошок подвергали мокрому измельчению в планетарной шаровой мельницы РМ400 (Retsch, Германия), с использованием стальных стаканов и шаров диаметром 3–15 мм; скорость вращения стаканов составляла 400 об/мин. Измельчение проводили в двух различных средах: на водной основе и на основе октадецена-1. Максимальная продолжительность измельчения составляла 100 ч. В качестве поверхностно-активного вещества в водной среде использовали тринатрийцитрат, массовое соотношение шаров, порошка, воды и тринатрийцитрата составляло 200:2:20:1. В качестве поверхностно-активного вещества в среде на основе октадецена-1 использовали олеиновую кислоту, массовое соотношение шаров, порошка, воды и олеиновой кислоты составляло 200:2:30:2. Образцы, измельченные с олеиновой кислотой, разбавляли в 5 раз бутанолом-1 и центрифугировали при скорости 3 000 об/мин в течение 10 мин. Полученный осадок промывали этанолом, а затем диспергировали в измеренном количестве хлороформа для приготовления раствора с концентрацией Fe_3O_4 10 мг/мл. Далее раствор хлороформа разбавляли в 5 раз толуолом и смешивали с равным объемом 2 мл раствора Pluronic F-127 в воде. Смесь интенсивно обрабатывали ультразвуком до образования серой эмульсии. Эмульсию центрифугировали при 14 000 об/мин в течение 30 мин, после чего органическую фазу заменяли равным количеством воды. Смесь снова интенсивно обрабатывали ультразвуком, а затем центрифугировали в тех же условиях. Образовавшийся осадок диспергировали в воде и использовали для последующих экспериментов.

Керамический метод синтеза гексаферритов М- и W-типов проводили методом смешения порошков Fe_2O_3 , SrCO_3 и оксидов легирующих элементов в соотношении, определяющим целевой химический состав. Полученная смесь подвергалась механической активации планетарной высокоэнергетической шаровой мельницы «Активатор 2S» (Новосибирск, Россия) со скоростью вращения стаканов 800 об/мин в воздушной среде в течение 3 часов, соотношение мелющих тел и порошка и составляло 200:2. Для получения наночастиц после керамического метода использовали метод высокоэнергетического измельчения в среде воды и октадецена-1 по методике, аналогичной получению наночастиц ферритов.

Для синтеза гексаферритов М- и W-типов цитратным методом использовали растворы нитратов железа и стронция, а также легирующих элементов, полученных из оксидов. 1М растворы нитратов смешивались в соотношении, обеспечивающем

заданный химический состав продукта, добавляли лимонную кислоту ($C_6H_8O_7$) в мольном соотношении 1,57 к сумме нитратов и перемешивали магнитной мешалкой при комнатной температуре. Затем к полученному раствору покапельно добавляли раствор NH_4OH до достижения $pH = 10$. Значение pH контролировали с помощью pH -метра Mettler Toledo. Полученный раствор сушили при $120\text{ }^{\circ}C$ на нагревательной плите при постоянном перемешивании. Затем гель нагревали до $900\text{ }^{\circ}C$ в воздушной печи до самовоспламенения и образования пористого серого порошка. Наконец, порошок отжигали в трубчатой печи при температурах $900 - 1400\text{ }^{\circ}C$ в течение $0,5 - 5$ часов. Для получения наночастиц после цитратного метода использовали метод высокоэнергетического измельчения в среде воды и октадецена-1 по методике, аналогичной получению наночастиц ферритов.

Вытравливание дисперсоидов в гексаферрите М- и типа проводилось методом растворения порошка в свежеприготовленном растворе «царской водки» и выдерживанием в течение суток, в результате получался белый осадок, который центрифугировался и использовался для исследований.

2.3 МЕТОДЫ РАСЧЕТОВ

Электростатическую составляющую энергии цинковых ферритов и гексаферритов стронция, легированных индием и цирконием, рассчитывали методом электронейтральных координационных полиэдров [61], изложенным в подразделе 1.1.4. В точечно-ионном приближении кристаллическую структуру представляли периодической совокупностью полиэдров, в которых формальный заряд центрального катиона q_i компенсировался отрицательными долями $-q_i/N_i$, распределёнными по N_i кислородным вершинам. Суммирование кулоновских взаимодействий с учётом трансляций решётки позволяло сформировать матрицу Маделунга и определить электростатическую энергию на формульную единицу по выражению (28). Геометрическая составляющая расчёта определялась параметрами решётки и координатами атомов, зарядовая – составом и распределением катионов.

Для цинковых ферритов анализировали зависимость энергии от степени инверсии шпинели, сопоставляя распределения катионов между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями. Для гексаферритов оценивали изменение электростатической энергии при катионном замещении: в случае In^{3+} учитывали изменение геометрии решётки, а для Zr^{4+} – также зарядовую компенсацию за счёт

восстановления части Fe^{3+} до Fe^{2+} . Полученные зависимости использовали для оценки электростатического вклада в предпочтительность катионных конфигураций.

Первопринципные расчеты электронной структуры проводились в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием обменно-корреляционного функционала в приближении версии обобщенного градиентного приближения (GGA) Пердью – Берка–Эрнцерхофа (PBE), а эффекты сильной корреляции были учтены с помощью поправки Хаббарда для d-орбиталей в рамках метода DFT + U. Все расчеты проводились с использованием свободно распространяемого программного пакета Quantum ESPRESSO. В процессе оптимизации и статических расчетах использовалась G-центрированная сетка $5 \times 5 \times 5$ k вместе с отсечкой энергии 620 эВ. Критериями сходимости по полной энергии являлось значение 10^{-5} эВ. Релаксация атомных позиций проводилась методом сопряженных градиентов до тех пор, пока силы Хеллмана–Фейнмана, действующие на каждый атом, не уменьшились до уровня менее 0,01 эВ/ф.е.

2.4 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ

Рентгеноструктурный анализ (PCA) проводили методом рентгеновской дифракции с использованием дифрактометров Ultima IV и MiniFlex600 (Rigaku, Токио, Япония). Измерения проводили в геометрии Брэгга–Брентано с использованием $\text{CoK}\alpha$ - или $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Для проведения фазового анализа, определения параметров решетки и параметров субструктуры полученные дифрактограммы анализировали методом Ритвельда с использованием программного продукта PDXL-2 (Rigaku, Токио, Япония, версия 2.8.4.0) и базы данных ICDD PDF-2 (ICDD, Ньютаун-Сквер, Пенсильвания, США). Физическое уширение дифракционных пиков отделяли с методом съемки стандарта LaB_6 , не содержащим физического уширения.

Нейтронные дифрактограммы порошковых образцов были получены при температуре 300 K на нейтронном дифрактометре «ДИСК», установленном на горизонтальном канале исследовательского реактора ИР-8 (мощность 5 МВт, НИЦ «Курчатовский институт», Россия). Высокое инструментальное разрешение обеспечивалось использованием двухкристального монохроматора Cu (111); измерения проводились в монохроматическом пучке нейтронов с сечением $5 \times 10 \text{ мм}^2$ и длиной волны $\lambda \approx 0,155 \text{ нм}$. Порошковые образцы помещали в тонкостенные

цилиндрические контейнеры из ванадия диаметром 4,5 мм и высотой 50 мм. Время регистрации каждой дифрактограммы составляло от 2 до 14 ч в зависимости от типа образца. Уточнение параметров структуры по данным нейтронной дифракции методом Ритвельда выполнялось с использованием программного комплекса FullProf Suite (Институт Лауэ–Ланжевена, Франция).

Локальное электронное окружение атомов железа в образцах исследовалось методом мёссбауэровской спектроскопии ^{57}Fe . Измерения проводились при комнатной температуре в геометрии «на просвет» в режиме постоянного ускорения, используя спектрометр MS-1104Em (Научно-исследовательский институт физики, СФУ, Ростов-на-Дону, Россия), оснащенный радиоактивным источником $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$. Калибровка энергетической шкалы всех спектров проводилась с использованием металлической $\alpha\text{-Fe}$ фольги в качестве эталона. Подгонка спектров и извлечение сверхтонких параметров проводились с помощью программного пакета Univem MS (версия 2.1.6.73).

Микроструктурный анализ синтезированных материалов проводился с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM-1400 (JEOL, Токио, Япония), работающем при напряжении 120 кВ. Изображения получались как в светлом, так и в темном поле, с добавлением дифракции электронов в выбранной области (SAED). Для анализа ПЭМ репрезентативный образец был подготовлен путем диспергирования порошка в этаноле с помощью ультразвуковой обработки, после чего полученная коллоидная суспензия наносилась капельным методом на медную сетку с углеродной подложкой. Для получения статистически достоверных распределений размеров частиц измерения предпочтительно проводились по изображениям в темном поле, поскольку они обладают лучшей способностью различать отдельные наночастицы внутри агрегатов. Для измерения горизонтального диаметра каждой частицы использовалось программное обеспечение iTEM (Olympus, Токио, Япония, версия 5.1), при этом для обеспечения статистической значимости было собрано не менее 350 измерений на образец.

Морфологию порошковых образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JSM-IT500 (JEOL, Токио, Япония). Изображения регистрировали в режиме вторичных электронов. Элементный состав образцов определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) с использованием встроенного в микроскоп детектора характеристического рентгеновского излучения.

Элементный состав и химическое состояние поверхности порошковых образцов исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре PHI 5000 Versa Probe II с монохроматическим источником $Al_{K\alpha}$ -излучения. Для очистки поверхности и исследования приповерхностной области образцы подвергали травлению ионами аргона с энергией 8 кэВ в течение 8 мин. Скорость травления, определённая по эталонному слою SiO_2 , составляла 10 нм/мин. Химическое состояние атомов определяли по спектрам высокого разрешения, зарегистрированным при энергии пропускания анализатора 11,75–29,35 эВ и шаге по энергии 0,25 эВ. Атомные концентрации элементов рассчитывали с учётом соответствующих коэффициентов относительной чувствительности. Спектры $Fe\ 2p_{3/2}$ аппроксимировали с учётом мультиплетной структуры, характерной для Fe^{3+} в оксидных соединениях.

Количественное определение концентрации железа в растворах проводилось колориметрическим методом с использованием феррозина. Измерения абсорбции проводились при длине волны 560 нм с помощью спектрофотометра Thermo Scientific Multiskan GO (Thermo Fisher Scientific Corporation; Уолтем, Массачусетс, США). Концентрация ионов Fe^{3+} впоследствии рассчитывалась путем интерполяции по предварительно установленной стандартной калибровочной кривой.

Распределение гидродинамического диаметра наночастиц в суспензии оценивалось методом динамического рассеяния света (ДРС) с использованием системы Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical Ltd., Малверн, Великобритания). Все измерения ДРС проводились при 25 °С с использованием одноразовых пластиковых кювет.

2.5 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ

Для оценки поведения магнитного гистерезиса измерения проводились при комнатной температуре с использованием коммерческого вибрационного магнитометра VSM–250 (Dexing Magnet Tech, Сямынь, Китай). Приложенное внешнее поле варьировалось до 1592 кА/м для отслеживания полных петель намагничивания.

Температурные исследования намагниченности образцов проводились с использованием установки измерения физических величин PPMS (Quantum Design, США).

Нагрев наночастиц в переменном магнитном поле исследовали в водных суспензиях с заданной концентрацией магнитных частиц. Амплитуда напряжённости магнитного поля составляла $H_0 = 19,94$ кА/м (250 Э), частота – $f = 393$ кГц. Изменение температуры суспензий регистрировали с использованием инфракрасной тепловизионной камеры FLIR Systems (США). Удельную мощность потерь SLP рассчитывали с использованием выражения (44).

Измерения времен релаксации T_1 и T_2 проводились с помощью магнитно-резонансного томографа ClinScan (Bruker BioSpin MRI GmbH, Эттлинген, Германия), работающего при напряженности магнитного поля 7 Тл и температуре 23 °С. Были приготовлены водные растворы образцов с концентрациями Fe^{3+} 0,125, 0,25, 0,5, 1,0 и 2,0 мМ.

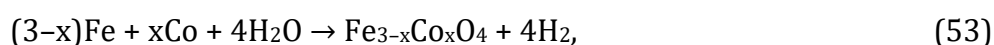
Для измерений T_1 использовалась последовательность инверсионного восстановления спинного эха с временем эха $TE = 6,5$ мс и временем инверсии TI в диапазоне от 50 до 2500 мс. Кривые восстановления сигнала аппроксимировались моноэкспоненциальной функцией для извлечения времени продольной релаксации (T_1) для каждой концентрации.

Для измерений T_2 использовалась многоспиновая последовательность спинного эха с временем повторения (TR) 10 000 мс и набором времен эха (TE) в диапазоне от 8 до 240 мс. Кривая затухания сигнала для каждой концентрации аппроксимировалась моноэкспоненциальной функцией.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТОВ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В БИОМЕДИЦИНЕ И КАТАЛИЗЕ

3.1 МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА

В данном разделе наночастицы $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ (где $x = 0, 0,5, 1,0$) были получены методом мокрого высокоэнергетического шарового измельчения порошка железа (99,99 %) с добавлением дистиллированной воды и поверхностно-активного вещества тринатрийцитрата по реакции (53):



Механохимический синтез проводили с использованием высокоэнергетической шаровой мельницы планетарного типа Активатор-2S (Активатор, Россия), стальные стаканы и шары, соотношение масс шаров к массе смеси составило 200:20, скорость вращения стаканов 800 об./мин., синтез проводили в воздушной среде до 25 часов.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, в процессе синтеза образца $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x = 0$) путем измельчения смеси $\alpha\text{-Fe}$ и H_2O активно протекали процессы окисления $\alpha\text{-Fe}$ ($A2, 1m\bar{3}m$). Это привело к образованию оксида железа Fe_3O_4 ($H1_1, Fd\bar{3}m$) со структурой шпинели (рисунок 9). Массовая доля фазы Fe_3O_4 постепенно увеличивалась с увеличением времени измельчения с 40 % (после 2 часов измельчения) до 84 % (после 24 часов измельчения). Однако после 15 часов измельчения доля Fe_3O_4 переставала изменяться. Данные рентгеноструктурного анализа показали, что размер кристаллитов в процессе измельчения увеличивался (таблица 3), что может быть обусловлено консолидацией частиц после их образования в процессе измельчения.

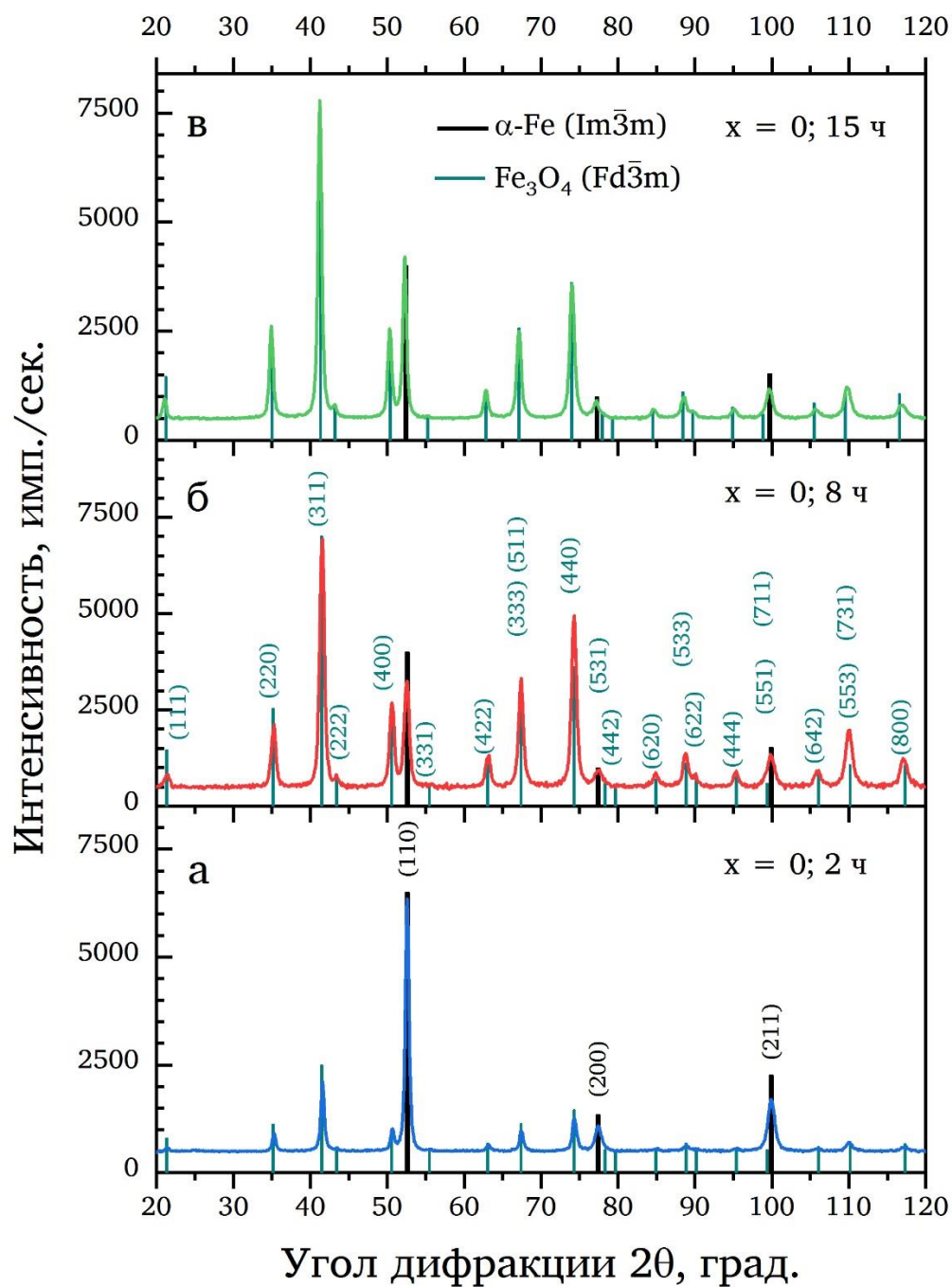


Рисунок 9 – Дифрактограммы образцов $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x = 0$) после высокоэнергетического измельчения в шаровой мельнице в течение: 2 ч (а); 8 ч (б); 15 ч (в)

Таблица 3 – Данные рентгеноструктурного анализа и измерения магнитных свойств образцов $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x = 0$) после высокоэнергетического измельчения в шаровой мельнице

Время, ч	Доля фаз, %		Период решетки а Fe_3O_4 , нм	Размер кристаллитов Fe_3O_4 , нм	Магнитные свойства			
	Fe_3O_4	$\alpha\text{-Fe}$			H_c , кА/м	σ_s , А·м ² /кг	σ_r , А·м ² /кг	σ_r/σ_s
2	40 ± 1	60 ± 2	0,8396 ± 0,0002	11,3 ± 0,5	13 ± 1	135 ± 1	16 ± 1	0,12 ± 0,1
4	64 ± 2	36 ± 2	0,8398 ± 0,0002	13,0 ± 0,8	17 ± 1	125 ± 1	19 ± 1	0,15 ± 0,1
6	58 ± 2	42 ± 2	0,8400 ± 0,0002	12,0 ± 0,9	15 ± 1	124 ± 1	17 ± 1	0,14 ± 0,1
8	77 ± 2	23 ± 1	0,8399 ± 0,0001	14,8 ± 0,6	15 ± 1	118 ± 1	16 ± 1	0,14 ± 0,1
10	75 ± 2	25 ± 1	0,8402 ± 0,0002	14,1 ± 0,8	15 ± 1	106 ± 1	19 ± 1	0,18 ± 0,1
12	81 ± 3	19 ± 1	0,8401 ± 0,0001	16,2 ± 0,7	14 ± 1	104 ± 1	16 ± 1	0,15 ± 0,1
15	82 ± 2	18 ± 1	0,8406 ± 0,0001	15,0 ± 0,8	12 ± 2	101 ± 1	12 ± 1	0,12 ± 0,1
24	84 ± 2	16 ± 1	0,8409 ± 0,0001	16,7 ± 0,6	11 ± 2	95 ± 1	14 ± 1	0,15 ± 0,1

Измерения магнитных свойств образцов $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x = 0$) (рисунок 10, таблица 3) показали, что удельная намагниченность насыщения снижалась в процессе измельчения. Поскольку $\alpha\text{-Fe}$ обладает намного более высокими значениями удельной намагниченности насыщения $\approx 220 \text{ А·м}^2/\text{кг}$ [191, 192] по сравнению с магнетитом $92 \text{ А·м}^2/\text{кг}$ [151, 193], в первую очередь, снижение массовой доли железа и приводит к снижению удельной намагниченности насыщения образца, что полностью соответствует данным фазового анализа. Значения удельной намагниченности насыщения образцов выше $95 \text{ А·м}^2/\text{кг}$ подтвердили наличие остаточного железа. Коэрцитивная сила образцов в процессе измельчения изменялась незначительно.

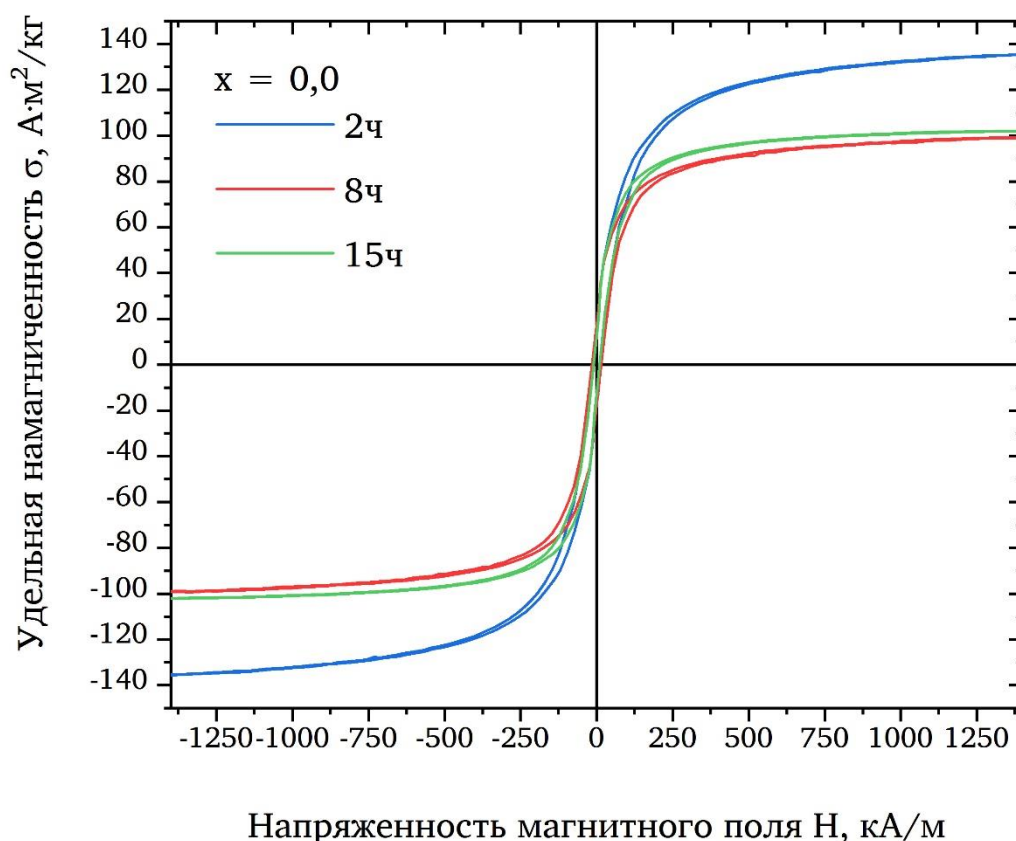


Рисунок 10 – Петли магнитного гистерезиса образцов $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x = 0$)

Фазовый анализ образца $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x = 0,5$) также выявил окисление смеси α -Fe ($A2, \text{Im}\bar{3}m$) и α -Co ($A3, R\bar{6}_3/mmc$) в процессе измельчения и образование феррита кобальта со структурным типом шпинели (рисунок 11, таблица 4). Массовая доля феррита кобальта достигла 85% после 15 часов измельчения. Наблюдался рост периода решетки (по сравнению с образцом $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x = 0$), таблицы 3 и 4) при добавлении Co, что подтвердило образование феррита кобальта. Остаточная фаза α -Fe, вероятно, представляет собой твердый раствор по типу замещения. Твердый раствор Fe-Co невозможно отличить от α -Fe, поскольку атомные радиусы Fe и Co очень близки друг к другу. В связи с этим, соответствующий сдвиг линий на дифрактограмме у фазы α -Fe не наблюдался.

Таблица 4 – Результаты рентгеноструктурного анализа и измерения магнитных свойств образцов $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x = 0,5$) после высокоэнергетического измельчения в шаровой мельнице

Время, ч	Доля фаз, %			Период решетки $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$, нм	Размер кристаллитов $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$, нм	Магнитные свойства			
	$\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$	$\alpha\text{-Fe}$	Co			H_c , кА/м	σ_s , А·м ² /кг	σ_r , А·м ² /кг	σ_r/σ_s
2	32 ± 1	62 ± 1	6 ± 1	$0,8411 \pm 0,0002$	$15,3 \pm 0,9$	17 ± 1	134 ± 1	$13,2 \pm 0,2$	$0,10 \pm 0,1$
5	56 ± 1	42 ± 1	2 ± 1	$0,8385 \pm 0,0002$	$16,2 \pm 0,7$	24 ± 1	115 ± 1	$17,1 \pm 0,2$	$0,15 \pm 0,1$
8	62 ± 1	36 ± 1	2 ± 1	$0,8398 \pm 0,0002$	$16,8 \pm 0,9$	33 ± 1	101 ± 1	$20,4 \pm 0,2$	$0,20 \pm 0,1$
12	79 ± 1	20 ± 1	1 ± 1	$0,8385 \pm 0,0001$	$17,7 \pm 0,7$	38 ± 1	92 ± 1	$23,5 \pm 0,2$	$0,26 \pm 0,1$
15	84 ± 1	16 ± 1	–	$0,8402 \pm 0,0002$	$19,9 \pm 1,0$	40 ± 1	83 ± 1	$25,3 \pm 0,2$	$0,30 \pm 0,1$

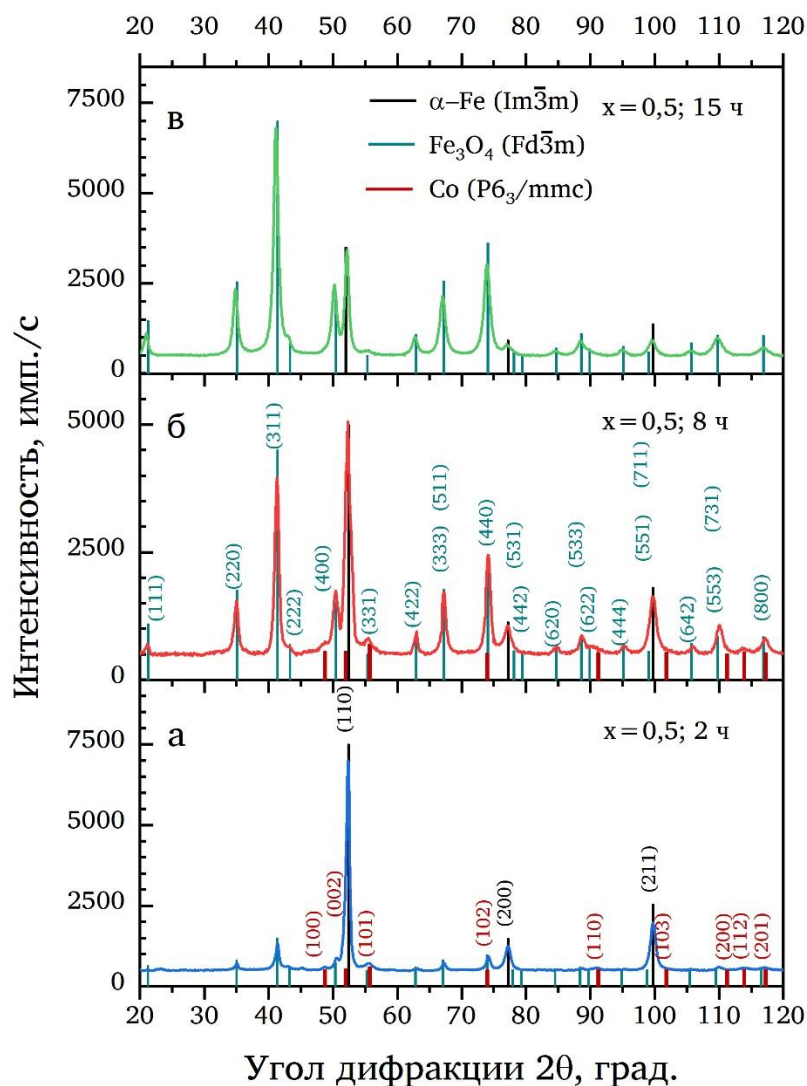


Рисунок 11 – Дифрактограммы образцов $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x = 0,5$) после высокоэнергетического измельчения в шаровой мельнице в течение: (а) 2 ч; (б) 8 ч; (в) 15 ч

Удельная намагниченность насыщения образцов $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x = 0,5$) (рисунок 12, таблица 4) снижалась в процессе измельчения аналогично образцам $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x = 0$). Однако полученные значения были систематически меньше, поскольку замещение Co снижает удельную намагниченность насыщения шпинели и увеличивает значения константы магнитокристаллической анизотропии [194]. Это также повлияло на значения остаточной намагниченности и коэффициента прямоугольности (σ_r/σ_s) образцов, поскольку оба параметра увеличивались в процессе измельчения. После 15 часов измельчения коэффициент прямоугольности (σ_s/σ_r) составил 0,3, что вдвое выше, чем у образцов $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x = 0$). Коэрцитивная сила образцов $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x = 0,5$) увеличивалась в процессе измельчения, поскольку процесс образования феррита кобальта продолжался вплоть до 12 часов измельчения, а фаза элементарного α -Co все еще наблюдалась на дифрактограмме (рисунок 11).

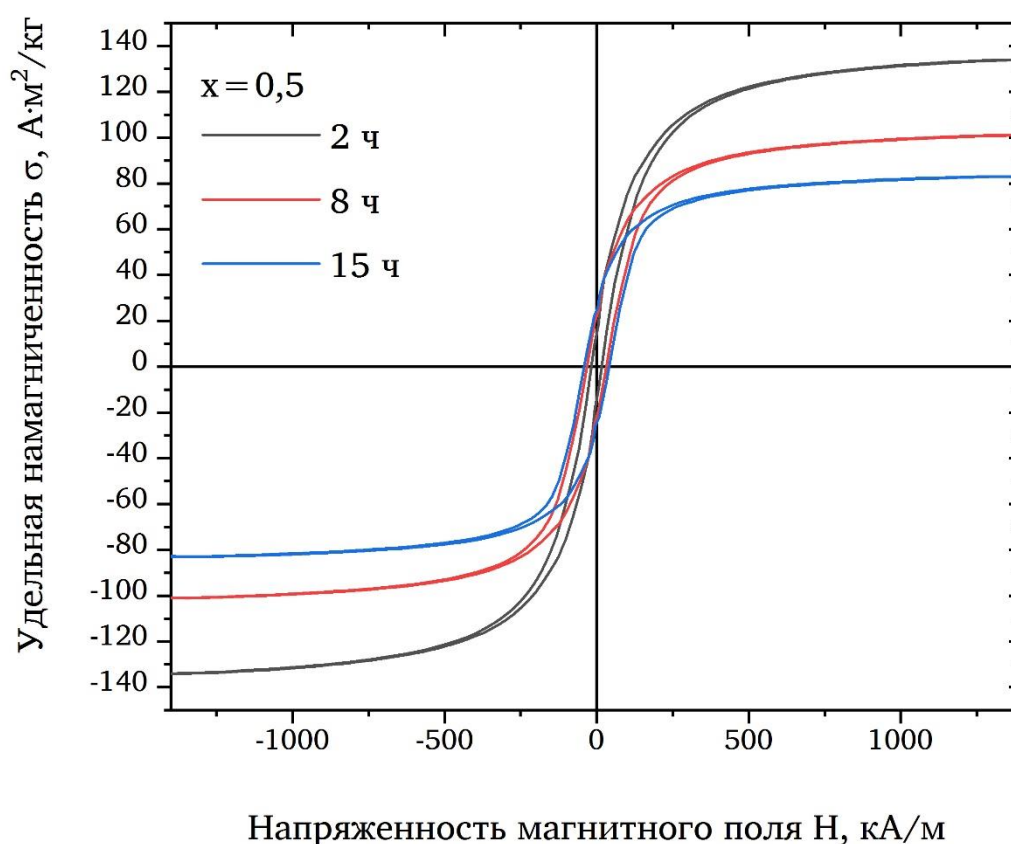


Рисунок 12 – Петли магнитного гистерезиса образцов $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x = 0,5$)

На рисунке 13а представлены петли магнитного гистерезиса образцов $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x = 0,5$) в диапазоне температур 2–300 К, а на рисунке 13б показана зависимость коэрцитивной силы от температуры. Использование закона Шаррока [195, 196, 197] для однодоменных случайно ориентированных невзаимодействующих наночастиц позволяет рассчитать температуру блокировки наночастиц следующим образом:

$$H_c(T) = H_c(T = 0) \cdot \left[1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^{\frac{2}{3}} \right], \quad (54)$$

$$21 \cdot k_B \cdot T_B \approx K_{\text{eff}} \cdot V \quad (55)$$

Для оценки объема наночастиц (V) можно использовать значения температуры блокировки (T_B) и эффективной константы анизотропии (K_{eff}) в уравнении (55), где k_B – постоянная Больцмана, множитель 21 соответствует частоте измерения на вибрационном магнетометре [197]. Экспериментальные значения, соответствующие рисунку 13б, позволили определить $T_B \approx 344$ К. Согласно [198], константа анизотропии феррита кобальта $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ постепенно увеличивается в диапазоне $x \in [0; 0,67]$. Использование линейной интерполяции K_{eff} (263 кДж/м³ для феррита кобальта $x = 0,5$) дает значения диаметра наночастиц ≈ 10 нм, что примерно соответствует данным рентгеноструктурного анализа.

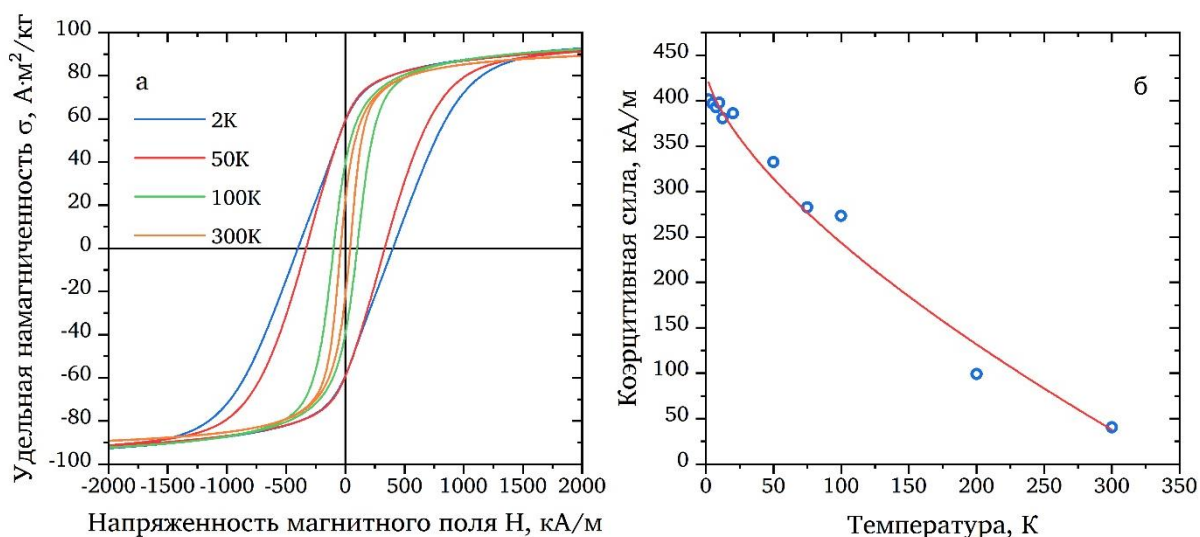


Рисунок 13 – Магнитные свойства образца $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x = 0,5$) после 15 ч измельчения при 2–300 К: (а) Петли гистерезиса; (б) Температурная зависимость коэрцитивной силы с аппроксимацией с помощью выражения (54)

Результаты исследования образцов $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x = 1,0$) также выявили протекание аналогичных процессов окисления $\alpha\text{-Fe}$ и $\alpha\text{-Co}$ с образованием феррита $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ со структурой обращенной шпинели (рисунок 14); кинетика этого процесса была аналогична образцам $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x = 0,5$). Однако в случае образцов $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x = 1,0$) образование фаз Co_3O_4 ($\text{H}1_1, \text{Fd}\bar{3}\text{m}$) и $\text{CoO}(\text{OH})$ ($\text{F}5_1, \text{R}\bar{3}\text{m}$) наблюдалось после кратковременного измельчения (до 5 часов). Фаза типа $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ может быть представлена твердым раствором Fe-Co вместо $\alpha\text{-Fe}$ по той же причине, что описана в фазовом анализе образцов $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x = 0,5$). Удельная намагниченность насыщения образцов $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x = 1,0$) после 15-часового измельчения была ниже, чем у образца Fe_3O_4 ($x = 0$), что было обусловлено высоким содержанием кобальта (таблица 5, рисунок 14). По той же причине коэрцитивная сила, остаточная намагниченность и отношение прямоугольности (σ_s/σ_r) были выше, так как они напрямую определяются значениями константы магнитокристаллической анизотропии. Магнитные свойства образцов $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x = 1,0$) были значительно схожи со свойствами образцов $x = 0,5$. Согласно [198], константа магнитокристаллической анизотропии магнетита составляет 11 кДж/м^3 . Она постепенно увеличивается до 294 кДж/м^3 при $x = 0,67$, а затем уменьшается до 200 кДж/м^3 при $x = 1$ [198, 199]. Следовательно, константы магнитокристаллической анизотропии образцов $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x = 1,0$) и $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x = 0,5$) должны быть соизмеримы уровне, что объясняет сходство их магнитных свойств.

Таблица 5 – Данные рентгеноструктурного анализа и измерения магнитных свойств образцов $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x = 1,0$) после высокоэнергетического измельчения в шаровой мельнице

Время, ч	Доля фаз, %				Период решетки а Fe_3O_4 , нм	Размер кристаллитов Fe_3O_4 , нм	Магнитные свойства			
	$\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$	$\alpha\text{-Fe}$	Co	$\text{CoO}(\text{OH})$			H_c , кА/м	σ_s , $\text{А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$	σ_r , $\text{А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$	σ_r/σ_s
2	35 ± 1	55 ± 1	5 ± 1	5 ± 1	$0,8435 \pm 0,0002$	$15,7 \pm 0,8$	16 ± 1	142 ± 1	$14,3 \pm 0,2$	$0,10 \pm 0,1$
5	56 ± 1	40 ± 1	4 ± 1	–	$0,8442 \pm 0,0002$	$17,1 \pm 0,7$	26 ± 1	110 ± 1	$19,0 \pm 0,2$	$0,17 \pm 0,1$
8	72 ± 1	27 ± 1	1 ± 1	–	$0,8470 \pm 0,0002$	$18,5 \pm 0,6$	32 ± 1	109 ± 1	$23,4 \pm 0,2$	$0,21 \pm 0,1$
12	75 ± 1	25 ± 1	–	–	$0,8485 \pm 0,0001$	$19,2 \pm 0,6$	44 ± 1	100 ± 1	$26,6 \pm 0,2$	$0,27 \pm 0,1$
15	85 ± 1	15 ± 1	–	–	$0,8489 \pm 0,0002$	$21,3 \pm 0,7$	39 ± 1	81 ± 1	$23,0 \pm 0,2$	$0,28 \pm 0,1$

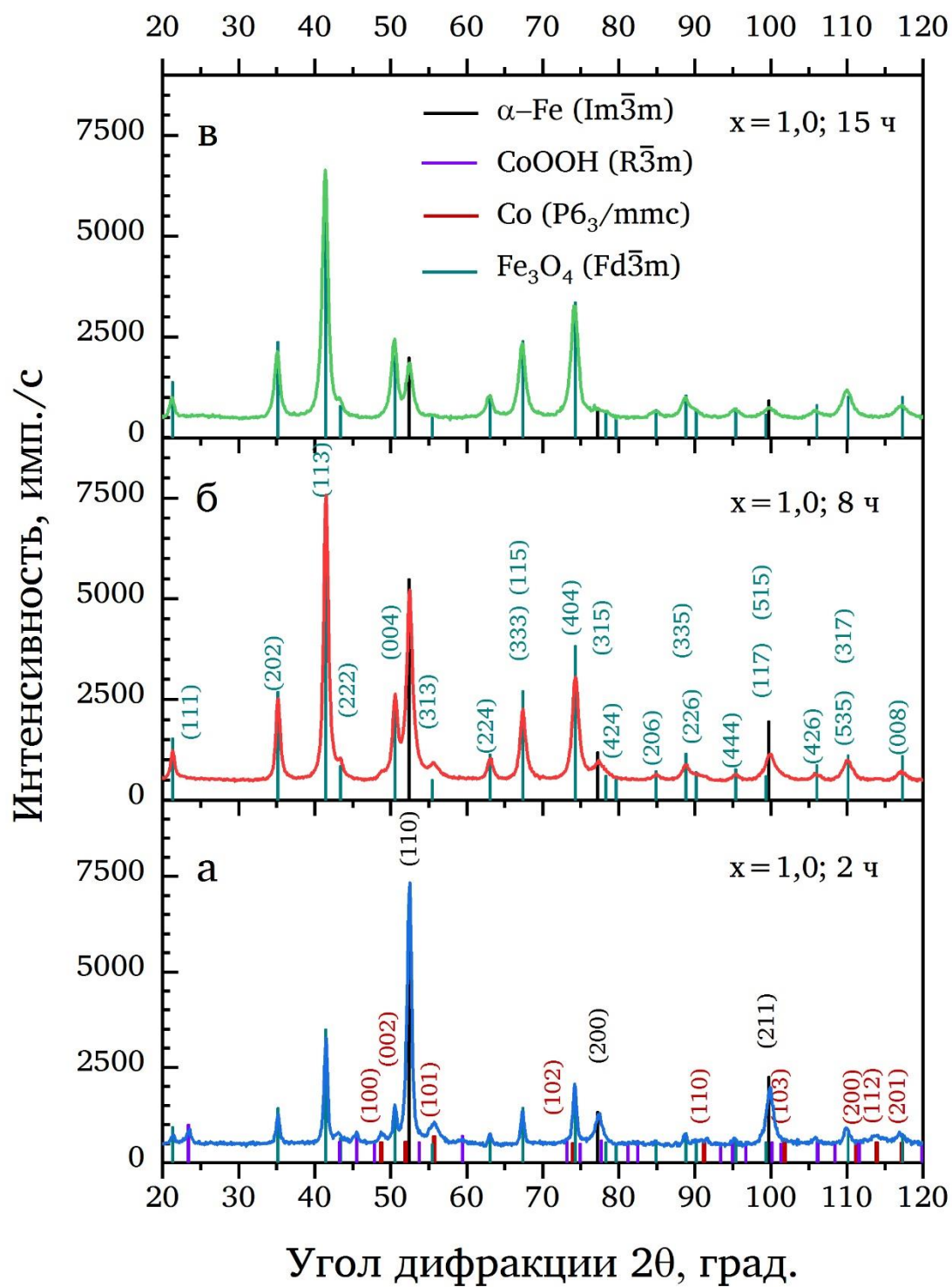


Рисунок 14 – Дифрактограммы образцов $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x = 1,0$) после высокоэнергетического измельчения в шаровой мельнице в течение: (а) 2 ч; (б) 8 ч; (в) 15 ч

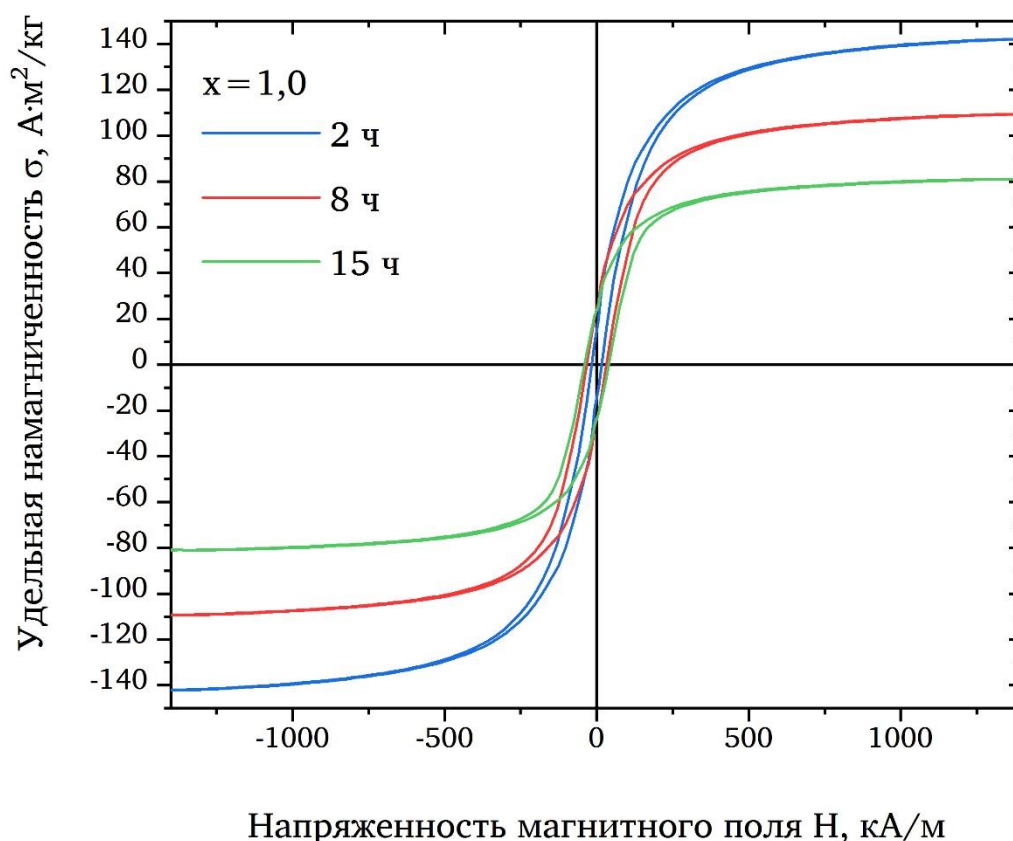


Рисунок 15 – Петли магнитного гистерезиса образцов $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x = 1,0$)

Мессбауэровские спектры (рисунок 16) образцов $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x = 0$) и $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x = 0,5$) можно охарактеризовать тремя секстетами (таблица 6). Значения сверхтонкого магнитного поля секстетов $\mu_0 H_{\text{hf}} \approx 48,125$ Тл (компоненты S1) и $\mu_0 H_{\text{hf}} \approx 45,625$ Тл (компоненты S2) соответствуют тетраэдрическому и октаэдрическому окружению ионов Fe в структуре обращенной шпинели, соответственно. Секстет S3 со значением сверхтонкого магнитного поля $\mu_0 H_{\text{hf}} \approx 32,75 - 34,125$ Тл соответствует α -Fe, а увеличение значения указывает на образование твердого раствора кобальта в α -Fe, поскольку известно, что кобальт увеличивает значения сверхтонкого магнитного поля [200]. С увеличением содержания кобальта наблюдалось увеличение относительной доли секстета твердого раствора на основе α -Fe, что было связано с уменьшением концентрации Fe в фазе $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$.

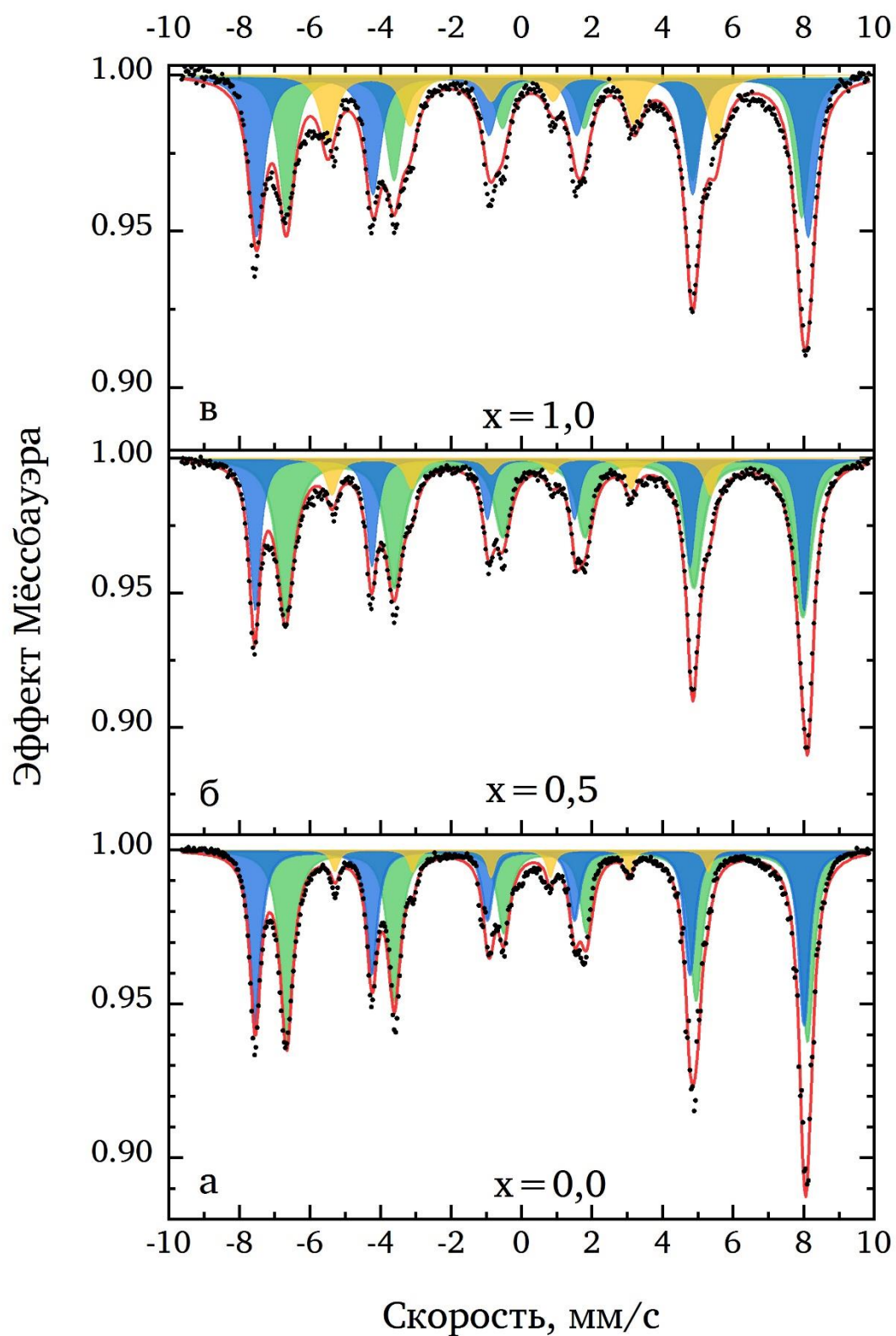


Рисунок 16 – Мессбауэровские спектры образцов после 15 часов высокоэнергетического измельчения в шаровой мельнице: (а) $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x = 0$); (б) $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x = 0,5$); (в) $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x = 1,0$).

Таблица 6 – Сверхтонкие параметры мессбауэровских спектров образцов $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ после 15 часов высокоэнергетического измельчения в шаровой мельнице (I_s – изомерный сдвиг, Q_s – квадрупольное расщепление, $\mu_0 H_{hf}$ – сверхтонкое магнитное поле).

Образец	Компоненты	I_s , мм/с	Q_s , мм/с	$\mu_0 H_{hf}$, Тл	Доля компоненты, %
$\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x = 0$)	S1	0,2516	-0,0386	48,08	39,24
	S2	0,7014	0,0545	45,63	55,09
	S3	-0,0080	0,0225	32,70	5,67
$\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x = 0,5$)	S1	0,2919	-0,0085	48,53	33,22
	S2	0,6410	0,0054	45,31	57,21
	S3	-0,0029	-0,0040	33,15	9,57
$\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x = 1,0$)	S1	0,2867	-0,0202	48,25	33,02
	S2	0,6355	0,0088	45,30	48,07
	S3	0,0292	-0,0032	34,13	18,91

Согласно данным ПЭМ (рисунок 17) образцы после 15 ч измельчения представляли собой дисперсные частицы с размерами в десятки нанометров. Для более детального анализа для всех образцов были построены гистограммы распределения (рисунок 17). Распределения описывались логнормальными распределениями со следующим средними размерами частиц: 16 ± 7 нм для образца $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x = 0$), 16 ± 5 нм для образца $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x = 0,5$), 14 ± 5 нм для образца $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x = 1,0$). Полученные данные согласуются с результатами рентгеноструктурного анализа и размерами, оцененными с использованием закона Шаррока. Детальный анализ светопольных изображений отдельных частиц не выявил наличия дополнительного контраста внутри частиц, что подтвердило отсутствие субструктурных элементов синтезированных частиц. Однодоменный критический размер феррита кобальта считается равным 28 нм [201], 34 нм [202], 40 нм [203, 204], 80 нм [205] или даже 100 нм [206] в зависимости от условий синтеза и структуры конечного материала. Следовательно, все полученные частицы имели средний размер кристаллитов менее 28 нм, поэтому они должны были находиться в однодоменном состоянии.

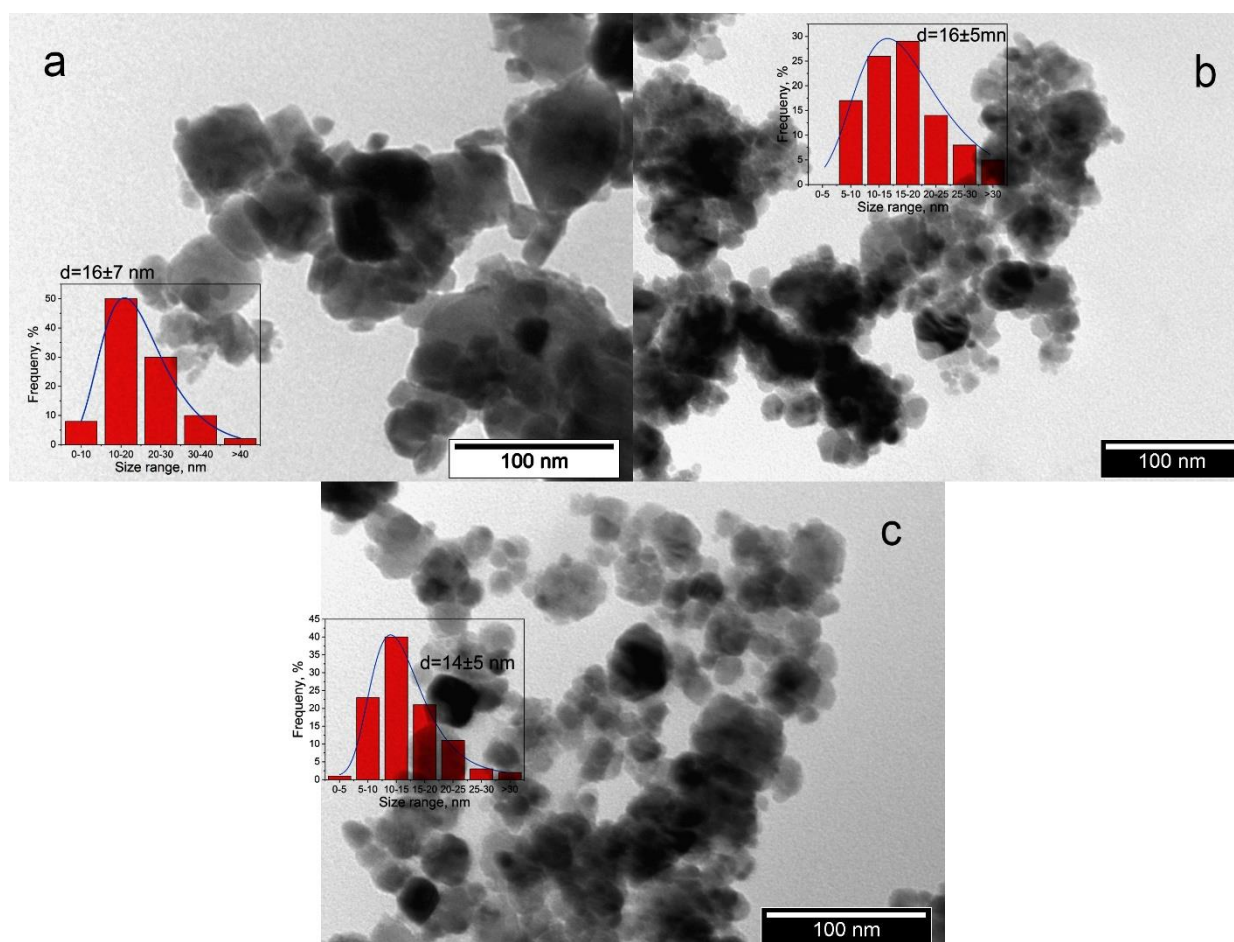


Рисунок 17 – Изображения образцов, полученные с помощью ПЭМ после 15 ч измельчения: (а) $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x = 0$); (б) $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x = 0,5$); (в) $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x = 1,0$).

Результаты температуры нагрева образцов $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ при внесении в высокочастотное поле (рисунок 18, таблица 7) показали выраженный нагрев образцов $x = 0.0$ и $x = 1.0$. Образец $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x = 0$) быстро нагрелся, на 63 градуса, после выдержки в течение 37 с во внешнем магнитном поле. Высокие значения расчетных параметров SLP и ILP, приведенные в Таблице 7, объясняются в основном соотношением коэрцитивной силы образца и амплитуды переменного поля. Удельные потери образцов $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x = 0.5$) и $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x = 1.0$) были снижены, поскольку их коэрцитивная сила превышает значение амплитуды переменного поля, поэтому процесс перемагничивания происходит по частной петле магнитного гистерезиса меньшей площади. Более того, образец $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x = 0$) обладал самым высоким значением намагниченности насыщения по сравнению с другими образцами, поскольку остаточное $\alpha\text{-Fe}$ увеличивает площадь петли магнитного гистерезиса. Экспериментальные значения SLP и ILP были не ниже, чем у агентов на основе оксида железа, включая феррит кобальта.

Таблица 7 – Результаты измерений магнитной гипертермии образцов $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$.

Образец (x)	Время нагрева, сек.	Частота поля f, кГц	Амплитуда поля H, кА/м	Температура начала нагрева T_{initial} , °C	Температура конца нагрева T_{final} , °C	SLP, Вт/г	ILP, $\text{нН}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$
$\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ (x = 0)	37	261	20	21	84	164	1,57
$\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ (x = 0,5)	37	261	20	21	–	–	–
$\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ (x = 1,0)	37	261	20	21	47	68	0,65

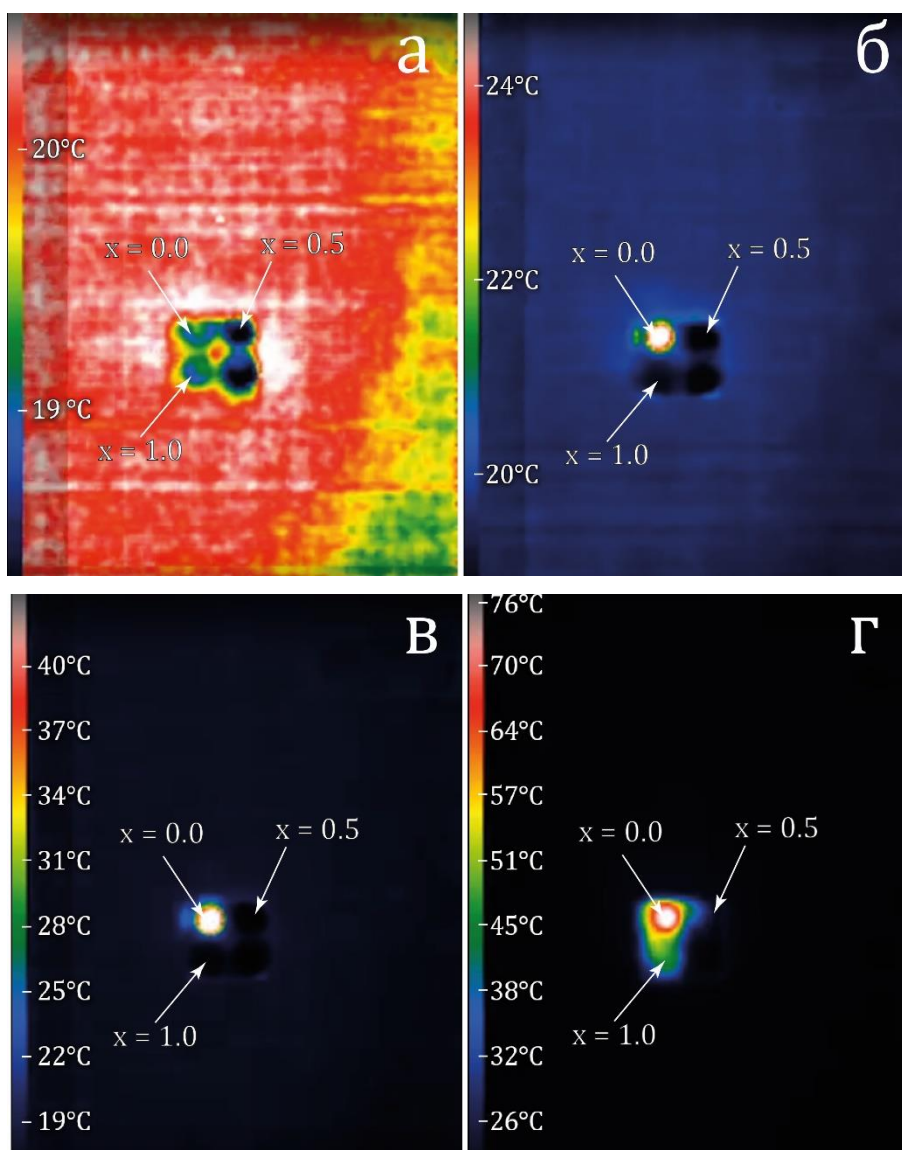


Рисунок 18 – Нагрев образцов во внешнем магнитном поле через 0 сек. (а), 15 сек. (б), 20 сек. (в), 40 сек. (г) после включения поля

3.2 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА

В данном разделе для получения магнетита использовали порошок железа (99,99 %) и водный раствор перекиси водорода (37 %), которые смешивались и загружались в стаканы для механохимического синтеза. Механохимический синтез проводили с использованием высокоэнергетической шаровой мельницы планетарного типа Активатор-2S (Активатор, Россия), стальные стаканы и шары, соотношение масс шаров к массе смеси составило 200:20, скорость вращения стаканов 800 об./мин., синтез проводили в воздушной среде в течение 25 часов. На следующем этапе полученный магнетит подвергался мокрому измельчению с использованием шаровой мельницы РМ400 (Retsch, Германия). В качестве гарнитуры использовали стальные стаканы и шары с размерами 3–15 мм, скорость вращения стаканов 400 об./мин., Измельчение проводилось в среде воды и октадецена с максимальной длительностью 50 часов. В качестве поверхностноактивных веществ (ПАВ) для воды использовали цитрат натрия (97 %), соотношение масс шаров, порошка, воды и цитрата натрия составило: 200:2:20:1. Для октадецена использовали олеиновую кислоту, а соотношение масс шаров, порошка, октадецена и олеиновой кислоты составило: 200:2:30:2.

По данным фазового анализа (рисунок 19а) использование перекиси водорода вместо воды, за счет создания более окислительной среды, позволяет проводить полное окисление железа с достижением однофазного состояния в процессе механохимического синтеза в течение 25 часов. Результаты мессбауэровской спектроскопии подтверждают образование магнетита (рисунок 19б), поскольку на спектре присутствует два секстета, соответствующие наличию ионов железа в двух неэквивалентных позициях с тетраэдрическим и октаэдрическим окружением кислородом. Секстет S^T с изомерным сдвигом 0,28 мм/с соответствует тетраэдрическому окружению, а секстет S^O с изомерным сдвигом 0,66 мм/с – октаэдрическому окружению ионов железа. Отношение площади секстета тетраэдрической позиции (S^T) к площади октаэдрической позиции (S^O) близко к 0,5, что соответствует стехиометрическому магнетиту, поскольку в структуре шпинели октаэдрических позиций в два раза больше.

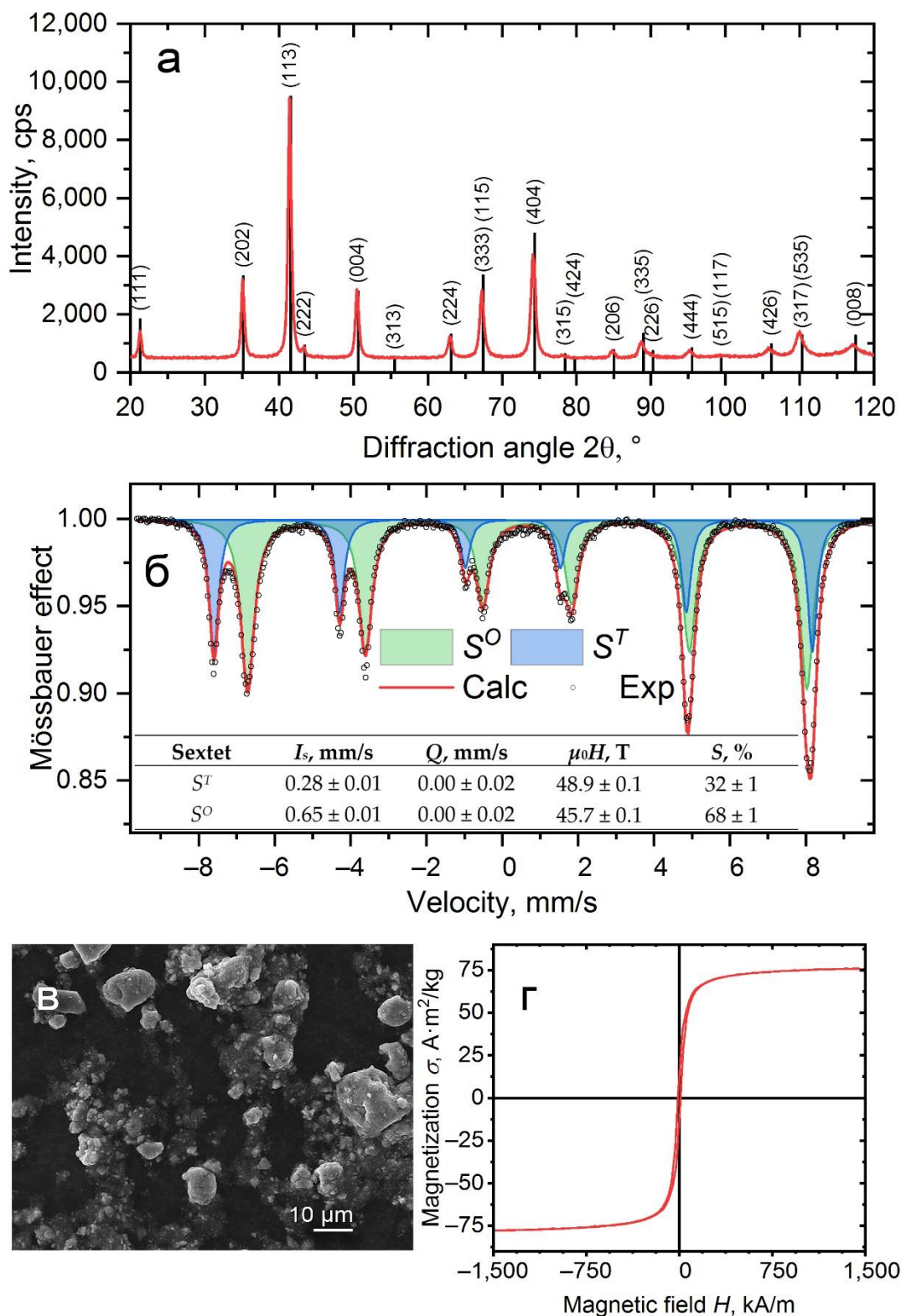


Рисунок 19 – Дифрактограмма (а), мессбауэровский спектр (б), микроструктура (в) и магнитные свойства (г) образца, полученного методом механосинтеза в среде перекиси водорода в течение 25 ч

По данным СЭМ (рисунок 19в) полученные порошки представляли собой агломераты с размерами порядка 10 мкм, которые состоят из более мелких частиц с размерами < 1 мкм. Синтезированные образцы имели сниженные значения $75,8 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$, по сравнению со стехиометрическим магнетитом в массивном состоянии ($92 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ [151, 193, 207]). Более низкие значения намагниченности насыщения могут быть связаны с наличием других фаз, прежде всего гематита, однако присутствие других фаз не обнаруживается ни по данным фазового анализа (рисунок 19а), ни по данным мессбауэровской спектроскопии (рисунок 19б). Снижение намагниченности также может быть связано с образованием наночастиц, для которых уменьшение размера приводит к снижению анизотропии частиц за счет увеличения вклада поверхности. Данный эффект характерен для наночастиц и неоднократно наблюдался на наночастицах магнетита [110] и других систем [208, 209]. Таким образом, синтезированные частицы имеют очень широкое распределение по размерам и не могут использоваться для биомедицинских приложений поэтому полученный образец был подвергнут измельчению в двух средах: воде с добавкой в качестве ПАВ цитрата натрия и в октадецене с добавкой в качестве ПАВ олеиновой кислоты.

3.2.1 Исследование влияния измельчения в воде с добавкой цитрата натрия

Полученный с использованием перекиси водорода порошок магнетита подвергался измельчению в водной среде с добавкой цитрата натрия в течение 5, 10, 20, 30 и 50 часов. После каждого интервала стаканы полностью освобождались и проводилось комплексное исследование полученных материалов. По результатам фазового анализа измельчение не приводит к изменению фазового состава (рисунок 20, таблица 8) образцы при измельчении до 50 часов по-прежнему однофазные и содержат только магнетит. Период решетки магнетита не меняется в пределах погрешности, однако анализ уширения дифракционных линий показал, что в процессе измельчения средний размер кристаллитов монотонно уменьшается с $23,7 \pm 0,5$ до $11,6 \pm 0,3$ нм. Результаты измерения магнитных свойств (рисунок 20а, таблица 8) показывают, что в процессе измельчения происходит снижение намагниченности насыщения, что связано с увеличением доли наночастиц за счет снижения анизотропии частиц из-за увеличения вклада поверхности. Уменьшение коэрцитивной силы связано с образованием суперпарамагнитных частиц поскольку

переход в суперпарамагнитное состояние для магнетита наблюдается в диапазоне 10 нм [104]. Однако рентгеноструктурный анализ и измерения магнитных свойств являются интегральными методами и не дают информации о распределении частиц по размерам, количество наночастиц в синтезированных образцах является достаточно важным вопросом. Для оценки количества наночастиц по отношению к общей массе образца в зависимости от времени измельчения предложена следующая методика. Полученные измельчением образцы в водном растворе обрабатывались ультразвуком и определялась концентрация железа (измельченное состояние (ИС)), затем растворы подвергались центрифугированию в режиме 2 000 об./мин. в течение 10 минут (центрифугированное состояние (ЦС)) и повторному определению концентрации железа. В процессе центрифугирования крупные частицы осаждались, а надосодочная жидкость содержала стабильные наночастицы, на двух полученных фракциях также методом ДРС был определен средний гидродинамический размер частиц, а доля стабильных в растворе наночастиц оценивалась с использованием выражения (56):

$$\alpha_{\text{стаб}} = \frac{C_{\text{ЦС}}}{C_{\text{ИС}}} \cdot 100\% \quad (56)$$

где $\alpha_{\text{стаб}}$ – доля стабильных в водном растворе наночастиц;

$C_{\text{ИС}}$ – концентрация железа в растворе после измельчения (измельченное состояние);

$C_{\text{ЦС}}$ – концентрация железа в растворе после центрифугирования (центрифугированное состояние).

Таблица 8 – Результаты фазового анализа и магнитных свойств образцов при измельчении в водной среде с добавками цитрата натрия

Время измельче- ния, ч	Параметры фазы Fe ₃ O ₄		Магнитные свойства			SLP ИС, Вт/г	SLP ЦС, Вт/г
	Период решетки, нм (±0,0003)	Размер кристал- литов, нм	H _c , кА/м	σ _r , Ам ² /кг	σ _s , Ам ² /кг		
0	0,8377	23,7 ± 0,5	11,5 ± 0,6	11,9 ± 0,2	75,8 ± 0,7	–	–
5	0,8379	20,6 ± 0,5	11,4 ± 0,6	10,8 ± 0,2	70,9 ± 0,7	1147 ± 57	139 ± 21
10	0,8383	17,5 ± 0,4	11,4 ± 0,6	10,4 ± 0,2	67,0 ± 0,6	1116 ± 56	124 ± 20
20	0,8379	14,9 ± 0,3	8,9 ± 0,4	6,7 ± 0,1	58,3 ± 0,6	727 ± 43	100 ± 19
30	0,8382	12,5 ± 0,3	7,2 ± 0,4	5,6 ± 0,1	58,2 ± 0,6	473 ± 38	139 ± 23
50	0,8377	11,6 ± 0,3	5,9 ± 0,3	5,0 ± 0,1	57,1 ± 0,5	218 ± 23	119 ± 17

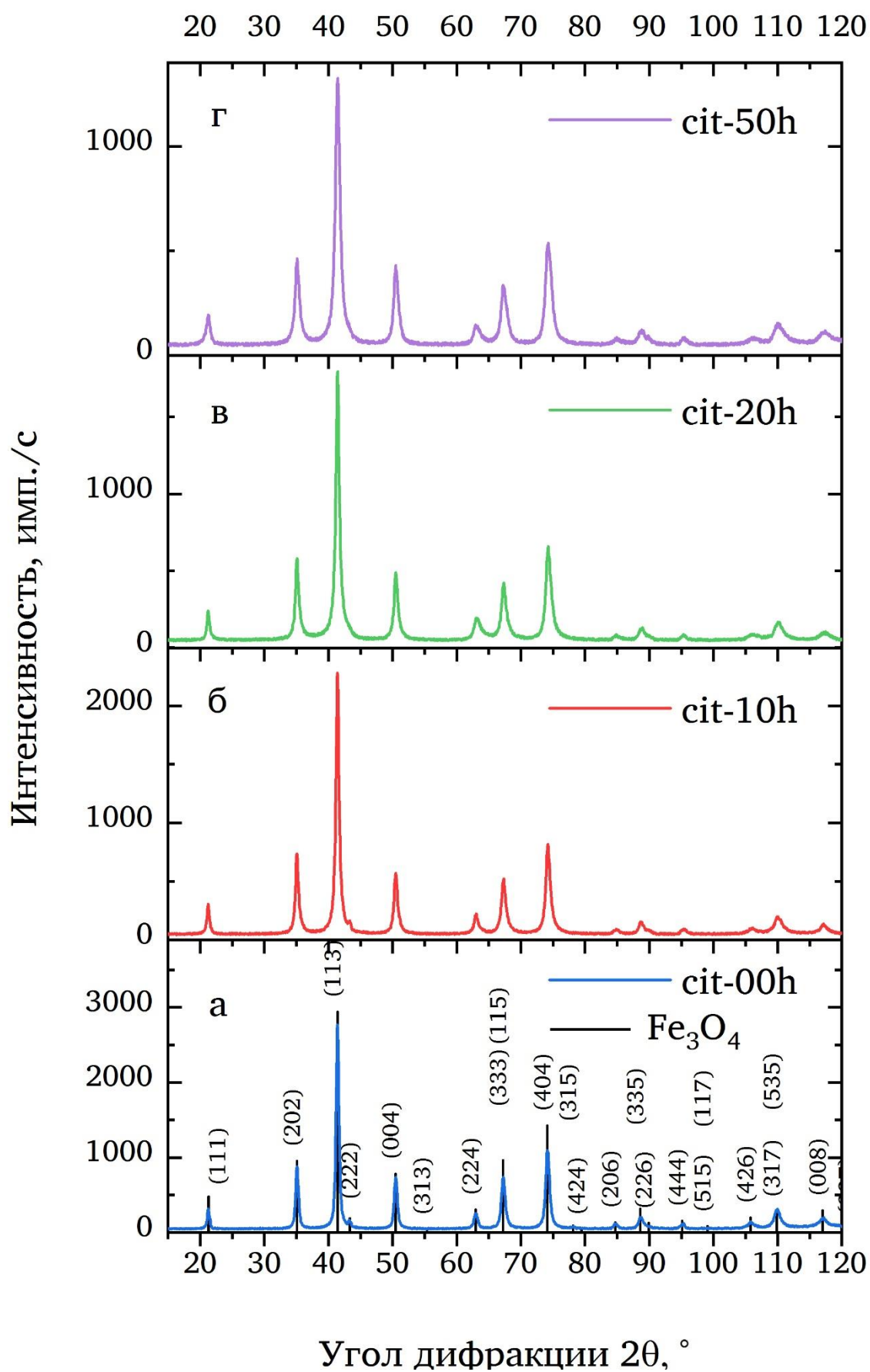


Рисунок 20 – Дифрактограммы образцов, полученных измельчением в течение 0 ч (а), 10 ч (б), 20 ч (в), 50 ч (г) в водной среде с добавками цитрата натрия

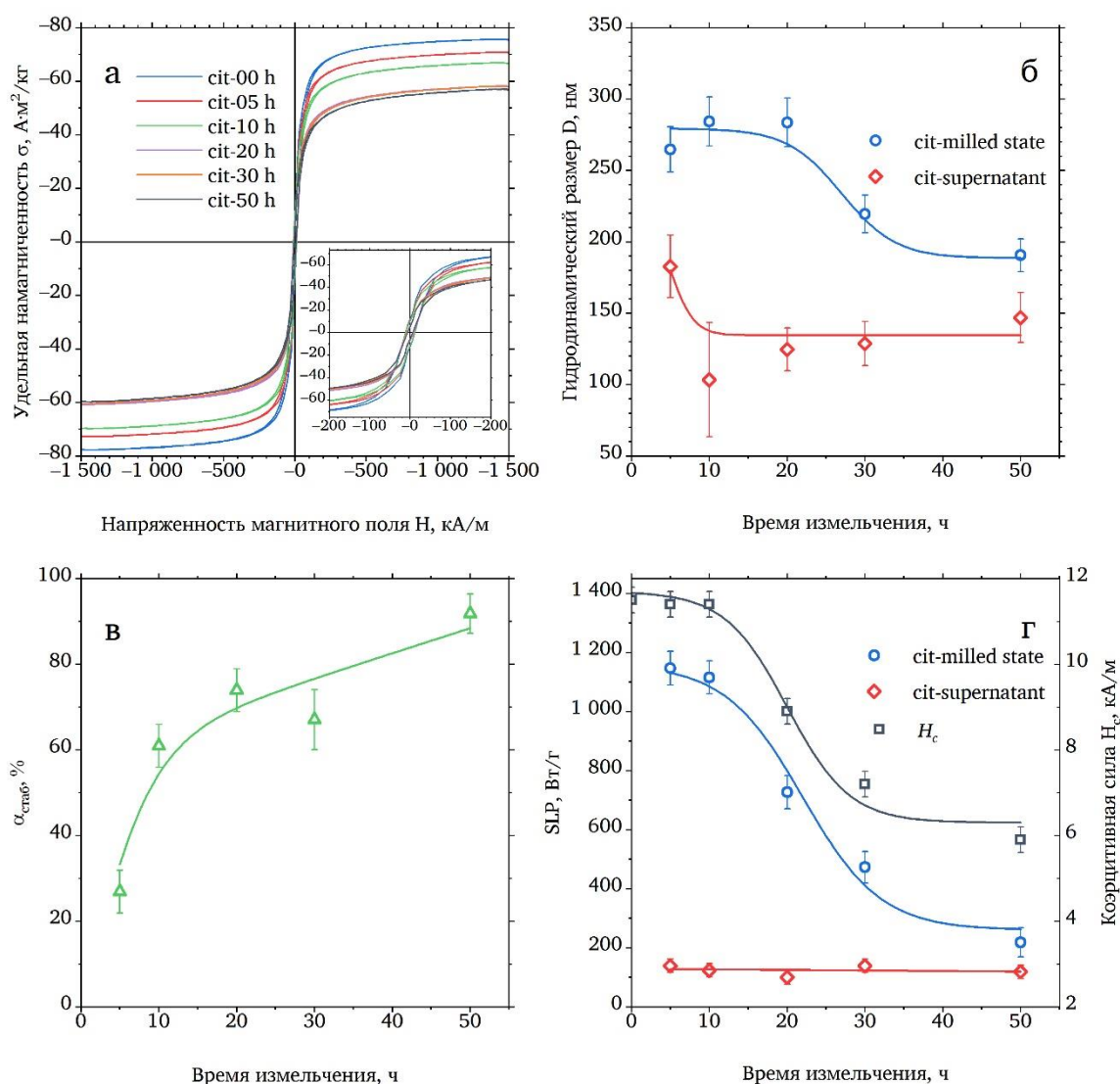


Рисунок 21 – Результаты исследования частиц Fe_3O_4 , полученных методом мокрого измельчения в среде воды с добавкой цитрата натрия: магнитные свойства (а), результаты ДСР для измельченного и центрифугированного состояния (б), доля стабильных в водном растворе наночастиц (в), SLP для измельченного и центрифугированного состояния в зависимости от H_c (г).

Результаты измерения гидродинамического размера (рисунок 21б) показали, что при малых временах измельчения (меньше 20 часов) средний размер частиц в ИС составляет около 250 – 300 нм, в ЦС средний размер частиц резко снижается (за 5 часов) и далее находится на уровне 100 – 150 нм. При достижении 50 ч измельчения средний размер частиц в ИС приближается к среднему размеру частиц в ЦС. Результаты исследования доли стабильных наночастиц (рисунок 21в) показывают, что их доля непрерывно растет в процессе измельчения и при 50 ч измельчения достигает 90 %. Однако результаты РСА и магнитных свойств указывают на то, что

после измельчения в течение 50 ч, в образце присутствуют суперпарамагнитные частицы, что не согласуется с данными ДРС. По всей видимости, суперпарамагнитные частицы в процессе центрифугирования все же слипаются, образуя стабильные конгломераты с размерами 100 – 150 нм, которые видны на измерениях ДРС. Полученные значения собственных удельных потерь (рисунок 21г) показывают, что для осадка параметры потерь практически не зависят от времени измельчения и составляют 150–170 Вт/г, это полностью подтверждается зависимостью размера наночастиц (рисунок 21б, ЦС), поскольку из-за малого размера образцы имеют малую коэрцитивную силу, что снижает потери на перемагничивание. Наоборот, образцы в ИС при малых временах измельчения (< 20 ч.) обладают очень высокими значениями удельных потерь из-за высоких значений коэрцитивной силы, которая связана с большим размером частиц 250 – 300 нм [210]. Увеличение времени измельчения ведет к уменьшению размера частиц, снижению коэрцитивной силы в ИС и снижению коэрцитивной силы, однако при 50 ч измельчения значения SLP для ИС и ЦС сравниваются за счет достижения сопоставимого размера частиц.

Результаты ПЭМ образца магнетита, измельченного в водной среде с добавками цитрата натрия в течение 50 часов, (рисунок 22а) подтверждают данные РСА. На светлопольных изображениях присутствуют мелкие частицы с размерами порядка 10 нм равноосной формы. Дифракционная картина соответствует системе линий магнетита (рисунок 22б). На темнопольных изображениях также видны отчетливо видны очень мелкие частицы, находящиеся в отражающем положении, используя темнопольные изображения, была построена гистограмма распределения (рисунок 22г) частиц по размерам, а полученные средние значения в 10 нм хорошо коррелируют с данными РСА и доказывают, что данные частицы при центрифугировании склонны к слипанию и метод ДРС, в данном случае, анализирует именно агломераты частиц, слипшихся после центрифугирования.

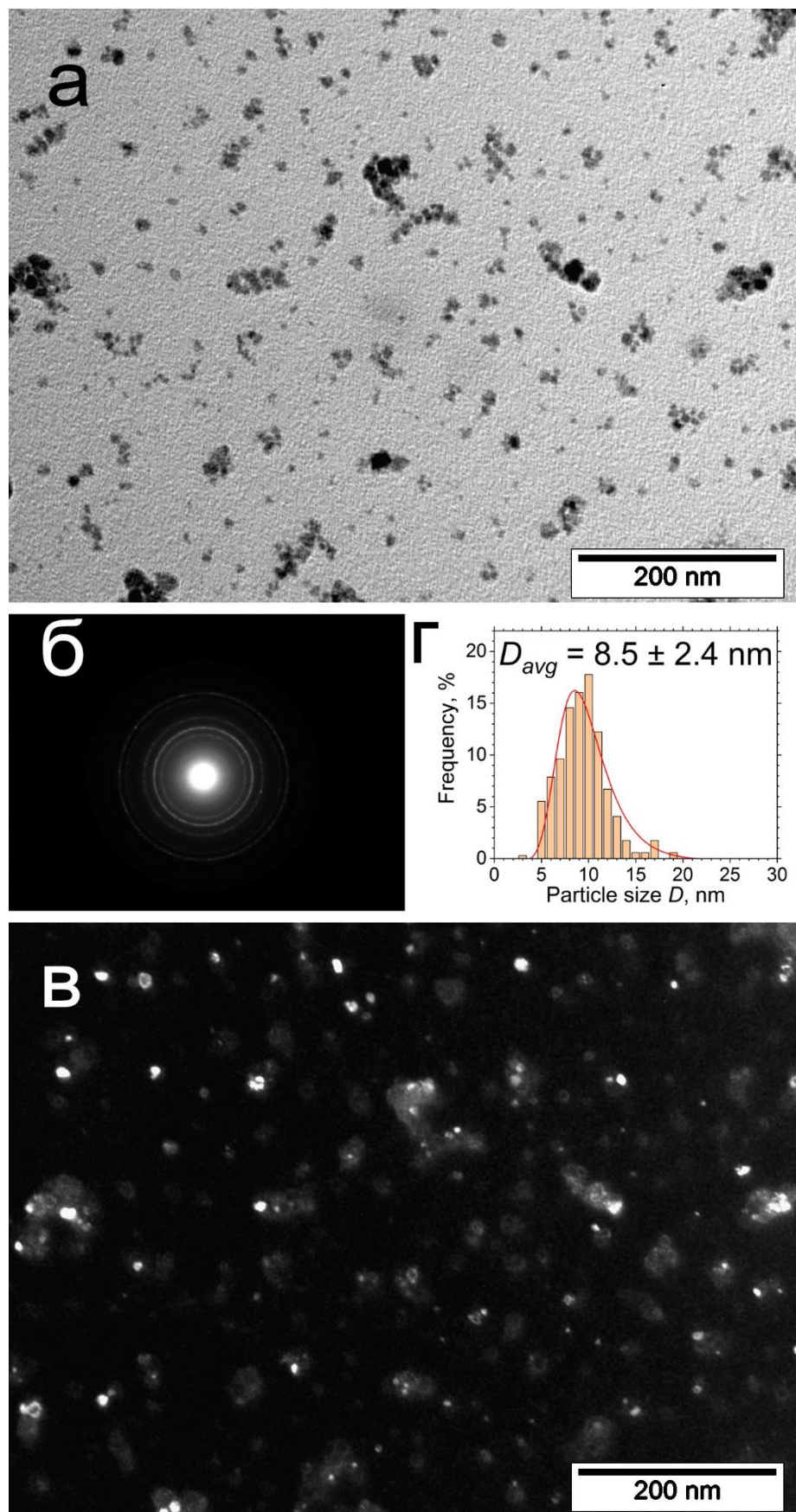


Рисунок 22 – Результаты ПЭМ образца магнетита, измельченного в водной среде с добавками цитрата натрия в течение 50 часов: светлопольное изображение (а), дифракционная картина (б), темнопольное изображение (в) и гистограмма распределения частиц по размерам

3.2.2 Исследование влияния измельчения в среде октадецена с добавкой олеиновой кислоты

Аналогичные исследования влияния длительности измельчения магнетита были проведены в среде октадецена с добавкой олеиновой кислоты. После измельчения в течение 5, 10, 20, 30 и 50 часов стаканы с образцами полностью освобождались, образцы отмывались от октадецена в дихлорметане и переводились в водную среду для проведения исследований. По данным фазового анализа измельчение в среде октадецена с добавками олеиновой кислоты не приводит к изменению фазового состава (рисунок 23, таблица 9) при измельчении до 50 часов, так же, как и при измельчении с цитратом натрия все измельченные образцы однофазные и содержат только магнетит. Период решетки магнетита не меняется в пределах погрешности, однако анализ уширения дифракционных линий показал, что в процессе измельчения средний размер кристаллитов монотонно уменьшается с $23,7 \pm 0,5$ до $14,1 \pm 0,3$ нм (таблица 9). Сравнение размеров кристаллитов образцов в разных средах (таблицы 8 и 9) показал, что в среде воды с цитратом натрия достигаются меньшие средние размеры кристаллитов в $11,6 \pm 0,3$ нм.

Таблица 9 – Результаты фазового анализа и магнитных свойств образцов при измельчении в среде октадецена с добавками олеиновой кислоты

Время измельчения, ч	Параметры фазы Fe_3O_4		Магнитные свойства			SLP	SLP
	Период решетки, нм	Размер кристаллитов, нм	H_c , кА/м	σ_r , Ам ² /кг	σ_s , Ам ² /кг	ИС, Вт/г	ЦС, Вт/г
0	$0,8377 \pm 0,0003$	$23,7 \pm 0,5$	$11,5 \pm 0,6$	$11,9 \pm 0,2$	$75,8 \pm 0,7$	–	–
5	$0,8376 \pm 0,0003$	$21,9 \pm 0,5$	$11,2 \pm 0,6$	$11,5 \pm 0,2$	$69,5 \pm 0,7$	405 ± 16	193 ± 14
10	$0,8385 \pm 0,0003$	$19,4 \pm 0,4$	$11,4 \pm 0,6$	$11,0 \pm 0,2$	$66,9 \pm 0,6$	386 ± 15	211 ± 15
20	$0,8374 \pm 0,0003$	$16,2 \pm 0,3$	$11,4 \pm 0,4$	$9,6 \pm 0,1$	$62,2 \pm 0,6$	386 ± 15	206 ± 14
30	$0,8388 \pm 0,0003$	$15,2 \pm 0,3$	$10,6 \pm 0,4$	$9,0 \pm 0,1$	$62,4 \pm 0,6$	290 ± 12	183 ± 14
50	$0,8379 \pm 0,0003$	$14,1 \pm 0,3$	$10,1 \pm 0,3$	$8,7 \pm 0,1$	$61,7 \pm 0,5$	270 ± 14	198 ± 14

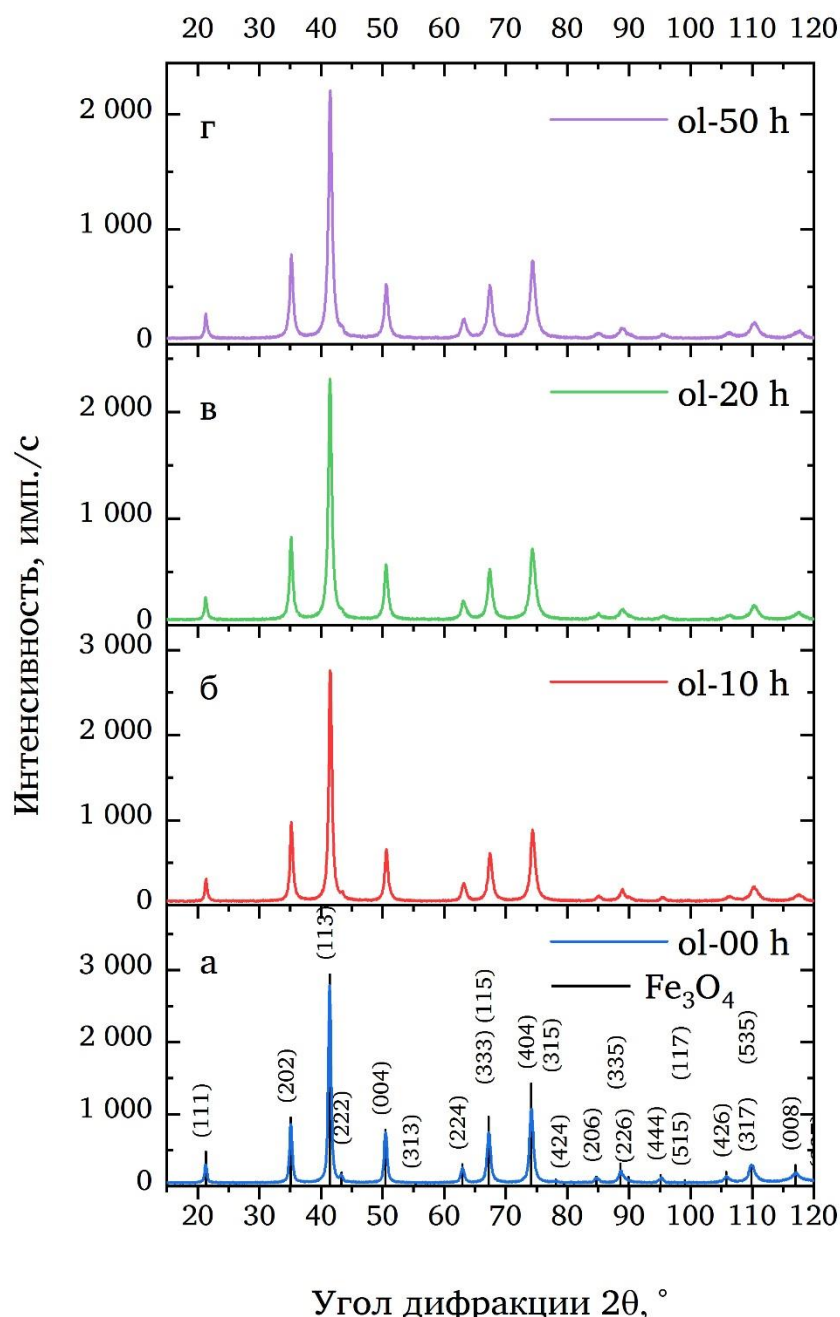


Рисунок 23 – Дифрактограммы образцов, полученных измельчением в течение 0 ч (а), 10 ч (б), 20 ч (в), 50 ч (г) в среде октадецена с олеиновой кислотой

Анализ зависимости намагниченности насыщения образцов, измельченных в среде октадецена с олеиновой кислотой показывает, монотонное снижение намагниченности насыщения измельченных образцов с $75,8 \pm 0,7$ до $61,7 \pm 0,5$ А·м²/кг (таблица 9). Причины снижения намагниченности насыщения были описаны выше, а сравнение значений для разных сред показывает, что для измельчения в среде октадецена с олеиновой кислотой значения удельной намагниченности насыщения конечных образцов выше, что связано с получением более крупных частиц, по сравнению с измельчением в среде воды с цитратом натрия. Анализ зависимости

удельной намагниченности насыщения подтверждает данные РСА. Анализ зависимости коэрцитивной силы образцов, измельченных в среде октадецена с олеиновой кислотой показывает небольшое снижение с $11,5 \pm 0,6$ кА/м до $10,1 \pm 0,3$ кА/м (таблица 9), которое сильно отличается от падения коэрцитивной силы для образцов, измельченных в воде с цитратом натрия: с $11,5 \pm 0,6$ кА/м до $5,9 \pm 0,3$ кА/м (таблица 8), что объяснялось образованием большого количества суперпарамагнитных частиц с размерами менее 13 нм. Таким образом результаты РСА и измерения магнитных свойств свидетельствует о том, что измельчение в среде октадецена с олеиновой кислотой представляют собой более мягкие условия измельчения и позволяют получать более крупные частицы.

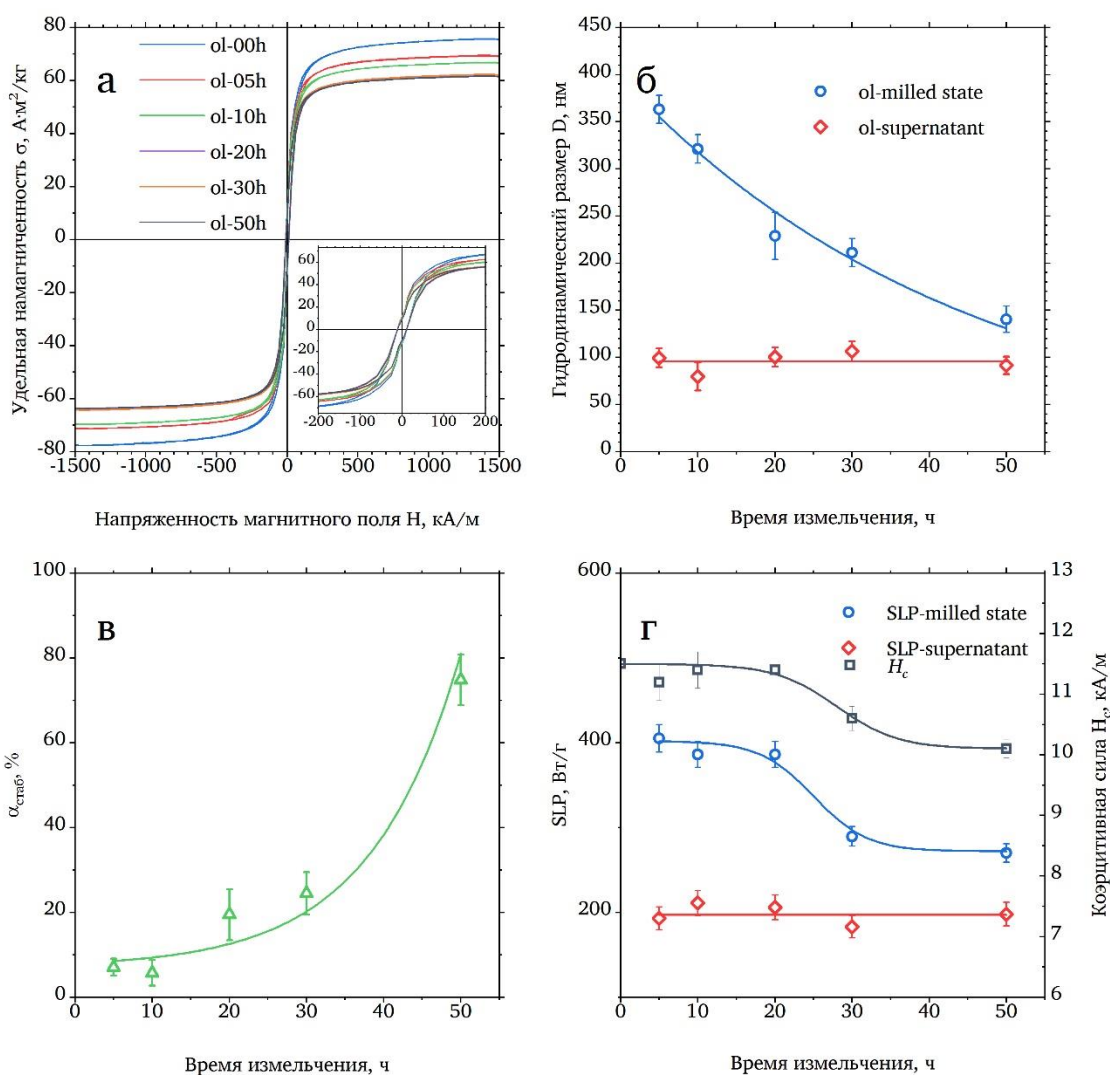


Рисунок 24 – Результаты исследования частиц Fe₃O₄ в процессе мокрого измельчения в среде октадецена с добавкой олеиновой кислоты: магнитные свойства (а), результаты ДЛС для milled and centrifuged state (б), доля стабильных в водном растворе наночастиц (в), SLP для milled and centrifuged state versus H_c (г).

Результаты измерения гидродинамического размера частиц (рисунок 24б) показали, что в ИС средний размер частиц монотонно снижается с 370 до 150 нм, а в ЦС средний гидродинамический размер частиц находится на уровне 100 нм и практически не зависит от времени измельчения. Полученные значения гидродинамических размеров отличаются от аналогичных для измельчения в среде воды с цитратом натрия (рисунок 21б), данные различия могут быть связаны с лучшими свойствами олеиновой кислоты в качестве ПАВ по сравнению с цитратом натрия. Результаты исследования доли стабильных наночастиц (рисунок 24в) показывают, что их доля непрерывно растет в процессе измельчения и при 50 ч измельчения достигает 80 %. Анализ изменения доли стабильных частиц показывает, что в случае измельчения в воде с добавками цитрата натрия параметр α на начальных стадиях измельчения (до 20 часов) увеличивается очень быстро до 60–75 %, в то время как при измельчении в среде октадецена с олеиновой кислотой параметр альфа растет не так быстро на начальных стадиях измельчения. Полученные зависимости могут быть связаны с тем, что из-за более жестких условий измельчения в среде воды с добавками цитрата натрия происходит быстрое образование очень мелких суперпарамагнитных частиц наряду с существованием крупных частиц и образующиеся частицы обладают очень широким распределением по размерам. В отличие от этого при измельчении в среде октадецена с добавками олеиновой кислоты процесс измельчения идет более мягко и образующиеся частицы имеют меньший разброс в распределении по размерам. Такое предположение подтверждается измерениями удельной мощности потерь (рисунок 24г), на котором образцы, измельченные в среде октадецена, в ИС имеют значительно меньшие значения параметра SLP за счет того, что много крупных однодоменных частиц с высокой коэрцитивной силой, которые и обеспечивают большие потери на перемагничивание. Значения параметра SLP для образцов в ЦС, измельченных в среде октадецена с олеиновой кислотой, примерно соответствуют значениям для образцов, измельченных в среде воды с цитратом натрия.

Результаты ПЭМ образца магнетита, измельченного в среде октадецена с добавками цитрата натрия в течение 50 часов, (рисунок 25а) подтверждают данные РСА. На светлопольных изображениях присутствуют мелкие частицы с размерами порядка 10 нм равноосной формы. Дифракционная картина соответствует системе линий магнетита (рисунок 25б). На темнопольных изображениях также отчетливо

видны очень мелкие частицы, находящиеся в отражающем положении, используя темнопольные изображения, была построена гистограмма распределения (рисунок 25г) частиц по размерам, а полученные средние значения в 10 нм хорошо коррелируют с данными РСА. Сравнение построенных гистограммы распределения (рисунки 22г и 25г) подтверждают полученные результаты и свидетельствуют о том, что измельчение в среде воды с добавками цитрата натрия позволяет получать более мелкие частицы.

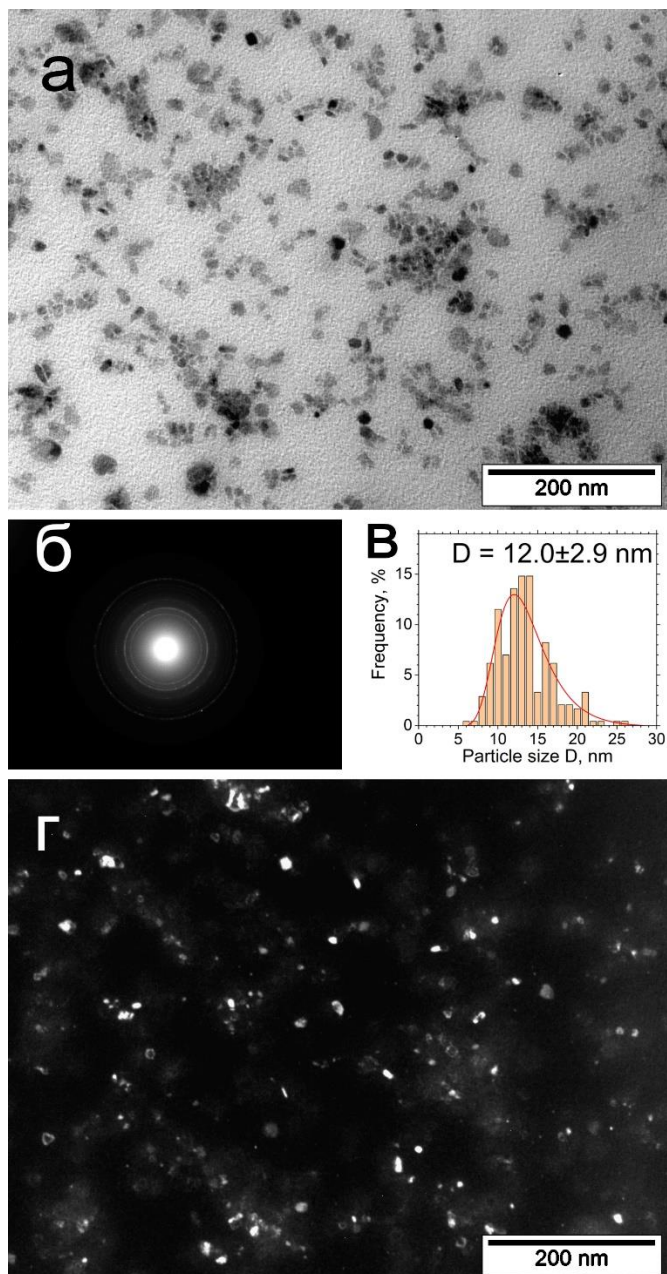


Рисунок 25 – Результаты ПЭМ образца магнетита, измельченного в водной среде с добавками цитрата натрия в течение 50 часов: светлопольное изображение (а), дифракционная картина (б), темнопольное изображение (в) и гистограмма распределения частиц по размерам

3.2.3 Исследования цитотоксичности

Результаты исследований цитотоксичности наночастиц Fe_3O_4 , полученных высокоэнергетическим шаровым измельчением в двух различных средах в течение 50 ч, представлены на рисунке 26а. В то время как частицы, измельченные в воде с цитратом натрия, продемонстрировали токсичность, частицы, измельченные в октадецене с олеиновой кислотой и затем модифицированные Pluronicом, не проявили сильного токсического эффекта. Различие в токсичности может быть связано с размером частиц, поскольку в образце, измельченном в воде с цитратом натрия, преобладала фракция частиц размером менее 10 нм (более 70%). Этот эффект также может быть связан с различным состоянием поверхности частиц при использовании различных поверхностно-активных веществ. Значительное различие в цитотоксичности может быть связано с различной структурой поверхности исследуемых наночастиц. Образец, модифицированный цитратом, проявил относительно высокую цитотоксичность (рисунок 26а) и значительный отрицательный заряд на поверхности (рисунок 26б). Такая поверхность могла бы привести к медленному растворению ядра оксида железа, когда наночастицы были интернализованы клетками в везикулы – пищеварительные органеллы с кислым pH, который может со временем опускаться до 4,7. Эта кислая среда способствовала высвобождению ионов Fe^{3+} , которые обладают высокой окислительной активностью, что приводит к образованию активных форм кислорода и запуску запрограммированного пути клеточной смерти, называемого ферроптозом [211]. В случае образца, модифицированного Pluronicом, ядро оксида железа было заключено в двойную оболочку из органических соединений – олеиновой кислоты и Pluronic – и имело небольшой положительный заряд (рисунок 26б). Эта структура имеет гидрофобную прослойку между ядром и окружающей средой, что может препятствовать растворению ядра и уменьшать утечку ионов Fe^{3+} [210].

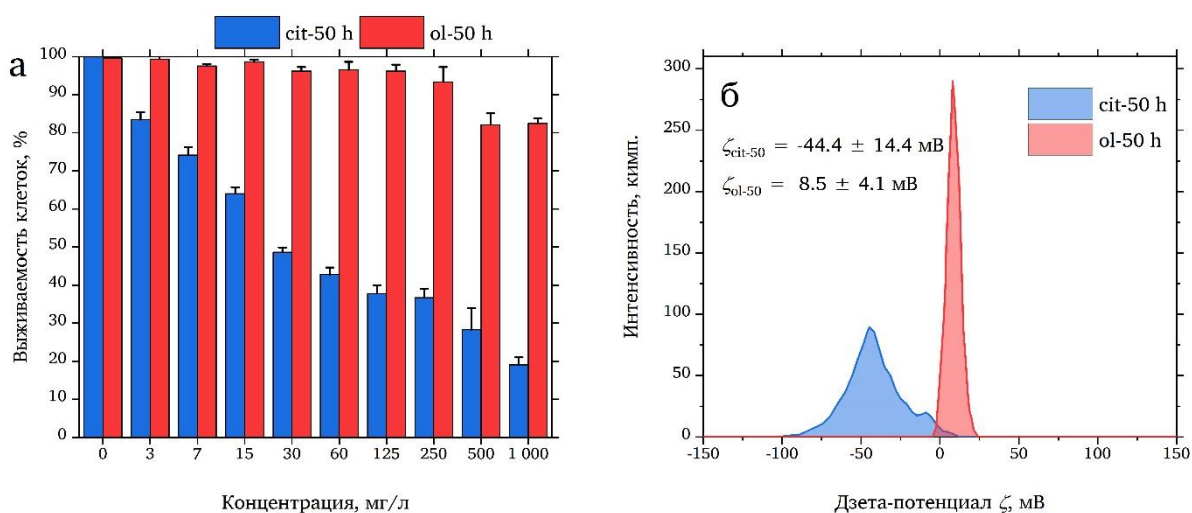
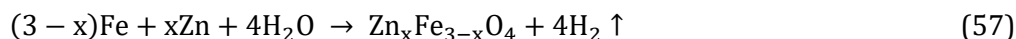


Рисунок 26 – Результаты исследований цитотоксичности на клетках РС3 наночастиц, полученных измельчением в среде воды с добавками цитрата натрия (а) и октадецена с добавками олеиновой кислоты (б)

3.3 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОМПЛЕКСНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ ФЕРРИТОВ

В качестве исходных компонентов в работе использовали порошки железа (99,9%), цинка (99,9%) и дистиллированную воду. Все компоненты смешивались исходя из химической реакции (57) и подвергались механохимическому синтезу.



где $x = 0,125; 0,25; 0,5; 1$.

Механохимический синтез проводили с использованием высокоэнергетической шаровой мельницы планетарного типа PM400 (Retsch, Германия), стальные стаканы и шары, соотношение масс шаров к массе смеси составило 200:20, скорость вращения стаканов 800 об./мин., синтез проводили в воздушной среде с временем синтеза до 70 часов.

По данным фазового анализа в процессе механохимического синтеза образца ZnFe_2O_4 ($x = 1,0$) на начальных стадиях измельчения происходит полное окисление цинка за первые 10 часов с одновременным окислением железа до магнетита (рисунок 27а, таблица 10). Дальнейшее измельчение ведет к снижению доли $\alpha\text{-Fe}$ и ZnO с увеличением доли феррита $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. Измельчение в течение 85 часов приводит к образованию однофазного состояния (таблица 10, рисунок 27в). Анализ зависимости периода решетки фазы $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ для $x = 1$ (таблица 10) показывает, что

при увеличении времени измельчения происходит его увеличение с 8,417 Å до 8,461 Å, что свидетельствует об образовании феррита цинка, причем содержание Zn в феррите непрерывно растет в процессе измельчения. При достижении времени измельчения 50 ч увеличение периода решетки фазы $Zn_xFe_{3-x}O_4$ для образца $x = 1$ прекращается и далее немного снижается. Сравнение периодов решетки фазы $Zn_xFe_{3-x}O_4$ образца $x = 1$ показывает, что состав фазы $Zn_xFe_{3-x}O_4$ образца $x = 1$ при времени измельчения 10 ч близок к чистому магнетиту, а после 85 ч измельчения образуется чистый цинковый феррит $ZnFe_2O_4$. Анализ размера кристаллитов фазы $Zn_xFe_{3-x}O_4$ образца $x = 1$, полученный из анализа уширения дифракционных линий, показывает, что в процессе измельчения происходит монотонный рост кристаллитов фазы $Zn_xFe_{3-x}O_4$ с 88 Å до 111 Å.

Таблица 10 – Результаты рентгеноструктурного анализа образцов $x = 0,0$ (а); $x = 0,125$ (б); $x = 0,25$ (в); $x = 0,5$ (г); $x = 1,0$ (д); в зависимости от времени измельчения

Время измельчения, ч	Доля фаз, %				$d_{Zn_xFe_{3-x}O_4}$, Å	$a_{Zn_xFe_{3-x}O_4}$, нм
	$Zn_xFe_{3-x}O_4$	Fe	Zn	ZnO		
x = 0,0						
0	–	100	–	–	–	–
5	32	68	–	–	130	0,8396
15	77	23	–	–	141	0,8399
25	100	–	–	–	167	0,8401
x = 0,125						
0	0	100	0	0		
5	32	68	0	0	107	0,840
15	75	25	0	0	181	0,8423
25	100	0	0	0	163	0,8420
x = 0,25						
0	0	90	10	0	–	–
5	28	60	0	12	88	–
15	82	18	0	0	128	0,84120
20	93	7	0	0	140	0,84140
25	100	0	0	0	170	0,84171
x = 0,5						
0	0	81	19	0	–	–
15	38	45	0	17	59	0,8430
25	70	30	0	0	64	0,8461
35	78	22	0	0	88	0,8448
45	84	16	0	0	100	0,8441
50	88	12	0	0	109	0,8439
55	94	6	0	0	126	0,8430
60	96	4	0	0	125	0,8429
70	100	0	0	0	132	0,8424
x = 1,0						
0	0	63	37	0		
10	21	36	0	43	80	0,8417
20	42	28	0	30	88	0,8427
25	45	28	0	27	88	0,8460
45	72	17	0	11	117	0,8460
50	76	15	0	9	119	0,8461

60	82	12	0	6	114	0,8458
70	94	6	0	0	109	0,8450
85	100	0	0	0	111	0,8447

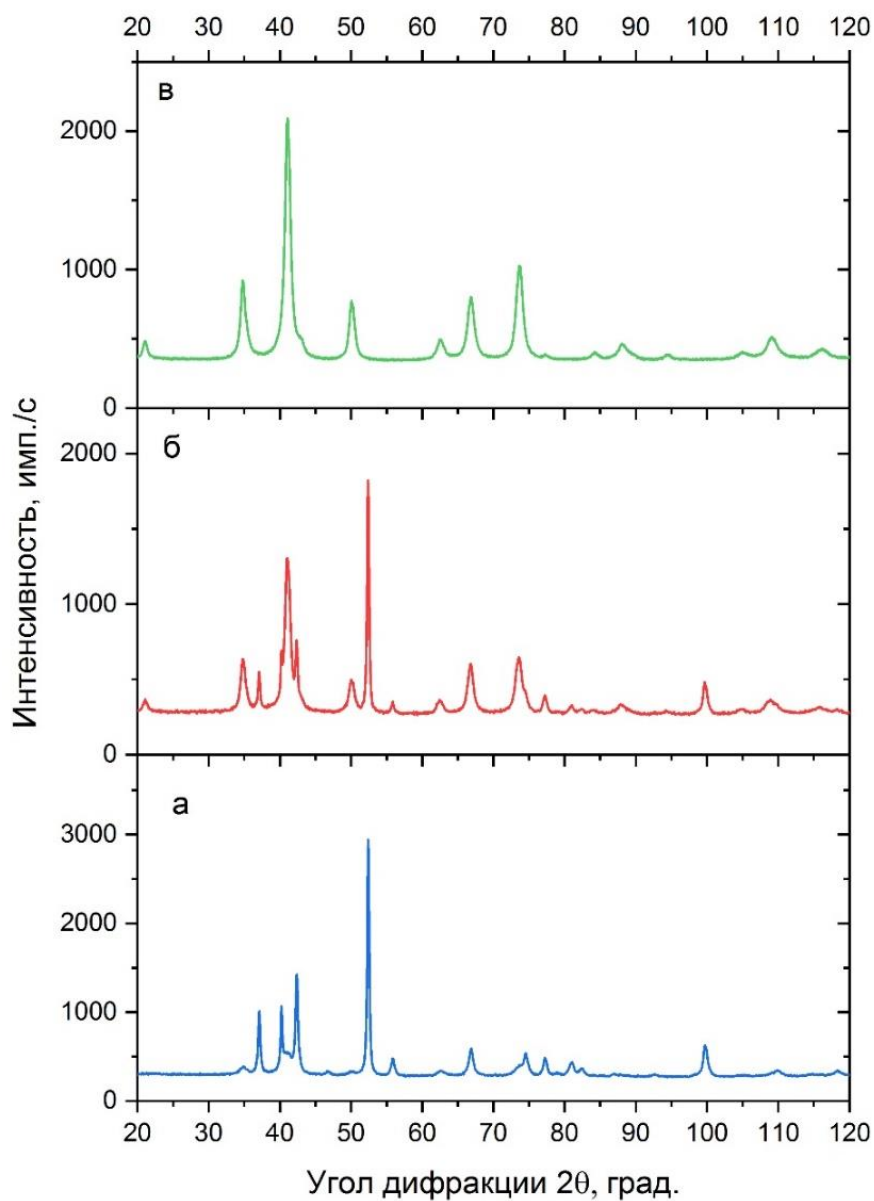


Рисунок 27 – Дифрактограммы образца ZnFe_2O_4 после 10 (а), 45 (б) и 85 (в) часов измельчения

По данным фазового анализа (таблица 10, рисунок 27) при измельчении образцов $x = 0; 0,125; 0,25; 0,5$ происходят аналогичные процессы, которые отличаются только кинетикой: получение однофазного состояния с ферритом цинка $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ достигается для $x = 1,0$ за 85 ч, для $x = 0,5$ за 70 ч, для $x = 0; 0,125$ и $0,25$ уже за 25 ч (рисунок 28). Анализ зависимости периодов решетки фаз $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ для образцов $x =$

0;0,125; 0,25; 0,5 (таблица 8, рисунок 28е) показывает, что наблюдается близкая к линейной зависимости периода решетки фазы $Zn_xFe_{3-x}O_4$ от содержания Zn.

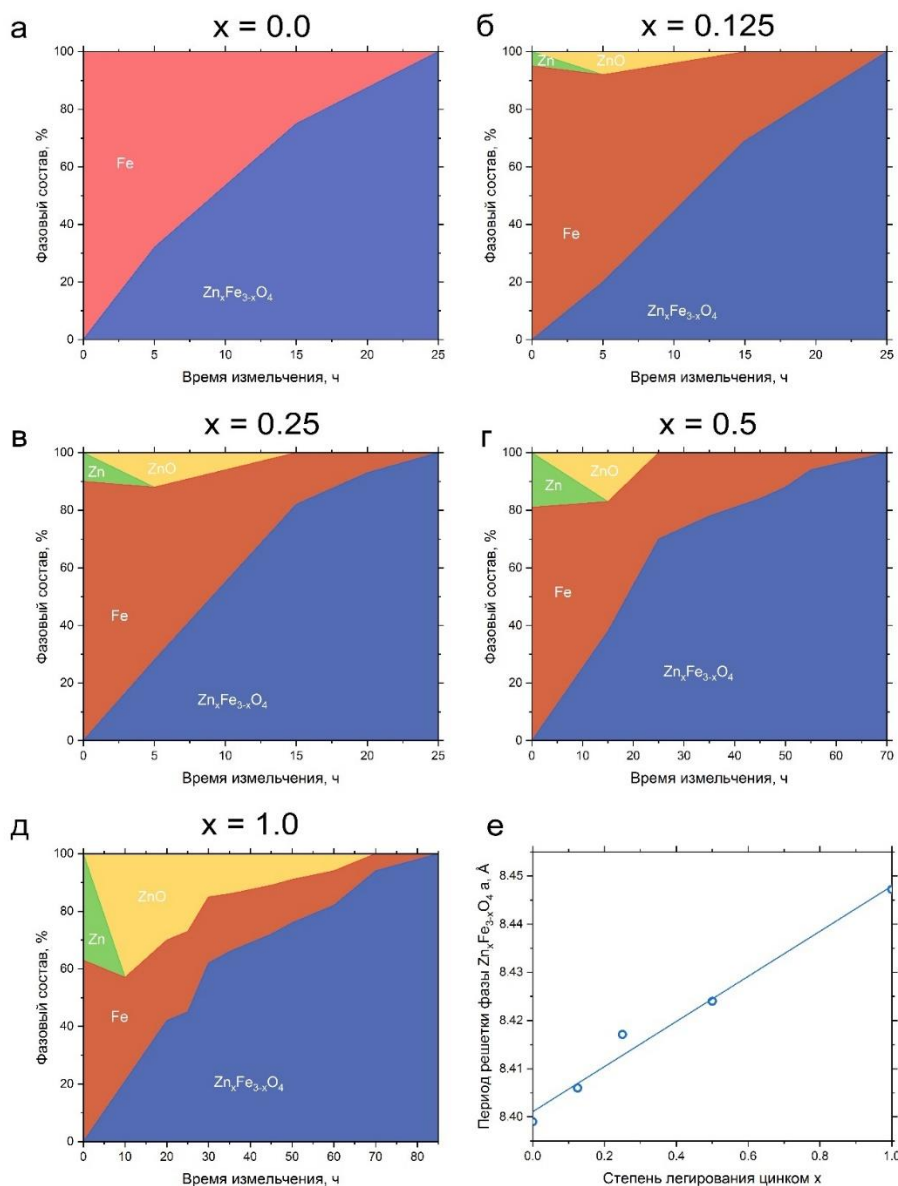


Рисунок 28 – Фазовый состав образцов $x = 0,0$ (а); $x = 0,125$ (б); $x = 0,25$ (в); $x = 0,5$ (г); $x = 1,0$ (д); в зависимости от времени измельчения и зависимость периода решетки фазы $Zn_xFe_{3-x}O_4$ от степени легирования (е)

Для установления характера распределения катионов цинка между неэквивалентными позициями структуры шпинели был выполнен рентгеноструктурный анализ однофазных образцов $Zn_xFe_{3-x}O_4$ с $x = 0, 0,125, 0,25$ и $0,5$ с уточнением параметров структуры методом Ритвельда (рисунок 29). Уточнение экспериментальных дифрактограмм в рамках пространственной группы $Fd\bar{3}m$ обеспечивает удовлетворительное согласие расчётных и экспериментальных

профилей: значения R_{wp} находятся в диапазоне 2,6–3,2 %. Изменение катионного состава сопровождается закономерным перераспределением интенсивностей дифракционных максимумов; в частности, на рисунке 29з показано изменение относительной интенсивности отражения (111), чувствительной к изменению структурного фактора при перераспределении катионов между тетраэдрической и октаэдрической подрешётками.

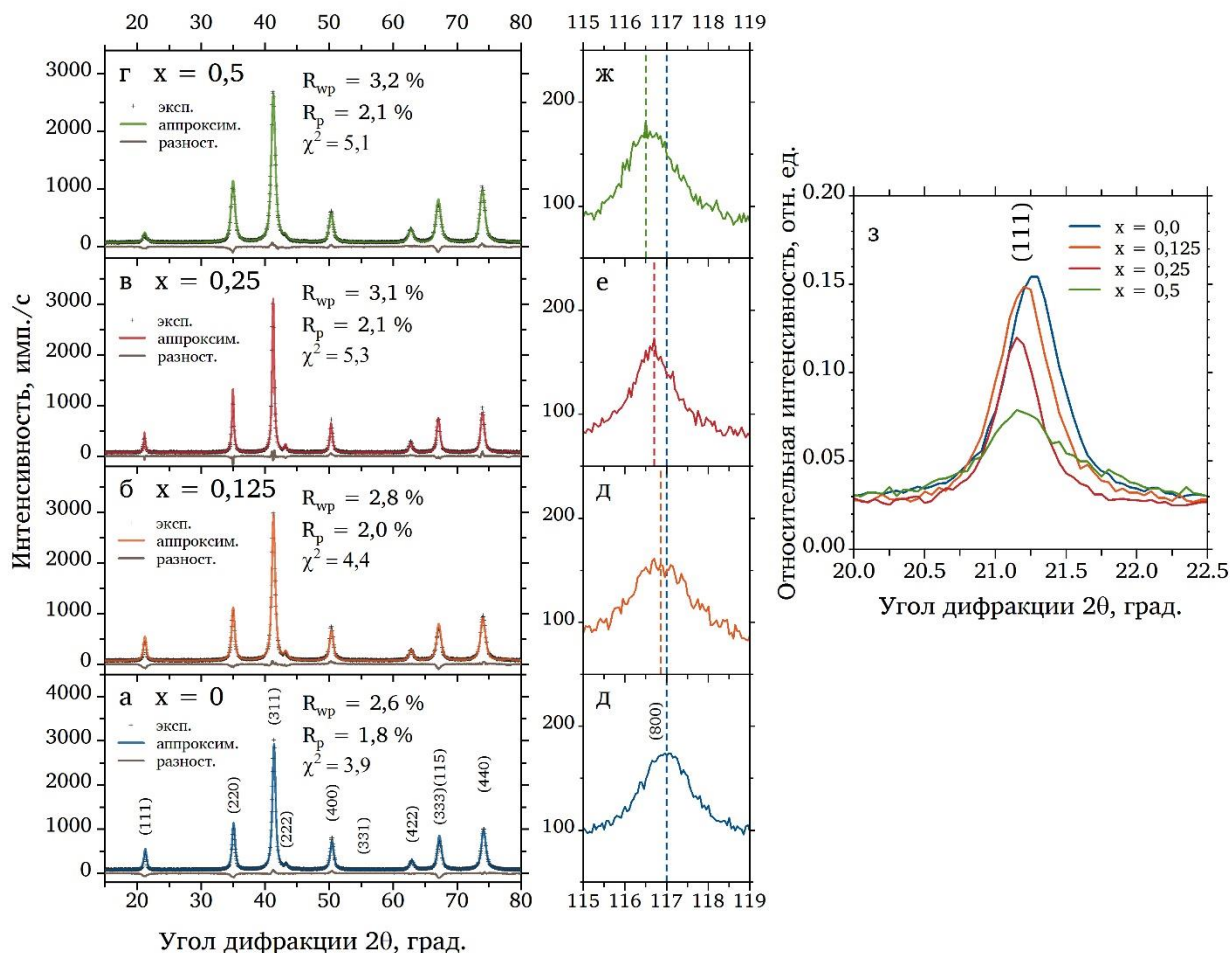


Рисунок 29 – Результаты рентгеноструктурного анализа образцов $Zn_xFe_{3-x}O_4$: а – $x = 0$; б – $x = 0,125$; в – $x = 0,25$; г – $x = 0,5$; д–ж – увеличенные фрагменты дифрактограмм в высокоугловой области; з – изменение относительной интенсивности линии (111) в зависимости от содержания цинка. Точками показаны экспериментальные данные, линиями – результаты уточнения методом Ритвельда и разностные кривые

Уточнение коэффициентов заселённости показало выраженное предпочтение ионов Zn^{2+} к тетраэдрическим А-позициям в структуре шпинели. Для состава $x = 0,125$ содержание Zn в тетраэдрической позиции составляет 0,11 атома на формульную единицу, тогда как в октаэдрической В-позиции – 0,015. Таким образом,

около 88 % введённого цинка занимает тетраэдрическую подрешётку. Для $x = 0,25$ соответствующие значения составляют 0,217 и 0,033, то есть около 87 % Zn локализовано в тетраэдрических позициях. При увеличении содержания цинка до $x = 0,5$ предпочтительность становится ещё более выраженной: по данным рентгеноструктурного уточнения в тетраэдрических позициях находится 0,49 атома Zn на формульную единицу, а в октаэдрических – только 0,01, что соответствует приблизительно 98 и 2 % общего содержания цинка соответственно.

Полученный результат был независимо проверен методом нейтронной дифракции для состава $x = 0,5$. Уточнение нейтронографических данных показало, что в пределах чувствительности метода весь цинк локализован в тетраэдрической подрешётке, тогда как заселённость октаэдрических позиций ионами Zn^{2+} не выявляется. Таким образом, данные рентгеновской и нейтронной дифракции согласованно свидетельствуют о преимущественном замещении цинком катионов в тетраэдрических А-позициях.

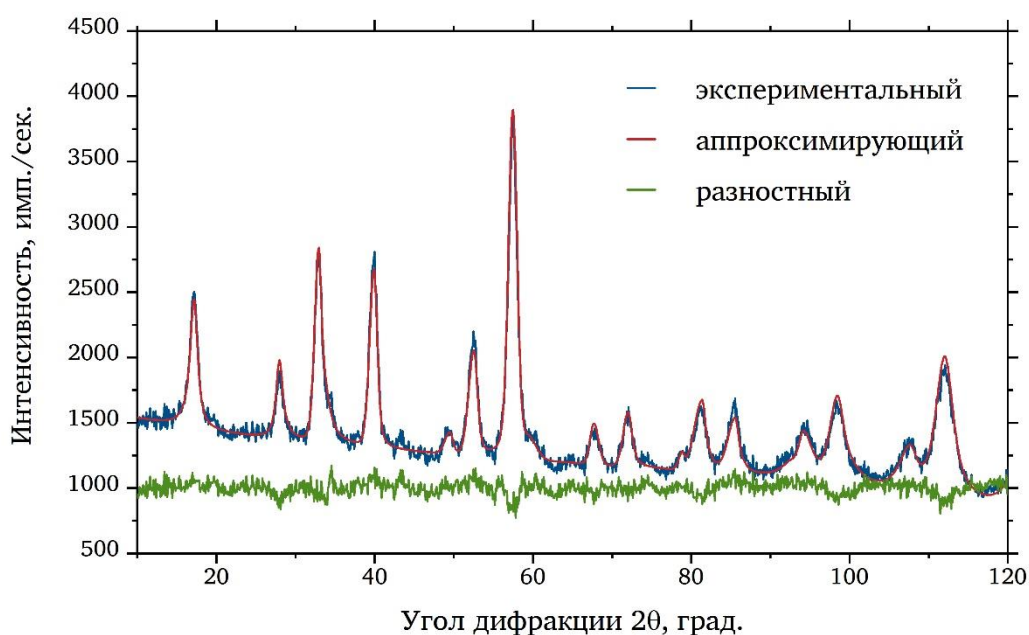


Рисунок 30 – Результаты подгонки нейтронограммы образца $Zn_xFe_{3-x}O_4$ $x = 0,5$

Для оценки энергетической предпочтительности катионного распределения рассчитана энергия Маделунга для двух предельных конфигураций, в которых ионы Zn^{2+} полностью занимают тетраэдрические или октаэдрические позиции. Расчёты выполнены с использованием метода ЭКП и верифицированы с использованием программ VESTA [212], которые дали схожие результаты. Для состава $x = 0,125$

тетраэдрическое размещение Zn^{2+} энергетически выгоднее на 0,31 эВ/ячейку, для $x = 0,5$ – на 7,92 эВ/ячейку, а для ZnFe_2O_4 $x = 1$ – на 33,58 эВ/ячейку. Исключение составляет состав $x = 0,25$, для которого расчётная энергия октаэдрической конфигурации ниже на 1,90 эВ/ячейку. В целом расчёты указывают на возрастающее с увеличением содержания Zn электростатическое предпочтение тетраэдрических позиций, что согласуется с результатами структурного анализа.

Мессбауэровский спектр образца $x = 1,0$ (рисунок 31а) после 45 ч измельчения представляет собой комбинацию секстета (рисунок 31б, красный спектр) со значениями сверхтонкого магнитного поля $\mu_0 H_{\text{hf}} \approx 33,0$ Тл, что соответствует присутствию α -Fe, и очень широким спектрам, соответствующим, скорее всего присутствию феррита в суперпарамагнитном состоянии, что характерно для данного типа материалов при данном размере кристаллитов. Мессбауэровский спектр образца $x = 1,0$ (рисунок 31б) после 85 ч измельчения представляет собой дублет. Наличие дублета может быть связано с тем, что ионы цинка занимая позиции железа нарушают обменное взаимодействие между последними, снижая магнитокристаллическую анизотропию феррита.

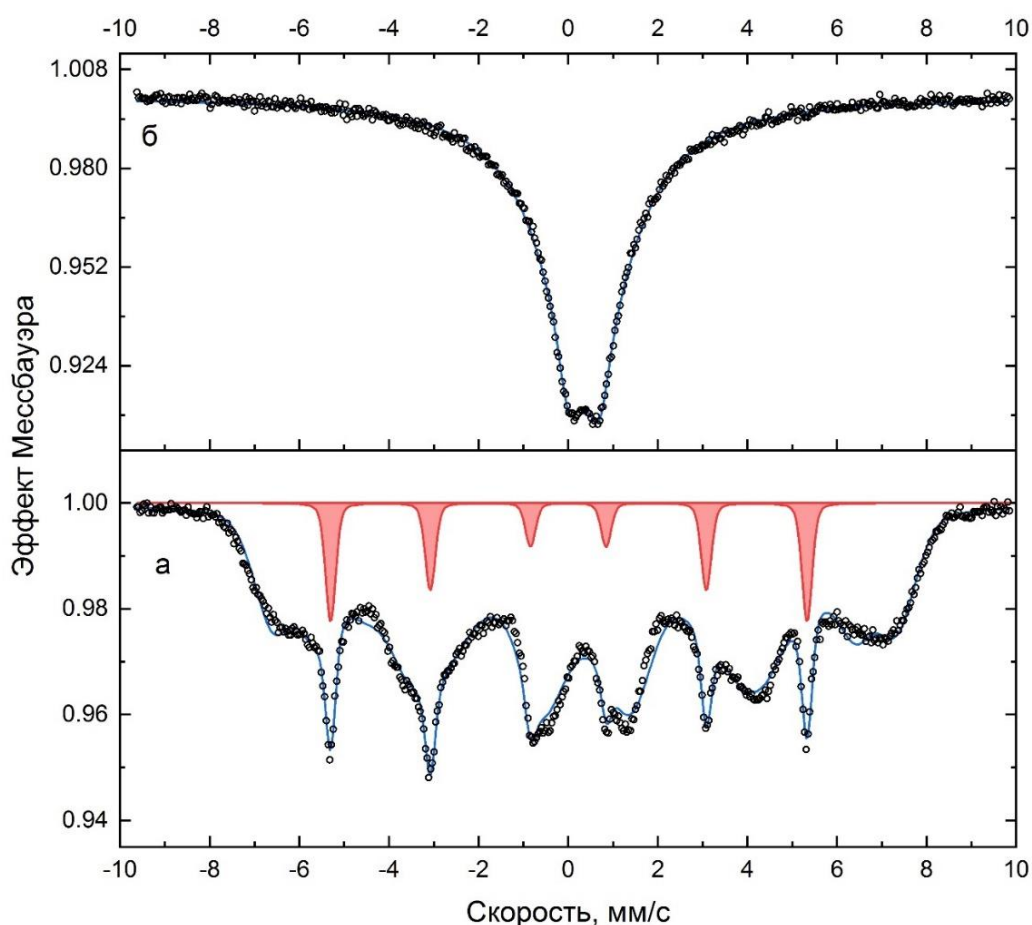


Рисунок 31 – Мессбауэровские спектры образца $x = 1$ после 45 ч (а) и 85 ч (б) измельчения

Измерения магнитных свойств (рисунок 32, таблица 11) показывают, что при увеличении степени легирования происходит плавное снижение удельной намагниченности насыщения, удельной остаточной намагниченности и коэрцитивной силы (таблица 11). Снижение коэрцитивной силы может быть связано со снижением магнитокристаллической анизотропии, как указывалось ранее. Магнетит образует обращенную шпинель, в которой ионы Fe^{+3} занимают тетраэдрические позиции, а октаэдрические ионы Fe^{+3} и Fe^{+2} , причем ионы железа антиферромагнитно связаны между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями. Поэтому, если цинк занимает только позиции Fe^{+2} в октаэдрическом окружении, то для $x = 1,0$ магнитные моменты ионов Fe^{+3} должны полностью компенсировать друг друга из-за антиферромагнитного взаимодействия и намагниченность образца должна стремиться к нулю. Однако для $x = 1,0$ намагниченность насыщения составляет примерно половину от намагниченности образца $x = 0,0$, что говорит об одновременном заполнении ионами цинка как тетраэдрических позиций, так и октаэдрических.

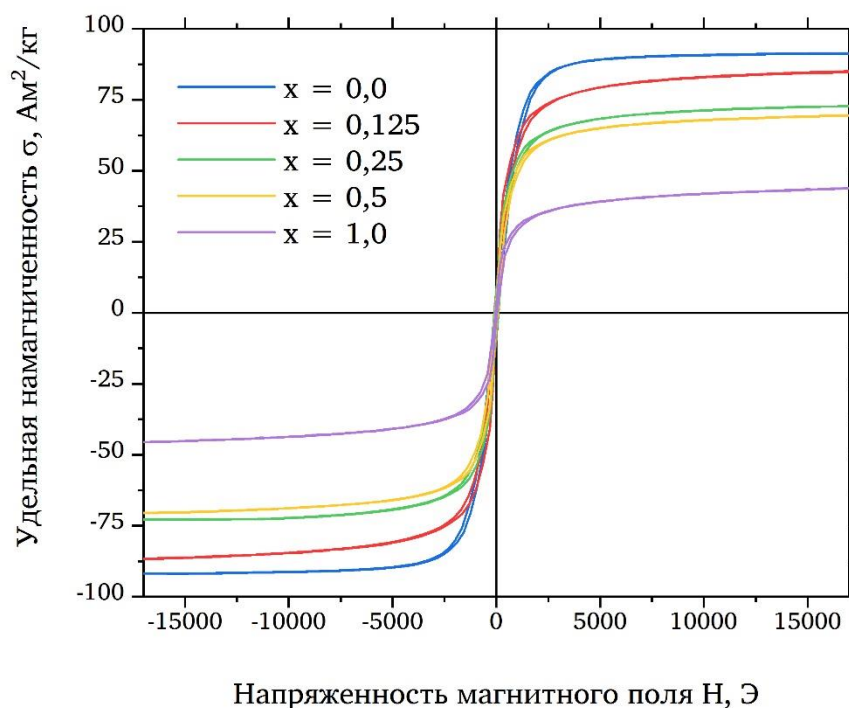


Рисунок 32 – Результаты измерения магнитных свойств образцов

Таблица 11 – Результаты определения магнитных свойств образцов

Степень легирования x	Коэрцитивная сила, Э	Удельная намагниченность насыщения σ_s , Ам ² /кг	Удельная остаточная намагниченность, σ_r , Ам ² /кг
0,0	150	90,5	10,2
0,125	106	85,1	8,4
0,25	104	72,8	7,4
0,5	55,7	69,6	4,1
1,0	40,3	45,5	2,8

Фотокаталитическую активность механохимически полученных ферритов $Zn_xFe_{3-x}O_4$ исследовали на модельных органических красителях конго красном (CR) и родамине Б (RhB). Перед началом облучения суспензии выдерживали в темноте в течение 30 мин для установления адсорбционного равновесия. В этот период для исследованных ферритов наблюдалось лишь небольшое уменьшение C/C_0 , поэтому последующее снижение концентрации красителей при освещении преимущественно связано с их фотокаталитическим разложением. Контрольные эксперименты показали, что прямой фотолиз обоих красителей протекает существенно медленнее: для CR после 210 мин значение C/C_0 составляет около 0,84 (рисунок 33а), тогда как для RhB после 480 мин оно сохраняется на уровне около 0,63 (рисунок 34а).

В присутствии ферритов скорость разложения обоих красителей значительно возрастает и зависит от содержания цинка. Наиболее высокая фотокаталитическая активность наблюдается для $ZnFe_2O_4$ ($x = 1$). Для конго красного уже через 60 мин облучения относительная концентрация уменьшается приблизительно до $C/C_0 \approx 0,06$, тогда как для состава $x = 0$ достижение близкой степени разложения требует более 200 мин (рисунок 33а). Аналогичная закономерность наблюдается для родамина Б: для $ZnFe_2O_4$ значение C/C_0 уменьшается приблизительно до 0,06 за 210 мин, тогда как для $x = 0$ сопоставимая степень разложения достигается только приблизительно через 480 мин (рисунок 34а). Таким образом, увеличение содержания Zn в целом сопровождается ускорением фотокаталитического процесса, хотя для промежуточных составов зависимость не является строго монотонной.

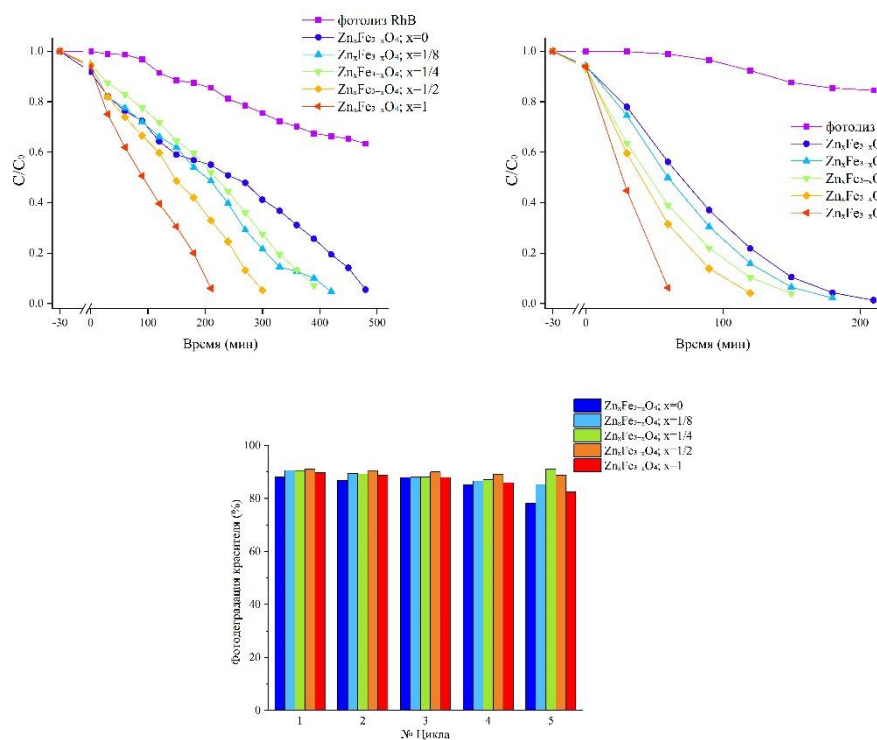


Рисунок 33 – Фотокаталитическое разложение конго красного в присутствии $Zn_xFe_{3-x}O_4$: зависимость C/C_0 от времени облучения (а), кинетические зависимости $-\ln(C/C_0)$ и их линейная аппроксимация (б), изменение степени фотодеградации при повторном использовании катализатора (в)

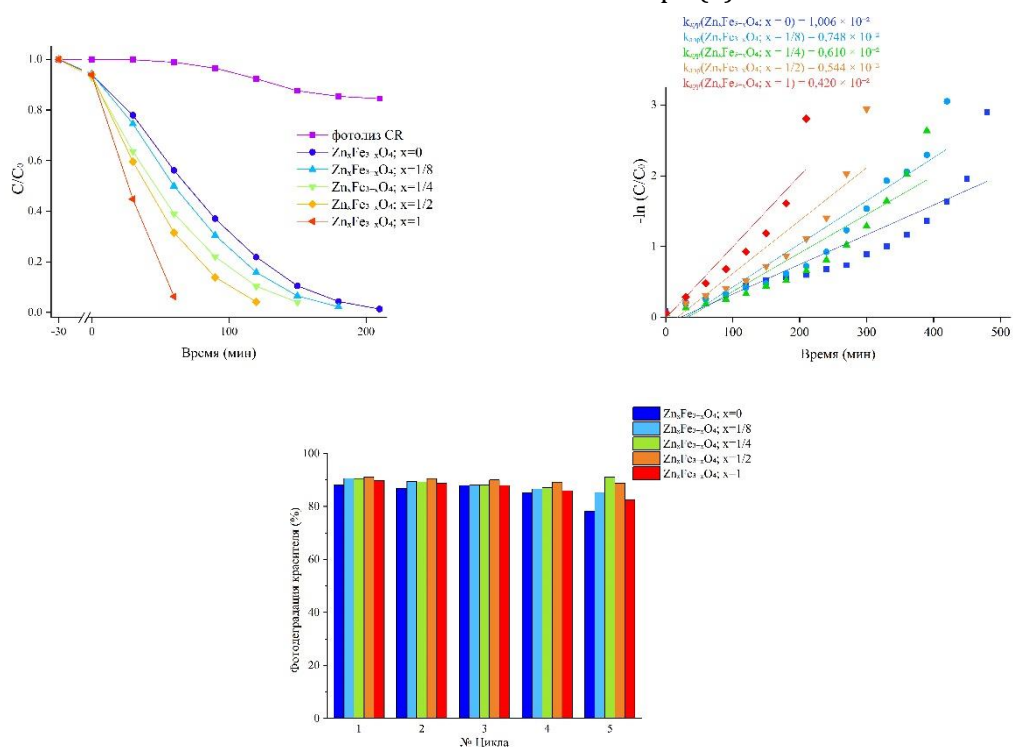


Рисунок 34 – Фотокаталитическое разложение родамина Б в присутствии $Zn_xFe_{3-x}O_4$: зависимость C/C_0 от времени облучения (а), кинетические зависимости $-\ln(C/C_0)$ и их линейная аппроксимация (б), изменение степени фотодеградации при повторном использовании катализатора (в).

Для количественной оценки кинетики экспериментальные данные представлены в координатах $-\ln(C/C_0) - t$ (рисунки 33б и 34б). В исследованных интервалах зависимости могут быть описаны приближением псевдопервого порядка.

Для разложения конго красного значение k_{app} возрастает приблизительно от $8,2 \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ для $x = 0$ до $2,12 \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ для ZnFe_2O_4 , то есть примерно в 2,6 раза. Для родамина Б соответствующее увеличение составляет от $4,20 \times 10^{-3}$ до $1,01 \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$, то есть приблизительно в 2,4 раза. Полученные значения показывают, что при использованных условиях конго красный разлагается быстрее родамина Б, однако для обоих красителей сохраняется одинаковая общая тенденция повышения активности при увеличении содержания Zn.

Для RhB значения k_{app} для $x = 0, 1/8, 1/4, 1/2$ и 1 составляют соответственно около 0,420, 0,610, 0,544, 0,748 и $1,006 \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ (рисунок 34б). Небольшая немонотонность для промежуточных составов свидетельствует о том, что фотокаталитическая активность не определяется непосредственно концентрацией Zn как единственным параметром. С учётом установленного ранее изменения катионного распределения при замещении железа цинком наблюдаемая зависимость может быть связана с изменением локального окружения Fe, электронного состояния и условий переноса фотогенерированных носителей заряда. Одновременно возможен вклад размеров кристаллитов, дефектности и состояния поверхности, поэтому влияние степени инверсии следует рассматривать как один из взаимосвязанных структурных факторов, а не как единственную причину изменения активности.

Важной характеристикой полученных материалов является сохранение фотокаталитических свойств при повторном использовании. По результатам пяти последовательных циклов разложения красителей высокая активность сохраняется для всех исследованных составов (рисунки 33в и 34в). После пятого цикла степень фотодеградации составляет приблизительно 78 % для $x = 0$, 85 % для $x = 1/8$, 91 % для $x = 1/4$, 89 % для $x = 1/2$ и 82–83 % для $x = 1$. При этом максимальная начальная скорость фотокаталитического процесса и максимальная устойчивость при повторном использовании достигаются при различных составах: наиболее высокая скорость характерна для ZnFe_2O_4 , тогда как наименьшее снижение активности при циклировании наблюдается для промежуточных составов $x = 1/4$ и $1/2$.

Таким образом, механохимически полученные ферриты $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ проявляют выраженную фотокаталитическую активность по отношению к красителям различной химической природы и сохраняют её при многократном использовании.

Увеличение содержания Zn приводит к существенному ускорению разложения как конго красного, так и родамина Б, причём максимальные значения кажущейся константы скорости получены для ZnFe_2O_4 . Сопоставление этих результатов с установленным катионным распределением показывает, что изменение состава и степени инверсии является одним из факторов, определяющих фотокаталитический отклик цинксодержащих ферритов.

3.4 ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ ДВОЙНЫХ КОНТРАСТНЫХ АГЕНТОВ

В данном разделе синтез наночастиц оксида гадолиния проводили методом соосаждения. Все реактивы закуплены у Sigma – Aldrich такие как шестиводный нитрат гадолиния $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,99 %) и гидроксид аммония NH_4OH . 2 г. нитрата гадолиния помещали в стакан объемом 500 мл и добавляли 100 мл бидистиллированной воды и перемешивали в течение 1 часа при температуре 50 °C. Затем к раствору нитрата подкабально добавляли гидроксид аммония NH_4OH . Полученный осадок фильтровали и высушивали, а затем прокаливали в течение 1 час при температуре 1000 °C. Наночастицы магнетита получали методом описанным в разделе 3.2.

Из полученных на первом этапе порошков Gd_2O_3 и Fe_3O_4 получали смеси общей массой 2 г. так, что соотношение масс оксидов составило $x \cdot \text{Gd}_2\text{O}_3 + (100 - x) \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ так, что $x = 5, 10, 20, 30, 50$. Полученные смеси массой по 2 г. помещали в стаканы для размола, также добавляли октадецен-1 (95 %) и олеиновую кислоту (90 %), соотношение масс мелющих тел, порошка, октадецена-1 и олеиновой кислоты составило: 200:2:30:2. Полученную смесь подвергали высокоэнергетическому измельчению в шаровой мельнице PM400 (Retsch, Germany) в течение 100 часов при скорости вращения стаканов 400 об./мин.

После измельчения частицы были отмыты от 1-октадецена и переведены в среду дихлорметана. Затем была проведена обработка ультразвуковым гомогенизатором для разбиения агломератов и покрытие частиц гидрофильным биосовместимым полимером Pluronic F-127 для последующей стабилизации их в водной среде. Для покрытия были приготовлены растворы порошков в толуоле, после чего к ним добавлялся водный раствор Pluronic F-127. Путем обработки ультразвуковым гомогенизатором была получена эмульсия. После чего эмульсия

подвергалась центрифугированию и происходило расслоение, сопровождающееся выходом на поверхность толуола. Толуол отбирался и заменялся водой. Затем эмульсия разбивалась и смешивалась с водой, после чего проводилось повторное центрифугирование. В результате центрифугирования вниз опускался водный раствор покрытых полимером наночастиц, а в верхней части оставались остатки обезвоженной эмульсии.

По данным фазового анализа (рисунок 35а, таблица 12) измельчение порошка Fe с водой в течение 25 часов ведет к образованию оксида Fe_3O_4 ($\text{H}1_1$, $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$) со структурой обращенной шпинели с характерным периодом решетки и значениями размеров кристаллитов 23.7 нм, что хорошо согласуется с результатами работ [94, 95, 213, 214]. Измерения магнитных свойств (рисунок 35в, таблицы 12, 13) образца, полученного измельчением Fe, подтверждают образование магнетита. Для магнетита характерными значениями удельной намагниченности являются уровень в $\approx 92 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ [215, 216], а для железа $\approx 220 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ [191, 216]. Полученное значение в $75,8 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ подтверждает отсутствие исходного железа в синтезированном образце, а снижение может быть связано с образованием наночастиц, у которых за счет сниженной анизотропии частиц происходит скашивание магнитных моментов на поверхности, что известно в литературе [110, 112]. По данным мессбауэровской спектроскопии (рисунок 35г, таблица 12) спектр образца, полученного измельчением Fe, описывается двумя компонентами: секстетом S^T с изомерным сдвигом 0.28 мм/с и секстетом S^0 с изомерным сдвигом 0,65 мм/с, соответствующим двум неэквивалентным позициям ионов железа в тетраэдрическом и октаэдрическом окружении, соответственно. Соотношение доли компонент близко к 2, что характерно для стехиометрического магнетита. Полученное значение подтверждает данные, полученные методом РСА и измерения магнитных свойств.

Результаты фазового анализа образца Gd_2O_3 , полученного соосаждением и отжигом при 1000 °С в течение 1 ч. (рисунок 35б, таблица 12) показали присутствие кубической модификации Gd_2O_3 ($\text{Ia}\bar{3}$) с размерами кристаллитов ≈ 30 нм, что хорошо согласуется с данными работ [217, 218].

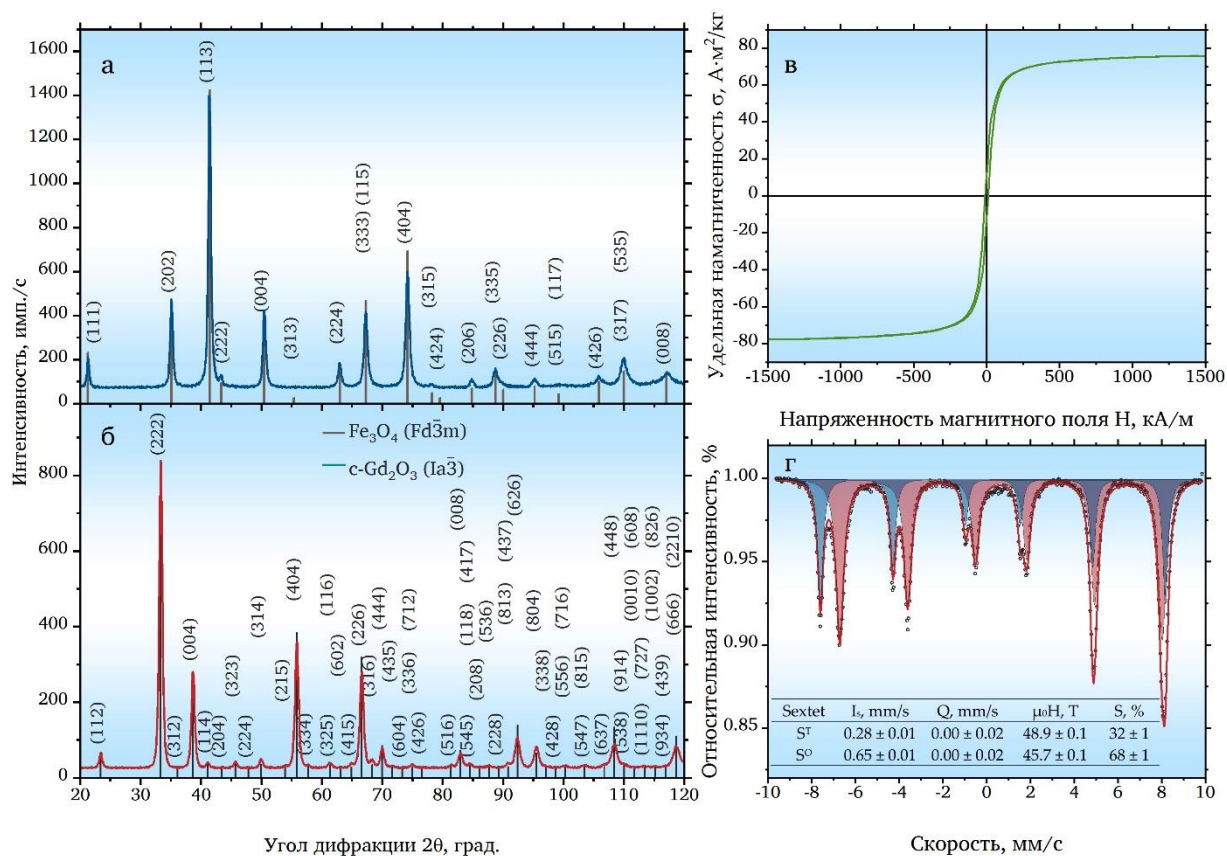


Рисунок 35 – Дифрактограммы Fe_3O_4 (а) и Gd_2O_3 (б), а также петля магнитного гистерезиса (с) и мессбауэровский спектр(д) образца Fe_3O_4

Таблица 12 – Результаты рентгеноструктурного анализа образцов

Образец	Фазовый состав, %			Параметры фаз				
	Fe_3O_4	c- Gd_2O_3	m- Gd_2O_3	$a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$, нм	$D_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$, нм	$a_{\text{c-Gd}_2\text{O}_3}$, нм	$D_{\text{c-Gd}_2\text{O}_3}$, нм	$D_{\text{m-Gd}_2\text{O}_3}$, нм
Fe_3O_4	100	–	–	$0,8396 \pm 0,0002$	$23,7 \pm 0,5$	–	–	–
Gd_2O_3	–	100	–	–	–	$1,0815 \pm 0,0002$	$29,7 \pm 1,2$	–
x = 5	96 ± 3	4 ± 1	–	$0,8370 \pm 0,0002$	$10,1 \pm 0,5$	$1,0809 \pm 0,0002$	$25,8 \pm 1,2$	–
x = 10	92 ± 3	8 ± 2	–	$0,8372 \pm 0,0002$	$9,6 \pm 0,5$	$1,0811 \pm 0,0002$	$25,1 \pm 1,2$	–
x = 20	84 ± 3	9 ± 2	7 ± 2	$0,8370 \pm 0,0002$	$9,5 \pm 0,5$	$1,0811 \pm 0,0002$	$25,7 \pm 1,2$	$9,1 \pm 0,5$
x = 30	73 ± 3	12 ± 2	15 ± 2	$0,8368 \pm 0,0002$	$9,6 \pm 0,5$	$1,0807 \pm 0,0002$	$26,7 \pm 1,2$	$8,7 \pm 0,5$
x = 50	53 ± 3	15 ± 2	32 ± 3	$0,8372 \pm 0,0002$	$10,2 \pm 0,5$	$1,0813 \pm 0,0002$	$27,1 \pm 1,2$	$8,3 \pm 0,5$

Рентгеноструктурный анализ измельченных смесей $x \cdot \text{Gd}_2\text{O}_3 + (100 - x) \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ (рисунок 36, таблица 12) показал, что содержание компонентов близко к заданным значениям и незначительно отличается в пределах погрешности. В процессе совместного измельчения смесей в течение 50 часов для фазы Fe_3O_4 наблюдается снижение размеров кристаллитов для всех образцов с $x = 5, 10, 20, 30, 50$ с 23,7 нм до 9,5–10,2. Полученные значения после измельчения в течение 50 часов меняются в пределах погрешности. Периоды решетки фазы Fe_3O_4 после измельчения смеси в течение 50 часов также снижаются. В образцах $x = 5$ и 10 по данным фазового анализа присутствует кубическая модификация $c\text{-Gd}_2\text{O}_3$ ($\text{Ia}\bar{3}$), причем размер кристаллитов данной модификации снижается очень слабо с 29,7 до 25,1–25,8 нм, как и периоды решетки. В образцах с $x = 20 - 50$, кроме кубической модификации оксида гадолиния обнаруживается также моноклинная $m\text{-Gd}_2\text{O}_3$ (C2/m), стабильная при нормальных условиях [219, 220]. Стоит отметить, что полученные размеры кристаллитов для $m\text{-Gd}_2\text{O}_3$ имеют значения близкие к значениям размера кристаллитов для магнетита и колеблется в диапазоне от 8,3 до 9,1 нм. Таким образом можно сказать, что измельчение провоцирует фазовое превращение в частицах оксида гадолиния с кубической в моноклинную модификацию. Моноклинная модификация $m\text{-Gd}_2\text{O}_3$ обладает достаточно сложным спектром и при малых содержаниях и размерах частиц может размываться и не наблюдаться в образцах $x = 5$ и 10 из-за низкой чувствительности.

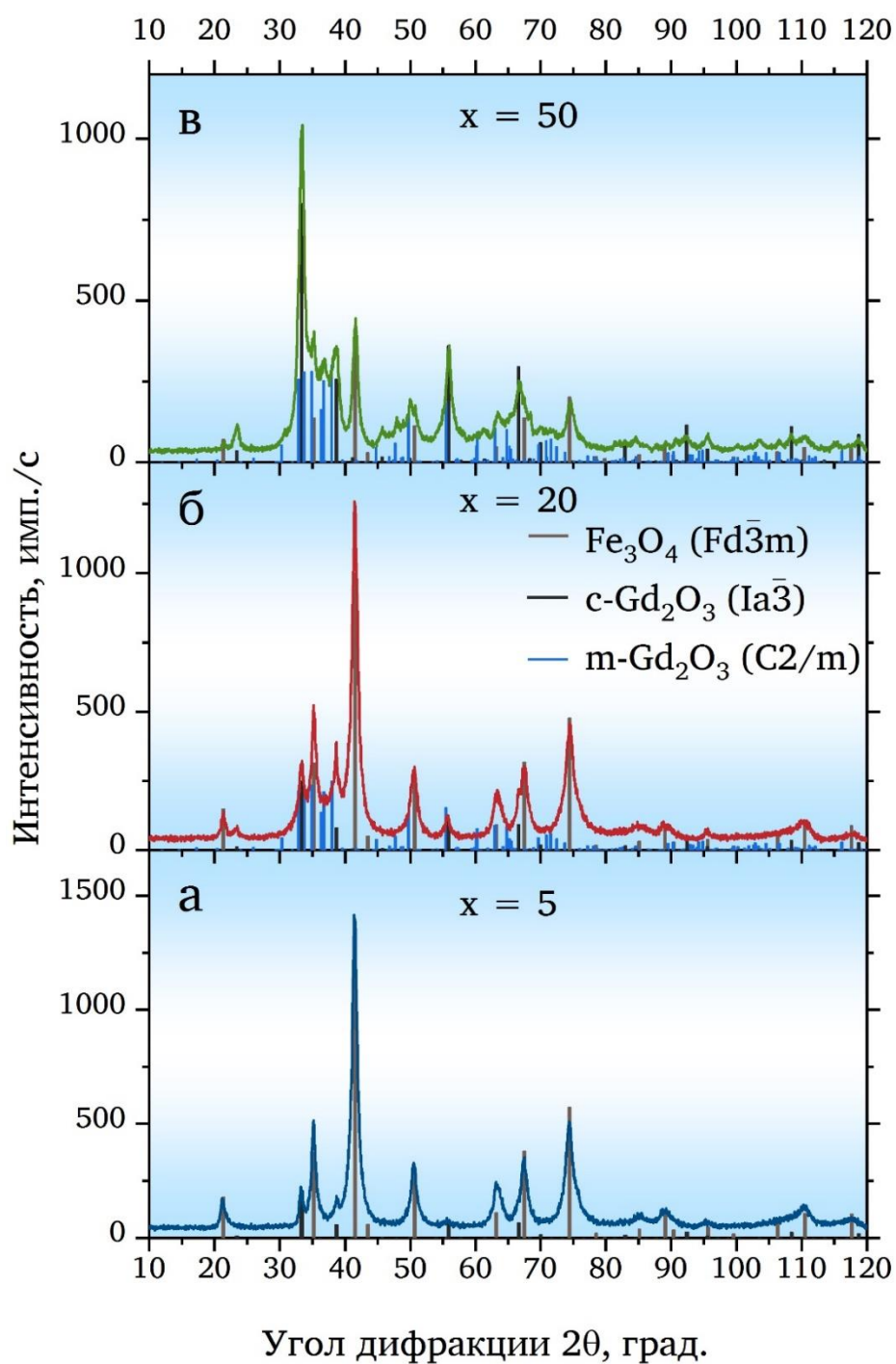


Рисунок 36 – Дифрактограммы образцов $x = 5$ (а), 20 (б), 50 (в)

Таблица 13 – Результаты измерения свойств образцов

Образец	H_c , кА/м	σ_r , А·м ² /кг	σ_s , А·м ² /кг	T_1 , ммоль/л/с	T_2 , ммоль/л/с
Fe_3O_4	12 ± 1	$11,9 \pm 0,1$	$75,8 \pm 0,5$	–	–
$x = 5$	9 ± 1	$5,1 \pm 0,1$	$42,3 \pm 0,3$	$0,5 \pm 0,1$	50 ± 5
$x = 10$	9 ± 1	$5,0 \pm 0,1$	$41,8 \pm 0,3$	$0,2 \pm 0,1$	111 ± 5
$x = 20$	8 ± 1	$4,5 \pm 0,1$	$38,6 \pm 0,2$	$0,5 \pm 0,1$	161 ± 17
$x = 30$	7 ± 1	$3,0 \pm 0,1$	$31,7 \pm 0,2$	$0,3 \pm 0,1$	131 ± 8
$x = 50$	9 ± 1	$3,1 \pm 0,1$	$25,5 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,1$	164 ± 5

Измерения магнитных свойств измельченных смесей $x\text{-Gd}_2\text{O}_3 + (100 - x)\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (рисунок 37, таблица 13) показали, что при измельчении коэрцитивная сила снижается для всех образцов, что скорее всего связано с образованием большой доли суперпарамагнитных частиц, поскольку по данным РСА средний размер частиц Fe_3O_4 находится на уровне ≈ 10 нм (таблица 13), интервал 10–20 нм, как раз и считается границей перехода в суперпарамагнитное состояние [221, 222]. Снижение удельной намагниченности насыщения связано со снижением доли Fe_3O_4 при увеличении x , однако пересчет на реальную долю Fe_3O_4 дает значение удельной намагниченности насыщения на уровне $\sigma_s \approx 40\text{--}44 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$, что значительно ниже значений для чистого магнетита. Полученные низкие значения удельной намагниченности насыщения подтверждают образование наночастиц поскольку для них характерна разориентировка магнитных моментов на поверхности частиц и эффекты «кантинга» [223, 224, 225].

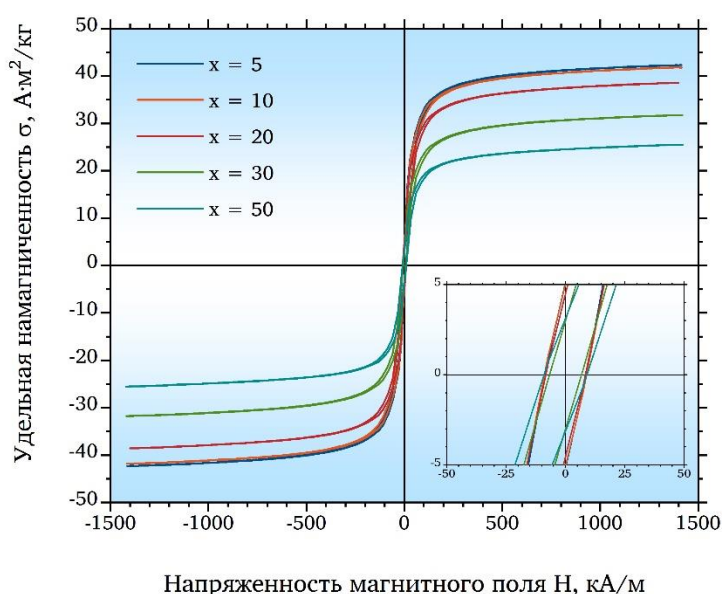


Рисунок 37 – Петли магнитного гистерезиса образцов $x = 5$ (а), 20 (b), 50 (с)

Для подтверждения образования наночастиц был проведен исследования методом ПЭМ (рисунок 38). На светопольном изображении образца $x = 5$ (рисунок 35а) видны очень мелкие частицы, что подтверждает данные РСА и измерения магнитных свойств. Анализ ЭД (рисунок 38в) соответствует фазе Fe_3O_4 , на котором видны сплошные кольца с редкими уколами. Сплошные кольца соответствуют малому размеру частиц, а единичные уколы могут быть связаны с текстурированием

некоторых частиц под действием магнитного поля линз микроскопа. Темнопольное изображение позволяет провести количественную оценку распределения частиц по размерам, однако на светловом изображении видны относительно редкие крупные и темные частицы. Данные частицы за счет абсолюционного контраста являются частицами $c\text{-Gd}_2\text{O}_3$, а их размер очень хорошо коррелирует с данными РСА (таблица 13). ПЭМ изображения образцов $x = 20$ (рисунок 38) и $x = 50$ (рисунок 38) аналогичны, однако на них видно постепенное измельчение темных частиц, что согласуется с данными РСА по которым при больших x исходит фазовое превращение кубической модификации $c\text{-Gd}_2\text{O}_3$ ($Ia\bar{3}$) в моноклинную $m\text{-Gd}_2\text{O}_3$ ($C2/m$), при этом размер частиц уменьшается с 29.7 до 8–9 нм (таблица 13). По данным ПЭМ (рисунок 35) хорошо видно, что частицы магнетита и оксида гадолиния находятся в контакте, что подтверждает получение гибридных наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Gd}_2\text{O}_3$.

Результат определения размеров частиц несколькими методами представлены на рисунке 35. Гистограммы соответствуют размерам частиц, определенным по темнопольным изображениям так, чтобы количество измерений для каждого образца составляло не менее 300 измерений. Логнормальная функция (рисунок 39) соответствует функции распределения частиц по размерам, полученной методом фундаментальных параметров для фазы Fe_3O_4 ($H1_1$, $Fd\bar{3}m$) и учитывает физическое уширение линий только этой фазы. Значения $D_{\text{ТЕМ}}$ из гистограмм распределения, $D_{\text{ХРД}}$ – результаты расчета размеров кристаллитов фазы Fe_3O_4 ($H1_1$, $Fd\bar{3}m$) методом Ритвельда. Полученные гистограммы распределения по данным ПЭМ показывают наличие бимодального распределения во всех образцах с размерами основной компоненты около 10 нм и второй при больших размерах около 30 нм. Сопоставляя полученные данные с результатами РСА можно сказать, что основная компонента описывает наночастицы магнетита, а вторая – большие частицы кубической модификации $c\text{-Gd}_2\text{O}_3$ ($Ia\bar{3}$). При увеличении x доля второй компоненты растет до $x = 20$ и далее слабо меняется, что хорошо согласуется с результатами фазового анализа. Результаты средних размеров определенных по данным ПЭМ и из анализа Ритвельда хорошо согласуются между собой. Функции распределения частиц по размерам, полученная методом фундаментальных параметров хорошо описывает основную компоненту, полученную из метода ПЭМ. Однако при увеличении x как по данным ПЭМ, так и по данным РСА происходит увеличение ширины основной компоненты, что связано с вкладом мелких части оксида гадолиния моноклинной модификации $m\text{-Gd}_2\text{O}_3$ ($C2/m$).

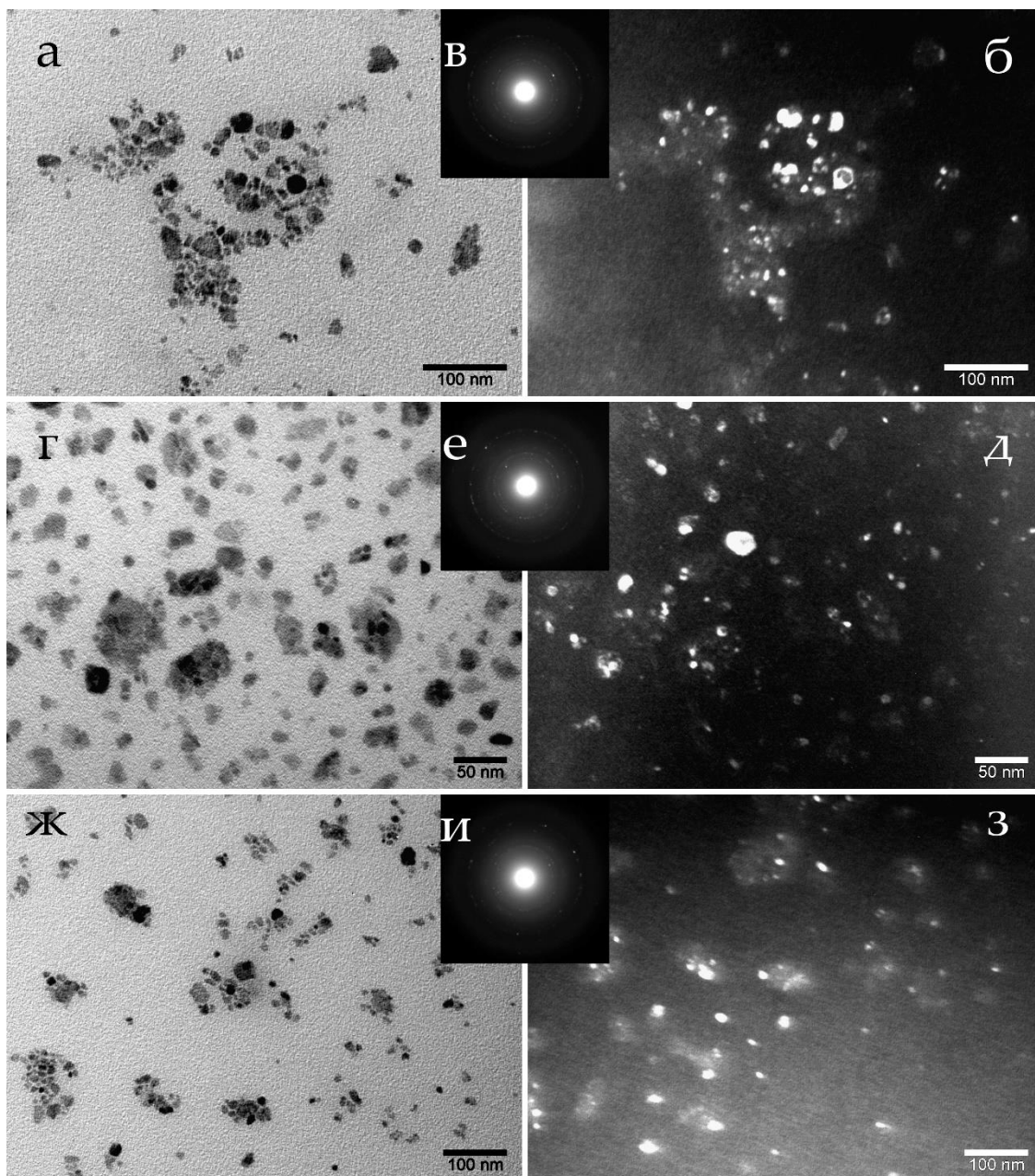


Рисунок 38 – ПЭМ изображения частиц образцов $x = 5, 20, 50$. Светлопольные (а, г, ж), темнопольные (б, д, з), электронная дифракция (в, е, и)

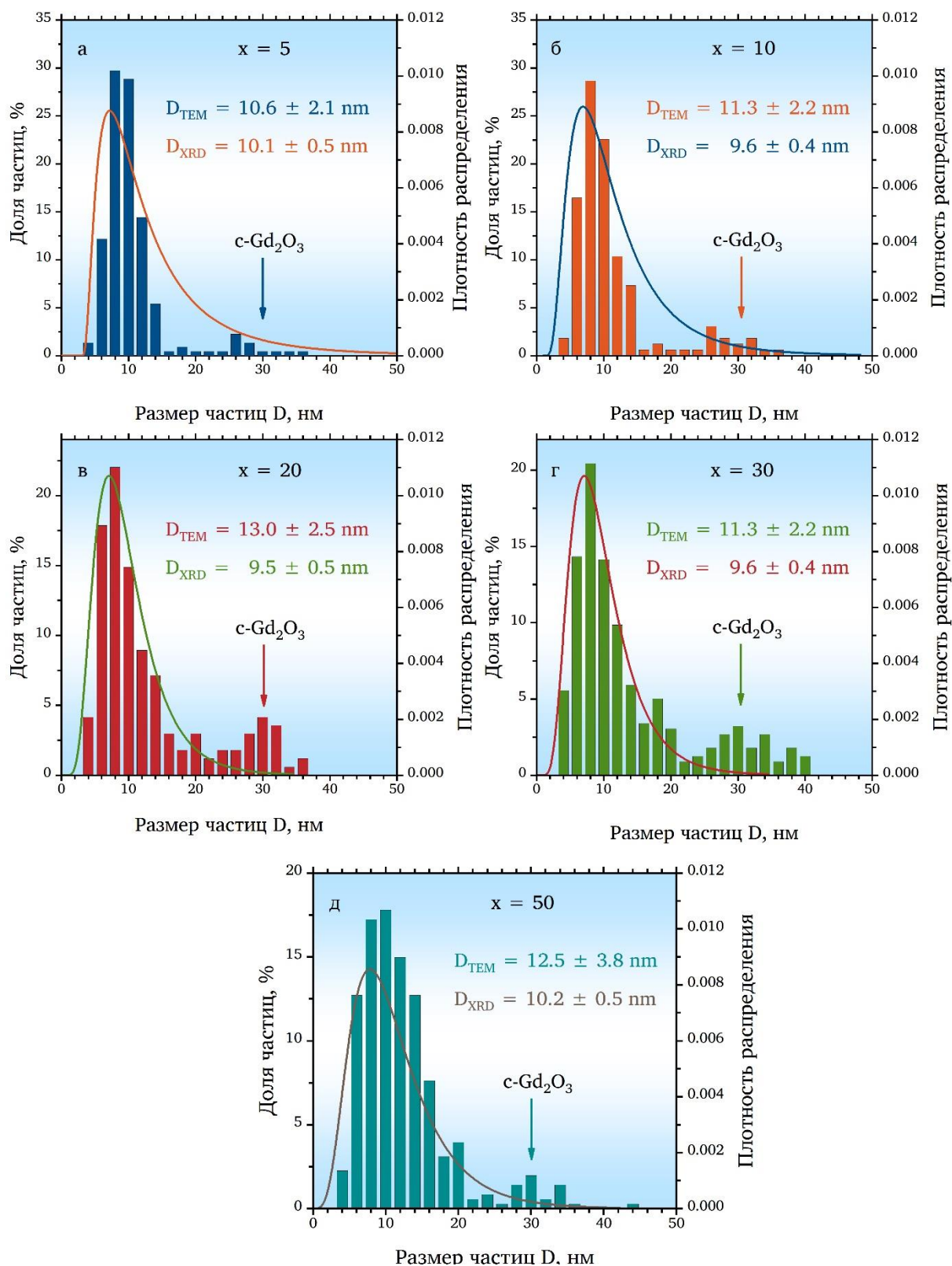


Рисунок 39 – Распределение блоков по размерам образцов: $x = 5$ (а), 10 (б), 20 (в), 30 (г), 50 (д), полученных методами ПЭМ, Ритвельда и фундаментальных параметров

На следующем этапе синтезированные образцы с разным x были покрыты полимером Pluronic F-127 и проведены исследования методом ДЛС (рисунок 40). По

данным ДЛС процесс покрытия полимером образца образец $x = 5$ проходил с образованием агломератов с размерами около 30 нм. Агрегация в процессе покрытия может быть связана с сильным магнитным взаимодействием частиц из-за наибольшего содержания магнитной фазы в данном образце. Для остальных образцов агрегация проявляется менее выражено. Для всех образцов кроме $x = 5$ данные ДЛС также фиксируют компоненту с размерами ≈ 30 нм, что согласуется с предыдущими результатами и соответствует $\text{с-Gd}_2\text{O}_3$ (1a $\bar{3}$).

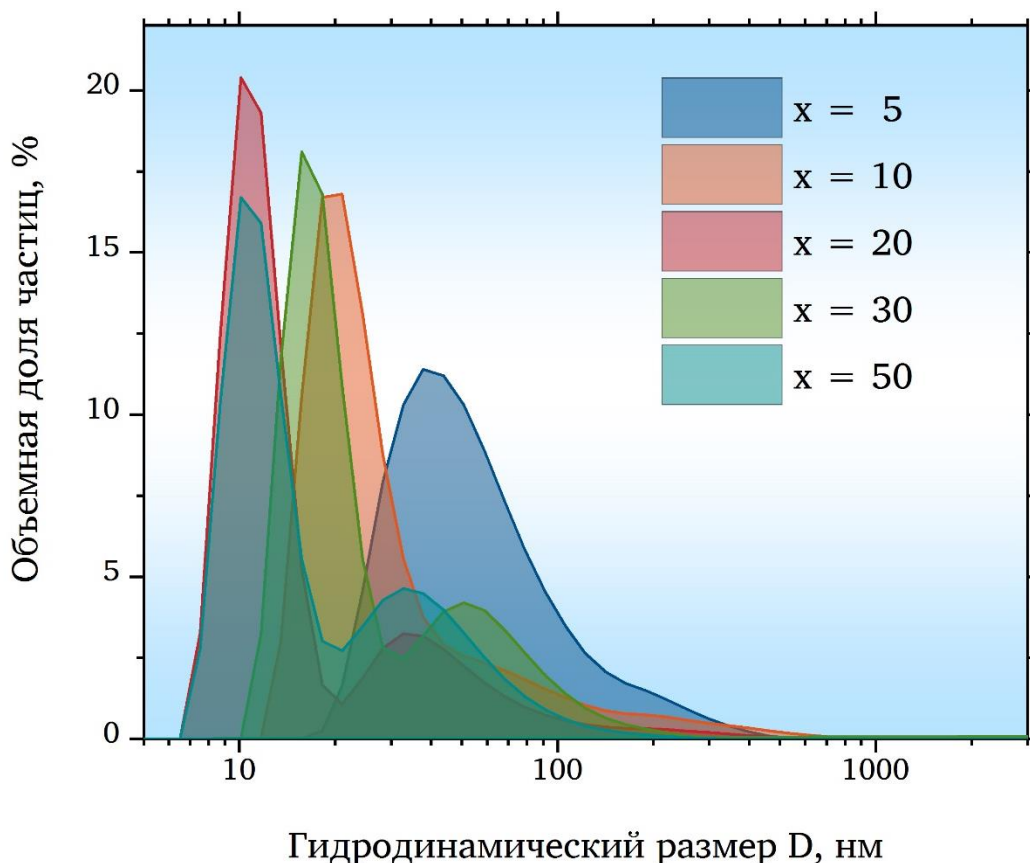


Рисунок 40 – Результат измерения гидродинамического размера образцов методом ДЛС

Результаты измерения релаксивности образцов показывают, что они усиливают T_2 -контраст (рисунок 41а, таблица 13). Это усиление объясняется наличием магнитного момента наночастиц, который индуцирует сильную магнитную неоднородность магнитного поля вокруг наночастиц, вызывая нарушение спиновой когерентности протонов воды при поперечной релаксации. Однако значения для образца $x = 5$ оказались ниже, чем для всех остальных образцов, что связано с частичной агрегацией при покрытии полимером и уменьшением

площади взаимодействия наночастиц с протонами воды. Наибольшие значения контраста получены для образцов $x = 20$ и $x = 50$, что связано с тем, что в этих образцах содержалась самая мелкая фракция. Отсутствие снижения релаксивности при увеличении x связано с тем, что полученные зависимости строились от концентрации ионов железа, поэтому для образцов с большим x содержание наночастиц магнетита оставалось одинаковым. Полученные значения T_2 -контраста для образцов $x = 20$ и $x = 50$ находятся на высоком уровне [226]. Уровень T_1 -контраста для всех синтезированных образцов (рисунок 41б, таблица 13) имеет очень низкие значения в пределах погрешности. Полученные низкие значения T_1 -контраста объясняются наличием достаточно большой доли наночастиц оксида гадолиния $\text{c-Gd}_2\text{O}_3$ ($1a\bar{3}$) с размерами около 30 нм, что сильно снижает площадь взаимодействия протон воды и магнитных моментов гадолиния. Поскольку влияние парамагнитных моментов гадолиния распространяется на несколько координационных сфер молекул воды, то при размере около 30 нм объем воды, на который влияет магнитный момент гадолиния оказывается чрезвычайно маленьким.

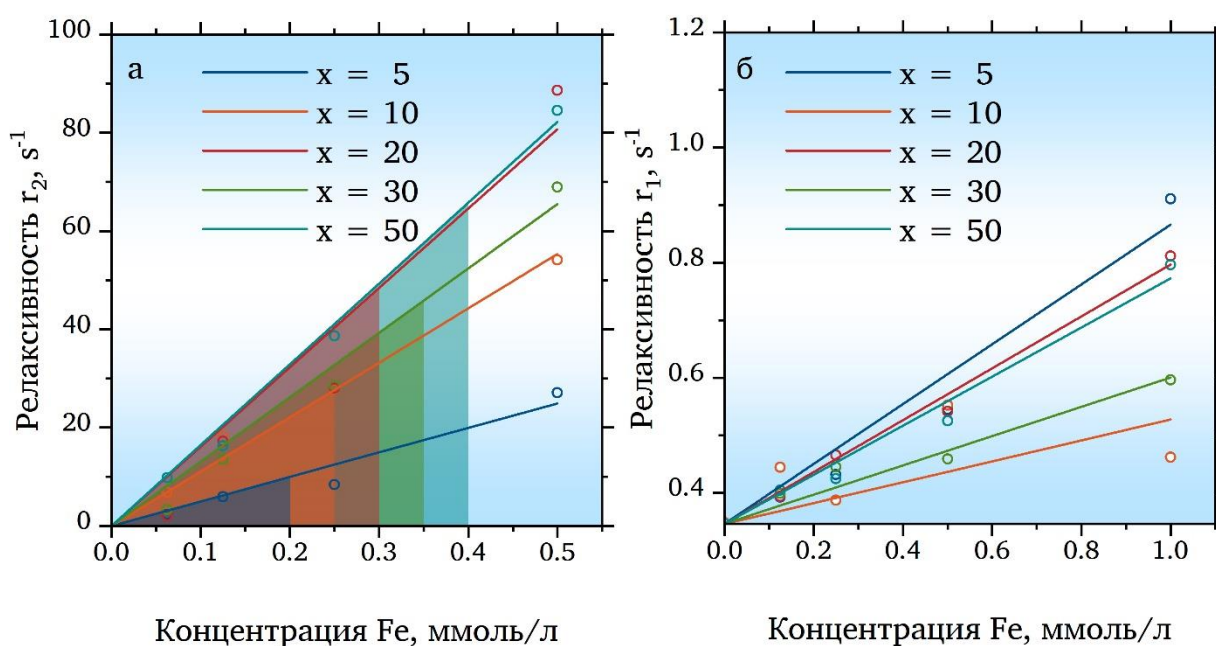


Рисунок 41 – Результаты измерения релаксивности образцов

3.5 ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОЦЕНКИ УДЕЛЬНОЙ МОЩНОСТИ ПОТЕРЬ ПО СТАТИЧЕСКИМ МАГНИТНЫМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ

Результаты исследования наночастиц ферритов показывают, что изменение состава и условий механической обработки сопровождается изменением коэрцитивной силы, остаточной намагниченности и эффективности нагрева в переменном магнитном поле. При этом увеличение отдельных магнитных характеристик не обеспечивает однозначного повышения удельной мощности потерь: существенное значение имеет согласование параметров перемагничивания материала с доступной амплитудой внешнего поля. Для количественного описания этой взаимосвязи рассматривается феноменологическая модель, позволяющая оценивать удельную мощность потерь по параметрам квазистатической петли магнитного гистерезиса.

Основным допущением модели является преимущественно магнитная природа тепловыделения в исследуемых наночастицах. При периодическом перемагничивании энергия, рассеиваемая за один цикл и отнесённая к единице массы магнитного материала, определяется площадью динамической петли выражением (44).

Использование статических магнитных характеристик предполагает замену площади динамической петли оценкой, построенной по результатам квазистатических измерений. Такая замена является самостоятельным приближением, поскольку скорость изменения поля и термическая активация влияют на процесс перемагничивания. Поэтому предлагаемая модель предназначена для оценки и сопоставления нагревательной способности образцов в ограниченном диапазоне условий, а не для полного воспроизведения их высокочастотного магнитного отклика.

В качестве исходных параметров рассматриваются коэрцитивная сила H_c и удельная остаточная намагниченность σ_r . Амплитуда внешнего поля задается величиной H_0 , при этом действует соотношение $H_0 > H_c$. Для получения аналитической оценки частная петля аппроксимируется симметричным параллелограммом (рисунок 42), а площадь записывается выражением (58):

$$S_{\text{mod}} = 4\mu_0\sigma_r(H_0 - H_c) \quad (58)$$

где S_{mod} – площадь параллелограмма;

σ_r – удельная остаточная намагниченность;

H_c – коэрцитивная сила;

H_0 – амплитуда поля.

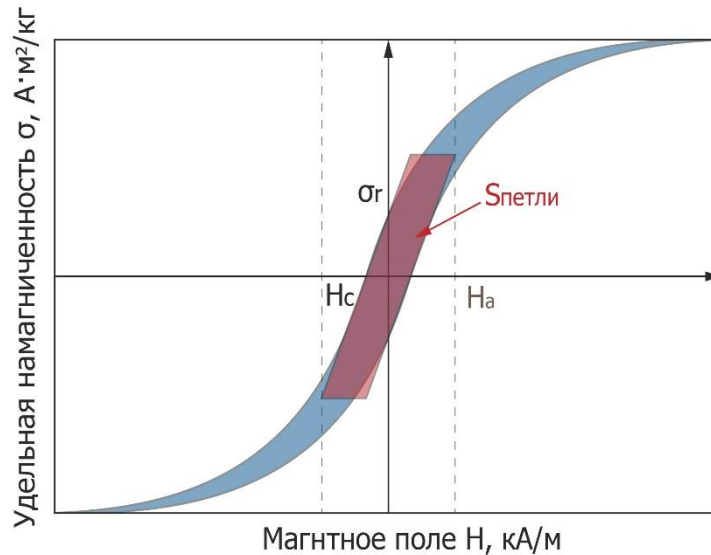


Рисунок 42 – Аппроксимация петли магнитного гистерезиса параллелограммом

После перехода от геометрической площади к удельной энергии потерь оценка мощности принимает вид (59):

$$SLP = S_{\text{mod}}f = 4\mu_0\sigma_rf(H_0 - H_c) \quad (59)$$

Таким образом, предложенная модель представляет собой аналитическую оценку удельной мощности потерь на основе геометрической аппроксимации частной петли магнитного гистерезиса. Её основное назначение состоит в предварительном сопоставлении образцов и выявлении сочетаний остаточной намагниченности и коэрцитивной силы, благоприятных для нагрева при заданной амплитуде поля. Количественная применимость определяется точностью аппроксимации частной петли и допустимостью переноса её квазистатических параметров на условия высокочастотного воздействия.

Для верификации полученной зависимости (59) были проанализированы работы [97, 227, 228, 229, 230, 231] и построена корреляционная зависимость расчетных параметров SLP от экспериментальных (рисунок 43).

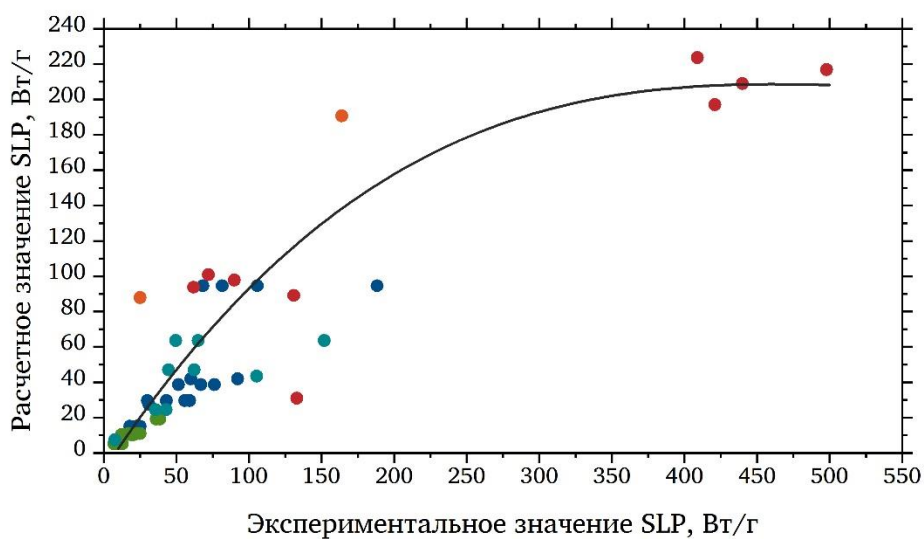


Рисунок 43 – Результаты сравнения расчетных значений феноменологической модели оценки удельной мощности потерь по статическим магнитных характеристикам с экспериментальными значениями

3.6 ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО ГЛАВЕ 3

В результате проведённых исследований обоснован и реализован двухстадийный подход к получению наноматериалов на основе ферритов, предусматривающий отдельный выбор условий формирования целевой фазы и последующего диспергирования в присутствии поверхностно-активных веществ. Установлено, что при механохимическом окислении железа в водной среде содержание магнетита в исследованных условиях достигает приблизительно 80–85 %, после чего увеличение продолжительности обработки не обеспечивает полного завершения реакции окисления. Использование раствора пероксида водорода позволяет получить однофазный магнетит за 25 ч обработки. После первой стадии синтеза полученный порошок представляет собой агломераты размером порядка 10 мкм, имеющие внутреннюю структуру, что определяет необходимость отдельной стадии диспергирования и стабилизации наночастиц.

Показано, что среда мокрого высокоэнергетического измельчения определяет соотношение между уменьшением размера кристаллитов, изменением магнитных характеристик и увеличением доли коллоидно-стабильной фракции. После 50 ч измельчения в воде с цитратом натрия средний размер кристаллитов магнетита,

определённый по уширению рентгеновских линий, уменьшается с $23,7 \pm 0,5$ до $11,6 \pm 0,3$ нм, тогда как в 1-октадецене с олеиновой кислотой – до $14,1 \pm 0,3$ нм. Образование наночастиц подтверждается результатами исследования методом просвечивающей электронной микроскопией. Коэрцитивная сила в процессе измельчения уменьшается с $11,5 \pm 0,6$ до $5,9 \pm 0,3$ и $10,1 \pm 0,3$ кА/м соответственно. Доля стабильной фракции, определяемая по принятой методике центрифугирования, достигает около 90 % для водной среды с цитратом натрия и 80 % для 1-октадецена с олеиновой кислотой. Следовательно, выбор среды позволяет изменять дисперсность материала при различной степени сохранения его магнитных характеристик.

Установлено, что увеличение доли коллоидно-стабильной фракции не сопровождается обязательным повышением её удельной мощности потерь. При увеличении продолжительности измельчения в воде с цитратом натрия от 5 до 50 ч значения SLP исходной измельчённой суспензии уменьшаются с 1147 ± 57 до 218 ± 23 Вт/г, тогда как для выделенной стабильной фракции находятся в диапазоне приблизительно 100 – 139 Вт/г без систематического роста. Для стабильной фракции образцов, полученных измельчением в 1-октадецене с олеиновой кислотой, значения SLP составляют приблизительно 183 – 211 Вт/г. Эти результаты выявляют компромисс между выходом стабильной фракции наночастиц и сохранением её параметров тепловыделения.

Выявлено различие биологического отклика для исследованных способов получения и поверхностной модификации наночастиц магнетита. Образцы, полученные измельчением в 1-октадецене с олеиновой кислотой и последующим нанесением покрытия Pluronic F-127, вызывают существенно меньшее снижение жизнеспособности клеток РС-3, чем образцы, измельчённые в воде с цитратом натрия. Наблюдаемое различие рассматривается совместно с различиями размеров частиц и состояния их поверхности. Полученные результаты показывают необходимость учитывать способ поверхностной модификации при выборе условий получения наноматериала для биомедицинского применения наряду с его фазовым составом, дисперсностью и магнитными характеристиками.

На примере кобальтсодержащих ферритов показано, что изменение состава позволяет повысить коэрцитивную силу и остаточную намагниченность, однако не гарантирует увеличения эффективности нагрева в поле заданной амплитуды. В исследованной серии введение кобальта сопровождается повышением коэрцитивной силы приблизительно до 39 – 40 кА/м. При амплитуде внешнего поля 20 кА/м и

частоте 261 кГц наибольшая удельная мощность потерь, составляющая 164 Вт/г, получена для образца без добавления кобальта. Снижение нагревательной способности кобальтсодержащих образцов связывается с ограничением площади доступных частных петель при увеличении коэрцитивной силы. При интерпретации результатов также учитывается присутствие остаточной металлической фазы, влияющей на намагниченность образцов. Таким образом, функциональная эффективность определяется сочетанием магнитных характеристик и параметров внешнего поля, а не максимизацией коэрцитивной силы как отдельного показателя.

Механохимическим окислением смесей железа и цинка в водной среде получены ферриты состава $Zn_xFe_{3-x}O_4$. Показано, что формирование феррита цинка сопровождается последовательным расходом исходных металлов и промежуточного оксида цинка, а продолжительность достижения однофазного состояния зависит от состава смеси. В исследованной серии при увеличении содержания цинка до $x = 0,5$ и $x = 1,0$ необходимая продолжительность обработки возрастает соответственно до 70 и 85 ч. Следовательно, введение цинка изменяет не только состав конечной фазы, но и последовательность и кинетику её образования при механохимическом окислении.

Для нанокристаллического феррита $ZnFe_2O_4$ по данным рентгеновской и нейтронной дифракции определено распределение катионов между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями. С использованием модели электронейтральных координационных полиэдров рассчитана зависимость электростатической составляющей энергии от степени инверсии. Полученные результаты позволяют сформулировать вывод о роли электростатического вклада в наблюдаемом катионном распределении и пределах применимости модели.

Магнитные и фотокаталитические характеристики полученного цинкового феррита сопоставлены с его катионным распределением и размером кристаллитов. Сопоставление структурных и функциональных характеристик показало конкретную зависимость магнитного и фотокаталитического отклика от степени инверсии с учётом изменения размера кристаллитов и других установленных факторов. На этой основе определено сочетание параметров, обеспечивающее достигнутые функциональные характеристики.

Для обобщения результатов магнитного нагрева предложена феноменологическая модель оценки удельной мощности потерь по статическим магнитным характеристикам. В рамках принятой аппроксимации частной петли

модель связывает мощность потерь с остаточной намагниченностью, коэрцитивной силой, амплитудой и частотой внешнего поля. Такой подход позволяет анализировать совместное влияние магнитных параметров и выявлять ограничения повышения SLP посредством изменения только одной характеристики материала. Сопоставление расчётных и экспериментальных значений показало наличие корреляционной зависимости.

При совместном высокоэнергетическом измельчении магнетита и оксида гадолиния получены композиционные наноматериалы $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Gd}_2\text{O}_3$. Установлено различие структурных преобразований компонентов: размер кристаллитов магнетита уменьшается приблизительно до 9,5–10,2 нм, тогда как кубическая модификация с- Gd_2O_3 сохраняет более крупные кристаллиты размером около 25–27 нм. При увеличении содержания оксида гадолиния обнаруживается его моноклинная модификация с размером кристаллитов около 8–9 нм. Таким образом, совместная механическая обработка не обеспечивает одинаковой дисперсности компонентов и сопровождается изменением фазового состава гадолинийсодержащей составляющей.

Полученные композиты проявляют преимущественно T_2 -контрастирующие свойства: поперечная релаксивность изменяется приблизительно от 50 до $164 \text{ мМ}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при принятой нормировке на концентрацию железа, тогда как продольная релаксивность остаётся низкой. Следовательно, совместное присутствие магнитной и гадолинийсодержащих составляющих в исследованных условиях не обеспечивает выраженного двойного контрастирования. Низкая продольная релаксивность в работе связывается с сохранением сравнительно крупных частиц кубического Gd_2O_3 и ограниченной доступностью его катионов для взаимодействия с окружающей водой. Данный результат выявляет необходимость согласованного формирования дисперсности отдельных компонентов и их поверхности, а не только выбора общего соотношения фаз.

Таким образом, результаты главы показывают, что управление функциональными характеристиками наноматериалов на основе ферритов требует согласованного выбора состава, условий фазообразования, диспергирования и поверхностной модификации. Получение целевой фазы, уменьшение размера частиц, увеличение выхода стабильной фракции и повышение эффективности конкретного применения не являются взаимозаменяемыми критериями и не обязательно достигаются одновременно. Разделение стадий синтеза и последующей обработки

позволяет учитывать эти ограничения и направленно изменять параметры конечного наноматериала. Установленные взаимосвязи между условиями получения, фазовым составом, дисперсностью, магнитными свойствами и функциональными характеристиками составляют основу выбора режимов формирования структуры наноматериалов для магнитного нагрева и магнитно-резонансного контрастирования. Результаты исследования цинковых ферритов дополняют данный подход анализом катионного распределения и фотокаталитического отклика.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГЕКСАФЕРРИТОВ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В БИОМЕДИЦИНЕ И ПОСТОЯННЫХ МАГНИТАХ

Рассмотренные в предыдущей главе ферриты со структурой шпинели позволяют изменять магнитные и функциональные характеристики наноматериалов посредством выбора состава, условий диспергирования и поверхностной модификации. Дальнейшее развитие данного подхода связано с использованием гексаферритов стронция М-типа, обладающих более сложной кристаллической и магнитной структурой. По сравнению с магнетитом эти соединения предоставляют дополнительные возможности управления свойствами через катионное замещение. Другой особенностью незамещённого гексаферрита стронция является присутствие железа преимущественно в состоянии Fe^{3+} . В отличие от магнетита, сохранение его исходной стехиометрии не требует поддержания определённого соотношения $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, изменение которого при окислении наночастиц Fe_3O_4 сопровождается образованием катионных вакансий и переходом к маггемиту. Это представляет преимущество при выборе условий получения и обработки исходной магнитной фазы, хотя не исключает необходимости исследования химической устойчивости конкретных легированных наночастиц. Дополнительный интерес для магнитной гипертермии представляет более низкая по сравнению с магнетитом температура магнитного упорядочения М-гексаферрита и возможность её дальнейшего изменения посредством катионного замещения. Таким образом, преимущества гексаферритов связаны прежде всего с разнообразием способов управления катионной и магнитной подсистемами, а не с безусловным превосходством по намагниченности или биосовместимости.

Вместе с тем применение незамещённого $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ в биомедицине ограничивается высокими значениями магнитокристаллической анизотропии. Высокая коэрцитивная сила затрудняет перемагничивание при ограниченной амплитуде поля, используемого в гипертермии, а сохранение остаточного магнитного момента способствует межчастичным взаимодействиям и агрегации. Поэтому для получения коллоидных систем необходимы согласованное изменение магнитных характеристик, уменьшение размеров частиц и модификация их поверхности. Дополнительным ограничением является необходимость формирования сложной кристаллической структуры гексаферрита: высокотемпературная обработка,

обеспечивающая образование целевой фазы, одновременно способствует укрупнению частиц и образованию агрегатов. Это определяет целесообразность переноса двухстадийного подхода, рассмотренного в главе 3, на системы гексаферритов.

В настоящей работе для снижения магнитокристаллической анизотропии предложено использовать замещение Fe^{3+} катионами большего размера. Физической предпосылкой такого выбора является возможность изменения геометрии кислородного окружения железа, локального кристаллического поля и относительных вкладов неэквивалентных позиций в результирующую анизотропию. При этом увеличение ионного радиуса заместителя не является самостоятельным достаточным условием снижения константы K_1 : знак и величина эффекта зависят от позиционного распределения катионов и механизма зарядовой компенсации. Поэтому размерный фактор использован как критерий предварительного выбора систем легирования с последующей экспериментальной проверкой. В качестве модельных заместителей выбраны In^{3+} и Zr^{4+} , ионные радиусы которых превышают радиус Fe^{3+} при сопоставимой координации, но введение которых реализует принципиально различные схемы изменения катионной подсистемы.

Замещение Fe^{3+} индием является изовалентным и не требует образования дополнительных зарядокompенсирующих дефектов. Напротив, введение Zr^{4+} нарушает исходный зарядовый баланс и предполагает сопряжённое изменение валентного состояния других катионов либо образование дефектов. Сопоставление этих систем позволяет рассматривать влияние увеличения размеров катионов отдельно от дополнительного воздействия зарядовой компенсации. Возможность существенного снижения коэрцитивной силы при введении индия показана в экспериментальных исследованиях $\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$, что дополнительно обосновывает выбор данной системы для получения наноматериалов с регулируемыми характеристиками магнитного нагрева.

Для предварительного анализа электростатических последствий замещения использован метод электронейтральных координационных полиэдров, описанный в подразделах 1.1.4 и 2.3. В данном подходе энергия Маделунга определяется суммированием взаимодействий между электронейтральными полиэдрическими единицами с учётом периодичности кристаллической структуры. Матричное представление позволяет разделить влияние геометрии решётки и распределения

формальных катионных зарядов, что особенно существенно при сопоставлении изовалентного и гетеровалентного замещения.

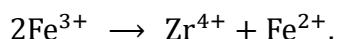
Для индийсодержащей системы в ранее выполненной модельной оценке сопоставлены $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ с экспериментальными периодами решётки $a = 5,8792\text{\AA}$, $c = 23,0504\text{\AA}$ и $\text{SrFe}_{11}\text{InO}_{19}$ с $a = 5,924\text{\AA}$, $c = 23,263\text{\AA}$. Расчёт проводился при сохранении исходных дробных координат атомов и замещении железа индием в позициях 12k. Полученные значения электростатической энергии, нормированные на одну формульную единицу, составили:

$$E_{\text{Mad}}(\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}) \approx -1117,50 \text{ эВ/ф.е.},$$

$$E_{\text{Mad}}(\text{SrFe}_{11}\text{InO}_{19}) \approx -1108,48 \text{ эВ/ф.е.}.$$

Таким образом, введение индия и соответствующее увеличение периодов решётки сопровождаются повышением энергии Маделунга приблизительно на 9,02 эВ/ф.е., то есть уменьшением её модуля примерно на 0,81%. Поскольку формальные заряды Fe^{3+} и In^{3+} одинаковы, в принятом приближении это различие обусловлено изменением геометрии решётки, а не появлением дополнительного зарядового дисбаланса. Полученная оценка характеризует относительно небольшое изменение полной электростатической энергии при изовалентном замещении.

Для цирконийсодержащего гексаферрита рассматривается схема зарядовой компенсации, при которой замещение одного иона Fe^{3+} ионом Zr^{4+} сопровождается восстановлением другого иона Fe^{3+} до Fe^{2+} :



Соответствующий состав при сохранении кислородной стехиометрии может быть представлен как $\text{Sr}^{2+}\text{Fe}_{12-2x}^{3+}\text{Fe}_x^{2+}\text{Zr}_x^{4+}\text{O}_{19}$. В качестве конкретной конфигурации принимается размещение Zr^{4+} в позициях 12k, а компенсирующих ионов Fe^{2+} – в позициях 4f₂. Такая схема согласуется с интерпретацией мёссбауэровских данных для исследуемых составов. В отличие от изовалентного замещения индием, здесь изменяется не только геометрия решётки, но и пространственное распределение зарядов между неэквивалентными позициями.

Для данной конфигурации выдвинута рабочая гипотеза о существенном электростатическом вкладе гетеровалентного замещения и зарядовой компенсации, способном конкурировать с конфигурационно-энтропийным вкладом. В рамках используемого приближения температурное изменение предпочтительности

конкурирующих конфигураций может быть рассмотрено через модельную составляющую разности свободных энергий:

$$\Delta G_{\text{mod}}(T) = \Delta E_{\text{Mad}} - T\Delta S_{\text{conf}},$$

где ΔE_{Mad} и ΔS_{conf} относятся к сопоставляемым состояниям одинакового общего состава и имеют согласованную нормировку. При сопоставимости этих вкладов можно ожидать выраженного влияния температуры на предпочтительное катионное распределение. Для анализа температурной зависимости растворимости и возможности фазового распада необходимо дополнительно сопоставление однофазного и многофазного состояний. Таким образом, предполагаемая конкуренция энергетического и энтропийного факторов служит основанием для исследования влияния термической обработки на катионное распределение и фазовый состав цирконийсодержащих гексаферритов; количественная проверка этой гипотезы требует завершения соответствующих расчётов.

Таким образом, системы $\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ и $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ выбраны для сопоставления двух способов управления магнитными характеристиками гексаферритных наноматериалов: изовалентного замещения с преимущественным изменением геометрии кристаллической решётки и гетеровалентного замещения, дополнительно изменяющего зарядовое распределение. Далее рассматриваются формирование этих твёрдых растворов, особенности их катионного распределения, получение наночастиц и взаимосвязь состава и структуры с характеристиками магнитного нагрева и магнитно-резонансного контрастирования. Для цирконийсодержащей системы отдельно исследуется влияние термической обработки на фазовые превращения и магнитные свойства, позволяющее рассмотреть не только снижение коэрцитивной силы для биомедицинских применений, но и возможность её повышения посредством формирования неоднородной микроструктуры.

4.1 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ И СТРУКТУРЫ НА ФОРМИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ГЕКСАФЕРРИТОВ $\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ АГЕНТОВ ДЛЯ ГИПЕРТЕРМИИ

На первом этапе был определен предел растворимости индия в гексаферрите стронция $\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ при температуре 1200 °C [232]. Для этого методом

механохимического синтеза были получены образцы со степенью легирования $x = 0$; 0,25; 0,5; 1,0 и 3,0, которые затем отжигали при 1200 °С в течение 1 ч. Результаты рентгенофазового анализа показали, что образцы с $x \leq 1,0$ являются однофазными и содержат только гексаферрит М-типа. Для состава с $x = 3,0$ доля фазы $\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ составляло около 83 %, а в качестве вторичной фазы присутствовал оксид In_2O_3 в количестве около 17 % (рисунок 44, таблица 14).

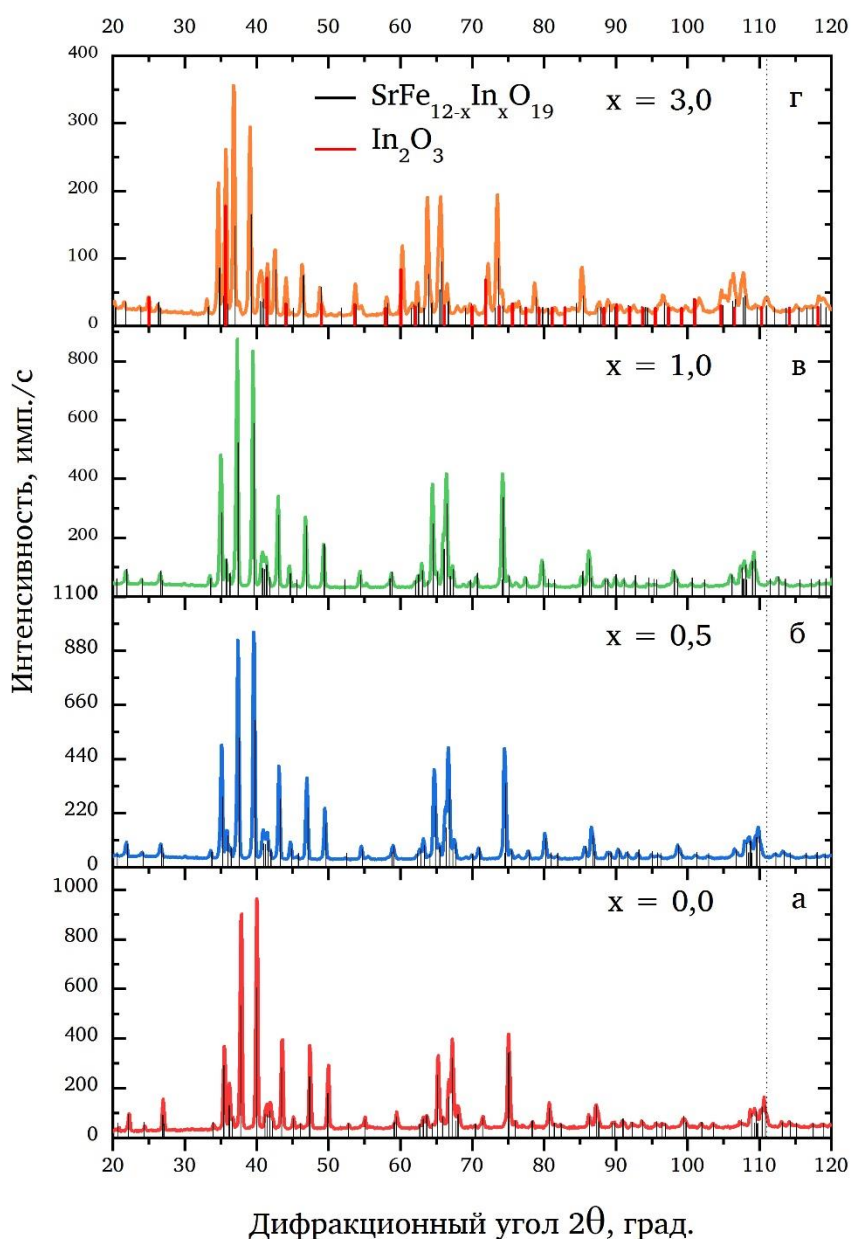


Рисунок 44 – Дифрактограммы микрокристаллических образцов $\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ после механохимического синтеза и отжига при 1200 °С в течение 1 ч:
 $x = 0$ (а); 0,5 (б); 1,0 (в) и 3,0 (г)

Таблица 14 – Фазовый состав и периоды решётки фазы $\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ после механохимического синтеза и отжига при 1200 °С в течение 1 ч

x, ат. In на ф.е.	Фазовый состав, %	Параметры фазы $\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$			
		a, нм (± 0.0001)	c, нм (± 0.0003)	Объем ячейки, nm^3 (± 0.003)	c/a ($\pm 0,001$)
0	$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ – 100 %	0,5875	2,3036	0,6886	3,921
0,25	$\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ – 100 %	0,589	2,3106	0,6942	3,923
0,5	$\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ – 100 %	0,5901	2,3157	0,6984	3,924
1,0	$\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ – 100 %	0,5924	2,3263	0,7070	3,927
3	$\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ – 83 % In_2O_3 – 17 %	0,5972	2,3520	0,7264	3,939

С увеличением степени легирования наблюдалось закономерное увеличение периодов решетки, а также объема элементарной ячейки гексаферрита. В однофазной области эти параметры практически линейно возрастают с увеличением x, тогда как после перехода в двухфазную область выходят на постоянный уровень. Такое поведение обусловлено изовалентным замещением ионов Fe^{3+} более крупными ионами In^{3+} . Пересечение линейной зависимости параметров решетки в области твердого раствора с постоянным уровнем, соответствующим двухфазной области, позволяет определить предельную концентрацию индия в гексаферрите. Полученное значение предела растворимости при 1200 °С составляет $x \approx 2,1$ (рисунок 45, таблица 14).

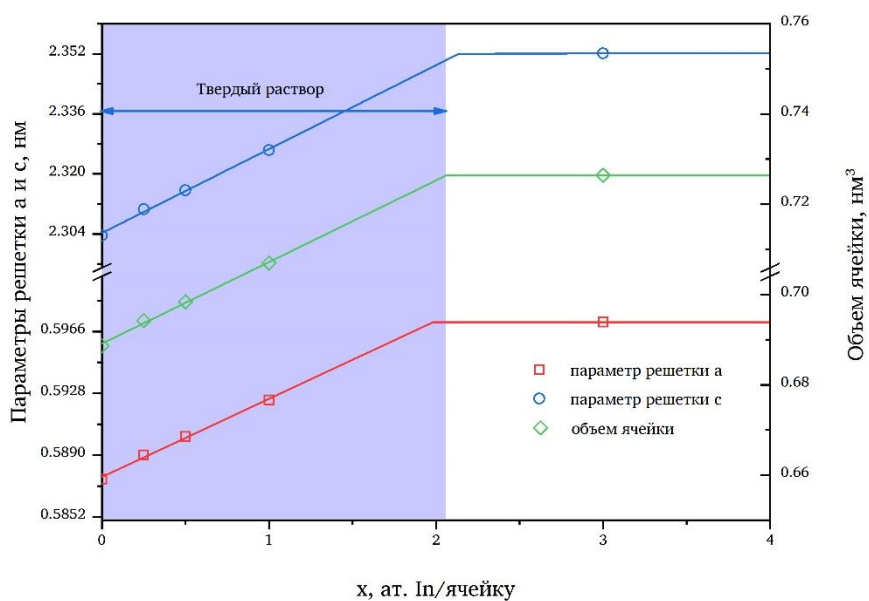


Рисунок 45 – Зависимость параметров кристаллической решётки и объёма элементарной ячейки фазы $\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ от содержания индия после отжига при 1200 °С в течение 1 ч

Для установления влияния легирования на локальное катионное окружение была проведена мёссбауэровская спектроскопия. Спектр нелегированного $\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ описывается пятью секстетами, соответствующими пяти кристаллографически неэквивалентным позициям железа в структуре гексаферрита М-типа [39, 232]. При введении индия форма мёссбауэровских спектров изменяется и появляется дополнительный шестой секстет (рисунок 46, таблица 15), обозначенный как $12k'$ [232].

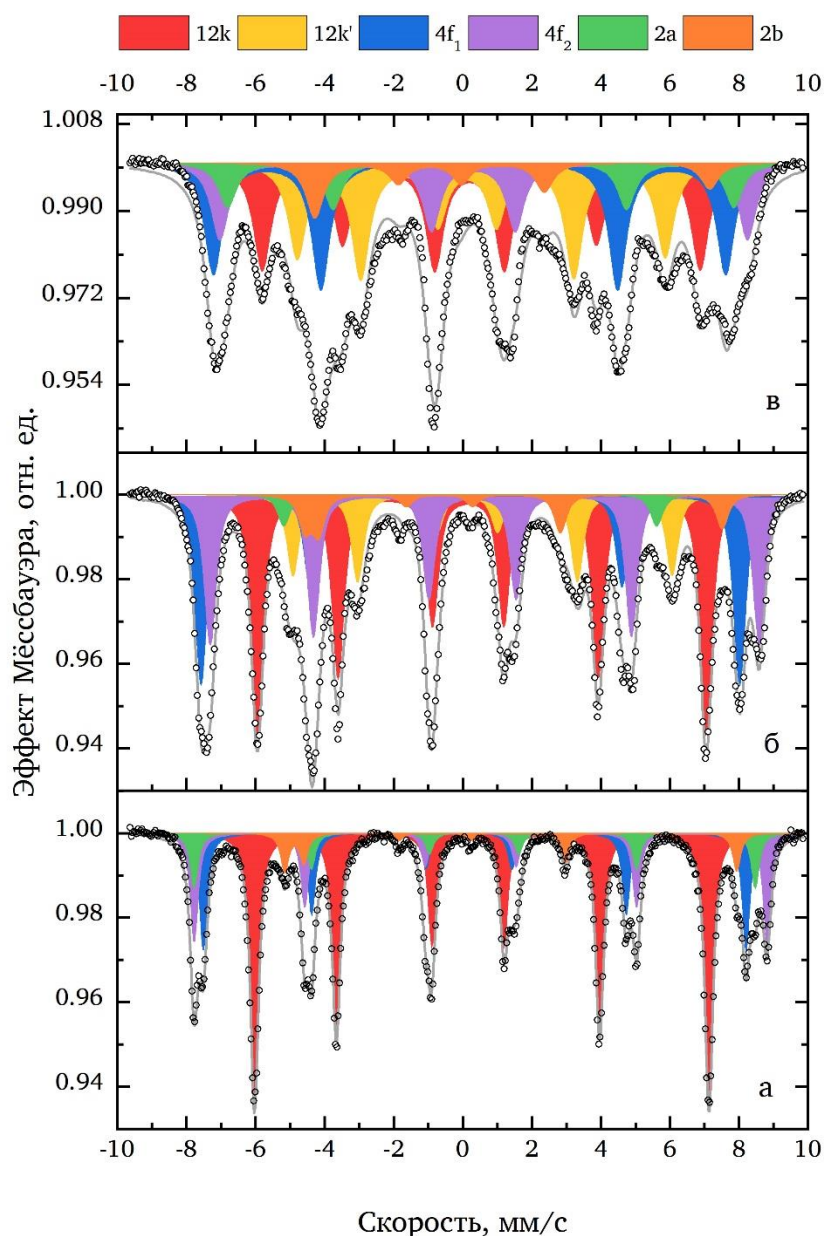


Рисунок 46 – Мёссбауэровские спектры образцов $\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ после механохимического синтеза и отжига при 1200 °С в течение 1 ч: $x = 0; 0,5$ и $1,0$

Таблица 15 – Параметры мёссбауэровских спектров образцов $\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ после механохимического синтеза и отжига при 1200 °С в течение 1 ч

Сверхтонкие параметры мёссбауэровских спектров	Образец	Позиции Fe					
		12k	12k'	4f ₁	4f ₂	2a	2b
Сверхтонкое магнитное поле $\mu_0 H_{\text{hf}}$, Тл	x = 0	40,9	-	48,8	51,5	50,5	40,6
	x = 0,5	40,3	34,1	48,4	49,4	48,8	37,8
	x = 1,0	39,4	33,0	46,1	47,4	45,5	35,5
Изомерный сдвиг (I_s), мм/с	x = 0	0,35		0,26	0,37	0,34	0,29
	x = 0,5	0,35	0,31	0,15	0,46	0,42	0,35
	x = 1,0	0,37	0,33	0,19	0,46	0,51	0,24
Квадрупольное расщепление (Q_s), мм/с	x = 0	0,40	-	0,17	0,29	0,02	2,2
	x = 0,5	0,39	0,37	0,11	0,39	0,08	2,2
	x = 1,0	0,34	0,40	0,00	0,30	0,02	2,4
Относительная интенсивность, %	x = 0	48	-	19	18	9	6
	x = 0,5	35	14	18	20	7	6
	x = 1,0	26	24	21	15	8	6

С увеличением содержания индия относительная интенсивность компоненты 12k' возрастает, тогда как интенсивность исходного секстета 12k уменьшается. При этом сумма относительных интенсивностей 12k и 12k' остается приблизительно постоянной и составляет около 50 %. Для $x = 0$ вклад позиции 12k составляет 48 %, для $x = 0,5$ вклады 12k и 12k' составляют соответственно 35 и 14 %, а для $x = 1,0$ – 26 и 24 %. Возникновение компоненты 12k' связано с изменением ближайшего окружения атомов Fe в позиции 12k вследствие замещения части ионов Fe^{3+} ионами In^{3+} . Полученные результаты указывают на преимущественное участие позиции 12k в размещении индия в структуре исследованных твердых растворов.

Одновременно с увеличением содержания In наблюдается систематическое уменьшение значений сверхтонких магнитных полей (таблица 15). Так, для позиции 12k величина $\mu_0 H_{\text{hf}}$ уменьшается с 40,9 Тл при $x = 0$ до 39,4 Тл при $x = 1,0$. Аналогичная тенденция просматривается и для всех остальных позиций. Уменьшение значений сверхтонких магнитных полей при замещении железа индием отражает ослабление магнитных взаимодействий в системе и согласуется с уменьшением магнитокристаллической анизотропии при легировании $\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ индием [233, 234].

Измерения магнитных свойств показали выраженное снижение коэрцитивной силы по мере увеличения содержания индия. Для нелегированного $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ коэрцитивная сила составляла 254,1 кА/м и монотонно снижалась до 135,6 кА/м при $x = 1,0$. Одновременно удельная намагниченность насыщения снижалась с 65,3 А·м²/кг для нелегированного состава до 26,2 при $x = 1,0$. Таким образом,

изовалентное замещение Fe^{3+} немагнитными ионами In^{3+} позволяет в несколько раз снизить значения коэрцитивной силы гексаферрита при сохранении достаточно высокой намагниченности.

Полученные результаты определили выбор составов для последующего исследования с целью получения наночастиц. С одной стороны, установленный при $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ предел растворимости $x \approx 2,1$ показывает возможность получения сильно легированных твердых растворов $\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ в области $x = 1,7 - 2,0$ без существенного выхода за область гомогенности. С другой стороны, именно при приближении содержания индия к этой области наблюдается наиболее сильное снижение коэрцитивной силы: для состава $x = 1,7$ она составляет $22,3\text{ кА/м}$, то есть становится сопоставимой с амплитудами переменного магнитного поля, используемыми в экспериментах по магнитной гипертермии. При этом материал сохраняет ферромагнитное состояние и достаточно высокую намагниченность насыщения.

Поэтому для дальнейшего исследования были выбраны близкие к предельному содержанию In в твердом растворе составы $x = 1,7; 1,8$ и $2,0$. Такой выбор позволяет, с одной стороны, сохранить формирование основной фазы гексаферрита М-типа, а с другой – систематически исследовать влияние небольшого изменения содержания индия в области максимального снижения магнитокристаллической анизотропии на коэрцитивную силу, намагниченность и эффективность нагрева. Последующее высокоэнергетическое измельчение этих микрокристаллических материалов было использовано для перехода к наночастицам и оценки их функциональных характеристик в условиях магнитной гипертермии.

Микрокристаллические образцы $\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ со степенью замещения $x = 1,7, 1,8$ и $2,0$ были синтезированы с использованием цитратного метода. Данные рентгенофазового анализа (рисунок 47а–е, таблица 16) подтвердили, что все образцы содержали не менее 98 % фазы $\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ (P6₃/mmc). Увеличение содержания индия приводило к систематическому увеличению объема элементарной ячейки, о чём свидетельствовало систематическое смещение дифракционных максимумов в сторону меньших углов, особенно отчётливо выраженное в высокоугловой области (рисунок 47г–е). Для определения фактического содержания индия использовалась зависимость объёма элементарной ячейки от состава, установленная ранее [232]; полученные результаты согласуются с номинальными концентрациями легирующего элемента для микрокристаллических образцов (таблица 16).

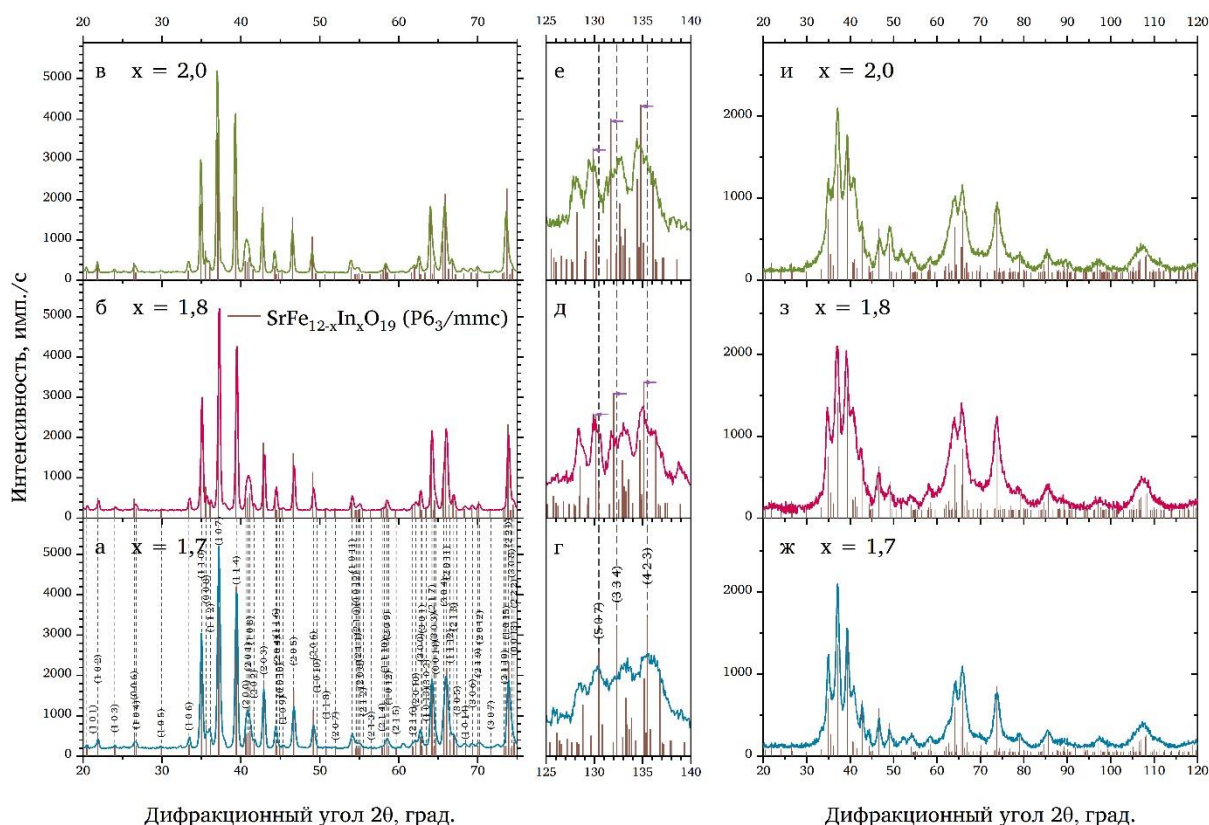


Рисунок 47 – (а-в) Дифрактограммы образцов $\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ ($x = 1,7, 1,8, 2,0$) в микрокристаллическом состоянии с (г-е) высокоугловыми областями и (ж-и) после высокоэнергетического размол в шаровой мельнице.

Высокоэнергетический размол микрокристаллических образцов в шаровой мельнице индуцировал значительное уширение дифракционных пиков (рисунок 47 ж-з), при этом основная фаза $\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ сохранялась. Вследствие выраженного уширения идентификация вторичных фаз была затруднена, однако анализ с использованием метода Ритвельда подтвердил, что содержание возможных примесных фаз не превышало 5 % (таблица 16). Анализ уширения рентгеновских линий позволил установить размеры кристаллитов (D) в диапазоне 7–10 нм и стабильно низкий уровень микронапряжений, составляющий 0,2–0,3 %. Несмотря на то, что первоначально размол указывал на кажущиеся увеличение объёма элементарной ячейки по сравнению с микрокристаллическим состоянием, детальный анализ показал, что измеренные значения остаются неизменными в пределах погрешности эксперимента, что подтверждает отсутствие формирования новых фаз в процессе механической обработки.

Таблица 16 – Результаты рентгенофазового анализа и магнитные свойства образцов $\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ ($x = 1,7; 1,8; 2,0$) в микрокристаллическом состоянии и после высокоэнергетического размол в шаровой мельнице.

Степень легирования x, ат. In на ф.е.	Фазовый состав, %		Параметры фазы SrFe _{12-x} In _x O ₁₉				Расчетное x, ат. In на ф.е.	Магнитные свойства			
	SrFe _{12-x} In _x O ₁₉	Вторичная фаза	a, нм	c, нм	V, нм ³	D, нм		H _c , кА/м	σ _r , А·м ² /кг	σ _s , А·м ² /кг	M, μв
Микрокристаллическое состояние											
1,7	98±1	In ₂ O ₃	0,59556 ±0,00005	2,34316 ±0,00005	0,7198 ±0,0001	>200	1,7±0,1	18,5±0,5	6,6±0,3	44,4±0,5	9,2±0,1
1,8	98±1	Sr ₂ FeO ₄	0,59628 ±0,00005	2,34708 ±0,00005	0,7227 ±0,0001	>200	1,9±0,1	16,8±0,5	5,1±0,3	44,0±0,5	8,8±0,1
2	99±1	Sr ₂ FeO ₄	0,59700 ±0,00005	2,34934 ±0,00005	0,7252 ±0,0001	>200	2,0±0,1	16,7±0,5	5,3±0,3	39,9±0,5	8,0±0,1
Наночастицы											
1,7	100±5	–	0,5961 ±0,0002	2,3476 ±0,0003	0,7224 ±0,0005	9,8±1,0	1,8±0,1	30,5±0,5	4,8±0,2	25,7±0,3	5,35±0,06
1,8	100±5	–	0,5965 ±0,0002	2,3479 ±0,0003	0,7235 ±0,0005	6,6±1,0	1,9±0,1	30,7±0,5	2,9±0,1	16,7±0,3	3,49±0,06
2	100±5	–	0,5965 ±0,0002	2,3512 ±0,0003	0,7245 ±0,0005	7,5±1,0	2,0±0,1	28,4±0,5	2,1±0,1	12,3±0,3	2,60±0,06

Магнитные измерения микрокристаллических образцов показали, что замещение железом индием приводит к снижению удельной намагниченности насыщения с $67 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ (для нелегированного гексаферрита стронция М-типа [39]) до приблизительно $40 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ (таблица 16), что в первую очередь обусловлено заменой магнитных ионов Fe^{3+} на немагнитные ионы In^{3+} , сопровождающейся существенным уменьшением коэрцитивной силы до $16,7\text{--}18,5 \text{ кА/м}$ [234, 235, 236]. Нелегированные гексаферриты М-типа обычно характеризуются коэрцитивной силой в диапазоне $250\text{--}400 \text{ кА/м}$ [19]. Значительное снижение коэрцитивной силы объясняется ослаблением сверхобменных взаимодействий и уменьшением магнитокристаллической анизотропии, вызванными введением индия, что согласуется с литературными данными [232]. Магнитные измерения также выявили, что размол приводил к незначительному повышению коэрцитивной силы и снижению удельной намагниченности насыщения по сравнению с микрокристаллическим состоянием (таблица 16, рисунок 48). Увеличение коэрцитивной силы может быть объяснено уменьшением размера частиц: микрокристаллические образцы содержат частицы, значительно превышающие однодоменный размер для гексаферритов стронция М-типа ($500\text{--}1000 \text{ нм}$ [39]). В противоположность этому, в процессе размол образуются частицы меньше указанного критического размера, в которых перемангничивание осуществляется преимущественно за счёт вращения, что приводит к повышению коэрцитивной силы. Наблюдаемое снижение намагниченности насыщения подтверждает успешное получение наночастиц. Данный эффект согласуется с известными литературными данными, описывающими уменьшение σ_s в наночастицах, при котором нарушенное магнитное упорядочение на поверхности частиц вследствие пониженной локальной анизотропии вызывает образование разупорядоченных поверхностных спинов [110]; этот эффект становится более выраженным в легированных системах с уже пониженными магнитными моментами.

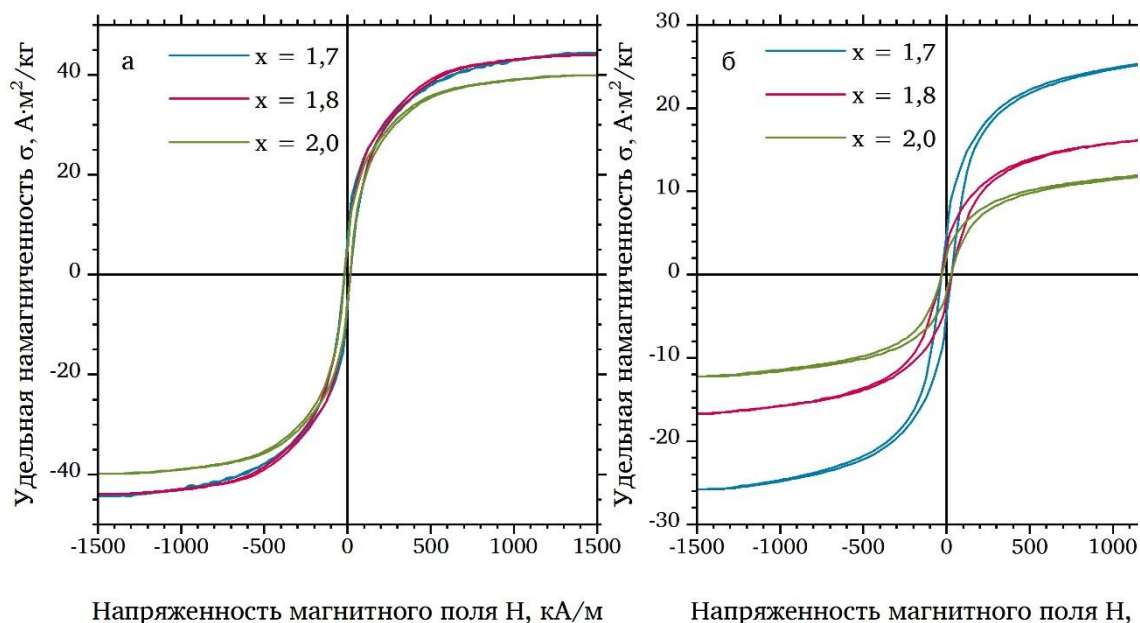


Рисунок 48 – Петли магнитного гистерезиса образцов $\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ ($x = 1,7; 1,8; 2,0$) в микрокристаллическом состоянии (а); после высокоэнергетического размола в шаровой мельнице (б)

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) размолотых образцов выявила присутствие только основных элементов: Sr, Fe, In и O (рисунок 49). Количественный элементный состав в пределах погрешности эксперимента соответствовал номинальной стехиометрии синтеза. Спектр железа 2p демонстрировал дублетные пики при энергиях связи 710,8 эВ ($\text{Fe } 2p_{3/2}$) и 724,9 эВ ($\text{Fe } 2p_{1/2}$). Наблюдаемые положения пиков характерны для степени окисления Fe^{3+} , поскольку состояние Fe^{2+} характеризуется смещением пика $\text{Fe } 2p_{3/2}$ в сторону меньших энергий [237, 238]. Аналогичным образом, пики стронция 3d при 133 эВ ($\text{Sr } 3d_{5/2}$) и 135 эВ ($\text{Sr } 3d_{3/2}$) согласуются с состоянием Sr^{2+} [239, 240]. Спектр основного уровня индия 3d содержал пики при 444 эВ ($\text{In } 3d_{5/2}$) и 452 эВ ($\text{In } 3d_{3/2}$), что подтверждает степень окисления In^{3+} [237, 239].

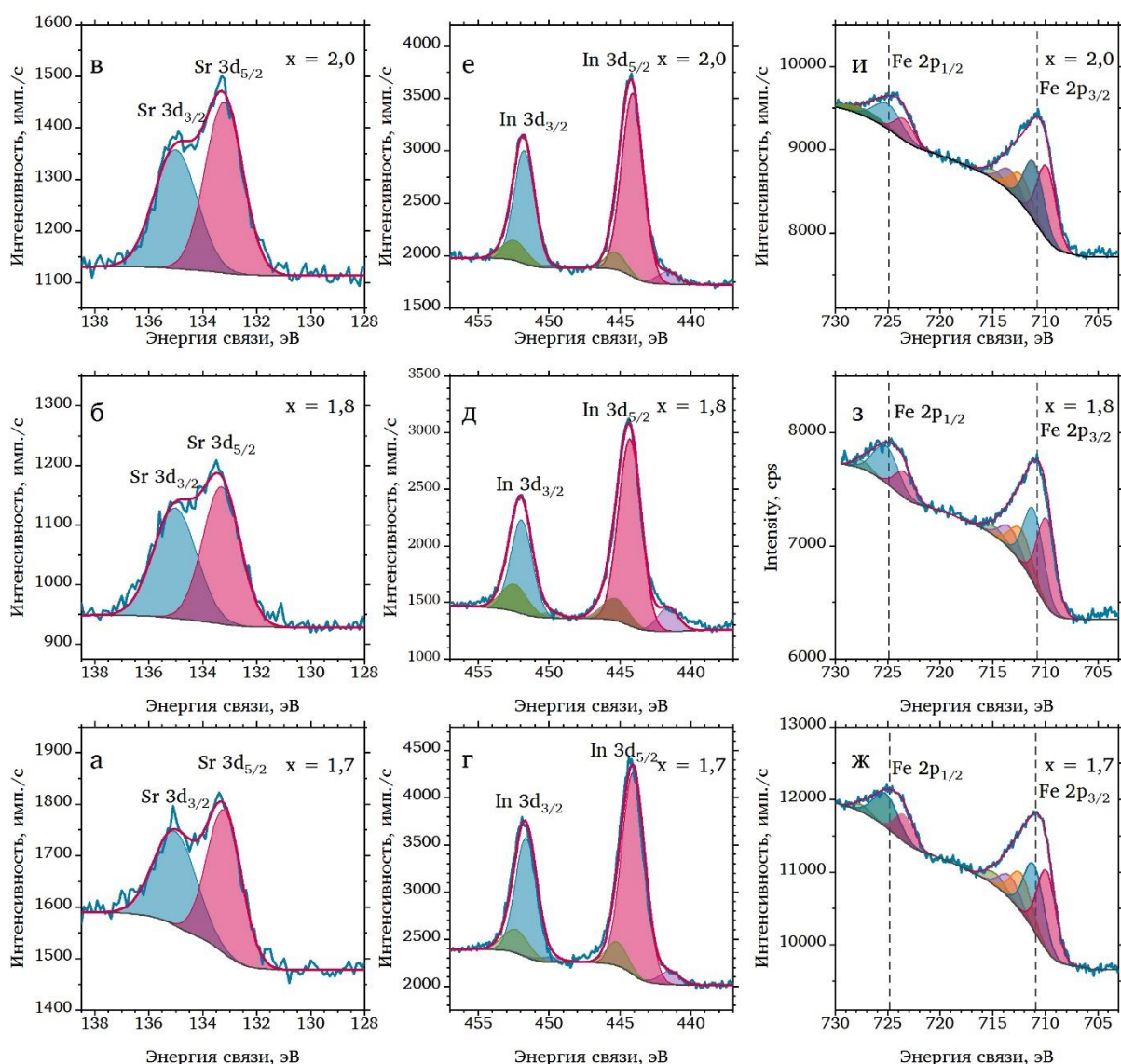


Рисунок 49 – РФЭ–спектры элементов Sr, In, Fe для образцов (а, г, ж) $x = 1,7$, (б, д, з) 1,8, (в, е, и) 2,0 после высокоэнергетического размол в шаровой мельнице

Результаты просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) для размолотых образцов подтверждают формирование наночастиц (рисунок 50). Светлопольные изображения (рисунок 50а-в) демонстрируют агломераты с размерами в сотни нанометров, состоящие из мелких частиц с размерами в десятки нанометров. Анализ межплоскостных расстояний на картинах дифракции (рисунок 50ж-и) подтверждает присутствие фазы $\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$. Картины дифракции характеризуются практически непрерывными кольцами с редкими дифракционными «уколами», что свидетельствует о получении ультрадисперсного состояния в большом объеме кристаллитах. Темнопольные изображения (рисунок

50г-е) были использованы для построения гистограмм распределения частиц по размерам (рисунок 50к-м). Данные гистограммы показывают, что размер частиц $\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ варьируется от единиц до десятков нанометров. Распределения по размерам хорошо описываются логнормальной функцией со средним значением около 10 нм.

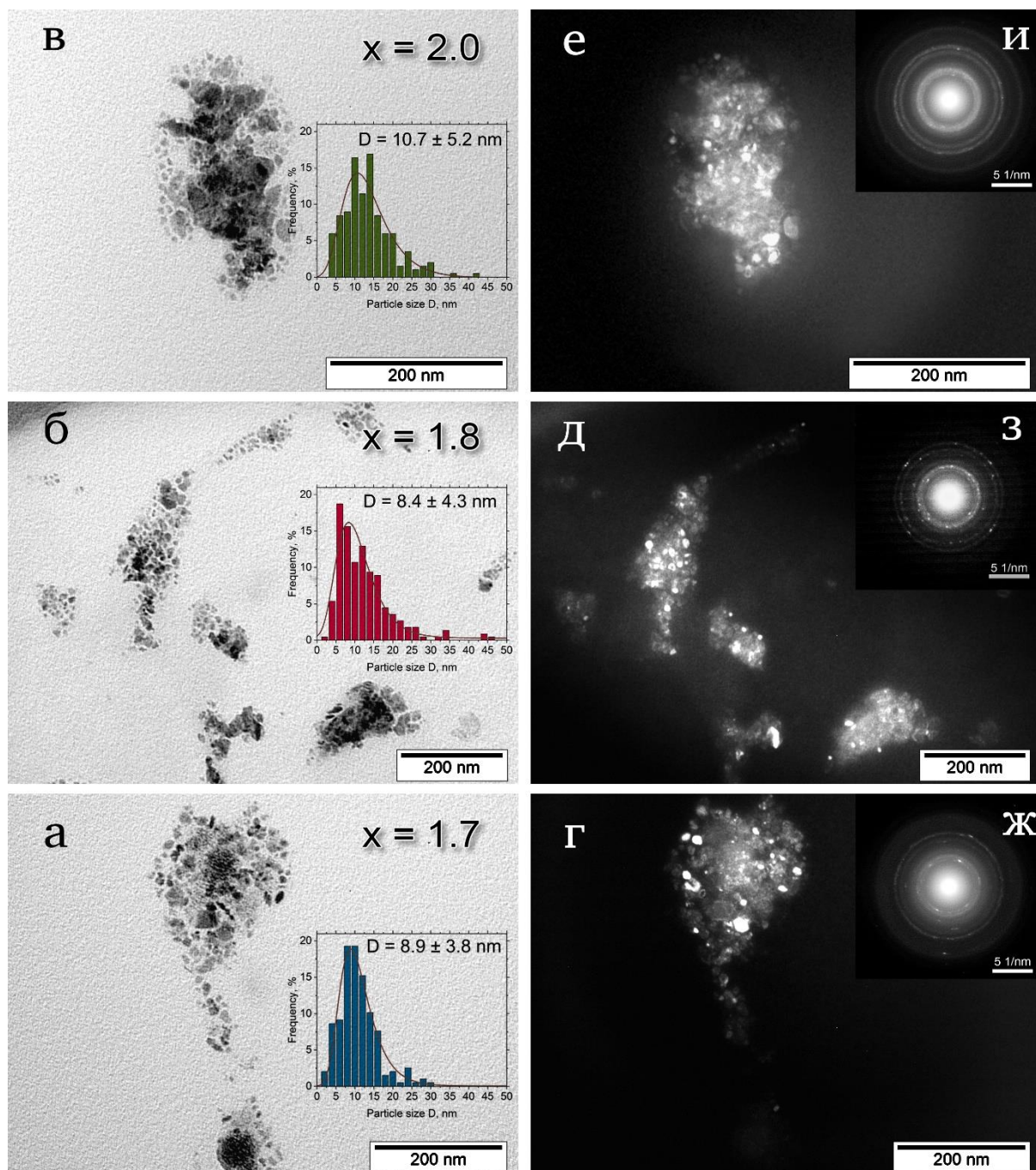


Рисунок 50 – Результаты ПЭМ для размолотых образцов: (а – $x = 1,7$; б – $x = 1,8$; в – $x = 2,0$) светлопольные изображения и гистограммы распределения частиц по размерам; (г – $x = 1,7$; д – $x = 1,8$; е – $x = 2,0$) темнопольные изображения и (ж – $x = 1,7$; з – $x = 1,8$; и – $x = 2,0$) картины дифракции электронов.

Анализ методом динамического рассеяния света (ДРС) размолотых образцов (рисунок 51а) выявляет отчетливые пики ниже 100 нм, при этом объёмная доля наночастиц превышает 50 % для всех составов. Это подтверждает эффективное уменьшение размера до нанометрового диапазона в процессе размолла. Однако данные ПЭМ, демонстрирующие первичные частицы размером ~ 10 нм (рисунок 51), указывают на то, что данные сигналы ДРС обусловлены преимущественно агломерированными наноструктурами, а не изолированными наночастицами. Дополнительные пики в микрометровом диапазоне свидетельствуют о повторной агломерации наночастиц в процессе измерения.

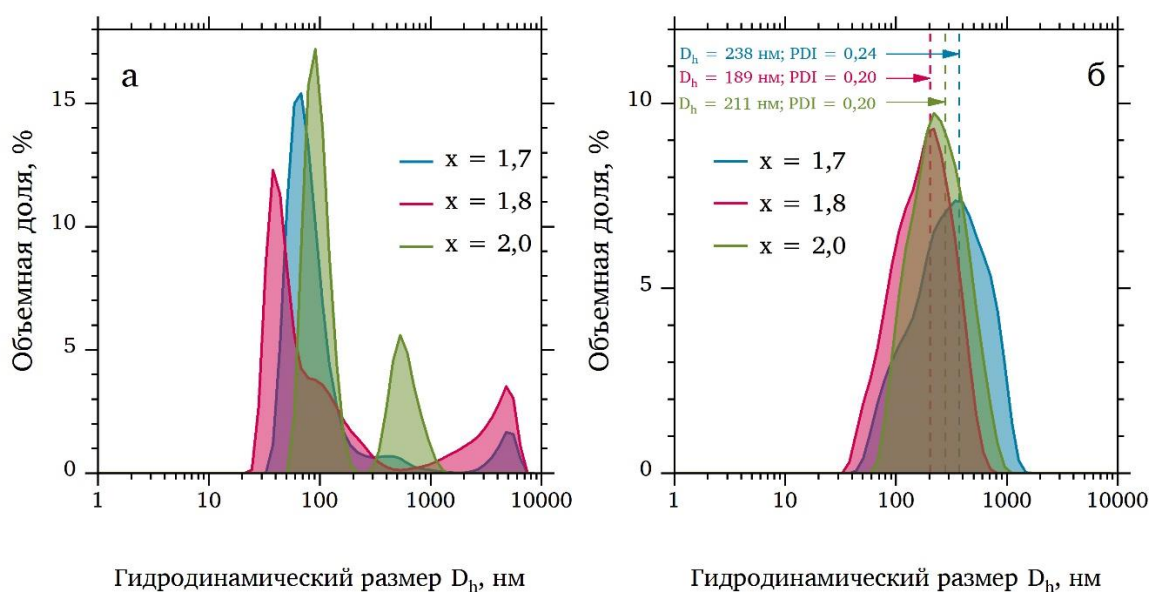


Рисунок 51 – Анализ методом ДРС образцов с $x = 1,7, 1,8$ и $2,0$: (а) после высокоэнергетического размолла в шаровой мельнице; (б) после нанесения полимерного покрытия Pluronic F-127

После нанесения полимерного покрытия на основе Pluronic F-127 (рисунок 51б) наночастицы продемонстрировали коллоидную стабильность в водной среде. Покрытые частицы характеризуются мономодальным распределением по размерам с умеренными индексами полидисперсности. Измеренные гидродинамические диаметры в среднем составили 200 нм – что значительно превышает размеры, полученные методами рентгеновской дифракции и ПЭМ. Данное расхождение возникает вследствие того, что метод ДРС измеряет гидродинамический диаметр, который включает как толщину полимерной оболочки, так и собственную агломерацию наночастиц в процессе нанесения покрытия. Тем не

менее, полученные стабилизированные образцы демонстрируют потенциал для применения в биомедицинской области.

Функциональные свойства синтезированных образцов после высокоэнергетического размола в шаровой мельнице и нанесения полимерного покрытия на основе Pluronic F-127 были оценены посредством анализа цитотоксичности и экспериментов по нагреву в переменном магнитном поле (ПМП) (рисунок 52). Высокая биосовместимость образцов, обусловленная прежде всего эффективным экранированием магнитного ядра покрытием из Pluronic F-127, была подтверждена тестами на цитотоксичность. Данный подход опирается на результаты наших предыдущих систематических исследований, в которых тот же протокол нанесения покрытия надёжно обеспечивал низкую цитотоксичность для различных наночастиц на основе ферритов. В качестве характерного примера на рисунке 52а представлены результаты оценки жизнеспособности клеток для образца $\text{SrFe}_{10,2}\text{In}_{1,8}\text{O}_{19}$ ($x = 1,8$), подтверждающие успешное применение данной стратегии функционализации. Все образцы продемонстрировали значительный нагрев при воздействии ПМП (таблица 17, рисунок 52б, в). Следует отметить, что температура образца с $x = 1,7$ не превышала $52\text{ }^{\circ}\text{C}$, в то время как образцы с $x = 1,8$ и $x = 2,0$ выходили на плато в диапазоне $42\text{--}43\text{ }^{\circ}\text{C}$. В течение часового воздействия ПМП образцы стабильно проявляли температурную саморегуляцию: по достижении соответствующих пороговых значений наблюдалось охлаждение на $1\text{--}2\text{ }^{\circ}\text{C}$ с последующим повторным нагревом до целевой температуры. Несмотря на то, что значения удельных потерь мощности (SLP) и собственных потерь мощности (ILP) не были исключительно высокими, контролируемое ограничение температуры демонстрирует практическую применимость данных материалов для биомедицинской гипертермии.

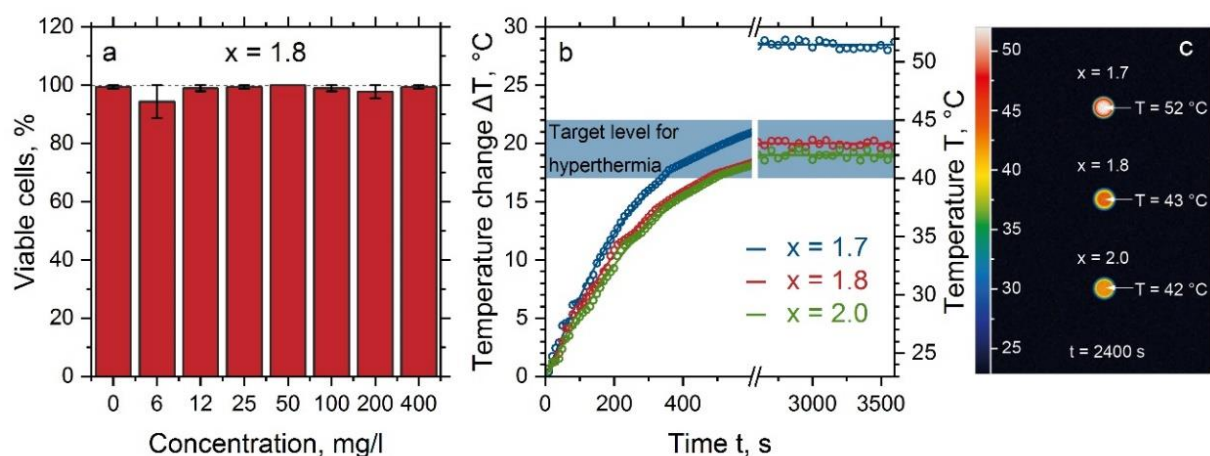


Рисунок 52 – Цитотоксичность образца с $x = 1,8$ (а); профили нагрева в ПМП образцов с $x = 1,7, 1,8, 2,0$ после высокоэнергетического размол и нанесения покрытия Pluronic F-127 (б, в)

Таблица 17 – Характеристики нагрева в ПМП и магнитные свойства размолотых и покрытых Pluronic F-127 образцов ($x = 1,7, 1,8, 2,0$).

Степень легирования	C_{part} , мг/мл	ΔT (50 s), °C	T_{max} , °C	SLP, Вт/г	ILP, нН·м ² /К	Параметры частной петли в поле 20 кА/м				T_c , °C
						H_c , кА/м	σ_r , А·м ² /К	σ_s , А·м ² /К	S , кА/м ² ·Ам ² /К	
1,7	56,7	4,3	52	6,4	0,041	$1,6 \pm 0,2$	$0,3 \pm 0,1$	$4,2 \pm 0,1$	20,7	213,2
1,8	56,7	3,2	43	4,7	0,030	$1,5 \pm 0,2$	$0,3 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,1$	17,2	212,8
2	56,7	2,3	42	3,5	0,022	$1,4 \pm 0,2$	$0,2 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,1$	14,0	212,2

Комплексный анализ данных рентгеновской дифракции, просвечивающей электронной микроскопии и магнитных измерений подтверждает, что высокоэнергетический размол в среде октадецен/олеиновая кислота позволяет получать коллоидно-стабильные наночастицы гексаферрита стронция М-типа $SrFe_{12-x}In_xO_{19}$. Легирование индием снижает как удельную намагниченность насыщения, так и коэрцитивную силу, что открывает возможности для применения в гипертермии. Однако механизм влияния индия, выявленный на основе измерений магнитных свойств, остаётся не до конца изученным.

В этой связи были рассчитаны энергии замещения для различных позиций индия. Исходя из предположения, что индий может занимать только позиции железа, существует пять неэквивалентных позиций, а именно: $2a\uparrow$, $2b\uparrow$, $4f_1\downarrow$, $4f_2\downarrow$ и $12k\uparrow$. Это приводит к пяти возможным конфигурациям $SrFe_{12-x}In_xO_{19}$ для концентрации индия $x = 0,5$. Далее была оценена вероятность заселения позиций (рисунок 53б). Благодаря

наибольшей мультиплетности, равной 12, и относительно малой разнице в энергиях замещения, составляющей 0,08 эВ, позиция 12k Fe оказалась наиболее вероятной при 900 К с вероятностью заселения 43 % и превышает 47 % при 1437 К, что соответствует температуре синтеза (1200 °C), тогда как вероятность заселения позиции 4f₂ составляет лишь 30 %.

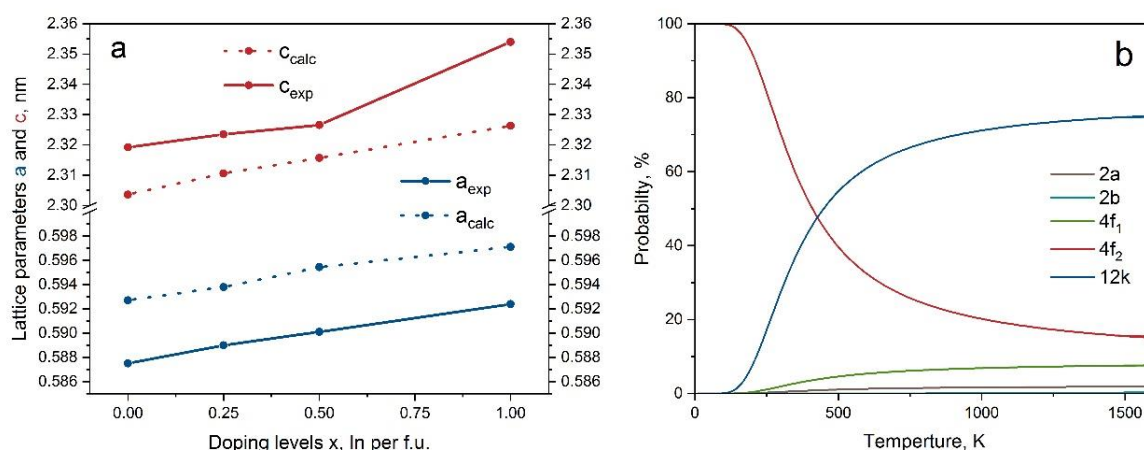


Рисунок 53 –Сравнение расчётных и экспериментальных параметров кристаллической решётки для фазы $\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ (а); рассчитанная методом DFT заселённость позиций индия в гексагональном феррите М-типа $\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ (б)

Расчёты в рамках теории функционала плотности (DFT) показывают, что при температурах синтеза индий предпочтительно занимает ферромагнитные позиции 12k↑, уменьшая магнитный момент элементарной ячейки (таблица 16). Занятие этих позиций разрушает сверхобменные цепочки Fe–O–Fe [240], снижая магнитокристаллическую анизотропию и коэрцитивную силу. Уменьшение размера частиц дополнительно снижает удельную намагниченность насыщения вследствие разориентировки поверхностных спинов (canting-эффект), однако коэрцитивная сила остаётся неизменной, что контрастирует с системами на основе магнетита, где оба параметра изменяются непредсказуемым образом в зависимости от размера [151, 241].

Учитывая вычислительную сложность DFT-расчётов, полученные параметры кристаллической решётки были верифицированы путём сопоставления с экспериментальными значениями из работы [232] (рисунок 53а). Несмотря на наличие количественных расхождений, сильная корреляция между расчётными и

экспериментальными постоянными решётки подтверждает обоснованность использованного расчётного подхода.

Исследования нагрева в переменном магнитном поле (ПМП) выявили критически важную особенность образцов: существование отчётливых температурных плато на уровне 52 °С (для состава $x = 1,7$) и 43 °С (для $x = 1,8$ и $2,0$), происхождение которых требовало дальнейшего изучения. Для выяснения природы данного явления был проведён терромагнитный анализ (рисунок 54, таблица 17). Кривые $\sigma(T)$ для всех составов демонстрировали точки перегиба в диапазоне 200–300 °С, соответствующие температурам Кюри (T_C) фаз $\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$. Точные значения T_C были определены посредством анализа второй производной ($d^2\sigma/dT^2$) зависимостей намагниченности от температуры.

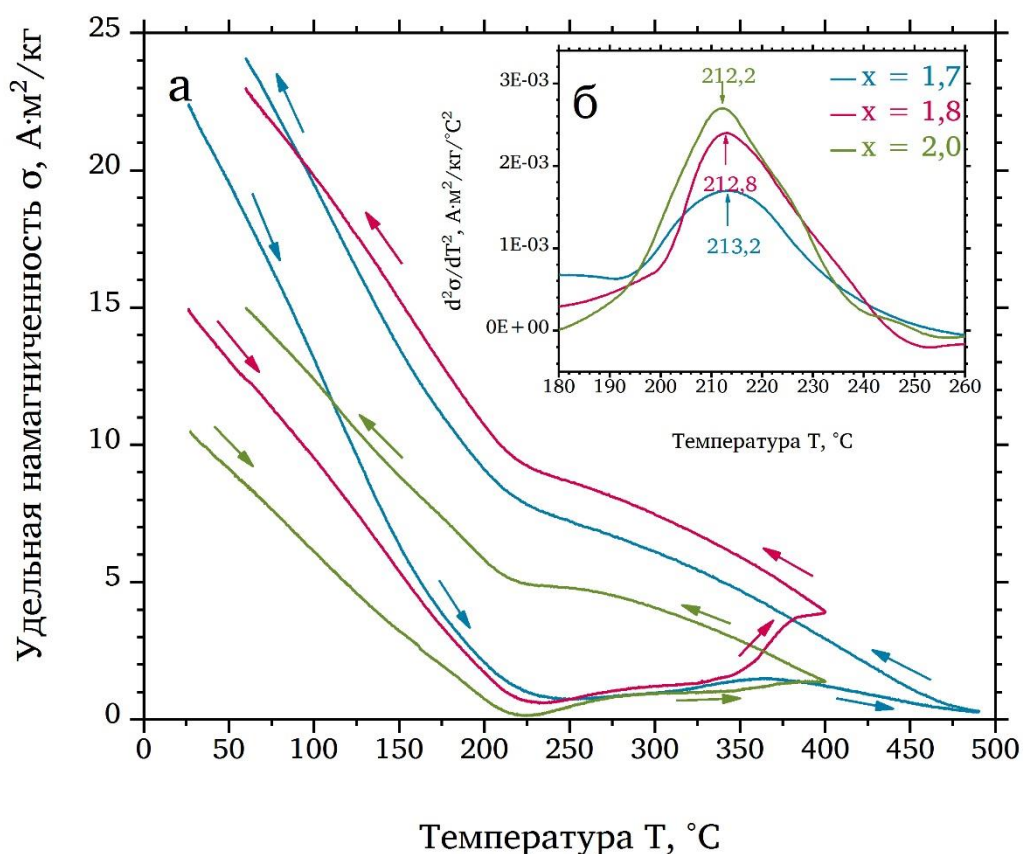


Рисунок 54 – Терромагнитный анализ размотых и покрытых Pluronic F-127 образцов ($x = 1,7, 1,8, 2,0$): терромагнитные кривые (а); определение температуры Кюри посредством анализа второй производной (б)

Установленные значения T_k обнаруживали незначительные вариации между составами, однако демонстрировали существенное снижение (более чем на 200 °C) по сравнению с нелегированным гексаферритом стронция М-типа ($T_k = 460$ °C [39]). Столь значительное снижение T_k , вызванное легированием индием, даёт физическое объяснение наблюдаемым пределам нагрева: при приближении температуры образца к 40–50 °C в процессе воздействия ПМП близость к существенно пониженной T_k вызывает значительное сужение петли магнитного гистерезиса, что, в свою очередь, уменьшает потери на перемагничивание и препятствует дальнейшему повышению температуры.

Кроме того, термомагнитные кривые обнаружили аномальный резкий рост удельной намагниченности выше 300 °C для всех образцов. Данное поведение однозначно указывает на формирование новой ферромагнитной фазы (учитывая возрастающую намагниченность) с оценочным значением $T_k \approx 500$ °C. Это явление согласуется с ограниченной растворимостью индия в $\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$: в то время как максимальная растворимость достигает $x = 2,1$ при 1200 °C [232], она снижается при более низких температурах, что потенциально может приводить к образованию фаз, обогащённых индием. Фазовый анализ, выполненный после эксперимента, подтвердил формирование фазы $\text{In}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($\text{Fd}\bar{3}m$), для которой, согласно литературным данным, T_k составляет 515 °C [242].

С целью выяснения зависимых от состава вариаций удельных потерь мощности (SLP) и установления физической природы нагрева были измерены частные петли гистерезиса в переменном магнитном поле амплитудой 20 кА/м для всех образцов ($x = 1,7; 1,8; 2,0$) после высокоэнергетического размола и нанесения покрытия из Pluronic F-127. Площади соответствующих петель, представляющие собой энергию, диссипируемую в виде тепла за один цикл перемагничивания, были количественно рассчитаны (рисунок 55а, таблица 18). Последующий корреляционный анализ выявил прямую линейную зависимость между значениями SLP и площадями частных петель гистерезиса (рисунок 55б). Данная устойчивая корреляция убедительно доказывает, что потери на перемагничивание вносят доминирующий вклад в нагрев наночастиц под воздействием переменного магнитного поля, тем самым напрямую связывая целенаправленно регулируемую коэрцитивную силу полученных образцов с их функциональными характеристиками в качестве агентов гипертермии.

Значительное число современных исследований посвящено разработке агентов гипертермии в форме наночастиц, способных избирательно накапливаться в тканях-мишенях и дистанционно активироваться внешним источником энергии. Гипертермия, индуцируемая микроволновым, инфракрасным, ультразвуковым и другими видами воздействия, часто применяется в качестве метода для повышения чувствительности злокачественных новообразований к радио- и химиотерапии. Среди оксидных систем наибольшее внимание привлекли оксиды железа и ферриты благодаря их высоким магнитным характеристикам, позволяющим достигать весьма значительных значений SLP – вплоть до ≈ 1000 Вт/г (таблица 18). Материалы на металлической основе также могут демонстрировать впечатляющую нагревательную способность, однако они несут в себе существенный риск перегрева здоровых тканей. Использование саморегулирующихся материалов позволяет устранить этот недостаток, хотя они, как правило, характеризуются значительно более скромными значениями удельных потерь (таблица 18). Тем не менее, применение масштабируемого метода синтеза, такого как высокоэнергетический размол, использованный в настоящей работе, могло бы способствовать практическому внедрению агентов гипертермии, поскольку клиническое применение магнитной гипертермии в настоящее время остаётся крайне ограниченным [243].

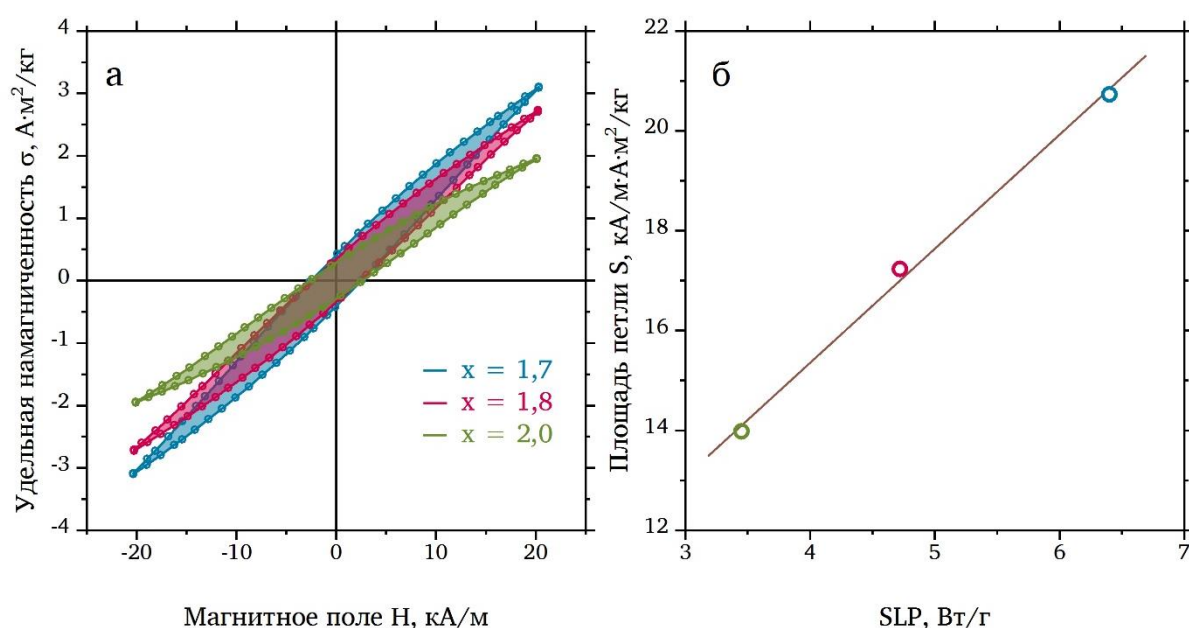


Рисунок 55 – Частные петли гистерезиса размолотых и покрытых Pluronic F-127 образцов ($x = 1,7, 1,8, 2,0$) (а); корреляция SLP и площади петли для $x = 1,7, 1,8, 2,0$ после обработки (б)

Таблица 18 – Сравнение различных магнитных материалов, рассматриваемых для применения в гипертермии

Система	Метод синтеза	Размер частиц, нм	Магнитные свойства	Параметры эксперимента	SLP (SAR), Вт/г	Особенности	Ист.
Fe_3O_4	Шаровое измельчение	~ 250	$H_c = 11,4$ кА/м $\sigma_s = 70,9$ А·м ² /кг	261 кГц 20 кА/м	1147	Масштабируемый метод	[97]
$\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{50}\text{Co}_{25}$	Шаровое измельчение	~ 20	$H_c = 0,6$ кА/м $\sigma_s = 19,53$ А·м ² /кг	332 кГц 13,6 кА/м	356	Масштабируемый метод	[244]
CoFe_2O_4	Соосаждение	~ 140	$H_c = 32,9$ кА/м $\sigma_s = 71,2$ А·м ² /кг	332 кГц 13,6 кА/м	54		[245]
$\text{Mn}_{0,25}\text{Mg}_{0,25}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	Цитратный	32	$H_c = 8$ кА/м $\sigma_s = 38,9$ А·м ² /кг	332 кГц 13,6 кА/м	33		[246]
$\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	На основе золь-гель	7	$H_c \approx 8$ кА/м $\sigma_s = 67,49$ А·м ² /кг	113 кГц 38 кА/м	125		[247]
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ (16%)	Citrate gel	20–30	$H_c = 6,4$ кА/м $\sigma_s = 41$ А·м ² /кг	214 кГц 1,76 кА/м	0,72		[248]
$\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{MnO}_3$	На осн, цитратного	73	$H_c = 3$ кА/м $\sigma_s = 27,2$ А·м ² /кг	120 кГц 2,7 кА/м	17,28	Контроль нагрева	[249]
$\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{11,7}\text{Cr}_{0,3}\text{O}_{22}$	Цитратный	1621	$H_c = 10,4$ кА/м $\sigma_s = 36,4$ А·м ² /кг	114,1 кГц 20 кА/м	84,4		[250]
$\text{SrFe}_{10,3}\text{In}_{1,7}\text{O}_{19}$	Цитратный + Шаровое измельчение	9	$H_c = 30,5$ кА/м $\sigma_s = 25,7$ А·м ² /кг	393 кГц 19,94 кА/м	6,4	Масштабируемый метод, контроль нагрева	[232]

4.2 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРОВАНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ И ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ГЕКСАФЕРРИТОВ $\text{SrFe}_{12-x}\text{R}_x\text{O}_{19}$ ($\text{R} = \text{Er}$, Tm) ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ КОНТРАСТНЫХ АГЕНТОВ МРТ

В данном разделе работы впервые наночастицы на основе гексаферритов М-типа были предложены и экспериментально исследованы в качестве контрастных агентов для МРТ. В отличие от традиционно исследуемых в качестве T_2 -контрастных агентов наночастиц оксидов железа, гексаферриты позволяют изменять магнитные характеристики в широком диапазоне посредством катионного замещения. В качестве легирующих элементов были выбраны тяжёлые редкоземельные элементы Er и Tm, обладающие собственными магнитными моментами и сравнительно небольшими ионными радиусами, что создавало предпосылки для их растворения в подрешётке железа гексаферрита М-типа [28, 251, 252].

На первом этапе был определён предел растворимости Er и Tm в гексаферрите $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Для этого механохимическим методом были получены серии $\text{SrFe}_{12-x}\text{R}_x\text{O}_{19}$ с различным содержанием редкоземельного элемента и последующим отжигом при 1200°C в течение 5 ч. При $x \approx 0,1$ основной фазой являлся гексаферрит М-типа, тогда как при $x \approx 0,2$ появлялась вторичная фаза SrRO_3 . При легировании наблюдалось увеличение периодов решетки и объёма элементарной ячейки, обусловленное замещением Fe^{3+} более крупными ионами Er^{3+} и Tm^{3+} . Для $x = 0,08$ объём элементарной ячейки возрастал с $0,68999 \text{ нм}^3$ для $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ до $0,69124 \text{ нм}^3$ для Er-содержащего и $0,69132 \text{ нм}^3$ для Tm-содержащего состава (рисунок 56, таблица 19). Выход концентрационной зависимости объёма ячейки на постоянный уровень и появление вторичной фазы позволили оценить предел растворимости Er и Tm как $x \approx 0,08\text{--}0,10$. Для дальнейших исследований был выбран состав $x \approx 0,08$, расположенный вблизи границы области гомогенности (рисунок 57) [28].

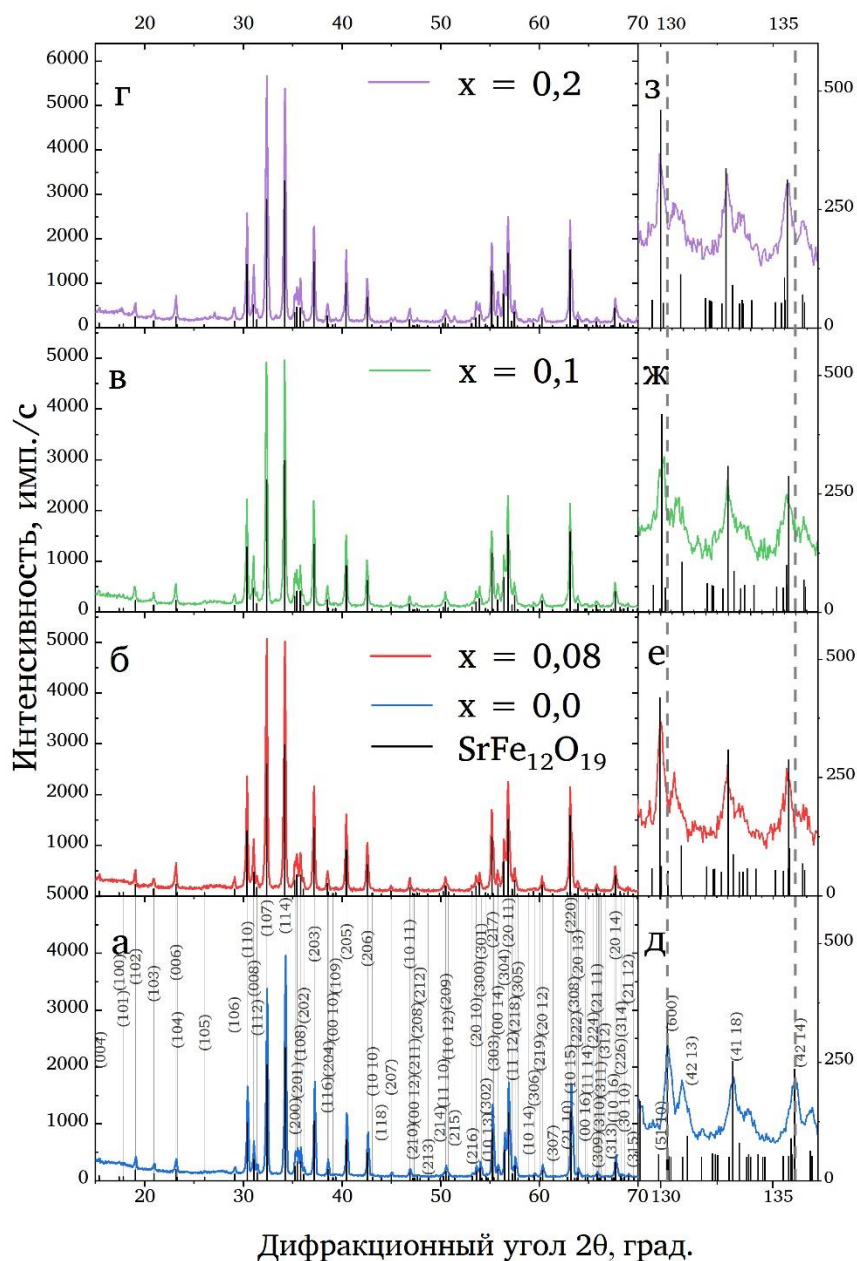


Рисунок 56 – Дифрактограммы образцов $\text{SrFe}_{12-x}\text{Tm}_x\text{O}_{19}$ после механохимического синтеза и отжига при 1200 °C в течение 5 ч: $x = 0; 0,08; 0,10$ и $0,20$

Таблица 19 – Фазовый состав и периоды решётки образцов $\text{SrFe}_{12-x}\text{R}_x\text{O}_{19}$ ($\text{R} = \text{Er}, \text{Tm}$), полученных механохимическим методом и отожжённых при 1200 °C в течение 5 ч

Sample	x	Phase composition, %		SrFe _{12-x} O ₁₉ phase parameters		
		SrFe _{12-x} O ₁₉	SrRO ₃	Lattice spacing a, nm (± 0.00002)	Lattice spacing c, nm (± 0.00005)	Cell volume V, nm ³ (±0.00015)
SrFe ₁₂ O ₁₉	0	100	-	0,58792	2,30504	0,68999
SrFe _{12-x} Er _x O ₁₉	0,08	100	-	0,58843	2,30520	0,69124
	0,2	99,4±0,5	0,6±0,3	0,58842	2,30555	0,69132
SrFe _{12-x} Tm _x O ₁₉	0,05	100	-	0,58829	2,30571	0,69124
	0,08	100	-	0,58860	2,30569	0,69132
	0,1	100	-	0,58860	2,30580	0,69124
	0,2	99,8±0,2	0,2±0,1	0,58877	2,30565	0,69132

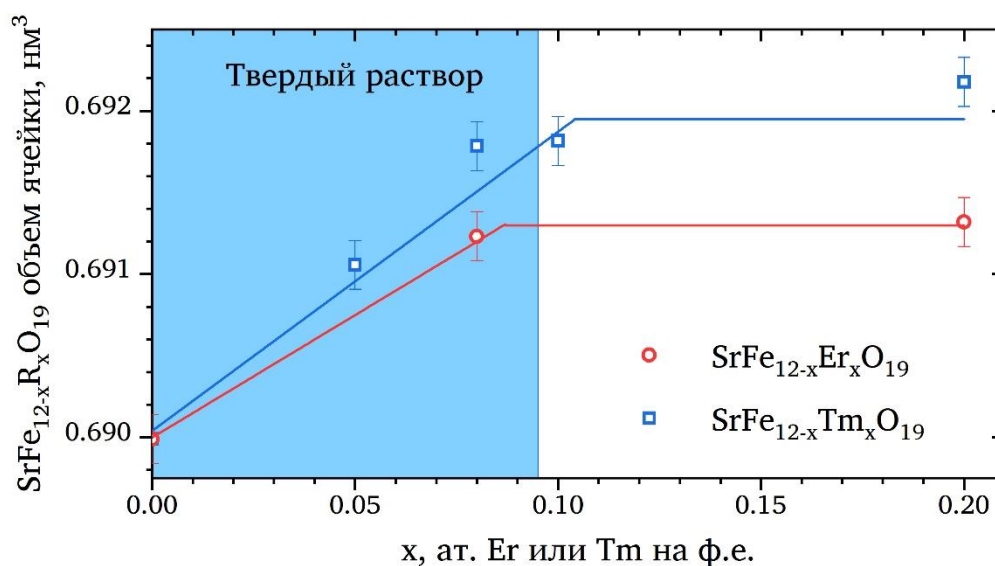


Рисунок 57 – Зависимость объёма элементарной ячейки фазы $\text{SrFe}_{12-x}\text{R}_x\text{O}_{19}$ ($\text{R} = \text{Er}$, Tm) от содержания редкоземельного элемента

Для получения материалов, предназначенных для дальнейшего диспергирования и исследования релаксационных свойств, образцы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrFe}_{11,92}\text{Er}_{0,08}\text{O}_{19}$ и $\text{SrFe}_{11,92}\text{Tm}_{0,08}\text{O}_{19}$ были синтезированы цитратным методом с последующим отжигом при 1200°C в течение 1 ч. По данным рентгенофазового анализа все образцы содержали более 99,5 % фазы гексаферрита М-типа. Легирование Er и Tm сопровождалось увеличением параметров кристаллической решётки: объём ячейки составлял $0,69022 \text{ nm}^3$ для нелегированного состава, $0,69141 \text{ nm}^3$ для Er-содержащего и $0,69188 \text{ nm}^3$ для Tm-содержащего образца (рисунок 58, таблица 20). Это дополнительно подтверждает вхождение редкоземельных элементов в кристаллическую структуру гексаферрита [28].

Таблица 20 – Параметры кристаллической решётки образцов $\text{SrFe}_{12-x}\text{R}_x\text{O}_{19}$ ($\text{R} = \text{Er}$, Tm), полученных цитратным методом и отожжённых при 1200°C в течение 1 ч

Образец	Параметры фазы $\text{SrFe}_{12-x}\text{O}_{19}$		
	Период решетки a, нм (± 0.00002)	Период решетки c, нм (± 0.00005)	Объём ячейки V, нм ³ (± 0.00015)
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	0,58806	2,30472	0,69022
$\text{SrFe}_{11,92}\text{Er}_{0,08}\text{O}_{19}$	0,58848	2,30539	0,69141
$\text{SrFe}_{11,92}\text{Tm}_{0,08}\text{O}_{19}$	0,58864	2,30570	0,69188

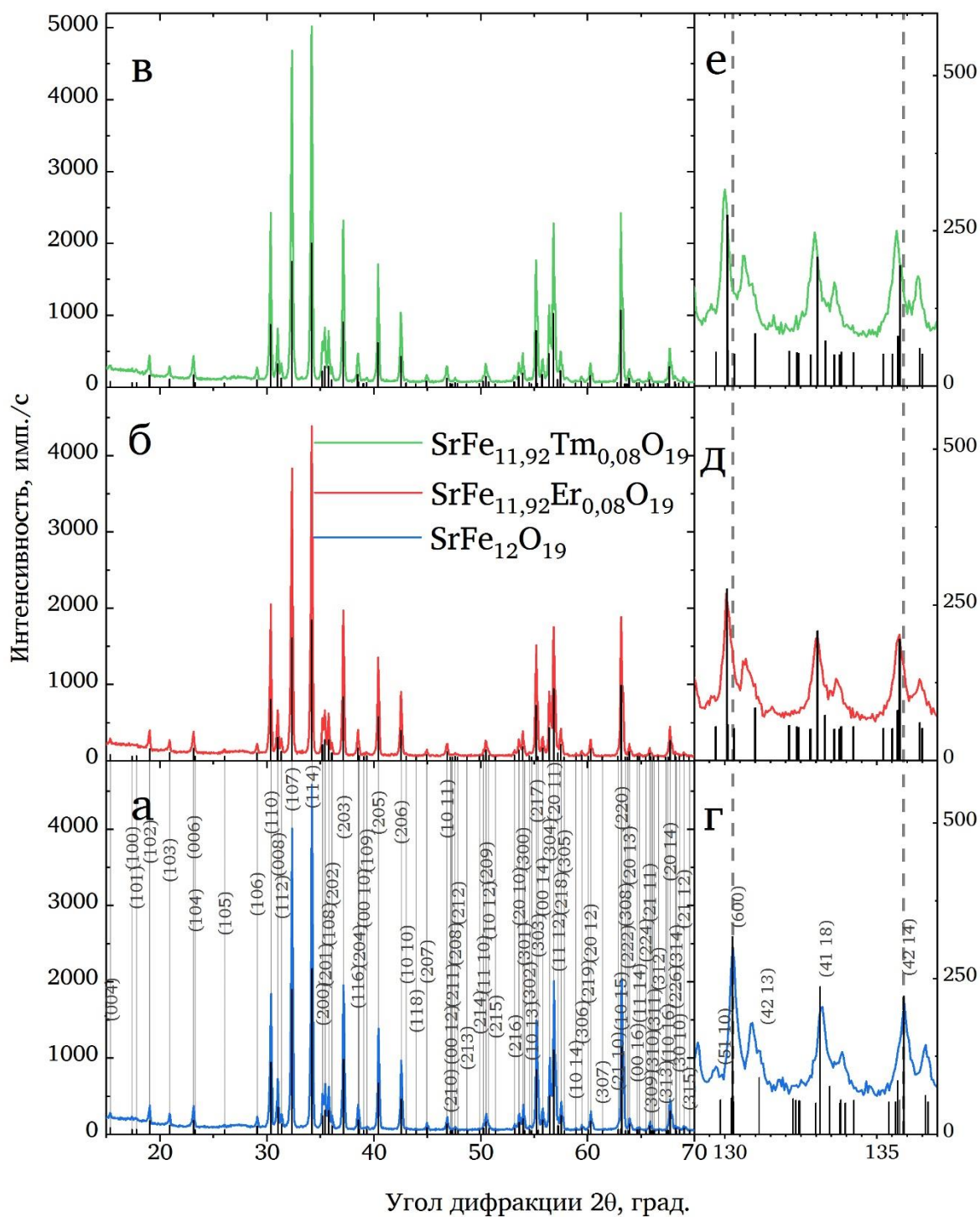


Рисунок 58 – Дифрактограммы образцов $\text{SrFe}_{12-x}\text{R}_x\text{O}_{19}$: $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrFe}_{11,92}\text{Er}_{0,08}\text{O}_{19}$ и $\text{SrFe}_{11,92}\text{Tm}_{0,08}\text{O}_{19}$, полученных цитратным методом и отожжённых при 1200°C в течение 1 ч

По данным СЭМ исходные цитратные образцы состояли из конгломератов сросшихся частиц размером порядка 1–5 мкм. Энергодисперсионный анализ подтвердил присутствие Er и Tm в синтезированных составах и соответствие их содержания степени замещения $x \approx 0,08$. Таким образом, после высокотемпературного синтеза материал обладал требуемым фазовым и химическим составом, однако размеры частиц были слишком велики для формирования устойчивых коллоидных систем и непосредственного биомедицинского применения [28]

Мёссбауэровская спектроскопия была использована для исследования распределения редкоземельных элементов по кристаллографическим позициям (рисунок 59, таблица 21). Спектр нелегированного $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ описывался пятью секстетам, а в спектрах легированных образцов появлялся дополнительный шестой секстет $12k'$. Для $\text{SrFe}_{11,92}\text{Er}_{0,08}\text{O}_{19}$ относительные площади компонент $12k$ и $12k'$ составляли соответственно 48,4 и 1,5 %, а для $\text{SrFe}_{11,92}\text{Tm}_{0,08}\text{O}_{19}$ – 48,8 и 1,6 %. Появление компоненты $12k'$ при одновременном уменьшении доли исходного секстета $12k$ свидетельствует об изменении ближайшего окружения Fe^{3+} вследствие преимущественного размещения Er^{3+} и Tm^{3+} в октаэдрических позициях $12k$ [28, 253, 254].

Таблица 21 – Параметры мёссбауэровских спектров образцов $\text{SrFe}_{12-x}\text{R}_x\text{O}_{19}$ ($\text{R} = \text{Er}, \text{Tm}; x = 0; 0,08$).

Sample	Тип позиции	Изомерный сдвиг I_s , мм/с	Квадрупольное расщепление Q_s , мм/с	Сверхтонкое магнитное поле $\mu_0 H$, Тл	Относительная доля площади в спектре S , %
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	$12k \uparrow$	0,35	0,40	41,06	50,0
	$4f_2 \downarrow$	0,27	0,18	49,05	21,9
	$4f_1 \downarrow$	0,36	0,28	51,78	15,0
	$2a \uparrow$	0,36	0,05	50,54	7,2
	$2b \uparrow$	0,29	2,22	40,70	5,9
$\text{SrFe}_{11,92}\text{Er}_{0,08}\text{O}_{19}$	$12k \uparrow$	0,35	0,40	40,97	48,4
	$12k' \uparrow$	0,20	0,25	34,19	1,5
	$4f_2 \downarrow$	0,27	0,17	48,89	21,9
	$4f_1 \downarrow$	0,37	0,27	51,66	14,6
	$2a \uparrow$	0,35	0,05	50,42	7,3
$\text{SrFe}_{11,92}\text{Tm}_{0,08}\text{O}_{19}$	$12k \uparrow$	0,35	0,40	40,97	48,8
	$12k' \uparrow$	0,23	0,26	34,04	1,6
	$4f_2 \downarrow$	0,26	0,17	48,86	21,5
	$4f_1 \downarrow$	0,37	0,27	51,63	14,3
	$2a \uparrow$	0,35	0,05	50,41	7,6
	$2b \uparrow$	0,29	2,23	40,59	6,2

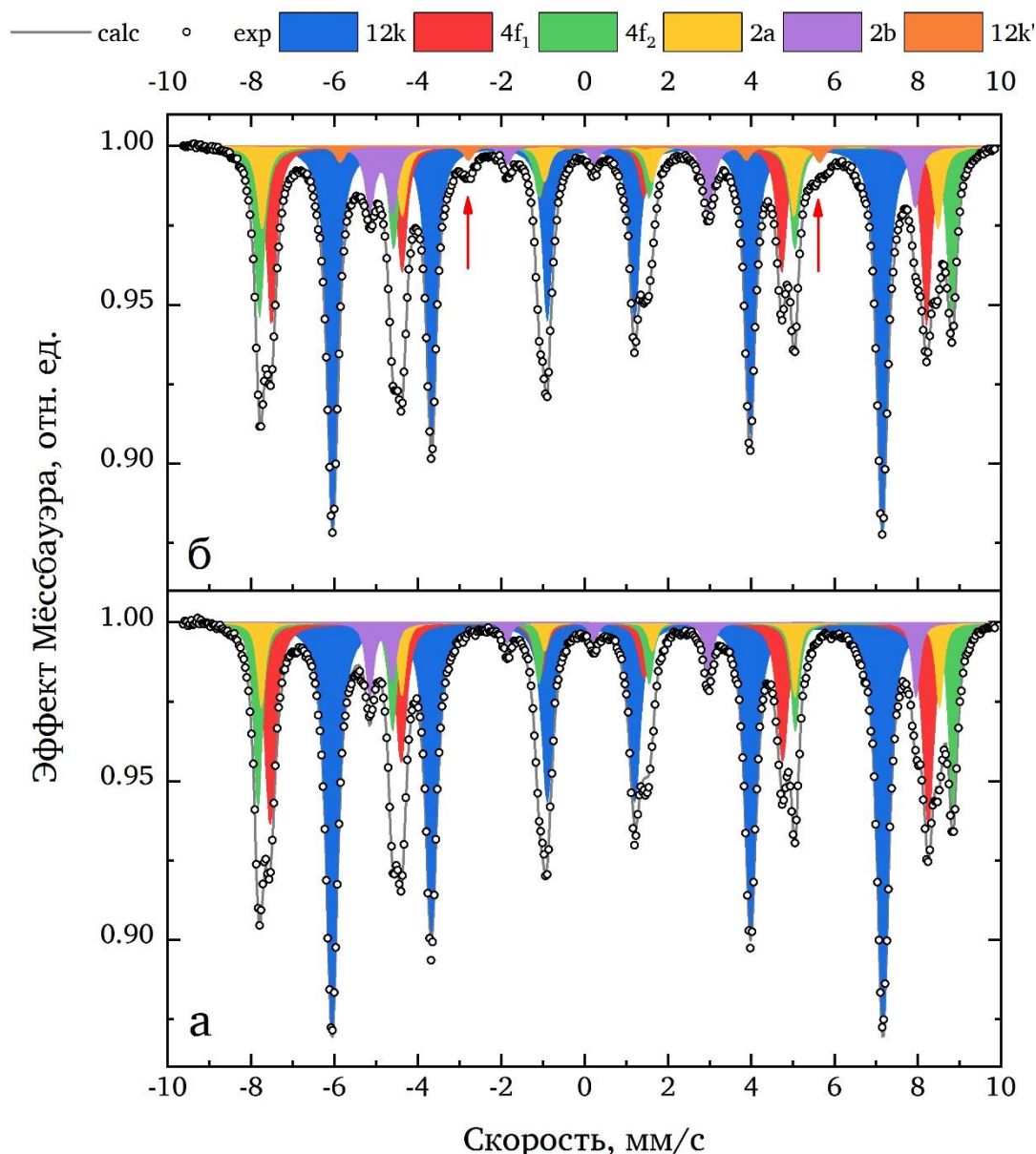


Рисунок 59 – Мёсбауэровские спектры образцов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{SrFe}_{11.92}\text{Tm}_{0.08}\text{O}_{19}$, полученных цитратным методом и отожжённых при 1200°C в течение 1 ч

Легирование редкоземельными элементами оказывало сравнительно небольшое влияние на магнитные характеристики микrokристаллических образцов. Для $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ коэрцитивная сила составляла 248,3 кА/м, удельная намагниченность насыщения – 66,3 А·м²/кг. При введении Ег коэрцитивная сила возрастала до 279,8 кА/м, а намагниченность насыщения – до 68,0 А·м²/кг. Для состава с Тм соответствующие значения составляли 258,4 кА/м и 66,6 А·м²/кг. Более выраженное изменение магнитных характеристик Ег-содержащего образца связывается с большим магнитным моментом Ег^{3+} по сравнению с Fe^{3+} и Tm^{3+} (рисунок 60, таблица 22).

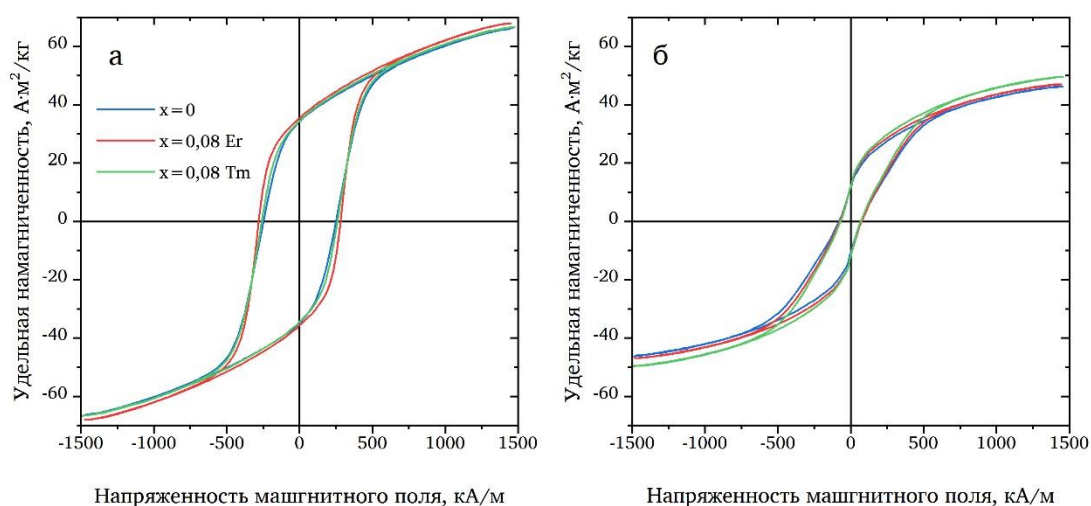


Рисунок 60 – Петли магнитного гистерезиса образцов $\text{SrFe}_{11.92}\text{R}_{0.08}\text{O}_{19}$ ($\text{R} = \text{Er}, \text{Tm}$) в микрокристаллическом состоянии и после высокоэнергетического размола

Таблица 22 – Магнитные свойства образцов $\text{SrFe}_{11.92}\text{R}_{0.08}\text{O}_{19}$ ($\text{R} = \text{Er}, \text{Tm}$) до и после высокоэнергетического размола

Sample	Citric method after annealing at 1200°C for 1 hour (microcrystalline state)			Citric method and high-energy ball milling (nanoparticles)		
	H_c , kA/m	σ_s , A·m ² /kg	σ_r , A·m ² /kg	H_c , kA/m	σ_s , A·m ² /kg	σ_r , A·m ² /kg
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	248.3 ± 1.5	66.3 ± 0.3	34.4 ± 0.2	34.5 ± 0.2	45.7 ± 0.2	10.9 ± 0.1
$\text{SrFe}_{11.92}\text{Er}_{0.08}\text{O}_{19}$	279.8 ± 1.5	68.0 ± 0.3	35.5 ± 0.2	30.7 ± 0.2	46.8 ± 0.2	11.8 ± 0.1
$\text{SrFe}_{11.92}\text{Tm}_{0.08}\text{O}_{19}$	258.4 ± 1.5	66.6 ± 0.3	34.3 ± 0.2	31.3 ± 0.2	49.5 ± 0.2	11.9 ± 0.1

Поскольку микрометровые размеры исходных частиц не обеспечивали возможности формирования коллоидных систем, материалы подвергали высокоэнергетическому мокрому измельчению в течение 50 ч в среде 1-октадецена с олеиновой кислотой. После размола частицы образовывали агломераты размером около 0,5–1 мкм, однако темнопольные ПЭМ-изображения показали, что эти агломераты сформированы первичными наночастицами размером приблизительно 5–30 нм. Электронная дифракция подтвердила сохранение структуры гексаферрита М-типа после измельчения (рисунок 61).

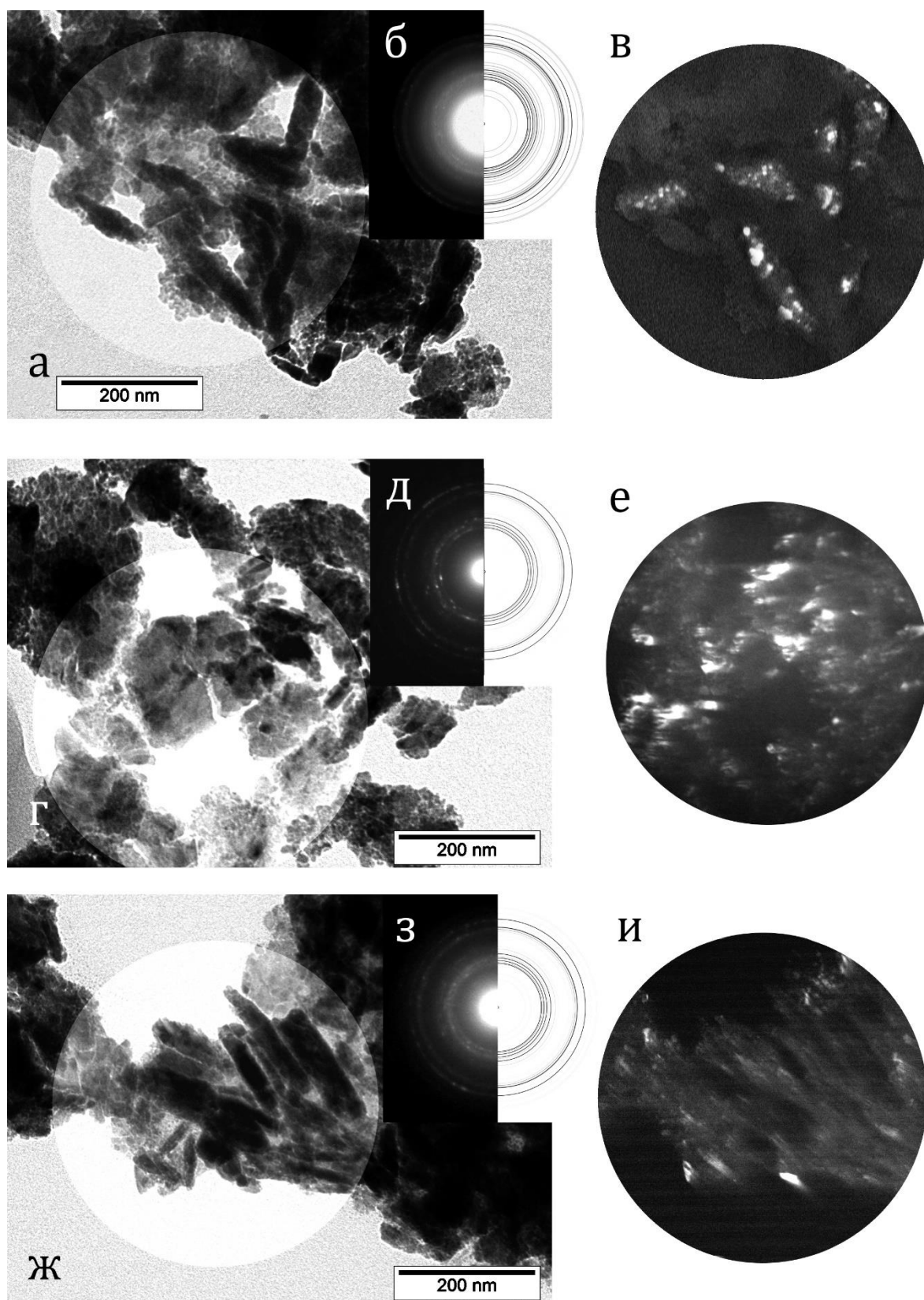


Рисунок 61 – Результаты ПЭМ образцов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrFe}_{11,92}\text{Er}_{0,08}\text{O}_{19}$ и $\text{SrFe}_{11,92}\text{Tm}_{0,08}\text{O}_{19}$ после высокоэнергетического размола: светлопольные и темнопольные изображения и картины электронной дифракции

Измельчение сопровождалось существенным изменением магнитного состояния. Коэрцитивная сила $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ уменьшалась с 248,3 до 34,5 кА/м, $\text{SrFe}_{11,92}\text{Er}_{0,08}\text{O}_{19}$ – с 279,8 до 30,7 кА/м, а $\text{SrFe}_{11,92}\text{Tm}_{0,08}\text{O}_{19}$ – с 258,4 до 31,3 кА/м. Удельная намагниченность насыщения после размолта составляла соответственно 45,7; 46,8 и 49,5 А·м²/кг. Одновременно существенно уменьшалась остаточная намагниченность: с 34,4–35,5 А·м²/кг в микрокристаллическом состоянии до 10,9–11,9 А·м²/кг после измельчения. Наблюдаемые изменения связаны с переходом к нанодисперсному состоянию и возрастанием вклада поверхности в магнитное состояние частиц (рисунок 60, таблица 22) [28, 209].

Для получения устойчивых водных суспензий размолотые наночастицы были функционализированы Pluronic F-127. По данным динамического рассеяния света основной максимум распределения гидродинамических размеров находился в области около 80 нм (рисунок 62). Для Er-содержащего состава наблюдалась повышенная доля более крупных агрегатов, тогда как для Tm-содержащего образца доля частиц с гидродинамическими размерами менее 110 нм была максимальной среди исследованных систем.

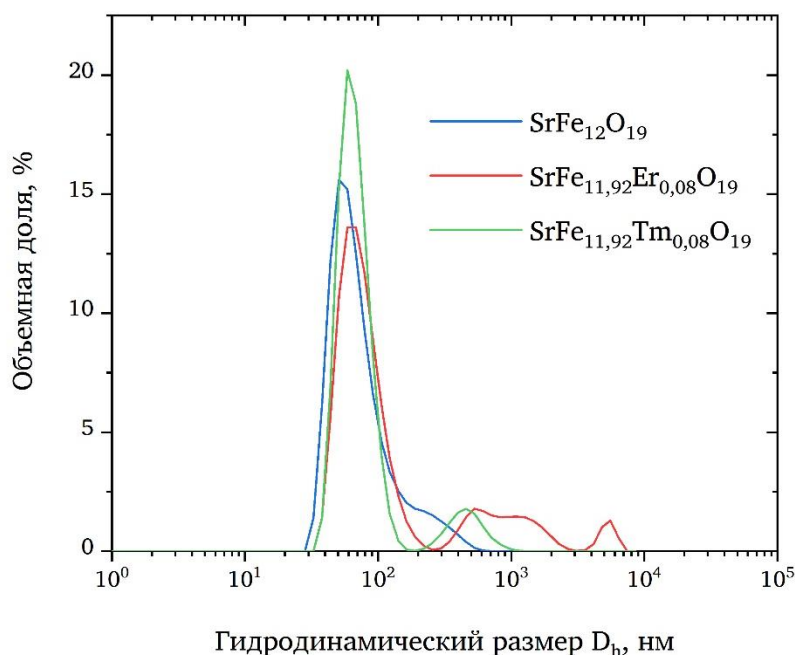


Рисунок 62 – Распределение гидродинамических размеров водных суспензий наночастиц $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrFe}_{11,92}\text{Er}_{0,08}\text{O}_{19}$ и $\text{SrFe}_{11,92}\text{Tm}_{0,08}\text{O}_{19}$ после высокоэнергетического размолта и функционализации Pluronic F-127

Функциональные свойства полученных коллоидных систем были исследованы методом магнитно-резонансной томографии при магнитном поле $\mu_0 H = 7$ Тл.

Установлено, что все исследованные наночастицы гексаферрита обладают выраженной поперечной релаксивностью. Для нелегированного $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ значение r_2 составило $63,3 \pm 1,4 \text{ мМ}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$. Для $\text{SrFe}_{11,92}\text{Er}_{0,08}\text{O}_{19}$ оно уменьшилось до $37,8 \pm 1,2 \text{ мМ}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$, тогда как для $\text{SrFe}_{11,92}\text{Tm}_{0,08}\text{O}_{19}$ достигло максимального значения $82,8 \pm 1,5 \text{ мМ}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$. Более высокая релаксивность Тм-содержащего образца была связана прежде всего с его более благоприятным распределением гидродинамических размеров и большей долей мелких частиц, обеспечивающих увеличенную площадь контакта с водной средой (рисунок 63) [28].

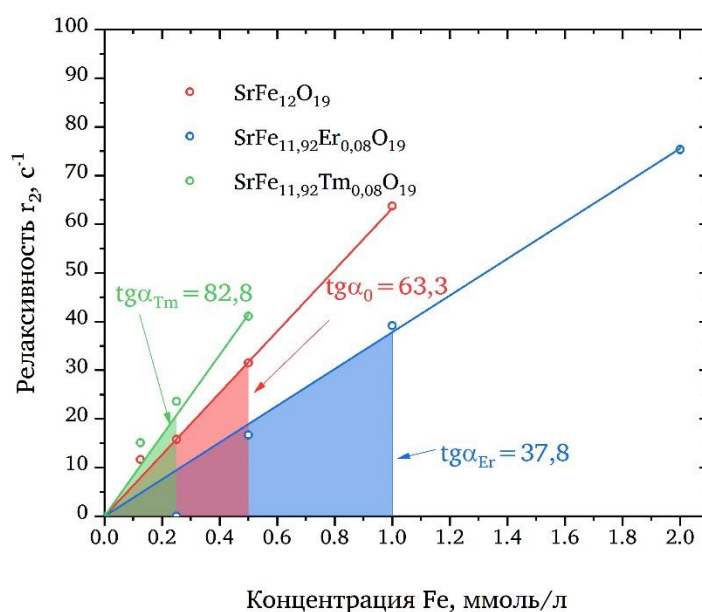


Рисунок 63 – Зависимости скорости поперечной релаксации от концентрации Fe для водных суспензий наночастиц $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrFe}_{11,92}\text{Er}_{0,08}\text{O}_{19}$ и $\text{SrFe}_{11,92}\text{Tm}_{0,08}\text{O}_{19}$ и определение поперечной релаксивности r_2

Таким образом, впервые была экспериментально продемонстрирована принципиальная возможность применения наночастиц гексаферрита М-типа в качестве T_2 -контрастных агентов МРТ. Полученные значения $r_2 = 37,8 - 82,8 \text{ мМ}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ находятся на уровне, характерном для ряда контрастных систем на основе оксидов железа [28, 140, 141, 255]. При этом результаты показали, что релаксивность определяется не только химическим составом и магнитными характеристиками, но и дисперсным и агрегационным состоянием наночастиц.

Этот результат сформировал основу для дальнейшего развития T_2 -контрастных агентов на основе гексаферритов М-типа. Ограниченная растворимость Er и Tm $x \approx 0,08$ не позволяла существенно изменять катионную и магнитную

подсистемы гексаферрита. Поэтому на следующем этапе целесообразно было перейти к замещению, обеспечивающему значительно более широкое управление коэрцитивной силой и магнитной анизотропией при сохранении высокой намагниченности, что было реализовано в системе $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$.

4.3 ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРОВАНИЯ И СТРУКТУРЫ НА ФОРМИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ГЕКСАФЕРРИТОВ $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ КОНТРАСТНЫХ АГЕНТОВ

Согласно данным фазового анализа (рисунок 64, таблица 23), образцы после синтеза и отжига, независимо от содержания Zr (x), содержали основную фазу $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($P6_3/mmc$). Образцы со степенью легирования $x \leq 0,3$ являлись однофазными, состоящими исключительно из $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($P6_3/mmc$). Увеличение степени легирования до $x \geq 0,5$ приводило к формированию незначительной вторичной фазы, идентифицированной как моноклинная модификация оксида циркония $m\text{-ZrO}_2$ ($P2_1/c$) (рисунок 64). Количественный анализ показал, что содержание данной примесной фазы $m\text{-ZrO}_2$ составляет $1,0 \pm 0,5$ % для $x = 0,5$ и возрастает до $5,0 \pm 1,0$ % при достижении степени легирования $x = 1,0$. Это наблюдение указывает на то, что предел растворимости циркония в фазе $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ при 1200°C находится в интервале $0,3 < x < 0,5$.

Изменение параметров кристаллической решётки и объёма элементарной ячейки фазы $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ (рисунок 64, таблица 23) демонстрирует линейную зависимость при степенях легирования $x \leq 0,3$, что подтверждает образование твёрдого раствора замещения. Учитывая, что ионный радиус Zr^{4+} (82 пм) превышает таковой для Fe^{3+} (67 пм), частичное замещение катионов Fe^{3+} катионами Zr^{4+} в структуре $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ должно вызывать расширение решётки – явление, отчётливо подтверждаемое экспериментальными данными (рисунок 64, таблица 23). Предел растворимости Zr в фазе $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, оценённый по пересечению концентрационных зависимостей параметров решётки в однофазной и двухфазной областях (рисунок 64), составил $x = 0,48$. Кроме того, было установлено, что отношение c/a возрастает с увеличением содержания Zr (таблица 23). Полученные значения предельной растворимости Zr в фазе $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ хорошо согласуются с ранее опубликованными литературными данными [256, 257, 258].

Таблица 23 – Результаты рентгеноструктурного анализа, химический состав и магнитные свойства синтезированных образцов

Степень легирования x, ат. Zr на ф.е.	Фазовый состав, %		Structure parameters of SrFe _{12-x} Zr _x O ₁₉ phase							Zr EDX, %	Магнитные свойства					
	SrFe _{12-x} Zr _x O ₁₉ (P6 ₃ /mmc)	ZrO ₂ (P2 ₁ /c)	a, нм	c, нм	Объем ячейки V, nm ³	c/a	D, yv	ρ _{XRD} , кг/м ³	η, %		H _c , кА/м	σ _r , А·м ² /кг	σ _s , А·м ² /кг	σ _s ^{extrapol} , А·м ² /кг	K _{eff} , кДж / м ³	H _a , кА/м
механическая активация с последующим отжигом при 1200 °С в течение 1 ч																
0,0	100	–	0,587918 ± 0,00005	2,30504 ± 0,0001	0,6900 ± 0,003	3,9207 ± 0,001	> 200	5109	64,51	0,0	267,3 ± 0,5	35,6 ± 0,1	68,2 ± 0,1	73,6 ± 0,1	355,8	1515
0,1	100	–	0,588185 ± 0,00005	2,307327 ± 0,0001	0,6913 ± 0,003	3,9228 ± 0,001	> 200	5116	64,38	0,8	218,2 ± 0,5	34,7 ± 0,1	68,4 ± 0,1	73,4 ± 0,1	331,3	1416
0,2	100	–	0,588504 ± 0,00005	2,310001 ± 0,0001	0,6929 ± 0,003	3,9252 ± 0,001	> 200	5122	64,26	1,3	177,3 ± 0,5	34,5 ± 0,1	68,9 ± 0,1	73,7 ± 0,1	287,3	1237
0,3	100	–	0,588792 ± 0,00005	2,311804 ± 0,0001	0,6941 ± 0,003	3,9264 ± 0,001	> 200	5130	64,13	2,4	128,0 ± 0,5	31,7 ± 0,1	68,3 ± 0,1	71,1 ± 0,1	246,7	1089
0,5	98 ± 2	2 ± 1	0,589258 ± 0,00005	2,315974 ± 0,0001	0,6964 ± 0,003	3,9303 ± 0,001	> 200	–	63,88	4,0	78,7 ± 0,5	26,4 ± 0,1	68,2 ± 0,1	70,1 ± 0,1	192,2	860
1,0	94 ± 2	6 ± 1	0,58934 ± 0,00005	2,316272 ± 0,0001	0,6967 ± 0,003	3,9303 ± 0,001	> 200	–	63,26	7,9	64,8 ± 0,5	23,5 ± 0,1	64,2 ± 0,1	65,2 ± 0,1	140,1	674
+ высокоэнергетический помол в жидкой среде																
0,0	100 ± 5	–	0,5881 ± 0,0002	2,3045 ± 0,0002	0,6903 ± 0,005	3,9184 ± 0,001	8,5 ± 0,1	5107	64,5	–	89,2 ± 0,5	6,8 ± 0,1	31,3 ± 0,1	33,6 ± 0,1	156,1	1452
0,2	100 ± 5	–	0,5888 ± 0,0002	2,3114 ± 0,0002	0,6939 ± 0,005	3,926 ± 0,001	9,0 ± 0,1	5114	64,2	–	59,7 ± 0,5	6 ± 0,1	31,7 ± 0,1	33,7 ± 0,1	143,2	1330
0,3	100 ± 5	–	0,5891 ± 0,0002	2,3129 ± 0,0002	0,6951 ± 0,005	3,9262 ± 0,001	8,9 ± 0,1	5122	64,1	–	48,4 ± 0,5	5,5 ± 0,1	31,5 ± 0,1	33,3 ± 0,1	131,6	1240
0,5	100 ± 5	–	0,5895 ± 0,0002	2,3177 ± 0,0002	0,6976 ± 0,005	3,9314 ± 0,001	8,7 ± 0,1	5137	64	–	35,1 ± 0,5	4,9 ± 0,1	31,1 ± 0,1	32,8 ± 0,1	128,7	1231

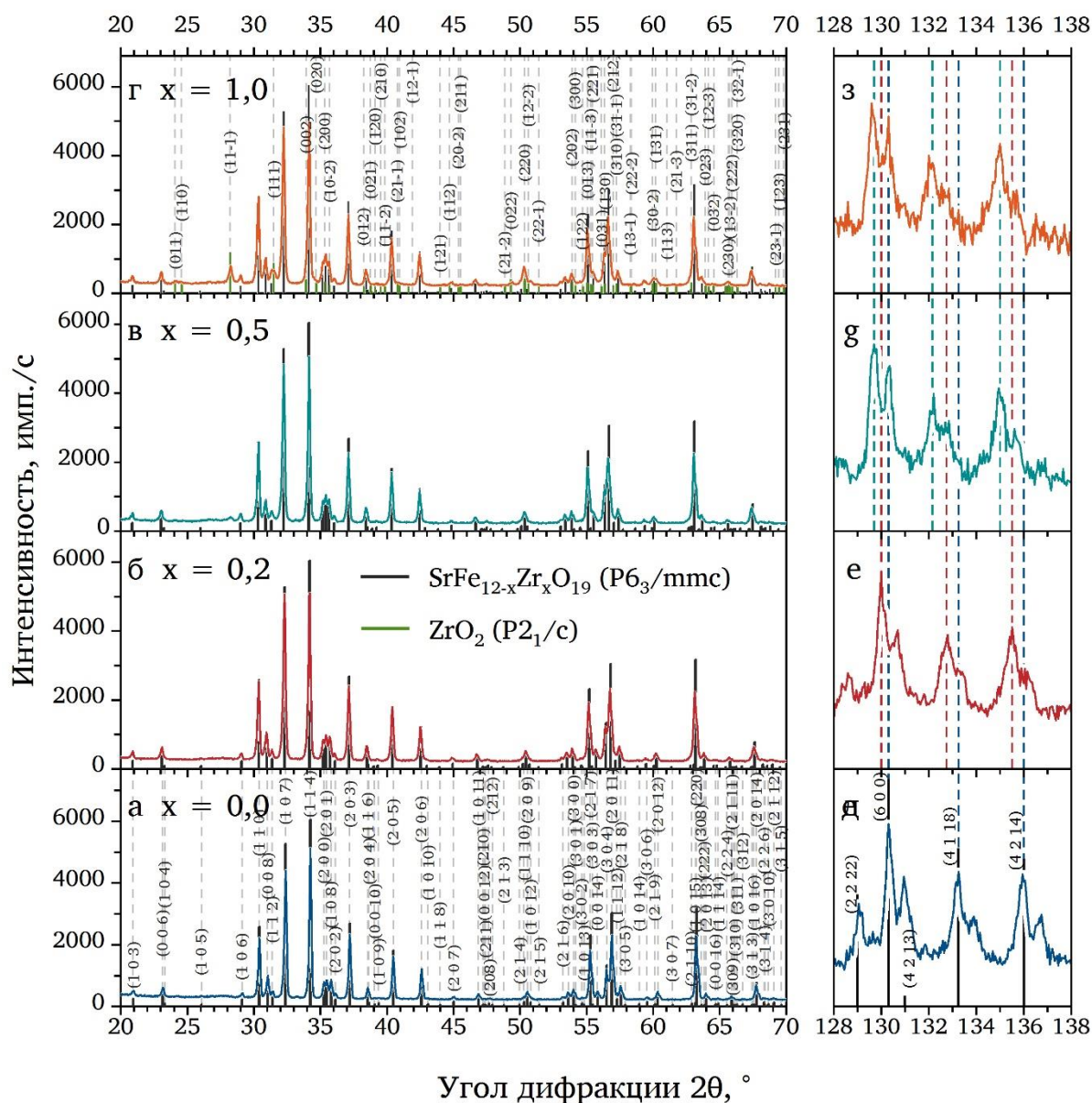


Рисунок 64 – Дифрактограммы образцов $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$, синтезированных методом механической активации с последующим отжигом при 1200 °С в течение 1 ч. Дифрактограммы соответствуют степеням легирования: $x = 0$ (а); $x = 0,2$ (б); $x = 0,5$ (в) и $x = 1,0$ (г). На рисунках (д), (е), (ж) и (з) представлены соответствующие высокоугловые области

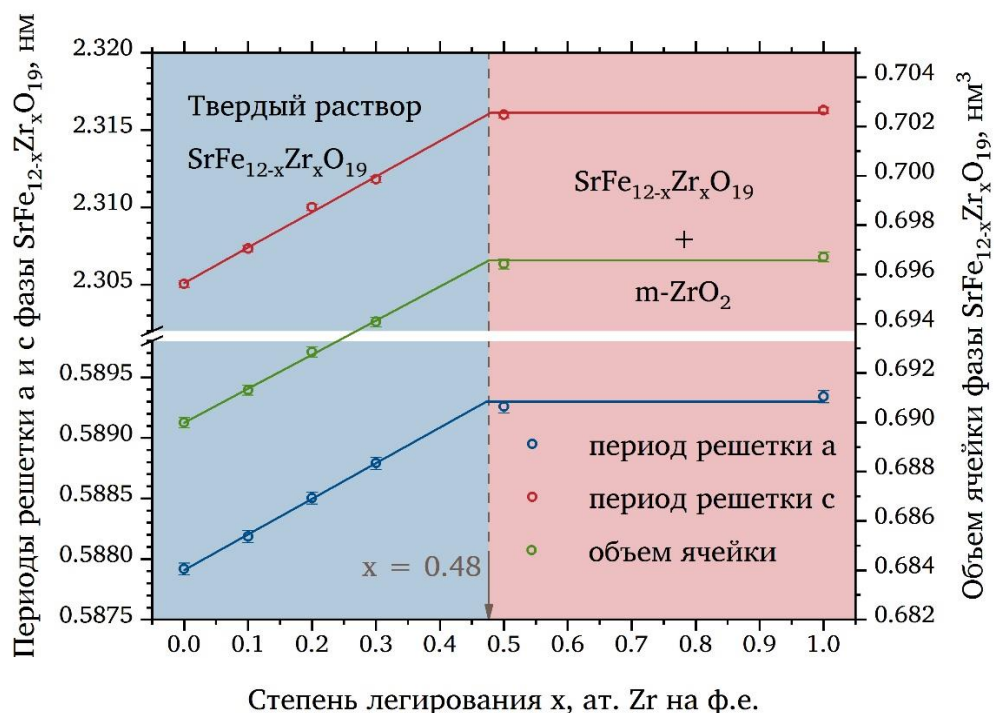


Рисунок 65 – Зависимость параметров кристаллической решётки и объёма элементарной ячейки фазы $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ от степени легирования x для образцов, синтезированных методом механической активации с последующим отжигом при 1200°C в течение 1 ч. Пересечение линейных аппроксимаций для однофазной и двухфазной областей иллюстрирует определение предела растворимости

Расчёты рентгеновской плотности показали, что увеличение степени легирования приводит к возрастанию рентгеновской плотности (ρ_{rx}). Однако эта тенденция сопровождается одновременным снижением фактора упаковки (η) фазы $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ (таблица 23). Значения фактора упаковки для образцов с $x = 0,5$ и $1,0$ были получены путём экстраполяции зависимости параметров решётки фазы $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ ($P6_3/\text{mmc}$). На пределе растворимости ($x = 0,48$) фактор упаковки снижается приблизительно до 63,9 %. Данное пониженное значение может служить ограничивающим фактором, определяющим структурную стабильность фазы $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ ($P6_3/\text{mmc}$).

Данные мессбауэровской спектроскопии (рисунок 66, таблица 24) показывают, что спектр нелегированного образца ($x = 0,0$) представляет собой суперпозицию пяти секстетов, соответствующих числу неэквивалентных позиций железа в структуре ($12k$, $4f_1$, $4f_2$, $2b$ и $2a$). Полученные параметры сверхтонкой структуры для данных секстетов хорошо согласуются с ранее опубликованными литературными данными [122, 256, 258].

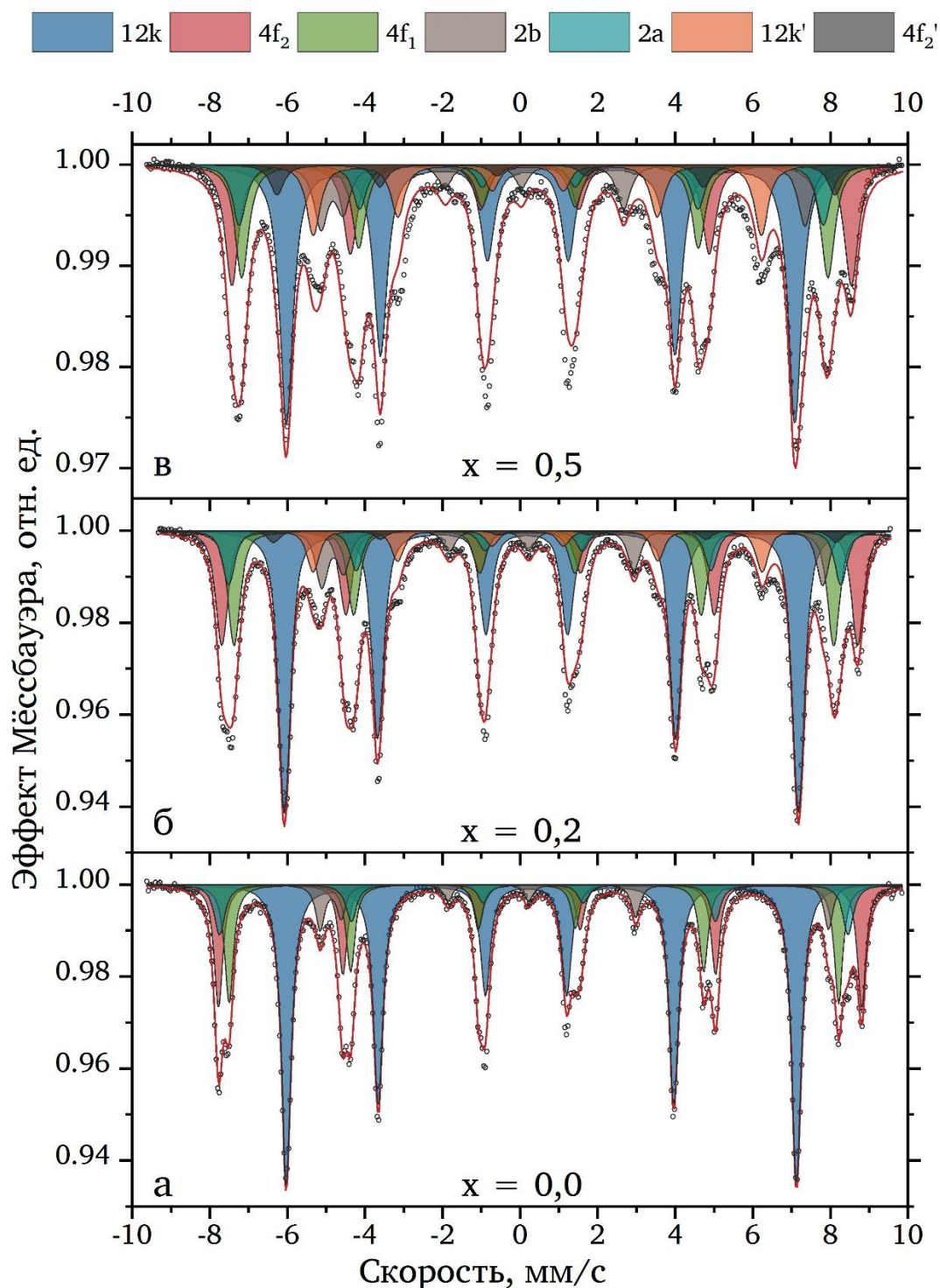


Рисунок 66 – Мессбауэровские спектры образцов $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$, синтезированных методом механической активации с последующим отжигом при 1200°C в течение 1 ч: $x = 0,0$ (а); $x = 0,2$ (б); $x = 0,5$ (в)

При степени легирования $x = 0,1$ в спектрах появляется дополнительный секстет, обозначенный как $12k'$. Данный компонент характеризуется пониженным значением сверхтонкого магнитного поля, составляющим приблизительно 36 Тл. С дальнейшим увеличением степени легирования для адекватного описания спектров

требуется введение дополнительного секстета, обозначенного как $4f_2'$ (~45 Тл). Появление этих дополнительных секстетов обусловлено замещением Fe^{3+} на Zr^{4+} и результирующим изменением локального окружения ионов Fe^{3+} .

Таблица 24 – Мессбауэровские параметры образцов $SrFe_{12-x}Zr_xO_{19}$, синтезированных методом механической активации с последующим отжигом при 1200 °С в течение 1 ч

Образец	позиция	I_s , мм/с	Q , мм/с	$\mu_0 H$, Тл	S , %	$\mu_0 H_{av}$, Т
x = 0.0	12k	0.35	0.40	40.85	49	9.71
	$4f_2$	0.37	0.28	51.49	18	
	$4f_1$	0.27	0.17	48.80	17	
	2b	0.29	2.21	40.70	7	
	2a	0.35	0.01	50.32	9	
x = 0.1	12k	0.36	0.39	41.11	45	9.55
	$4f_2$	0.38	0.27	51.35	18	
	$4f_1$	0.27	0.17	48.60	18	
	2b	0.29	2.20	40.61	8	
	2a	0.36	0.03	49.88	8	
	12k'	0.30	0.22	36.28	3	
x = 0.2	12k	0.36	0.38	41.15	42	9.14
	$4f_2$	0.38	0.25	50.91	17	
	$4f_1$	0.27	0.17	48.00	17	
	2b	0.27	2.15	40.10	8	
	2a	0.36	0.03	49.01	8	
	12k'	0.33	0.25	35.95	6	
	$4f_2'$	0.75	0.30	45.00	2	
x = 0.3	12k	0.36	0.36	41.15	41	9.01
	$4f_2$	0.40	0.24	50.29	17	
	$4f_1$	0.27	0.14	47.54	17	
	2b	0.13	2.07	39.74	7	
	2a	0.31	0.05	48.12	9	
	12k'	0.37	0.34	35.44	7	
	$4f_2'$	0.72	0.26	46.34	2	
x = 0.5	12k	0.36	0.33	40.71	36	7.95
	$4f_2$	0.40	0.31	49.60	17	
	$4f_1$	0.30	0.16	46.92	16	
	2b	0.08	2.05	38.75	9	
	2a	0.26	0.06	46.77	8	
	12k'	0.32	0.25	35.86	10	
	$4f_2'$	0.74	0.35	44.69	4	
x = 1.0	12k	0.37	0.35	40.85	36	7.91
	$4f_2$	0.41	0.28	49.62	15	
	$4f_1$	0.29	0.16	46.91	16	
	2b	0.08	2.05	38.75	8	
	2a	0.26	0.06	46.77	9	
	12k'	0.32	0.25	35.86	11	
	$4f_2'$	0.74	0.35	44.71	5	

С увеличением степени легирования наблюдается незначительное систематическое возрастание величин изомерного сдвига для позиций $4f_1$ и $4f_2$. Напротив, изомерный сдвиг для позиций 2b и 2a демонстрирует тенденцию к снижению. Примечательно, что позиция $4f_2'$ характеризуется относительно высоким значением изомерного сдвига – приблизительно 0,74 мм/с. Особый интерес

представляет выраженное уменьшение квадрупольного расщепления для позиции 2b, которое снижается с 2,21 до 2,05 мм/с по мере увеличения степени легирования.

Сверхтонкое магнитное поле проявляет различную чувствительность к степени легирования в зависимости от конкретной кристаллографической позиции. Позиция 12k представляется наиболее стабильной: её сверхтонкое поле остаётся практически неизменным во всём исследованном диапазоне степеней легирования. Напротив, позиция 2a демонстрирует наиболее существенное уменьшение – с 50,32 до 46,77 Тл.

Анализ относительных площадей спектральных компонент показывает, что вклад позиции 12k систематически снижается с 49 % до 36 % при увеличении степени легирования x от 0 до 1,0. Одновременно суммарная относительная площадь компонент 12k' и 4f₂' возрастает до 16 % при $x = 1,0$, что хорошо коррелирует с номинальным содержанием циркония. Относительные площади позиций 4f₂, 4f₁, 2b и 2a остаются в значительной степени неизменными в пределах погрешности эксперимента.

Появление секстета 12k' объясняется тем, что в процессе формирования твёрдого раствора ионы циркония могут заселять позиции 12k и тем самым возмущать локальное окружение ионов железа, находящихся в соседних позициях 12k, вследствие их непосредственной близости. В результате сверхтонкое магнитное поле остаётся практически неизменным в невозмущённых позициях 12k, тогда как в модифицированных позициях оно понижено. Суммарная относительная площадь компонент 12k и 12k' близка к 50 % (таблица 24), что подтверждает обоснованность данного механизма замещения.

Появление секстета 4f₂' сопровождается увеличением изомерного сдвига от 0,37 мм/с (для образца с $x = 0$) до приблизительно 0,74 мм/с для $x = 0,5$ и 1,0, наряду с незначительным возрастанием величин изомерного сдвига для позиций 4f₁ и 4f₂. Изомерные сдвиги в диапазоне 0,05–0,5 мм/с характерны для ионов железа в степени окисления Fe³⁺ [122, 259, 260], тогда как значения между 0,6 и 1,7 мм/с обычно ассоциируются с Fe²⁺ [261]. Таким образом, замещение Zr в позициях 12k индуцирует изменение изомерного сдвига ионов железа, занимающих позиции 4f₂, сопровождающееся изменением их степени окисления, что необходимо для сохранения общей электронейтральности.

Процесс легирования сопровождается уменьшением квадрупольного расщепления для позиции 2b (таблица 24). Известно, что именно эта позиция играет

определяющую роль в обеспечении высокой магнитокристаллической анизотропии материала [50], и потому её модификация, как ожидается, должна приводить к снижению коэрцитивной силы.

Замещение циркония в позициях 12k должно, в принципе, вызывать уменьшение намагниченности насыщения образцов, поскольку подрешётка 12k вносит вклад в ферромагнитное упорядочение. Однако сопутствующее уменьшение заряда на ионах железа, находящихся в позициях 4f₂, приводит к снижению их магнитного момента от 5 μ_B (для Fe³⁺) до 4 μ_B (для Fe²⁺) [262]. Следовательно, общее уменьшение намагниченности насыщения может быть менее выраженным, чем это следовало бы ожидать. Данный эффект может быть оценён путём расчёта среднего сверхтонкого магнитного поля согласно следующему уравнению (60):

$$\mu_0 H_{\text{aver}} = S_{12k} \mu_0 H_{12k} - S_{4f_2} \mu_0 H_{4f_2} - S_{4f_1} \mu_0 H_{4f_1} + S_{2b} \mu_0 H_{2b} + S_{2a} \mu_0 H_{2a}, \quad (60)$$

где $\mu_0 H_i$ – сверхтонкое поле для соответствующей позиции;

S_i – относительная спектральная площадь данной позиции.

Рассчитанные значения средних сверхтонких полей (таблица 24) подтверждают ожидание умеренного общего снижения.

Методом РФЭС подтверждено присутствие основных составляющих элементов в исследованных образцах (рисунок 67). Количественный элементный анализ показал, что измеренный состав соответствует номинальным значениям в пределах экспериментальной погрешности, присущей методу РФЭС.

Для исследования электронного состояния железа были получены спектры высокого разрешения Fe 2p для образцов с $x = 0,0$ и $x = 0,3$ (рисунок 67). Спектры Fe 2p_{3/2} были аппроксимированы с использованием мультиплетной структуры, характерной для Fe³⁺ в оксидных системах. Для нелегированного образца ($x = 0,0$) наблюдаются пять основных пиков при энергиях связи 710,0; 711,1; 712,1; 713,3 и 714,2 эВ, что хорошо согласуется с ранее опубликованными данными для Fe³⁺ в структуре гематита [237, 263]. Центр тяжести линии Fe 2p_{3/2} для данного образца находится при 711,15 эВ.

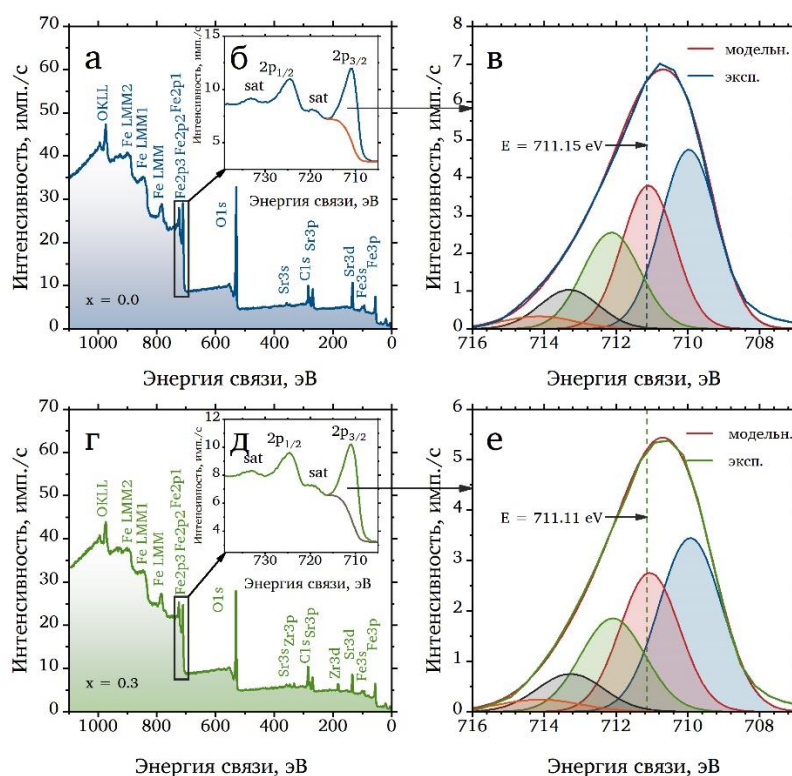


Рисунок 67 – Результаты РФЭС для образцов $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$, синтезированных методом механической активации с последующим отжигом при 1200 °С в течение 1 ч: $x = 0,0$ (а, б, в); $x = 0,3$ (г, д, е)

Для легированного образца ($x = 0,3$) как положения основных пиков (709,9; 711,1; 712,1; 713,3 и 714,1 эВ), так и центр тяжести линии (711,11 эВ) демонстрируют значения, близкие к таковым для нелегированного аналога. Присутствие железа в степени окисления Fe^{2+} обычно проявляется в виде дополнительного спектрального вклада при более низких энергиях связи, вблизи $E \approx 709$ эВ [237, 264]. Наблюдаемый незначительный сдвиг центра тяжести в сторону меньших энергий связи (на 0,04 эВ) находится в пределах инструментального разрешения РФЭС-измерений. При этом, согласно данным мессбауэровской спектроскопии, представленным выше, при легировании цирконием происходит частичное восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} для поддержания зарядовой нейтральности. Оценённая доля Fe^{2+} в образце с $x = 0,3$ составляет приблизительно 2,6 %. Ожидаемый сдвиг центра тяжести линии $\text{Fe } 2p_{3/2}$, индуцированный присутствием Fe^{2+} при данной концентрации, имеет порядок 0,04–0,06 эВ, что сопоставимо с энергетическим разрешением метода.

Таким образом, полученные данные РФЭС не противоречат присутствию малой доли Fe^{2+} в легированных образцах. Однако прямое детектирование двухвалентного железа в данном конкретном случае находится на пределе чувствительности методики.

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рисунки 68, таблица 23), все исследованные образцы состоят из агломератов, размер которых достигает нескольких десятков микрон. Данные агломераты обладают внутренней структурой и сложены из более мелких первичных частиц с размерами порядка долей микрон. Подобная морфология характерна для материалов, синтезированных методом механической активации с последующим отжигом, и подтверждает эффективность выбранного подхода в получении микрокристаллического состояния.

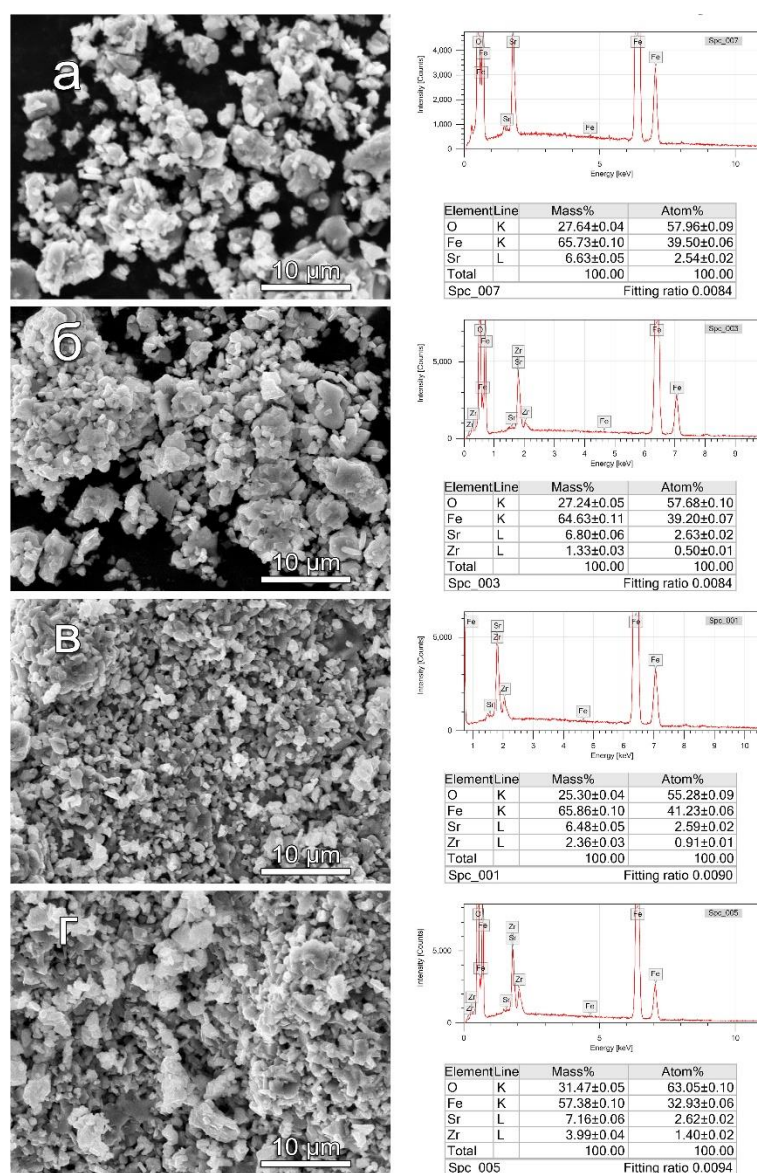


Рисунок 68 – Микроструктура и результаты EDX-анализа для образцов $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$, синтезированных методом механической активации с последующим отжигом при 1200 °C в течение 1 ч: (а) $x = 0,0$; (б) $x = 0,2$; (в) $x = 0,3$; (г) $x = 0,5$.

Энергодисперсионный рентгеновский микроанализ подтвердил присутствие основных составляющих элементов (Sr, Fe, Zr, O) во всех изученных образцах. Распределение элементов по поверхности образцов является однородным, а средний состав в пределах каждой проанализированной области близок к номинальной стехиометрии (таблица 23).

Магнитные измерения, выполненные на образцах с различной степенью легирования (рисунок 69, таблица 23), показали, что коэрцитивная сила систематически снижается с увеличением степени легирования, уменьшаясь от 267,3 кА/м (для $x = 0,0$) до 64,8 кА/м (для $x = 1,0$). Наиболее выраженное снижение наблюдается в интервале $x = 0,0-0,5$, где коэрцитивная сила падает более чем в три раза (с 267,3 до 78,7 кА/м). Такое поведение объясняется уменьшением магнитокристаллической анизотропии, вызванным нарушением сверхобменных взаимодействий вдоль цепочек Fe–O–Fe при замещении ионов Fe^{3+} ионами Zr^{4+} . Согласно данным мессбауэровской спектроскопии, позиция 2b – играющая ключевую роль в определении магнитокристаллической анизотропии – демонстрирует заметное уменьшение квадрупольного расщепления (с 2,21 до 2,05 мм/с) с ростом степени легирования; это наблюдение непосредственно коррелирует со снижением коэрцитивной силы.

Удельная намагниченность, измеренная в приложенном поле 1500 кА/м (таблица 23), демонстрирует незначительное увеличение при низких степенях легирования ($x = 0,1-0,2$) по сравнению с нелегированным образцом; однако она снижается до 64,2 А·м²/кг при $x = 1,0$. Кажущееся увеличение удельной намагниченности может быть объяснено тем, что измерения, выполненные в максимальном поле 1500 кА/м, не обязательно отражают истинную намагниченность насыщения вследствие влияния магнитокристаллической анизотропии. Снижение коэрцитивной силы при легировании ($x = 0,1-0,3$) облегчает процесс намагничивания, позволяя образцам приближаться к насыщению уже при 1500 кА/м, тогда как нелегированный образец, обладающий более высокой анизотропией, требует существенно более высоких полей для достижения полного насыщения. Следовательно, для корректного анализа магнитного момента необходимо использовать экстраполированную намагниченность насыщения (рисунок 69, таблица 23).

Экстраполированная удельная намагниченность насыщения монотонно уменьшается с ростом степени легирования x , снижаясь от 73,7 А·м²/кг для $x = 0,0$ до

65,2 А·м²/кг для $x = 1,0$, что соответствует общему уменьшению на 11,5 %. Примечательно, что для степеней легирования $x \leq 0,5$ это снижение выражено весьма слабо: с 73,7 до 70,1 А·м²/кг – изменение составляет всего лишь 5 %.

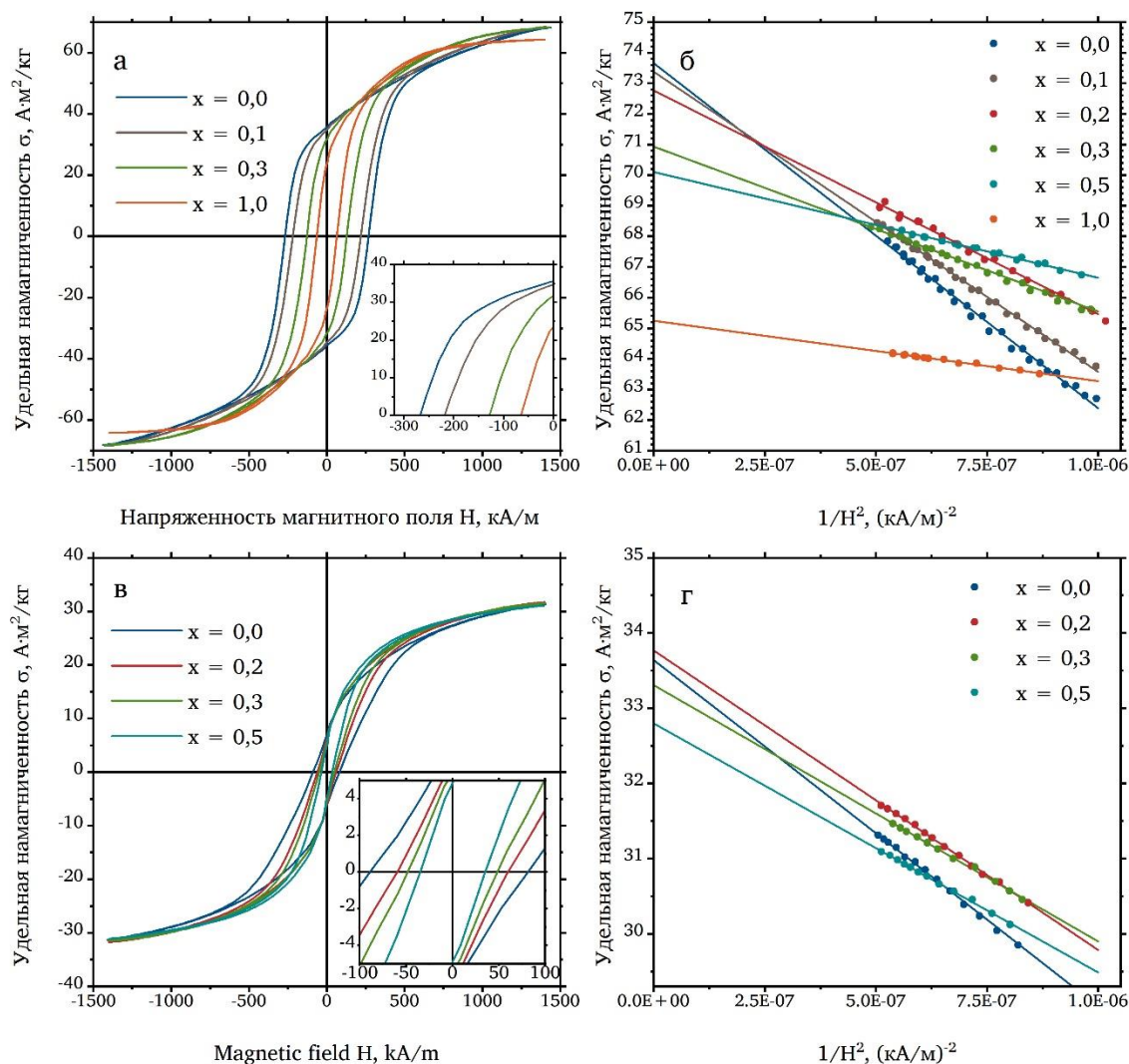


Рисунок 69 – Магнитные свойства образцов $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$: (а) синтезированных методом механической активации с последующим отжигом при 1200 °С в течение 1 ч; (б) после мокрого высокоэнергетического размола.

Умеренное уменьшение удельной намагниченности насыщения объясняется взаимным влиянием двух конкурирующих эффектов, индуцированных легированием цирконием. С одной стороны, замещение Fe^{3+} на Zr^{4+} в позициях 12k – на которые приходится приблизительно 50 % всех ионов железа – уменьшает вклад данной подрешётки в результирующий магнитный момент. С другой стороны, для сохранения зарядовой нейтральности часть ионов Fe^{3+} , занимающих позиции $4f_2$, подвергается восстановлению до Fe^{2+} , что сопровождается снижением их магнитного

момента. Важно отметить, что позиции $4f_2$ упорядочены антиферромагнитно. Следовательно, уменьшение их магнитного момента приводит к ослаблению компенсации ферромагнитных вкладов, возникающих от позиций $12k$, $2a$ и $2b$. Таким образом, результирующий эффект на намагниченность насыщения оказывается менее выраженным, чем можно было бы ожидать при простом разбавлении магнитной подрешётки немагнитными ионами.

Значения среднего сверхтонкого магнитного поля $\mu_0 H_{av}$ (таблица 24) подтверждают данную интерпретацию. Для $x \leq 0,5$ уменьшение $\mu_0 H_{av}$ составляет приблизительно 7,5 % (с 9,71 до 7,95 Тл), что хорошо коррелирует с наблюдаемым снижением намагниченности насыщения (~ 5 %) в том же диапазоне легирования. При $x = 1,0$ дальнейшего существенного уменьшения среднего сверхтонкого поля не наблюдается, и дополнительное снижение удельной намагниченности в значительной степени определяется изменениями фазового состава.

Таким образом, комплексный анализ магнитных свойств демонстрирует, что легирование цирконием обеспечивает эффективное снижение коэрцитивной силы – более чем в три раза для образца с $x = 0,5$ – при сохранении высоких значений намагниченности насыщения (с уменьшением лишь на ≈ 5 %). Данное сочетание свойств удовлетворяет ключевым требованиям, предъявляемым к применению гексаферритов в биомедицинской области. Сходное влияние легирующих добавок на магнитные свойства гексаферритов М-типа описано в литературе; в частности, легирование индием для применения в гипертермии [232, 233] приводит к аналогичному снижению коэрцитивной силы. Однако в указанном случае намагниченность насыщения уменьшается более чем на 30 %. В этом отношении легирование цирконием предоставляет возможность регулирования коэрцитивной силы в широком диапазоне, практически не затрагивая намагниченность насыщения, что делает данный подход весьма перспективным для контролируемого управления коэрцитивностью данных материалов.

С учётом полученных результатов образцы со степенями легирования $x = 0,2$, $0,3$ и $0,5$, а также нелегированный образец ($x = 0,0$) были отобраны для получения наночастиц методом мокрого высокоэнергетического размолла в течение 50 ч. Согласно данным фазового анализа, все размолотые образцы демонстрируют значительное уширение дифракционных линий (рисунок 70), что типично для нанодисперсных материалов и обусловлено малым размером областей когерентного рассеяния. Несмотря на это уширение, все рефлексы были успешно

идентифицированы как принадлежащие фазе $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ ($P6_3/mmc$) (рисунок 70). Количественный анализ, выполненный с учётом возможного присутствия вторичных фаз, показал, что содержание примесных фаз не превышает 5 %, что свидетельствует о преимущественном сохранении основного фазового состава после стадии высокоэнергетического размола.

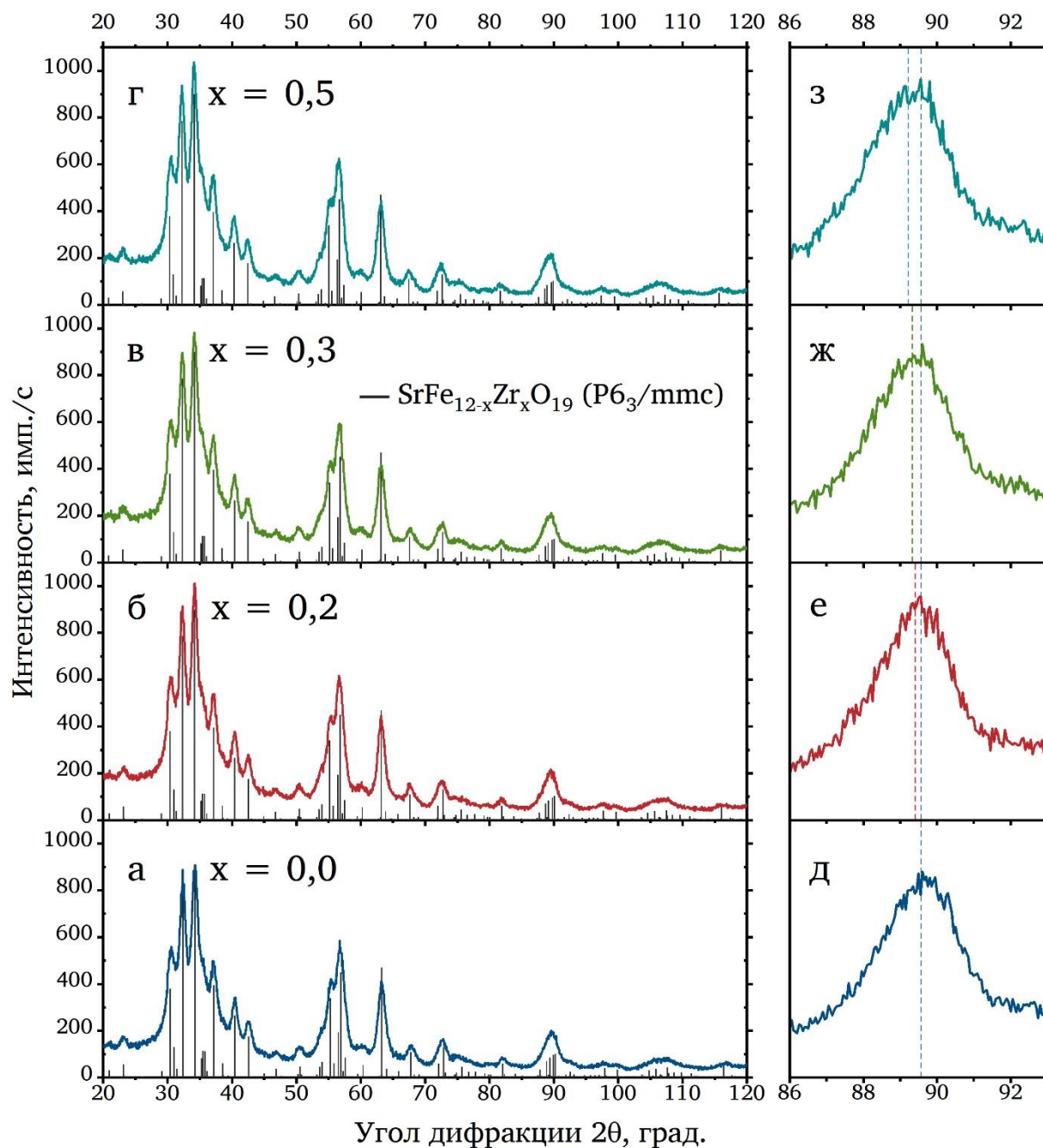


Рисунок 70 – Дифрактограммы образцов после мокрого высокоэнергетического размола:
 $x = 0,0$ (а, д); $x = 0,2$ (б, е); $x = 0,3$ (в, ж); $x = 0,5$ (г, з)

Параметры кристаллической решётки и объём элементарной ячейки фазы $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ после размола обнаруживают систематическое увеличение с ростом степени легирования (рисунок 70); данная тенденция аналогична той, что наблюдалась для микрокристаллических образцов после отжига. На основе анализа уширения дифракционных пиков был оценён средний размер областей когерентного рассеяния (таблица 14). Для всех образцов значения d лежат в диапазоне 8,5–9,0 нм, что хорошо согласуется с литературными данными для выбранного метода синтеза [28, 93, 214]. Незначительные вариации размера кристаллитов в зависимости от степени легирования находятся в пределах экспериментальной погрешности метода и не указывают на наличие какой-либо систематической зависимости.

Микроструктура и размер частиц синтезированных наночастиц были исследованы методом ПЭМ (рисунок 71). Светлопольные ПЭМ-изображения всех изученных образцов выявляют образование агрегатов, что характерно для материалов, получаемых методом высокоэнергетического размола. Данные агрегаты обладают сложной морфологией и состоят из многочисленных мелких первичных частиц; эта особенность является результатом интенсивного механического воздействия, присущего процессу размола [28, 93, 214].

Анализ картин дифракции электронов с выбранной области (вставки на рисунке 71) выявляет присутствие непрерывных дифракционных колец, соответствующих фазе гексаферрита М-типа. Картины также содержат точечные рефлексы, которые могут возникать вследствие магнитных взаимодействий между частицами, приводящих к их преимущественной ориентации (текстурированию) в процессе пробоподготовки. Данное наблюдение служит косвенным свидетельством наличия магнитной связи между частицами.

Магнитные измерения были выполнены на образцах после мокрого высокоэнергетического размола (рисунок 69). С увеличением степени легирования коэрцитивная сила образцов систематически снижается от 89,2 кА/м для $x = 0$ до 35,1 кА/м для $x = 0,5$; данная тенденция объясняется влиянием легирования цирконием и связанным с ним уменьшением магнитокристаллической анизотропии. В сравнении с микрокристаллическими аналогами (таблица 23) коэрцитивная сила наночастиц демонстрирует резкое, многократное снижение: для нелегированного образца – с 267,3 до 89,2 кА/м, а для $x = 0,5$ – с 78,7 до 35,1 кА/м. Столь значительное падение коэрцитивной силы служит прямым свидетельством формирования существенной доли частиц, находящихся в суперпарамагнитном состоянии.

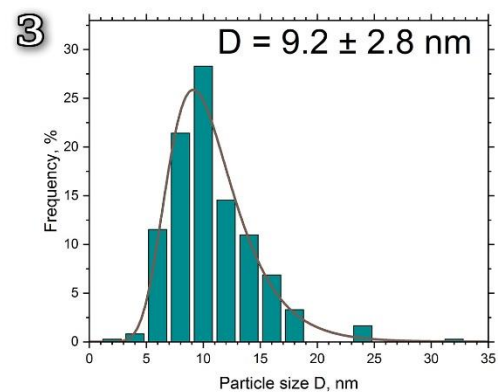
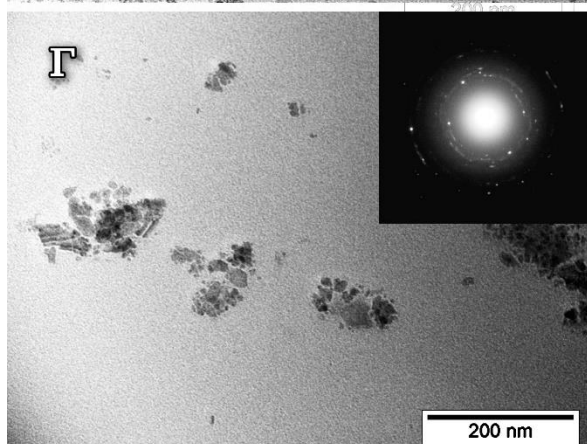
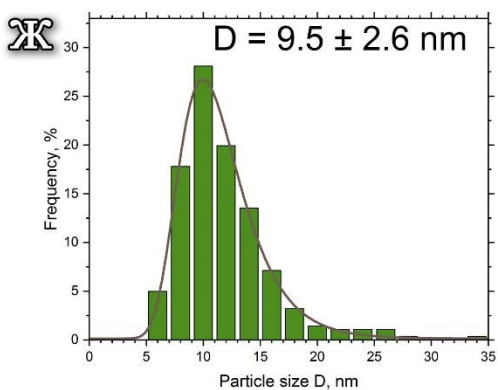
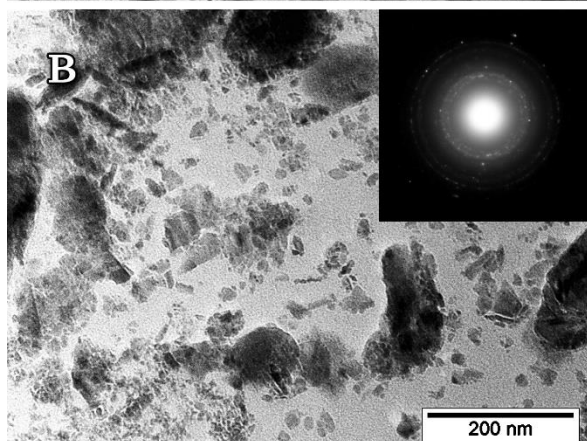
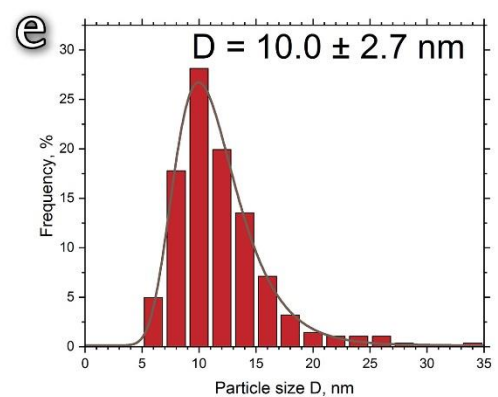
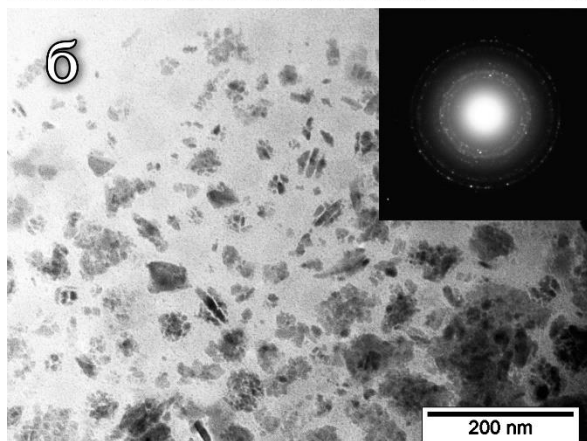
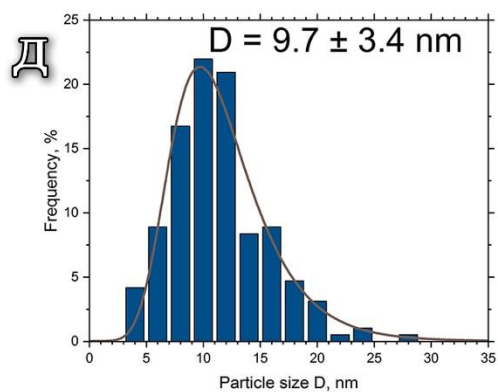
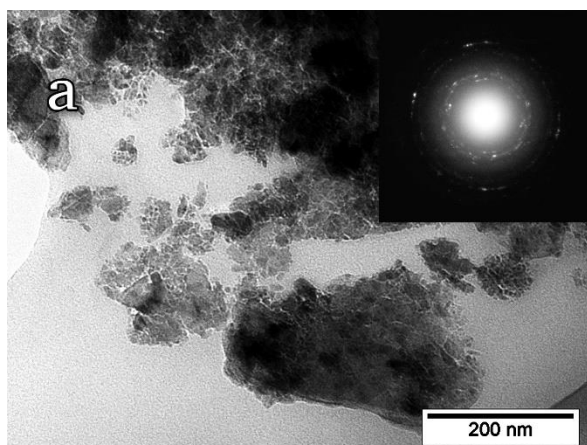


Рисунок 71 – Результаты ПЭМ для образцов после мокрого высокоэнергетического размола: $x = 0,0$ (а, д); $x = 0,2$ (б, е); $x = 0,3$ (в, ж); $x = 0,5$ (г, з)

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 71) и рентгенофазового анализа (таблица 23), средний размер частиц составляет от 9 до 10 нм, при этом значительная доля частиц имеет размеры менее 10 нм. В литературе критический размер перехода в суперпарамагнитное состояние для гексаферритов М-типа оценивается приблизительно в 10 нм [39, 265]. Следовательно, исследуемые образцы содержат достаточно большую долю частиц, размер которых ниже данного критического порога, что и приводит к существенному снижению коэрцитивной силы. Дополнительный вклад в это уменьшение вносит само легирование цирконием, которое, как было показано выше для микрокристаллических керамических образцов, снижает магнитокристаллическую анизотропию.

Экстраполированная удельная намагниченность насыщения наночастиц значительно ниже, чем у соответствующих микрокристаллических образцов: для $x = 0$ она уменьшается с 73,7 до 33,6 А·м²/кг, а для $x = 0,5$ – с 70,1 до 32,8 А·м²/кг. Подобное снижение намагниченности характерно для ультрадисперсных магнитных частиц и объясняется эффектом схода поверхностных спинов (неколлинеарности магнитных моментов) на поверхности наночастиц. При уменьшении размера частиц доля поверхностных атомов возрастает, и на поверхности возникает локальное снижение магнитокристаллической анизотропии, приводящее к разупорядочению спинов и, как следствие, к уменьшению удельной намагниченности [214, 266, 267, 268].

Гидродинамический размер и коллоидная стабильность синтезированных наночастиц в водной среде были оценены методом ДРС. Важно отметить, что гидродинамический диаметр, определяемый данным методом, включает не только неорганическое ядро наночастицы, но и окружающую оболочку, в том числе слой адсорбированного полимера Pluronic F127. Следовательно, значения, получаемые методом ДРС, обычно превышают как размер кристаллитов, определённый методом РФА, так и морфологический размер частиц, наблюдаемый в ПЭМ.

Результаты ДРС (рисунок 72) показывают, что образцы со степенями легирования $x = 0,0$ и $x = 0,3$ характеризуются мономодальными распределениями с максимумами пиков, центрированными приблизительно на 160 нм и 185 нм соответственно ($PDI \approx 0,1-0,2$, что соответствует умеренно полидисперсной системе). Формирование подобных агрегатов напрямую связано с присущей магнитным наночастицам склонностью к агломерации под действием сильных диполь-дипольных взаимодействий. Процедура нанесения полимерного покрытия является сложной задачей и не всегда идеально воспроизводится; даже для монодисперсных

частиц в диапазоне размеров 10–30 нм часто наблюдается образование агрегатов, превышающих 200 нм [269, 270].

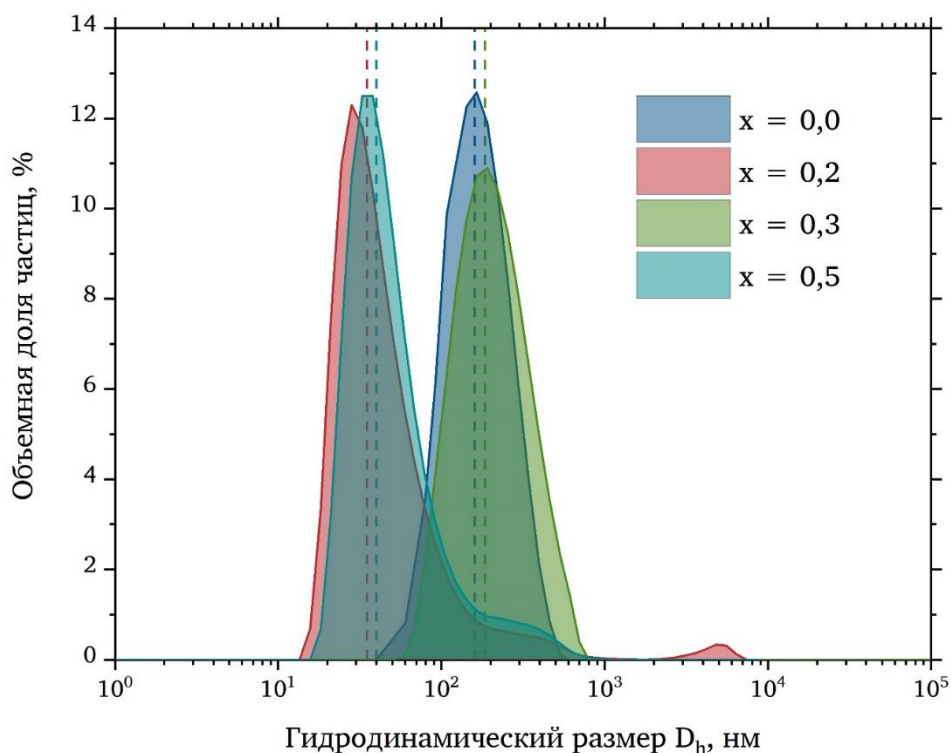


Рисунок 72 – Результаты ДРС для образцов после мокрого высокоэнергетического размола и нанесения полимерного покрытия Pluronic F127

Напротив, образцы со степенями легирования $x = 0,2$ и $x = 0,5$ демонстрируют преобладающую фракцию значительно более мелких образований с максимумами пиков при приблизительно 35 нм и 40 нм соответственно. Это объясняется более интенсивной ультразвуковой обработкой, применённой к данным образцам. Тем не менее наряду с основным пиком распределения также обнаруживают присутствие более крупных агрегатов, что является неизбежным следствием склонности частиц к повторной агломерации – характерной особенности данного метода получения. С учётом размеров полимерной оболочки и неорганического ядра агрегаты размером 35–40 нм, наиболее вероятно, представляют собой небольшие кластеры, состоящие всего из 2–5 индивидуальных частиц. Достижение таких значений гидродинамического размера является значительным результатом, открывающим возможности для применения в областях, чувствительных к размеру частиц. Таким образом, данные ДРС демонстрируют, что легирование цирконием в сочетании с

надлежащей пост-синтетической обработкой способно существенно ослаблять магнитные взаимодействия и уменьшать степень агрегации частиц.

Измерения релаксивности (рисунок 73) выявляют корреляцию между значениями r_2 , магнитными свойствами и гидродинамическими размерами образцов. Образец со степенью легирования $x = 0,2$ демонстрирует наибольшее значение r_2 , составляющее $272 \pm 11 \text{ mM}^{-1}\text{s}^{-1}$. Данный образец также характеризуется наименьшим гидродинамическим диаметром среди легированных образцов ($\approx 35 \text{ нм}$) и высокой намагниченностью насыщения (экстраполированное значение $33,7 \text{ A}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$). Таким образом, повышенная релаксивность обусловлена благоприятным сочетанием двух факторов: высокой намагниченности насыщения, создающей локальные неоднородности магнитного поля, и малого гидродинамического размера, обеспечивающего большую удельную площадь поверхности для взаимодействия с протонами воды.

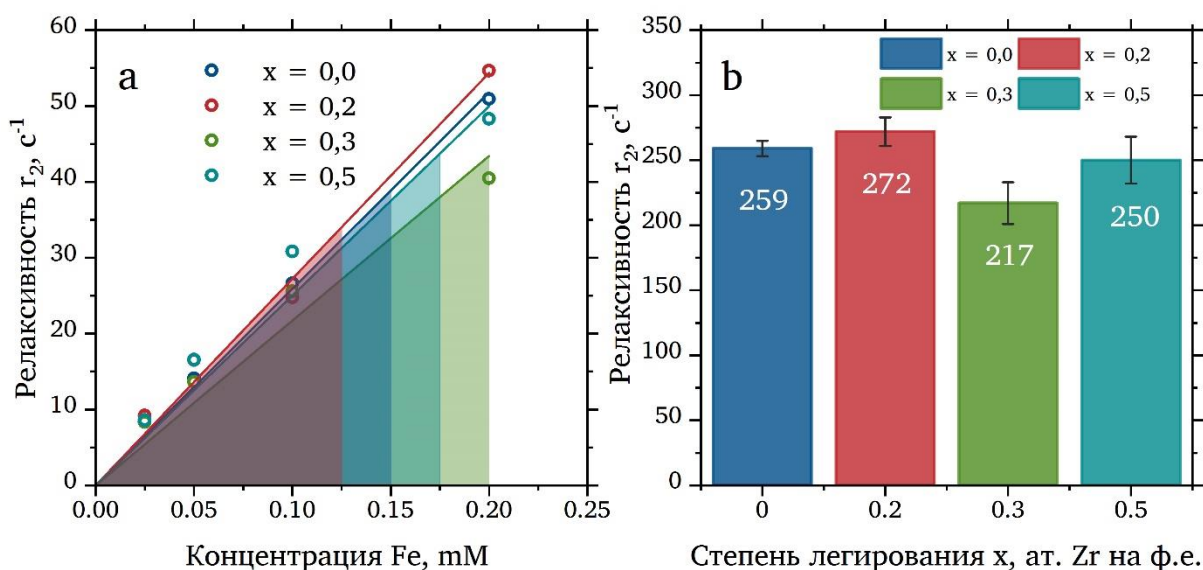


Рисунок 73 – Измерения релаксивности для образцов после мокрого высокоэнергетического размола и нанесения полимерного покрытия Pluronic F127

Нелегированный образец ($x = 0,0$) демонстрирует значение $r_2 = 259 \pm 62 \text{ mM}^{-1}\text{s}^{-1}$, что лишь незначительно уступает образцу с $x = 0,2$. Примечательно, что его гидродинамический диаметр существенно больше ($\approx 160 \text{ нм}$). Относительно высокая релаксивность, несмотря на более высокую степень агрегации, объясняется его высокой намагниченностью насыщения ($33,6 \text{ A}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$).

Образец со степенью легирования $x = 0,3$ обнаруживает наиболее низкое значение $r_2 = 217 \pm 16 \text{ мМ}^{-1}\text{с}^{-1}$. Данное снижение коррелирует с его наибольшим гидродинамическим диаметром ($\approx 185 \text{ нм}$) и пониженной удельной намагниченностью насыщения ($\sigma_s = 33,3 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$). Образец с $x = 0,5$ характеризуется значением $r_2 = 250 \pm 6 \text{ мМ}^{-1}\text{с}^{-1}$, сопоставимым с таковым для нелегированного образца. Примечательно, что в сравнении с образцом $x = 0,0$ образец $x = 0,5$ обладает малым гидродинамическим размером ($\approx 40 \text{ нм}$) наряду с наименьшей намагниченностью насыщения ($32,8 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$). Таким образом, можно заключить, что в данном случае малый гидродинамический размер оказывает большее влияние на релаксивность, нежели намагниченность.

Полученные результаты указывают на то, что достижение высокой релаксивности r_2 не требует обязательного наличия ни экстремально высокой намагниченности, ни ультрамалого гидродинамического размера по отдельности. Напротив, существует оптимальный баланс между этими двумя параметрами. Образцы с $x = 0,2$ и $x = 0,5$ демонстрируют, что даже при некотором снижении намагниченности (вследствие легирования) высокая релаксивность может быть сохранена за счёт подавления агрегации и улучшения доступности воды к поверхности наночастиц. Значения релаксивности, полученные для данных образцов ($250\text{--}272 \text{ мМ}^{-1}\text{с}^{-1}$), являются весьма высокими и вполне конкурентоспособны по сравнению с таковыми для контрастных агентов на основе оксидов железа, включая коммерчески доступные препараты [140, 141, 255, 264, 271].

4.4 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И ФОРМИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ГЕКСАФЕРРИТОВ $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПОСТОЯННЫХ МАГНИТАХ

Фазовый анализ показал, что синтезированные образцы при степени легирования $x \leq 0,45$ являются однофазными и содержат только целевую фазу $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (P6₃/mmc) (рисунок 74). Увеличение степени легирования от 0 до 0,45 приводит к систематическому смещению дифракционных максимумов фазы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (P6₃/mmc) в область меньших углов дифракции (рисунок 74а, б), что более отчётливо наблюдается в высокоугловой области (рисунок 74г, д). Такое смещение свидетельствует об образовании твёрдого раствора замещения, в котором более крупные ионы Zr^{4+} (82 пм) замещают ионы Fe^{3+} (67 пм) в кристаллической структуре.

Аналогичное гетеровалентное замещение описано в литературе [258]. В отличие от этого, в образце с $x = 0,8$ содержание легирующего компонента превышает предел растворимости ZrO_2 при $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, что приводит к образованию вторичной фазы $t\text{-}ZrO_2$ ($P4_2/nmc$).

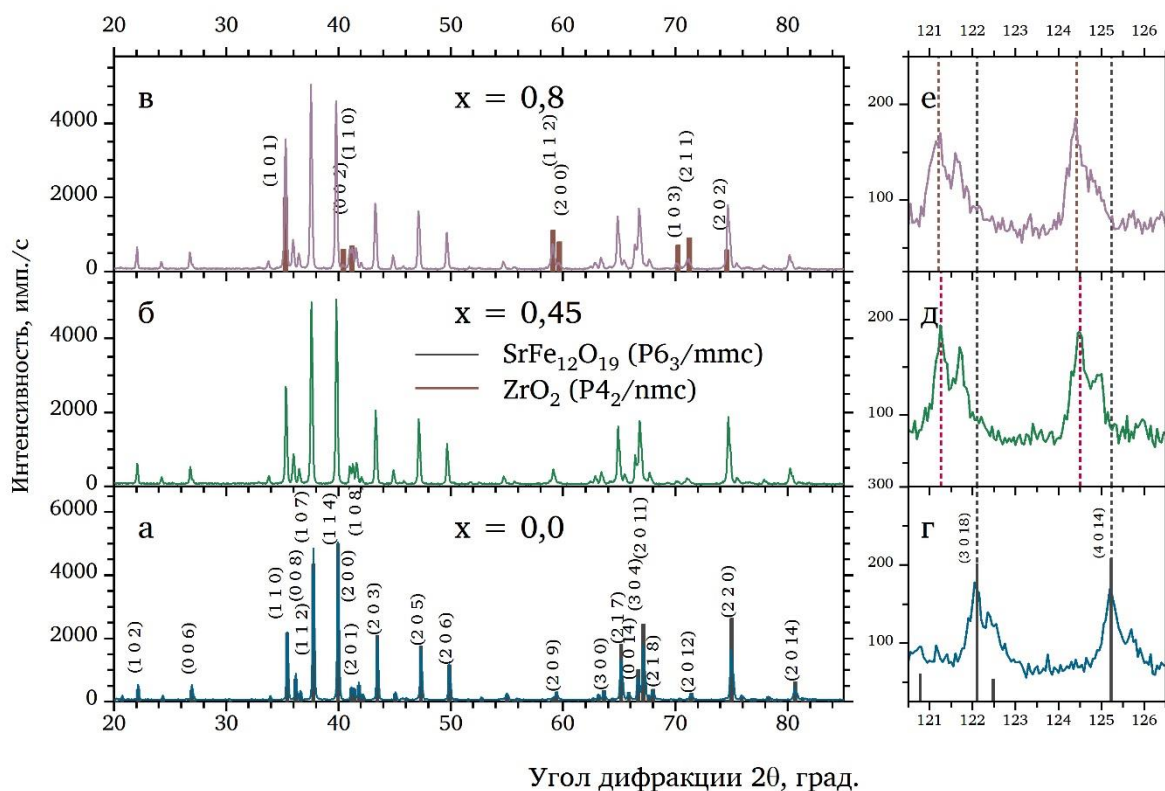


Рисунок 74 – Дифрактограммы образцов: а – $x = 0,0$; б – $x = 0,45$; в – $x = 0,8$; г, д, е – соответствующие высокоугловые области дифрактограмм (на рисунке приведены индексы линий с относительной интенсивностью более 5 %)

Для $x = 0$ объём элементарной ячейки составляет $0,6911\text{ нм}^3$, тогда как при $x = 0,45$ он увеличивается до $0,6975\text{ нм}^3$. Для двухфазного образца состава $x = 0,80$ дальнейшее увеличение содержания циркония приводит уже преимущественно к росту количества фазы ZrO_2 , тогда как изменение параметров решетки М-фазы существенно замедляется. Экстраполяция концентрационной зависимости объёма элементарной ячейки позволила оценить предел растворимости циркония при $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ как $x \approx 0,53$ на формульную единицу (что хорошо согласуется с результатами раздела 5.2). Таким образом, цирконий при высокотемпературном отжиге не образует исключительно самостоятельную оксидную фазу, а в значительном количестве входит непосредственно в кристаллическую решётку М-гексаферрита.

Таблица 25 – Результаты рентгеноструктурного анализа и магнитные свойства образцов $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ после различных видов термической обработки.

Степень легирования x, ат. Zr на ф.е. и термообработка	Доля $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$, %	a, нм ± 0.00002	c, нм ± 0.00005	Объем ячейки $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$, нм ³ ± 0.0001	Доля ZrO_2 , %	D_{ZrO_2} , нм	H_c , кА/м	σ_r , А·м ² /кг ±0.2	σ_s^{1500} , А·м ² /кг ±0.3	$\sigma_s^{\text{extrapol}}$, А·м ² /кг ±0.5	K_{eff} , кДж/м ³	H_a , кА/м
Annealing at 1200°C, 1h and air cooled (as-quenched state)												
0,0	100	0,58825	2,30622	0,6911	-	-	264±3	32,7	68,3	73,2	363	1547
0,3	100	0,58953	2,31499	0,6968	-	-	136±2	26,7	70,6	73,1	226	965
0,45	100	0,58968	2,31621	0,6975	-	-	123±2	31,9	71,6	73,5	199	846
0,8	97 ± 1	0,59009	2,31885	0,6993	3±1	-	123±2	31,0	68,3	69,8	187	836
Aged state												
0,45 + 800°C 25h	96 ± 1	0,58869	2,30884	0,6929	4±1	15±1	313±3	32,7	65,4	69,8	319	1427
0,45 + 825°C 18h	95 ± 1	0,58866	2,30909	0,6929	5±1	18±1	293±3	30,5	65,0	69,1	307	1388
0,45 + 850°C 15h	94 ± 1	0,58869	2,30856	0,6929	6±1	21±1	352±3	32,3	64,1	68,3	313	1432
0,45 875°C 10h	96 ± 1	0,58873	2,30929	0,6932	4±1	24±1	292±3	31,5	65,5	69,8	309	1383
0,45 900°C 10h	96 ± 1	0,58879	2,30921	0,6933	4±1	26±1	304±3	32,8	65,6	69,7	285	1277

Механизм образования твёрдого раствора был уточнён методом мёссбауэровской спектроскопии (рисунок 75). Спектр исходного образца $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ описывается пятью компонентами, соответствующими неэквивалентным позициям Fe в структуре М-типа: 12k, 4f₁, 4f₂, 2a и 2b. При введении циркония для удовлетворительного описания спектров потребовалось введение дополнительных компонентов 12k' и 4f₂'.

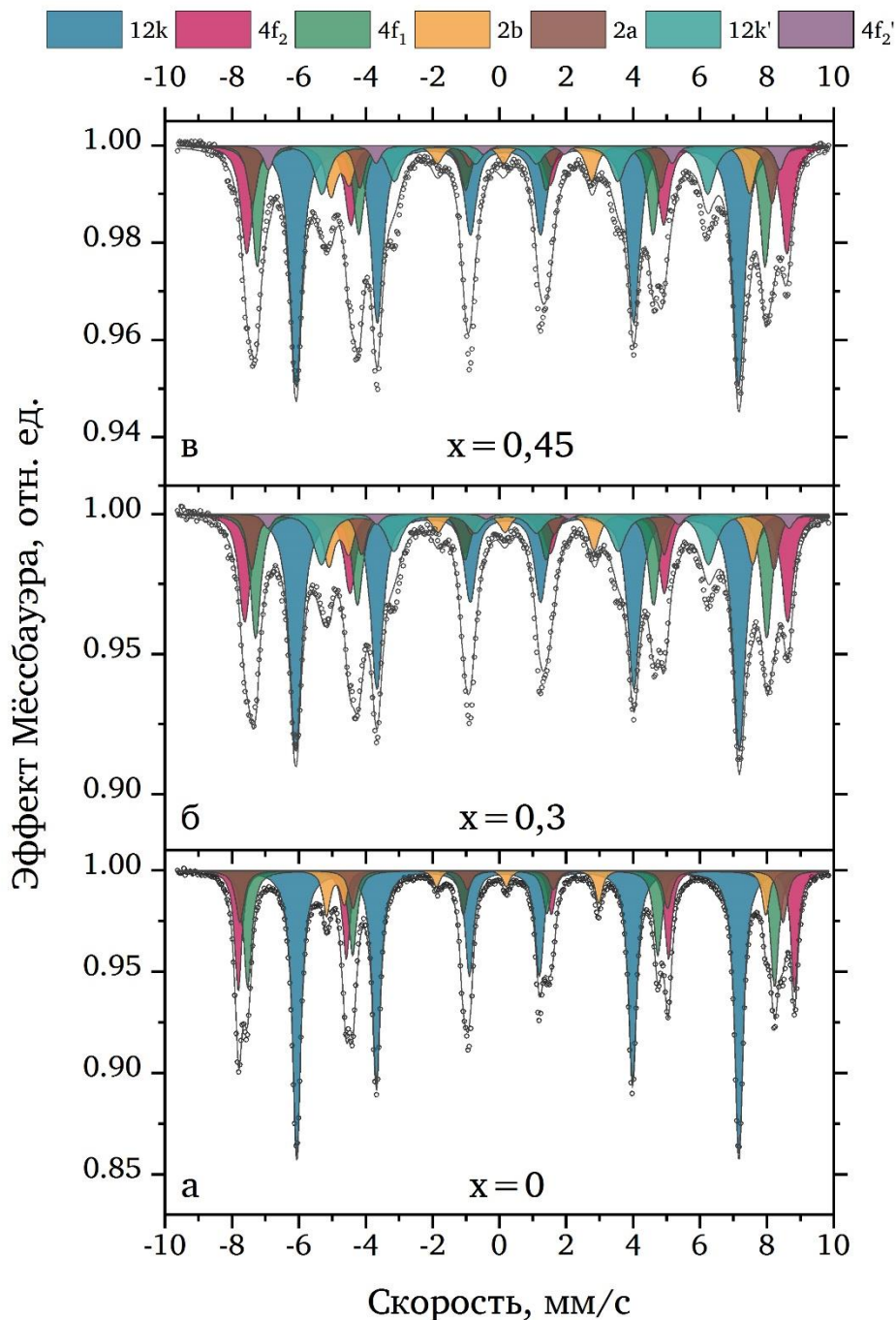


Рисунок 75 – Мёссбауэровские спектры образцов после охлаждения от температуры отжига: а – $x = 0$; б – $x = 0,3$; в – $x = 0,45$

Появление этих секстетов связано с изменением локального окружения ионов железа при образовании твёрдого раствора. Возникновение секстета 12k' связывается с занятием цирконием позиций 12k при образовании твёрдого раствора, что влияет на локальное окружение ионов железа в позициях 12k, поскольку они являются ближайшими соседями. Суммарная площадь компонент 12k и 12k' близка к 50 %, что подтверждает предложенную модель заселения позиций.

Появление секстета 4f₂' сопровождается увеличением изомерного сдвига приблизительно от 0,37 мм/с для образца $x = 0$ до 0,76–0,84 мм/с. Диапазон изомерного сдвига 0,05–0,5 мм/с характерен для ионов Fe³⁺ [259, 260, 261], тогда как для Fe²⁺ он составляет 0,6–1,7 мм/с. Таким образом, замещение цирконием позиций 12k приводит к изменению изомерного сдвига ионов железа в позициях 4f₂ и их частичному восстановлению до Fe²⁺, необходимому для сохранения зарядового баланса. Легирование также сопровождается уменьшением квадрупольного расщепления для позиции 2b, что связано с перераспределением заряда.

Замещение цирконием позиций 12k должно приводить к снижению намагниченности насыщения образцов, поскольку позиция 12k вносит вклад в ферромагнитный порядок. Снижение заряда ионов железа в позициях 4f₂ приводит к уменьшению магнитного момента от 5μ_B для Fe³⁺ до 4μ_B для Fe²⁺ [39]. В результате ожидаемое общее уменьшение намагниченности насыщения должно быть умеренным. Его можно оценить путём расчёта среднего сверхтонкого поля в соответствии с выражением (60).

Рассчитанные значения среднего сверхтонкого поля согласуются с данной интерпретацией. Поскольку квадрупольное расщепление для позиции 2b тесно связано с полем анизотропии [258], его уменьшение приводит к снижению коэрцитивной силы образцов.

Согласно данным растровой электронной микроскопии (рисунок 76), частицы образцов с $x = 0,0, 0,3, 0,45$ и $0,8$ имеют эллипсоидальную форму и образуют агломераты размером до 5 мкм. Статистический анализ (рисунок 76) показал, что с увеличением степени легирования средний диаметр частиц уменьшается практически в два раза: от 760 ± 200 нм при $x = 0,0$ до 390 ± 80 нм при $x = 0,8$. Уменьшение размера частиц связывается с повышением температуры плавления гексаферрита при введении циркония. В результате температура отжига 1200 °C соответствует меньшей относительной температуре по отношению к температуре плавления, что приводит к подавлению роста частиц [272].

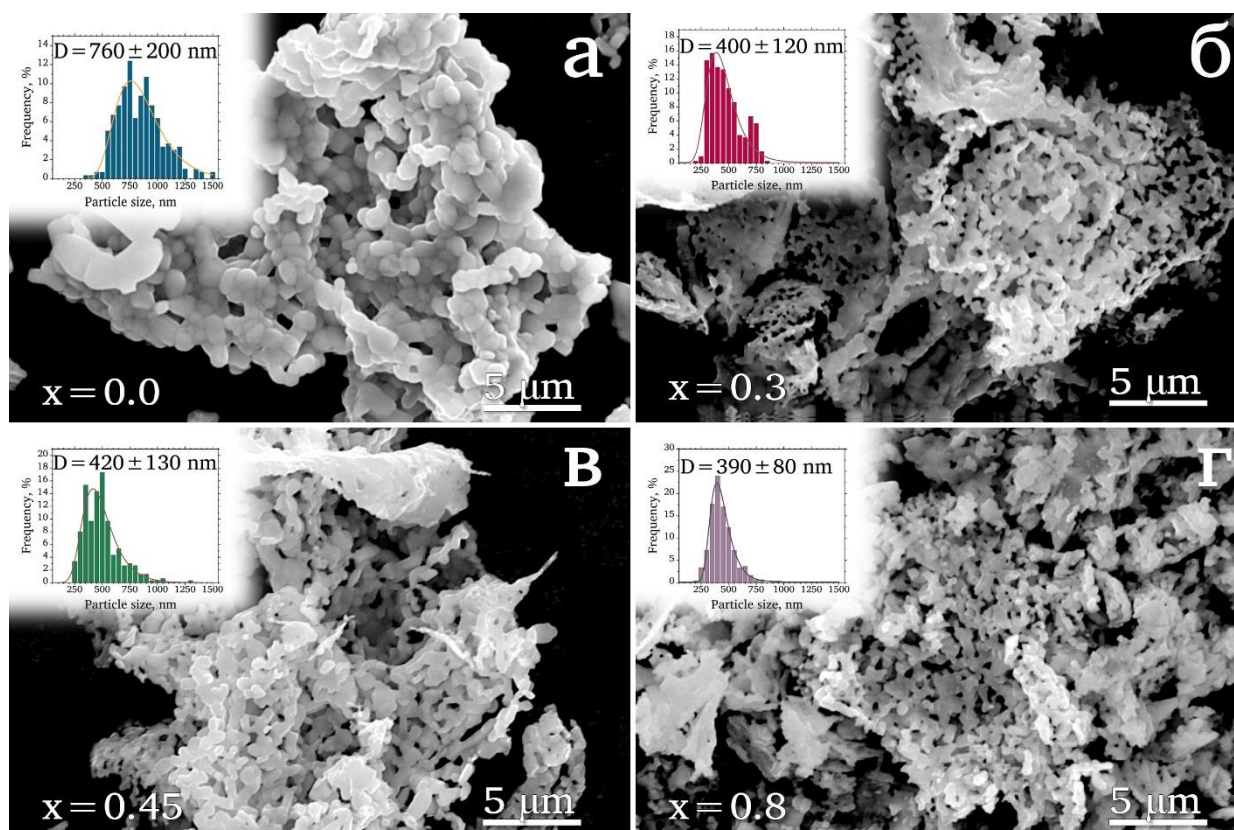


Рисунок 76 – СЭМ-изображения и гистограммы распределения частиц по размерам для образцов $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ после охлаждения от температуры отжига

Было исследовано локальное распределение основных элементов Sr, Fe и Zr в образцах с $x = 0,0, 0,3, 0,45$ и $0,8$. Все элементы были равномерно распределены в объёме частиц, что свидетельствует о том, что цитратный метод синтеза позволяет получать химически однородные порошки гексаферрита.

Магнитные измерения показали, что легирование ZrO_2 приводит к существенному снижению коэрцитивной силы от 264 кА/м для $x = 0,0$ до $123,4 \text{ кА/м}$ для $x = 0,45$ (рисунок 77). Такое поведение связывается с замещением Fe^{3+} ионами Zr^{4+} , приводящим к уменьшению числа сверхобменных взаимодействий Fe–O–Fe. В результате уменьшается константа магнитокристаллической анизотропии, что приводит к снижению коэрцитивной силы. Эффективные константы анизотропии и поля анизотропии для $x = 0,0 - 0,8$ были рассчитаны согласно методике, описанной в работе [122]. Расчёты показывают, что эффективная константа анизотропии K_{eff} уменьшается от 363 кДж/м^3 для $x = 0,0$ до 187 кДж/м^3 для $x = 0,8$. Одновременно наблюдалось соответствующее уменьшение поля анизотропии и магнитного момента.

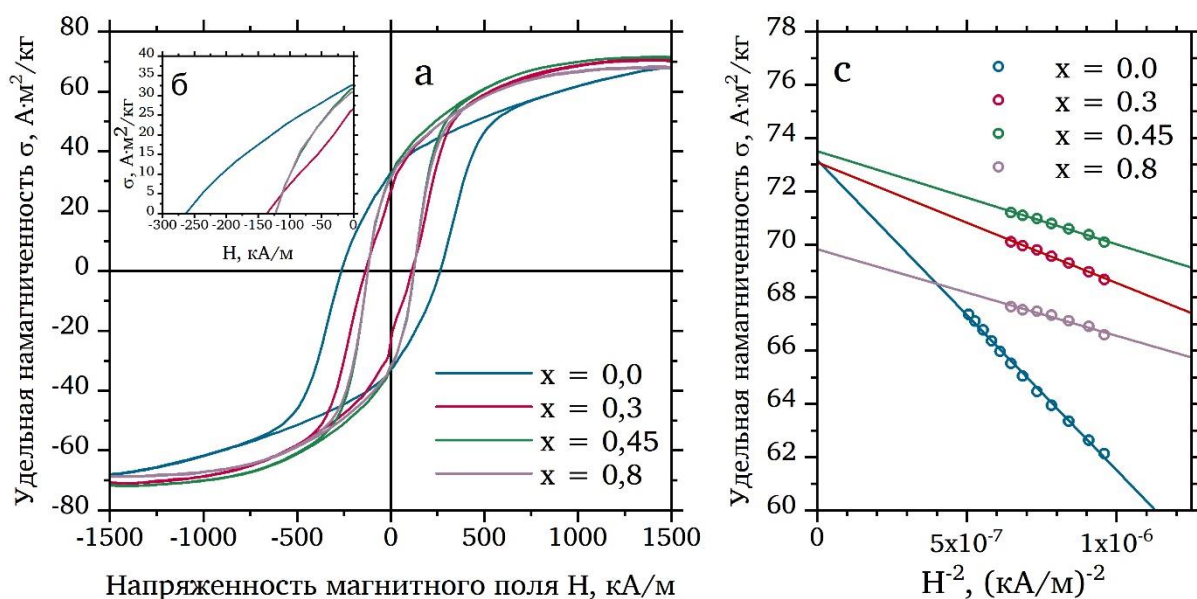


Рисунок 77 – а – петли магнитного гистерезиса; б – зависимость удельной намагниченности от H^{-2} для образцов $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ с различной степенью легирования после охлаждения от температуры отжига.

Рассчитанные поля анизотропии непосредственно объясняют наблюдаемое поведение. Замещение цирконием существенно уменьшает H_a : от 1547 кА/м для $x = 0,0$ до 846 кА/м для $x = 0,45$. Следовательно, максимальное приложенное поле 1500 кА/м оказывается несколько ниже поля анизотропии нелегированного образца, но почти в 1,8 раза превышает поле анизотропии образца с $x = 0,45$. Поэтому при одном и том же измерительном поле Zr-содержащий образец оказывается значительно ближе к состоянию магнитного насыщения, чем нелегированный гексаферрит. Более высокая намагниченность, измеренная при 1500 кА/м для $x = 0,45$, поэтому должна рассматриваться как кажущийся эффект, связанный с уменьшением поля анизотропии, а не как истинное увеличение намагниченности насыщения. Уменьшение σ_s , наблюдаемое для $x = 0,8$, связано с присутствием вторичной немагнитной фазы ZrO_2 (таблица 25).

Поскольку максимального приложенного поля было недостаточно для достижения полного магнитного насыщения, намагниченность насыщения дополнительно оценивали с использованием закона приближения к насыщению [122]. Данные по намагниченности представляли в координатах H^{-2} и аппроксимировали линейной зависимостью. Отсечение линейной зависимости на оси ординат соответствовало экстраполированному значению удельной намагниченности насыщения $\sigma_s^{\text{extrapol}}$.

Проведённый анализ показал, что замещение цирконием не приводит к измеримому уменьшению экстраполированной намагниченности насыщения: в пределах экспериментальной погрешности она практически не изменяется, составляя $73,2 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ при $x = 0,0$ и $73,5 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ при $x = 0,45$. Мёссбауэровская спектроскопия показала, что ионы Zr^{4+} преимущественно занимают позиции $12k$, тогда как зарядовая компенсация осуществляется за счёт частичного восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} в антипараллельно ориентированных позициях $4f_2$. Эти два вклада частично компенсируют друг друга, в результате чего намагниченность насыщения уменьшается лишь незначительно. В то же время замещение Fe^{3+} ионами Zr^{4+} существенно снижает магнитокристаллическую анизотропию, вызывая выраженное уменьшение коэрцитивной силы.

Предел растворимости ZrO_2 в $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ существенно зависит от температуры и определяет фазовую границу, разделяющую однофазную область твёрдого раствора и двухфазную область (рисунок 78). Данная фазовая диаграмма указывает на возможность распада твёрдого раствора в процессе старения. Для исследования распада твёрдого раствора при старении был выбран образец с $x = 0,45$. Данный состав находится в однофазной области при 1200°C и располагается вблизи предела растворимости. После отжига при 1200°C высокотемпературный твёрдый раствор фиксировали в исходном состоянии путём охлаждения на воздухе. В дальнейшем образцы подвергали старению при температурах от 800 до 900°C в течение различного времени.

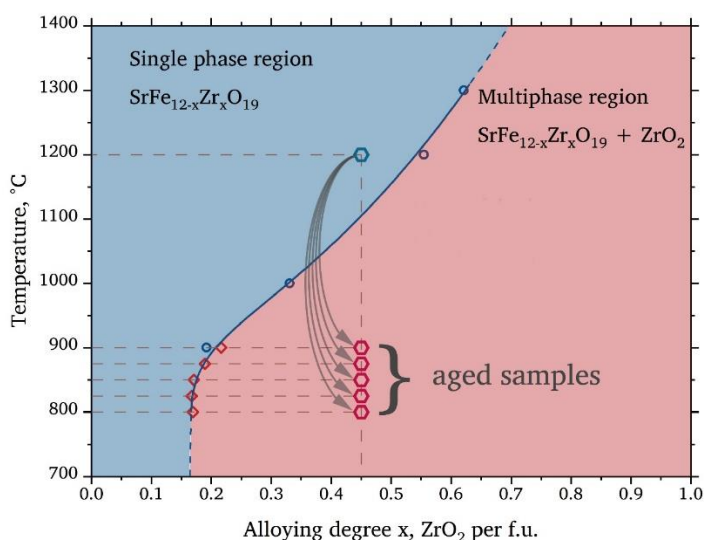


Рисунок 78 - Линия сольвуса ZrO_2 в $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ и фазовые области системы $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ - ZrO_2

Образец с $x = 0,45$ после охлаждения от температуры отжига подвергали старению при температурах от 800 до 900 °С в течение различного времени: до 25 ч при 800 °С, 18 ч при 825 °С, 15 ч при 850 °С и 10 ч при 875 и 900 °С. Петли магнитного гистерезиса состаренных образцов сравнивали с петлями исходного образца $x = 0,45$ и нелегированного контрольного состава $x = 0,0$ (рисунок 78).

Старение при всех исследованных температурах приводило к выраженному увеличению коэрцитивной силы. Если для исходного образца с $x = 0,45$ коэрцитивная сила составляла только 123 кА/м, то после старения она возрастала до 292–352 кА/м и превышала значение для нелегированного образца – 264 кА/м. Одновременно намагниченность, измеренная при 1500 кА/м, уменьшалась, тогда как рассчитанные эффективные константы анизотропии возрастали и приближались к ≈ 300 кДж/м³.

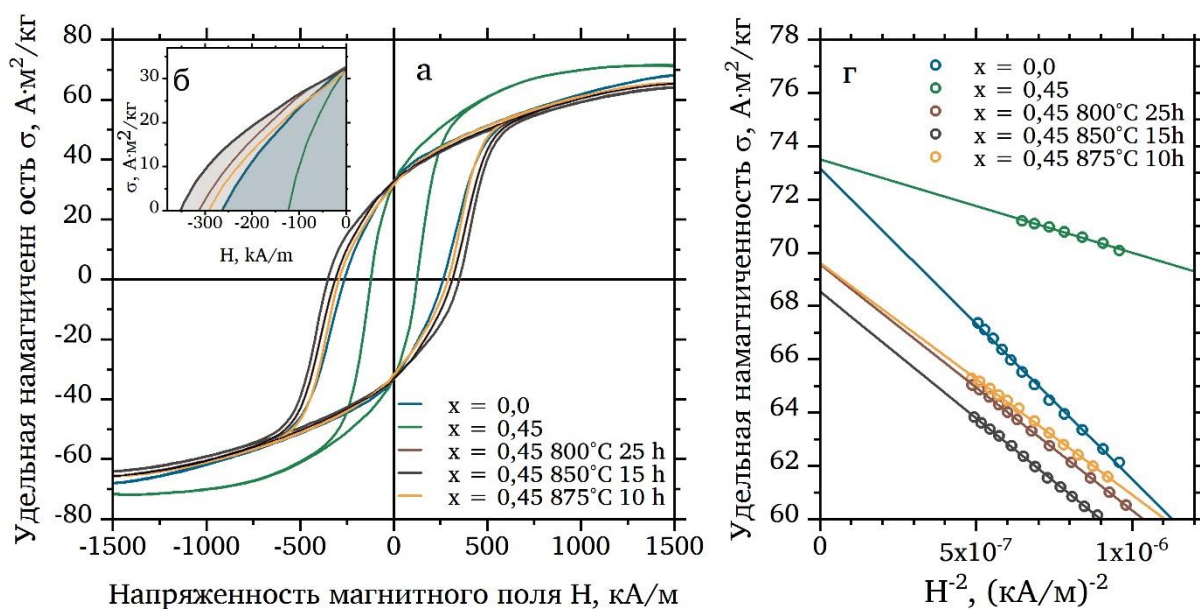


Рисунок 79 – Петли магнитного гистерезиса состаренных образцов: $x = 0,0$ и $x = 0,45$ после различных режимов старения.

Для интерпретации этих изменений необходимо рассмотреть механизмы перемagnetивания гексагональных ферритов. Для частиц размером меньше критического размера однодоменности перемagnetивание происходит преимущественно посредством когерентного вращения вектора намагниченности [39]. С увеличением размера частиц перемещение доменных стенок постепенно становится преобладающим механизмом перемagnetивания. Согласно литературным данным, размер однодоменности гексаферритов находится в диапазоне 0,2–0,5 мкм [39]. Поскольку размеры частиц исследованных образцов

сопоставимы с данным диапазоном или превышают его, можно ожидать смешанный механизм перемещения доменных стенок со значительным вкладом смещения доменных стенок. В этих условиях частицы вторичной фазы могут взаимодействовать с движущимися доменными стенками и выступать в качестве центров их закрепления, увеличивая коэрцитивную силу.

Уменьшение намагниченности, измеренной при 1500 кА/м, и увеличение эффективной анизотропии противоположны тенденциям, наблюдаемым при замещении ZrO_2 в исходном состоянии. Это указывает на то, что старение сопровождается обеднением твёрдого раствора цирконием в результате фазового разделения, вследствие чего магнитные свойства ферритной матрицы приближаются к свойствам нелегированного состава. Однако только этим механизмом экспериментальные результаты объяснить невозможно. Даже если цирконий полностью удаляется из твёрдого раствора, коэрцитивная сила должна приближаться к значению для нелегированного образца ($x = 0,0$), но не превышать его. Тот факт, что состаренные образцы демонстрируют существенно более высокую коэрцитивную силу, свидетельствует о наличии дополнительного механизма магнитного твердения.

Естественным объяснением является выделение вторичной фазы ZrO_2 при распаде твёрдого раствора. Формирующиеся выделения могут препятствовать перемещению доменных стенок и тем самым обеспечивать дополнительный вклад в коэрцитивную силу. Такой механизм полностью согласуется с фазовой диаграммой, представленной на рисунке 78, и с концепцией магнитного твердения в дисперсионно-упрочнённых материалах. Для прямого подтверждения этого механизма необходимо идентифицировать выделившуюся фазу и охарактеризовать её морфологию.

ПЭМ-анализ нелегированного образца выявил огранённые зёрна гексаферритной фазы (рисунок 80а-в). Картины электронной дифракции из выбранной области были полностью проиндексированы в структуре $SrFe_{12}O_{19}$ и не содержали признаков вторичных фаз.

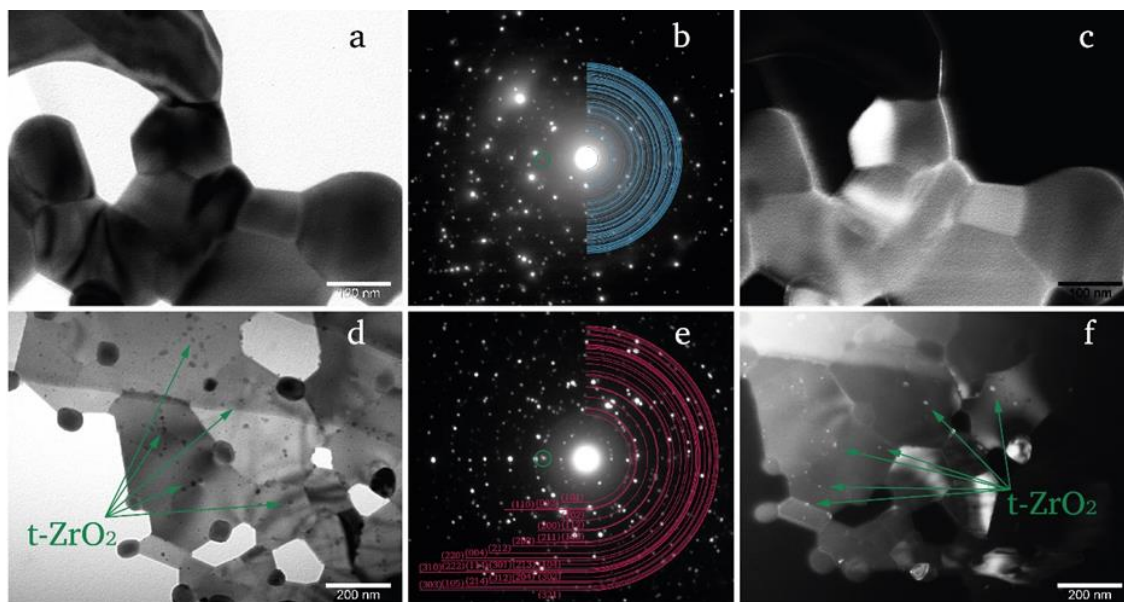


Рисунок 80 – ПЭМ-изображения образцов $\text{SrFe}_{11.55}\text{Zr}_{0.45}\text{O}_{19}$: а – светлоспольное изображение, б – электронограмма и в – темнопольное изображение исходного образца; г – светлоспольное изображение, д – электронограмма с проиндексированными рефlekсами фазы $t\text{-ZrO}_2$ ($P4_2/nmc$) и е – темнопольное изображение образца после старения при $850\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 15 ч.

В отличие от этого, ПЭМ-анализ состаренных образцов выявил наноразмерные выделения, сформировавшиеся в процессе старения. После старения при $850\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 15 ч в структуре появляется большое количество дисперсных частиц вторичной фазы (рисунок 80г–е). Эти частицы преимущественно располагаются в виде цепочечных скоплений вдоль границ зёрен гексаферрита и имеют размеры менее 50 нм.

Анализ электронной дифракции позволил идентифицировать выделившиеся частицы как диоксид циркония с тетрагональной структурой $P4_2/nmc$. Средний размер выделений фазы ZrO_2 , определённый для образца после старения при $850\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 15 ч, составлял приблизительно 10–20 нм. Данная величина согласуется с характерными размерами частиц, наблюдаемыми методом ПЭМ, и подтверждает наноразмерный характер выделений. Таким образом, образование наноразмерных выделений ZrO_2 при старении полностью согласуется с фазовой диаграммой, приведённой на рис. 5, и является прямым микроструктурным подтверждением распада твёрдого раствора, ответственного за магнитное твердение.

Для выяснения кинетики распада твёрдого раствора было исследовано влияние температуры и продолжительности старения на коэрцитивную силу (рисунок 81а). На начальных стадиях старения коэрцитивная сила быстро увеличивается, а затем с увеличением продолжительности обработки постепенно

выходит на плато. Такое поведение может быть связано с распадом твёрдого раствора $\text{SrFe}_{11.55}\text{Zr}_{0.45}\text{O}_{19}$ и выделением наноразмерных частиц ZrO_2 . По мере развития процесса выделения скорость увеличения коэрцитивной силы постепенно уменьшается, приближаясь к насыщению для заданных условий старения. Кинетика данного процесса существенно зависит от температуры: наиболее медленно процесс протекает при 800 °С и наиболее быстро – при 900 °С.

При всех температурах старения коэрцитивная сила уже в течение первых часов отжига превышала значение для нелегированного образца ($x = 0,0$). Максимальное значение коэрцитивной силы 352 кА/м было получено после старения при 850 °С в течение 15 ч, что соответствует увеличению приблизительно на 33 % относительно нелегированного образца, для которого $H_c = 264\text{кА/м}$.

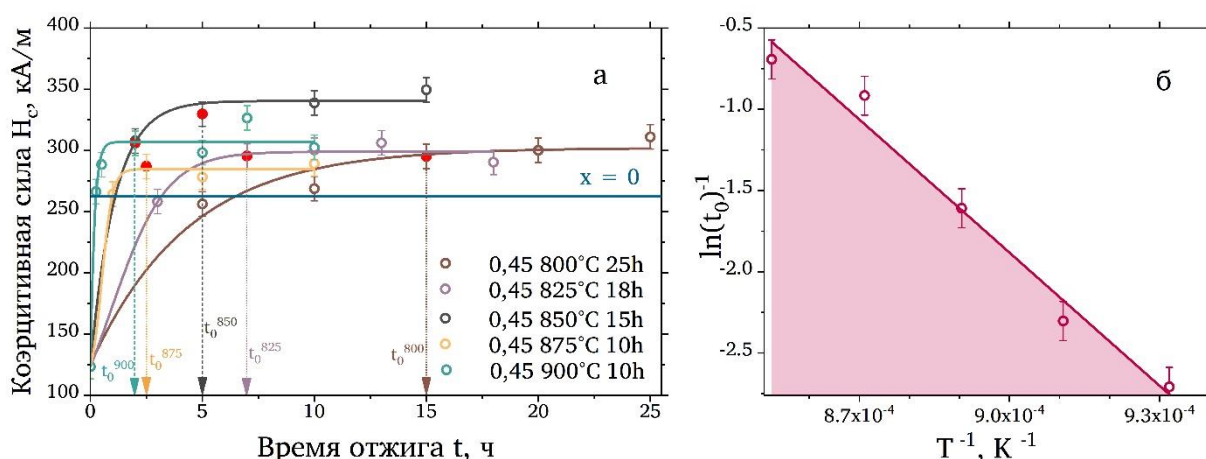


Рисунок 81 – а – зависимость коэрцитивной силы от продолжительности старения для $x = 0,45$; б – зависимость $\ln(t_0^{-1})$ от T^{-1} .

Тенденция коэрцитивной силы к выходу на плато свидетельствует о том, что процесс распада достигает равновесия при соответствующих условиях старения. Поэтому время, необходимое для достижения значения на плато, t_0 , использовали в качестве характерной величины, определяющей скорость распада.

Предполагая, что процесс распада контролируется диффузией, его скорость можно описать соотношением типа Аррениуса:

$$v = v_0 \exp \left(- \frac{E_{\text{act}}}{RT} \right), (61)$$

где v – скорость процесса распада, с^{-1} ;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

T – температура, К.

Поскольку скорость распада обратно пропорциональна характерному времени достижения равновесия,

$$v \sim (t_0)^{-1}, (62)$$

энергия активации может быть определена по наклону линейной зависимости $\ln(1/t_0)$ от $1/T$, равному $-E_{\text{act}}/R$.

Энергия активации процесса распада составила $E_{\text{act}} = 227 \pm 16$ кДж/моль (рисунок 81б), что хорошо согласуется с литературными данными для диффузионно-контролируемых процессов в гексаферритах [39, 273, 274, 275, 276].

Возникновение максимума коэрцитивной силы после старения при 850 °С не может быть объяснено только приведённым выше кинетическим анализом. Для установления факторов, определяющих увеличение коэрцитивной силы, состаренные образцы были дополнительно исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии. Для детального анализа были выбраны образцы после старения при 800, 850 и 900 °С (рисунок 82).

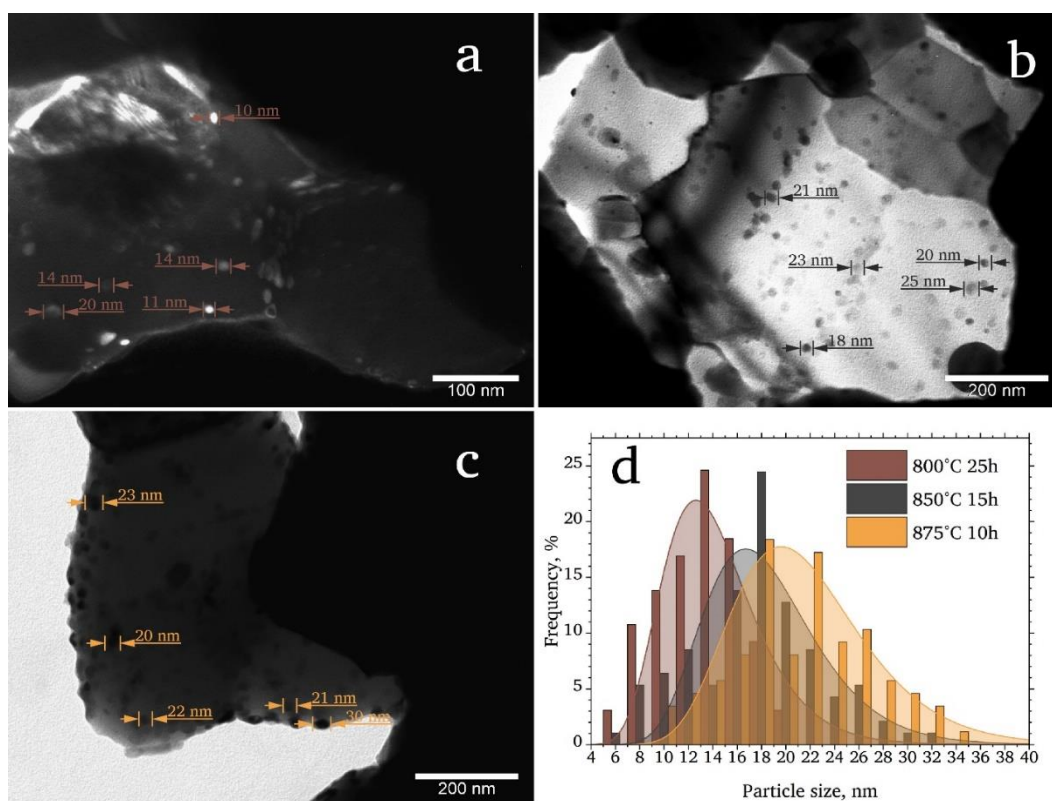


Рисунок 82 – ПЭМ-изображения наночастиц $t\text{-ZrO}_2$ после старения образцов: а – 800 °С, 25 ч, темнопольное изображение; б – 850 °С, 15 ч, светопольное изображение; в – 875 °С, 10 ч, светопольное изображение; г – распределения частиц по размерам

Полученные по данным ПЭМ распределения частиц по размерам показали отчётливое увеличение размера выделений ZrO_2 с повышением температуры старения. Характерный размер частиц увеличивается приблизительно от 12 нм после старения при 800 °С до примерно 23 нм после старения при 875 °С. Полученные результаты хорошо согласуются с размерами кристаллитов, независимо определёнными по данным рентгеновской дифракции.

Дополнительный анализ дифрактограмм показал, что старение уменьшает содержание циркония, сохраняющегося в твёрдом растворе, приблизительно до $x \approx 0,16$, тогда как объёмная доля выделившейся фазы ZrO_2 достигает максимума при 850 °С. Эти результаты позволили уточнить положение фазовой границы в диапазоне 800–900 °С по сравнению с данными, ранее приведёнными в работе [257] (рисунок 78).

Совокупность результатов ПЭМ и рентгеновской дифракции показывает, что в увеличение коэрцитивной силы вносят вклад как размер, так и объёмная доля выделяющихся частиц ZrO_2 . Максимальная коэрцитивная сила наблюдается при 850 °С, когда доля выделившейся фазы достигает максимума, а размер частиц остаётся близким к характерной ширине доменной стенки в гексаферритах (~ 20 нм). В этих условиях взаимодействие между доменными стенками и выделениями, как ожидается, является наиболее эффективным, обеспечивая наиболее сильный эффект закрепления.

При 800 °С диффузия ограничена, что приводит к формированию сравнительно небольшого количества мелких выделений. В отличие от этого, старение при 900 °С способствует укрупнению частиц, тогда как более высокая равновесная растворимость уменьшает количество выделившегося ZrO_2 . Следовательно, как более низкая, так и более высокая температуры старения приводят к формированию менее благоприятной для закрепления доменных стенок микроструктуры по сравнению с получаемой при 850 °С.

Для получения непосредственной информации о составе и кристаллической структуре выделившейся фазы образец с $x = 0,45$, состаренный при 850 °С в течение 15 ч, подвергали химическому растворению ферритной матрицы с последующим исследованием выделенного остатка методами ПЭМ (рисунок 83) и рентгеновской дифракции (рисунок 84а).

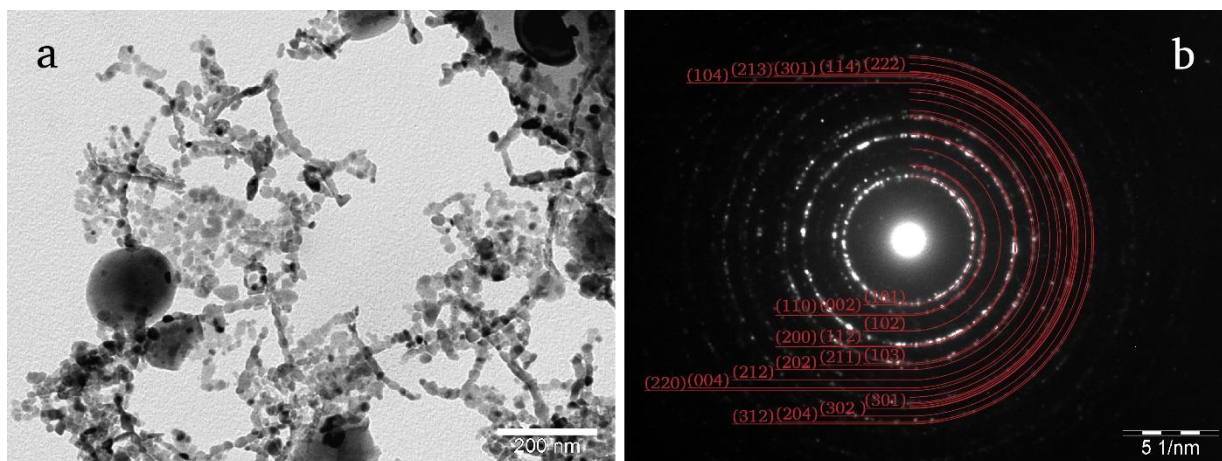


Рисунок 83 – Исследование выделившейся фазы, экстрагированной из образца $\text{SrFe}_{11.55}\text{Zr}_{0.45}\text{O}_{19}$ после старения при 850 °C в течение 15 ч: а – ПЭМ-изображение; б – электронограмма

ПЭМ-анализ выявил большое количество наноразмерных частиц характерным размером около 20 нм, что согласуется с ранее определёнными размерами выделений, сформированных в процессе старения. Картины электронной дифракции из выбранной области были успешно проиндексированы в тетрагональной структуре $t\text{-ZrO}_2(\text{P}4_2/\text{nmc})$, что подтверждает идентификацию фазы, полученную при анализе состаренных массивных образцов.

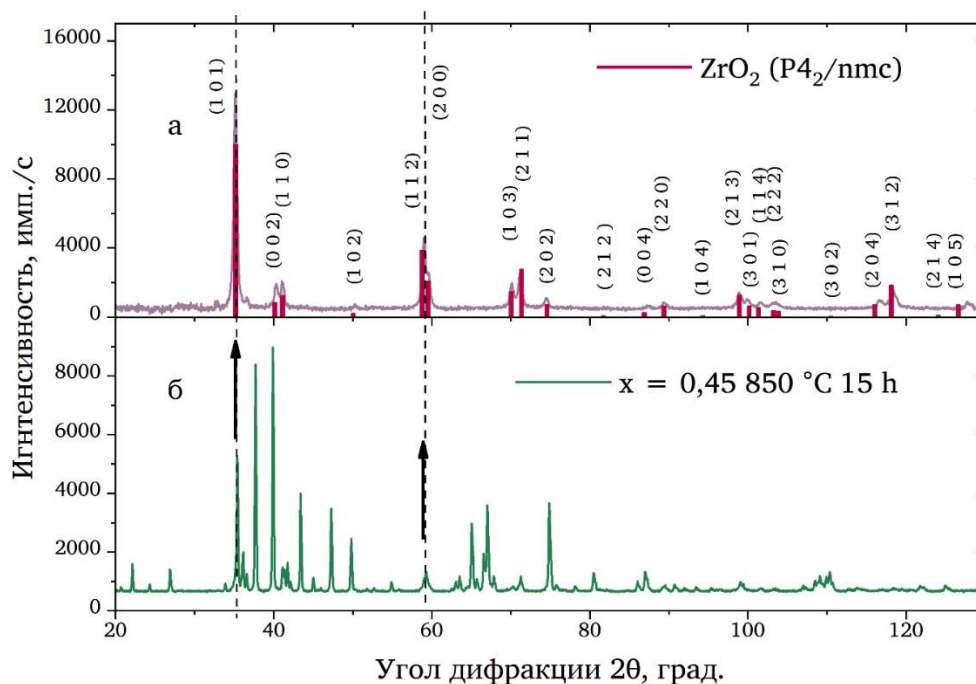


Рисунок 84 – Дифрактограммы: а – $t\text{-ZrO}_2(\text{P}4_2/\text{nmc})$; б – $\text{SrFe}_{11.55}\text{Zr}_{0.45}\text{O}_{19}(\text{P}6_3/\text{mmc})$

Рентгенофазовый анализ экстрагированных частиц дополнительно подтвердил образование тетрагонального диоксида циркония. Уточнённые параметры решётки составили $a=0,3597$ нм, $c=0,5182$ нм. Оба значения меньше параметров, приведённых для стехиометрического тетрагонального ZrO_2 . Присутствие тетрагональной фазы объясняется её стабилизацией вследствие размерного эффекта. Этот эффект известен из литературы: тетрагональная модификация является более устойчивой в нанометровом диапазоне размеров частиц [277, 278, 279].

Успешная экстракция и независимая характеристика выделившейся фазы непосредственно подтверждают, что старение $SrFe_{11,55}Zr_{0,45}O_{19}$ сопровождается образованием наноразмерных частиц тетрагонального диоксида циркония. В совокупности с приведёнными выше результатами магнитных измерений, рентгеновской дифракции и ПЭМ эти данные подтверждают, что распад твёрдого раствора приводит к образованию выделений $t-ZrO_2$, которые выступают в качестве центров закрепления доменных стенок и ответственны за наблюдаемый эффект магнитного твердения.

4.5 ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ГЕКСАФЕРРИТОВ W-ТИПА $SrM_2Fe_{16}O_{27}$ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И ЭФФЕКТИВНОСТЬ ТЕПЛОГЕНЕРАЦИИ

Гексаферриты W-типа представляют дополнительный интерес для магнитной гипертермии, поскольку по сравнению с гексаферритами M-типа они могут характеризоваться более высокой намагниченностью насыщения и существенно меньшей коэрцитивной силой, значения которой уже в исходном состоянии могут соответствовать амплитудам переменного магнитного поля, применяемым в МГ. Это позволяет рассматривать W-гексаферриты в качестве перспективных материалов для эффективного магнитного нагрева без необходимости значительного снижения их магнитокристаллической анизотропии посредством легирования. Кроме того, сложная кристаллическая структура W-гексаферритов предоставляет дополнительные возможности управления магнитными характеристиками путём изменения состава двухвалентных катионов. Согласно результатам исследований кристаллической и магнитной структуры, замещение Zn^{2+} ионами Co^{2+} приводит к изменению типа магнитного упорядочения, магнитокристаллической анизотропии и намагниченности насыщения [39, 53, 54]. Таким образом, сравнительное

исследование гексаферритов $\text{SrZn}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ и $\text{SrCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ позволяет установить влияние природы двухвалентного катиона на взаимосвязь структуры, магнитных свойств и эффективности тепловыделения в переменном магнитном поле. Гексаферриты $\text{SrZn}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ и $\text{SrCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$, обозначенные соответственно Zn_2W и Co_2W , были получены цитратным методом с последующим отжигом в течение 2 ч при 1400 и 1300 °С соответственно [280]. Дополнительно исследовано влияние выделения фракции, проходящей через сито с размером ячеек 50 мкм, на магнитные характеристики и тепловыделение [30].

По данным фазового анализа, в обоих образцах преимущественно сформировалась структура гексаферрита W-типа (рисунок 85, таблица 26). Образец Zn_2W содержал 93 % основной фазы и 7 % $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ [281, 282], тогда как в Co_2W доля W-фазы составляла 86 %, а вторичная фаза, идентифицированная как Fe_3O_4 , – 14 %. Присутствие вторичных фаз согласуется с известным многостадийным характером образования W-гексаферритов, при котором в качестве промежуточных продуктов могут присутствовать фазы со структурой шпинели и гексаферрита M-типа [283, 284]. Размеры областей когерентного рассеяния W-фазы составляли соответственно $46,9 \pm 0,8$ и $62,7 \pm 0,8$ нм. Таким образом, сопоставляемые материалы различались не только природой двухвалентного катиона, но и фазовым составом и размером кристаллитов.

Таблица 26 – Результаты рентгеноструктурного анализа гексаферритов W-типа

Фаза	Массовая доля, %	Параметр решётки а, нм	Параметр решётки с, нм	Размер ОКР, нм	Микродеформация, %
Co_2W					
$\text{SrCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$	86 ± 2	$0,5889 \pm 0,0002$	$3,2736 \pm 0,0001$	63 ± 3	$0,15 \pm 0,02$
Fe_3O_4	14 ± 3	$0,8378 \pm 0,0002$	-	87 ± 7	$0,16 \pm 0,02$
Zn_2W					
$\text{SrZn}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$	93 ± 3	$0,589415 \pm 0,00020$	$3,2804 \pm 0,0001$	47 ± 5	$0,12 \pm 0,01$
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	7 ± 2	$0,587098 \pm 0,00119$	$2,2985 \pm 0,0001$	22 ± 2	$0,65 \pm 0,03$

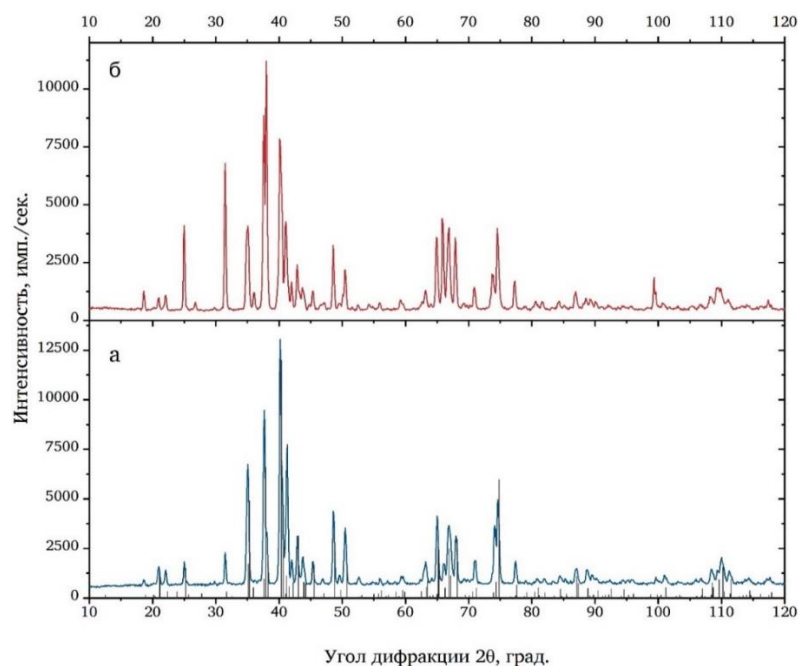


Рисунок 85 – Дифрактограммы образцов Co_2W (а) и Zn_2W (б).

Полученные материалы характеризовались узкими петлями магнитного гистерезиса при высокой удельной намагниченности насыщения (рисунок 86, таблица 27). Для Zn_2W значения σ_s и H_c составляли $80,11 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ и $13,5 \text{ кА/м}$, для Co_2W – $74,12 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ и $9,7 \text{ кА/м}$. Удельная остаточная намагниченность была близкой – $6,07$ и $6,46 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ соответственно, а коэффициент прямоугольности петли не превышал $0,087$. Следовательно, более высокая намагниченность насыщения Zn_2W не сопровождалась увеличением остаточной намагниченности [39].

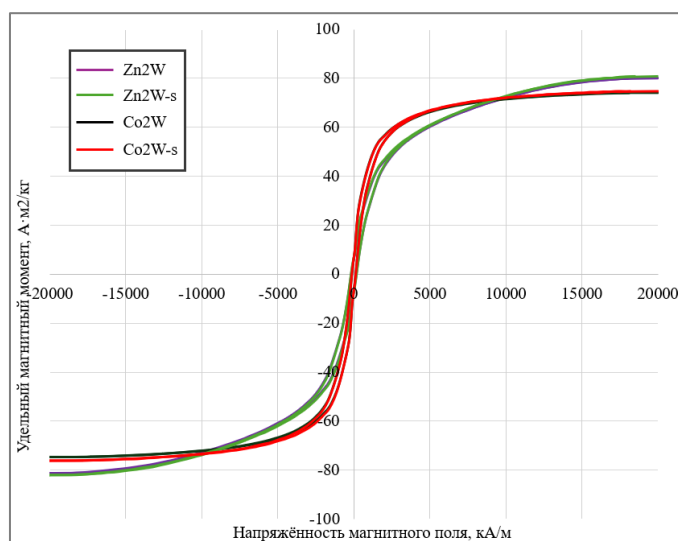


Рисунок 86 – Петли магнитного гистерезиса образцов Zn_2W и Co_2W

Таблица 27 – Магнитные свойства образцов гексаферритов W-типа

Образец	H_c , кА/м	σ_r , А·м ² /кг	σ_s , А·м ² /кг
Zn ₂ W	13,5	6,07	80,11
Zn ₂ W-s	14,3	6,64	80,83
Co ₂ W	9,7	6,46	74,12
Co ₂ W-s	10,1	6,52	74,75

Эффективность теплогенерации исследовали в водных суспензиях с добавлением цитрата натрия при частоте переменного магнитного поля 363 кГц и магнитной индукции 25 мТл. Для исходных образцов Zn₂W и Co₂W получены близкие значения удельной мощности потерь SLP – 35,5 и 35,0 Вт/г соответственно; значение ILP для обоих составов составляло 0,24 нН·м²/кг. По данным инфракрасной термографии, максимальная зарегистрированная температура образца Zn₂W после 60 с воздействия поля достигала 48 °С (рисунок 87). Таким образом, различия статических магнитных характеристик двух составов не привели к существенному различию приведённых значений SLP.

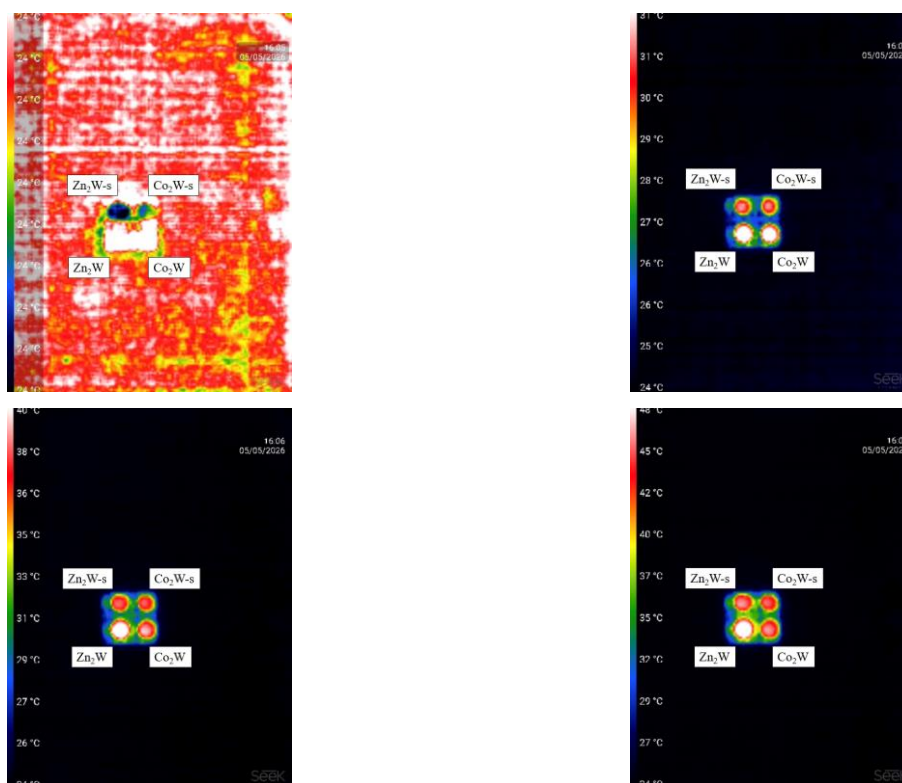


Рисунок 87 – Нагрев образцов в переменном магнитном поле :а – в начальный момент времени; б – через 20 секунд; в – через 40 секунд; г – через 60 секунд

Таким образом, исследованные гексаферриты W-типа $\text{SrZn}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ и $\text{SrCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ характеризуются сочетанием высокой намагниченности насыщения, сравнительно низкой коэрцитивной силы и способности к эффективному тепловыделению в переменном магнитном поле. Полученные значения SLP, достигающие 35,5 Вт/г, превышают ранее опубликованные значения для ряда материалов на основе гексаферритов M-типа [232]. Несмотря на различия в условиях проведения экспериментов, полученные результаты свидетельствуют о перспективности гексаферритов W-типа для магнитной гипертермии и обосновывают целесообразность дальнейших исследований, направленных на оптимизацию фазового состава, дисперсности и магнитных характеристик с целью повышения эффективности тепловыделения.

4.6 ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО ГЛАВЕ 4

В результате проведённых исследований установлены взаимосвязи между катионным замещением, формированием твёрдых растворов и их последующими структурными преобразованиями, определяющие возможность направленного изменения функциональных характеристик материалов на основе гексаферрита стронция M-типа. Показано, что сочетание легирования с и термической обработкой позволяет реализовать два различных направления управления магнитными свойствами: снижение коэрцитивной силы для получения наноматериалов биомедицинского назначения и её повышение посредством распада пересыщенного твёрдого раствора с образованием нанодисперсных выделений второй фазы. Определяющее значение имеет не только содержание легирующего элемента, но и его распределение между кристаллографическими позициями и фазами, а также размер формируемых структурных составляющих.

Установлено, что изовалентное замещение Fe^{3+} ионами In^{3+} в системе $\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ сопровождается увеличением параметров кристаллической решётки и существенным снижением магнитной жёсткости. Для микрокристаллических образцов с $x = 1,7; 1,8; 2,0$, содержащих не менее 98 % фазы M-типа, коэрцитивная сила составляет $H_c = 16,7 - 18,5$ кА/м, а удельная намагниченность насыщения – $\sigma_s = 39,9 - 44,4$ А·м²/кг. Первопринципные расчёты для модельного состава с $x = 0,5$, учитывающие энергии замещения и кратности неэквивалентных позиций, показывают предпочтительное размещение индия в позициях 12k при высоких

температурах. Такое катионное распределение согласуется с уменьшением результирующего магнитного момента и интерпретацией снижения коэрцитивной силы через изменение обменных взаимодействий и магнитокристаллической анизотропии. Термомагнитными измерениями для исследованных высоколегированных составов определена температура Кюри $T_c \approx 212\text{--}213^\circ\text{C}$.

На примере индийсодержащих гексаферритов реализован двухстадийный подход, разделяющий высокотемпературное формирование легированной фазы и получение нанодисперсного материала. Последующее мокрое высокоэнергетическое измельчение в среде 1-октадецена с олеиновой кислотой позволяет получить наночастицы со средним размером около 10 нм при сохранении основной фазы $\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$. Размеры кристаллитов, определённые по уширению рентгеновских линий, составляют приблизительно 7–10 нм. После измельчения коэрцитивная сила находится в диапазоне $H_c = 28,4 - 30,7$ кА/м, а удельная намагниченность насыщения уменьшается до $\sigma_s = 12,3 - 25,7$ А·м²/кг. Таким образом, уменьшение размера частиц не воспроизводит действие легирования: при снижении намагниченности коэрцитивная сила несколько возрастает относительно исходного микрокристаллического состояния. Это показывает необходимость совместного учёта состава и размера частиц при выборе условий получения материала с требуемыми характеристиками перемангничивания.

Для водных суспензий индийсодержащих наночастиц, модифицированных Pluronic F-127, установлено зависящее от состава ограничение температуры нагрева в переменном магнитном поле. При амплитуде $H_0 = 19,94$ кА/м, частоте $f = 393$ кГц и концентрации частиц около 57 мг/мл значения удельной мощности потерь составляют 6,4; 4,7 и 3,5 Вт/г для $x = 1,7; 1,8; 2,0$ соответственно. Для состава с $x=1,7$ максимальная температура нагрева достигает около 52°C , тогда как для $x = 1,8$ и $x = 2,0$ наблюдается выход на плато при $42\text{--}43^\circ\text{C}$. Установлена положительная линейная связь между SLP и площадью частных петель магнитного гистерезиса, связывающая нагревательную способность с параметрами перемангничивания. Низкая цитотоксичность покрытых частиц в условиях проведённых испытаний и наблюдаемое температурно-ограниченное поведение позволяют рассматривать данные составы как перспективные материалы для магнитной гипертермии. При этом достигнутые температуры характеризуют исследованные условия нагрева и не отождествляются с температурой Кюри.

Для гетеровалентного замещения в системе $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ установлена ограниченная растворимость циркония в фазе М-типа. В серии образцов, полученных керамическим методом с отжигом при 1200 °С в течение 1 ч, увеличение содержания Zr в однофазной области сопровождается ростом параметров решётки и объёма элементарной ячейки. По пересечению концентрационных зависимостей параметров решётки в однофазной и двухфазной областях предел растворимости оценён как $x \approx 0,48$. При превышении области гомогенности в исходных образцах обнаруживается моноклинная модификация ZrO_2 . Следовательно, изменение номинального состава за пределами растворимости реализуется уже не только посредством замещения в гексаферритной решётке, но и посредством изменения фазового состава материала.

По данным мёссбауэровской спектроскопии обоснована схема преимущественного размещения Zr^{4+} в позициях 12k с компенсацией заряда за счёт частичного восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} в позициях 4f₂. Изменение катионного распределения и валентного состояния железа сопровождается уменьшением квадрупольного расщепления для позиции 2b с 2,21 до 2,05 мм/с. В серии микрокристаллических образцов при увеличении номинального содержания циркония от $x = 0$ до $x = 0,5$ коэрцитивная сила уменьшается с $H_c = 267,3$ до 78,7 кА/м, а эффективная константа анизотропии, оценённая по закону приближения к насыщению, - с $K_{\text{eff}} = 355,8$ до 192,2 кДж/м³. При этом экстраполированная удельная намагниченность насыщения изменяется с 73,6 до 70,1 А·м²/кг, то есть менее чем на 5 %. Сохранение сравнительно высокой намагниченности связывается с частичной компенсацией уменьшения момента подрешётки 12k снижением противоположно направленного вклада подрешётки 4f₂. Таким образом, механизм зарядовой компенсации позволяет существенно уменьшить коэрцитивную силу без характерного для высоких содержаний индия значительного снижения намагниченности.

Мокрым высокоэнергетическим измельчением цирконийсодержащих гексаферритов получены наночастицы со средним размером по ПЭМ около 9–10 нм и размером кристаллитов по РСА 8,5–9,0 нм. Основная фаза М-типа сохраняется, а существенного изменения параметров решётки относительно соответствующих исходных составов не обнаружено в пределах экспериментальной погрешности. Для измельчённых образцов увеличение содержания Zr от $x = 0$ до $x = 0,5$ сопровождается снижением коэрцитивной силы с $H_c = 89,2$ до 35,1 кА/м при близких значениях экстраполированной удельной намагниченности насыщения. Сохранение

зависимости коэрцитивной силы от состава при практически одинаковом среднем размере частиц показывает, что влияние гетеровалентного замещения сохраняется и после перехода к нанодисперсному состоянию.

Для стабилизированных водных дисперсий цирконийсодержащих наночастиц установлены значения поперечной релаксивности $r_2 = 217\text{--}272 \text{ мМ}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ в поле $\mu_0 H = 7 \text{ Тл}$. Наибольшее среднее значение $r_2 = 272 \pm 11 \text{ мМ}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ получено для состава с $x = 0,2$, для которого при использованных условиях постсинтетической обработки основная фракция характеризуется гидродинамическим размером около 35 нм. Для состава с $x = 0,5$, обладающего меньшей коэрцитивной силой, получено $r_2 = 250 \pm 6 \text{ мМ}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ при положении основного максимума распределения гидродинамических размеров около 40 нм. Следовательно, минимизация коэрцитивной силы не является самостоятельным достаточным условием достижения максимальной релаксивности: функциональный отклик определяется сочетанием магнитных характеристик, размеров дисперсных объектов и условий их стабилизации. Полученные результаты обосновывают перспективность легированных цирконием гексаферритных наночастиц для T_2 -контрастирования.

Исследование цирконийсодержащих гексаферритов для постоянных магнитов выявило возможность использования ограниченной растворимости Zr для формирования наногетерогенной микроструктуры посредством старения пересыщенного твёрдого раствора. Для отдельной серии образцов, синтезированных цитратным методом, предел растворимости при $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ оценён как $x \approx 0,53$. Старение состава $\text{SrFe}_{11,55}\text{Zr}_{0,45}\text{O}_{19}$ при $800\text{--}900 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к распаду твёрдого раствора и образованию нанодисперсных выделений ZrO_2 . Содержание циркония, остающегося в гексаферритной матрице после старения, по изменению параметров решётки оценено приблизительно как $x \approx 0,16$. Таким образом, температурная зависимость растворимости создаёт возможность последовательно формировать исходное пересыщенное состояние и затем управлять выделением второй фазы.

Установлено, что при старении образуются наночастицы тетрагональной модификации $t\text{-ZrO}_2$ с пространственной группой $P4_2/nmc$. Для образца после старения при $850 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 15 ч характерные размеры выделений составляют порядка 10–20 нм; наблюдаются их скопления, в том числе цепочечные, вдоль границ гексаферритных зёрен. Разработанное химическое выделение дисперсной фазы из гексаферритной матрицы позволило независимо подтвердить её состав и кристаллическую структуру методами ПЭМ, электронной и рентгеновской

дифракции. Полученные результаты непосредственно связывают старение пересыщенного твёрдого раствора с формированием наноразмерных межфазных неоднородностей.

Распад твёрдого раствора сопровождается выраженным эффектом магнитного твердения. Максимальная коэрцитивная сила $H_c = 352$ кА/м достигнута для состава $\text{SrFe}_{11,55}\text{Zr}_{0,45}\text{O}_{19}$ после старения при 850°C в течение 15 ч, что приблизительно на 33 % превышает значение $H_c = 264$ кА/м для нелегированного образца соответствующей серии. Следовательно, влияние циркония на коэрцитивную силу зависит от способа его распределения в материале: образование твёрдого раствора приводит к снижению магнитной жёсткости, тогда как последующее выделение нанодисперсной второй фазы позволяет не только восстановить, но и превысить коэрцитивную силу исходного нелегированного гексаферрита.

Анализ температурно-временных зависимостей коэрцитивной силы показал ускорение магнитного твердения при повышении температуры старения. По температурной зависимости характерного времени выхода коэрцитивной силы на плато получена оценка энергии активации процесса распада $E_{\text{act}} = 227 \pm 16$ кДж/моль. Эта величина, определённая в предположении обратной пропорциональности скорости процесса характерному времени достижения плато, согласуется с диффузионно-контролируемым характером структурных преобразований. Вместе с тем наибольшая скорость превращения не соответствует максимальной достигаемой коэрцитивной силе: оптимальный результат получен при промежуточной температуре старения 850°C .

Совокупность результатов ПЭМ, рентгенофазового анализа и магнитных измерений позволила связать величину магнитного твердения с размером и объёмной долей выделений $t\text{-ZrO}_2$. Наиболее выраженное повышение коэрцитивной силы наблюдается при сочетании максимальной в исследованной серии доли выделений с их размером, сопоставимым с характерной шириной доменной стенки гексаферритной матрицы, составляющей около 20 нм. Такое сочетание обеспечивает наиболее эффективное закрепление доменных стенок на межфазных неоднородностях. При меньшей температуре развитие дисперсной структуры ограничивается замедленной диффузией, тогда как повышение температуры способствует укрупнению выделений и изменению их количества вследствие увеличения растворимости циркония. Следовательно, управление магнитным твердением требует согласования кинетики распада с формированием размеров и

количества нанодисперсных центров закрепления, а не только увеличения продолжительности или температуры обработки.

Таким образом, результаты главы показывают, что один структурный тип – гексаферрит стронция М-типа может служить основой материалов с различными функциональными характеристиками при целенаправленном изменении катионного распределения, фазового состава и дисперсности. Для биомедицинских применений реализовано снижение магнитной жёсткости посредством легирования с последующим получением и стабилизацией наночастиц. Для магнитотвёрдых материалов использовано формирование нанодисперсных выделений при распаде пересыщенного твёрдого раствора, затрудняющих перемещение доменных стенок. Общим результатом является установление связи между способом формирования структуры и направлением изменения магнитных свойств: легирование определяет исходные характеристики гексаферритной фазы, а последующая обработка — их реализацию в наночастицах или в гетерофазной микроструктуре. Эта взаимосвязь позволяет обоснованно выбирать состав и последовательность обработки для получения материалов магнитного нагрева, магнитно-резонансного контрастирования и повышения коэрцитивной силы гексаферритов для постоянных магнитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе установлено, что управление функциональными характеристиками исследованных материалов реализуется через закономерное изменение фазового состава, катионного распределения, размеров частиц и нанодисперсных межфазных выделений, определяющих магнитное состояние материала и механизмы его перемангничивания. Установленные закономерности использованы для направленного формирования характеристик материалов, предназначенных для биомедицинских применений, фотокатализа и постоянных магнитов.

Основные результаты и выводы работы заключаются в следующем:

1. Сформулированы физико-химические основы получения наночастиц ферритов двухстадийным методом, основанным на масштабируемых технологических операциях, предусматривающим раздельное формирование заданного фазового состава и наноструктурированного состояния исходного материала с последующим высокоэнергетическим мокрым измельчением до наночастиц. Подход апробирован для ферритов со структурой шпинели и гексаферритов. Установлено, что на первой стадии состав исходной системы, окислительная среда и условия термической обработки определяют фазообразование и параметры кристаллической структуры, тогда как на второй стадии среда и продолжительность высокоэнергетического измельчения определяют размеры частиц, магнитные свойства и выход коллоидно-стабильной фракции. На примере магнетита показано, что реализация данного подхода позволяет получать наночастицы с характерным размером около 10–15 нм, коэрцитивной силой 5,9–10,1 кА/м и выходом стабильной фракции до 80–90 %. Для частиц, полученных измельчением в 1-октадецене с олеиновой кислотой, удельная мощность потерь стабильной фракции составляет 183–211 Вт/г, что соответствует уровню значений, приводимых в литературе для коммерческих препаратов на основе оксидов железа при сопоставимых параметрах магнитного поля. После модификации поверхности полимером Pluronic F-127 полученные наночастицы характеризуются низкой цитотоксичностью в проведённых испытаниях на клетках РС-3. Установлено, что комплекс функциональных характеристик наночастиц магнетита определяется совместным влиянием их размеров, магнитных свойств и состояния поверхности. Для описания связи магнитных характеристик с нагревательной способностью

предложена феноменологическая модель оценки удельной мощности потерь по параметрам квазистатической петли магнитного гистерезиса, связывающая её величину с остаточной намагниченностью, коэрцитивной силой, амплитудой и частотой внешнего магнитного поля.

2. Сформулированные физико-химические основы расширены на получение легированных ферритов со структурой шпинели, включая кобальт- и цинксодержащие ферриты, для которых химическое замещение определяет кинетику фазообразования, катионное распределение и функциональные характеристики. Для системы $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ установлен порядок фазовых превращений при механохимическом синтезе, включающий последовательное формирование промежуточных и конечной фаз. Продолжительность достижения однофазного состояния возрастает с увеличением содержания цинка. Полученные материалы характеризуются нанометровым размером структурных составляющих: для кобальтсодержащих ферритов типичный размер частиц по данным ПЭМ составляет около 14–16 нм, а для однофазного ZnFe_2O_4 размер кристаллитов составляет около 11 нм. Катионное распределение в цинковом феррите определено совместным анализом данных рентгеновской и нейтронной дифракции, экспериментально установленная степень инверсии соответствует энергетически предпочтительному катионному распределению, полученному при расчёте электростатической энергии с использованием адаптированной модели электронейтральных координационных полиэдров. Фотокаталитическая активность полученного ZnFe_2O_4 продемонстрирована при разложении родамина Б (кажущаяся константа скорости $k_{\text{app}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$) и конго красного ($k_{\text{app}} = 211,9 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$). Фотокаталитическая активность сохраняется при многократном использовании материала – более чем в пяти последовательных циклах. Таким образом, химический состав и катионное распределение определяют не только кинетику формирования фазы феррита, но и её функциональный отклик, что обосновывает возможность получения фотокаталитически активных наноматериалов на основе цинкового феррита масштабируемым механохимическим методом.

3. С использованием адаптированной модели электронейтральных координационных полиэдров и первопринципных DFT-расчётов обоснован выбор системы $\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ для получения наночастиц гексаферритов, перспективных для магнитной гипертермии. Экспериментально установлен предел растворимости индия в гексаферрите стронция $x \approx 2,1$ при 1200 °С и показано преимущественное

заселение In^{3+} позиций 12k. Впервые продемонстрирована возможность использования In-замещённых наночастиц М-гексаферрита $\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ для магнитной гипертермии. Изовалентное замещение Fe^{3+} ионами In^{3+} приводит к существенному снижению значений константы магнитокристаллической анизотропии и коэрцитивной силы, обеспечивая возможность перемагничивания материала в магнитных полях ограниченной амплитуды. Высокоэнергетическое мокрое измельчение позволяет получать наночастицы со средним размером около 10 нм. Для полученных наночастиц коэрцитивная сила составляет 28,4–30,7 кА/м, а удельная намагниченность насыщения 12,3–25,7 А·м²/кг. Для стабилизированных наночастиц при параметрах эксперимента получены значения удельной мощности потерь 6,4; 4,7 и 3,5 Вт/г для $x = 1,7$; 1,8 и 2,0, соответственно. Для исследованных составов установлена саморегуляция нагрева: температура выходит на плато около 52 °С для $x = 1,7$ и 42–43 °С для $x = 1,8$ и 2,0. Установлена корреляция между удельной мощностью потерь и площадью частных петель магнитного гистерезиса, что связывает нагревательную способность наночастиц с особенностями их перемагничивания в заданном диапазоне внешнего поля.

4. С использованием анализа катионных конфигураций, учета размерного фактора и адаптированной модели электронейтральных координационных полиэдров обоснован выбор гетеровалентного легирования цирконием гексаферрита $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ для получения наночастиц, перспективных в качестве Т₂-контрастных агентов. Экспериментально установлен предел растворимости циркония в гексаферрите М-типа при 1200 °С $x \approx 0,48$. По данным мёссбауэровской спектроскопии предложена схема преимущественного размещения Zr^{4+} в позициях 12k с компенсацией заряда посредством частичного восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} в позициях 4f₂. Такая схема катионного распределения обеспечивает существенное снижение магнитокристаллической анизотропии и коэрцитивной силы при относительно небольшом изменении намагниченности насыщения. При увеличении содержания Zr от $x = 0$ до $x = 0,5$ коэрцитивная сила уменьшается с 267,3 до 78 кА/м, эффективная константа анизотропии – с 355,8 до 192,2 кДж/м³, тогда как удельная намагниченность насыщения изменяется только с 73,6 до 70,1 А·м²/кг. Высокоэнергетическое мокрое измельчение позволяет получать наночастицы со средним размером по ПЭМ около 9–10 нм при сохранении установленного влияния легирования на магнитные характеристики. Для стабилизированных водных дисперсий получены значения поперечной релаксивности $\tau_2 = 217 - 272 \text{ мМ}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ в

поле $\mu_0 H = 7$ Тл. Полученные значения поперечной релаксивности находятся на уровне характеристик коммерческих T_2 -контрастных препаратов на основе оксидов железа.

5. Установлены физические закономерности магнитного твердения в гексаферритах $SrFe_{12-x}Zr_xO_{19}$ при распаде пересыщенного твёрдого раствора и формировании нанодисперсных выделений второй фазы. Впервые построена граница растворимости циркония в гексаферрите М-типа $SrFe_{12-x}Zr_xO_{19}$ и установлено резкое уменьшение его предельного содержания при понижении температуры. Это создаёт термодинамическую предпосылку для распада пересыщенного твёрдого раствора, реализованного старением состава $SrFe_{11,55}Zr_{0,45}O_{19}$ в температурном интервале 800 – 900 °С. Старение сопровождается обеднением матрицы гексаферрита М-типа цирконием и образованием нанодисперсных выделений $t-ZrO_2$, состав и кристаллическая структура которых независимо подтверждены после растворения матрицы. При старении при 850 °С в течение 15 ч характерный размер выделений составляет около 10–20 нм, а коэрцитивная сила возрастает с 123 до 352 кА/м, что приблизительно на 33 % превышает значение для нелегированного гексаферрита. Установлено, что магнитное твердение обусловлено не только восстановлением магнитокристаллической анизотропии матрицы вследствие её обеднения цирконием, но и дополнительным вкладом закрепления доменных стенок на нанодисперсных выделениях в механизм перемагничивания. Максимальное повышение коэрцитивной силы достигается при сочетании высокой объёмной доли выделений с их размером, близким к характерной ширине доменной стенки гексаферрита, составляющей около 20 нм. По температурной зависимости характерного времени развития магнитного твердения определена энергия активации распада 227 ± 16 кДж/моль, что согласуется с диффузионно-контролируемым характером процесса. Показано, что изменение температуры старения определяет соотношение между скоростью распада, размером и количеством выделений, поэтому максимальная скорость фазового превращения не соответствует максимальной коэрцитивной силе. Таким образом, цирконий обеспечивает разнонаправленное управление гистерезисными характеристиками: образование твёрдого раствора снижает коэрцитивную силу, тогда как его последующий контролируемый распад с формированием нанодисперсных выделений приводит к магнитному твердению.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- [1] Laurent S., Forge D., Port M. [et al.]. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications // *Chemical Reviews*. – 2008. – Vol. 108, № 6. – P. 2064–2110. – DOI: 10.1021/cr068445e.
- [2] Jasrotia R., Prakash J., Himanshi [et al.]. Advancements in doping strategies for enhancing applications of M-type hexaferrites: a comprehensive review // *Progress in Solid State Chemistry*. – 2023. – Vol. 72. – Art. 100427. – DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2023.100427.
- [3] Périgo E. A., Hemery G., Sandre O. [et al.]. Fundamentals and advances in magnetic hyperthermia // *Applied Physics Reviews*. – 2015. – Vol. 2, № 4. – Art. 041302. – DOI: 10.1063/1.4935688.
- [4] Vuong Q. L., Berret J.-F., Fresnais J., Gossuin Y. A universal scaling law to predict the efficiency of magnetic nanoparticles as MRI T₂-contrast agents // *Advanced Healthcare Materials*. – 2012. – Vol. 1, № 4. – P. 502–512. – DOI: 10.1002/adhm.201200078.
- [5] Thanh N. T. K., Maclean N., Mahiddine S. Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution // *Chemical Reviews*. – 2014. – Vol. 114, № 15. – P. 7610–7630. – DOI: 10.1021/cr400544s.
- [6] Glasgow W., Fellows B., Qi B. [et al.]. Continuous synthesis of iron oxide (Fe₃O₄) nanoparticles via thermal decomposition // *Particuology*. – 2016. – Vol. 26. – P. 47–53. – DOI: 10.1016/j.partic.2015.09.011.
- [7] Besenhard M. O., LaGrow A. P., Famiani S. [et al.]. Continuous production of iron oxide nanoparticles via fast and economical high temperature synthesis // *Reaction Chemistry & Engineering*. – 2020. – Vol. 5. – P. 1474–1483. – DOI: 10.1039/D0RE00078G.
- [8] Behera A., Mansingh S., Das K. K., Parida K. Synergistic ZnFe₂O₄-carbon allotropes nanocomposite photocatalyst for norfloxacin degradation and Cr(VI) reduction // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2019. – Vol. 544. – P. 96–111. – DOI: 10.1016/j.jcis.2019.02.056.
- [9] Zhu J., Zhu Y., Chen Z., Wu S., Fang X., Yao Y. Progress in the Preparation and Modification of Zinc Ferrites Used for the Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants // *International Journal of Environmental Research and Public Health*. – 2022. – Vol. 19, № 17. – Art. 10710. – DOI: 10.3390/ijerph191710710.

- [10] Абакумов М. А. Магнитные наночастицы для биомедицины: синтез, характеристика и применение : дис. д-ра наук. – Москва, 2025. – 260 с.
- [11] Зверев В. И. Магнитотепловые свойства тяжелых редкоземельных металлов, сплавов на основе Fe–Rh, наночастиц ферромагнитных оксидов в области фазовых переходов : дис. д-ра физ.-мат. наук : 01.04.11. – Москва, 2022. – 328 с.
- [12] Гареев К. Г. Магнитные нанокомпозиты на основе многофазных систем с оксидами железа : дис. д-ра физ.-мат. наук : 1.3.12. – Москва, 2025. – 257 с.
- [13] Торопова Я. Г. Патофизиологические механизмы действия магнитных наночастиц оксида железа и перспективы их применения в тераностике : дис. д-ра биол. наук : 14.03.03. – 2022. – 304 с.
- [14] Бучарская А. Б. Применение золотых и магнитных наночастиц для тераностики в экспериментальной онкологии : дис. д-ра биол. наук : 06.02.01. – Саратов, 2020. – 259 с.
- [15] Никитин А. А. Анизотропные наночастицы магнетита: синтез, изучение физических и биологических свойств, а также оценка перспективы использования в МРТ-диагностике : дис. канд. хим. наук : 05.16.08. – Москва, 2021.
- [16] Губанова Е. М. Оптимизация свойств магнитных наночастиц для применения в магнитной гипертермии : дис. канд. физ.-мат. наук : 1.3.12. – Москва, 2022. – 115 с.
- [17] Лю Наньнань. Изучение механизмов тепловыделения в магнитных наночастицах, перспективных для лечения рака с помощью магнитной гипертермии: магнитотепловые свойства наночастиц феррита ZnMn : дис. канд. физ.-мат. наук : 1.3.12. – Москва, 2024.
- [18] Акопджанов А. Г. Физико-химические свойства разноразмерных наночастиц сложного оксида железа и оценка возможности их применения для МРТ и магнитной гипертермии : дис. канд. биол. наук : 1.5.2. – Москва, 2025.
- [19] Салихов С. В. Закономерности формирования структуры и магнитных свойств наноразмерных и наноструктурированных порошков на основе оксидов железа : дис. канд. физ.-мат. наук : 01.04.07. – Москва, 2016. – 205 с.
- [20] Ahrentorp F., Astalan A., Blomgren J. [et al.]. Effective particle magnetic moment of multi-core particles // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2015. – Vol. 380. – P. 221–226. – DOI: 10.1016/j.jmmm.2014.09.070.
- [21] Mukherjee A., Darlington T., Baldwin R. [et al.]. Development and screening of a series of antibody-conjugated and silica coated iron-oxide nanoparticles for targeting the

Prostate Specific Membrane Antigen // ChemMedChem. – 2014. – Vol. 9, № 7. – P. 1356–1360. – DOI: 10.1002/cmdc.201300549.

[22] Cai C., Zhang Z., Liu J., Shan N., Zhang H., Dionysiou D. D. Visible light-assisted heterogeneous Fenton with ZnFe_2O_4 for the degradation of Orange II in water // Applied Catalysis B: Environmental. – 2016. – Vol. 182. – P. 456–468. – DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.09.056.

[23] Елисеев А. А. Организация магнитотвердых наночастиц гексаферрита в коллоидных растворах и на границах раздела фаз : дис. канд. хим. наук : 02.00.21. – Москва : МГУ имени М. В. Ломоносова, 2021. – 124 с.

[24] Анохин Е. О. Синтез и исследование композитных наночастиц на основе гексаферрита стронция : дис. канд. хим. наук : 1.4.15. – Москва : МГУ имени М. В. Ломоносова, 2024. – 149 с.

[25] Goršak T., Makovec D., Javornik U., Belec B., Kralj S., Lisjak D. A functionalization strategy for the dispersion of permanently magnetic barium-hexaferrite nanoplatelets in complex biological media // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2019. – Vol. 573. – P. 119–127. – DOI: 10.1016/j.colsurfa.2019.04.051.

[26] Najafinezhad A., Abdellahi M., Saber-Samandari S., Ghayour H., Khandan A. Hydroxyapatite–M-type strontium hexaferrite: A new composite for hyperthermia applications // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – Vol. 734. – P. 290–300. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.10.138.

[27] Abdellahi M., Najfinezhad A., Saber-Samandari S., Khandan A., Ghayour H. Zn and Zr co-doped M-type strontium hexaferrite: synthesis, characterization and hyperthermia application // Chinese Journal of Physics. – 2018. – Vol. 56, № 1. – P. 331–339. – DOI: 10.1016/j.cjph.2017.11.016.

[28] Vasileva E. S., Bordyuzhin I. G., Nizamov T. R. [et al.]. Synthesis, structure and properties of nanoparticles based on $\text{SrFe}_{12-x}\text{R}_x\text{O}_{19}$ ($\text{R} = \text{Er}, \text{Tm}$) compounds // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2023. – Vol. 585. – Art. 171127. – DOI: 10.1016/j.jmmm.2023.171127.

[29] Khabirova S., Aleshin G., Anokhin E. [et al.]. Novel candidate theranostic radiopharmaceutical based on strontium hexaferrite nanoparticles conjugated with azacrown ligand // Dalton Transactions. – 2023. – Vol. 52, № 6. – P. 1731–1741. – DOI: 10.1039/D2DT03548K.

- [30] Mørch M. I., Ahlburg J. V., Saura-Múzquiz M., Eikeland A. Z., Christensen M. Structure and magnetic properties of W-type hexaferrites // *IUCrJ*. – 2019. – Vol. 6, № 3. – P. 492–499. – DOI: 10.1107/S2052252519003130.
- [31] Ramadan R., Arman M. M. Composition and antibacterial properties of newly developed layered perovskite/W-hexaferrite nanocomposite materials // *Applied Physics A*. – 2025. – Vol. 131. – Art. 375. – DOI: 10.1007/s00339-025-08395-0.
- [32] Carter, C. B. *Ceramic Materials: Science and Engineering* / C. B. Carter, M. G. Norton. – New York : Springer, 2007. – 716 p. – ISBN 978-0-387-46270-7.
- [33] Cornell, R. M. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses* / R. M. Cornell, U. Schwertmann. – 2nd ed., completely rev. and extended. – Weinheim : Wiley-VCH, 2003. – 664 p. – DOI 10.1002/3527602097. – ISBN 978-3-527-30274-1.
- [34] Sugimoto, M. The Past, Present, and Future of Ferrites / M. Sugimoto // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1999. – Vol. 82, No. 2. – P. 269–280. – DOI 10.1111/j.1551-2916.1999.tb20058.x.
- [35] Valenzuela, R. *Magnetic Ceramics* / R. Valenzuela. – Cambridge : Cambridge University Press, 1994. – 336 p. – DOI 10.1017/CBO9780511600296.
- [36] Askarzadeh, N. Yttrium iron garnets: Phase study and synthesis methods / N. Askarzadeh, H. Shokrollahi // *Progress in Solid State Chemistry*. – 2025. – Vol. 77. – Art. 100507. – DOI 10.1016/j.progsolidstchem.2024.100507.
- [37] Sharma, A. Unlocking the Potential of Garnet Ferrites: A Comprehensive Review on Properties, Preparation Methods, and Applications / A. Sharma, Dipesh // *Materials Performance and Characterization*. – 2024. – Vol. 13, No. 1. – Art. 20230082. – DOI 10.1520/MPC20230082.
- [38] Yang, Y. Recent advances in development of magnetic garnet thin films for applications in spintronics and photonics / Y. Yang, T. Liu, L. Bi, L. Deng // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 860. – Art. 158235. – DOI 10.1016/j.jallcom.2020.158235.
- [39] Pullar, R. C. Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics / R. C. Pullar // *Progress in Materials Science*. – 2012. – Vol. 57, No. 7. – P. 1191–1334. – DOI 10.1016/j.pmatsci.2012.04.001.
- [40] O'Neill, H. St. C. Simple spinels: crystallographic parameters, cation radii, lattice energies, and cation distribution / H. St. C. O'Neill, A. Navrotsky // *American Mineralogist*. – 1983. – Vol. 68, No. 1–2. – P. 181–194.

- [41] Andersen, H. L. Crystalline and magnetic structure–property relationship in spinel ferrite nanoparticles / H. L. Andersen, M. Saura-Múzquiz, C. Granados-Miralles [et al.] // *Nanoscale*. – 2018. – Vol. 10. – P. 14902–14914. – DOI 10.1039/C8NR01534A
- [42] Fleet, M. E. The structure of magnetite / M. E. Fleet // *Acta Crystallographica Section B*. – 1981. – Vol. 37. – P. 917–920. – DOI 10.1107/S0567740881004597.
- [43] Senn, M. S. Charge order and three-site distortions in the Verwey structure of magnetite / M. S. Senn, J. P. Wright, J. P. Attfield // *Nature*. – 2012. – Vol. 481. – P. 173–176. – DOI 10.1038/nature10704
- [44] Anderson, P. W. Ordering and Antiferromagnetism in Ferrites / P. W. Anderson // *Physical Review*. – 1956. – Vol. 102. – P. 1008–1013. – DOI 10.1103/PhysRev.102.1008.
- [45] Ganapathe, L. S. Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles in Biomedical Application: From Synthesis to Surface Functionalisation / L. S. Ganapathe, M. A. Mohamed, R. Mohamad Yunus, D. D. Berhanuddin // *Magnetochemistry*. – 2020. – Vol. 6, No. 4. – Art. 68. – DOI 10.3390/magnetochemistry6040068.
- [46] Aragón, R. Magnetization and exchange in nonstoichiometric magnetite / R. Aragón // *Physical Review B*. – 1992. – Vol. 46. – P. 5328–5333. – DOI 10.1103/PhysRevB.46.5328.
- [47] Dunlop, D. J. *Rock Magnetism: Fundamentals and Frontiers* / D. J. Dunlop, Ö. Özdemir. – Cambridge : Cambridge University Press, 1997. – 573 p. – DOI 10.1017/CBO9780511612794.
- [48] Moreno, R. The role of faceting and elongation on the magnetic anisotropy of magnetite Fe₃O₄ nanocrystals / R. Moreno, S. Poyser, D. Meilak [et al.] // *Scientific Reports*. – 2020. – Vol. 10. – Art. 2722. – DOI 10.1038/s41598-020-58976-7.
- [49] Sepelak V., Myndyk M., Witte R. [et al.]. The mechanically induced structural disorder in barium hexaferrite, BaFe₁₂O₁₉, and its impact on magnetism // *Faraday Discussions*. – 2014. – Vol. 170. – P. 121–135. – DOI: 10.1039/C3FD00137G.
- [50] Trusov, L. A. Ca–Al double-substituted strontium hexaferrites with giant coercivity / L. A. Trusov, E. A. Gorbachev, V. A. Lebedev [et al.] // *Chemical Communications*. – 2018. – Vol. 54. – P. 479–482. – DOI 10.1039/C7CC08675J.
- [51] Xu, Y. Theory of the Single Ion Magnetocrystalline Anisotropy of 3d Ions / Y. Xu, G. L. Yang, D. P. Chu, H. R. Zhai // *physica status solidi (b)*. – 1990. – Vol. 157, No. 2. – P. 685–693. – DOI 10.1002/pssb.2221570221.

- [52] Awawdeh M., Bsoul I., Mahmood S. H. Magnetic properties and Mössbauer spectroscopy on Ga, Al, and Cr substituted hexaferrites // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – Vol. 585. – P. 465–473. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.09.174.
- [53] Nakagawa T., Ota K., Yonaga A., Seino S. Magnetic properties and cation site occupancy in Zn-substituted W-type hexagonal ferrites $\text{SrZn}_x\text{Mg}_{2-x}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ // *AIP Advances*. – 2026. – Vol. 16, № 2. – Art. 025219. – DOI: 10.1063/9.0000986.
- [54] Mørch, M. I. Controlling the magnetic structure in W-type hexaferrites / M. I. Mørch, M. Christensen // *Journal of Applied Crystallography*. – 2023. – Vol. 56. – P. 597–602. – DOI 10.1107/S1600576723002133.
- [55] Samaras, D. The rotation of the magnetization in the $\text{BaCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ W-type hexagonal ferrite / D. Samaras, A. Collomb, S. Hadjivasiliou [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1989. – Vol. 79, No. 2. – P. 193–201. – DOI 10.1016/0304-8853(89)90098-X.
- [56] Lotgering, F. K. Permanent-magnet material obtained by sintering the hexagonal ferrite $\text{W} = \text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$ / F. K. Lotgering, P. H. G. M. Vromans, M. A. H. Huyberts // *Journal of Applied Physics*. – 1980. – Vol. 51, No. 11. – P. 5913–5918. – DOI 10.1063/1.327493.
- [57] Islam, R. Exploring the magnetic properties of W-type $\text{SrFe}_{18}\text{O}_{27}$ hexaferrite: Insights from a first-principles study / R. Islam, S. P. Madsen, M. Christensen // *Physical Review B*. – 2024. – Vol. 109, No. 2. – Art. 024414. – DOI 10.1103/PhysRevB.109.024414.
- [58] Islam, R. Enhancing magnetocrystalline anisotropy in W-type $\text{SrFe}_{18}\text{O}_{27}$ hexaferrite via tailored substitutions / R. Islam, S. P. Madsen, M. Christensen // *Acta Materialia*. – 2025. – Vol. 288. – Art. 120828. – DOI 10.1016/j.actamat.2025.120828
- [59] Khalaf, K. A. M. Influence of the inversion factor on Madelung constants in spinel systems / K. A. M. Khalaf // *Solid State Communications*. – 2021. – Vol. 324. – Art. 114134. – DOI 10.1016/j.ssc.2020.114134.
- [60] Thompson, P. Madelung calculations for the spinel structure / P. Thompson, N. W. Grimes // *Philosophical Magazine*. – 1977. – Vol. 36, No. 3. – P. 501–505. – DOI 10.1080/14786437708239734.
- [61] Chen, Z. A New Method Applicable to Study Solid Compounds with Multiple Polyhedral Structures / Z. Chen, J. Li // *Journal of Computational Chemistry*. – 2016. – Vol. 37. – P. 1476–1483. – DOI 10.1002/jcc.24360.
- [62] Abid, N. Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review / N. Abid, A. M.

Khan, S. Shujait [et al.] // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2022. – Vol. 300. – Art. 102597. – DOI 10.1016/j.cis.2021.102597.

[63] Kumari, S. A comprehensive review on various techniques used for synthesizing nanoparticles / S. Kumari, S. Raturi, S. Kulshrestha [et al.] // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2023. – Vol. 27. – P. 1739–1763. – DOI 10.1016/j.jmrt.2023.09.291

[64] Baig, N. Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges / N. Baig, I. Kammakakam, W. Falath // *Materials Advances*. – 2021. – Vol. 2, No. 6. – P. 1821–1871. – DOI 10.1039/D0MA00807A.

[65] Mekuye, B. Nanomaterials: An overview of synthesis, classification, characterization, and applications / B. Mekuye, B. Abera // *Nano Select*. – 2023. – Vol. 4, No. 8. – P. 486–501. – DOI 10.1002/nano.202300038

[66] Torres, W. S. Top-down and bottom-up approaches to obtain magnetic nanoparticle of Fe₃O₄ compound: Pulsed laser deposition and chemical route / W. S. Torres, A. S. Alcantara, R. D. Bini [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. – 2022. – Vol. 290. – Art. 126511. – DOI 10.1016/j.matchemphys.2022.126511.

[67] Ovejero, J. G. Reproducibility and scalability of magnetic nanoheater synthesis / J. G. Ovejero, Á. Gallo-Cordova, A. G. Roca, M. P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer // *Nanomaterials*. – 2021. – Vol. 11, No. 8. – Art. 2059. – DOI 10.3390/nano11082059.

[68] Ye, L. Direct continuous synthesis of oleic acid-modified Fe₃O₄ nanoparticles in a microflow system / L. Ye, L. Zhou, Y. Lu // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2022. – Vol. 61, No. 12. – P. 4320–4328. – DOI 10.1021/acs.iecr.2c00028.

[69] Simeonidis, K. A versatile large-scale and green process for synthesizing magnetic nanoparticles with tunable magnetic hyperthermia features / K. Simeonidis, S. Liébana-Viñas, U. Wiedwald [et al.] // *RSC Advances*. – 2016. – Vol. 6. – P. 53107–53117. – DOI 10.1039/C6RA09362K

[70] Rahman, M. L. Investigation of structural, morphological and magnetic properties of nanostructured strontium hexaferrite through co-precipitation technique: impacts of annealing temperature and Fe/Sr ratio / M. L. Rahman, S. Rahman, B. Biswas [et al.] // *Heliyon*. – 2023. – Vol. 9, No. 3. – Art. e14532. – DOI 10.1016/j.heliyon.2023.e14532.

[71] Jing, Y. Hydrothermal synthesis and competitive growth of flake-like M-type strontium hexaferrite / Y. Jing, L. Jia, Y. Zheng, H. Zhang // *RSC Advances*. – 2019. – Vol. 9, No. 57. – P. 33388–33394. – DOI 10.1039/C9RA06246G.

- [72] Grindi, B. Microwave-assisted synthesis and magnetic properties of M-SrFe₁₂O₁₉ nanoparticles / B. Grindi, Z. Beji, G. Viau, A. Ben Ali // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2018. – Vol. 449. – P. 119–126. – DOI 10.1016/j.jmmm.2017.10.002.
- [73] Saura-Múzquiz, M. Nanoengineered high-performance hexaferrite magnets by morphology-induced alignment of tailored nanoplatelets / M. Saura-Múzquiz, C. Granados-Miralles, H. L. Andersen [et al.] // ACS Applied Nano Materials. – 2018. – Vol. 1, No. 12. – P. 6938–6949. – DOI 10.1021/acsanm.8b01748.
- [74] Wang, J. F. A study of Pr-substituted strontium hexaferrite by hydrothermal synthesis / J. F. Wang, C. B. Ponton, I. R. Harris // Journal of Alloys and Compounds. – 2005. – Vol. 403, No. 1–2. – P. 104–109. – DOI 10.1016/j.jallcom.2005.05.025.
- [75] Rogachev, A. S. Mechanical activation of heterogeneous exothermic reactions in powder mixtures / A. S. Rogachev // Russian Chemical Reviews. – 2019. – Vol. 88, No. 9. – P. 875–900. – DOI 10.1070/RCR4884.
- [76] Delogu, F. Mechanical work and conversion degree in mechanically induced processes / F. Delogu, G. Mulas, L. Schiffini, G. Cocco // Materials Science and Engineering: A. – 2004. – Vol. 382, No. 1–2. – P. 280–287. – DOI 10.1016/j.msea.2004.05.047.
- [77] Retsch GmbH. Operating Instructions for Planetary Ball Mill Type PM400. – Haan : Retsch GmbH, 2012. – 36 p.
- [78] Rosenkranz, S. Experimental investigations and modelling of the ball motion in planetary ball mills / S. Rosenkranz, S. Breitung-Faes, A. Kwade // Powder Technology. – 2011. – Vol. 212, No. 1. – P. 224–230. – DOI 10.1016/j.powtec.2011.05.021.
- [79] Burmeister, C. F. Dry grinding in planetary ball mills: Evaluation of a stressing model / C. F. Burmeister, L. Titscher, S. Breitung-Faes, A. Kwade // Advanced Powder Technology. – 2018. – Vol. 29, No. 1. – P. 191–201. – DOI 10.1016/j.appt.2017.11.001.
- [80] Jiang, X. Mechanical alloying and reactive milling in a high energy planetary mill / X. Jiang, M. A. Trunov, M. Schoenitz, R. N. Dave, E. L. Dreizin // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 478, No. 1–2. – P. 246–251. – DOI 10.1016/j.jallcom.2008.12.021.
- [81] Dvornik, M. The influence of the rotation frequency of a planetary ball mill on the limiting value of the specific surface area of the WC and Co nanopowders / M. Dvornik, E. Mikhailenko // Advanced Powder Technology. – 2020. – Vol. 31, No. 9. – P. 3937–3946. – DOI 10.1016/j.appt.2020.07.033.
- [82] Burmeister, C. F. Process engineering with planetary ball mills / C. F. Burmeister, A. Kwade // Chemical Society Reviews. – 2013. – Vol. 42, No. 18. – P. 7660–7667. – DOI 10.1039/C3CS35455E.

- [83] Šepelák, V. Nanocrystalline nickel ferrite, NiFe_2O_4 : mechanosynthesis, nonequilibrium cation distribution, canted spin arrangement, and magnetic behavior / V. Šepelák, I. Bergmann, A. Feldhoff [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – Vol. 111, No. 13. – P. 5026–5033. – DOI 10.1021/jp067620s
- [84] Marinca, T. F. Synthesis, structural and magnetic characterization of nanocrystalline nickel ferrite– NiFe_2O_4 obtained by reactive milling / T. F. Marinca, I. Chicinas, O. Isnard, V. Pop, F. Popa // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – Vol. 509. – P. 7931–7936. – DOI 10.1016/j.jallcom.2011.05.040.
- [85] Cobos, M. A. Magnetic phase diagram of nanostructured zinc ferrite as a function of inversion degree δ / M. A. Cobos, P. de la Presa, I. Llorente [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2019. – Vol. 123. – P. 17472–17482. – DOI 10.1021/acs.jpcc.9b02180.
- [86] Hodaei, A. Intermediate milling energy optimization to enhance the characteristics of barium hexaferrite magnetic nanoparticles / A. Hodaei, A. Ataie, E. Mostafavi // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Vol. 640. – P. 162–168. – DOI 10.1016/j.jallcom.2015.03.230.
- [87] Berbenni, V. The effect of mechanical milling on the solid state reactions in the barium oxalate–iron(III) oxide system / V. Berbenni, A. Marini, N. J. Welham, P. Galinetto, M. C. Mozzati // Journal of the European Ceramic Society. – 2003. – Vol. 23, No. 1. – P. 179–187. – DOI 10.1016/S0955-2219(02)00064-X
- [88] Tsuzuki, T. Mechanochemical synthesis of metal oxide nanoparticles / T. Tsuzuki // Communications Chemistry. – 2021. – Vol. 4. – Art. 143. – DOI 10.1038/s42004-021-00582-3.
- [89] Manova, E. Nanosized copper ferrite materials: Mechanochemical synthesis and characterization / E. Manova, T. Tsoncheva, D. Paneva [et al.] // Journal of Solid State Chemistry. – 2011. – Vol. 184, No. 5. – P. 1153–1158. – DOI 10.1016/j.jssc.2011.03.035.
- [90] Uhl, A. M. Synthesis of cobalt ferrite nanoparticles via electrospraying into a liquid collector / A. M. Uhl, S. C. Mills, J. S. Andrew // Journal of Materials Research. – 2020. – Vol. 35, No. 8. – P. 864–871. – DOI 10.1557/jmr.2020.24.
- [91] Galizia, P. Easy batch-scale production of cobalt ferrite nanopowders by two-step milling: Structural and magnetic characterization / P. Galizia, M. Cernea, V. Mihalache [et al.] // Materials & Design. – 2017. – Vol. 130. – P. 327–335. – DOI 10.1016/j.matdes.2017.05.062.

- [92] Kaczmarek, W. A. Surfactant-assisted ball milling of BaFe₁₂O₁₉ ferrite dispersion / W. A. Kaczmarek, B. W. Ninham // *Materials Chemistry and Physics*. – 1995. – Vol. 40, No. 1. – P. 21–29. – DOI 10.1016/0254-0584(94)01450-U.
- [93] Shchetinin, I. V. Structure and magnetic properties of nanoparticles of magnetite obtained by mechanochemical synthesis / I. V. Shchetinin, S. V. Seleznev, I. V. Dorofievich // *Metal Science and Heat Treatment*. – 2021. – Vol. 63, No. 1–2. – P. 95–100. – DOI 10.1007/s11041-021-00653-1.
- [94] Chen, D. Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles by wet milling iron powder in a planetary ball mill / D. Chen, S. Ni, Z. Chen // *China Particuology*. – 2007. – Vol. 5. – P. 357–358. – DOI 10.1016/j.cpart.2007.05.005.
- [95] Can, M. M. Effect of milling time on the synthesis of magnetite nanoparticles by wet milling / M. M. Can, S. Ozcan, A. Ceylan, T. Firat // *Materials Science and Engineering: B*. – 2010. – Vol. 172. – P. 72–75. – DOI 10.1016/j.mseb.2010.04.019.
- [96] Mostufa, S. Wet ball milling synthesis of iron oxide nanoparticles for high-efficiency, controllable magnetic hyperthermia in ovarian cancer / S. Mostufa, B. Rezaei, M. Shahriar [et al.] // *Advanced Materials Technologies*. – 2026. – Vol. 11. – Art. e70960. – DOI 10.1002/admt.70960.
- [97] Mikheev, V. A. The influence of milling conditions on the structure and properties of Fe₃O₄ nanoparticles for biomedical applications / V. A. Mikheev, T. R. Nizamov, P. I. Nikolenko [et al.] // *Crystals*. – 2024. – Vol. 14, No. 12. – Art. 1028. – DOI 10.3390/cryst14121028.
- [98] Battle, X. Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties / X. Battle, A. Labarta // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2002. – Vol. 35, No. 6. – P. R15–R42. – DOI 10.1088/0022-3727/35/6/201.
- [99] Bedanta, S. Supermagnetism / S. Bedanta, W. Kleemann // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2009. – Vol. 42. – Art. 013001. – DOI 10.1088/0022-3727/42/1/013001.
- [100] Mohapatra, J. Inductive Thermal Effect of Ferrite Magnetic Nanoparticles / J. Mohapatra, M. Xing, J. P. Liu // *Materials*. – 2019. – Vol. 12, No. 19. – Art. 3208. – DOI 10.3390/ma12193208.
- [101] Lak, A. Embracing Defects and Disorder in Magnetic Nanoparticles / A. Lak, S. Disch, P. Bender // *Advanced Science*. – 2021. – Vol. 8, No. 7. – Art. 2002682. – DOI 10.1002/advs.202002682.

[102] Lisjak, D. Anisotropic magnetic nanoparticles: A review of their properties, syntheses and potential applications / D. Lisjak, A. Mertelj // Progress in Materials Science. – 2018. – Vol. 95. – P. 286–328. – DOI 10.1016/j.pmatsci.2018.03.003.

[103] de Julián Fernández, C. Progress and prospects of hard hexaferrites for permanent magnet applications / C. de Julián Fernández, C. Sangregorio, J. de la Figuera [et al.] // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2021. – Vol. 54. – Art. 153001. – DOI 10.1088/1361-6463/abd272.

[104] Li, Q. Correlation between particle size/domain structure and magnetic properties of highly crystalline Fe_3O_4 nanoparticles / Q. Li, C. W. Kartikowati, S. Horie [et al.] // Scientific Reports. – 2017. – Vol. 7. – Art. 9894. – DOI 10.1038/s41598-017-09897-5.

[105] Vats, N. Investigation of morphology dependent critical single domain size of strontium hexaferrite ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) by micromagnetic simulation / N. Vats, R. Nagpal, S. R. Vadera, D. Mishra // Solid State Communications. – 2026. – Vol. 407. – Art. 116240. – DOI 10.1016/j.ssc.2025.116240.

[106] Jing, P. Width-controlled M-type hexagonal strontium ferrite ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) nanoribbons with high saturation magnetization and superior coercivity synthesized by electrospinning / P. Jing, J. Du, J. Wang [et al.] // Scientific Reports. – 2015. – Vol. 5. – Art. 15089. – DOI 10.1038/srep15089.

[107] Ahmed, M. Nanostructured spinel ferrites: A comprehensive study on the synthesis, characterization, and magnetic properties of Zn and Mn substituted magnetite nanoparticles produced through the co-precipitation method / M. Ahmed, Y. Zheng, G. Wang, G. Chen // Journal of Materials Research and Technology. – 2024. – Vol. 33. – P. 5987–6010. – DOI 10.1016/j.jmrt.2024.10.215.

[108] Shokrollahi, H. A review of the magnetic properties, synthesis methods and applications of maghemite / H. Shokrollahi // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – Vol. 426. – P. 74–81. – DOI 10.1016/j.jmmm.2016.11.033.

[109] Lavorato, G. C. Redox phase transformations in magnetite nanoparticles: impact on their composition, structure and biomedical applications / G. C. Lavorato, A. A. de Almeida, C. Vericat, M. H. Fonticelli // Nanotechnology. – 2023. – Vol. 34, No. 19. – Art. 192001. – DOI 10.1088/1361-6528/acb943.

[110] Chandra, G. Effect of sintering temperature on magnetization and Mössbauer parameters of cobalt ferrite nanoparticles / G. Chandra, R. C. Srivastava, V. R. Reddy, H. M. Agrawal // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – Vol. 427. – P. 225–229. – DOI 10.1016/j.jmmm.2016.10.082.

- [111] Marx, J. Spin canting in ferrite nanoparticles / J. Marx, H. Huang, K. S. M. Salih, W. R. Thiel, V. Schünemann // *Hyperfine Interactions*. – 2016. – Vol. 237. – Art. 41. – DOI 10.1007/s10751-016-1241-5.
- [112] Hasz, K. Particle Moment Canting in CoFe_2O_4 Nanoparticles / K. Hasz, Y. Ijiri, K. L. Krycka [et al.] // *Physical Review B*. – 2014. – Vol. 90. – Art. 180405(R). – DOI 10.1103/PhysRevB.90.180405.
- [113] Gutfleisch O., Willard M. A., Brück E. [et al.]. Magnetic Materials and Devices for the 21st Century: Stronger, Lighter, and More Energy Efficient // *Advanced Materials*. – 2011. – Vol. 23. – P. 821–842. – DOI: 10.1002/adma.201002180.
- [114] Coey J. M. D. Hard Magnetic Materials: A Perspective // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2011. – Vol. 47. – P. 4671–4681. – DOI: 10.1109/TMAG.2011.2166975.
- [115] Coey J. M. D. Permanent magnet applications // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2002. – Vol. 248. – P. 441–456. – DOI: 10.1016/S0304-8853(02)00335-9.
- [116] Park J., Hong Y.-K., Kim S.-G. [et al.]. Maximum energy product at elevated temperatures for hexagonal strontium ferrite ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) magnet // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2014. – Vol. 355. – P. 1–6. – DOI: 10.1016/j.jmmm.2013.11.032.
- [117] Shirk B. T., Buessem W. R. Temperature Dependence of M_s and K_1 of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ Single Crystals // *Journal of Applied Physics*. – 1969. – Vol. 40. – P. 1294–1296. – DOI: 10.1063/1.1657636.
- [118] Stoner E. C., Wohlfarth E. P. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys // *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. – 1948. – Vol. 240. – P. 599–642. – DOI: 10.1098/rsta.1948.0007.
- [119] Kronmüller H., Bachmann M. Magnetization processes in nanocrystalline assemblies of particles // *Physica B: Condensed Matter*. – 2001. – Vol. 306. – P. 96–101. – DOI: 10.1016/S0921-4526(01)00985-1.
- [120] Gorbachev E. A., Trusov L. A., Wu M. [et al.]. Submicron particles of Ga-substituted strontium hexaferrite obtained by a citrate auto-combustion method // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2021. – Vol. 9, № 39. – P. 13832–13840. – DOI: 10.1039/D1TC03381F.
- [121] Gorbachev E. A., Lebedev V. A., Kozlyakova E. S. [et al.]. Submicron particles of Cr-substituted strontium hexaferrite: anomalous X-ray diffraction studies, hard magnetic properties, millimeter-wave absorption, and research prospects // *Materials Horizons*. – 2025. – Vol. 12, № 15. – P. 5893–5907. – DOI: 10.1039/D5MH00425J.

[122] Hou H., Yang J., Lu Z. [et al.]. Study on the structure, Mössbauer spectroscopy, and magnetic properties of $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrites // Physics Letters A. – 2024. – Vol. 522. – Art. 129774. – DOI: 10.1016/j.physleta.2024.129774.

[123] Ogata Y., Kubota Y., Takami T. [et al.]. Improvements of magnetic properties of Sr ferrite magnets by substitutions of La and Co // IEEE Transactions on Magnetics. – 1999. – Vol. 35, № 5. – P. 3334–3336. – DOI: 10.1109/20.800516.

[124] Knotko A. V., Garshev A. V., Meledin A. [et al.]. Oxidation of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ -based solid solutions with double heterovalent cation substitution // Inorganic Materials. – 2006. – Vol. 42, № 8. – P. 918–923. – DOI: 10.1134/S002016850608022X.

[125] Stuyts, A. L. Making anisotropic permanent magnets : patent US 2900344 A, United States / A. L. Stuyts, A. H. Hoekstra, G. H. Weber, G. W. Rathenau ; assignee US Philips Corp. – Appl. No. US371166A ; filed 29.07.1953 ; publ. 18.08.1959.

[126] Izumi, M. Sintered magnet and method for manufacturing thereof : patent JP 2000277312 A, Japan / M. Izumi, K. Ono ; applicant TDK Corp. – Appl. No. JP11076962A ; filed 19.03.1999 ; publ. 06.10.2000.

[127] Minachi, Y. Method of manufacturing sintered magnet : patent JP 2001223104 A, Japan / Y. Minachi ; applicant TDK Corp. – Appl. No. JP2000030489A ; filed 08.02.2000 ; publ. 17.08.2001.

[128] Kobayashi, Y. Manufacturing method of ferrite sintered magnet and ferrite sintered magnet : patent CN 104508769 B, China / Y. Kobayashi, S. Hosokawa, E. Oda ; applicant Hitachi Metals Ltd. – Appl. No. CN201380039674.6A ; filed 24.07.2013 ; publ. 29.03.2017.

[129] Kamiya, K. Ferrite sintered magnet and method for manufacturing ferrite sintered magnet : patent US 12387875 B2, United States / K. Kamiya ; assignee TDK Corp. – Appl. No. US17/689,274 ; filed 08.03.2022 ; publ. 12.08.2025.

[130] Kamiya K. Ferrite sintered magnet and method for manufacturing ferrite sintered magnet : patent JP 7876283 B2, Japan / K. Kamiya ; applicant TDK Corp. – Appl. No. JP2022005720 ; filed 18.01.2022 ; publ. 19.06.2026 ; priority 09.03.2021.

[131] Kneller E. F., Hawig R. The exchange-spring magnet: a new material principle for permanent magnets // IEEE Transactions on Magnetics. – 1991. – Vol. 27. – P. 3588–3600. – DOI: 10.1109/20.102931.

[132] Skomski R., Coey J. M. D. Giant energy product in nanostructured two-phase magnets // Physical Review B. – 1993. – Vol. 48. – P. 15812–15816. – DOI: 10.1103/PhysRevB.48.15812.

[133] Volodchenkov A. D., Kodera Y., Garay J. E. Synthesis of strontium ferrite/iron oxide exchange coupled nano-powders with improved energy product for rare earth free permanent magnet applications // Journal of Materials Chemistry C. – 2016. – Vol. 4. – P. 5593–5601. – DOI: 10.1039/C6TC01300G.

[134] Maltoni P. et al. Unraveling Exchange Coupling in Ferrites Nano-Heterostructures. Small 20 (2024) 2304152. DOI 10.1002/smll.202304152

[135] Maltoni P., Barucca G., Rutkowski B. [et al.]. Unraveling Exchange Coupling in Ferrites Nano-Heterostructures // Small. – 2024. – Vol. 20, № 10. – Art. 2304152. – DOI: 10.1002/smll.202304152.

[136] Petrov, K. D. Magnetite Nanoparticles for Biomedical Applications / K. D. Petrov, A. S. Chubarov // Encyclopedia. – 2022. – Vol. 2, № 4. – P. 1811–1828. – DOI: 10.3390/encyclopedia2040125.

[137] Biomedical Applications of Iron Oxide Nanoparticles : Current Insights Progress and Perspectives / M. G. Montiel Schneider, M. J. Martín, J. Otarola [et al.] // Pharmaceutics. – 2022. – Vol. 14, № 1. – Art. 204. – DOI: 10.3390/pharmaceutics14010204.

[138] Yang H., Wang H., Wen C. [et al.]. Effects of iron oxide nanoparticles as T₂-MRI contrast agents on reproductive system in male mice // Journal of Nanobiotechnology. – 2022. – Vol. 20. – Art. 98. – DOI: 10.1186/s12951-022-01291-2.

[139] Jeon M., Halbert M. V., Stephen Z. R., Zhang M. Iron Oxide Nanoparticles as T1 Contrast Agents for Magnetic Resonance Imaging: Fundamentals, Challenges, Applications, and Prospectives // Advanced Materials. – 2021. – Vol. 33, № 23. – Art. 1906539. – DOI: 10.1002/adma.201906539.

[140] Nikitin A., Fedorova M., Naumenko V. [et al.]. Synthesis, characterization and MRI application of magnetite water-soluble cubic nanoparticles // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – Vol. 441. – P. 6–13. – DOI: 10.1016/j.jmmm.2017.05.039.

[141] Metelkina O. N., Lodge R. W., Rudakovskaya P. G. [et al.]. Nanoscale engineering of hybrid magnetite–carbon nanofibre materials for magnetic resonance imaging contrast agents // Journal of Materials Chemistry C. – 2017. – Vol. 5, № 8. – P. 2167–2174. – DOI: 10.1039/C6TC04141H.

[142] Laha S. S., Thorat N. D., Singh G. [et al.]. Rare-Earth Doped Iron Oxide Nanostructures for Cancer Theranostics: Magnetic Hyperthermia and Magnetic Resonance Imaging // Small. – 2022. – Vol. 18, № 11. – Art. 2104855. – DOI: 10.1002/smll.202104855.

[143] Turrina C., Berensmeier S., Schwaminger S. P. Bare Iron Oxide Nanoparticles as Drug Delivery Carrier for the Short Cationic Peptide Lasioglossin // *Pharmaceuticals*. – 2021. – Vol. 14, № 5. – Art. 405. – DOI: 10.3390/ph14050405.

[144] Khabibullin V. R., Chetyrkina M. R., Obydennyi S. I. [et al.]. Study on Doxorubicin Loading on Differently Functionalized Iron Oxide Nanoparticles: Implications for Controlled Drug-Delivery Application // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2023. – Vol. 24, № 5. – Art. 4480. – DOI: 10.3390/ijms24054480.

[145] Oltolina F., Peigneux A., Colangelo D. [et al.]. Biomimetic magnetite nanoparticles as targeted drug nanocarriers and mediators of hyperthermia in an experimental cancer model // *Cancers*. – 2020. – Vol. 12, № 9. – Art. 2564. – DOI: 10.3390/cancers12092564.

[146] Vassallo M., Martella D., Barrera G. [et al.]. Improvement of Hyperthermia Properties of Iron Oxide Nanoparticles by Surface Coating // *ACS Omega*. – 2023. – Vol. 8, № 2. – P. 2143–2154. – DOI: 10.1021/acsomega.2c06244.

[147] Nemec S., Kralj S., Wilhelm C. [et al.]. Comparison of Iron Oxide Nanoparticles in Photothermia and Magnetic Hyperthermia: Effects of Clustering and Silica Encapsulation on Nanoparticles' Heating Yield // *Applied Sciences*. – 2020. – Vol. 10, № 20. – Art. 7322. – DOI: 10.3390/app10207322.

[148] Pucci C., Degl'Innocenti A., Gümüş M. B., Ciofani G. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles for magnetic hyperthermia: recent advancements, molecular effects, and future directions in the omics era // *Biomaterials Science*. – 2022. – Vol. 10, № 9. – P. 2103–2121. – DOI: 10.1039/D1BM01963E.

[149] Nikitin A., Khramtsov M., Garanina A. [et al.]. Synthesis of iron oxide nanorods for enhanced magnetic hyperthermia // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2019. – Vol. 469. – P. 443–449. – DOI: 10.1016/j.jmmm.2018.09.014.

[150] Efremova M. V., Naumenko V. A., Spasova M. [et al.]. Magnetite-Gold nanohybrids as ideal all-in-one platforms for theranostics // *Scientific Reports*. – 2018. – Vol. 8. – Art. 11295. – DOI: 10.1038/s41598-018-29618-w.

[151] Nalench Y. A., Shchetinin I. V., Skorikov A. S. [et al.]. Unravelling the nucleation, growth, and faceting of magnetite-gold nanohybrids // *Journal of Materials Chemistry B*. – 2020. – Vol. 8, № 17. – P. 3886–3895. – DOI: 10.1039/C9TB02721A.

[152] Liu X., Zhang Y., Wang Y. [et al.]. Comprehensive understanding of magnetic hyperthermia for improving antitumor therapeutic efficacy // *Theranostics*. – 2020. – Vol. 10, № 8. – P. 3793–3815. – DOI: 10.7150/thno.40805.

[153] Suriyanto, Ng E. Y. K., Kumar S. D. Physical mechanism and modeling of heat generation and transfer in magnetic fluid hyperthermia through Néelian and Brownian relaxation: a review // BioMedical Engineering OnLine. – 2017. – Vol. 16. – Art. 36. – DOI: 10.1186/s12938-017-0327-x.

[154] Kumar C. S. S. R., Mohammad F. Magnetic nanomaterials for hyperthermia-based therapy and controlled drug delivery // Advanced Drug Delivery Reviews. – 2011. – Vol. 63, № 9. – P. 789–808. – DOI: 10.1016/j.addr.2011.03.008.

[155] Abenojar E. C., Wickramasinghe S., Bas-Concepcion J., Samia A. C. S. Structural effects on the magnetic hyperthermia properties of iron oxide nanoparticles // Progress in Natural Science: Materials International. – 2016. – Vol. 26, № 5. – P. 440–448. – DOI: 10.1016/j.pnsc.2016.09.004.

[156] Hergt R., Dutz S. Magnetic particle hyperthermia—biophysical limitations of a visionary tumour therapy // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2007. – Vol. 311, № 1. – P. 187–192. – DOI: 10.1016/j.jmmm.2006.10.1156.

[157] Dutz S., Hergt R. Magnetic nanoparticle heating and heat transfer on a microscale: Basic principles, realities and physical limitations of hyperthermia for tumour therapy // International Journal of Hyperthermia. – 2013. – Vol. 29, № 8. – P. 790–800. – DOI: 10.3109/02656736.2013.822993.

[158] Oxides for Medical Applications / ed. by P. Kumar, G. Kandasamy, J. P. Singh, P. K. Maurya. – Woodhead Publishing, 2023. – 558 p. – ISBN 978-0-323-90538-1.

[159] Rosensweig R. E. Heating magnetic fluid with alternating magnetic field // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2002. – Vol. 252. – P. 370–374. – DOI: 10.1016/S0304-8853(02)00706-0.

[160] Carrey J., Mehdaoui B., Respaud M. Simple models for dynamic hysteresis loop calculations of magnetic single-domain nanoparticles: Application to magnetic hyperthermia optimization // Journal of Applied Physics. – 2011. – Vol. 109. – Art. 083921. – DOI: 10.1063/1.3551582.

[161] Zhang W., Zuo X., Niu Y. [et al.]. Novel nanoparticles with Cr^{3+} substituted ferrite for self-regulating temperature hyperthermia // Nanoscale. – 2017. – Vol. 9. – P. 13929–13937. – DOI: 10.1039/C7NR02356A.

[162] de Visser K. E., Joyce J. A. The evolving tumor microenvironment: From cancer initiation to metastatic outgrowth // Cancer Cell. – 2023. – Vol. 41, № 3. – P. 374–403. – DOI: 10.1016/j.ccell.2023.02.016.

[163] Sim A. J., Kaza E., Singer L., Rosenberg S. A. A review of the role of MRI in diagnosis and treatment of early stage lung cancer // *Clinical and Translational Radiation Oncology*. – 2020. – Vol. 24. – P. 16–22. – DOI: 10.1016/j.ctro.2020.06.002.

[164] Chang D. C. A new understanding on the development of MRI for cancer detection // *Discover Physics*. – 2025. – Vol. 1. – Art. 2. – DOI: 10.1007/s44418-025-00001-9.

[165] Alshomrani F. Recent Advances in Magnetic Resonance Imaging for the Diagnosis of Liver Cancer: A Comprehensive Review // *Diagnostics*. – 2025. – Vol. 15, № 16. – Art. 2016. – DOI: 10.3390/diagnostics15162016.

[166] Wu C., Andaloussi M. A., Hormuth D. A. [et al.]. A critical assessment of artificial intelligence in magnetic resonance imaging of cancer // *npj Imaging*. – 2025. – Vol. 3. – Art. 15. – DOI: 10.1038/s44303-025-00076-0.

[167] Sinharay S., Pagel M. D. Advances in Magnetic Resonance Imaging Contrast Agents for Biomarker Detection // *Annual Review of Analytical Chemistry*. – 2016. – Vol. 9, № 1. – P. 95–115. – DOI: 10.1146/annurev-anchem-071015-041514.

[168] Blumfield E., Swenson D. W., Iyer R. S., Stanescu A. L. Gadolinium-based contrast agents – review of recent literature on magnetic resonance imaging signal intensity changes and tissue deposits, with emphasis on pediatric patients // *Pediatric Radiology*. – 2019. – Vol. 49, № 4. – P. 448–457. – DOI: 10.1007/s00247-018-4304-8.

[169] Poggiarelli L., Bernetti C., Pugliese L. [et al.]. Manganese-Based Contrast Agents as Alternatives to Gadolinium: A Comprehensive Review // *Clinical Practice*. – 2025. – Vol. 15, № 8. – Art. 137. – DOI: 10.3390/clinpract15080137.

[170] Venugopalrao S. N., Rudresh J., Nagaraja K. K. Panoptic overview of morphotropic phase boundary in improving ferroelectric properties of Gd doped bismuth ferrite // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2026. – Vol. 208, Part 2. – Art. 113228. – DOI: 10.1016/j.jpcs.2025.113228.

[171] Aboushoushah S. F. O. Iron oxide nanoparticles enhancing magnetic resonance imaging: A review of the latest advancements // *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. – 2025. – Vol. 10, № 2. – Art. 100875. – DOI: 10.1016/j.jsamd.2025.100875.

[172] Nizamov T., Yanchen L., Bordyuzhin I. [et al.]. Seed-Mediated Continuous Growth of CoFe_2O_4 Nanoparticles in Triethylene Glycol Media: Role of Temperature and Injection Speed // *Journal of Cluster Science*. – 2025. – Vol. 36. – Art. 68. – DOI: 10.1007/s10876-025-02783-5.

[173] Faraji S., Dini G., Zahraei M. Polyethylene glycol-coated manganese-ferrite nanoparticles as contrast agents for magnetic resonance imaging // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. – Vol. 475. – P. 137–145. – DOI: 10.1016/j.jmmm.2018.11.097.

[174] Mitin D., Bullinger F., Dobrynin S. [et al.]. Contrast Agents Based on Human Serum Albumin and Nitroxides for ^1H -MRI and Overhauser-Enhanced MRI // International Journal of Molecular Sciences. – 2024. – Vol. 25, № 7. – Art. 4041. – DOI: 10.3390/ijms25074041.

[175] Vu-Quang H., Vinding M. S., Nielsen T. [et al.]. Pluronic F127-Folate Coated Super Paramagnetic Iron Oxide Nanoparticles as Contrast Agent for Cancer Diagnosis in Magnetic Resonance Imaging // Polymers. – 2019. – Vol. 11, № 4. – Art. 743. – DOI: 10.3390/polym11040743.

[176] Ibrahim M., Ramadan E., Elsadek N. E. [et al.]. Polyethylene glycol (PEG): The nature, immunogenicity, and role in the hypersensitivity of PEGylated products // Journal of Controlled Release. – 2022. – Vol. 351. – P. 215–230. – DOI: 10.1016/j.jconrel.2022.09.031.

[177] Bushong S. C., Clarke G. Magnetic Resonance Imaging: Physical and Biological Principles. – 4th ed. – St. Louis : Elsevier Mosby, 2015. – 513 p. – ISBN 978-0-323-07354-7.

[178] Han L., Zhou X., Wan L. [et al.]. Synthesis of ZnFe_2O_4 nanoplates by succinic acid-assisted hydrothermal route and their photocatalytic degradation of rhodamine B under visible light // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2014. – Vol. 2. – P. 123–130. – DOI: 10.1016/j.jece.2013.11.031.

[179] Li X., Hou Y., Zhao Q., Wang L. A general, one-step and template-free synthesis of sphere-like zinc ferrite nanostructures with enhanced photocatalytic activity for dye degradation // Journal of Colloid and Interface Science. – 2011. – Vol. 358. – P. 102–108. – DOI: 10.1016/j.jcis.2011.02.052.

[180] Movahedi M., Kazemi-Cheryani F., Rasouli N., Salavati H. ZnFe_2O_4 nanoparticle: Synthesis and photocatalytic activity under UV-Vis and visible light // Iranian Chemical Communication. – 2015. – Vol. 3. – P. 166–173.

[181] Manohar A., Chintagumpala K., Kim K. H. Magnetic hyperthermia and photocatalytic degradation of rhodamine B dye using Zn-doped spinel Fe_3O_4 nanoparticles // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2021. – Vol. 32. – P. 8778–8787. – DOI: 10.1007/s10854-021-05549-7.

[182] Hassan S. S., Javed M., Akhter T. A comprehensive review on the synthesis and applications of zinc ferrite-based nanomaterials for photocatalytic wastewater treatment:

Advances, Challenges, and Prospects // Inorganic Chemistry Communications. – 2026. – Vol. 183. – Art. 115830. – DOI: 10.1016/j.inoche.2025.115830.

[183] Behera A., Kandi D., Majhi S. M. [et al.]. Facile synthesis of ZnFe_2O_4 photocatalysts for decolourization of organic dyes under solar irradiation // Beilstein Journal of Nanotechnology. – 2018. – Vol. 9. – P. 436–446. – DOI: 10.3762/bjnano.9.42.

[184] Nguyen X. S., Zhang G., Yang X. Mesocrystalline Zn-Doped Fe_3O_4 Hollow Submicrospheres: Formation Mechanism and Enhanced Photo-Fenton Catalytic Performance // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2017. – Vol. 9, № 10. – P. 8900–8909. – DOI: 10.1021/acsami.6b16839.

[185] Xu X., Xiao L., Jia Y. [et al.]. Strong Visible Light Photocatalytic Activity of Magnetically Recyclable Sol–Gel-Synthesized ZnFe_2O_4 for Rhodamine B Degradation // Journal of Electronic Materials. – 2018. – Vol. 47, № 1. – P. 536–541. – DOI: 10.1007/s11664-017-5810-4.

[186] Nguyen L. T. T., Nguyen H. T. T., Le T. H. [et al.]. Enhanced Photocatalytic Activity of Spherical Nd^{3+} Substituted ZnFe_2O_4 Nanoparticles // Materials. – 2021. – Vol. 14, № 8. – Art. 2054. – DOI: 10.3390/ma14082054.

[187] Patil M. S., Sarvalkar P. D., Mulani S. R. [et al.]. Effect of solvothermal reaction time on adsorption and photocatalytic activity of spinel ZnFe_2O_4 nanoparticles // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2025. – Vol. 459. – Art. 116001. – DOI: 10.1016/j.jphotochem.2024.116001.

[188] Pana O., Petran A., Popa A. [et al.]. $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ – ZnO heterojunction interfaced with poly(L-DOPA) electron transfer mediator layer for enhanced visible light photocatalytic activity // Journal of Alloys and Compounds. – 2024. – Vol. 986. – Art. 174168. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.174168..

[189] Xu S., Feng D., Shangguan W. Preparations and Photocatalytic Properties of Visible-Light-Active Zinc Ferrite-Doped TiO_2 Photocatalyst // The Journal of Physical Chemistry C. – 2009. – Vol. 113. – P. 2463–2467. – DOI: 10.1021/jp806704y.

[190] Kuznetsov A. A. Force acting on a cluster of magnetic nanoparticles in a gradient field: a Langevin dynamics study // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. – Vol. 475. – P. 415–420. – DOI: 10.1016/j.jmmm.2018.11.093.

[191] Crangle, J. The magnetization of pure iron and nickel / J. Crangle, G. M. Goodman // Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences. – 1971. – Vol. 321, № 1547. – P. 477–491. – DOI: 10.1098/rspa.1971.0044.

[192] Sudsom, D. Micromagnetic Simulations of Magnetic Particles Embedded in Magnetic or Non-Magnetic Matrices / D. Sudsom, A. Ehrmann // Materials Proceedings. – 2021. – Vol. 4, № 1. – Art. 80. – DOI: 10.3390/IOCN2020-07940.

[193] Specific absorption rate in quasispherical and elongated aggregates of magnetite nanoparticles : experimental characterization and numerical simulation / V. A. Bautin, R. A. Rytov, Y. A. Nalench [et al.] // Ceramics International. – 2023. – Vol. 49, № 10. – P. 16379–16384. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.01.240.

[194] Magnetic CoFe_2O_4 nanoparticles doped with metal ions : a review / F. Sharifianjazi, M. Moradi, N. Parvin [et al.] // Ceramics International. – 2020. – Vol. 46, № 11, Pt. B. – P. 18391–18412. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.04.202.

[195] Sharrock, M. P. Time dependence of switching fields in magnetic recording media (invited) / M. P. Sharrock // Journal of Applied Physics. – 1994. – Vol. 76, № 10. – P. 6413–6418. – DOI: 10.1063/1.358282.

[196] Exchange bias of Ni nanoparticles embedded in an antiferromagnetic IrMn matrix / B. Kuerbanjiang, U. Wiedwald, F. Haering [et al.] // Nanotechnology. – 2013. – Vol. 24, № 45. – Art. 455702. – DOI: 10.1088/0957-4484/24/45/455702.

[197] Structure-Related Exchange Anisotropy in Oxidized $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ Nanorods / S. Liébana-Viñas, U. Wiedwald, A. Elskova [et al.] // Chemistry of Materials. – 2015. – Vol. 27, № 11. – P. 4015–4022. – DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b00976.

[198] Caizer, C. Computational Study Regarding $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ Ferrite Nanoparticles with Tunable Magnetic Properties in Superparamagnetic Hyperthermia for Effective Alternative Cancer Therapy / C. Caizer // Nanomaterials. – 2021. – Vol. 11, № 12. – Art. 3294. – DOI: 10.3390/nano11123294.

[199] Virden, A. Physical and magnetic properties of highly anisotropic cobalt ferrite particles / A. Virden, S. Wells, K. O'Grady // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2007. – Vol. 316, № 2. – P. e768–e771. – DOI: 10.1016/j.jmmm.2007.03.100.

[200] Mössbauer study of Fe-Co nanowires / Z. Chen, Q. Zhan, D. Xue [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2002. – Vol. 14, № 3. – P. 613–620. – DOI: 10.1088/0953-8984/14/3/328

[201] Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles prepared by wet chemical route / K. Maaz, A. Mumtaz, S. K. Hasanain, A. Ceylan // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2007. – Vol. 308, № 2. – P. 289–295. – DOI: 10.1016/j.jmmm.2006.06.003.

- [202] Ferrimagnetism in cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles / B. Jansi Rani, M. Ravina, B. Saravanakumar [et al.] // Nano-Structures & Nano-Objects. – 2018. – Vol. 14. – P. 84–91. – DOI: 10.1016/j.nanoso.2018.01.012.
- [203] Size-dependent magnetic properties of CoFe_2O_4 nanoparticles prepared in polyol / M. Artus, L. Ben Tahar, F. Herbst [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2011. – Vol. 23, № 50. – Art. 506001. – DOI: 10.1088/0953-8984/23/50/506001.
- [204] Unusually high coercivity and critical single-domain size of nearly monodispersed CoFe_2O_4 nanoparticles / C. N. Chinnasamy, B. Jeyadevan, K. Shinoda [et al.] // Applied Physics Letters. – 2003. – Vol. 83, № 14. – P. 2862–2864. – DOI: 10.1063/1.1616655.
- [205] Sharifi, I. Ferrite-based magnetic nanofluids used in hyperthermia applications / I. Sharifi, H. Shokrollahi, S. Amiri // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2012. – Vol. 324, № 6. – P. 903–915. – DOI: 10.1016/j.jmmm.2011.10.017.
- [206] Tuning the Magnetic Properties of Nanoparticles / A. G. Kolhatkar, A. C. Jamison, D. Litvinov [et al.] // International Journal of Molecular Sciences. – 2013. – Vol. 14, № 8. – P. 15977–16009. – DOI: 10.3390/ijms140815977.
- [207] Mascolo, M. C. Room Temperature Co-Precipitation Synthesis of Magnetite Nanoparticles in a Large pH Window with Different Bases / M. C. Mascolo, Y. Pei, T. A. Ring // Materials. – 2013. – Vol. 6, № 12. – P. 5549–5567. – DOI: 10.3390/ma6125549.
- [208] Cao, J. Y. Mechanisms of ferroptosis / J. Y. Cao, S. J. Dixon // Cellular and Molecular Life Sciences. – 2016. – Vol. 73, № 11–12. – P. 2195–2209. – DOI: 10.1007/s00018-016-2194-1.
- [209] Synthesis and investigation of SmCo_5 magnetic nanoparticles / Y. Li, X. L. Zhang, R. Qiu, Y. S. Kang // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2008. – Vol. 313–314. – P. 621–624. – DOI: 10.1016/j.colsurfa.2007.04.150.
- [210] Synthesis and Functional Characterization of $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4\text{--BaTiO}_3$ Magnetoelectric Nanocomposites for Biomedical Applications / T. R. Nizamov, A. A. Amirov, T. O. Kuznetsova [et al.] // Nanomaterials. – 2023. – Vol. 13, № 5. – Art. 811. – DOI: 10.3390/nano13050811.
- [211] Size dependence of specific power absorption of Fe_3O_4 particles in AC magnetic field / M. Ma, Y. Wu, J. Zhou [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2004. – Vol. 268, № 1–2. – P. 33–39. – DOI: 10.1016/S0304-8853(03)00426-8.

[212] Momma K, Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // Journal of Applied Crystallography. – 2011. – Vol. 44, No. 6. – P. 1272–1276. – DOI: 10.1107/S0021889811038970

[213] Chen D., Yi X., Chen Z. [et al.]. Synthesis of CoFe_2O_4 Nanoparticles by a Low Temperature Microwave-Assisted Ball-Milling Technique // International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2014. – Vol. 11, № 5. – P. 954–959. – DOI: 10.1111/ijac.12110.

[214] Seleznev S. V., Bordyuzhin I. G., Nizamov T. R. [et al.]. Structure, magnetic properties and hyperthermia of $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ nanoparticles obtained by wet high-energy ball milling // Inorganic Chemistry Communications. – 2024. – Vol. 167. – Art. 112679. – DOI: 10.1016/j.inoche.2024.112679.

[215] Zhang L., Wu J., Liao H. [et al.]. Octahedral Fe_3O_4 nanoparticles and their assembled structures // Chemical Communications. – 2009. – № 29. – P. 4378–4380. – DOI: 10.1039/B906636E.

[216] Schwerdt J. I., Goya G. F., Calatayud M. P. [et al.]. Magnetic Field-Assisted Gene Delivery: Achievements and Therapeutic Potential // Current Gene Therapy. – 2012. – Vol. 12, № 2. – P. 116–126. – DOI: 10.2174/156652312800099616.

[217] Thanikaivelan E., Gokul Raj S., Murugakoothan P. Synthesis and characterisation of erbium doped gadolinium oxide ($\text{Er}:\text{Gd}_2\text{O}_3$) nanorods // Materials Today: Proceedings. – 2023. – DOI: 10.1016/j.matpr.2023.10.147.

[218] Boopathi G., Gokul Raj S., Ramesh Kumar G., Mohan R. Co-precipitation Synthesis, Structural and Luminescent Behavior of Erbium Doped Gadolinium Oxide ($\text{Er}^{3+}:\text{Gd}_2\text{O}_3$) Nanorods // Procedia Materials Science. – 2014. – Vol. 6. – P. 1436–1443. – DOI: 10.1016/j.mspro.2014.07.123.

[219] Garg A. B., Muñoz A., Anzellini S. [et al.]. Role of GdO addition in the structural stability of cubic Gd_2O_3 at high pressures: Determination of the equation of states of GdO and Gd_2O_3 // Materialia. – 2024. – Vol. 34. – Art. 102064. – DOI: 10.1016/j.mtla.2024.102064.

[220] Bai L., Liu J., Li X. [et al.]. Pressure-induced phase transformations in cubic Gd_2O_3 // Journal of Applied Physics. – 2009. – Vol. 106. – Art. 073507. – DOI: 10.1063/1.3236580.

[221] Witte K., Bodnar W., Mix T. [et al.]. A detailed study on the transition from the blocked to the superparamagnetic state of reduction-precipitated iron oxide nanoparticles // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2016. – Vol. 403. – P. 103–113. – DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.11.074.

[222] Ganesan V., Lahiri B. B., Louis C. [et al.]. Size-controlled synthesis of superparamagnetic magnetite nanoclusters for heat generation in an alternating magnetic field // Journal of Molecular Liquids. – 2019. – Vol. 281. – P. 315–323. – DOI: 10.1016/j.molliq.2019.02.095.

[223] Hadadian Y., Masoomi H., Dinari A. [et al.]. From Low to High Saturation Magnetization in Magnetite Nanoparticles: The Crucial Role of the Molar Ratios Between the Chemicals // ACS Omega. – 2022. – Vol. 7. – P. 15996–16012. – DOI: 10.1021/acsomega.2c01136.

[224] Nizamov T. R., Bordyuzhin I. G., Mogil'nikov P. S. [et al.]. Effect of synthetic conditions on the structure and magnetic properties of iron oxide nanoparticles in diethylene glycol medium // Journal of Nanoparticle Research. – 2024. – Vol. 26, № 9. – Art. 204. – DOI: 10.1007/s11051-024-06113-0.

[225] Roca G., Niznansky D., Poltierova-Vejpravova J. [et al.]. Magnetite nanoparticles with no surface spin canting // Journal of Applied Physics. – 2009. – Vol. 105. – Art. 114309. – DOI: 10.1063/1.3133228.

[226] Bibek Thapa, Daysi Diaz-Diestra, Juan Beltran-Huarac, Brad R Weiner, Gerardo Morell. Enhanced MRI T₂ Relaxivity in Contrast-Probed Anchor-Free PEGylated Iron Oxide Nanoparticles. Nanoscale Res Lett. . 2017 Apr 27;12:312. doi: 10.1186/s11671-017-2084-y

[227] Thapa B., Diaz-Diestra D., Beltran-Huarac J. [et al.]. Enhanced MRI T₂ Relaxivity in Contrast-Probed Anchor-Free PEGylated Iron Oxide Nanoparticles // Nanoscale Research Letters. – 2017. – Vol. 12. – Art. 312. – DOI: 10.1186/s11671-017-2084-y.

[228] Galarreta-Rodríguez I., Liguori D., Garaio E. [et al.]. Nanoscale Engineering of Cobalt–Gallium Co-Doped Ferrites: A Strategy to Enhance High-Frequency Theranostic Magnetic Materials // ACS Applied Nano Materials. – 2025. – Vol. 8, № 27. – P. 13817–13828. – DOI: 10.1021/acsanm.5c02139.

[229] El-Boubbou K., Lemine O. M., Algessair S. [et al.]. Preparation and characterization of various PVPylated divalent metal-doped ferrite nanoparticles for magnetic hyperthermia // RSC Advances. – 2024. – Vol. 14, № 22. – P. 15664–15679. – DOI: 10.1039/D4RA01600A.

[230] Lemine O. M., Algessair S., Madkhali N. [et al.]. Assessing the Heat Generation and Self-Heating Mechanism of Superparamagnetic Fe₃O₄ Nanoparticles for Magnetic Hyperthermia Application: The Effects of Concentration, Frequency, and Magnetic Field // Nanomaterials. – 2023. – Vol. 13, № 3. – Art. 453. – DOI: 10.3390/nano13030453.

[231] Narayanaswamy V., Al-Omari I. A., Kamzin A. S. [et al.]. Specific Absorption Rate Dependency on the Co^{2+} Distribution and Magnetic Properties in $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Nanoparticles // *Nanomaterials*. – 2021. – Vol. 11, № 5. – Art. 1231. – DOI: 10.3390/nano11051231.

[232] Nikolenko P. I., Nizamov T. R., Bordyuzhin I. G. [et al.]. Structure and Magnetic Properties of $\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ Compounds for Magnetic Hyperthermia Applications // *Materials*. – 2023. – Vol. 16, No. 1. – Art. 347. – DOI: 10.3390/ma16010347.

[233] Turchenko V. A., Trukhanov S. V., Kostishin V. G. [et al.]. Features of structure, magnetic state and electrodynamic performance of $\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ // *Scientific Reports*. – 2021. – Vol. 11. – Art. 18342. – DOI: 10.1038/s41598-021-97684-8

[234] Zhou S., Yang Y., Lei R.-Y. [et al.]. The effects of indium doping on the electrical, magnetic, and magnetodielectric properties of M-type strontium hexaferrites // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2021. – Vol. 539. – Art. 168333. – DOI: 10.1016/j.jmmm.2021.168333

[235] Trukhanov A. V., Turchenko V. A., Kostishin V. G. [et al.]. The origin of the dual ferroic properties in quasi-centrosymmetrical $\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ hexaferrites // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 886. – Art. 161249. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.161249

[236] Kim C. S., Kim B., Yoon S. Effects of In^{3+} site occupancy on the magnetic properties of M-type strontium hexaferrites // *AIP Advances*. – 2020. – Vol. 10. – Art. 015040. – DOI: 10.1063/1.5130073

[237] Crist B. V. *Handbooks of Monochromatic XPS Spectra. Vol. 2: Commercially Pure Binary Oxides*. – XPS International, 2005

[238] Manzoor I., Irfan M., Rasool R. T. [et al.]. Effects of La^{3+} doping on the structural, vibrational, elemental, and dielectric characteristics of Sr-Ba- Zr_2 R-type hexaferrite // *Ceramics International*. – 2025. – Vol. 51. – P. 1063–1080. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2024.11.089

[239] Korotcenkov G., Brinzari V., Nehasil V. XPS study of $\text{Rh}/\text{In}_2\text{O}_3$ system // *Surfaces and Interfaces*. – 2021. – Vol. 22. – Art. 100794. – DOI: 10.1016/j.surfin.2020.100794

[240] Gunanto Y. E., Sitompul H., Izaak M. P. [et al.]. The effect of Zn-dopant on the anisotropy constant and reflection loss of the $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{10-x}\text{Zn}_x\text{MnTiO}_{19}$ ($x = 0.1, 0.3$, and 0.5) // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2022. – Vol. 553. – Art. 169172. – DOI: 10.1016/j.jmmm.2022.169172

- [241] Singh M., Sviridenkova N., Nizamov T. [et al.]. Synthesis and characterization of stable iron oxide nanoparticle with amino covalent binding on the surface for biomedical application // *Journal of Cluster Science*. – 2016. – Vol. 27. – P. 1383–1393. – DOI: 10.1007/s10876-016-1007-x
- [242] Yoshii K., Ikeda N., Okajima Y. [et al.]. Magnetic and dielectric properties of InFe_2O_4 , InFeCuO_4 , and InGaCuO_4 // *Inorganic Chemistry*. – 2008. – Vol. 47. – P. 6493–6501. – DOI: 10.1021/ic702365k
- [243] Farzin L., Saber R., Sadjadi S., Mohagheghpour E., Sheini A. Nanomaterials-based hyperthermia: a literature review from concept to applications in chemistry and biomedicine // *Journal of Thermal Biology*. – 2022. – Vol. 104. – Art. 103201. – DOI: 10.1016/j.jtherbio.2022.103201
- [244] Lemine O. M., Al-Dosari N., Algessair S. [et al.]. Tuning the physical properties of ternary alloys (NiCuCo) for in vitro magnetic hyperthermia: experimental and theoretical investigation // *Scientific Reports*. – 2024. – Vol. 14. – Art. 25059. – DOI: 10.1038/s41598-024-76615-3
- [245] Lemine O. M., Elansary M., Algessair S. [et al.]. Enhanced in-vitro magnetic hyperthermia performance of chitosan-coated CoFe_2O_4 nanoparticles // *Materials Today Communications*. – 2025. – Vol. 46. – Art. 112852. – DOI: 10.1016/j.mtcomm.2025.112852
- [246] Bentarhlia N., Elansary M., Belaiche M. [et al.]. Evaluating of novel Mn–Mg–Co ferrite nanoparticles for biomedical applications: From synthesis to biological activities // *Ceramics International*. – 2023. – Vol. 49, № 24, Part A. – P. 40421–40434. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.10.017
- [247] Lemine O. M., El-Boubbou K., Orue I. [et al.]. Heating efficiency of Gd- and Co-doped $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles measured by AC magnetometer for magnetic-mediated hyperthermia // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2023. – Vol. 587. – Art. 171279. – DOI: 10.1016/j.jmmm.2023.171279
- [248] Rashid A. U., Southern P., Darr J. A. [et al.]. Strontium hexaferrite ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) based composites for hyperthermia applications // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2013. – Vol. 344. – P. 134–139. – DOI: 10.1016/j.jmmm.2013.05.048
- [249] Soleymani M., Edrissi M., Alizadeh A. M. Tailoring $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.25 \leq x \leq 0.35$) nanoparticles for self-regulating magnetic hyperthermia therapy: an in vivo study // *Journal of Materials Chemistry B*. – 2017. – Vol. 5, № 24. – P. 4705–4712. – DOI: 10.1039/C7TB00922D

[250] Suthar M., Khare D., Gangwar A. [et al.]. Structural, magnetic, and biocompatibility evaluations of chromium substituted barium hexaferrite ($\text{Co}_2\text{-Y}$) for hyperthermia application // Materials Chemistry and Physics. – 2023. – Vol. 296. – Art. 127348. – DOI: 10.1016/j.matchemphys.2023.127348

[251] Almessiere M. A., Slimani Y., Gungunes H., Manikandan A., Baykal A. Investigation of the effects of Tm^{3+} on the structural, microstructural, optical, and magnetic properties of Sr hexaferrites // Results in Physics. – 2019. – Vol. 13. – Art. 102166. – DOI: 10.1016/j.rinp.2019.102166

[252] Almessiere M. A., Slimani Y., Gungunes H. [et al.]. Tb^{3+} substituted strontium hexaferrites: Structural, magnetic and optical investigation and cation distribution // Journal of Rare Earths. – 2020. – Vol. 38, No. 4. – P. 402–410. – DOI: 10.1016/j.jre.2019.06.007

[253] Awadallah A., Mahmood S. H., Maswadeh Y. [et al.]. Structural, magnetic, and Mössbauer spectroscopy of Cu substituted M-type hexaferrites // Materials Research Bulletin. – 2016. – Vol. 74. – P. 192–201. – DOI: 10.1016/j.materresbull.2015.10.034

[254] Singh J., Singh C., Kaur D. [et al.]. Elucidation of phase evolution, microstructural, Mössbauer and magnetic properties of $\text{Co}^{2+}\text{-Al}^{3+}$ doped M-type Ba-Sr hexaferrites synthesized by a ceramic method // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 695. – P. 1112–1121. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.10.237.

[255] Korchinski D. J., Taha M., Yang R., Nathoo N., Dunn J. F. Iron Oxide as an MRI Contrast Agent for Cell Tracking // Magnetic Resonance Insights. – 2015. – Vol. 8, Suppl. 1. – P. 15–29. – DOI: 10.4137/MRI.S23557

[256] Darwish M. A., Abosheisha H. F., Morchenko A. T. [et al.]. Impact of the Zr-substitution on phase composition, structure, magnetic, and microwave properties of the BaM hexaferrite // Ceramics International. – 2021. – Vol. 47. – P. 16752–16761. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.02.247

[257] Savinykh E. A., Peskova O. L., Novikov A. I., Chernyshev B. D., Lileev A. S., Shchetinin I. V. Effect of magnetic hardening in hexagonal ferrites $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ // Materials Letters. – 2025. – Vol. 401. – Art. 139228. – DOI: 10.1016/j.matlet.2025.139228

[258] Kostishin V. G., Korovushkin V. V., Isaev I. M. [et al.]. Crystal chemistry and magnetic properties of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrite upon heterovalent substitution of iron with zirconium // Physics of the Solid State. – 2022. – Vol. 64. – P. 174–181. – DOI: 10.21883/PSS.2022.02.52964.225

[259] Nishkala K. R., Rao R. R., Mutalik S., Murari M. S., Daivajna M. D. Investigations on structural, Mössbauer, dielectric, and ferroelectric properties of La doped barium

hexaferrite // Physica B: Condensed Matter. – 2023. – Vol. 664. – Art. 414954. – DOI: 10.1016/j.physb.2023.414954

[260] Mohammed J., Sharma J., Yerima K. U. [et al.]. Magnetic, Mössbauer and Raman spectroscopy of nanocrystalline Dy^{3+} – Cr^{3+} substituted barium hexagonal ferrites // Physica B: Condensed Matter. – 2020. – Vol. 585. – Art. 412115. – DOI: 10.1016/j.physb.2020.412115

[261] Baykal A., Yokuş S., Güner S., Güngüneş H., Sözeri H., Amir M. Magneto-optical properties and Mössbauer investigation of $\text{Ba}_x\text{Sr}_y\text{Pb}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrites // Ceramics International. – 2017. – Vol. 43. – P. 3475–3482. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.10.013

[262] Srikanth B., Nagendar V., Sreenath Reddy M. Influence of cobalt substitution at Ni site: on structural, magnetic, electrical and Mössbauer studies of $\text{SrNi}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ W-type hexaferrites // Ceramics International. – 2025. – Vol. 51. – P. 12748–12757. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2025.01.114

[263] Alna'washi G. A., Alsmadi A. M., Bsoul I. [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 in Physics. – 2021. – Vol. 28. – Art. 104574. – DOI: 10.1016/j.rinp.2021.104574.

[264] Nguyen T. L., Nizamov T. R., Abakumov M. A., Shchetinin I. V., Savchenko A. G., Majouga A. G. Effect of magnetite nanoparticle morphology on the parameters of MRI relaxivity // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2018. – Vol. 82. – P. 1214–1221. – DOI: 10.3103/S1062873818090150

[265] Drofenik M., Ban I., Makovec D. [et al.]. The hydrothermal synthesis of superparamagnetic barium hexaferrite particles // Materials Chemistry and Physics. – 2011. – Vol. 127. – P. 415–419. – DOI: 10.1016/j.matchemphys.2011.02.023

[266] Sadiq I., Naseem S., Ashiq M. N. [et al.]. Spin canting effect and microwave absorption properties of Sm-Mn substituted nanosized material // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2015. – Vol. 395. – P. 159–165. – DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.04.118

[267] Krycka K. L., Borchers J. A., Booth R. A. [et al.]. Origin of Surface Canting within Fe_3O_4 Nanoparticles // Physical Review Letters. – 2014. – Vol. 113, № 14. – Art. 147203. – DOI: 10.1103/PhysRevLett.113.147203

[268] Gerina M., Sanna Angotzi M., Mameli V. [et al.]. Size dependence of the surface spin disorder and surface anisotropy constant in ferrite nanoparticles // Nanoscale Advances. – 2023. – Vol. 5, № 17. – P. 4563–4570. – DOI: 10.1039/D3NA00266G

[269] Chmelyuk N. S., Nikitin A. A., Vadekhina V. V., Mitkevich V. A., Abakumov M. A. Targeted magnetic nanoparticles for beta-amyloid detection // *Pharmaceutics*. – 2024. – Vol. 16. – Art. 1395. – DOI: 10.3390/pharmaceutics16111395

[270] Gonzales M., Krishnan K. M. Phase transfer of highly monodisperse iron oxide nanocrystals with Pluronic F127 for biomedical applications // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2007. – Vol. 311. – P. 59–62. – DOI: 10.1016/j.jmmm.2006.10.1175

[271] Alzoubi F., Abu Noqta O., AlZoubi T. [et al.]. Exploring the impact of pH on the properties of citric acid-coated iron oxide nanoparticles as high-performance T₂ contrast agent for MRI applications // *Results in Engineering*. – 2023. – Vol. 18. – Art. 101206. – DOI: 10.1016/j.rineng.2023.101206

[272] Homri A., Thaljaoui R., Aljaafari A., Dhahri J. Effect of rare-earth (La) and non-magnetic (Zr) co-substitution on the structural and magnetic properties of strontium hexaferrite prepared by the Pechini method // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2026. – Vol. 189. – Art. 116710. – DOI: 10.1016/j.inoche.2026.116710.

[273] Almessiere M. A., Slimani Y., Sertkol M., Nawaz M., Baykal A., Ercan I. The impact of Zr substituted Sr hexaferrite: Investigation on structure, optic and magnetic properties // *Results in Physics*. – 2019. – Vol. 13. – Art. 102244. – DOI: 10.1016/j.rinp.2019.102244.

[274] Sözeri H., Baykal A., Ünal B. Low-temperature synthesis of single-domain Sr-hexaferrite particles by solid-state reaction route // *physica status solidi (a)*. – 2012. – Vol. 209. – P. 2002–2013. – DOI: 10.1002/pssa.201228023.

[275] Thakur A., Barman P. B., Singh R. R. Effects of La³⁺–Nd³⁺ ions and pre-calcination on the growth of hexaferrite nanoparticles prepared by gel to crystallization technique: Non-isothermal crystallization kinetics analysis // *Materials Chemistry and Physics*. – 2015. – Vol. 156. – P. 29–37. – DOI: 10.1016/j.matchemphys.2015.02.015.

[276] Kaur B., Bhat M., Licci F., Kumar R., Bamzai K. K., Kotru P. N. Dielectric characteristics of substituted M-type strontium hexaferrite crystals and their modifications on swift heavy ion irradiation // *Materials Chemistry and Physics*. – 2007. – Vol. 103. – P. 255–263. – DOI: 10.1016/j.matchemphys.2007.02.070.

[277] Mahmood Q., Afzal A., Siddiqi H. M., Habib A. Sol–gel synthesis of tetragonal ZrO₂ nanoparticles stabilized by crystallite size and oxygen vacancies // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2013. – Vol. 67. – P. 670–674. – DOI: 10.1007/s10971-013-3112-8.

[278] Auxéméry A., Philippot G., Suchomel M. R., Testemale D., Aymonier C. Stabilization of tetragonal zirconia nanocrystallites using an original supercritical-based

synthesis route // Chemistry of Materials. – 2020. – Vol. 32. – P. 8169–8181. – DOI: 10.1021/acs.chemmater.0c01550.

[279] Khajavi P, Babaluo A. A., Tavakoli A., Mirzaei A. Stabilization of the metastable tetragonal phase in zirconia nanopowders synthesized via polyacrylamide gel method // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2014. – Vol. 53. – P. 164–172. – DOI: 10.1021/ie402224m.

[280] Yang M. M., Zhang X., Zhao Z. K. [et al.]. Structural Characterization and Magnetic Properties of $\text{SrCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ Hexaferrite Synthesized by Citric Acid Sol-Gel Method // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. – 2019. – Vol. 32, № 3. – P. 763–768. – DOI: 10.1007/s10948-018-4771-z.

[281] Moon K.-S., Kang Y.-M. Synthesis, structure, and magnetic properties of M-W hexaferrite composites // Ceramics International. – 2017. – Vol. 43, № 16. – P. 14309–14313. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.07.184

[282] Leccabue F, Panizzieri R., Albanese G. [et al.]. Magnetic and Mössbauer study of coprecipitated $\text{SrNi}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ and $\text{SrCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ hexagonal ferrites // Materials Research Bulletin. – 1988. – Vol. 23, № 2. – P. 263–275. – DOI: 10.1016/0025-5408(88)90104-3

[283] You J. H., Yoo S. I. Improved magnetic properties of Zn-substituted strontium W-type hexaferrites // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – Vol. 763. – P. 459–465. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.05.296

[284] Farhadizadeh A. R., Seyyed Ebrahimi S. A., Masoudpanah S. M. Magnetic and microwave absorption properties of ZnCo-substituted W-type strontium hexaferrite // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2015. – Vol. 382. – P. 233–236. – DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.01.069

Приложение А: АКТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ
в АО «Гиредмет» им. Н.П. Сажина



ГИРЕДМЕТ
РОСАТОМ

ОРГАНИЗАЦИЯ АО «РОСАТОМ НАУКА»

**Акционерное общество
«Государственный научно-
исследовательский и проектный
институт редкометаллической
промышленности «Гиредмет»
имени Н.П. Сажина
(АО «Гиредмет» имени Н.П. Сажина)**

ул. Электродная, д. 2, стр. 1,
этаж 5, пом. VI, ком. 39, Москва, 111524
Телефон (495) 708-44-66
E-mail: info_giredmet@rosatom.ru
ОКПО 00198396, ОГРН 5087746203353
ИНН 7706699062, КПП 772001001

АКТ

об использовании результатов диссертационной работы
Щетинина Игоря Викторовича

Комиссия в составе: председателя – заместителя директора по производству, Д.И. Васильева; членов комиссии: начальника лаборатории металлургических процессов, к.т.н. В.В. Санина; научного руководителя лаборатории металлургических процессов, к.ф.-м.н. С.А. Мельникова составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы И.В. Щетинина на тему «Физические закономерности формирования структуры наноматериалов на основе ферритов для управления их функциональными характеристиками», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук, приняты АО «Гиредмет» для использования при проведении научно-исследовательских и опытно-технологических работ в области разработки магнитотвёрдых материалов с повышенными гистерезисными характеристиками.

Практический интерес представляют установленные закономерности магнитного твердения гексаферритов стронция $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ при распаде пересыщенного твёрдого раствора. Определена температурная зависимость предельной растворимости циркония и показана возможность формирования наноразмерных выделений второй фазы посредством термического старения. Старение $\text{SrFe}_{11,55}\text{Zr}_{0,45}\text{O}_{19}$ в интервале 800-900 °C сопровождается обеднением матрицы цирконием и выделением тетрагонального ZrO_2 . После старения при 850 °C в течение 15 ч формируются выделения размером 10-20 нм, а коэрцитивная сила возрастает на 33 % по сравнению с нелегированным состоянием вследствие закрепления доменных границ наноразмерными частицами второй фазы.

Установленные зависимости «состав – температура термической обработки – параметры микроструктуры – коэрцитивная сила» приняты для использования при выборе составов и режимов термической обработки магнитотвёрдых материалов. Контролируемый распад пересыщенного твёрдого раствора может использоваться как технологический

принцип целенаправленного повышения коэрцитивной силы безредкоземельных постоянных магнитов на основе гексаферритов.

Председатель комиссии:

Заместитель директора по производству

Члены комиссии:

Начальник лаборатории металлургических процессов, к.т.н.

Научный руководитель лаборатории металлургических процессов, к.ф.-м.н.



Д.И. Васильев

В.В. Санин

С.А. Мельников

15.09.2026

Приложение Б: Акт использования результатов диссертационной работы в АО «НПП «Исток» им. А.И. Шокина»



АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«ИСТОК» ИМЕНИ А.И. ШОКИНА»



Вокзальная ул., д. 2а, помещ. 1, ком. 65, г. Фрязино, г.о. Фрязино, Московская обл., Российская Федерация, 141190. Тел.: +7 (495) 465-86-80;
факс: +7 (495) 465-86-86; E-mail: info@istokmw.ru; http://www.istokmw.ru; ОКПО 07622667; ОГРН 1135050007400; ИНН/КПП 5050108496/774550001

Акт использования

Комиссия Акционерного общества «Научно-производственное предприятие «Исток» имени А.И. Шокина» в составе:

председателя комиссии – заместитель начальника НПК по научной работе
Пашков А.Н.

членов комиссии:

заместитель начальника НПК по технологическому развитию Бакланов А.В.,

заместитель начальника НПК по производству Алексеев А.А.,

начальник сектора Петров П.Г.,

составила настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Щетинина И.В. «Физические закономерности формирования структуры наноматериалов на основе ферритов для управления их функциональными характеристиками», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук, были использованы в научно-исследовательских и технологических работах АО «НПП «Исток» им. Шокина» при изготовлении экспериментальных образцов магнитотвердых гексаферритов и изделий на их основе с заданными гистерезисными характеристиками.

В ходе проведения работ использованы установленные И.В. Щетининым закономерности дисперсионного магнитного твердения гексаферритов М-типа при распаде пересыщенного твердого раствора и формировании нанодисперсных выделений вторичной фазы. В частности, использованы результаты исследования температурно-концентрационной зависимости растворимости циркония в гексаферрите стронция $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$, определяющей условия формирования пересыщенного твердого раствора при высокотемпературной обработке и его последующего контролируемого распада при старении. Для состава $\text{SrFe}_{11.55}\text{Zr}_{0.45}\text{O}_{19}$ экспериментально установлен эффективный режим старения при температуре 850 °С в течение 15 ч, при котором формируются выделения характерным размером около 10–20 нм, а коэрцитивная сила возрастает до 350 кА/м.

Установленные закономерности использованы при выборе химического состава и режимов заключительной термической обработки экспериментальных магнитотвердых ферритов, обеспечивающих формирование требуемого фазового и микроструктурного состояния и увеличение коэрцитивной силы.

Заместитель генерального директора
директор по научной работе



Щербаков С.В.