

PACS numbers: 05.45.Df, 61.43.Hv, 61.46.Km, 75.50.Ss, 75.50.Tt, 81.20.Fw, 82.70.Gg

Влияние фрактальной структуры прекурсора на процесс ферритообразования и морфологию частиц нанодисперсного гексаферрита бария *M*-типа

Е. Д. Соловьева, Е. В. Пашкова, А. Г. Белоус

*Институт общей и неорганической химии НАН Украины,
просп. Акад. Палладина, 32/34,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Исследовано влияние фрактальной структуры прекурсоров, полученных методом осаждения гидроксокарбонатов и золь–гель, на фазовые превращения при синтезе и морфологию частиц нанодисперсного гексаферрита бария *M*-типа. Определена фрактальная структура, что позволяет снизить температуру достижения однофазности и получить наночастицы гексаферрита бария с анизотропией формы в виде пластинок и стержней.

Досліджено вплив фрактальної структури прекурсорів, одержаних методом осадження гідроксокарбонатів та золь–гель, на фазові перетворення при синтезі та морфологію частинок нанодисперсного гексафериту барію *M*-типу. Визначено оптимальну фрактальну структуру, яка дозволяє знизити температуру досягнення однофазності та одержати наночастинок гексафериту барію з анизотропією форми у вигляді пластинок та стрижнів.

The effect of the fractal structure of precursors obtained by either precipitation of hydroxycarbonates or sol–gel technique on the phase transformations occurring during the synthesis and the morphology of nanodisperse *M*-type barium hexaferrite particles is studied. The optimal fractal structure is determined. Using of such a structure results in significant reduction of the single-phase temperature and makes possible fabrication of nanosize barium hexaferrite with the plate-like and rod-like shape anisotropy.

Ключевые слова: гексаферрит бария, фрактальная структура, золь–гель-синтез, нанодисперсные частицы, последовательное осаждение.

(Получено 19 октября 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Нанодисперсный гексаферрит бария со структурой магнетоплюмбита (ГФБ *M*-типа) является перспективным для получения на его основе материалов для постоянных магнитов нового поколения, для систем высокоплотной записи и хранения информации [1], для различных современных СВЧ-устройств, а также для биомедицинского применения в качестве индукторов гипертермии [2].

Для получения прекурсоров нанодисперсных частиц гексаферрита бария, можно использовать различные методы, в том числе такие, как осаждение из растворов [3], метод солевых расплавов [4], метод микроэмульсии [5], метод гидротермального синтеза [6], метод кристаллизации стёкол [7] и золь-гель-метод [8]. В данной работе прекурсоры были получены методами золь-гель-синтеза и осаждения из растворов. Выбор метода обусловлен простотой процесса синтеза, экономией времени, преимуществами дешевизны прекурсоров и возможностью получения наноразмерных порошков.

Известно, что многие прекурсоры нанодисперсных материалов могут являться объектами с фрактальными агрегатами. Процессы фрактальной агрегации зависят от условий получения прекурсора, условий его термообработки и определяют свойства конечного продукта [9, 10]. Поэтому, чтобы управлять процессом синтеза, важно исследовать влияние фрактальной структуры прекурсора на активность (ферритообразование) и морфологию частиц нанодисперсного гексаферрита бария со структурой магнетоплюмбита, что и является целью данной работы.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали исходные прекурсоры, полученные методом последовательного осаждения (I) и золь-гель-синтеза (II). Состав исследуемых образцов отвечает формуле $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Образцы серии I получали методом последовательного осаждения карбоната бария на предварительно осаждённый гидроксид железа (III) из водных растворов их солей. Использовали 1 М растворы $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и BaCl_2 марки «ч.д.а». Гидроксид железа осаждали водным раствором аммиака, а карбонат бария — аммиачно-карбонатным осадителем. Осаждение компонентов выполняли при постоянном, строго контролируемом pH, обеспечивающем полноту осаждения Fe(III) и Ba, при параллельной подаче соответствующих солей и осадителей в реактор. Осаждение FeOOH выполняли в пределах pH = 3–9, а осаждение BaCO_3 во всех экспериментах — при pH = 9. Контроль pH выполняли с помощью иономера И-160МИ (погрешность $\pm 0,03$), а регулирование pH — с помощью блока автоматического титрования БАТ-15. Полученные осадки созревали в течение 20 часов. За-

тем их фильтровали, отмывали дистиллированной водой до отсутствия в них ионов NO_3^- и Cl^- , сушили на воздухе (Т-291К).

Образцы серии II получали методом Печини. Использовали исходные реактивы: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, лимонную кислоту этиленгликоль, раствор аммиака. Нитраты Fe^{3+} и Ba^{2+} (в соотношении $\text{Fe}:\text{Ba} = 12$) растворяли в дистиллированной воде. К водному раствору солей добавляли лимонную кислоту СА в соотношении к сумме катионов металлов (мол.) $\text{CA}/\text{M} = 1,5$. Полученный раствор нагревали при температуре 360–370 К (при перемешивании) в течение 5 мин. Затем приливали рассчитанное количество этиленгликоля EG и после перемешивания — раствор аммиака для контроля pH.

Количество этиленгликоля изменяли в пределах соотношений $\text{CA}/\text{EG} = 1/2,5$ (0,4), $1/3$ (0,33), $1/3,5$ (0,285), $1/4$ (0,25) и $1/5$ (0,2) (образцы *a*, *b*, *c*, *d* соответственно). Для соотношения $\text{CA}/\text{EG} = 0,25$ готовили смеси также при pH = 7 и 9 (образцы *e'* и *e''* соответственно). Смеси растворов нагревали при $T = 363\text{--}373$ К до образования густого геля (смоля) в течение ≈ 48 ч. Затем смолу прокаливали при $T = 573$ К до образования порошкоподобного прекурсора.

Образцы серий I и II исследовали методами рентгенофазового (РФА) и полнопрофильного рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3М (CuK_α -излучение, съёмка в каждой точке 10 с). В качестве внешних стандартов использовали SiO_2 (стандарт 2 θ) и сертифицированный стандарт интенсивности — Al_2O_3 [11]. Для РФА использовали базу данных JCPDS. Количественный РФА для двухфазных образцов выполняли с помощью градуировочного графика, построенного на основе предварительно приготовленных эталонных смесей с известным содержанием фаз. Концентрации фаз в многофазных образцах определяли методом полнопрофильного рентгенофазового анализа по программе [12].

Исследование фрактальной структуры образцов серий I и II проводили методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРР). Кривые МУРР получали в вакуумной камере типа Кратки в излучении медного анода, монохроматизированном полным внутренним отражением и никелевым фильтром [13]. Съёмку выполняли в режиме многократного шагового сканирования сцинтилляционного детектора в диапазоне углов рассеяния от $0,03^\circ$ до $4,0^\circ$, что соответствует величинам волнового вектора $q = 0,022\text{--}2,86 \text{ нм}^{-1}$ ($q = 4\pi\sin\theta/\lambda$). При этом обеспечивается возможность изучения микрогетерогенных образований с размерами (определяемыми как $2\pi/q$) от 2 до 380 нм. Предварительная обработка кривых МУРР выполнялась с применением программы FFSAXS [14, 15]. При этом использовали процедуры удаления паразитного рассеяния камерой и материалом окон кюветы, нормировки рассеянной интенсивности к абсолютным единицам и введение коллимационной поправки. Для выполнения рентгенографических экспериментов исследуемые материалы в виде мелкодисперсных порошков помещали в кю-

веты толщиной 0,1–0,2 мм с окнами из лавсана толщиной 17 мкм.

Для моделирования профилей кривых МУРР использовали метод глобальных унифицированных экспоненциально-степенных функций, разработанный Г. Веаусаже [14, 15]. Уравнение, описывающее произвольное число взаимосвязанных структурных уровней, имеет вид:

$$I(q) = \sum_{i=1}^n \left(G_i \exp(-q^2 R_{g_i}^2 / 3) + B_i \exp(-q^2 R_{g_{i+1}}^2 / 3) \left\{ \left[\operatorname{erf}(q R_{g_i} / 6^{1/2}) \right]^3 / q \right\}^{-P_i} \right),$$

где G_i — коэффициент при соотношении Гинье для уровня i , — коэффициент при факторе Порода для степенной зависимости логарифма интенсивности от логарифма волнового вектора; P_i — экспонента, определяющая фрактальную размерность агрегатов на уровне i : $3 < P < 4$ — для поверхностных фракталов, $1 < P < 3$ — для массовых фракталов. Фрактальная размерность массового фрактала $D_f = P$, а фрактальная размерность поверхностного фрактала $D_s = 6 - P$. R_{g_i} — радиус вращения фрактального агрегата на уровне i .

Размер частиц ГФБ оценивали по уширению рентгеновских рефлексов 110 и 220. В качестве эталона использовали ГФБ, прокалённый при температуре 1673 К в течение 5 ч. Линейное уширение линий β вычисляли по формуле $\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$, где B — общее линейное уширение исследуемой линии до внесения поправки b . Размер частиц рассчитывали по формуле Шеррера:

$$D = 0,9Q / \beta_{nkl} \cos \theta_{nkl} [16].$$

Микрофотографии получены на ПЭМ-125К фирмы «Selmi».

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблицах 1 и 2 представлены результаты моделирования кривых МУРР прекурсоров, полученных методом последовательного осаждения при различных рН (I) и методом золь-гель-синтеза с различным соотношением СА/ЕГ и при разных рН (II) соответственно.

Из таблицы 1 видно, что кривые МУРР образцов a , v , z серии (I) характеризуются двухуровневой фрактальной организацией частиц ($M \rightarrow S$, $M \rightarrow S$, $M \rightarrow M$). Только для образца, полученного при рН = 4,3 (табл. 1, образец b) характерна трёхуровневая фрактальная организация типа $M \rightarrow M \rightarrow S$. Из приведённых результатов видно, что фракталы первого структурного уровня агрегации для всех прекурсоров серии I являются массовыми.

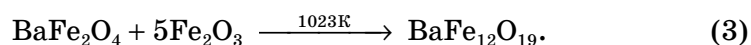
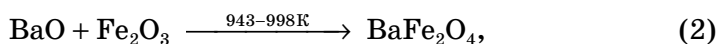
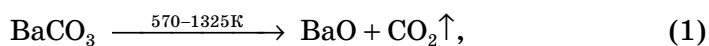
Как следует из результатов РФА (табл. 3) при термообработке порошков серии I образование ГФБ проходит через стадию термиче-

ТАБЛИЦА 1. Структурные параметры* прекурсоров серии I, полученных методом осаждения при различных условиях.

Образцы	pH осаждения	Уровень агрегации	Тип фрактала	s	D	R_g , нм	d_{sph} , нм
<i>a</i>	3,5	1	<i>M</i>	1,4	1,4	27	7,0
		2	<i>S</i>	3,7	2,3	12,6	32,5
<i>б</i>	4,3	1	<i>M</i>	1,3	1,3	2,7	7,0
		2	<i>M</i>	2,2	2,2	8,9	23,1
		3	<i>S</i>	3,7	2,3	25,1	64,7
<i>в</i>	6,0	1	<i>M</i>	1,96	1,96	2,4	6,2
		2	<i>S</i>	3,15	2,85	8,9	23,1
<i>г</i>	9,0	1	<i>M</i>	2,0	2,0	2,6	6,7
		2	<i>M</i>	2,6	2,6	15,7	40,5

Примечание: *M* — массовый фрактал, *M* — поверхностный фрактал; s — наклон скейлингового участка кривой МУР, представленной в двойных логарифмических координатах; D — фрактальная размерность; R_g — радиус вращения фрактального агрегата, d_{sph} — диаметр частицы в приближении её сферической формой, $d_{sph} = 2,58R_g$. *Получены подгонкой унифицированных функций кривых МУРР.

ского разложения карбоната бария и образования промежуточной фазы моноферрита бария согласно уравнениям:



Как видно из табл. 3 для прекурсора, полученного при pH = 4,3, однофазный продукт ГФБ образуется при более низкой температуре (1173 К) по сравнению с другими образцами, т.е. данный прекурсор, характеризующийся фрактальной структурой типа $M \rightarrow M \rightarrow S$, при синтезе ГФБ является наиболее активным из исследуемых образцов.

Из таблицы 2 видна склонность прекурсоров серии II к образованию простых (однотипных) поверхностных образцов типа S и $S \rightarrow S$. Только при эквимолярном соотношении СА/ЕГ = 0,33 (1 моль трёхосновной СА/3 моль ЕГ) образуется трёхуровневая, сложная фрактальная структура типа $S \rightarrow M \rightarrow S$ (табл. 2, образец б). На основании результатов РФА образцов II (табл. 4) мы наблюдаем существенное различие не только в активности прекурсоров, но также и в механизмах синтеза ГФБ. Так, синтез ГФБ при термообработке прекурсора с одноуровневой фрактальной организацией типа S проходит через ряд промежуточных соединений оксидов бария и железа (BaFeO_{2,5}, BaFeO₃₋₇, BaFeO_{5,5}, BaFe₂O₄). При термообработке других

ТАБЛИЦА 2. Структурные параметры* прекурсоров серии II гексаферрита бария, полученного при различных условиях золь-гель-синтеза.

Образцы	Условия синтеза		Уровень агрегации	Тип фракталов	s	D	R_g , нм	d_{sph} , нм
	СА/EG	pH						
<i>a</i>	0,44 (1/2,5)	8	1	<i>S</i>	-3,5	2,5	5,87	15,14
<i>б</i>	0,33 (1/3)	8	1	<i>S</i>	-3	3	3,1	8
			2	<i>M</i>	-2,4	2,4	8,5	21,9
			3	<i>S</i>	-3,4	2,6	24	61,9
<i>в</i>	0,285 (1/3,5)	8	1	<i>S</i>	-3,6	2,5	6,19	15,97
<i>г</i>	0,25 (1/4)	8	1	<i>S</i>	-3,5	2,5	3,5	9
			2	<i>S</i>	-3,1	2,9	9,2	23,8
<i>г'</i>	0,25 (1/4)	7	1	<i>S</i>	-3,8	2,2	3,7	9,5
			2	<i>S</i>	-3,1	2,9	17,5	45
<i>г''</i>	0,25 (1/4)	9	1	<i>S</i>	-3,8	2,2	3,5	9
			2	<i>S</i>	-3	3	13	33,7
<i>д</i>	0,2 (1/5)	8	1	<i>S</i>	-3,3	2,7	3	7,7
			2	<i>S</i>	-3	3	10	25,8

*Получены подгонкой унифицированных функций кривых малоуглового рассеяния рентгеновских лучей.

золь-гель-прекурсоров с фрактальной структурой $S \rightarrow S$ и $S \rightarrow M \rightarrow S$ образование ГФБ проходит согласно уравнениям (1)–(3).

Из таблицы 4 видно, что образец со структурой $S \rightarrow M \rightarrow S$ (СА/EG = 0,33) характеризуется наименьшей температурой достижения однофазности, что составляет 1073 К. Отсюда следует, что из исследуемых прекурсоров серии II наиболее активным является прекурсор, характеризующийся сложной трёхуровневой фрактальной структурой типа $S \rightarrow M \rightarrow S$, а наименее активными — образцы с одноуровневой фрактальной структурой типа *S*, для которых величина температуры образования однофазного продукта лежит в пределах 1173–1473 К.

На основании анализа результатов РФА прекурсоров I и II (табл. 3 и 4) и параметров их фрактальных структур (табл. 1 и 2) установлена корреляция активности прекурсоров с фрактальной размерностью фракталов первого структурного уровня.

Для образцов I это хорошо демонстрирует зависимость выхода ГФБ (C , %), фрактальной размерности прекурсоров первого структурного уровня серии I (D_f) и размера частиц (d , нм) от pH осаждения FeOOH (рис. 1).

ТАБЛИЦА 3. Фазовый состав прокалённых образцов ГФБ в зависимости от условий синтеза осаждённых прекурсоров (серии I) и температуры прокалывания (2 ч).

№	pH				
	T, K	3,5	4,3	6	9
1	973	α -Fe ₂ O ₃ , BaFe ₂ O ₄ , BaCO ₃	α -Fe ₂ O ₃ , BaFe ₂ O ₄ , BaCO ₃	α -Fe ₂ O ₃ , BaFe ₂ O ₄ , BaCO ₃	α -Fe ₂ O ₃ , BaFe ₂ O ₄ , BaCO ₃
2	1073	α -Fe ₂ O ₃ (48)*, ВНФ (41), BaFe ₂ O ₄ (16)	ВНФ (64), α -Fe ₂ O ₃ (28.8), BaFe ₂ O ₄ (7,2)	ВНФ (48.8), α -Fe ₂ O ₃ (27.9), BaFe ₂ O ₄ (23.3)	α -Fe ₂ O ₃ (49.4), BaFe ₂ O ₄ (25.9), ВНФ (24.7)
3	1173	ВНФ (84.3), α -Fe ₂ O ₃ (10.8), BaFe ₂ O ₄ (4.9)	ВНФ (100)	ВНФ (76.2), α -Fe ₂ O ₃ (23.8)	ВНФ (69.9), α -Fe ₂ O ₃ (19.3), BaFe ₂ O ₄ (10.8)
5	1273	ВНФ (100)	ВНФ (100)	ВНФ (85), α -Fe ₂ O ₃ (15)	ВНФ (73.7), α -Fe ₂ O ₃ (13.8)*, BaFe ₂ O ₄ (12.5)
8	1373	ВНФ (100)	ВНФ (100)	ВНФ (100)	ВНФ (92), α -Fe ₂ O ₃ (8)

*В скобках — содержание фазы в %.

ТАБЛИЦА 4. Фазовый состав прокалённых образцов ГФБ в зависимости от условий золь-гель-синтеза пре-курсов (серии П) и температуры прокаливания (2 ч).

№ п/п	Условия синтеза		Фазовый состав*						
	Отношение СА/ЕГ, мол.	рН	873 К	973 К	1073 К	1173 К	1273 К	1373 К	
1	0,44 (1/2,5)	8	α -Fe ₂ O ₃ , γ -Fe ₂ O ₃ , BaCO ₃ , Fe ₃ O ₄ , BaFeO _{2,5}	α -Fe ₂ O ₃ , BaFeO _{3-γ} , BaCO ₃	α -Fe ₂ O ₃ , ГФБ, γ -Fe ₂ O ₃ , α -Fe ₂ O ₃ , BaCO ₃ , BaFe ₂ O ₄ (следы)	α -Fe ₂ O ₃ , BaFeO _{3-γ} , BaCO ₃ , Fe ₃ O ₄ (о.р.)	α -Fe ₂ O ₃ , ГФБ, BaCO ₃ , BaFe ₃ O _{5,5}	ГФБ, α -Fe ₂ O ₃ , BaFe ₂ O ₄	ГФБ, α -Fe ₂ O ₃ , BaFe ₂ O ₄
2	0,33 (1/3)	8	γ -Fe ₂ O ₃ , BaCO ₃ , ГФБ, α -Fe ₂ O ₃ , BaFe ₂ O ₄	ГФБ, γ -Fe ₂ O ₃ , α -Fe ₂ O ₃ , BaCO ₃ , BaFe ₂ O ₄ (следы)	ГФБ	ГФБ	ГФБ	ГФБ	ГФБ
3	0,285 (1/3,5)	8	α -Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , γ -Fe ₂ O ₃ , BaFeO _{2,5}	α -Fe ₂ O ₃ , BaFeO _{3-γ} , BaCO ₃ , Fe ₃ O ₄ (о.р.)	α -Fe ₂ O ₃ , BaFeO _{3-γ} , Fe ₃ O ₄ (о.р.)	α -Fe ₂ O ₃ , ГФБ, BaCO ₃ , BaFeO _{3-γ}	α -Fe ₂ O ₃ , ГФБ, BaCO ₃ , BaFeO _{3-γ}	ГФБ, α -Fe ₂ O ₃ , BaFe ₂ O ₄	ГФБ, α -Fe ₂ O ₃ , BaFe ₂ O ₄
4	0,25 (1/4)	7	γ -Fe ₂ O ₃ , BaCO ₃ , ГФБ, α -Fe ₂ O ₃ , BaFe ₂ O ₄	γ -Fe ₂ O ₃ , ГФБ, BaCO ₃ , BaFe ₂ O ₄ , α -Fe ₂ O ₃	ГФБ, BaFe ₂ O ₄ , BaCO ₃ (следы)	ГФБ, BaCO ₃ (следы)	ГФБ, BaCO ₃ (следы)	ГФБ	ГФБ
5	0,25 (1/4)	8	γ -Fe ₂ O ₃ , BaCO ₃ , ГФБ, α -Fe ₂ O ₃ , BaFe ₂ O ₄	γ -Fe ₂ O ₃ , BaCO ₃ , ГФБ, BaFe ₂ O ₄ , α -Fe ₂ O ₃	ГФБ, α -Fe ₂ O ₃ , BaCO ₃ , BaFe ₂ O ₄	ГФБ, α -Fe ₂ O ₃ , BaCO ₃ , BaFe ₂ O ₄	ГФБ, α -Fe ₂ O ₃ , BaCO ₃ , BaFe ₂ O ₄	ГФБ	ГФБ
6	0,25 (1/4)	9	γ -Fe ₂ O ₃ , BaCO ₃ , ГФБ, α -Fe ₂ O ₃ , BaFe ₂ O ₄	γ -Fe ₂ O ₃ , BaCO ₃ , ГФБ, α -Fe ₂ O ₃ , BaFe ₂ O ₄ , BaCO ₃	ГФБ, γ -Fe ₂ O ₃ , BaFe ₂ O ₄ , α -Fe ₂ O ₃ , BaCO ₃	ГФБ, γ -Fe ₂ O ₃	ГФБ, γ -Fe ₂ O ₃	ГФБ	ГФБ
7	0,2 (1/5)	8	γ -Fe ₂ O ₃ , BaCO ₃ , ГФБ, BaFe ₂ O ₄	ГФБ, γ -Fe ₂ O ₃ , BaCO ₃ , BaFe ₂ O ₄	ГФБ, BaCO ₃ (г)	ГФБ, BaCO ₃ (г)	ГФБ, BaCO ₃ (г)	ГФБ	ГФБ

* На первом месте указана преобладающая фаза, остальные — в убывающем порядке.

** На дифрактограммах присутствуют рефлексы, близкие к фазам BaFeO_{3- γ} с различным значением γ .

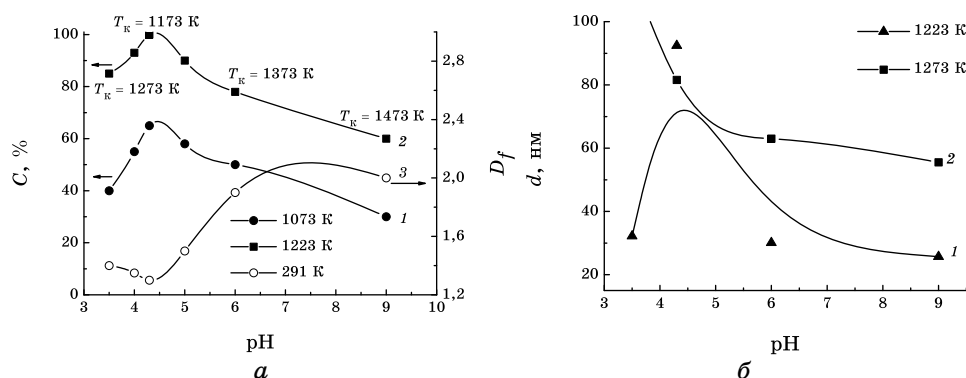


Рис. 1. Зависимость выхода ГФБ (C , % — 1, 2), фрактальной размерности прекурсоров первого структурного уровня серии I (D_f — 3) (а) и размера частиц (d , нм — 1, 2) (б) от рН осаждения. T_k — температура достижения однофазности при различных рН (3,5, 4,3, 6 и 9).

Информацию о построении агрегатов фрактального объекта можно получить из величины фрактальной размерности (D) [13, 14]. Фрактальная размерность массового фрактала (D_f) изменяется в пределах $1 < D_f < 3$. Чем больше D_f , тем компактнее фрактальный объект. Фрактальная размерность поверхностного фрактала (D_s) изменяется в пределах $2 < D_s < 3$. Чем выше D_s , тем более грубой является поверхность фрактального объекта.

Поскольку наноструктуры первого структурного уровня являются «кирпичиками» из которых слагаются иерархические наноструктуры на более высоких размерных уровнях, их влияние на свойства фрактального объекта может быть определяющим.

Как следует из рис. 1, максимум на кривых C –рН отвечает минимуму на кривых D_f –рН при рН = 4,3. Минимальные значения D_f указывают на то, что массово-фрактальные агрегаты данного прекурсора (рН = 4,3) по сравнению с такими же (массовыми) фракталами других прекурсоров характеризуются наиболее рыхлой структурой (по всему объёму фрактала) со слабыми связями между частицами [17, 18]. Такая фрактальная структура является благоприятной для твердофазного синтеза при температурах, для которых усиливается роль диффузионных процессов. Рыхлость фракталов и малое сцепление между частицами способствует взаимному скольжению частиц относительно друг друга, что делает возможным механизм прямого перемещения частиц [19] как в пределах одного фрактала, так и между фракталами. Это приводит к ускорению ферритообразования. В рыхлых структурах снижается сопротивление пограничному скольжению частиц и их ориентационной подстройке, которые являются основными механизмами роста и уплотнения частиц (зерна) при сравнительно низких температурах [19, 20]. Вероятно, поэтому

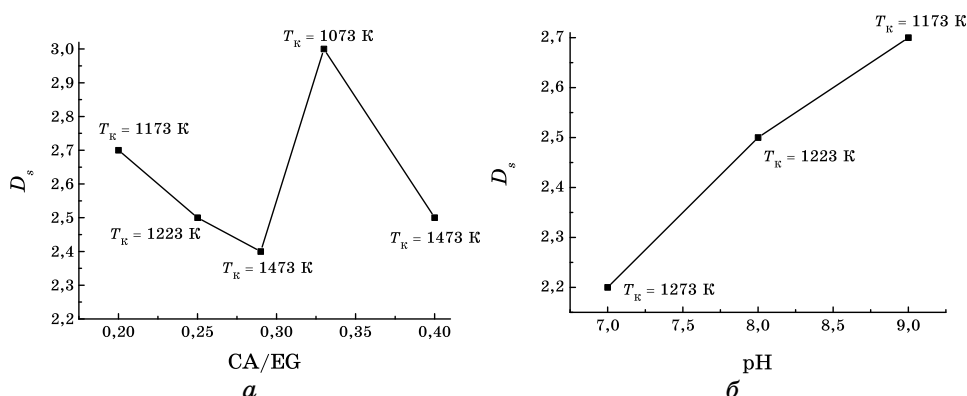


Рис. 2. Зависимость фрактальной размерности (D_s) золь–гель-прекурсоров (серия II) первого структурного уровня от соотношения СА/ЕГ (при рН = 8) (а) и рН золь–гель-системы СА/ЕГ = 0,25 (б). T_k — температура достижения однофазности при различных соотношениях СА/ЕГ (а) и рН (б).

максимум на кривых C –рН (рис. 1, а; 1, 2) совпадает с максимумом на кривой d –рН (рис. 1, б, 1). Из рисунка 1, б видно, что с увеличением температуры прокаливания прекурсоров от 1223 К (кривая 1) до 1273 К (кривая 2) происходит укрупнение частиц для прекурсоров, полученных при рН = 3,5, 6 и 9. Рост размера частиц при термообработке прекурсора, полученного при рН = 4,3, видимо, заканчивается при $T = 1223$ К (температура достижения однофазности) (табл. 1).

Для прекурсоров серии II также наблюдается корреляция активности прекурсоров с фрактальной размерностью фракталов первого структурного уровня. Это хорошо видно из приведённых на рис. 2 кривых зависимости фрактальной размерности (D_s) и температур достижения однофазности образцов при термообработке (T_k) от соотношения СА/ЕГ при рН = 8 (рис. 2, а) и рН золь–гель-систем при СА/ЕГ = 0,25 (рис. 2, б). Из рисунка 2, а видно, что образец, полученный при соотношении СА/ЕГ = 0,33, характеризуется наиболее грубой поверхностью ($D_s = 3$). Такая структура является благоприятной для диффузии катионов. Поэтому температура достижения однофазности наименьшая среди всех остальных прекурсоров данной серии составляет 1073 К.

На рисунке 3 представлены микрофотографии образцов а и б серии I и образцов в и г серии II, прокалённых при $T = 1273$ К и 1173 К соответственно. Из рисунка 3 видно, что при использовании в качестве прекурсора образцов с рН осаждения FeOОН равном 4,3 (образец б) можно получить практически монодисперсные наночастицы ($d = 60$ – 65 нм) с анизотропией формы в виде пластинок. При использовании золь–гель-прекурсора можно получить частицы ГФБ с анизотропией формы в виде пластинок ($D_{cp} = 90$ нм) и наностержней ($l_{cp} = 110$ нм,

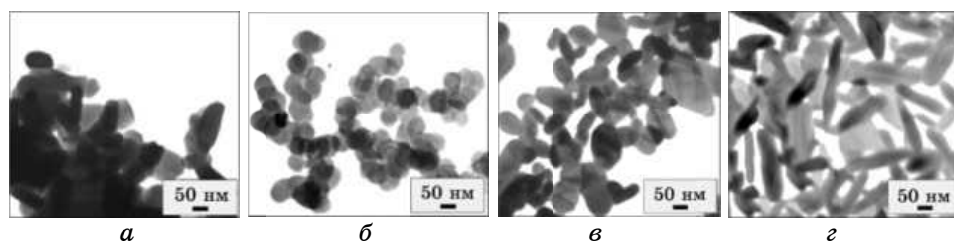


Рис. 3. Микрофотографии прокалённых ($T = 1273 \text{ K}$) образцов серии I, полученных при различных pH осаждения (*a* и *б* — осаждение при $\text{pH} = 3,5$ и $4,3$ соответственно) и прокалённых ($T = 1173 \text{ K}$) образцов серии II, полученных золь-гель-методом с различным соотношением СА/ЕГ и при разных pH (*в* и *г* — СА/ЕГ = $0,25$, $\text{pH} = 9$ и СА/ЕГ = $0,33$, $\text{pH} = 8$ соответственно).

$d_{\text{ср.}} = 25 \text{ нм}$) при соотношении СА/ЕГ = $0,33$ (образец *г*), что имеет большое значение для получения высококоэрцитивных материалов.

3. ВЫВОДЫ

Исследовано влияние фрактальной структуры прекурсоров, полученных методами осаждения гидрокарбонатов и золь-гель, на фазовые превращения при синтезе и морфологию наночастиц гексаферрита бария *M*-типа.

Показана склонность прекурсоров, полученных методом осаждения гидрокарбонатов к образованию сложных (разнотипных) фракталов типа $M \rightarrow S$, $M \rightarrow M \rightarrow S$, а золь-гель-методом — к образованию простых фракталов типа S , $S \rightarrow S$.

Установлена корреляция активности (реакционной способности) прекурсоров с фрактальной размерностью первого структурного уровня.

Определена оптимальная фрактальная структура из исследуемых прекурсоров гексаферрита бария, характеризующаяся многоуровневой (трёхуровневой) сложной структурой (с различным типом уровней) типа $M \rightarrow M \rightarrow S$, $S \rightarrow M \rightarrow S$ с малой величиной фрактальной размерности 1-го уровня фрактальной организации для массовых фракталов ($D_f \leq 2$) и большой ($D_s \rightarrow 3$) — для поверхностных.

Использование гидрокарбонатных прекурсоров с оптимальной фрактальной структурой ($M \rightarrow M \rightarrow S$, $D_f = 1,3$) позволяет снизить температуру достижения однофазности гексаферрита на $323\text{--}423 \text{ K}$ (по сравнению с другими гидрокарбонатными прекурсорами) и получить практически монодисперсные наночастицы ($d = 60 \text{ нм}$) с анизотропией формы в виде пластинок.

Использование золь-гель-прекурсоров со структурой ($S \rightarrow M \rightarrow S$, $D_s = 3$) позволяет снизить температуру достижения однофазности на $373\text{--}673 \text{ K}$ (по сравнению с другими золь-гель-прекурсорами) и по-

лучить наночастицы с анизотропией формы в виде пластинок ($D_{\text{ср.}} = 90$ нм) и стержней ($l_{\text{ср.}} = 110$ нм, $d_{\text{ср.}} = 25$ нм).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. F. Lei, L. Xiagang, Y. Zhang et al., *Nano Letters*, **3**, No. 6: 757 (2003).
2. P. Veverka, E. Pollert, K. Zaveta et al., *Nanotechnology*, **19**: 215705 (2008).
3. J. Matutes-Aquino, S. Díaz-Castañón et al., *Scripta Mater.*, **42**: 295–299 (1999).
4. T. S. Chin, S. L. Hsu, and M. C. Deng, *J. Magn. Magn. Mater.*, **120**: 64–68 (1993).
5. B. J. Palla, D. O. Shah, P. Garcia-Casillas, and J. Matutes-Aquino, *J. Nanopart. Res.*, **1**: 215 (1999).
6. X. Liu, J. Wang, L. M. Gan, and S. C. Ng, *J. Magn. Magn. Mater.*, **195**: 452 (1999).
7. C. K. Lee, Y. Berta, and R. F. Speyer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**: 183 (1996).
8. A. Mali and A. Ataie, *Scripta Mater.*, **53**: 1065 (2005).
9. Ю. Д. Третьяков, *Твердофазные реакции* (Москва: Химия: 1978).
10. В. К. Иванов, А. Н. Баранов, Д. В. Капустин, Ю. Д. Третьяков, *Неорганические материалы*, **33**, № 7: 830 (1997).
11. *Certificate of Analysis: Standard Reference Material 1976, Instrument Sensitivity Standard for X-Ray Powder Diffraction* (Gaithersburg: Natl. Inst. of Standards and Technology: 1991).
12. C. G. Vonk, *FFSAXS's Program for the Processing of Small-Angle X-Ray Scattering Data* (Geleen: DSM: 1974), p. 83.
13. Ю. С. Липатов, В. В. Шилов, Ю. П. Гомза и др., *Рентгенографические методы изучения полимерных систем* (Киев: Наукова думка: 1982).
14. G. Beaucage, *J. Appl. Crystallogr.*, No. 28: 717 (1995).
15. G. Beaucage, *J. Appl. Crystallogr.*, No. 29: 134 (1996).
16. С. П. Губин, Ю. А. Кокшаров, Г. Б. Хомутов, Г. Ю. Юрков, *Успехи химии*, **74**, № 6: 540 (2005).
17. А. П. Шпак, В. В. Шилов, О. А. Шилова, Ю. А. Куницкий, *Диагностика наночастиц. Многоуровневые фрактальные наноструктуры* (Киев: Академперіодика: 2004), ч. II.
18. Е. Федер, *Фракталы* (Москва: Мир: 1992).
19. С. P. Nimai, F. Tatsuo et al., *J. Mater. Lett.*, **59**: 468 (2005).
20. В. В. Ищенко, О. А. Шляхтин, Н. Н. Олейников, И. С. Соколов, Х. Альтенбург, Ю. Д. Третьяков, *Доклады РАН*, **356**, № 5: 645 (1997).