

ВЫВОДЫ

1. Сопоставлены результаты изучения термической устойчивости гидратов сульфатов Mn, Fe, Co, Ni, Cu и Zn, полученные на двух различных дериватографах — современного типа (NETZSCH) и на дериватографе классического типа (Паулик-Паулик-Эрдей). Показано, что при использовании специальных стеклянных ампул последний позволяет получить результаты, не сильно отличающиеся от равновесных и допускающие их термодинамическую обработку.

2. Установлено, что как на воздухе, так и при давлении паров воды, равном 1 атм, моногидраты сульфатов обладают сравнительно высокой термической устойчивостью. Это позволяет синтезировать эти моногидраты с высокой степенью стехиометрии, и их можно использовать для приготовления точных аналитических стандартов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Дудкина Е. Н.* Синтез и термическая устойчивость низших гидратов хлоридов некоторых металлов: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01. Бел. гос. ун-т. Минск, 2009. 24 с.
2. *Киргинцев А. Н., Трушников Л. Н., Лаврентьева В. Г.* Растворимость неорганических веществ в воде: Справочник. Л., 1972. 248 с.
3. *Galwey A. K.* // *Thermochim. Acta* 2000. Vol. 355, P. 181—238.
4. *Polyachenok O. G., Dudkina E. N., Polyachenok L. D.* // *J. Chem. Thermodyn.* 2009. Vol. 41. P. 414—419.

УДК 537.622

Т. А. САВИЦКАЯ, В. В. ПАНЬКОВ, К. И. ЯНУШКЕВИЧ,
И. М. КИМЛЕНКО, А. В. СЕМЧЕНКО, В. Е. ГАЙШУН, Ю. А. ФЕДОТОВА

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МАТРИЦ, СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ Fe, Ni, Co

Среди нанокompозитов следует выделять материалы, представляющие собой совокупность наноразмерных частиц, компактированных в макроструктуру, и композиты, содержащие включения наноразмерных частиц. Наиболее интенсивно исследуются композиты, обладающие магнитными свойствами и свойствами полупроводников. Несомненный интерес представляют композиты на основе диоксида кремния в качестве матрицы и 3d-металлов, либо их оксидов в качестве диспергированной фазы. Такие материалы обладают специфическим сочетанием магнитных, оптических, электрических свойств и могут быть использованы при создании переключателей, устройств магнитной записи, хранения информации, поглотителей СВЧ-излучения и т. д. Синтез композитов с диоксидом кремния основан на гидролизе кремнийорганических соединений. Матрицы диоксида кремния, наполненные частицами металлов, либо их оксидов, получают золь-гель методом. В зависимости от целей практического использования композитов, наполнение оксидами может осуществляться различ-

ными способами [1, 2]. Цель настоящей работы — получение композитов на основе диоксида кремния и оксидов 3d-металлов Fe, Co, Ni в наноразмерном состоянии, исследование их кристаллической структуры и магнитных свойств.

СИНТЕЗ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез композитов выполнен золь-гель методом в последовательности, приведенной в работе [3]. Модифицирующие компоненты вводились в свежеприготовленный золь в виде солей $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в количестве 13,5 и 40,5 % при соотношении Ni (Co) : Fe = 1 : 2 (в пересчете на оксиды). Переход золя в гель осуществлялся на воздухе при температуре $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 5 дней. Образовавшиеся после удаления воды ксерогели подвергались термообработке. Термообработка композитов проведена в режиме ступенчатого отжига в диапазоне температур 473—1173 К. Комплексные исследования фазового состава, кристаллической структуры и магнитных свойств синтезированных композитов осуществлены на порошках.

Рентгенофазовый анализ выполнен в CuK_α -излучении в интервале углов $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ в режиме набора информации по точкам на рентгеновском аппарате ДРОН-3. Шаг по углу составлял $\Delta 2\theta = 0,01^\circ$ и $0,03^\circ$. Время набора информации в точке отсчета $\tau = 3$ с.

Исследование морфологии поверхности и состава осуществлено методом просвечивающей и сканирующей (растровой) электронной микроскопии соответственно на оборудовании M125K и LEO 1455 VP.

Изучение спектров зеемановского сверхтонкого расщепления выполнено методом ядерной гамма-резонансной спектроскопии на спектрометре MS-2000 при температурах -80 и 300 К.

Удельная намагниченность композитов изучена пондеромоторным методом в магнитном поле 0,86 Тесла и интервале температур 77—850 К в режиме «нагревание — охлаждение» [4]. Полевые зависимости удельной намагниченности получены вибрационным методом при 300 К в магнитных полях $H \pm 14$ Тесла.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенограммы синтезированных композитов представлены на рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа показали на различное содержание фаз NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 и Fe_2O_3 в синтезированных составах. Установлено, что полученные композиты представляют собой матрицу кремнезема, в основном заполненную частицами различной зернистости ферритов никеля и кобальта.

Результаты сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии свидетельствуют об относительно равномерном распределении в матрице кремнезема, представленной сферическими частицами микронного размера, наноразмерных частиц с зерном ≈ 20 нм (рис. 2, а). На относительную фазовую однородность полученных нанокompозитов указывают также профилограммы сечения, построенные путем реконструирования объемных изображений микро-рельефа поверхности (рис 2, б).

О присутствии наноразмерных частиц в синтезированных золь-гель матрицах свидетельствуют и данные ЯГР спектроскопии на ядрах ^{57}Fe (рис. 3). Спектры ядерного гамма-резонанса содержат, как минимум, две магнитные подре-

шетки с хорошим разрешением шести линий зеемановского расщепления. Этот экспериментальный факт указывает на ферримагнитную природу магнитного упорядочения в композитах. Присутствие в мессбауэровских спектрах линий с нулевым изомерным сдвигом позволяет предположить, что некоторая доля железосодержащих частиц находится в суперпарамагнитном состоянии. Это может быть следствием того, что небольшое их количество имеет диаметр меньше однодоменного ($d < 14$ нм) [5]. Сопоставляя площади линий зеемановской шестерки магнитного расщепления и линии с нулевым изомерным сдвигом, оценено количество ($\sim 5\text{--}8\%$) содержания в композите частиц с $d < 14$ нм.

Изучение температурных зависимостей удельной намагниченности и обратной магнитной восприимчивости синтезированных композитов позволило определить их температуры Кюри (T_C). Результаты магнитных измерений показывают, что температура перехода в парамагнитное состояние практически не зависит от общего количества солей, введенных в золь. Температура Кюри заключена в интервале $810 \leq T_C \leq 830$ К в случае, если в состав дисперсной фазы входит феррит никеля, и $740 \leq T_C \leq 790$ К для феррита кобальта. Экспе-

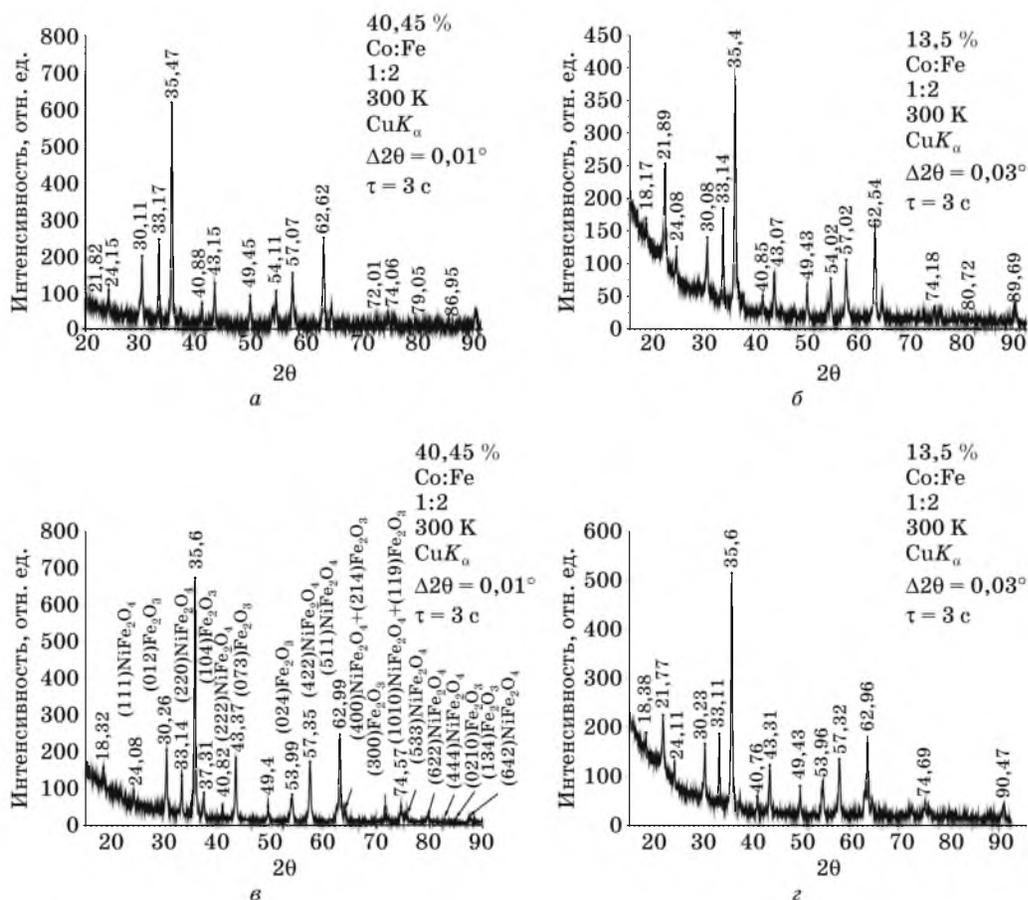


Рис. 1. Рентгенограммы Fe-Co- (а, б) и Fe-Ni- (в, г) содержащих золь-гель матриц

римент показал, что уменьшение содержания количества солей железа в исходном золе приводит к понижению температуры Кюри на $20 \div 40$ К. Велика вероятность, что это может быть обусловлено и изменением дисперсности зерен магнитоактивных частиц. Величина удельной намагниченности зависит от состава образца и достигает $\sim 15 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ для феррита никеля и $\sim 25 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ для феррита кобальта при низких температурах. При уменьшении общего количества солей, введенных в исходный золе, удельная намагниченность композитов также уменьшается. Следует отметить важный результат, полученный при изучении температурных зависимостей удельной намагниченности:

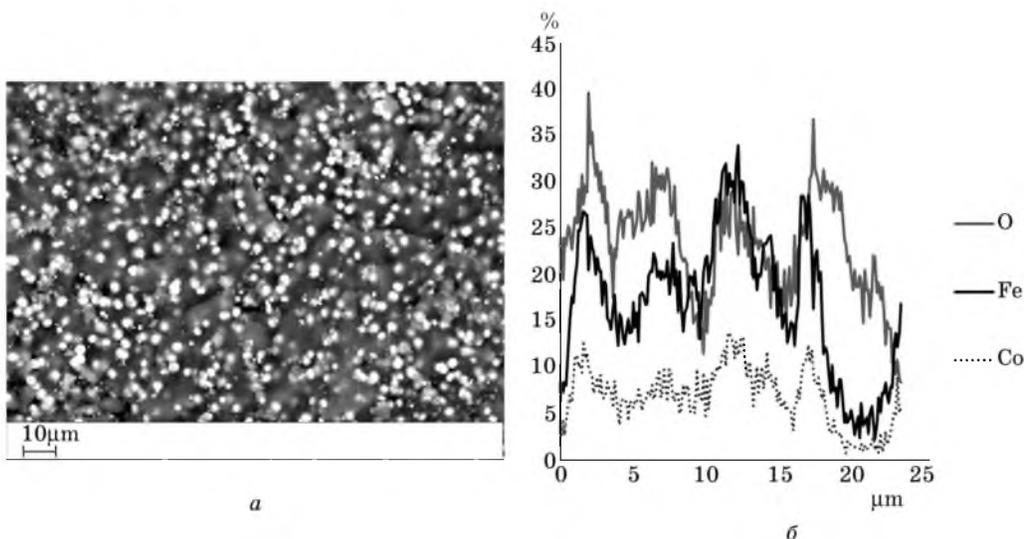


Рис. 2. Микрофотография (СЭМ) (а) и профилограмма сечения (б) Fe-Co-содержащего нанокompозита (общее содержание солей в золе 40,5 %, соотношение оксидов Co : Fe = 1 : 2)

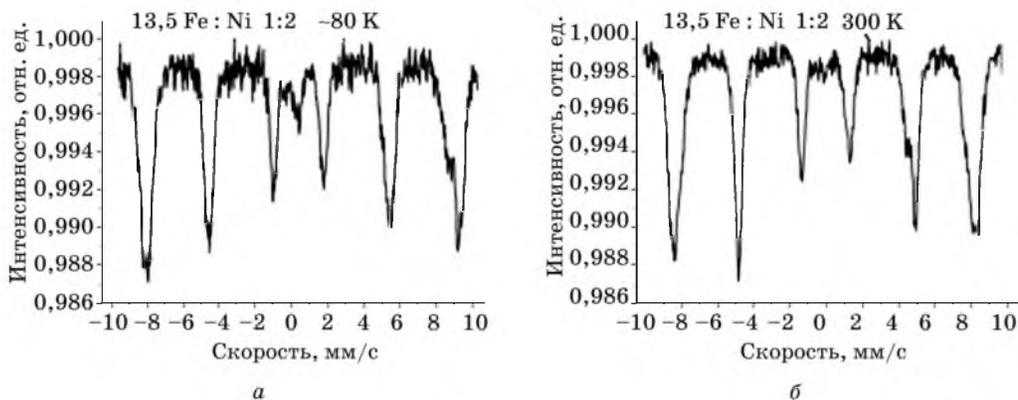


Рис. 3. Спектры ЯГР Fe-Ni-содержащего нанокompозита (общее содержание солей в золе 13,5 %, соотношение оксидов Ni : Fe = 1 : 2) при температуре -80 К (а) и 300 К (б)

ход зависимостей нагрева и охлаждения практически одинаков (рис. 4). Этот экспериментальный факт имеет практическую значимость. Магнитные свойства синтезированных композитов устойчивы и обратимы в диапазоне температур $77 \leq T \leq 850$ К.

Результаты изучения петель магнитного гистерезиса представлены на рис. 5.

Параметры и форма петель магнитного гистерезиса характерны для ферритов. Петли магнитного гистерезиса композитов при содержании солей в золе 40,5 % и 13,5 %, соотношении $\text{Co} : \text{Fe} = 1 : 2$ свидетельствуют о небольших значениях остаточной удельной намагниченности и коэрцитивной силы, соответственно $\sim 12 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$, $\sim 0,15$ Тесла и $\sim 6 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$, $\sim 0,15$ Тесла. Величины основных параметров петель магнитного гистерезиса приемлемы для использования синтезированных композитов при создании технических устройств различного назначения.

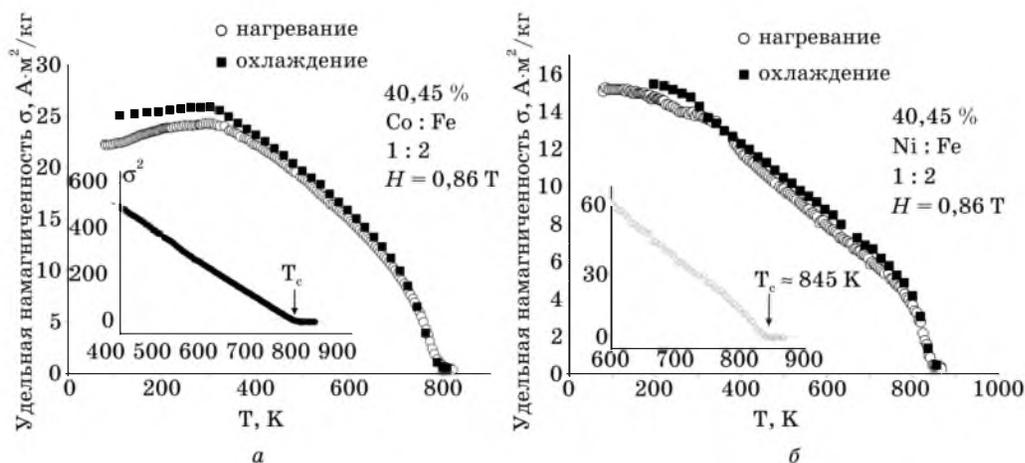


Рис. 4. Температурные зависимости удельной намагниченности Fe-Co- (а) и Fe-Ni-содержащих золь-гель матриц (б)

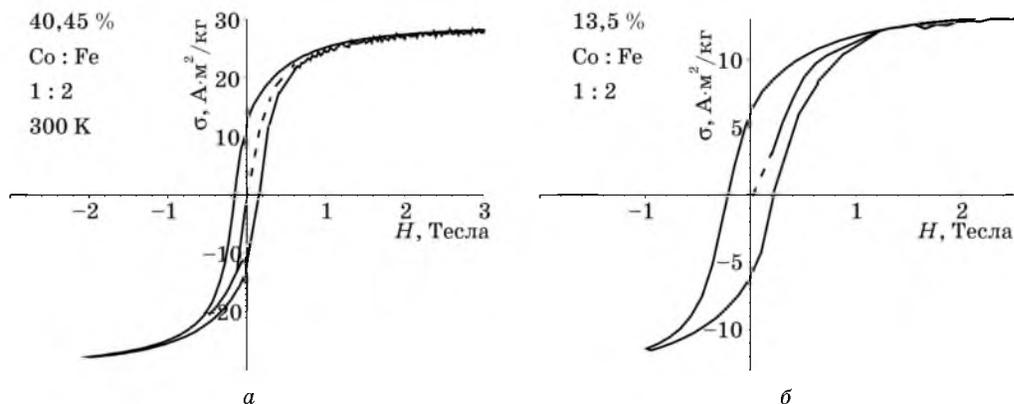


Рис. 5. Петли магнитного гистерезиса Fe-Co-содержащей золь-гель матрицы:
а — общее содержание солей в золе 40,5 %;
б — 13,5 %, соотношение оксидов $\text{Co} : \text{Fe} = 1 : 2$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием тетраэтоксисилана синтезированы многокомпонентные композиты, содержащие соединения на основе Fe, Co и Ni. Изучены особенности кристаллического упорядочения и определен состав. Установлено, что впервые полученные композиты обладают достаточно высокими температурами магнитного разупорядочения (T_C). Определены основные магнитные характеристики новых композитов: удельная намагниченность, магнитная восприимчивость, коэрцитивная сила. При изучении температурных зависимостей удельной намагниченности выявлено наличие обратимости магнитных свойств в широком интервале температур. Это позволит устройствам на основе композитов функционировать в соответственно широкой температурной области. Новые знания об условиях синтеза, кристаллической структуре и магнитных свойствах впервые полученных композитов, имеют фундаментальную научную и практическую значимость. Сведения о структуре и магнитных свойствах новых композитных материалов пополнят номенклатурный список элементной базы микроэлектроники, будут полезны технологам и разработчикам при создании технических устройств, эксплуатирующих магнитные свойства вещества в широком интервале температур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Xu J., Thompson S., O'Keefe E., Perry C. C. // *Materials Letters*. 2004. Vol. 58. P. 1696—1700.
2. Sung-Bum Sohn, Se-Yuong Choi, In-Bo Shim // *J. of Magnetism and Magnetic Materials*. 2002. Vol. 239. P. 533—536.
3. Савицкая Т. А., Паньков В. В., Кимленко И. М. и др. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. 2009. С. 51—57.
4. Янушкевич К. И. Методика выполнения измерений намагниченности и магнитной восприимчивости // МВИ. МН 3128—2009, БелГИМ, Минск, 2009. 19 с.
5. Чернавский П. А. // *Рос. хим. журн.* 2002. Т. XLVI, № 3, С. 19—30.

УДК 541.451.124:543.53:541.128.3

Е. В. ФРОЛОВА, Т. З. ГАЙДУК, Г. П. ШЕВЧЕНКО,
Г. Е. МАЛАШКЕВИЧ, А. П. СТУПАК

ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ НАНОСИСТЕМА $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$ — СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Практический интерес к фото- и электролюминесценции материалов из $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$ обусловлен перспективами применения их в средствах отображения информации благодаря высокой стабильности яркости по сравнению с цинксulfидными электролюминофорами [1, 2]. Научный интерес к системе $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$ связан с тем, что искажение структуры кристалла влияет на его оптические свойства. Данный факт обуславливает актуальность выяснения