



УДК 621.315.592

К. Г. Гареев

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)

Структура и магнитные свойства композитов на основе нанокристаллических ферритных фаз, получаемых золь-гель-методом

Проведено обобщение полученных ранее экспериментальных результатов, включающих особенности фазового состава, микроструктуры и магнитных характеристик золь-гель-наноконкомпозитов на основе систем $\text{MeO}_x\text{-SiO}_2$. На основании данных измерения проводимости коллоидных растворов наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ в постоянном магнитном поле показана возможность применения данной системы в составе датчиков магнитного поля.

Ферриты, оксид железа, диоксид кремния, наноконкомпозит, золь-гель-технология, рентгеновский фазовый анализ, коллоидный раствор, магнитные наночастицы

Технологии и областям практического применения наноструктурированных магнитных материалов, синтезируемых химическими методами, посвящено немало обзоров. Наиболее полно, по мнению автора, описание методов синтеза, диагностики и разнообразных приложений магнитных наноматериалов в электронике, промышленности и медицине приведено в [1]. В ЛЭТИ изучение золь-гель-технологии и наноконкомпозитов проводится в течение многих лет и отражено в ряде работ. Автором опубликован обзор [2], посвященный химическим методам синтеза и практическому применению наноструктурированных магнитных материалов.

Целью работы, результаты которой представлены в данной статье, являлось изучение влияния условий синтеза на микроструктуру, фазовый состав и магнитные характеристики экспериментальных образцов на основе ранее полученных результатов, а также оценка возможности использования композитных ферритовых частиц в датчиках постоянного магнитного поля.

Важной особенностью наноструктурированных материалов является их существенное отличие от объемных материалов в электрофизических свойствах. В [3] показано, что ферромагнитный характер композитов на основе оксидов

железа, никеля, кобальта и аморфной матрицы диоксида кремния проявляется уже при 600 °С. При этом, в соответствии с результатами работы [4], завершение процесса формирования феррита происходит при температурах выше 900 °С. На рис. 1 показаны зависимости удельного магнитного момента от напряженности магнитного поля для образцов на основе никелевой феррошпинели, отожженных при температурах 800 и 1100 °С [4]. Это соответствует данным анализа фазового состава методами дифракции быстрых электронов и рентгеновской дифракции, приведенным в [3] и [4].

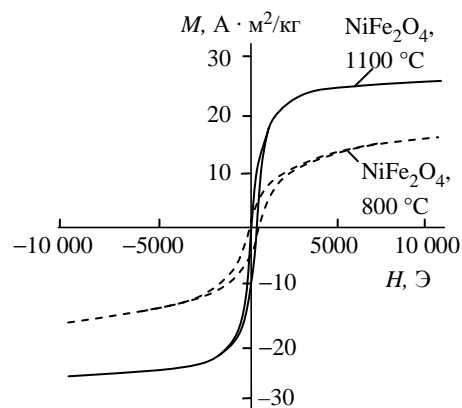


Рис. 1

Известно, что в объемном состоянии α -оксид железа-III (гематит) обладает шириной запрещенной зоны 2.2 эВ [5]. Однако высокая доля аморфной фазы в нанокompозите проявляется в снижении эффективной ширины энергетического зазора до ~1.9 эВ. В работе [6] были получены спектры фотолюминесценции и пропускания тонких композитных пленок с α -Fe₂O₃ на стекле, которые показали сдвиг максимума люминесценции и дисперсии коэффициента пропускания в длинноволновую область. При увеличении числа слоев композита с двух до пяти интенсивность излучения возрастает, а полуширина спектра увеличивается. Это может быть связано с увеличением объема материала, участвующего в оптических переходах, и возрастанием разброса в размерных параметрах пористой структуры композита. Как отмечается в [6], наблюдается возрастание интенсивности излучения в дополнительном максимуме около 640 нм, что может свидетельствовать о его взаимосвязи с появлением трехмерной структуры пор.

Кроме числа слоев наиболее существенное влияние на микроструктуру золь-гель-композита оказывает режим термообработки. Как показано авторами [5], повышение температуры отжига композитных порошков с 300 до 600 °C приводит к увеличению размера кристаллитов оксида железа-III в 3 раза – с 30 до 100 нм (рис. 2).

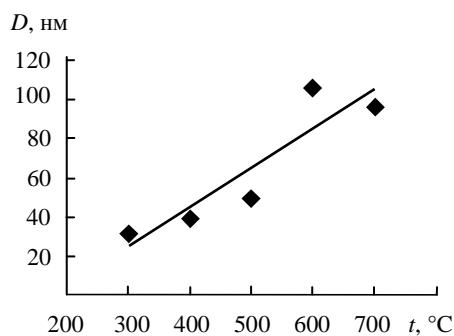


Рис. 2

Оценка размеров кристаллитов по методу Дебая–Шеррера [5] была также дополнена измерением удельной площади поверхности ($S_{уд}$) композитных порошков Fe₂O₃–SiO₂ методом Брунауэра–Эммета–Теллера. Результаты этого исследования показали завершение процесса формирования оксида железа и освобождение пор от побочных продуктов реакции и растворителя при температуре 400 °C, после чего дальнейшее повышение температуры вызывает снижение удельной площади поверхности, в том числе из-за роста размеров кристаллитов (зависимость $S_{уд}$ от температуры отжига приведена на рис. 3 [5]). Кроме того,

было показано, что на величину $S_{уд}$ также оказывает влияние продолжительность отжига и соотношение прекурсоров в золе (тетраэтоксисилан и хлорид железа шестиводный). Наиболее развитая поверхность композита достигалась при отжиге в течение не более 30 мин и содержании тетраэтоксисилана (ТЭОС) в золе на уровне 20–30 мол. %.

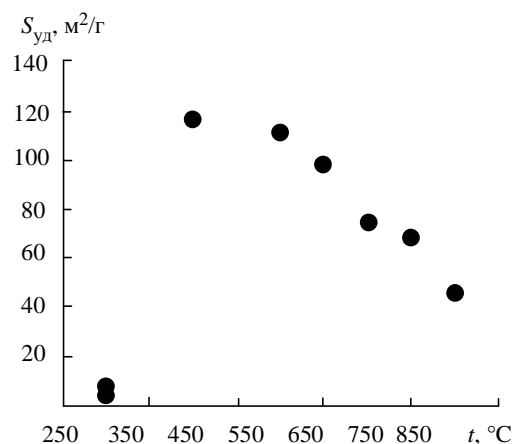


Рис. 3

Как отмечено в [7], [8], среди всего многообразия ферритовых систем феррогранаты занимают важное место, что обусловлено их широким применением в оптоэлектронике и технике СВЧ. Традиционная технология феррогранатов включает эпитаксиальный рост или спонтанную кристаллизацию, так как достижение сверхмалой ширины резонансной линии возможно лишь на монокристалле железиттриевого граната. Изменение частотных характеристик возможно путем частичного замещения иттрия висмутом или иными металлами. В то же время авторами установлено, что при решении проблемы подавления кристаллизации побочных фаз, в том числе ортоферрита эрбия, силикатов эрбия и железа, кварца, кристобалита, стишовита и пр., возможно достижение существенного содержания Er₃Fe₅O₁₂ при доле ТЭОС в золе не более 50 мол. %. На рис. 4 приведена дифрактограмма порошка на основе системы Fe₂O₃–Er₂O₃–SiO₂, отожженного при 1100 °C [7]. Как видно из рисунка, помимо фазы феррограната эрбия присутствуют простые оксиды эрбия и железа, а также ортоферрит эрбия (ErFeO₃). В отличие от феррошпинелей, завершение формирования фазы феррограната происходит при более высоких температурах.

Как показано в [7], при изменении условий синтеза композитов (температуры отжига, времени выдержки, соотношения между металлооксидной и диэлектрической составляющими в исходных золях) происходит не только изменение

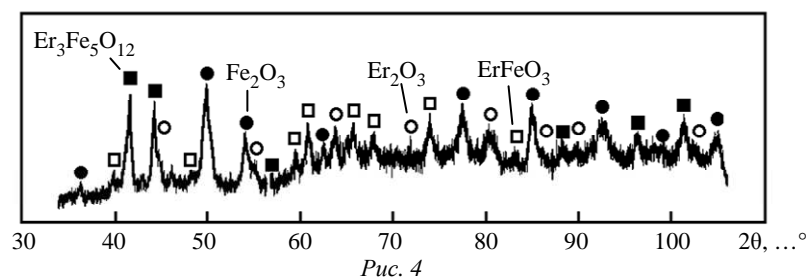


Рис. 4

фазового состава образцов – микроструктура слоев изменяется подобно гетерофазной системе из двух полимеров.

Полученные в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Er}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ результаты послужили причиной исследования композитов, содержащих иттриевый феррогранат (ЖИГ). Изучение влияния температуры отжига и соотношения между прекурсорами в золе на фазовый состав композита было рассмотрено в [8]. Было установлено, что наибольшая интенсивность рефлексов, соответствующих фазе $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, наблюдается при соотношении между иттрием и железом 70:30 (мол. %), что может быть обусловлено расходом существенной части иттрия на формирование ортоферрита иттрия. При повышении содержания ТЭОС в золе до 80 мол. % наблюдается существенное подавление образования побочных фаз, в том числе YFeO_3 . Предположительно, завершение формирования ЖИГ из ортоферрита иттрия в условиях матрицы SiO_2 происходит при более низких температурах, что согласуется с результатами работ [7], [8].

Возможность практического применения свойств аморфной матрицы диоксида кремния для синтеза коллоидных растворов магнитных наночастиц была показана в [9]. Осаждение магнетита производилось в присутствии частиц SiO_2 , предварительно полученных золь-гель-методом из растворов на основе изопропилового спирта. Было показано, что, несмотря на возможность достижения высокой агрегативной устойчивости вне сильного магнитного поля, воздействие постоянного магнитного поля ЯМР-спектрометра индукцией 0.33 Тл на частицы приводит к их агрегации и выпадению в осадок. На рис. 5 приведены зависимости скорости спин-спиновой релаксации (R_2) от концентрации ионов железа в начальный момент времени (1) и через сутки хранения (2) [9].

Для изучения особенностей процессов агрегации наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ в [10] были применены методы растровой электронной и атомно-силовой микроскопии. Было установлено, что морфология поверхности слоев, осажденных в по-

стоянном магнитном поле, зависит от напряженности поля и концентрации раствора. Так, в полях менее 10 мТл линейные цепочки превращаются в дендритные и фрактальные структуры. Атомно-силовое изображение представлено на рис. 6 [10].

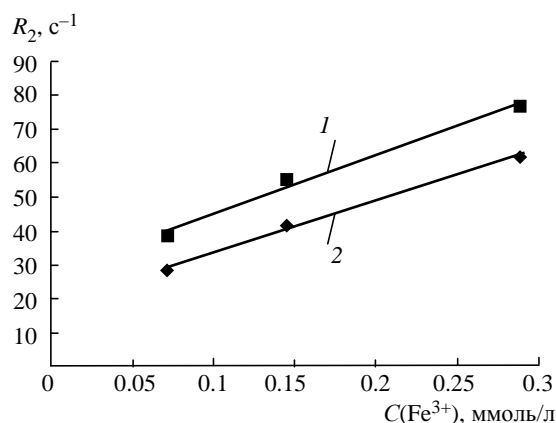


Рис. 5

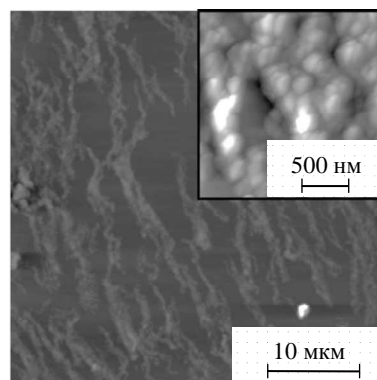


Рис. 6

В работе [10] также приведены результаты измерения поверхностного сопротивления слоев, осажденных из растворов, и распределение частиц по размеру с максимумом в области 20...40 нм. Исследование электрофизических свойств образцов показало, что кристаллиты магнетита, обладающие низким удельным сопротивлением, формируют проводящие цепочки при условии контакта зерен.

Изменение времени спин-спиновой релаксации, формирование цепочек при осаждении слоев и высокая проводимость магнетита позволили сделать предположение, что агрегация композит-

ных частиц $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ в магнитном поле может быть зафиксирована путем измерения сопротивления раствора переменному току. Реакция осаждения магнетита, приведенная в [10], сопровождается образованием побочных продуктов, в том числе NH_4Cl и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Для предотвращения разделения ионов между электродами измерение производилось на переменном сигнале частотой 1 кГц с использованием *RLC*-метра МНИПИ Е7-20. Магнитное поле создавалось катушкой, соосной с направлением электрического тока в растворе, путем подачи постоянного тока через обмотку в течение 180 с. Затем наблюдалось возрастание сопротивления.

На рис. 7 приведены графики зависимости сопротивления от времени при различной напряженности магнитного поля. Как видно из графика, относительное изменение сопротивления R/R_0 (R_0 – сопротивление при выключенном поле) пропорционально напряженности H , причем изменение сопротивления наблюдается при полях, превышающих магнитное поле Земли (в средних широтах около 40 А/м) в 3 раза и более.

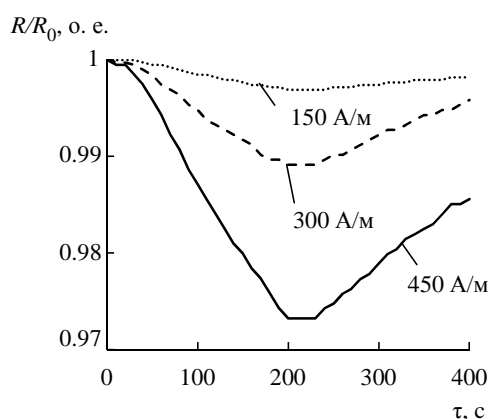


Рис. 7

Учитывая сильное влияние содержания ТЭОС на микроструктуру композита, показанное в [5], была приготовлена серия растворов с разным объемным соотношением между изопропанолом и ТЭОС в исходном золе. На основании ранее полученных результатов было установлено, что максимум удельной площади поверхности отожженных

порошков SiO_2 соответствует 60–70 об. % ТЭОС. Растворы, полученные на основе золь такого состава, обладают наименьшими временами спин-спиновой релаксации (при равной концентрации). Предположительно, это обусловлено более эффективной адсорбцией кристаллитов магнетита на частицах диоксида кремния при проведении реакции осаждения (подробнее см. [10]).

На рис. 8 приведен график зависимости относительного изменения сопротивления растворов $\Delta R/R_0$ от состава исходного золя, ΔR – разность значений сопротивления при включенном и выключенном магнитном поле. Как видно из графика, наибольшего изменения сопротивления можно достичь при использовании исходного золя с ~60 об. % ТЭОС. Величина $\Delta R/R_0$ составляет единицы процентов, что сравнимо со значениями, достигаемыми при наблюдении гигантского магниторезистивного эффекта.

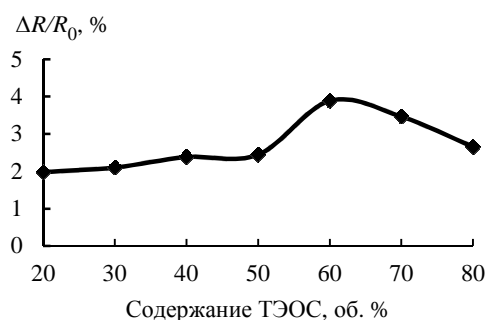


Рис. 8

Таким образом, на основе описанного эффекта в коллоидных растворах композитных частиц $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ возможно создание датчика постоянного магнитного поля (скорость реакции системы на описанное воздействие составляет около 10 с), который может рассматриваться как перспективный объект для разработки, поскольку в данной системе отсутствуют механические подвижные части, стабильность сопротивления сохраняется вне магнитных полей более ~100 А/м, а изменение сопротивления раствора пропорционально напряженности магнитного поля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Coey J. M. D. *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge: Cambridge University Press., 2010. 625 p.
2. Гареев К. Г., Лучинин В. В., Мошников В. А. Магнитные наноматериалы, получаемые химическими методами // *Биотехносфера*. 2013. № 5 (29). С. 2–3.
3. Гареев К. Г., Грачева И. Е., Мошников В. А. Золь-гель-синтез и исследование магнитных нано-

композитов системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NiO-Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ // *Физика и химия стекла*. 2013. Т. 39, № 5. С. 774–781.

4. Исследование продуктов золь-гель-процессов в многокомпонентных оксидных системах, протекающих с образованием магнитных нанокompозитов / К. Г. Гареев, И. Е. Грачева, Н. Е. Казанцева, В. В. Лучинин, В. А. Мошников, А. А. Петров // *Нано- и микросистемная техника*. 2012. № 10. С. 5–10.

5. Получение и анализ порошков-ксерогелей с нанофазой гематита / К. Г. Гареев, И. Е. Грачева, В. И. Альмяшев, В. А. Мошников // Изв. СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2011. № 5. С. 26–32.

6. Атомно-силовая микроскопия и фотолюминесцентный анализ пористых материалов на основе оксидов металлов / С. А. Тарасов, И. Е. Грачева, К. Г. Гареев, О. Е. Гордюшенков, И. А. Ламкин, Е. А. Менькович, В. А. Мошников, А. В. Преснякова // Изв. высш. учеб. заведений. Электроника. 2012. № 2 (94). С. 21–26.

7. Исследование нанокomпозиционных материалов на основе оксидов эрбия и железа, полученных в условиях спинодального распада и нуклеофильного роста / И. Е. Грачева, К. Г. Гареев, В. А. Мошников, Т. Г. Кайралиева, А. А. Шалапанов // Физика и химия обработки материалов. 2012. № 6. С. 58–64.

8. Исследование нанокomпозиционных материалов с иерархической структурой на основе системы Y-Fe-Si-O / И. Е. Грачева, К. Г. Гареев, В. А. Мошников, В. И. Альмяшев // Наносистемы: физика, химия, математика. 2012. Т. 3, № 5. С. 111–124.

9. Исследование суспензии наночастиц магнетита методами фотометрии и ЯМР-релаксометрии / Ю. В. Богачев, К. Г. Гареев, Л. Б. Матюшкин, В. А. Мошников, А. Н. Наумова // Физика твердого тела. 2013. Т. 55, вып. 12. С. 2313–2317.

10. Самосборка фрактальных агрегатов системы магнетит-диоксид кремния в постоянном магнитном поле / И. Е. Кононова, К. Г. Гареев, В. А. Мошников, В. И. Альмяшев, О. В. Кучерова // Неорганические материалы. 2014. Т. 50, № 1. С. 75–81.

K. G. Gareev

Saint-Petersburg state electrotechnical university «LETI»

Structure and magnetic properties of composites based on nanocrystalline ferrite phases, obtained by sol-gel method

The previously obtained experimental results including phase composition, microstructure and magnetic properties of sol-gel nanocomposites based on MeO_x-SiO_2 systems are summarized. On the basis of conductivity measurements of Fe_3O_4/SiO_2 colloids in a constant magnetic field the possibility of using this system as a part of the magnetic field sensors is shown.

Ferrites, iron oxide, silica, nanocomposite, sol-gel technology, X-ray phase analysis, colloid, magnetic nanoparticles

УДК 537.635

Ю. В. Богачев, О. А. Чердаков

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)

В. А. Фокин

Военная медицинская академия им. С. М. Кирова

Магнитно-резонансная томография в диагностике рассеянного склероза

Раскрыта роль магнитно-резонансной томографии в диагностике рассеянного склероза. Описана актуальность проблемы, возможности различных видов диагностики. Рассмотрена как стандартная магнитно-резонансная томография, так и более современные методы, позволяющие производить более точную диагностику заболевания. Приведены критерии постановки диагноза «рассеянный склероз».

Магнитно-резонансная томография (МРТ), рассеянный склероз, диагностика

Рассеянный склероз (РС) – это одно из самых распространённых демиелинизирующих заболеваний, имеющее большое значение для общества, поскольку является наиболее частой причиной

нетравматической неврологической инвалидизации молодых людей трудоспособного возраста в северном полушарии [1], [2].