

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА»
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



Анохин Евгений Олегович

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ
НА ОСНОВЕ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ**

Специальность 1.4.15 —

«Химия твёрдого тела»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научные руководители:
кандидат химических наук
Трусов Лев Артемович
доктор химических наук
Казин Павел Евгеньевич

Москва — 2024

Оглавление

Введение.....	4
1. Обзор литературы.....	10
1.1 Структура и свойства гексаферритов М-типа	10
1.2 Коллоидные растворы на основе гексаферритов	12
1.2.1 Проблема получения коллоидов магнитотвердых наночастиц гексаферритов.....	12
1.2.2 Получение коллоидов с помощью гидротермального метода синтеза	13
1.2.3 Получение частиц гексаферрита стронция методом кристаллизации боратных стёкол	16
1.2.4 Особенности коллоидов гексаферрита	31
1.3 Модификация поверхности коллоидных частиц гексаферрита функциональными покрытиями	33
1.3.1 Покрытие коллоидных частиц гексаферрита диоксидом кремния.....	33
1.3.2 Модификация поверхности коллоидных частиц гексаферрита другими немагнитными покрытиями	34
1.3.3 Покрытие коллоидных частиц гексаферрита магнитными материалами	38
2. Экспериментальная часть.....	44
2.1 Методы синтеза образцов	44
2.1.1 Реактивы и материалы.....	44
2.1.2 Синтез коллоидных частиц гексаферрита стронция	44
2.1.3 Покрытие коллоидных частиц диоксидом кремния по методу Штобера	47
2.1.4 Покрытие коллоидных частиц диоксидом кремния с помощью кислотного гидролиза силикат-ионов.....	47
2.1.5 Получение магнитных нанокompозитов гексаферрит / феррит кобальта	49
2.1.6 Получение магнитных нанокompозитов гексаферрит / магнетит	50
2.2 Методы исследования полученных образцов.....	51

3. Обсуждение результатов	54
3.1 Получение гексаферрита из стекла 66HF: $19 \text{ SrO} \cdot 6 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 12 \text{ B}_2\text{O}_3$	54
3.2 Получение гексаферрита из стекла 12SHF: $13 \text{ SrO} \cdot 6 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{ B}_2\text{O}_3$	61
3.3 Получение гексаферрита из стекла NAL: $4 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 9 \text{ SrO} \cdot 5,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4,5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{ B}_2\text{O}_3$	71
3.3.1 Кристаллизация стекла: морфология и химический состав частиц гексаферрита	71
3.3.2 Магнитные свойства	75
3.3.3 Магнитные жидкости на основе гексаферритов: морфология частиц и коллоидная стабильность	78
3.3.4 Магнитные жидкости на основе гексаферритов: статические и динамические магнитооптические свойства	81
3.3.5 Промежуточные выводы по кристаллизации частиц в стекле NAL	84
3.3.6 Покрытие частиц гексаферрита стронция диоксидом кремния по методу Штобера ...	85
3.3.7 Применение композитных наночастиц гексаферрит стронция / диоксид кремния в магнитомеханической терапии	96
3.3.8 Применение композитных наночастиц гексаферрит стронция / диоксид кремния как платформы для создания радиофармацевтических препаратов	100
3.3.9 Ферромагнитные полимерные гибридные пленки на основе частиц гексаферрита стронция	104
3.3.10 Бимагнитные композитные частицы гексаферрит стронция / феррит кобальта	105
3.4 Частицы гексаферрита Sr_4_{750} : композиты гексаферрит стронция / магнетит	113
Заключение	129
Список сокращений и условных обозначений	132
Список литературы	133
Благодарности	149

Введение

Актуальность

Гексаферрит стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ — один из немногих уникальных материалов, который остается магнитотвердым в наноразмерном состоянии вплоть до размеров частиц порядка 10 нм. Наночастицы гексаферрита*, получаемые стеклокерамической методикой, являются промышленно используемым материалом, они применяются как основа для создания лент для магнитной записи высокой плотности. Из-за особенностей кристаллической структуры наночастицы гексаферрита часто обладают высокоанизотропной пластинчатой формой. Подобные частицы могут образовывать устойчивые коллоидные растворы, в которых наблюдается ряд интересных явлений. К ним относятся высокоскоростной магнитооптический отклик и способность заряженных магнитных частиц конденсироваться в коллоиде в концентрированную структурно упорядоченную фазу.

У описанных применений есть некоторые ограничения, обусловленные свойствами самого материала. Так, значительно поменять магнитные характеристики наночастиц гексаферрита не представляется возможным, поскольку коллоидные частицы образуются лишь в узком интервале температур кристаллизации стекла, при котором значительное легирование структуры гексаферрита не представляется возможным. Таким образом, у коллоидных частиц гексаферрита есть некоторый интервал доступных для синтеза размеров и магнитных характеристик, а коллоидная стабильность частиц определяется химическими свойствами самой оксидной поверхности гексаферрита.

Одним из способов расширения перспектив применения материала является получение композитов на его основе, которые могут «вбирать в себя» удачные характеристики каждой из фаз. Для магнитного материала одним из основных направлений модификации является получение магнитных обменно-связанных композитов, в которых путем выбора и настройки второй магнитной фазы можно управлять такими магнитными характеристиками композита как коэрцитивной силой, намагниченность, формой петли гистерезиса, максимальным магнитным произведением, температурой Кюри и другими.

* Гексаферриты М-типа представляют собой соединения с общей формулой $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$, в которых М представляет собой различные двухзарядные металлы (Pb, Ba, Sr) и их комбинации. Здесь и далее по тексту, если отдельно не указано иное, использование слова «гексаферрит» равнозначно использованию словосочетания «гексаферрит стронция».

Модификация частиц немагнитными материалами может расширить саму область применения коллоидного гексаферрита. Получение стабильных в нейтральных средах коллоидов открывает наиболее интересные применения частиц: анизотропные магнитотвердые частицы с жестко закрепленным магнитным моментом, которыми можно управлять с помощью внешнего магнитного поля, могут выступать магнитоактивным агентом. Например, с помощью таких частиц можно оказывать механическое воздействие на какие-либо тела путем приложения переменного магнитного поля (магнитомеханическое воздействие). Аморфное покрытие наночастиц может служить промежуточным слоем, позволяющим пришивать к магнитным частицам различные молекулы, которые могут добавлять новые «свойства» частицам, сохраняя ключевую особенность частиц гексаферрита — управляемость внешним магнитным полем и анизотропию формы.

Таким образом, модификация поверхности и получение композитных материалов представляется наиболее перспективным способом изменения существующих свойств материала или придания ему дополнительных, которые могут открывать новые горизонты применений.

Поэтому **целью** данной работы являлась разработка методов получения композитов на основе коллоидных частиц гексаферрита стронция и изучение взаимосвязи между их химическим составом, микроструктурой, магнитными и другими функциональными свойствами.

В рамках данной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. С использованием метода кристаллизации боратного стекла отработать методики получения коллоидных растворов магнитотвердых наночастиц гексаферрита стронция различной формы и размеров.
2. Разработать методики получения различных функциональных покрытий (диоксидом кремния и шпинельными ферритами) на наночастицах гексаферрита стронция.
3. Установить химический и фазовый состав и морфологию композитных наночастиц.
4. Исследовать магнитные свойства (температурные и полевые зависимости намагниченности) полученных композитов.
5. Исследовать другие функциональные свойства композитных наночастиц: возможность модификации органическими лигандами, перспективы биомедицинских применений.

Научная новизна

1. Впервые для наночастиц установлены условия формирования гексаферрита стронция с варьируемой морфологией из боратных стекол.

2. Впервые получены долговременно стабильные в нейтральной и щелочной средах коллоидные растворы модифицированных слоями диоксида кремния контролируемой толщины магнитотвердых наночастиц гексаферрита стронция.
3. Впервые показана магнитомеханическая деструкция клеточных культур с помощью модифицированных тонким слоем диоксида кремния наночастиц гексаферрита стронция. Показана перспективность применения подобных частиц в качестве платформы для создания тераностических радиофармацевтических препаратов.
4. Впервые получены и изучены сэндвичевые композитные эпитаксиальные наноструктуры с контролируемым соотношением фаз на основе пластинчатых наночастиц гексаферрита стронция, покрытых слоями шпинельных ферритов (CoFe_2O_4 , Fe_3O_4). Показано, что две магнитные фазы в композитных наночастицах обменно связаны между собой.

Практическая значимость

1. Предложенные условия синтеза позволяют получать наночастицы гексаферрита стронция различной формы, открывая возможности для разнообразных областей применения: анизотропные частицы перспективны для магнитооптических и магнитомеханических применений, а менее анизотропные востребованы в создании лент для магнитной записи.
2. Покрытие частиц тонкими слоями диоксида кремния расширяет границы применимости как самих коллоидов, так и коллоидных частиц, в частности. Покрытые коллоидные частицы устойчивы к необратимой агрегации, агрессивным средам и могут быть использованы в биомедицине.
3. Показана на практике перспективность использования наночастиц гексаферрита, покрытых диоксидом кремния, для магнитомеханической деструкции раковых клеток и как платформы для создания тераностических радиофармацевтических препаратов.
4. Предложенная методика синтеза сэндвичевых композитов универсальна и может быть расширена на другие типы шпинельных материалов и позволяет комбинировать магнитные свойства ядер с оптическими, каталитическими, сегнетоэлектрическими и другими свойствами внешних слоев.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Условия получения наночастиц гексаферрита стронция с различными морфологией и магнитными свойствами с помощью метода кристаллизации боратных стекол. Показано, что форма частиц изменяется от высокоанизотропных пластинок до практически изотропных зерен. Установлены условия образования коллоидов на основе полученных наночастиц.

2. Условия щелочного гидролиза тетраэтоксисилана для покрытия коллоидных частиц гексаферрита стронция диоксидом кремния. Определены оптимальные условия гидролиза, коллоидная стабильность, магнитные свойства и морфология модифицированных частиц.
3. Оригинальная методика модификации поверхности коллоидных частиц гексаферрита стронция тонкими слоями диоксида кремния при помощи гидролиза силикат-ионов. Модификация поверхности позволила расширить диапазон стабильности коллоидов в нейтральную и щелочную области pH. Модифицированные частицы апробированы в магнитомеханической терапии и в качестве платформы для создания тераностических радиофармацевтических препаратов.
4. Методика получения сэндвичевых композитных наноструктур на основе пластинчатых наночастиц гексаферрита стронция, покрытых слоями шпинельных ферритов (CoFe_2O_4 , Fe_3O_4), путем высокотемпературного разложения металлоорганических прекурсоров в высококипящих органических растворителях в инертной атмосфере. Показано, что внешние шпинельные слои растут эпитаксиально, при этом магнитные фазы в композите демонстрируют эффект обменной связи.

Достоверность результатов работы обеспечена воспроизводимостью методик синтеза образцов, спектром современных физико-химических методов исследования образцов, таких как рентгенофазовый анализ, магнитометрия, просвечивающая / растровая электронная микроскопия, исследование динамического светорассеяния, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, термогравиметрия, проточная цитофлуориметрия, а также использованием современных научно-обоснованных подходов и теорий для анализа результатов.

Апробация работы и публикации

Результаты работы опубликованы в 6 статьях в международных рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, тезисах 15 всероссийских и международных конференций. Работа выполнена в рамках трех проектов РФФИ № 16-03-01052, № 20-33-90290 и № 21-33-70023 и проекта РНФ №23-73-10045.

Список публикаций по теме диссертационной работы:

1. **Anokhin E.**, Trusov L., Kozlov D., Chumakov R., Sleptsova A., Uvarov O., Kozlov M., Petukhov D., Eliseev A., Kazin P. Silica coated hard-magnetic strontium hexaferrite nanoparticles // *Advanced Powder Technology* – 2019. – Т. 30 – № 9 – С. 1976–1984. DOI: 10.1016/j.apr.2019.06.016. JIF = 4,217 (WoS). Объем 0,56 п.л. Личный вклад автора 50%.

2. Cao W., Yin S., Plank M., Chumakov A., Opel M., Chen W., Kreuzer L., Heger J., Gallei M., Brett C., Schwartzkopf M., Eliseev A., **Anokhin E.**, Trusov L., Roth S., Müller-Buschbaum P. Spray-deposited anisotropic ferromagnetic hybrid polymer films of PS-*b*-PMMA and strontium hexaferrite magnetic nanoplatelets // *ACS applied materials & interfaces* – 2021. – Т. 13 – № 1 – С. 1592–1602. DOI: 10.1021/acsami.0c19595. JIF = 10,383 (WoS). Объем 0,69 п.л. Личный вклад автора 10%.
3. Trusov L., Sleptsova A., Duan J., Gorbachev E., Kozlyakova E., **Anokhin E.**, Eliseev A., Karpov M., Vasiliev A., Brylev O., Kazin P. Glass-ceramic synthesis of Cr-substituted strontium hexaferrite nanoparticles with enhanced coercivity // *Nanomaterials* – 2021. – Т. 11 – № 4 – С. 924–934. DOI: 10.3390/nano11040924. JIF = 5,719 (WoS). Объем 0,63 п.л. Личный вклад автора 20%.
4. **Anokhin E.**, Deyankov D., Xia Z., Kozlyakova E., Lebedev V., Morozov A., Kozlov D., Nygaard R., Petukhov D., Trusov L. Synthesis of sandwiched composite nanomagnets by epitaxial growth of Fe₃O₄ layers on SrFe₁₀Cr₂O₁₉ nanoplates in high-boiling organic solvent // *Nanomaterials* – 2023. – Т. 13 – № 1 – С. 167. DOI: 10.3390/nano13010167. JIF = 4,400 (WoS). Объем 1,00 п.л. Личный вклад автора 50%.
5. Khabirova S., Aleshin G., **Anokhin E.**, Shchukina A., Zubenko A., Fedorova O., Averin A., Trusov L., Kalmykov S. Novel candidate theranostic radiopharmaceutical based on strontium hexaferrite nanoparticles conjugated with azacrown ligand // *Dalton Transactions* – 2023. – Т. 52 – № 6 – С. 1731–1741. DOI: 10.1039/d2dt03548k. JIF = 3,500 (WoS). Объем 0,69 п.л. Личный вклад автора 15%.
6. Chen J., Duan J., **Anokhin E.**, Xia Z., Svetogorov R., Semina A., Nygaard R., Eliseev A., Gorbachev E., Trusov L. Hard magnetic colloidal nanoplates with tunable size for magneto-optical applications // *Journal of Materials Chemistry C* – 2024. – Т. 12 – № 37 – С. 14865–14875. DOI: 10.1039/D4TC02684E. JIF = 5,700 (WoS). Объем 0,69 п.л. Личный вклад автора 30%.

Результаты работы были представлены на 15 всероссийских и международных конференциях в виде устных и стендовых докладов, в том числе: X Российская конференция РАДИОХИМИЯ-2022 (2022, Санкт-Петербург, Россия), 5-я Российская конференция МедХим-Россия 2021 (2022, Волгоград, Россия), XXIX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2022» (2022, Москва, Россия), VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» Молодежная школа по радиозэкологии (2021, Владивосток, Россия), Ninth International Conference on Radiation in Various Fields of Research (2021, Херцег-Нови, Черногория), XVIII Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии. К 150-летию Периодического закона Д.И. Менделеева» (2019, Звенигород, Россия), Joint European Magnetic Symposia (JEMS 2018) (2018, Майнц, Германия), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2018» (2018, Москва, Россия), 52-ая Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния

ФКС-2018 (2018, Санкт-Петербург, Сестрорецк, Россия), Moscow International Symposium on Magnetism (MISM 2017) (2017, Москва, Россия), International Baltic Conference on Magnetism 2017 (2017, Светлогорск, Россия), VII Конференция Молодых Ученых по Общей и Неорганической Химии (2017, Москва, Россия), LI школа ФГБУ «ПИЯФ» по физике конденсированного состояния (ФКС-2017) (2017, Санкт-Петербург, Россия), VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи (НАНО 2016) (2016, Москва, Россия), VI Конференция Молодых Ученых по Общей и Неорганической Химии (2016, Москва, Россия).

Личный вклад

Личный вклад автора заключается в постановке задач научной работы, планировании и постановке эксперимента, синтезе и исследовании образцов, обработке и интерпретации полученных результатов, подготовке публикаций, представлении результатов на конференциях. Непосредственно соискателем проведены: эксперименты по синтезу стекол, стеклокерамик, выделению частиц гексаферрита, покрытию коллоидных частиц аморфными покрытиями диоксида кремния, получению композитных наночастиц гексаферрит / шпинельный феррит; исследования полученных образцов методами ПЭМ, ДСР, магнитометрии в статических полях, термогравиметрии в магнитном поле, оптической спектрометрии; анализы результатов рентгеновской дифракции, магнитных экспериментов, электронной микроскопии, ДСР, ДТА, магнитооптических экспериментов. В полном тексте диссертации отдельно указаны сноски с указанием соавторства тех частей данных, которые не были получены или обработаны автором лично. Часть работ была выполнена в рамках подготовки курсовых работ студентов ХФ МГУ Д.А. Деянкова и А.Д. Кобелева, у которых автор являлся научным руководителем. Основная часть работы выполнена соискателем в лаборатории неорганического материаловедения на кафедре неорганической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, использованы результаты исследований, проведенных диссертантом в период с 2012 по 2024 год.

Объем и структура работы

Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы и благодарностей. Работа изложена на 149 страницах, содержит 81 рисунок, 19 таблиц и 173 ссылки на литературные источники.

1. Обзор литературы

1.1 Структура и свойства гексаферритов М-типа

Гексаферриты М-типа представляют собой соединения с общей формулой $MFe_{12}O_{19}$, в которых М представляет собой различные двухзарядные металлы (Pb, Ba, Sr) и их комбинации. Гексаферриты имеют гексагональную сингонию и изоморфны минералу магнетоплюмбиту [1–3], их кристаллическая структура характеризуется пространственной группой $P6_3/mmc$; элементарная ячейка (рис. 1.1) гексаферрита содержит в себе две формульные единицы и может быть представлена в виде двух шпинельных S (Fe_6O_8) и гексагональных R (MFe_6O_{11}) блоков, расположенных в последовательности SRS^*R^* , где * обозначает поворот соответствующего блока вокруг оси c на 180° . Блок S представляет собой разрез шпинельной структуры в направлении $[111]$ с двумя слоями кубической плотнейшей кладки атомов кислорода и катионами Fe^{3+} , занимающими две из шестнадцати тетраэдрических и четыре из восьми октаэдрических позиций. Блок R состоит из трех слоев гексагональной плотнейшей кладки атомов кислорода, в среднем слое один из атомов кислорода заменен на катион M^{2+} . Катионы железа занимают три кристаллографические позиции в R блоке: тригонально-бипирамидальную, октаэдрические внутри R блока и октаэдрические позиции на границе R–S блоков. Параметры элементарной ячейки незамещенного гексаферрита стронция при комнатной температуре — $a = 5,885 \text{ \AA}$ и $c = 23,05 \text{ \AA}$ [2].

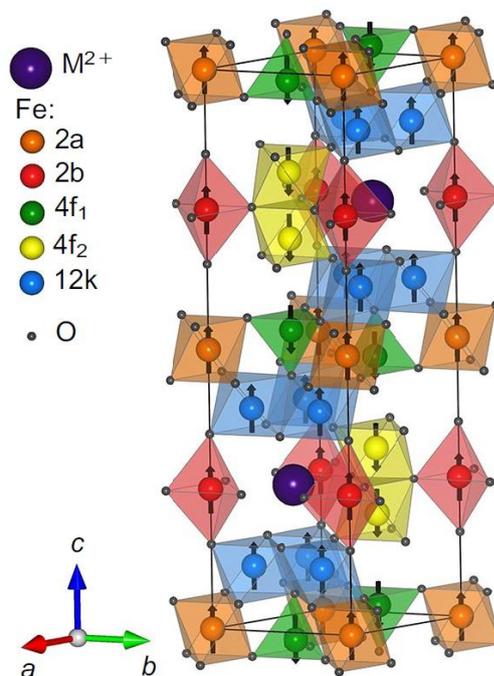


Рисунок 1.1 — Вид элементарной ячейки гексаферрита М-типа с обозначенными кислородными полиэдрами в кристаллической структуре [4]. Направления стрелочек показывают направление спина атома железа в соответствующей позиции.

Таблица 1. Положения катионов Fe^{3+} в структуре гексаферритов М-типа

Позиция	Направление спина	Координационный полиэдр	Структурный блок	Количество
$12k$	↑	Октаэдр	R–S	6
$4f_1$	↓	Тетраэдр	S	2
$4f_2$	↓	Октаэдр	R	2
$2a$	↑	Октаэдр	S	1
$2b$	↑	Тригональная бипирамида	R	1

Все магнитные моменты атомов железа в структуре гексаферрита направлены вдоль кристаллографической оси c . Взаимодействие между катионами железа в различных подрешетках носит как ферромагнитный, так и антиферромагнитный характер. В результате гексаферриты обладают одноосной ферромагнитной структурой с пятью магнитными подрешетками (табл. 1).

Гексаферриты М-типа обладают большой одноосной магнитокристаллической анизотропией (константа магнитокристаллической анизотропии гексаферрита стронция $K_1 = 3,6 \times 10^6$ эрг/см³ [1]) с осью легкого намагничивания, расположенной вдоль кристаллографической оси c . Считается, что подрешетка $2b$ вносит наибольший положительный вклад в магнитокристаллическую анизотропию гексаферрита, а $12k$ — наибольший отрицательный [4].

Исходя из магнитного момента для каждого катиона железа в $5 \mu_B$ при 0 К (высокоспиновое Fe^{3+}), суммарный момент одной формульной единицы при 0 К оказывается равным $20 \mu_B$, что приводит к величине удельной намагниченности насыщения M_S при комнатной температуре для монокристаллического гексаферрита стронция в $74,3$ э.м.е./г [1]. Величины намагниченности насыщения и магнитокристаллической анизотропии можно варьировать путем частичного или полного замещения двухзарядного катиона и Fe^{3+} на различные катионы (включая не изовалентные).

Отличительной чертой гексаферритов также является специфический рост наноразмерных кристаллов — они предпочтительно растут в плоскости ab , в то время как рост вдоль направления c ограничен. Таким образом, наиболее отличительное свойство наночастиц гексаферритов М-типа — комбинация специфической магнитокристаллической анизотропии (перпендикулярна базальной плоскости) и анизотропии формы кристаллов (гексагональные пластинки), это выделяет гексаферриты из множества других магнитных материалов.

1.2 Коллоидные растворы на основе гексаферритов

1.2.1 Проблема получения коллоидов магнитотвердых наночастиц гексаферритов

Суперпарамагнитный предел размера гексаферритов М-типа значительно ниже, чем для частиц оксидов железа (за исключением модификации $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$) или металлов вследствие высокой константы магнитокристаллической анизотропии материала. Поэтому даже очень маленькие наночастицы гексаферрита обладают значительным собственным остаточным магнитным моментом. Как следствие, стабилизация подобных частиц в коллоидном состоянии дополнительно затруднена наличием магнитного диполь-дипольного взаимодействия между частицами. Отдельной задачей для получения стабильных коллоидов является синтез изначально неагрегированных частиц, которые можно было бы перевести в коллоидное состояние. В частности, этой проблеме, а также свойствам, которыми обладают растворы анизотропных магнитных наночастиц, посвящен относительно недавно опубликованный обзор [5].

Первые попытки синтеза наноразмерного гексаферрита бария [6] определили основную проблему — в отличие от шпинельных ферритов или металлических наночастиц гексаферрит не получается синтезировать при комнатной температуре. В частности, наночастицы гексаферрита бария образовывались лишь после термической обработки соосажденных прекурсоров при 800°C . Последующие работы, посвященные изучению получения гексаферрита с помощью метода химического соосаждения, показали, что реакция не протекает при низких температурах вследствие образования стабильного карбоната BaCO_3 в качестве промежуточного продукта [7, 8]. Ряд других исследований с применением различных методов синтеза (химического соосаждения, золь-гель, микроэмульсионный, механо-химический) подтвердили необходимость последующей термической обработки (подробный обзор синтеза гексаферритов приведен в работе [3]). Во всех описанных выше случаях в качестве продукта получались сильноагрегированные нано- и субмикрочастицы гексаферрита бария. В работах [9, 10] с помощью метода кристаллизации боратных стекол были получены 9 нм пластинки гексаферрита бария, легированного титаном и кобальтом. Подобные частицы обладали низкими магнитными свойствами, однако несколько повышенными гистерезисными потерями по сравнению с традиционно используемыми в гипертермии частицами маггемита или магнетита. Авторы отмечают, что частицы с коэрцитивной силой более 150 Э не образуют стабильных магнитных жидкостей. Решением описанных проблем может являться использование гидротермального метода синтеза. Первые работы по гидротермальному синтезу гексаферрита бария ограничивались получением субмикронных пластинок [11–15]; в добавок к этому, отсутствовали работы, описывающие коллоидную стабильность подобных частиц.

1.2.2 Получение коллоидов с помощью гидротермального метода синтеза

Большая часть работ по получению коллоидов гексаферритов с помощью гидротермального метода и изучению проблем их стабилизации принадлежит научному коллективу из Словении (исследовательский институт Джозефа Стефана). Относительно недавно была опубликована работа, посвященная получению уже наноразмерных частиц гексаферрита бария с помощью гидротермального метода синтеза [16]. Синтез основан на использовании большого избытка OH^- и Ba^{2+} , а в качестве механизма протекающей реакции предложена гомофазная реакция между большими гидроксокомплексами $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^{x-}$ и катионом Ba^{2+} [12, 17]. В результате при температуре синтеза 90–110°C были получены суперпарамагнитные дискоидальные частицы гексаферрита бария со слабыми магнитными свойствами. При более высокой температуре ($> 120^\circ\text{C}$) образуется смесь дискоидальных 10 нм и гексагональных ферримагнитных ($H_c > 0$) частиц гексаферрита с широким распределением частиц по размерам (20–600 нм); интересно отметить, что все частицы имеют одинаковую толщину 3–5 нм. С повышением температуры синтеза повышаются магнитные свойства частиц, но также возрастает и распределение по размерам. В работе [18] было показано, что подбор параметров синтеза (используемые прекурсоры и концентрация щелочи) позволяет влиять на процессы пересыщения и зародышеобразования во время синтеза; так при температуре 150°C были получены дискоидальные суперпарамагнитные частицы гексаферрита бария со средними размерами 11 нм × 3 нм, а при температуре 160°C распределение частиц по размеру уже является бимодальным. В работе [19] было использовано подавление Оствальдовского созревания агрегатов путём добавления олеиновой кислоты, в результате чего были получены коллоидные растворы 10 нм дискоидальных частиц, обладающих слабыми магнитными свойствами (M_s и H_c около 1,5 э.м.е./г и 70 Э).

В более поздних работах авторы обсуждают особенности магнетизма очень тонких пластинок гексаферрита, полученных гидротермальным методом; в работе [20] показано, что ультратонкие частицы, состоящие из SRS^* последовательности блоков, не проявляют ферримагнитного поведения, в то время как добавление лишь одного дополнительного RS фрагмента (с образованием полной структуры $\text{SRS}^*\text{R}^*\text{S}$) приводит к получению ферримагнитных частиц. Ультратонкие частицы представляют собой барий-недостаточную ферритную фазу, образующуюся при вымывании ионов бария из структуры полученного при гидротермальном синтезе прекурсора.

Позднее, уже на примере стронциевых образцов, авторы показали, что эта стронций-недостаточная фаза, стабильная лишь в ультрадисперсном виде, вероятнее всего представляет собой новую полиморфную модификацию гексаферрита [21]. В отличие от бария стронций

является на порядок менее токсичным, поэтому гексаферрит стронция может быть применен в различных биомедицинских областях. Большинство известных работ по получению наночастиц гексаферрита стронция основаны на гидротермальном методе с последующей термообработкой, в результате чего получают агрегированные частицы [22–24]. В работе [25] по аналогии с бариевым гексаферритом описан гидротермальный синтез нанопластинок гексаферрита стронция при температурах 130–200°C в присутствии больших избытков Sr^{2+} . Вплоть до 170°C образуются частицы гексаферрита со средним диаметром 12 нм и узким распределением по размерам; как и в случае с гексаферритом бария такие частицы обладают очень низкими магнитными характеристиками (M_s около 1 э.м.е./г). При повышении температуры образуются крупные агрегаты с широким распределением по размерам, обладающие более значительными магнитными свойствами. В работе [26] описано получение с помощью гидротермального синтеза коллоидов ферромагнитных (H_c около 1000 Э) гексаферрита стронция с частицами размерами 30–80 нм × 5–8 нм, обладающих магнитооптическим откликом.

Интересно, что замещение железа на более объёмный катион (Sc^{3+} или In^{3+}) также приводит к подавлению роста агрегатов за счет стабилизации ядра замещающим ионом, что приводит к подавлению процессов растворения и рекристаллизации [27, 28]. Подобные замещенные частицы диаметром 20–130 нм и толщиной 5 нм уже проявляют магнитотвердый характер (M_s и H_c около 32 э.м.е./г и 1250 Э) и могут быть использованы для получения магнитооптических нанокомпозитов с полиметилметакрилатом [29]. Подробно эволюция микроструктуры скандий замещенных частиц при спекании рассмотрена в работе [30]; в работе [31] продемонстрирован неожиданный эффект увеличения намагниченности ультратонких наночастиц при легировании скандием. Авторы объясняют эффект частичным гетеровалентным замещением ионов бария на скандий (рис. 1.2), приводящим к специфическому двумерному магнитному упорядочению в пластинках.

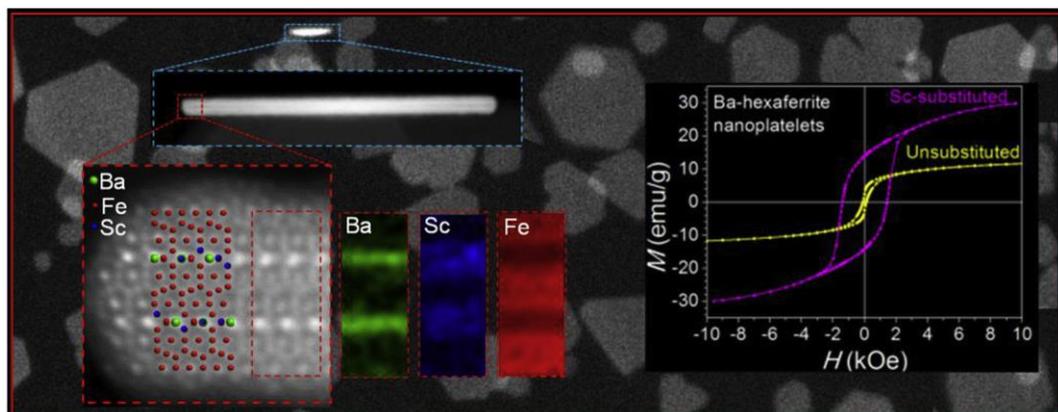


Рисунок 1.2 — Коллаж, содержащий изображения HAADF-STEM микроскопии частиц, элементное картирование частицы с помощью EELS, а также сопоставление магнитных данных скандий замещенного и незамещенного гексаферритов бария [31].

С использованием замещенных скандием частиц (размерами около 50 нм) и додецилбензолсульфокислоты были получены относительно стабильные (достигнуты значения дзета-потенциала около 100 мВ, однако, частицы быстро выпадают в осадок вследствие магнитных взаимодействий) в воде и спиртах растворы нанопластинок гексаферрита бария. Несмотря на нестабильность полученных суспензий, они оказались пригодны для проведения электрофоретического осаждения покрытия из частиц гексаферрита [32, 33]. В работе [34] исследовано влияние ПАВ (додецилбензолсульфокислота и уксусная кислот, ацетат висмута) на значение дзета-потенциала в спиртах; показано, что использование ПАВ повышает дзета-потенциал. В работе [35] проведено теоретическое моделирование взаимодействия частиц в полярной среде, получены тривиальные выводы о том, что для повышения коллоидной стабильности необходимо снижать размер частиц для уменьшения магнитных взаимодействий между ними (вследствие уменьшения остаточной намагниченности), а также использовать одновременно электростатическую и стерическую стабилизацию за счет ПАВ. Реально полученные авторами растворы были склонны к коагуляции, хотя и обладали низкими магнитными свойствами ($M_R < 4,6$ э.м.е./г, $H_C < 1200$ Э); суспензии были использованы для получения магнитных покрытий [35–37]. Обобщенные результаты по стабильности частиц гексаферрита в полярных средах опубликованы в работе [38]; согласно выводам авторов, перевести в стабильное коллоидное состояние частицы диаметром более 20 нм, обладающие заметным магнитным моментом, за счет стерической стабилизации не удастся. Для формирования стабильного коллоидного состояния необходима сильная зарядовая стабилизация изначально неагрегированных частиц. В более поздней работе [39] описана коллоидная стабильность концентрированных растворов магнитотвердых наночастиц гексаферрита бария в различных полярных растворителях (трет-бутаноле, гексаноле, бутаноле и изопропанолем); показано, что частицы можно стабилизировать в бутаноле-1 в виде нематического жидкого кристалла при использовании додецилбензолсульфокислоты в качестве ПАВ. Авторы отмечают решающую роль образования двойного электрического слоя в предотвращении агрегации частиц.

С помощью гидротермального метода синтеза сложно получить наночастицы гексаферритов с высокими магнитными характеристиками, которые были бы стабильны в виде коллоидных растворов. Чаще всего в литературе встречаются либо слабомагнитные частицы, которые лишены характерных для гексаферритов свойств, либо не образующие коллоиды.

1.2.3 Получение частиц гексаферрита стронция методом кристаллизации боратных стёкол

Наибольших успехов в получении стабильных водных коллоидных растворов магнитотвердых наночастиц гексаферрита стронция удалось добиться с помощью метода кристаллизации боратных стёкол. В основе метода лежит факт, что при термической обработке возможны процессы кристаллизации стекол с образованием стеклокерамики. Стеклокерамика представляет собой материал, состоящий из образовавшейся кристаллической фазы, распределённой в оставшейся стеклообразной фазе. Количество кристаллической фазы, размер и микроструктура кристаллитов зависят от состава первоначального стекла и условий термообработки. К преимуществам стеклокерамического метода относятся: атомный уровень гомогенизации первоначальных стекол, возможность регулирования скорости роста кристаллитов с помощью изменения температуры термообработки, возможность легирования кристаллической фазы за счет внесения легирующей добавки в состав стекла и так далее.

В случае кристаллизации гексаферрита в боратных стёклах важную роль играет различие в химической устойчивости матрицы и магнитной фазы: матрица легко может быть удалена растворением в разбавленной соляной кислоте без растворения целевой фазы гексаферрита.

Кристаллизация стёкол в системе SrO-Fe₂O₃-B₂O₃

Известно, что в системе SrO-Fe₂O₃-B₂O₃ гексаферрит стронция находится в равновесии с боратами SrB₂O₄, Sr₂B₂O₅ и Sr₃B₂O₆ (рис. 1.3) при температурах 800–1000°C [40–42], однако при кристаллизации стекол при 500–750°C (т.е. когда образуются наночастицы) гексаферрит стронция является единственной железосодержащей фазой лишь в стёклах состава SrFe₁₂O₁₉ · n SrB₂O₄ (n > 8, т.к. для образования стекла необходимо достаточное количество стеклообразователя) [43].

В работах [43–45] рассмотрены процессы кристаллизации частиц гексаферрита стронция в системах SrFe₁₂O₁₉ · n SrB₂O₄ (n = 8, 12) и SrFe₁₂O₁₉ · 12 Sr₂B₂O₅, а также SrFe₁₂O₁₉ · 6 SrB₂O₄ · 6 Sr₂B₂O₅. В этих работах авторы использовали нагревание до соответствующей температуры и выдержку в течение 2 часов. Было показано, что форма образующихся частиц зависит от состава первоначального стекла. В составах SrFe₁₂O₁₉ · 12 SrB₂O₄ и SrFe₁₂O₁₉ · 12 Sr₂B₂O₅ частицы кристаллизуются в виде гексагональных пластинок, при этом для образца с SrB₂O₄ характерны меньшие средние размеры формирующихся частиц, так же как и меньшее отношение диаметра частиц к толщине.

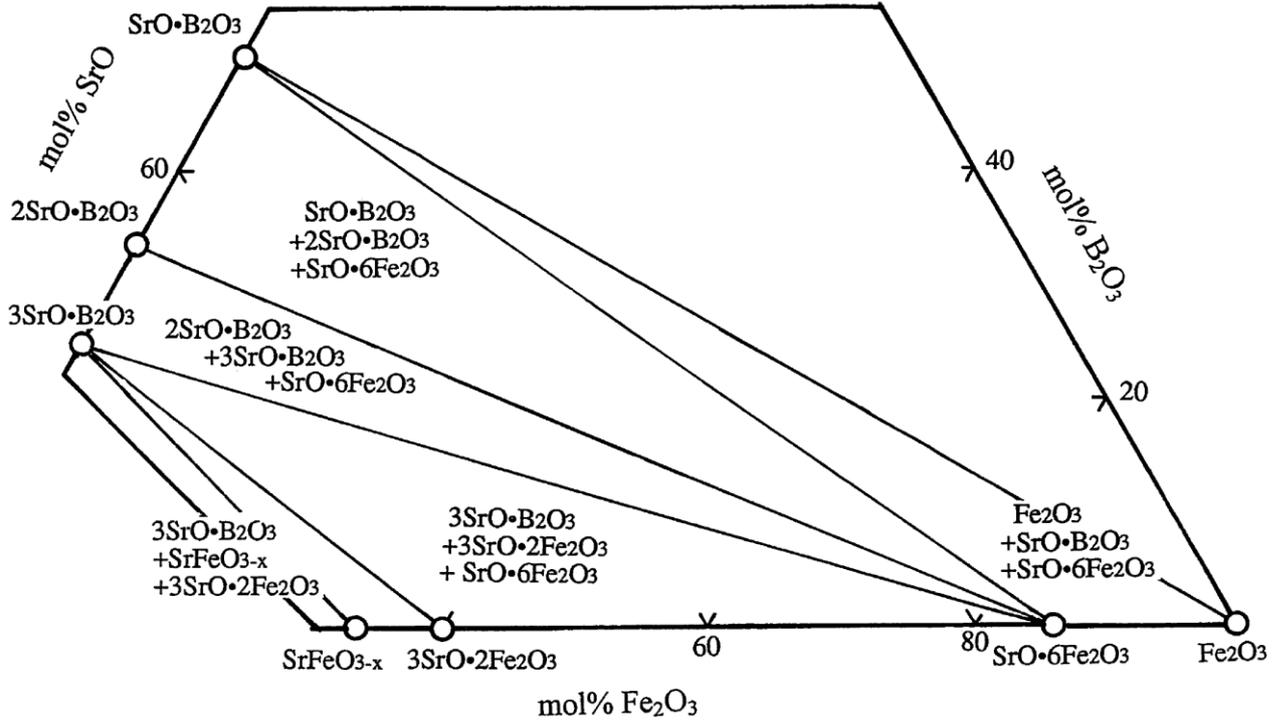


Рисунок 1.3 — Изотермический разрез фазовой диаграммы псевдо тройной системы SrO-Fe₂O₃-B₂O₃ при 800°C (1073 K) [40].

В работе [43] показано, что при кристаллизации стекло номинального состава SrFe₁₂O₁₉ · 6 SrB₂O₄ · 6 Sr₂B₂O₅ в интервале 650-850°C наряду с гексаферритом SrFe₁₂O₁₉ образуются два различных бората SrB₂O₄ и Sr₂B₂O₅. Кристаллизующиеся пластинчатые частицы образуют друзы средним диаметром 600-700 нм; при этом авторы отмечают, что их диаметр не увеличивается при повышении температуры отжига. Вместо этого с ростом температуры снижается число кристаллов в агрегате, а сами пластины становятся толще. На рис. 1.4 представлена типичная морфология частиц образца травленной стеклокерамики этого состава.

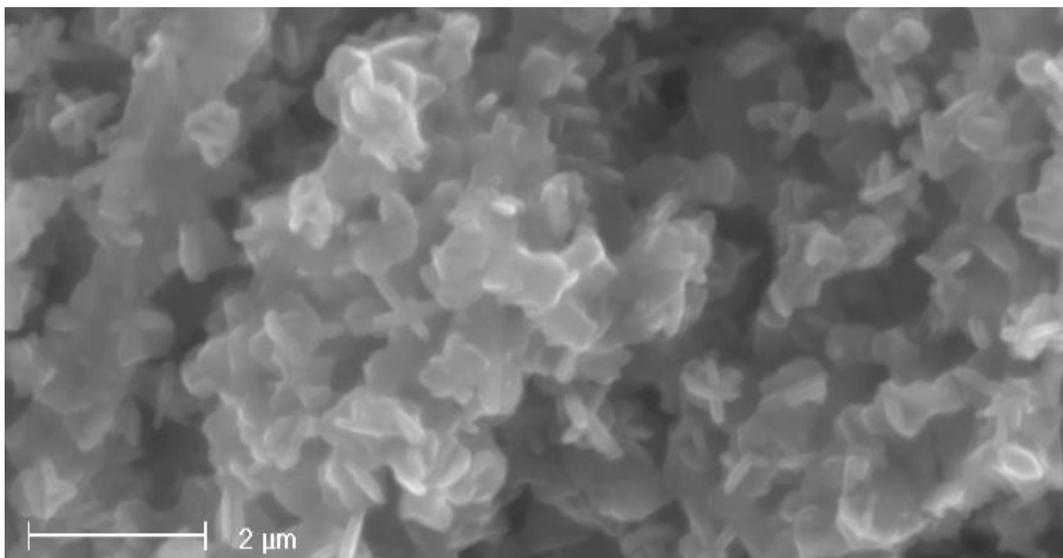


Рисунок 1.4 — Микрофотография образца травленной стеклокерамики состава SrFe₁₂O₁₉ · 6 SrB₂O₄ · 6 Sr₂B₂O₅ [45].

Эволюцию роста частиц можно проследить на примере состава $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} \cdot 8 \text{SrB}_2\text{O}_4$. Отжиг при 700°C приводит к образованию пластинчатых наночастиц со средним диаметром 50 и толщиной 10 нм. С ростом температуры происходит рост как толщины, так и диаметра частиц, при этом значительно снижается соотношение этих величин. Данные по кристаллизации частиц в этих системах собраны в таблице 2.

Более подробно процессы кристаллизации в стеклах $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ были исследованы в более поздних работах этого же коллектива, в частности в [45–47]. По данным ДТА, РФА и магнитных измерений можно определить характерные температурные интервалы кристаллизации. Образцы стекла были подвергнуты термообработке в режиме нагрева со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ и вынимались из печи при достижении температуры в интервале $500\text{-}950^\circ\text{C}$. В аналогичном режиме были получены ДТА-кривые для стёкол.

Таблица 2. Параметры частиц гексаферрита, кристаллизующихся в системе $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

Состав	Температура отжига, $^\circ\text{C}$	Диаметр, нм	Толщина, нм	Соотношение сторон	Фазовый состав стеклокерамики
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} \cdot 8 \text{SrB}_2\text{O}_4$	700	50	10	5	$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}, \text{SrB}_2\text{O}_4$
	800	390	120	3,3	
	850	420	160	2,6	
	900	470	180	2,6	
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} \cdot 12 \text{SrB}_2\text{O}_4$	800	350	110	3,2	
	850	430	130	3,3	
	900	410	130	3,1	
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} \cdot 12 \text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$	850	460	70	6,6	$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}, \text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5, \text{Sr}_{1.6}\text{FeB}_x\text{O}_y^*$
	900	530	150	3,5	
	950	630	220	2,8	
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} \cdot 6 \text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 6 \text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$	750	700	—	—	$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}, \text{SrB}_2\text{O}_4, \text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$
	800	690	—	—	
	850	660	—	—	

* Неидентифицированная фаза, соотношение определено по данным ЛРСМА

Ниже температуры стеклования (около 550°C для указанных стёкол) термообработка не приводит к кристаллизации. Выше T_g для составов $n = 8-12$ на ДТА-кривых присутствуют три экзотермических эффекта при температурах около 610, 660 и 720°C (рис. 1.5). Первый пик соответствует кристаллизации суперпарамагнитных частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [PDF 39-1346] преимущественно сферической формы и средним диаметром частиц 10 нм (рис. 1.5а). После второго пика фаза оксида железа пропадает, а в образцах присутствуют фазы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ [PDF 84-1531] и метастабильной модификации SrB_2O_4 [PDF 33-1321]. Сформировавшиеся частицы гексаферрита имеют форму пластинок со средним диаметром 65 нм и толщиной 7 нм (рис. 1.5б). Дальнейшее повышение температуры в некотором интервале (около 100°C) не приводит к значительному изменению микроструктуры (рис. 1.5в), что свидетельствует о «замораживании» процессов диффузии при расстекловывании. Третий пик на ДТА-кривых соответствует переходу метастабильной модификации SrB_2O_4 в стабильную. Начиная с некоторой температуры (обычно на 100–150°C выше температуры второго пика) происходит рост частиц гексаферрита за счёт рекристаллизации (рис. 1.5г), что приводит к формированию субмикронных частиц (рис. 1.5д). Таким образом, температурный интервал существования наночастиц гексаферрита достаточно широк: от температуры второго пика на ДТА-кривых до начала процессов рекристаллизации. Однако выше температуры второго пика микроструктура наночастиц практически не зависит от режима отжига, т.к. в этих условиях кристаллизация протекает очень быстро, после чего дальнейшие изменения не происходят. Микроструктура также незначительно зависит и от состава стекол – в целом, с ростом n от 8 до 12 средний размер наночастиц увеличивается от 55 до 70 нм, но распределения по размеру широки и сильно перекрываются. Возможность контроля размера наночастиц гексаферрита остаётся в узком интервале температур между первым и вторым пиками на ДТА-кривых, где образование частиц гексаферрита происходит медленно. Так, варьируя температуру и продолжительность отжига для состава $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} \cdot 12 \text{SrB}_2\text{O}_4$ в интервале температур 630–650°C, можно получать пластинчатые частицы гексаферрита стронция со средними размерами 10–50 нм. Однако при таком подходе существует проблема присутствия в стеклокерамике одновременно как $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, так и суперпарамагнитных наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, от которых впоследствии будет очень сложно очистить получаемые коллоидные растворы.

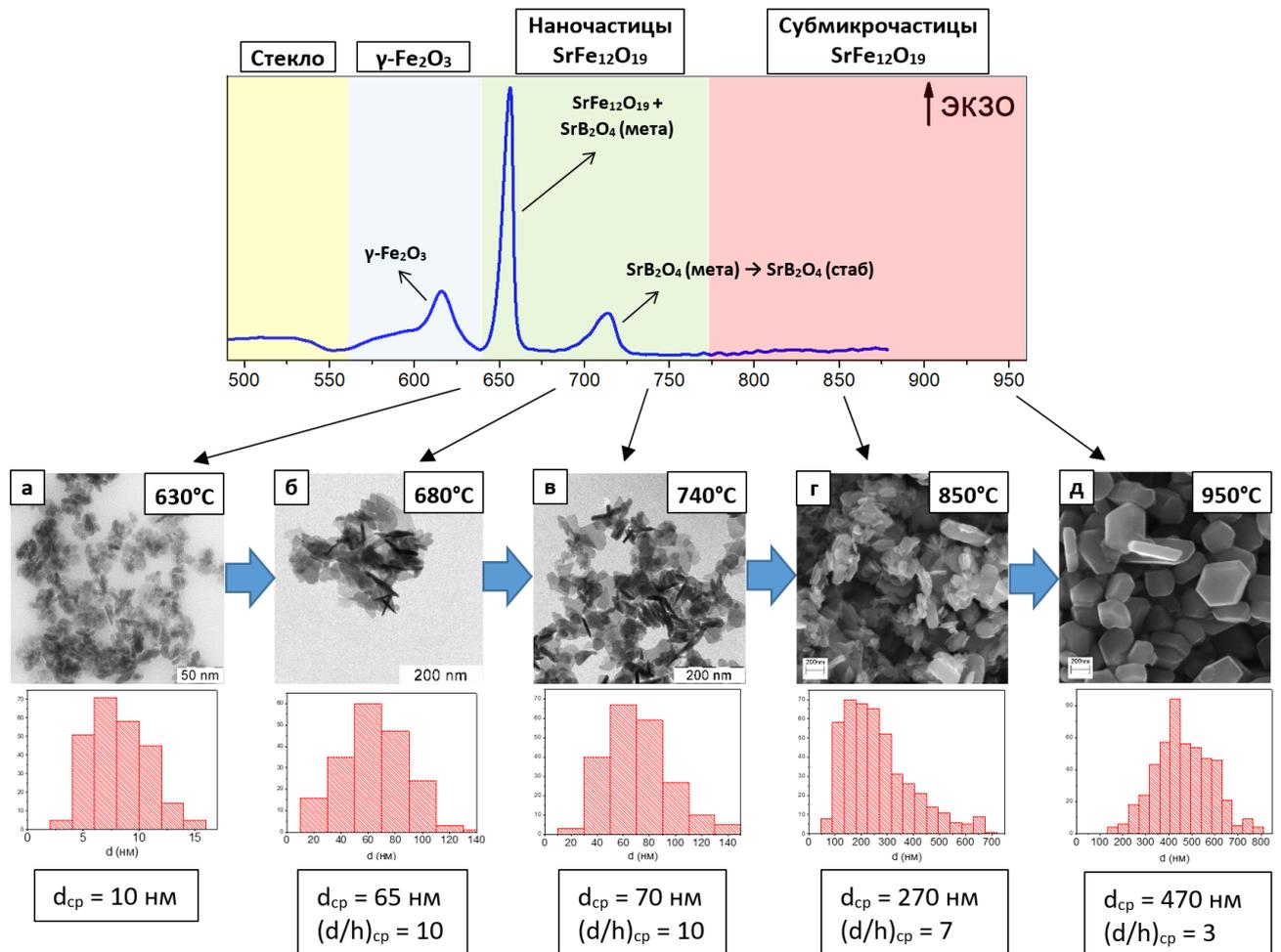


Рисунок 1.5 — Изменение морфологии частиц магнитной фазы при нагревании стекла состава $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} \cdot 11 \text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 1 \text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Указаны температуры, до которых были нагреты образцы [46].

Для составов $n = 16 - 24$ на ДТА-кривых наблюдаются только два экзотермических пика: около 650°C и около 700°C . Первый соответствует кристаллизации метастабильного SrB_2O_4 , второй – переходу бората в стабильную модификацию. При этом, согласно РФА и магнитным измерениям, пики нельзя отнести к кристаллизации гексаферрита, т.е. при этих температурах его содержание не меняется скачком. При нагревании стекла со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ содержание гексаферрита плавно растёт выше 650°C и достигает 85% от теоретически возможного максимума лишь при 750°C , а 95% при 850°C . Таким образом, при $n = 16-24$ сначала происходит кристаллизация бората, а далее гексаферрит кристаллизуется из остаточной стеклообразной фазы, обеднённой оксидом бора. Кроме того, кристаллизация бората происходит направленно, так как травление образцов стеклокерамики соляной кислотой выявило структуры с упорядоченными порами, стенки которых состоят из наночастиц гексаферрита стронция (рис. 1.6). Стеклокерамика таких составов не подходит для получения коллоидов гексаферрита,

поскольку при её растворении получается много фрагментов исходной пористой структуры, а не отдельные частицы.

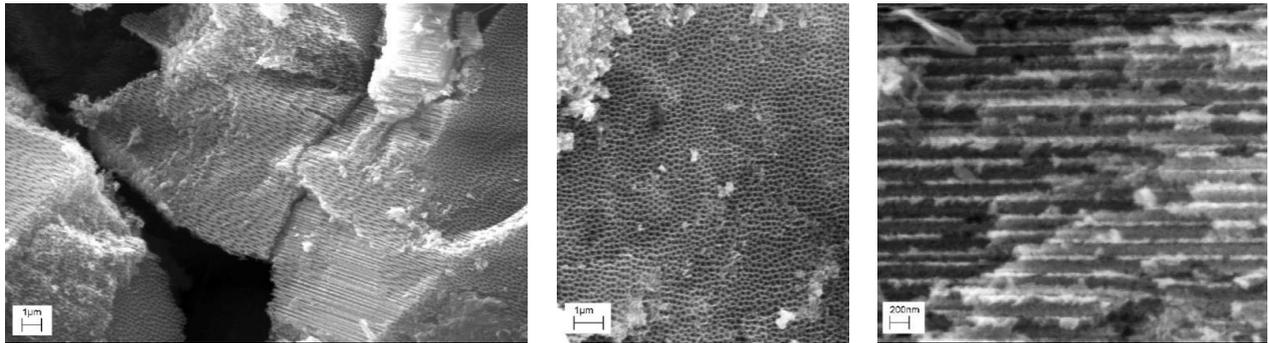


Рисунок 1.6 — Структуры из $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ с упорядоченными порами, полученные при кристаллизации стекла $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} \cdot 24 \text{SrB}_2\text{O}_4$ (нагрев со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 650°C и выдержка 2 ч) с последующим травлением 3% HCl .

Кристаллизация стёкол в системе $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

При частичном замещении атомов железа на алюминий в структуре гексаферрита происходит значительное увеличение коэрцитивной силы материала за счет увеличения поля анизотропии. Как правило легирование алюминием требует использования высоких температур, что препятствует получению однодоменных частиц, однако, метод кристаллизации боратных стекол позволяет получать однодоменные частицы гексаферрита стронция с небольшими степенями замещения (около 10%). В работах [45–50] исследована кристаллизация частиц гексаферрита в боратно-алюминатных стёклах.

Для стекол составов $\text{SrFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19} \cdot 4 (\text{SrB}_2\text{O}_4 + \text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5)$ и $\text{SrFe}_9\text{Al}_3\text{O}_{19} \cdot 4 (\text{SrB}_2\text{O}_4 + \text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5)$ были исследованы процессы кристаллизации. Было показано, что при температурах $800\text{--}900^\circ\text{C}$ в данных системах образуются бораты SrB_2O_4 и $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$, наряду с ними кристаллизуются субмикронные частицы замещенного алюминием гексаферрита стронция. Степень замещения железа на алюминий для всех образцов для обоих составов лежит в интервале 1,0–1,4. По мере повышения температуры отжига наблюдается увеличение среднего диаметра частиц, а параметр пластинчатости монотонно падает. Типичная морфология образующихся в данных составах частиц представлена на рис. 1.7.

Для стекол с повышенным содержанием алюмината $\text{SrFe}_{11}\text{Al}_1\text{O}_{19} \cdot 4 \text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{SrAl}_2\text{O}_4$ по данным РФА вплоть до температуры 700°C не наблюдается кристаллических фаз. При 700°C на РФА появляются пики фазы со структурой ортоферрита стронция SrFeO_{3-y} [PDF 34-0641], а также следовые количества алюмината стронция SrAl_2O_4 [PDF 31-1336]. С повышением температуры содержание ортоферрита падает, вместо него образуется гексаферрит стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

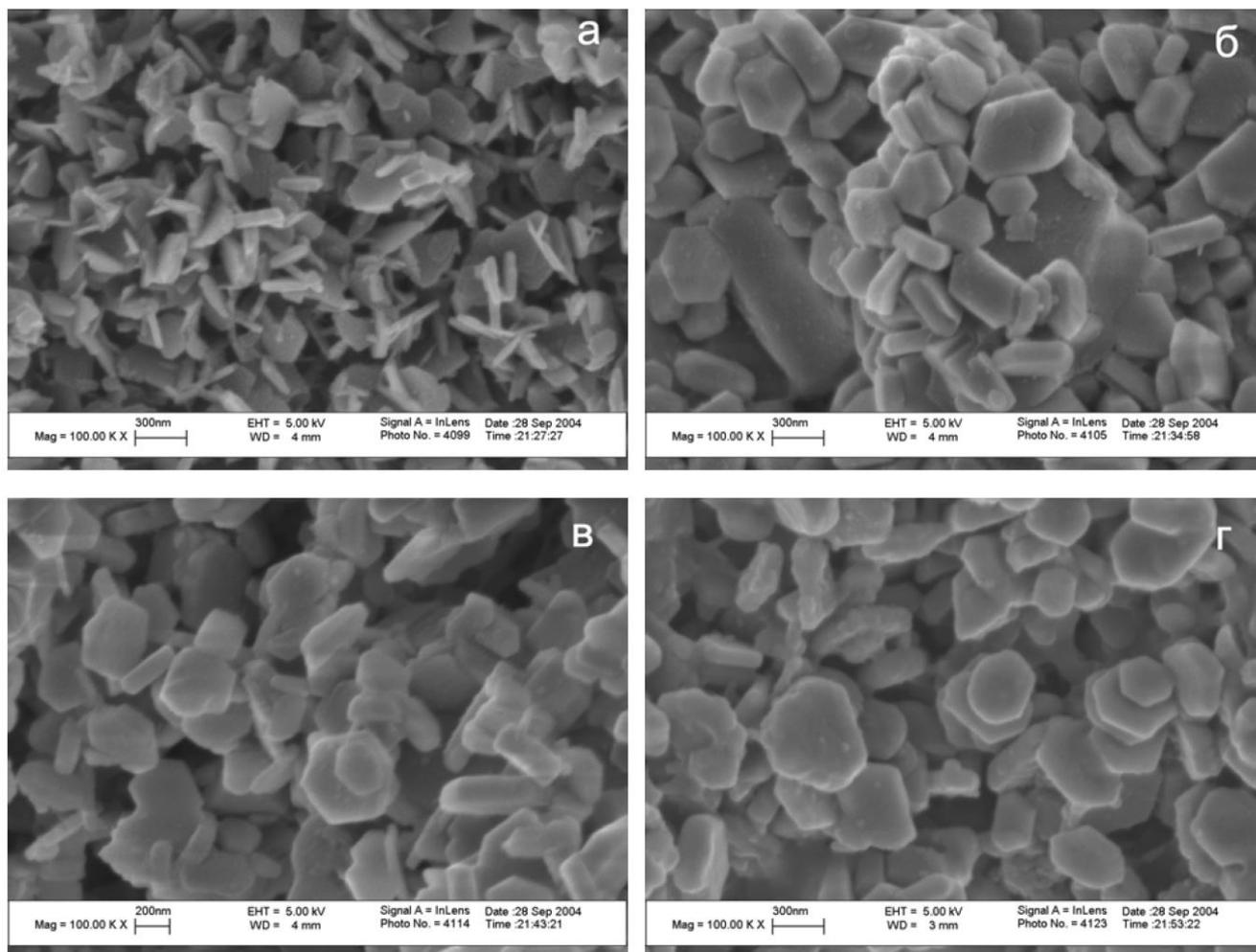


Рисунок 1.7 — Микрофотографии образцов травленных стеклокерамик состава $\text{SrFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19} \cdot 4 (\text{SrB}_2\text{O}_4 + \text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5)$, отожженной при температурах 800 (а) и 900°C (б), и состава $\text{SrFe}_9\text{Al}_3\text{O}_{19} \cdot 4 (\text{SrB}_2\text{O}_4 + \text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5)$, отожженной при 800 (в) и 850°C (г) [48].

Положения пиков фаз гексаферрита и алюмината смещены, что свидетельствует о замещении железа на алюминий в гексаферрите (степень замещения 1,2–1,4) и алюминия на железо в алюминате. Согласно ДТА, после стеклования образца при температуре 600°C, наблюдается единственный пик на 745°C, соответствующий расстекловыванию. При отжиге вблизи температуры при 750°C кристаллизации гексаферрит образуется в виде тонких пластинок со средними размерами 100×10 нм; далее с повышением температуры отжига за счет процессов рекристаллизации частицы приобретают огранку и форму толстых гексагональных пластин. При этом средний диаметр возрастает вплоть до 350 нм при температуре 950°C, а отношение диаметра к толщине резко падает до 3,5. На рисунке 1.8 приведены изображения нано и субмикронных частиц, образующихся в данном составе; сводные данные по кристаллизации в боратно-алюминатных стеклах приведены в таблице 3.

Таблица 3. Параметры частиц гексаферрита, кристаллизующихся в системе
SrO-Fe₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃

Состав	Температура отжига, °С	Диаметр, нм	Толщина, нм	Соотношение сторон	Фазовый состав стеклокерамики
SrFe ₁₀ Al ₂ O ₁₉ · 4 (SrB ₂ O ₄ + Sr ₂ B ₂ O ₅)	800	250	60	4,2	SrFe ₁₂ O ₁₉ *, Sr ₂ B ₂ O ₅ , SrB ₂ O ₄
	900	380	130	2,9	
SrFe ₉ Al ₃ O ₁₉ · 4 (SrB ₂ O ₄ + Sr ₂ B ₂ O ₅)	800	400	110	3,6	
	850	450	140	3,2	
SrFe ₁₁ Al ₁ O ₁₉ · 4 Sr ₂ B ₂ O ₅ · 4 4 SrAl ₂ O ₄	750	100	—	10	SrFeO _{3-y} , SrAl ₂ O ₄ (следы), Sr ₂ B ₂ O ₅ (следы), SrFe ₁₂ O ₁₉ (следы)
	850	230	—	4	SrAl ₂ O ₄ , Sr ₂ B ₂ O ₅ , SrFe ₁₂ O ₁₉ **
	900	260	—	3,5	
	950	350	—	3,5	

Определенная исходя из параметров решетки степень замещения железа в структуре гексаферрита на алюминий составляет *1,1 ± 0,1 и **1,3 ± 0,1

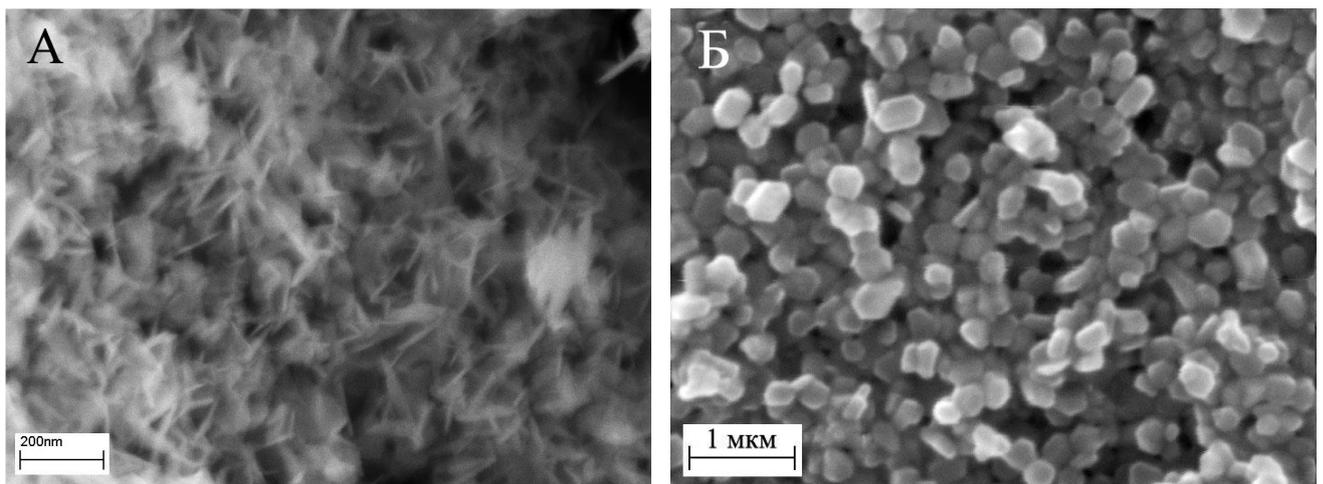


Рисунок 1.8 — Микрофотографии образцов травленных стеклокерамик состава SrFe₁₁Al₁O₁₉ · 4 Sr₂B₂O₅ · 4 SrAl₂O₄, отожженной при температурах 750 (а) и 900°С (б) [47].

Кристаллизация стёкол в системе $\text{Na}_2\text{O-SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

Модифицирование стёкол оксидом натрия позволяет снизить температуру плавки стекла, повысить стеклообразующую способность расплава. В работах [47, 51] были изучены составы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} \cdot 8 \text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} \cdot 8 \text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4 \text{Na}_2\text{O}$ с целью определения влияния добавок оксида натрия на протекающие процессы кристаллизации.

Согласно ДТА, температуры стеклования образцов составляют 525 и 430°C соответственно; в образце с большим содержанием натрия все характерные пики смещены в область меньших температур на 80-90°C, а температура плавления снижена приблизительно на 200°C. В образце с малой добавкой натрия при отжигах при температурах свыше 630°C образуются кристаллические фазы гексаферрита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и бората SrB_2O_4 . Образование этих фаз характерно и для состава $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} \cdot 8 \text{SrB}_2\text{O}_4$; таким образом, добавление небольшого количества Na_2O не приводит к появлению новых фаз.

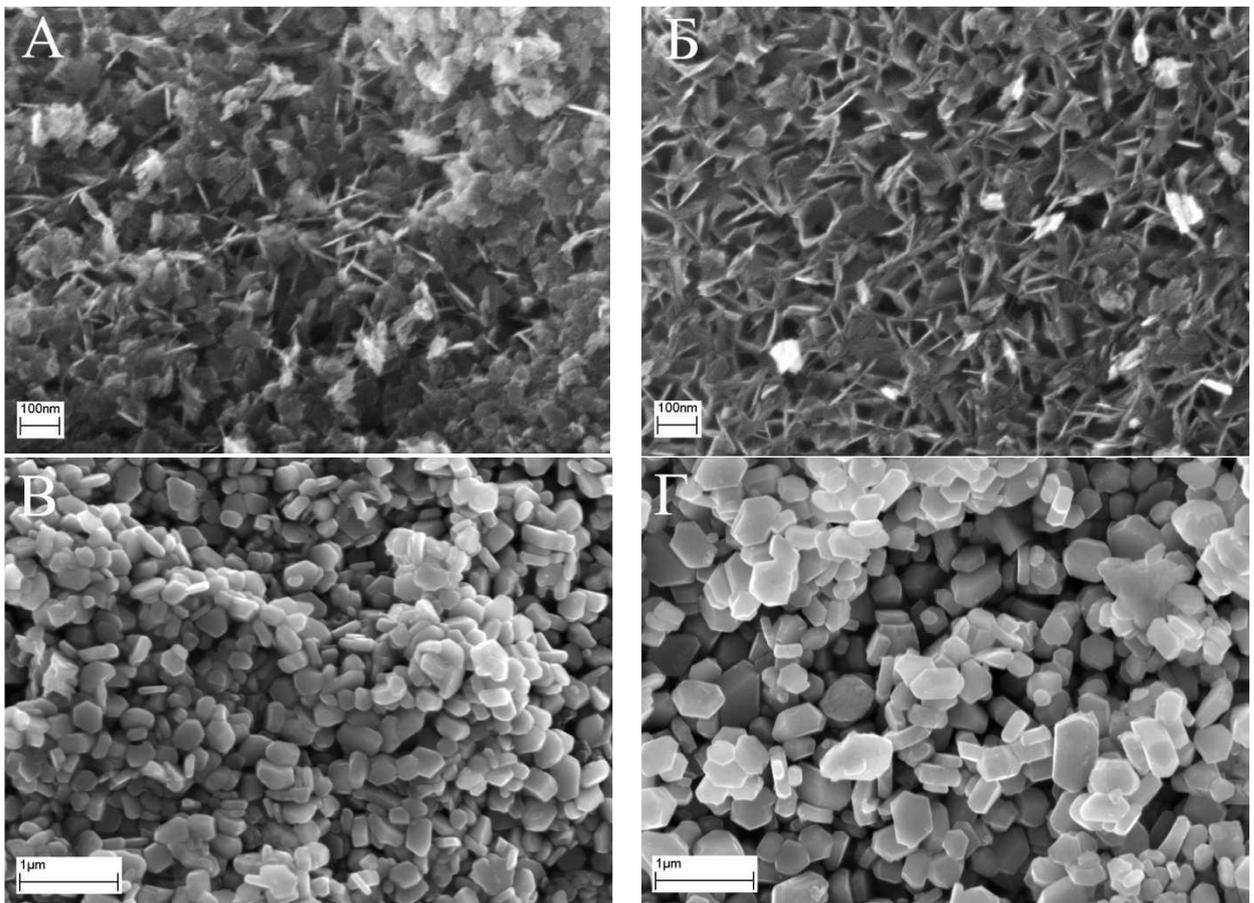


Рисунок 1.9 — Микрофотографии образцов травленных стеклокерамик состава $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} \cdot 8 \text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot \text{Na}_2\text{O}$, отожженной при температурах 600 (А), 630 (Б), 750 (В) и 900°C (Г) [47].

В образце $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} \cdot 8 \text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4 \text{Na}_2\text{O}$ при температуре выше 550°C образуются $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$, а при 750°C образуется также и SrB_2O_4 . Таким образом, вторые пики на ДТА при температурах 660 и 585°C для обоих образцов могут быть отнесены к кристаллизации

гексаферрита и боратов. Первые пики, расположенные на 585 и 505°C по аналогии с составом $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} \cdot 11 \text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 1 \text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$, относятся к формированию суперпарамагнитной фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Согласно данным электронной микроскопии, вплоть до температур отжига 650°C в обоих образцах гексаферрит образуется в форме тонких пластинок диаметром менее 100 нм и отношением диаметра к толщине около 10, при этом с ростом температуры отжига возрастает средний диаметр частиц. При отжиге выше 750°C можно наблюдать образование более толстых гексагональных пластин с отношением диаметра к толщине около 3. При температурах близких к первому пику кристаллизации на ДТА (585 и 505°C соответственно) в обоих составах кристаллизуются наночастицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}$ со средним диаметром около 4 нм. На рисунках 1.9–10 приведены изображения nano и субмикронных частиц, образующихся в данных составах; сводные данные по кристаллизации в боратно-натриевых стеклах представлены в таблице 4.

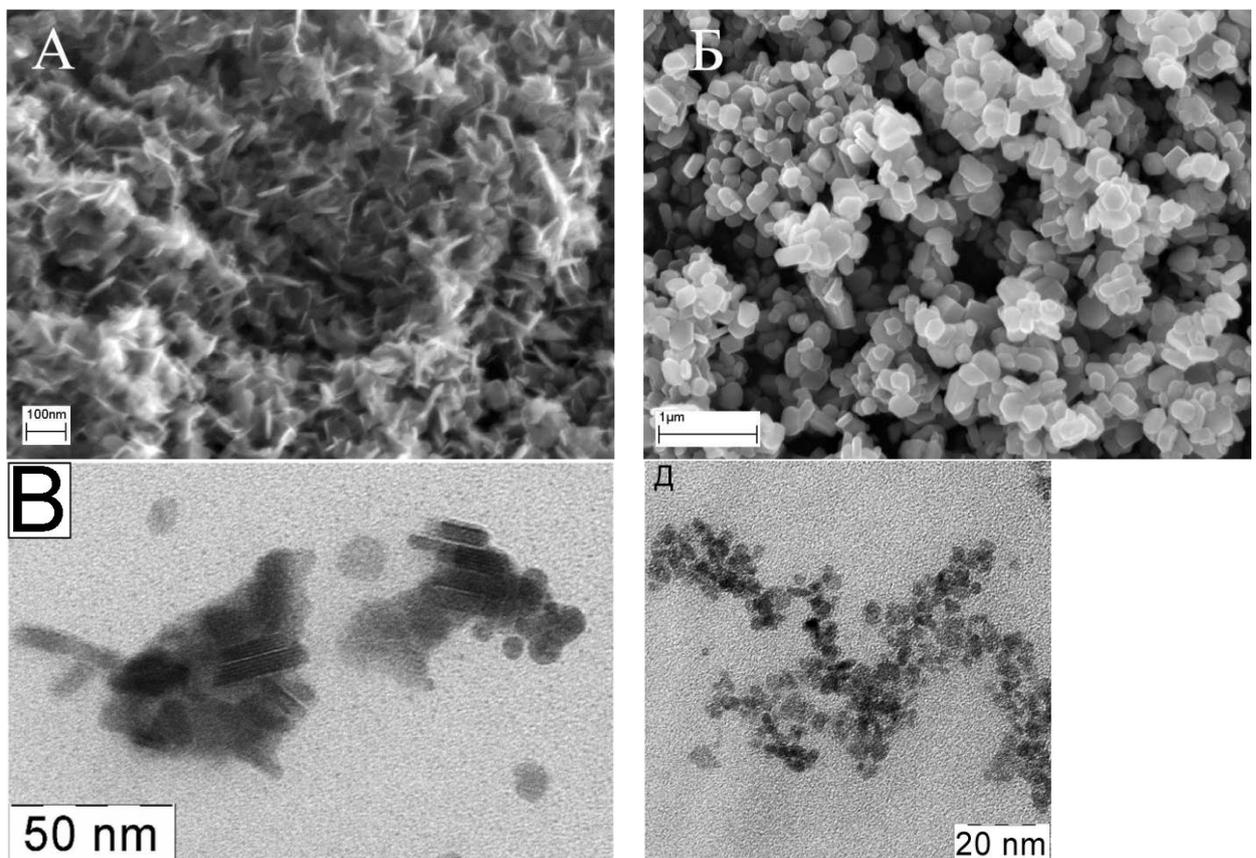


Рисунок 1.10 — Микрофотографии образцов травленных стеклокерамик состава $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} \cdot 8 \text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4 \text{Na}_2\text{O}$, отожженной при температурах 650 (А) и 750°C (Б), и частиц выделенных из стеклокерамик, отожженных при 550 (С) и 480°C (Д) [51].

В работе [52] изучены фазовые превращения в системах $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} \cdot n \text{Na}_2\text{Sr}_2\text{B}_4\text{O}_9$ ($n = 4, 6, 8, 10$) и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} \cdot 6 \text{Na}_2\text{Sr}_3\text{B}_4\text{O}_{10}$, однако, отсутствует подробное описание морфологии образующихся частиц. Авторы отмечают, что в системах возможно образование как

однодоменных частиц гексаферрита размерами 300×100 нм, так и микронных полидоменных частиц.

Таблица 4. Параметры частиц гексаферрита, кристаллизующихся в системе $\text{Na}_2\text{O-SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

Состав	Температура отжига, °C	Диаметр, нм	Толщина, нм	Соотношение сторон	Фазовый состав стеклокерамики
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} \cdot 8 \text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot \text{Na}_2\text{O}$	600	55	—	10	Рентгено-аморфный
	630	80	—	10	$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}, \text{SrB}_2\text{O}_4$
	750	310	—	3	
	850	400	—	3	
	900	430	—	2,5	
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} \cdot 8 \text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4 \text{Na}_2\text{O}$	550	40	—	10	$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}, \text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$
	600	60	—	10	
	650	70	—	10	
	750	270	—	2,5	$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}, \text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5, \text{SrB}_2\text{O}_4$

Кристаллизация стёкол в системе $\text{Na}_2\text{O-SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

Метод кристаллизации стекла позволяет осуществлять легирование гексаферрита. Для повышения коэцитивной силы материала можно проводить частичное замещение ионов железа в структуре гексаферрита на алюминий [53]. Для легирования гексаферрита половина оксида бора в составе стекла была заменена оксидом алюминия. Для снижения температуры плавки также был добавлен оксид натрия; составы конечных стекол представляет собой $\text{SrFe}_{11}\text{Al}_1\text{O}_{19} \cdot 4 \text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot 8 \text{NaAlO}_2$ и $\text{SrFe}_{11}\text{Al}_1\text{O}_{19} \cdot 4 \text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{NaAlO}_2 \cdot 3 \text{SrAl}_2\text{O}_4$ [47, 54, 55]. По данным ДТА, температура стеклования составляет 584 и 555°C для двух составов соответственно, а единственный экзотермический пик наблюдается при 730 и 710°C. По данным РФА, гексаферрит стронция присутствует в образцах при температурах отжига выше 650°C. Были проведены отжиги при 700 и 750°C в течение 2 ч и выделены наночастицы гексаферрита.

Химический анализ показал, что степень замещения в $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ для обоих образцов близка и составляет около 1,2. Микрофотография образца, полученного при 700°C приведена на рисунке 1.11. Видно, что частицы представляют собой пластинки со средним диаметром 50 нм и отношением диаметра к толщине около 10. Также видно, что толщины частиц близки несмотря на довольно широкий разброс диаметров. Эта особенность характерна и для частиц, полученных из стёкол других составов. При отжигах выше 800°C в образцах преобладают хорошо ограниченные гексагональные пластинки; в таблице 5 приведены сводные данные по кристаллизации в боратно-натриево-алюминатных стёклах.

Таблица 5. Параметры частиц гексаферрита, кристаллизующихся в системе $\text{Na}_2\text{O-SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

Состав	Температура отжига, $^\circ\text{C}$	Диаметр, нм	Толщина, нм	Соотношение сторон	Фазовый состав стеклокерамики
$\text{SrFe}_{11}\text{Al}_1\text{O}_{19} \cdot 4 \text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{NaAlO}_2 \cdot 3 \text{SrAl}_2\text{O}_4$	700	60	—	~ 10	SrFeO_{3-y} , $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, SrAl_2O_4 , неизв. фаза
	800	280	—	5	
	900	320	—	2,5	
$\text{SrFe}_{11}\text{Al}_1\text{O}_{19} \cdot 4 \text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot 8 \text{NaAlO}_2$	700	50	5	10	
	750	80	7	~ 10	
	800	250	—	5	
	900	250	—	3	

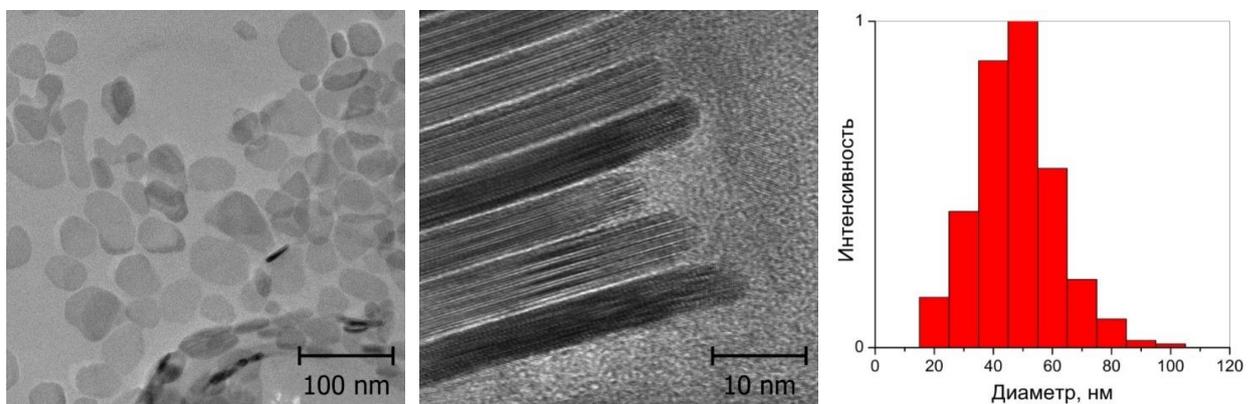


Рисунок 1.11 — Наночастицы, выделенные из стеклокерамики состава

$\text{SrFe}_{11}\text{Al}_1\text{O}_{19} \cdot 4 \text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot 8 \text{NaAlO}_2$ (отжиг 700°C в течение 2 ч).

Таким образом, показано, что метод кристаллизации стекла позволяет получать частицы гексаферритов с различной морфологией. Установлено, что на размер частиц влияет, главным образом, температура синтеза, причем, её подбор можно осуществить для каждого состава стекла на основании данных ДТА. Форма частицы во многом определяется составом исходного стекла. При этом можно отметить большой объем литературных данных, посвященный исследованию кристаллизации субмикронных частиц гексаферрита стронция в боратных стеклах, и практически полное отсутствие источников, описывающих получение частиц, пригодных для изготовления стабильных коллоидных растворов (к ним относятся работы [47, 54–56]). При этом можно отметить, что во всех описанных случаях коллоидные частицы гексаферрита представляют собой тонкие анизотропные пластинки с соотношением диаметра к толщине около 10. Таким образом, актуальной неисследованной задачей является получение коллоидных наночастиц гексаферрита с малой анизотропией формы.

Кристаллизация стёкол в системе SrO-Fe₂O₃-Cr₂O₃-B₂O₃

В работах [57, 58] было предложено использовать стекла с добавкой оксида хрома для получения гексаферрита с замещением железа на хром. В отличие от алюминия, хром имеет более близкий к железу ионный радиус, что открывает возможности для большего легирования структуры даже при низких температурах синтеза, позволяющих получать частицы в наноразмерном состоянии. При этом повышенное содержание тугоплавкого оксида хрома приводит к общему росту температуры стеклования системы, а также сдвигу максимумов кристаллизации фаз в более высокотемпературную область.

Были исследованы составы стекол $\text{SrFe}_{12-y}\text{Cr}_y\text{O}_{19} \cdot 12 \text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ($y = 4, 6, 8$); показано, что стекла с высоким содержанием хрома ($y = 6$ и 8) не вполне подходят для получения однофазного гексаферрита, поскольку при температурах отжига выше 800°C наблюдается расслаивание фазы гексаферрита на две с различным содержанием хрома; кроме того в стеклокерамике дополнительно кристаллизуется фаза оксида хрома, от которой не представляется возможности избавиться на стадии кислотной отмывки. Состав с $y = 4$ в области образования наночастиц лишен подобных недостатков, особенности кристаллизации этого состава и свойства получающихся частиц подробно описаны в работе [58]. На рис. 1.12 приведены микрофотографии частиц, кристаллизующиеся в стекле с $y = 4$ в диапазоне температур $650\text{--}900^\circ\text{C}$, данные о кристаллизующихся частицах собраны в таблице 6.

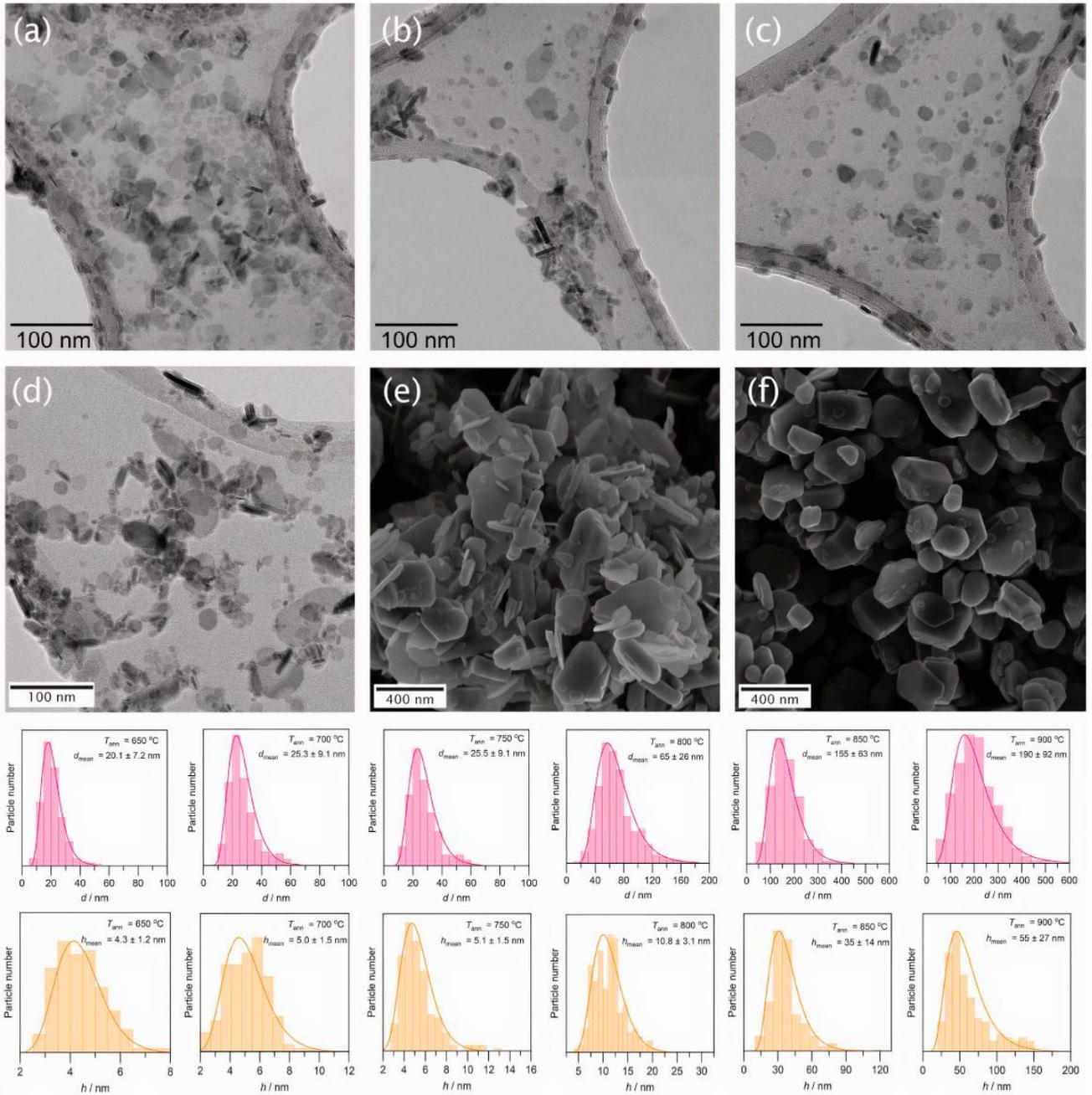


Рисунок 1.12 — Изменение морфологии частиц гексаферрита в зависимости от температуры кристаллизации стекла [58].

Таблица 6. Параметры частиц гексаферрита, кристаллизующихся в системе
 $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

Состав	Температура отжига, °С	Диаметр, нм	Толщина, нм	Соотношение сторон	Фазовый состав стеклокерамики
$\text{SrFe}_8\text{Cr}_4\text{O}_{19} \cdot 12 \text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$	600	—	—	—	Рентгено-аморфный
	650	20,1	4,3	4,7	SrB_2O_4 , $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$, SrCO_3
	700	25,3	5,0	5,1	
	750	25,5	5,1	5,0	$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, SrB_2O_4 , $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$, SrCO_3
	800	65,0	10,8	6,0	
	850	155	35	4,4	
	900	190	55	3,5	

С использованием хромсодержащего стекла $\text{SrFe}_8\text{Cr}_4\text{O}_{19} \cdot 12 \text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (при температуре кристаллизации 750°C) были получены образцы коллоидных растворов, содержащие частицы с рекордной для наночастиц гексаферрита коэрцитивной силой (M_S около 35 э.м.е./г, H_C около 6400 Э). Подобные частицы в дальнейшем будут использованы в данной работе для получения магнитных композитов.

Таким образом, метод кристаллизации боратных стекол является наиболее перспективным для получения коллоидных частиц гексаферрита стронция, обладающих хорошим структурным качеством и высокими магнитными свойствами. Понимание процессов кристаллизации стекла имеет решающее значение для контролируемого производства наночастиц с точными формами, размерами и магнитными свойствами.

1.2.4 Особенности коллоидов гексаферрита

Среди отличительных особенностей стабильных коллоидов на основе анизотропных магнитотвердых наночастиц можно выделить следующие:

1) Магнитотвердые коллоидные наночастицы обладают быстрым и чувствительным откликом по отношению ко внешним магнитным полям, что позволяет контролировать их положение и ориентацию даже с помощью слабых магнитных полей.

- Анизотропия формы частиц вкупе с жестко закрепленным магнитным моментом приводит к появлению магнитооптического эффекта у коллоидов, при котором светопропускание коллоида зависит от величины и направления внешнего магнитного поля (рис. 1.13). Это явление может быть использовано для преобразования и передачи оптических сигналов [26, 55, 59, 60].

- Механическое воздействие частиц на окружающую среду, возникающее в результате изменения положения и ориентации частиц под действием магнитного поля, может быть использовано для бесконтактной передачи воздействия поля на микрообъекты, что делает частицы гексаферрита интересными для низкочастотной магнитомеханической терапии [61, 62].

- Величина и скорость отклика частиц зависят от внешних параметров среды, таких как вязкость, что позволяет использовать частицы как детекторы для изучения вязкости на субмикронном уровне [63, 64].

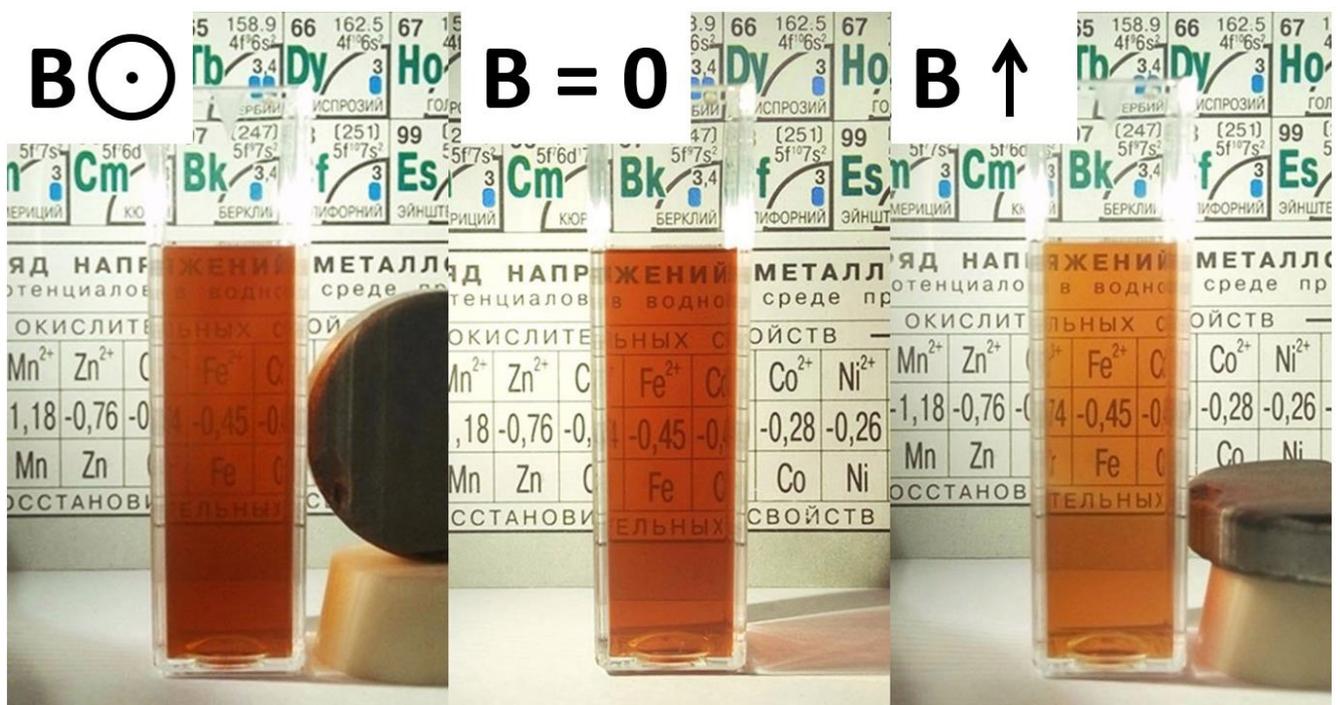


Рисунок 1.13 — Фотографии типичного коллоида гексаферрита стронция при различном направлении приложенного внешнего магнитного поля. Магнитооптический эффект обеспечен за счет переориентации анизотропных пластинок гексаферрита во внешнем поле.

2) Подобные частицы являются уникальным объектом с физической точки зрения. В концентрированных жидкостях происходит структурное упорядочение частиц благодаря балансу между магнитным диполь-дипольным притяжением и электростатическим отталкиванием. В результате образуются магнитные жидкости, имеющие структуру подобную жидким кристаллам [65–71].

3) Существует множество примеров дополнительной модификации коллоидных частиц функциональными покрытиями [72–74]. Например, покрытие наночастиц биосовместимыми покрытиями SiO_2 [75] позволяет использовать подобные частицы в биологических средах, а слой диоксида кремния может выступать как платформа для дальнейшей модификации. Одним из таких примеров сложной композитной структуры является описываемой в данной работе потенциальный тераностический радиофармпрепарат [76], представляющий собой магнитную частицу гексаферрита, покрытую слоем SiO_2 , к которому пришит через линкерную группу макроциклический лиганд, который комплексообразует радионуклид.

Кроме того, композиты на основе гексаферрита были созданы с использованием других магнитных материалов. Несколько исследований посвящены разработке композитов с магнитным обменом на основе гексаферрита для улучшения магнитных свойств материала [70, 77–84].

Дополнительно ознакомиться с результатами работы научного коллектива группы новых магнитных материалов в тематике коллоидных растворов гексаферритов можно в работах [47, 56, 57, 64, 85, 86].

1.3 Модификация поверхности коллоидных частиц гексаферрита функциональными покрытиями

1.3.1 Покрытие коллоидных частиц гексаферрита диоксидом кремния

Модификация поверхности магнитных наночастиц диоксидом кремния является важным этапом, необходимым для многих приложений [87]. Слой SiO_2 предотвращает агрегацию магнитных частиц, уменьшая магнитное диполь-дипольное притяжение и помогая стабилизировать их в коллоиде [88]. Оболочка защищает магнитную фазу от агрессивной среды [89] и может выступать в роли нанореактора высокотемпературного фазового превращения [90]. Магнитные частицы, покрытые диоксидом кремния, можно использовать в качестве магнитоуправляемых сорбентов [91–93] или использовать в качестве наноконтейнеров для визуализации [94] или доставки лекарств [95, 96], поскольку многие биологически активные группы, такие как антигены, могут быть легко связаны с поверхностью диоксида кремния [97]. Путем покрытия магнитных наночастиц большой немагнитной оболочкой полидисперсность системы может быть значительно снижена, что позволяет ей самоорганизовываться в регулярные мезоструктуры, например оптически активные коллоидные фотонные кристаллы, свойства которых могут регулироваться магнитным полем [98]. К настоящему времени существуют способы покрытия диоксидом кремния целого ряда различных магнитных наночастиц, в том числе частиц железа, кобальта и их сплавов [89], магнетита и других ферритов [98], $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [90, 99] и др.

Покрытие наночастиц гексаферрита оболочкой из SiO_2 расширяет область применения гексаферрита в качестве наномангнетиков [74]. Однако нанесение покрытия на отдельные наночастицы гексаферрита представляет собой сложную задачу, поскольку большинство методов производства гексаферрита требуют высокотемпературной обработки и приводят к спеканию или сильно агрегированным частицам. Более того, наночастицы гексаферрита часто самопроизвольно слипаются за счет магнитных дипольных взаимодействий, а изоэлектрическая точка для коллоидных частиц гексаферрита лежит около pH 7. Модификация поверхности диоксидом кремния смещает изоэлектрическую точку в кислую область, обеспечивая стабильность модифицированных частиц в нейтральной среде (аналогично работе [100]) и открывая для модифицированных частиц биомедицинские применения.

В литературе присутствует относительно небольшое число работ о модификации поверхности частиц гексаферритов диоксидом кремния. В работе [101] описано получение композита гексаферрит стронция / диоксид кремния с помощью щелочного гидролиза водно-спиртового раствора тетраэтилортосиликата. Авторы утверждают, что при использовании различных количеств гидролизуемого ТЭОСа им удалось добиться получения композитов с

различной толщиной покрытия (от 4 до 15 нм). Однако, приводимая авторами величина намагниченности насыщения для чистого гексаферрита (85,7 э.м.е./г при теоретической намагниченности для гексаферрита стронция 74,3 э.м.е./г) наряду с уточнением кислородного содержания в соединении с использованием метода локального рентгеноспектрального микроанализа вызывает ряд вопросов относительно достоверности полученных данных. Кроме того, в результате этого синтеза авторами не были получены одиночные частицы, равномерно покрытые оболочкой SiO_2 .

Однако, наиболее перспективной методикой получения стабильных коллоидов модифицированных диоксидом кремния неагрегированных магнитотвердых частиц представляется метод Филиппе [102]. Он представляет собой медленный кислотный гидролиз силиката в присутствие частиц-ядер. В результате на ядрах образуется тонкий слой аморфного покрытия. Модифицируя метод таким образом, чтобы проводить гидролиз в области сохранения коллоидной стабильности частиц гексаферрита, можно добиться равномерного покрытия частиц без агрегации и утраты стабильности.

1.3.2 Модификация поверхности коллоидных частиц гексаферрита другими немагнитными покрытиями

Типичной стратегией покрытия коллоидных частиц гексаферрита различными дополнительными веществами является первоначальное покрытие их тонким слоем аморфного SiO_2 с последующей ковалентной пришивкой интересующего вещества с помощью соответствующего силоксанового линкера.

В работе [103] были получены наночастицы гексаферрита бария, покрытые тонким слоем диоксида кремния и полиэтиленгликоля. Частицы замещенного хромом гексаферрита бария были получены с помощью гидротермального метода синтеза при температуре 220°C. В результате образовались однодоменные частицы со средним диаметром 140 нм, которые затем были покрыты тонким слоем SiO_2 с помощью двухстадийного метода. На первом этапе частицы гексаферрита были покрыты поливинилпирролидином путем смешивания соответствующих растворов и ультразвуковой обработки смеси; покрытые частицы отделены от смеси и редиспергированы в этиловом спирте. На втором этапе частицы были покрыты диоксидом кремния с помощью метода Штобера (щелочного гидролиза спиртового раствора ТЭОС). На заключительном этапе к смеси был добавлен раствор триметоксисилан-полиэтиленгликоля, в результате чего образовались частицы модифицированные частицы (рис. 1.14). Полиэтиленгликоль пришивается к поверхности SiO_2 путем ковалентной привязки через линкерную гидролизующуюся триметоксисилановую группу.

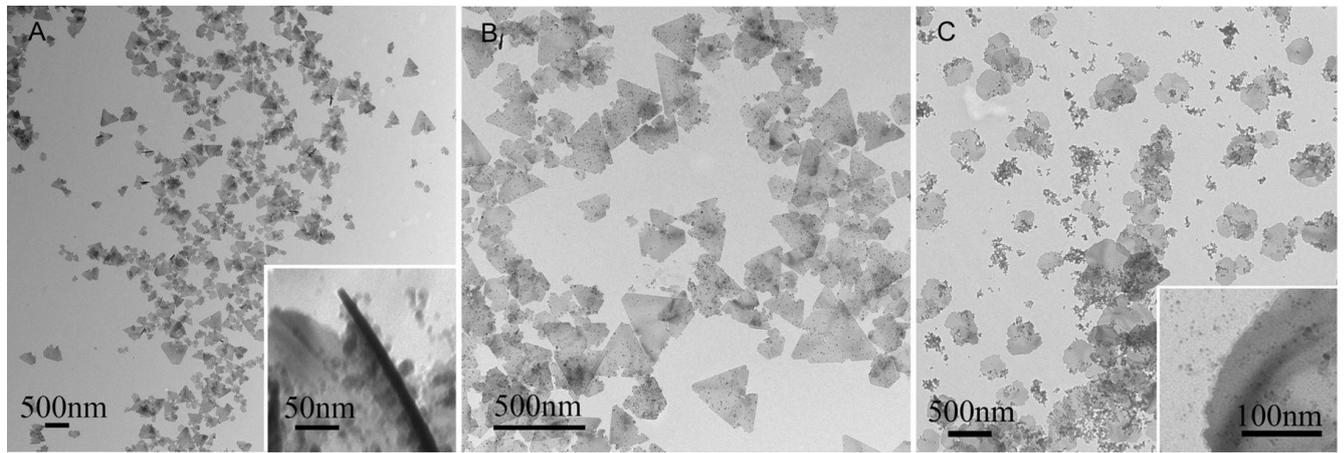


Рисунок 1.14 — ПЭМ изображения частиц гексаферрита бария до (А, В) и после (С) функционализации диоксидом кремния и полиэтиленгликолем. На увеличенном фрагменте С видна толщина покрытия около 6 нм [103].

В работе [104] с помощью метода Граника были с помощью получены композиты гексаферрит бария / золото со структурой частиц Януса. Было показано, что к модифицированным диоксидом кремния нанопластинкам гексаферрита бария с помощью 3-меркаптопропилтриэтоксисилана можно пришить наночастицы золота. Использование восковых коллоидосом позволило покрыть частицы гексаферрита меркапто-линкером только с одной из сторон пластинки, обеспечивая дальнейшую пришивку наночастиц золота только с одной из сторон. Авторы продемонстрировали, что с помощью внешнего магнитного поля можно управлять ориентацией частиц композита в растворе; это в свою очередь влияет на оптические свойства растворов.

В работе [74] с помощью похожего метода были получены композиты гексаферрит бария / декстран. В этом случае к модифицированным SiO_2 частицам с помощью 3-глицидилоксипропилтриметилсилоксанового линкера был ковалентно пришит декстран. Подобная модификация поверхности по мнению авторов обеспечивает частицам коллоидную стабильность в различных сложных биологических средах. В дальнейшем подобные покрытые декстраном частицы были использованы для демонстрации магнитомеханической деструкции однослойных везикул [62], являющихся модельными прообразами липидной мембраны. Авторы продемонстрировали, что при приложении низкочастотного переменного магнитного поля с помощью нанопластинок гексаферрита можно «разрывать» везикулы.

В работе [61] описано приготовление модифицированных SiO_2 и декстраном (через линкерный глицидосилан) частиц гексаферрита, которые были использованы для магнитомеханического воздействия на раковые клетки (рис. 1.15), что приводило к заметному снижению их жизнеспособности.

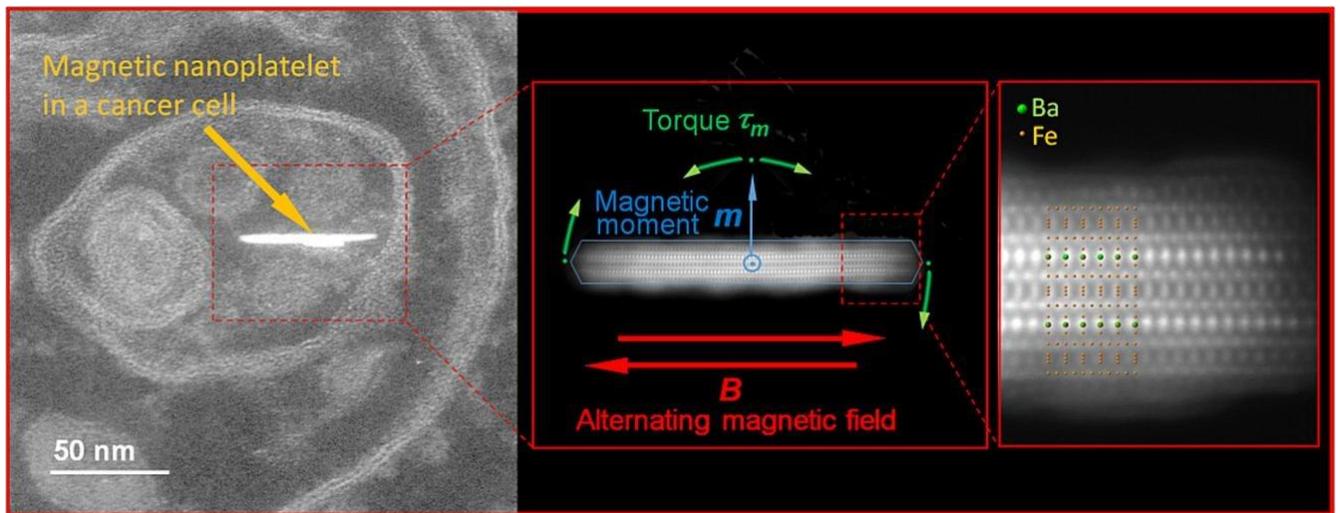


Рисунок 1.15 — Микрофотографии частиц гексаферрита, покрытых слоями SiO_2 / глицидосилана / декстрана, в раковой клетке [61].

В работе [105] исследованы процессы образования различных аморфных фосфонатных покрытий на поверхности магнитотвердых наночастиц гексаферрита бария. Процедура покрытия заключается в кипячении кислого раствора протонированных фосфоновых кислот в присутствии частиц гексаферрита. В результате были получены частицы, покрытые 1–3 нм слоем фосфонатов (рис. 1.16); в зависимости от используемых кислот авторы получали или плотные покрытия (в случае монофосфоновых кислот), или пористые многослойные покрытия (в случае полифосфонатов). По мнению авторов, подобные образцы представляют собой модельный пример пористых наномагнитов, которые можно использовать для магнитоуправляемого катализа и дистанционно запускаемых химических реакций, например, в экстремальных условиях, доставки и высвобождения лекарств, а также магнитоуправляемых сорбентов. Такие пористые наномангнетики могут быть особенно полезны для очистки сточных или загрязненных вод от тяжелых металлов.

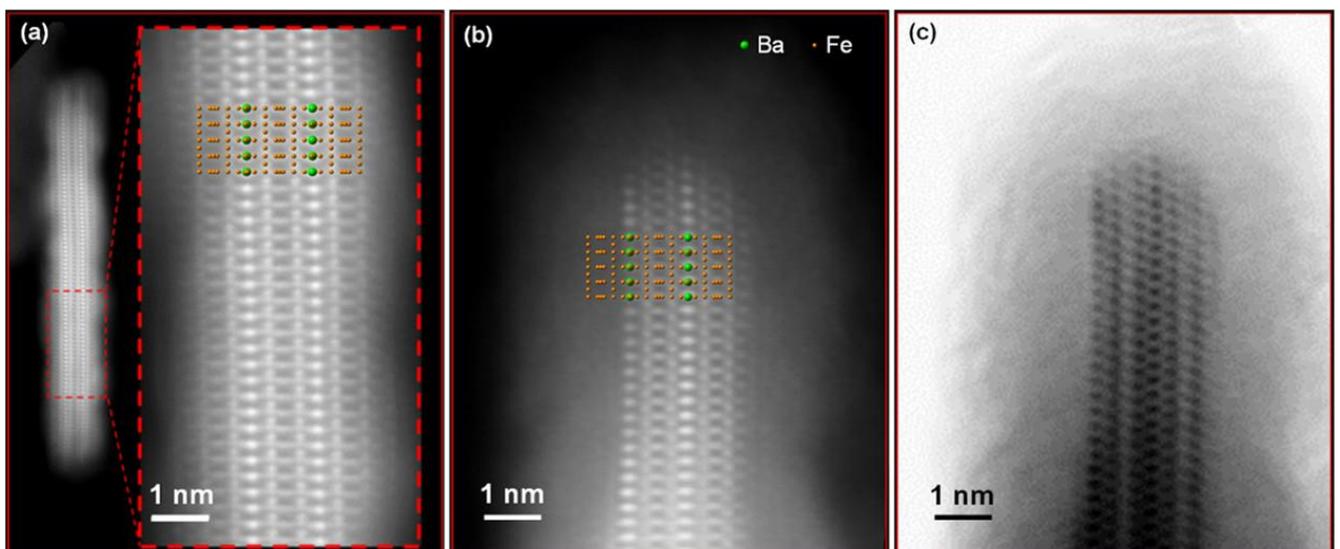


Рисунок 1.16 — Микрофотографии частиц гексаферрита, покрытых фосфонатами [105].

В последующей публикации, посвященной покрытию гексаферрита различными фосфоновыми кислотами, показано, что не во всех случаях подобные покрытия оставляют частицы неизменными [106]. При покрытии частиц этилендиаминтетра(метиленфосфоновой кислотой) (EDTMP) наблюдается разложение структуры гексаферрита с образованием нерастворимого комплекса железа и EDTMP на поверхности частиц. При этом намагниченность насыщения частиц заметно снижается (более чем на массовую долю органического слоя). В общем случае авторы отмечают неустойчивость гексаферрита ко всем гидрофильным фосфоновым кислотам хотя бы с двумя фосфоновыми группами при различных атомах углерода. Подобный эффект не наблюдается при покрытии моно- и бисфосфоновыми кислотами.

В работе [107] было показано, что с помощью темплатного метода синтеза можно получить композиты гексаферрит бария / платина со структурой частиц Януса. Для этого частицы гексаферрита были осаждены на кремниевую подложку, а затем покрыты слоем платины с помощью метода вакуумного напыления из газовой фазы. После удаления композитных частиц с подложки авторы продемонстрировали у этих частиц поведение «нанопловцов»; платиновое покрытие демонстрирует прекрасные каталитические способности, а сами полученные композиты можно использовать для удаления молекулярных загрязнений с различных тканей.

1.3.3 Покрывание коллоидных частиц гексаферрита магнитными материалами

Магниты на основе редкоземельных металлов обладают прекрасными магнитными характеристиками [108], но их высокая стоимость и общий дефицит редкоземельных элементов заставляют искать альтернативы. Одним из перспективных методов получения магнитных материалов с высокими магнитными характеристиками, в частности максимальным магнитным производением, является получение магнитных обменно-связанных композитов [109–111].

Упругое магнитное обменное связывание возникает, когда две различные магнитные фазы, магнитотвердая и магнитомягкая, находятся в тесном взаимодействии друг с другом. Обмен наиболее эффективно реализуется, когда обе фазы равномерно распределены на наномасштабе, например, в эпитаксиальных нанокompозитах с атомарно-гладкой поверхностью между фазами. При этом размер магнитомягкой фазы должен соответствовать характерной длине обменных взаимодействий магнитотвердой фазы [109, 112], лежащей в диапазоне от нескольких ангстрем до десятков нанометров.

Магнитотвердые ферриты в настоящее время являются доступными материалами для создания композитов с обменной связью. Они превосходят редкоземельные магниты с точки зрения доступности сырья и стоимости; однако их намагниченность заметно ниже. Таким образом, магнитотвердые ферриты представляются хорошими кандидатами в качестве магнитотвердой фазы в случае использования магнитомягкой оболочки, которая повысит намагниченность композита.

Среди магнитотвердых при комнатной температуре ферритов можно выделить несколько различных: феррит кобальта, ϵ - Fe_2O_3 и гексаферриты М-типа. Феррит кобальта, хотя и обладает высокой константой магнитокристаллической анизотропии ($K_1 = 2 - 4 \cdot 10^6$ эрг/см³) [4, 113], не идеально подходит для создания нанокompозитов, так как становится суперпарамагнитным при уменьшении размера частиц до наномасштаба, а в магнитотвердое состояние переходит при сильном охлаждении [111, 114]. Эпсилон-оксид железа имеет еще более высокую константу магнитокристаллической анизотропии ($K_1 \approx 7,7 \cdot 10^6$ эрг/см³) [115], а также остается магнитотвердым вплоть до наноразмерного состояния [4, 115, 116]. Однако сама эта полиморфная модификация является метастабильной, и на данный момент отсутствуют способы промышленного получения этой фазы. Известные в настоящее время способы получения частиц ϵ - Fe_2O_3 включают высокотемпературную кристаллизацию частиц в силикатной матрице с последующим ее удалением и обычно приводят к получению неоднородных порошков [4, 117, 118].

Константа магнитокристаллической анизотропии гексаферрита стронция ($K_1 = 3,6 \cdot 10^6$ эрг/см³) [1] практически не уступает ферриту кобальта и эpsilon-оксиду; однако гексаферрит стронция лишен описанных выше недостатков. Частицы гексаферрита сохраняют высокую коэрцитивную силу вплоть до размеров около 10 нм, материал термически и химически стабилен, существует множество различных промышленных способов получения гексаферритов. При создании обменно-связанных композитов с использованием шпинельных ферритов в качестве магнитомягкой фазы можно реализовать эпитаксиальный рост магнитомягкой фазы на поверхности частиц гексаферрита [4, 82], поскольку кристаллическая структура гексаферрита включает шпинельные блоки.

Создание нанокомпозитов, представляющих собой отдельные магнитные наночастицы с однородным покрытием, представляет собой сложную задачу синтеза. В ряде работ описано получение обменно-связанных композитов с использованием гексаферрита в качестве магнитотвердого ядра [77, 79, 82, 83, 119–124]. Хотя в описанных работах и удается продемонстрировать наличие самого эффекта обменной связи, однако в этих работах, как правило, не удается добиться эффективного результата. Используемые частицы гексаферрита имеют низкое структурное совершенство и, следовательно, обладают низкими магнитными свойствами. Соосаждение из водных растворов [77, 83, 125] не позволяет получать бездефектные высококристаллические эпитаксиальные покрытия, а полученные композиты по магнитным свойствам не превосходят обычные хорошо закристаллизованные частицы гексаферрита [5, 51, 55, 58, 75, 126].

Так в работе [77] были получены бимагнитные сэндвичевые композиты гексаферрит бария / маггемит со структурой «магнитотвердое ядро — магнитомягкая оболочка» (рис. 1.17). Благодаря близости кристаллических решеток соединений (S блока гексаферрита и шпинели) авторам удалось добиться топотактического роста маггемита на поверхности гексаферрита. Гетерогенное зародышеобразование феррита на поверхности гексаферрита было достигнуто за счет контролируемого соосаждения Fe^{2+} и Fe^{3+} с помощью $Mg(OH)_2$ в присутствии мочевины.

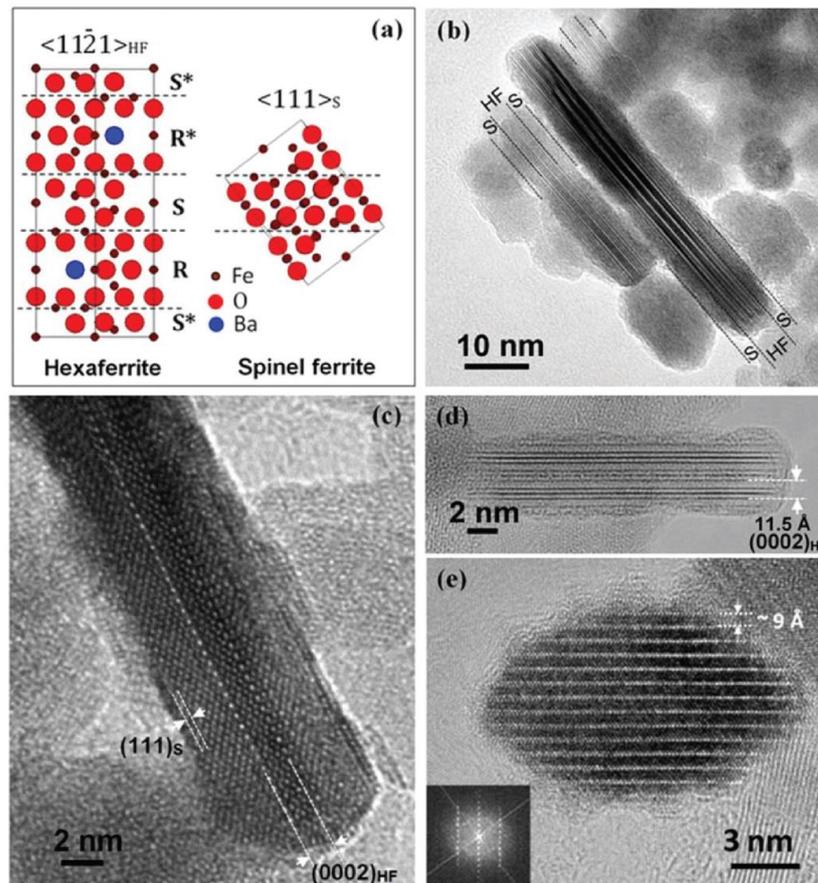


Рисунок 1.17 — (а) Схематическое представление структур гексаферрита и шпинельного феррита, (б) ПЭМ микрофотография образца композита (пластинка лежит ребром к пучку), (с) ПЭМ ВР частицы композита, ПЭМ ВР частицы до (д) и после (е) покрытия шпинелью [77].

Благодаря образованию обменно-связанного композита «магнитотвердое-магнитомягкое», композитный материал проявляет значительно более высокие остаточную намагниченность и намагниченность насыщения, нежели первоначальный гексаферрит. При этом также наблюдается падение коэрцитивной силы, однако, максимальное магнитное произведение $[BH]_{max}$, являющееся мерой качества постоянных магнитов, возрастает.

В работе [82] продемонстрирован синтез многослойных наномгнетиков, которые проявляют ярко выраженный эффект обменной связи. Авторы использовали способ разложения металлоорганических прекурсоров (ацетилацетонатов кобальта и железа) в высококипящих органических растворителях в условиях инертной атмосферы. Особенностью данной работы является использование в качестве ядер для композитных частиц индивидуальных высококоэрцитивных нанопластинок гексаферрита стронция, полученных методом кристаллизации боратного стекла. Высокое качество кристаллов гексаферритных ядер в качестве подложки способствует эпитаксиальному росту слоев $CoFe_2O_4$ на гранях $[001]$ (рис. 1.18) и приводит к увеличению остаточной намагниченности и максимального магнитного произведения композитного материала.

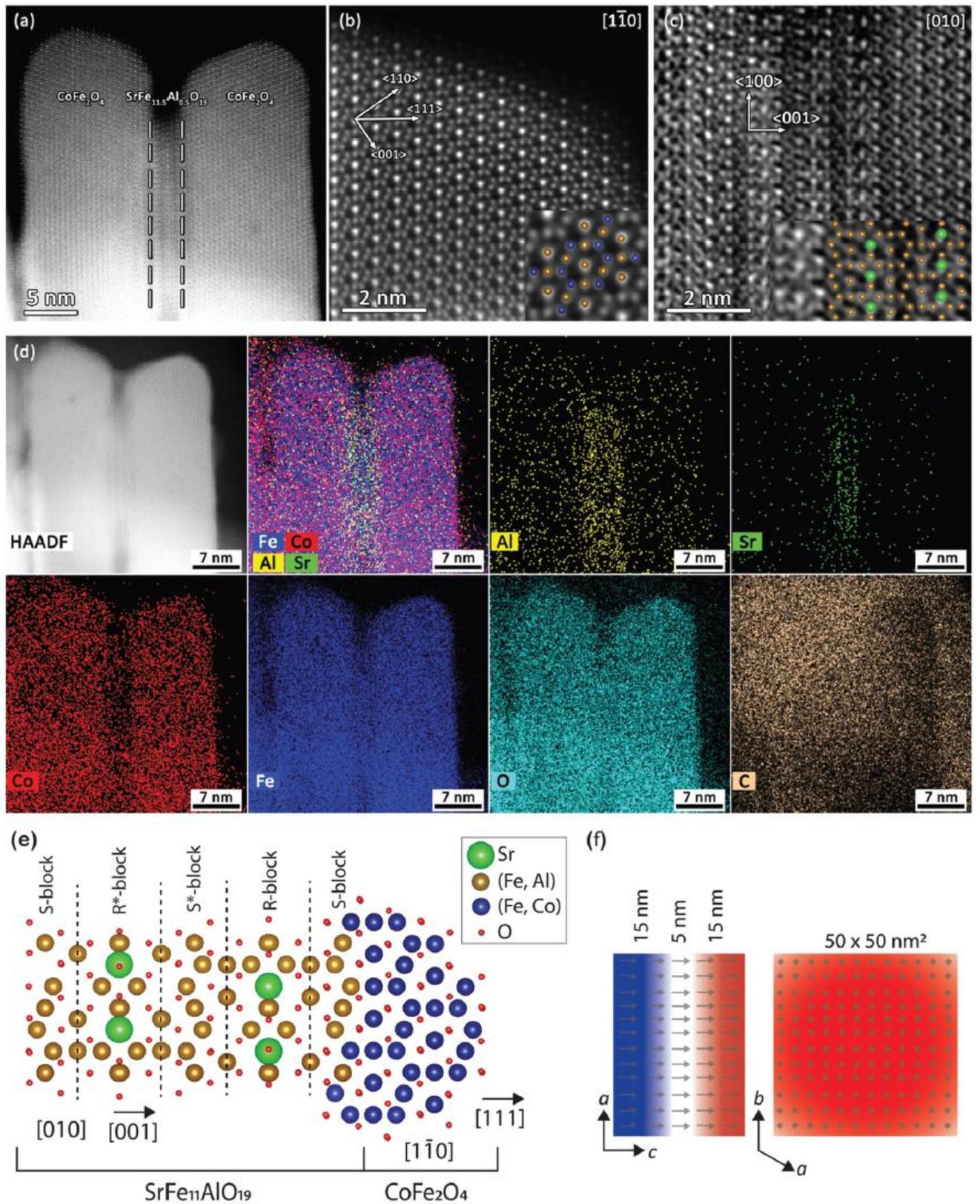


Рисунок 1.18 — HAADF STEM изображения высокого разрешения композитных частиц с элементным картированием, демонстрация перехода структуры гексаферрита в шпинельную структуру феррита кобальта, а также результаты микромагнитного моделирования композита [82].

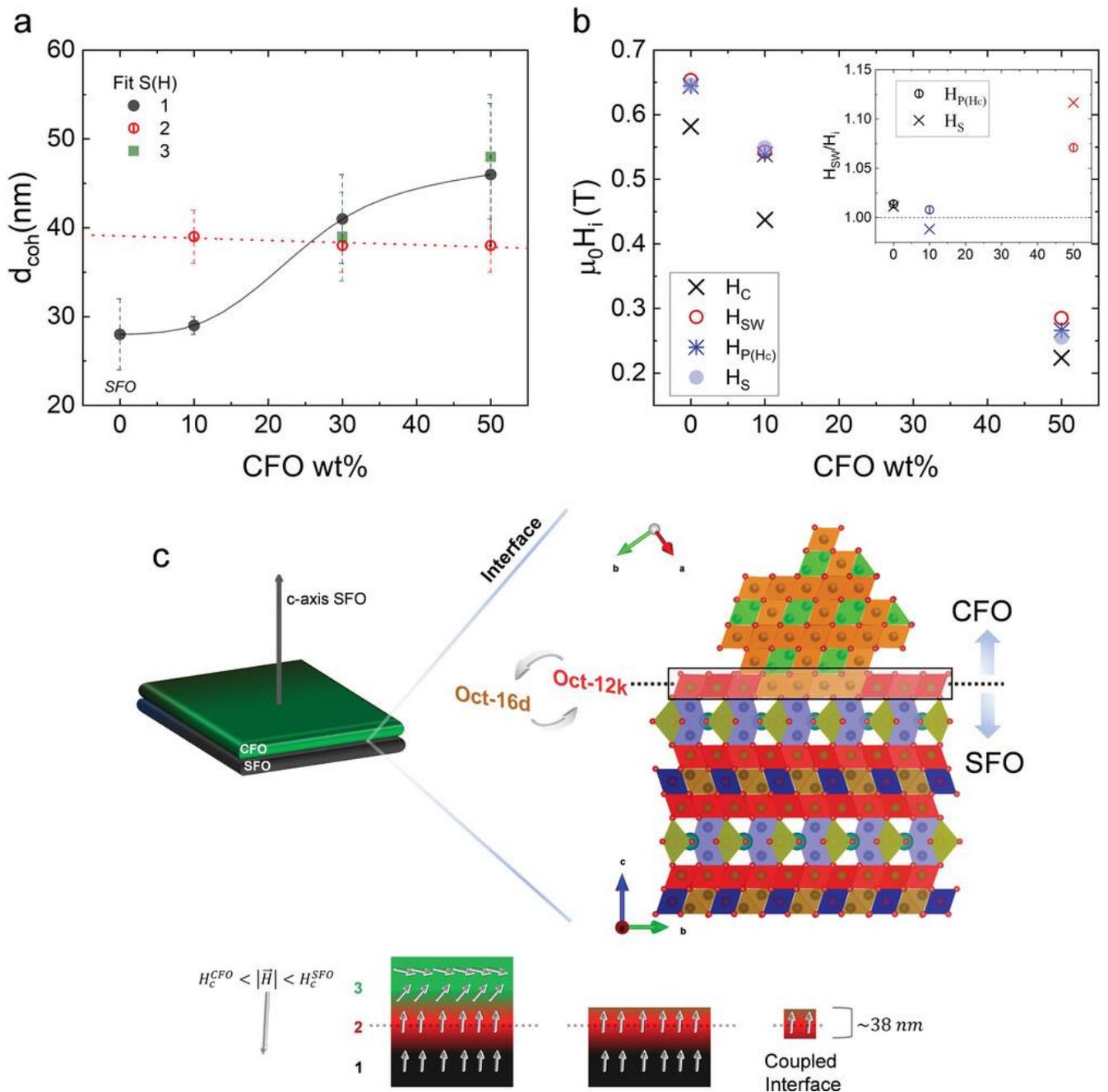


Рисунок 1.19 — Критическая толщина фазы феррита кобальта и схема изменения направления магнитных моментов на интерфейсе при увеличении толщины слоя феррита [80].

В работе [80] получены аналогичные композиты гексаферрит / феррит кобальта. В композитах наблюдается аналогичная описанной выше эпитаксиальная структура роста. По оценке авторов толщина обменно-связанного слоя феррита кобальта на интерфейсах композита составляет около 38 нм (рис. 1.19). Магнитные композиты в сравнении с обычным гексаферритом, полученным в аналогичных условиях, обладают более низкой коэрцитивной силой, немногим большей намагниченностью насыщения. В образцах композитов по мере увеличения доли феррита наблюдается уменьшение соотношения M_R/M_S ; по мере охлаждения до 5 К петли гистерезиса образцов композитов становятся более «квадратными», соотношение остаточной намагниченности и намагниченности насыщения заметно возрастает.

Кроме изоструктурного доращивания ферритов можно применять другие подходы. К примеру, в работе [124] для увеличения намагниченности субмикронных частиц гексаферрита был использован металлический кобальт. Для этого соль кобальта Co^{2+} была восстановлена в присутствии субмикронных частиц гексаферрита путем кипячения в щелочном растворе этиленгликоля. В результате синтеза были получены композиты со структурой «зерно на поверхности», при этом характерный размер частиц кобальта составлял около 8 нм (рис. 1.20). Полученные композиты демонстрировали заметно более высокую удельную намагниченность насыщения (80 э.м.е./г против 48 э.м.е./г у исходного гексаферрита), в то время как коэрцитивная сила материала значительно снизилась (3,8 кЭ против 9,3 кЭ).

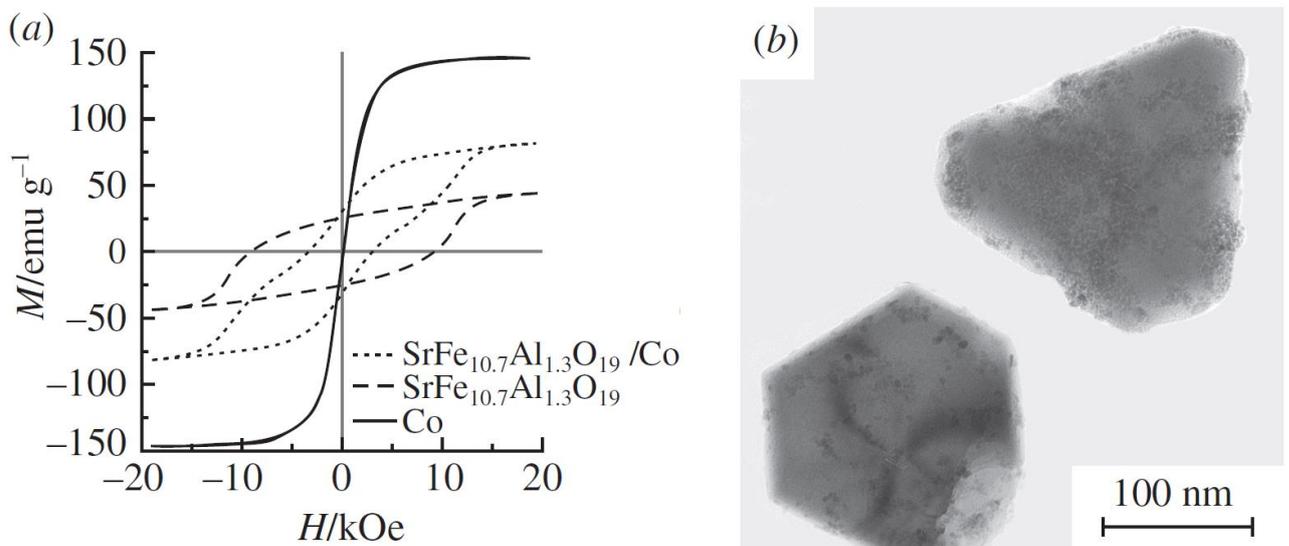


Рисунок 1.20 — Петли гистерезиса образцов гексаферрита стронция, кобальта и композитных частиц гексаферрит / кобальт, а также ПЭМ изображения композитных частиц [124].

Таким образом, на данный момент тематику модификации поверхности магнитотвердых коллоидных частиц гексаферрита стронция нельзя назвать раскрытой полностью ввиду не очень большого количества посвященных проблеме работ. Получение различных покрытий приводит к появлению новых функциональных свойств у коллоидных частиц, вследствие чего актуальность разработки новых методик модификации представляется очевидной.

2. Экспериментальная часть

2.1 Методы синтеза образцов

2.1.1 Реактивы и материалы

Для получения образцов коллоидных частиц гексаферрита стронция и последующих модификаций поверхности частиц были использованы следующие реактивы: гидрокарбонат натрия NaHCO_3 (х.ч.), карбонат стронция SrCO_3 ($\geq 99,9\%$, Sigma Aldrich), оксид алюминия Al_2O_3 (99,7%, Sigma Aldrich), оксид железа (III) Fe_2O_3 (Sigma Aldrich), оксид хрома (III) Cr_2O_3 ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich), борная кислота H_3BO_3 ($\geq 99,8\%$, Sigma Aldrich), соляная кислота HCl (х.ч.), тетраэтилортосиликат $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS, Merck, $\geq 99\%$), метасиликат натрия Na_2SiO_3 (Aldrich), олеиламин $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NH}_2$ (цис-1-амино-9-октадецен, технический сорт, 70%, Aldrich), олеиновая кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ (90%, Sigma-Aldrich), железа (III) ацетилацетонат $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ ($\geq 97\%$, Sigma-Aldrich), кобальта (II) ацетилацетонат $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ ($\geq 97\%$, Sigma-Aldrich), гексан C_6H_{14} ($\geq 97,94\%$), цетан $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ ($\geq 98,0\%$).

2.1.2 Синтез коллоидных частиц гексаферрита стронция

Наночастиц гексаферрита были получены с помощью стандартной стеклокерамической методики синтеза, которая многократно уже была описана в различных работах нашей научной группы [4, 42–56, 59, 85, 86]. Она включает в себя несколько этапов: вначале стехиометрическую смесь прекурсоров (карбонаты и гидрокарбонаты, оксиды металлов и борная кислота) сплавляют и выдерживают при температуре 1350°C в течение одного часа, затем полученный расплав закаляют между вращающимися металлическими валками. При этом образуется аморфное стекло. В данной работе были получены следующие составы стекол:

- стекло 66HF — $19 \text{ SrO} \cdot 6 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 12 \text{ B}_2\text{O}_3$ (условно $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} \cdot 6 \text{ SrB}_2\text{O}_4 \cdot 6 \text{ Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$);
- стекло 12SHF — $13 \text{ SrO} \cdot 6 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{ B}_2\text{O}_3$ (условно $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} \cdot 6 \text{ Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$);
- стекло NAL — $4 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 9 \text{ SrO} \cdot 5,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4,5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{ B}_2\text{O}_3$ (условно $\text{SrFe}_{11}\text{Al}_1\text{O}_{19} \cdot 4 \text{ Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot 8 \text{ NaAlO}_2$);
- стекло Cr4 — $25 \text{ SrO} \cdot 4 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ Cr}_2\text{O}_3 \cdot 12 \text{ B}_2\text{O}_3$ (условно $\text{SrFe}_8\text{Cr}_4\text{O}_{19} \cdot 12 \text{ Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$).

Для процесса выплавки стекла на примере состава NAL можно записать следующее уравнение превращения:

$$8 \text{ NaHCO}_3 + 9 \text{ SrCO}_3 + 5,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 4,5 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 8 \text{ H}_3\text{BO}_3 \rightarrow 17 \text{ CO}_2\uparrow + 16 \text{ H}_2\text{O}\uparrow + 4 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 9 \text{ SrO} \cdot 5,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4,5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{ B}_2\text{O}_3$$

(условия проведения реакции: нагрев до 1350°C , выдержка 60 минут и последующая закалка).

Затем стекла подвергаются изотермической термостатизации, в ходе которой образуется стеклокерамика. В стекле в ходе кристаллизации образуются различные боратные фазы (SrB_2O_4 , $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$, $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{NaSr}_4(\text{BO}_3)_3$, $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$), а также при достаточных температурах отжига гексаферрит стронция ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) как единственная железосодержащая кристаллическая фаза. Температура термостатизации, при которой происходит образование наночастиц гексаферрита, различается для разных составов стекол; в стеклах с добавками натрия температура кристаллизации ниже, а в стеклах с добавками оксидов хрома и алюминия она выше. Температура так же влияет на размер образующихся частиц гексаферрита — чем выше температура, тем больше частицы. Во всех случаях время термостатизации составляло два часа, образец помещался в уже разогретую до заявленной температуры печь, а в конце термообработки закалялся на воздух. Маркировка получаемой стеклокерамики включает в себя маркировку стекла и температуру термостатизации. Таким образом, стеклокерамика NAL700 получена путем кристаллизации стекла NAL при температуре 700°C , Cr4_750 — стекла Cr4 при температуре 750°C и так далее.

Для получения коллоидных растворов боратную матрицу растворяли в 3% соляной кислоте при нагреве до 40°C и ультразвуковой обработке. Частицы отделяли с помощью неодимового магнита, а оставшийся раствор, содержащий соли из растворившихся боратов и остатков стеклянной матрицы, декантировали. Процедуру повторяли трижды до полной отмывки частиц; затем частицы редиспергировали в дистиллированной воде. При необходимости использования порошков коллоидных частиц их выделяли из раствора следующим способом: вначале несколько раз интенсивно и длительно центрифугировали коллоиды (12 krpm / 20 минут) для концентрирования частиц, затем высушивали полученный концентрат. Маркировка коллоидов и порошков частиц соответствует маркировке стеклокерамики, из которой они были получены.

В таблице 7 приведено описание структуры работы по главам, указано, из каких составов стекол и при каких температурах получены частицы, свойства и применение которых описывается в этих главах. Для упрощения чтения во всей работе использовано единое слово «гексаферрит» для описания исследуемых частиц. В каждой отдельной главе его стоит понимать как «частицы, полученные из стеклокерамики состава, указанного в таблице»; соответственно, частицы гексаферрита, называясь одинаковым словом в разных главах могут означать частицы различных составов.

Таблица 7. Структура работы по главам

Глава	Краткое содержание главы	Состав стекла	Температуры отжига, °С
3.1	Синтез и исследование звездчатых агрегатов частиц гексаферрита	66HF	580, 610, 640
3.2	Синтез наночастиц гексаферрита более изотропной формы, модификация поверхности тонким слоем SiO ₂ , изучение коллоидной стабильности покрытых и непокрытых частиц	12SHF	645, 680
3.3.1- 3.3.5	Изучение процессов кристаллизации стекол базового состава NAL, морфология и магнитные свойства частиц, свойства магнитных жидкостей на их основе	NAL	650, 670, 680, 700, 720, 730, 750, 800, 850, 900
3.3.6	Покрывание наночастиц гексаферрита толстыми слоями SiO ₂ по методу Штобера и исследование полученных композитов	NAL	700*
3.3.7	Применение наночастиц гексаферрита стронция, покрытых тонкими слоями SiO ₂ , в магнитомеханической терапии раковых клеток	NAL	700
3.3.8	Применение наночастиц гексаферрита стронция, покрытых тонкими слоями SiO ₂ , как платформы для создания радиофармпрепаратов	NAL	700
3.3.9	Применение наночастиц гексаферрита для получения анизотропных ферромагнитных гибридных полимерных пленок	NAL	700
3.3.10	Получение композитных частиц гексаферрит-феррит кобальта и исследование их свойств	NAL	700
3.4	Получение композитных частиц гексаферрит-магнетит и исследование их свойств	Cr4	750

* Экспериментально была использована температура отжига в 700°С, однако, все характеристики частиц на основе анализа воспроизводимости результатов указывают на то, что в синтезе реальная температура отжига составляла около 670°С

2.1.3 Покрытие коллоидных частиц диоксидом кремния по методу Штобера

Покрытие наночастиц диоксидом кремния выполняли с помощью модифицированного метода Штобера [127, 128]. Мы использовали две немного разные методики покрытия. В первом случае 10 мл коллоида NAL700 смешивали с 30 мл этанола (96 об.%); затем добавляли 1,25 мл водного аммиака (25 масс.%) при непрерывном механическом перемешивании. Наконец, к смеси медленно добавляли тетраэтилортосиликат (ТЭОС) и перемешивали в течение 12 ч до окончания гидролиза. Мы получили три образца (S015, S030, S100) с использованием трех различных количеств ТЭОС (150, 300 и 1000 мкл соответственно). После этого магнитные наночастицы, покрытые диоксидом кремния, отделяли с помощью мощного NdFeB магнита, промывали и повторно диспергировали в воде. Во второй методике 10 мл коллоида гексаферрита смешивали с 99 мл этанола (96 об.%), 1,5 мл 2 М водного аммиака и 1000 мкл ТЭОС. Смесь выдерживали в течение 48 часов. После этого магнитные частицы также отделяли с помощью магнита, промывали и редиспергировали в воде. Полученный образец был обозначен G100.

2.1.4 Покрытие коллоидных частиц диоксидом кремния с помощью кислотного гидролиза силикат-ионов

Для получения тонкого слоя покрытия диоксида кремния на поверхности коллоидных частиц без потери коллоидной стабильности можно использовать метод кислотного гидролиза силикат-иона. При закислении раствора силиката ионы гидролизуются с образованием золь аморфного гидратированного диоксида кремния; если при этом в растворе будут присутствовать какие-то дополнительные фазы, то возможно покрытие их поверхности: $SrFe_{12}O_{19} + SiO_3^{2-} + 2H^+ + (n - 1)H_2O \rightarrow SrFe_{12}O_{19} @ SiO_2 \cdot nH_2O$. Процесс имеет ограничения — частицы могут агрегировать в ходе гидролиза и выпадать в осадок, что является нежелательным исходом в случае получения коллоида. Для того, чтобы избежать агрегации частиц, необходимо делать так, чтобы на протяжении всего синтеза сохранялась электростатическая стабилизация частиц, т.е. заряд поверхности обычных и покрытых частиц был одноименным и они отталкивались друг от друга.

Для наночастиц гексаферрита в кислой области pH заряд поверхности положительный, изоэлектрическая точка гексаферрита лежит в области pH = 7. Поверхность покрытых диоксидом кремния наночастиц значительно химически отличается от поверхности непокрытых частиц; такие частицы фактически ведут себя похоже на обычные наночастицы диоксида кремния. Их изоэлектрическая точка лежит в области pH около 4,5. При этом в кислой области их поверхность тоже заряжена положительно. Таким образом, для сохранения электростатической стабилизации частиц на всем протяжении процедуры покрытия необходимо выдерживать pH раствора ниже 4,5.

Конкретно процедура покрытия была следующей: обычный коллоидный раствор гексаферрита, полученный по описанной ранее методике, разбавляли вчетверо (до типичной концентрации около 75 мг/л), затем к нему при постоянном перемешивании на механической мешалке прикапывали со скоростью около 5 мл/мин раствор силиката натрия в дистиллированной воде (концентрация раствора силиката натрия 8 000 мг/л). На каждые 100 мл исходного неразбавленного раствора добавляли 100 мл раствора силиката натрия. При этом одновременно с прикапыванием силиката производили контроль кислотности среды с помощью рН-метра (рис. 2.1); рН поддерживали на уровне 2,7-3 путем покапельного добавления 0,1 М раствора соляной кислоты. На последних 10% добавляемого силиката добавление кислоты прекращали для того, чтобы среда в итоговом растворе в конце синтеза была нейтральной. Из полученного раствора частицы сепарировали длительным выдерживанием на сильном магните, отмывали от маточника с помощью дистиллированной воды и получали порошок покрытых диоксидом кремния наночастиц гексаферрита. Его использовали как в виде порошка, так и в виде зелей, диспергируя в дистиллированной воде.



Рисунок 2.1 — Фотография коллоидного раствора во время покрытия при кислотности среды от 2,7 до 3 (слева). Помутнение при переходе через изоэлектрическую точку в конце процедуры покрытия (справа).

В рамках данной работы было получено две серии наночастиц гексаферрита, покрытых диоксидом кремния по этой методике. Это частицы NAL700@SiO₂, и серия 12SHF: 12SHF645@SiO₂ и 12SHF680@SiO₂.

Первая серия (NAL) покрытых частиц была использована в биологических экспериментах по магнитомеханической деструкции клеток и в качестве основы для создания тераностических радиофармацевтических препаратов (главы 3.3.7 и 3.3.8 соответственно). Вторая серия (12SHF) была использована в работе по определению коллоидной стабильности покрытых наночастиц (глава 3.2). Здесь и далее везде в соответствующих главах под «коллоидными частицами» и «гексаферритом» автор имеет в виду наночастицы, полученные именно из таких стеклокерамических прекурсоров.

2.1.5 Получение магнитных нанокompозитов гексаферрит / феррит кобальта

Для получения магнитных композитов гексаферрит / феррит кобальта был использован метод высокотемпературного разложения металлоорганических прекурсоров в высококипящих органических растворителях в инертной атмосфере [129–132] в присутствии наночастиц гексаферрита, выступающих в качестве ядер будущих композитов. Использование высокой температуры при синтезе позволяет получать высококристаллические покрытия, а также дополнительно снижает остаточный магнитный момент частиц гексаферрита при синтезе, позволяя получать неагрегированные композитные частицы.

Для получения композитных наночастиц брали навески ацетилацетоната железа (III) и ацетилацетоната кобальта (II) (151 и 55 мг / 301 и 110 мг / 602 и 219 мг ацетилацетоната железа и кобальта для образцов CoFe_41/21/11 соответственно), помещали в трёхгорлую колбу, добавляли порошок наночастиц гексаферрита стронция (100 мг порошка наночастиц NAL700), приливали к полученной смеси порошков 38 мл гексадекана и 2 мл олеиновой кислоты. Навески прекурсоров рассчитаны на определенные номинальные составы композитов; в названиях образцов зашифрованы номинальные толщины покрытий феррита кобальта на гексаферрите. Если на пластинку гексаферрита с двух сторон нарастает слой феррита кобальта, и толщина этого слоя равна толщине гексаферрита, то это образец CoFe_11; если гексаферрит вдвое толще, чем каждый из слоев феррита кобальта, то это образец CoFe_21 и так далее.

Описанную выше смесь прекурсоров подвергали ультразвуковому воздействию в течение 30 минут без нагревания, затем перемешанную смесь помещали в установку для последующего синтеза. Схема установки представлена на рисунке 2.2; она представляет собой трёхгорлую колбу, закрепленную на штативе и помещенную в колбонагреватель, в боковые горла которой помещены термопара и стеклянная трубка, через которую пропускают ток аргона, а в центральное горло — механическая мешалка с тефлоновой лопастью. В собранной установке

создавали инертную атмосферу путем пробулькивания при перемешивании через реакционную смесь аргона в течение часа потоком 150 мл/мин. После дегазации смесь нагревали до температуры 270°C и выдерживали при ней в течение 30 минут, не прекращая ток аргона и перемешивание. Затем колба нагревателя убирала и давали реакционной смеси остыть до комнатной температуры и после этого прекращали пропускание аргона и перемешивание.

Для получения порошков композитные частицы отделяли из реакционной смеси с помощью магнитной сепарации, а затем многократно отмывали от остатков маточного раствора и ПАВ. Для этого использовали серию различных чистых и смешанных растворителей с различной полярностью: гексан, ацетон, этиловый спирт, 1 М водный раствор щелочи, дистиллированная вода. Порошки частиц после синтеза имели гидрофобное поведение, однако, после отмывки ПАВ, они проявляли гидрофильный характер. После финальной отмывки частицы высушивали в сушильном шкафу при температуре 120°C.

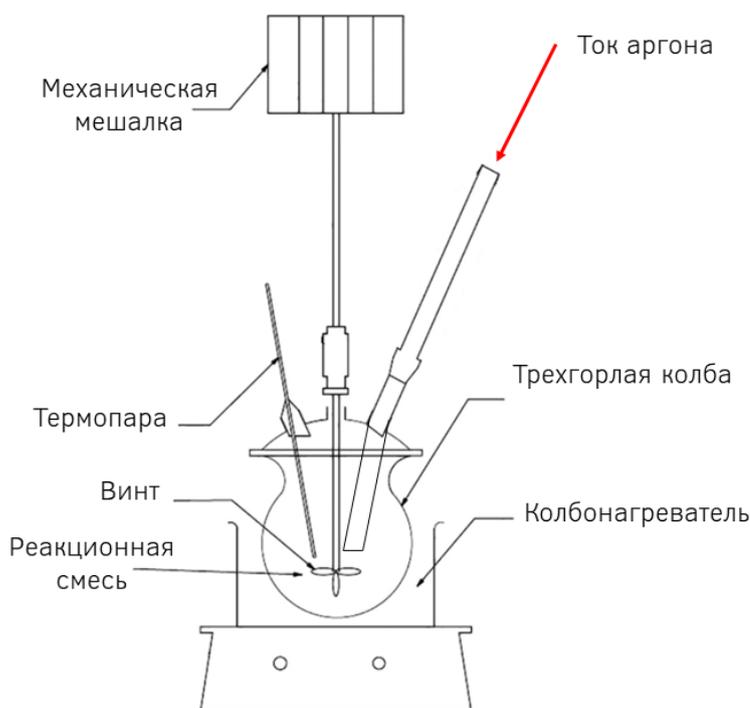


Рисунок 2.2 — Схема установки по синтезу магнитных композитных частиц

2.1.6 Получение магнитных нанокompозитов гексаферрит / магнетит

Синтез образцов магнитных композитов с магнетитом проводили аналогично композитам с ферритом кобальта, внося лишь незначительные изменения в процедуру.

В качестве прекурсора для синтеза Fe_3O_4 был выбран ацетилацетонат железа (III). К смеси наночастиц гексаферрита (100 мг частиц состава Cr4_750) и ацетилацетоната железа (591 и 887 мг для образцов FO_32 и FO_11 соответственно) добавили 40 мл гексадекана. Затем к полученной смеси добавили 2 мл олеиновой кислоты и 2,6 / 4 мл (опять же для образцов FO_32 /

FO_11 соответственно) олеиламина, который выступал в качестве восстановителя для железа в этом синтезе. Дальнейшая процедура полностью аналогична описанной ранее: ультразвуковая обработка, дегазация, нагрев, охлаждение, магнитная сепарация и отмывка. Подбор исходных материалов объясняется высокой коэрцитивной силой и сниженной намагниченностью (хром замещенный гексаферрит) и высокой намагниченностью у магнитомягкой фазы магнетита. Свойства хром замещенных частиц подробно описаны в публикации автора [58].

Образцы полученных композитных порошков обозначены в работе как FO_32 / FO_11. Эти числа все также соответствуют номинальным соотношениям толщин гексаферрита и слоя покрытия магнетита.

2.2 Методы исследования полученных образцов

Представленные данные были собраны на базе различных университетов, НИИ, центров коллективного пользования и ресурсных базах. Среди них необходимо упомянуть Московский государственный университет, Курчатовский институт, Университет МГУ-ППИ в Шэньчжэне, Сколтех.

Исследование дифракции рентгеновского излучения образцами проводили при комнатной температуре с помощью дифрактометров Rigaku D/Max-2500 (CuK_α излучение, $\lambda_{\text{cp}} = 1,5418 \text{ \AA}$), Rigaku Smartlab SE (CuK_α излучение) и станции РСА (К2.6.) Курчатовского специализированного источника синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов» (длины волн излучения $0,739 \text{ \AA}$ и $0,964 \text{ \AA}$).

Полнопрофильный анализ по методу Ритвельда проводили в программном пакете MAUD (ver. 2.99). Анизотропное уширение линий моделировали по модели «anisotropic no rules» с учетом эллипсоидальной формы частиц.

Магнитные свойства образцов исследовали в статических магнитных полях. Полевые зависимости намагниченности в полях до 3 Тл при температурах 5, 100, 200 и 300 К проводили с помощью вибрационного магнитометра, входящего в систему PPMS-9T (Physical Property Measurement System, Quantum Design) на кафедре низких температур и сверхпроводимости физического факультета МГУ. Температурная стабильность в PPMS составляет $\pm 0,2\%$ для температур ниже 10 К и $\pm 0,02\%$ для температур выше 10 К. Однородность распределения поля для образцов размерами ниже 5,5 см составляет $\pm 0,01\%$. Измерения проводились в низком вакууме при давлении 3-8 Торр (400-1000 Па). Также магнитные измерения порошков проводили на лабораторном магнитометре типа «весы Фарадея» в полях до 1,8 Т при комнатной температуре. Точность измерения магнитного момента составляла 1%, точность определения приложенного магнитного поля $\pm 100 \text{ Э}$. Альтернативно измерения в полях до 5 Тл проводили на

СКВИД-магнитометре Cryogenic S700 SQUID. Во всех описанных случаях образцы порошков фиксировали полимерным лаком для того, чтобы избежать движения порошка во время магнитных измерений.

Микроструктуру частиц исследовали методом растровой электронной микроскопии с помощью электронного микроскопа Zeiss GeminiSEM 360.

Просвечивающую электронную микроскопию наночастиц проводили с помощью трех микроскопов: JEOL JEM-2100, JEOL 2100F и Carl Zeiss Libra 200MC. Во всех случаях используемое ускоряющее напряжение составляло 200 кВ; были использованы светлопольный и HAADF-STEM режимы съемки, а также получены картины электронной дифракции с выделенной области. Анализ и обработку ПЭМ изображений проводили в программном пакете Gwyddion (ver. 2.55), интегрирование и обработку картин электронной дифракции проводили с помощью программного пакета CrysTBox [133, 134].

Темнопольную просвечивающую растровую электронную микроскопию с атомным разрешением с использованием высокоуглового кольцевого детектора и элементное EDX-картирование проводили с помощью электронного микроскопа ThermoFisher Titan Themis Z, оборудованного системами коррекции aberrаций и EDX анализа Super-X, с использованием ускоряющего напряжения 200 кВ. Исследования образцов были выполнены Анатолием Морозовым на базе ЦКП «Визуализация высокого разрешения» Сколтеха.

Исследование коллоидных растворов с помощью метода динамического светорассеяния проводили на анализаторах Malvern Instruments Zetasizer Nano ZS (в режиме обратного рассеяния) и Anton Paar Litesizer 500.

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой была использована для определения химического состава композитов. Анализ был проведен с помощью масс-спектрометров PerkinElmer Elan DRC II и PerkinElmer Avio 200. При пробоподготовке образцы растворяли в азотной кислоте или царской водке.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия была выполнена на станции НАНОФЭС (Курчатовский комплекс синхротронно-нейтронных исследований, НИЦ Курчатовский институт), оборудованной полусферическим анализатором энергии электронов высокого разрешения SPECS Phoibos 150 с монохроматическим Al источником рентгеновского излучения (энергия возбуждения 1486,61 эВ, $\Delta E = 0,2$ эВ).

Дифференциальный термический анализ стекол проводили на воздухе с помощью анализатора ZCT-B (Beijing Jingyigaoke Instruments) с постоянной скоростью нагрева 10°C/мин.

Определение температуры Кюри магнитных образцов проводили с помощью термоанализаторов PerkinElmer Pyris Diamond TG/DTA и Mettler Toledo TGA2 в поле, создаваемом постоянным NdFeB магнитом. Магнит был подвешен над нагреваемым / охлаждаемым образцом, поэтому при переходе в размагниченное состояние наблюдался набор массы и наоборот. Скорость нагрева и охлаждения во время измерений составляла 10°C/мин; образцы циклично нагревали и охлаждали в температурном диапазоне 100-700°C. Предварительно перед измерением образец намагничивали в приложенном магнитном поле магнита путем нагревания до температуры 400°C и охлаждения в поле. Точка Кюри определялась как точка пересечения касательных к кривым до и после перехода.

Биологические исследования, в частности оценка жизнеспособности клеточных культур с помощью резазуринового теста и измерение уровня апоптоза с помощью проточной цитофлуориметрии, были выполнены Анастасией Приходько на базе факультета биоинженерии и биоинформатики МГУ. Для этого были использованы флуоресцентный микроскоп Carl Zeiss Axiovert 200M с камерой AxioCAM HRM и проточный цитофлуориметр Beckman Coulter CytoFLEX S.

Все магнитооптические измерения проводили в режиме «на просвет». Магнитооптика в постоянном поле была изучена с помощью спектрофотометра PerkinElmer Lambda 35 на длине волны 600 нм, магнитное поле в образце создавалось с помощью самодельных катушек Гельмгольца, соединенных с источником тока АКIP-1125. Калибровка магнитного поля катушек выполнена с помощью миллитесламетра ТПУ производства ЗАО «НПЦентр». Измерение магнитооптики в переменных полях проводили с помощью оптической системы Renishaw InVia, оборудованной микроскопом Leica DMLM, с использованием зеленого лазера с длиной волны 532 нм. Регистрацию магнитооптического сигнала проводили с помощью электрической схемы, основанной на быстром фотодиоде BPW21R (Vishay Semiconductors), присоединенном к осциллографу Velleman PCSGU250, который также использовали как исходный источник переменного сигнала; исходный сигнал усиливали с помощью усилителя Crest Audio VS1500 для увеличения напряженности магнитного поля в катушках.

3. Обсуждение результатов

3.1 Получение гексаферрита из стекла 66HF: 19 SrO · 6 Fe₂O₃ · 12 B₂O₃

Интересной задачей является получение описанных в литературном обзоре частиц звездообразной формы, кристаллизующихся в стекле состава SrFe₁₂O₁₉ · 6 SrB₂O₄ · 6 Sr₂B₂O₅, в коллоидном виде. Ранее были получены только субмикронные частицы со средним размером более 650 нм, которые, очевидно, не подходят для получения стабильных коллоидов. Исходя из пиков кристаллизации, наблюдающихся на ДТА (рис. 3.1), были выбраны температуры отжига, используемые для получения стеклокерамик (580, 610 и 640°C).

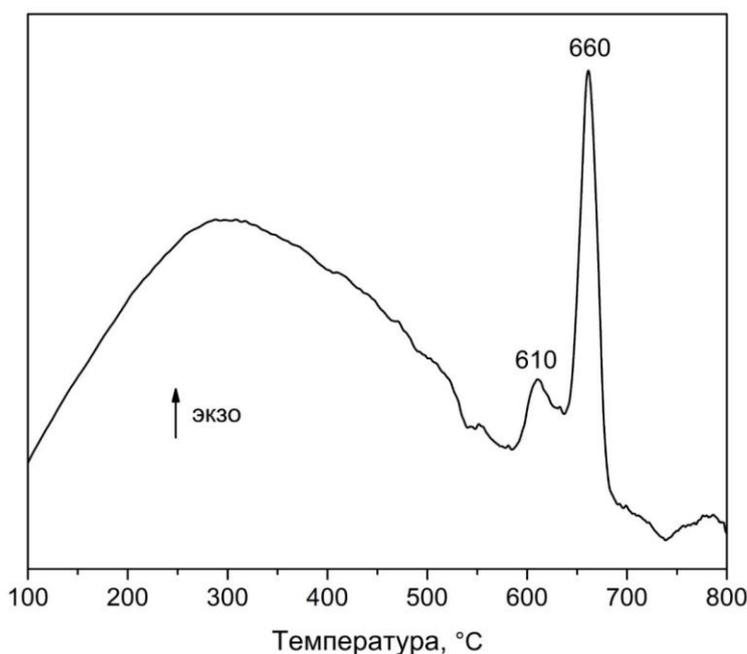


Рисунок 3.1 — ДТА стекла состава SrFe₁₂O₁₉ · 6 SrB₂O₄ · 6 Sr₂B₂O₅ (66HF).

Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 3.2), в серии образцов с повышением температуры отжига заметно изменяется фазовый состав стеклокерамики. При 580°C из стеклокерамики удается выделить порошок, фазовый состав которого скорее соответствует шпинельному оксиду железа; условия синтеза не подразумевают восстановления железа до +2: в системе отсутствуют восстановители, атмосфера отжига окислительная, а температура термообработки низкая, поэтому из двух шпинельных оксидов железа логичнее предположить образование фазы γ -Fe₂O₃, нежели чем Fe₃O₄. Дополнительно стоит отметить низкую устойчивость кристаллизующихся частиц к кислоте в процессе выделения: порошки состава 66HF580 растворяются в 3%-ой соляной кислоте, поэтому их выделяли из боратной матрицы с помощью 0,1 М раствора кислоты. Это дополнительно свидетельствует об образовании менее химически устойчивой фазы, чем гексаферрит.

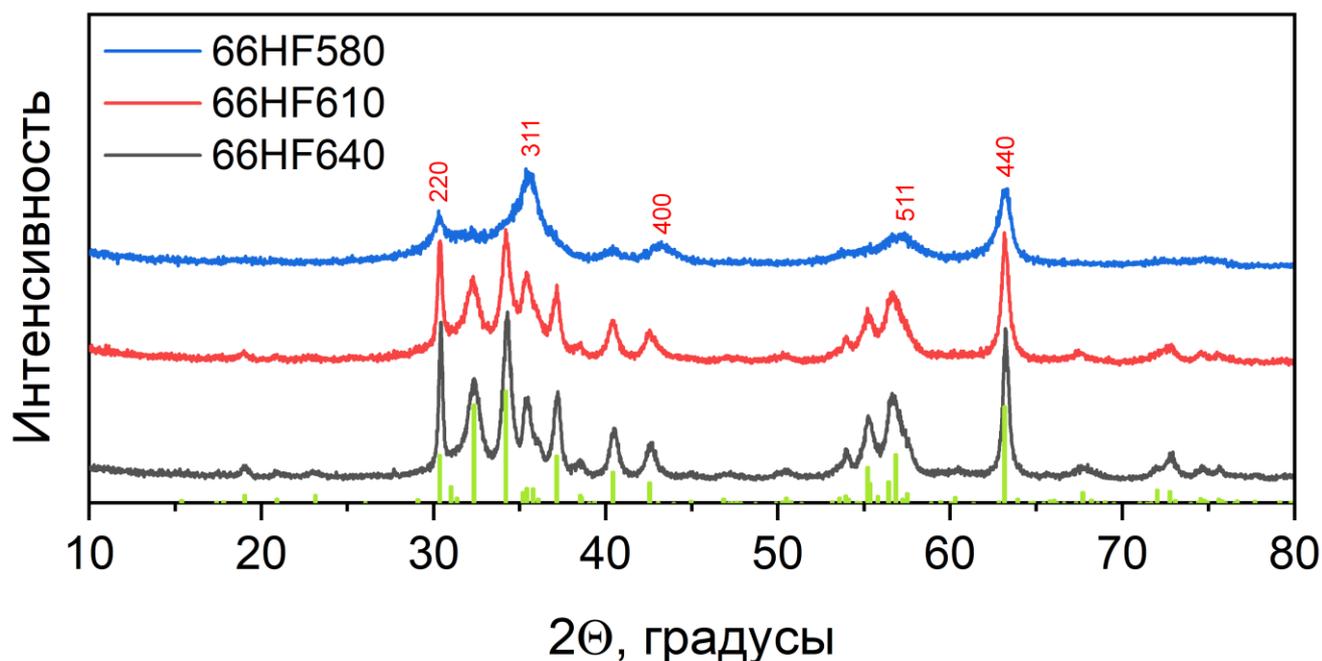


Рисунок 3.2 — Рентгенограммы порошков частиц, выделенных из стеклокерамик ббНФ, отожженных при 580 / 610 / 640°C. Зеленые столбцы соответствуют максимумам гексаферрита, красными значениями hkl отмечены максимумы шпинельного γ -Fe₂O₃ [PDF 39-1346].

При более высоких температурах отжига (610 и 640°C) на рентгенограммах отчетливо проявляются пики, соответствующие фазе гексаферрита. Однако, на этих рентгенограммах все еще наблюдается характерный максимум шпинели на 35,5 градусах.

На рисунке 3.3 и в таблице 8 представлены результаты полнопрофильного анализа спектров, все исследованные порошки описываются набором двух фаз: гексаферрита и γ -Fe₂O₃. С повышением температуры отжига возрастает доля гексаферрита в образцах, а также увеличивается средний размер кристаллитов обеих фаз. При описании дифрактограммы для гексаферритной части была использована модель, учитывающая анизотропную форму частиц.

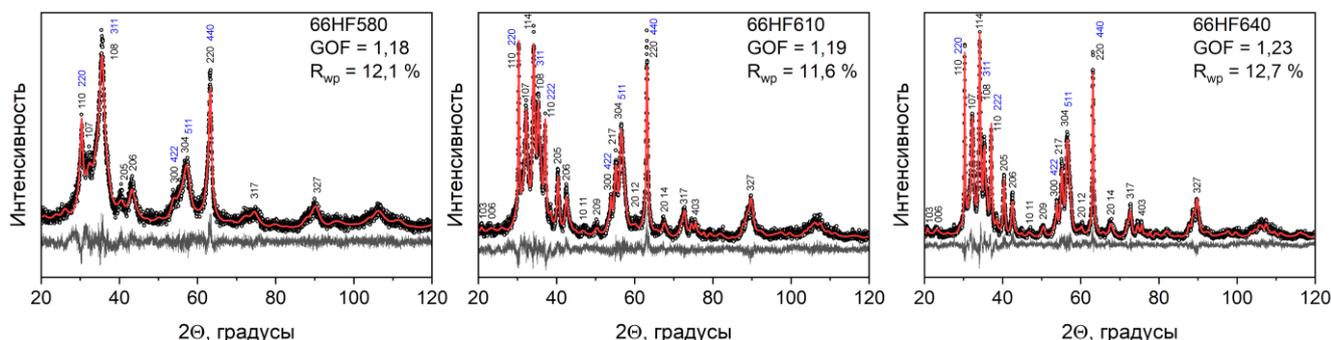


Рисунок 3.3 — Порошковые дифрактограммы выделенных частиц с полнопрофильным анализом по методу Ритвельда: экспериментальные данные (черные точки), теоретическая кривая (красный) и разностная кривая (черный). Параметры расхождения представлены на графиках.

Таблица 8. Характеристики частиц порошков, выделенных из стеклокерамик.

Образец	ω_{SHF} , масс. %	Размер (XRD) ¹		$\omega_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$, масс. %	Размер (XRD) ²	Размер (ПЭМ) ³
		d , нм	h , нм		d , нм	D , нм
66HF580	36 ± 2	25(4)	3,4(5)	64 ± 2	6,6(2)	80 ± 12
66HF610	70 ± 1	51(2)	4,4(3)	30 ± 1	6,7(2)	170 ± 26
66HF640	86 ± 1	64(3)	6,9(5)	14 ± 1	7,2(4)	215 ± 39

¹ Размеры частиц гексаферрита оценены путем полнопрофильного анализа рентгенограмм по методу Ритвельда (d — средний диаметр, h — средняя толщина пластинчатой частицы).

² Размеры изотропных частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ оценены путем полнопрофильного анализа рентгенограмм по методу Ритвельда. ³ Средний диаметр частиц и стандартное отклонение, полученные аппроксимацией гистограмм распределений частиц по размеру (рис. 3.5).

Морфология частиц порошков всех составов представлена на рис. 3.4. На микрофотографиях частиц наряду со сросшимися пластинками можно наблюдать присутствие некоторой ламеллярной структуры. Возможно, она образуется при рекристаллизации звездчатых частиц. В то же время на фотографиях с высоким увеличением можно обнаружить некоторый разупорядоченный (аморфный) слой на краях частиц, которые в целом являются кристаллическими; особенно это заметно в образце с наименьшей температурой кристаллизации. По мере повышения температуры кристаллизации увеличивается средний диаметр кристаллизующихся агрегатов. При 580°C средний размер сростков составляет около 80 нм; при температуре 610°C — 170 нм, при 640°C — 215 нм (рис. 3.5). В качестве среднего размера просвечивающей микроскопии использован максимальный размер агрегата, что объясняет расхождение в размерах частиц по данным ПЭМ и рентгеновской дифракции, при этом рентгеновские данные толщин пластинок гексаферрита хорошо согласуются с наблюдаемой толщиной ориентированных боком пластинок на ПЭМ. Из серии образцов синтезированных стеклокерамик только частицы из стеклокерамики 66HF580 при отмывке матрицы способны образовать устойчивый коллоид.

На рисунках 3.6–3.8 приведены данные магнитных измерений порошков частиц в диапазоне температур от 5 К до комнатной температуры, сводные данные представлены в таблице 9. Порошок частиц, полученных при 580°C , обладает коэрцитивной силой около 230 Э, при этом в поле напряженностью 18 кЭ намагниченность образца не выходит на насыщение. Можно говорить о магнитомягком характере поведения частиц со значительным суперпарамагнитным вкладом. Это соответствует переходу от суперпарамагнитного состояния к характерному для гексаферрита магнитотвердому. Это хорошо согласуется с данными ПЭМ, согласно которым в звездчатых агрегатах встречаются отдельные частицы размером менее 10 нм. Даже гексаферрит при подобных размерах частиц становится суперпарамагнитным.

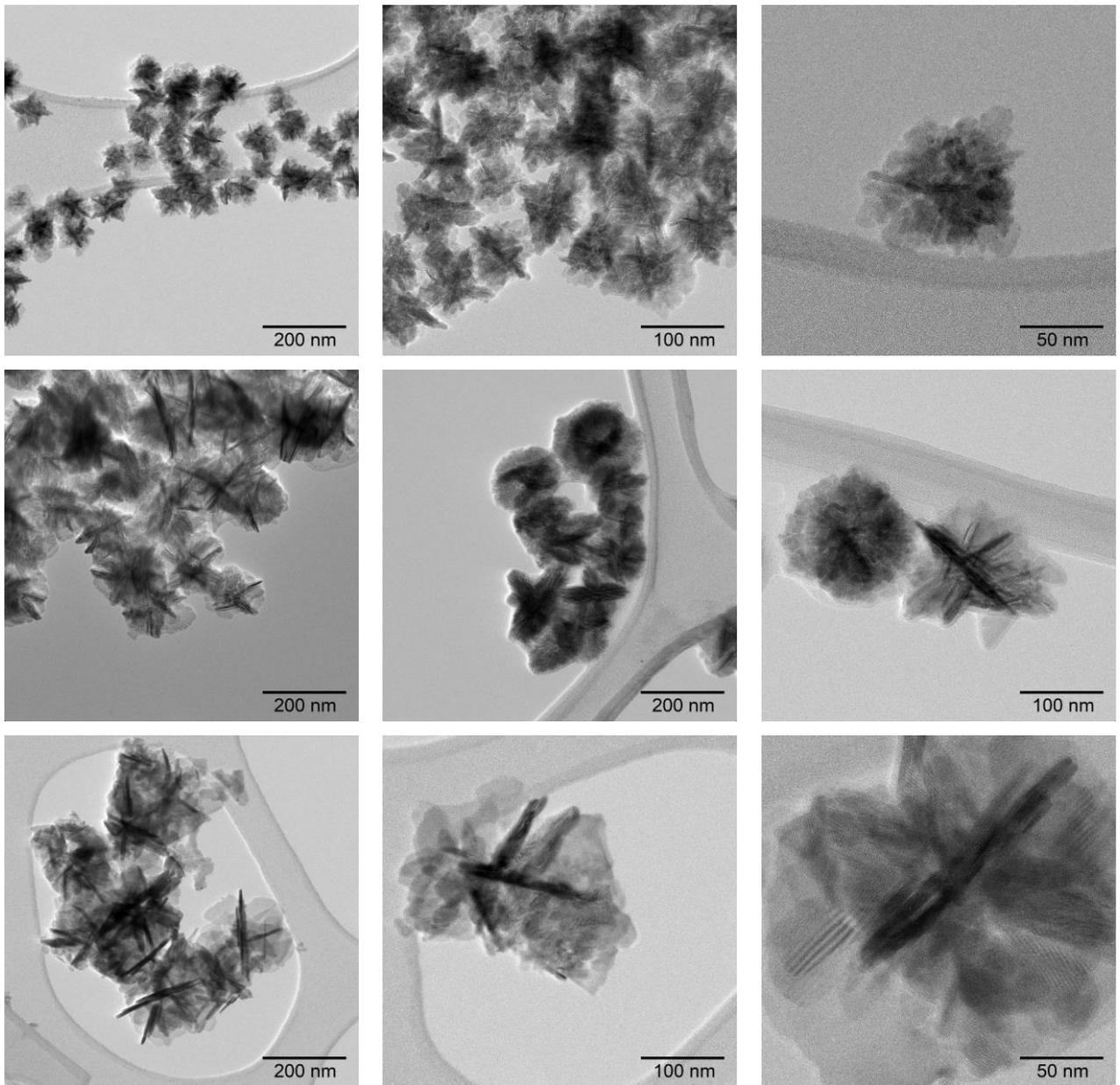


Рисунок 3.4 — ПЭМ микрофотографии коллоидных частиц образцов 66HF580 (верхний ряд), 66HF610 (средний ряд) и 66HF640 (нижний ряд).

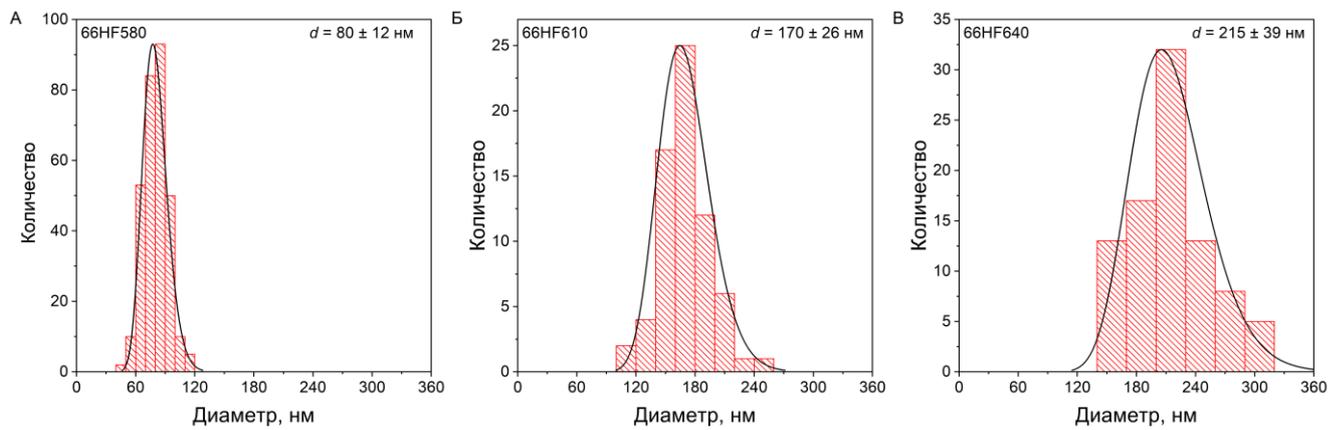


Рисунок 3.5 — Распределения частиц образцов 66HF580, 66HF610 и 66HF640 по размерам.

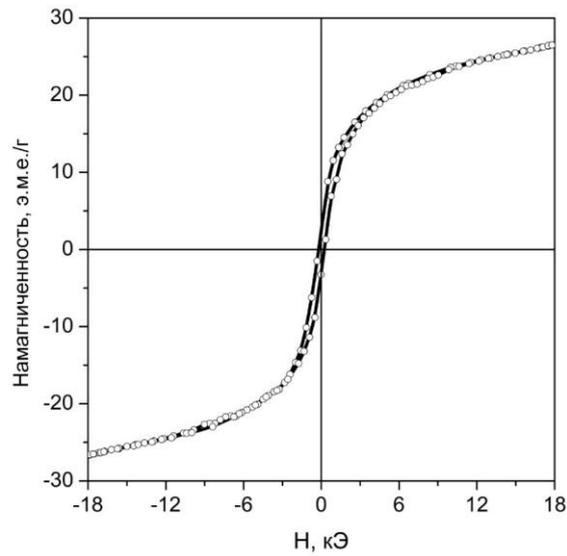


Рисунок 3.6 — Кривая $M(H)$ порошка частиц 66HF580.

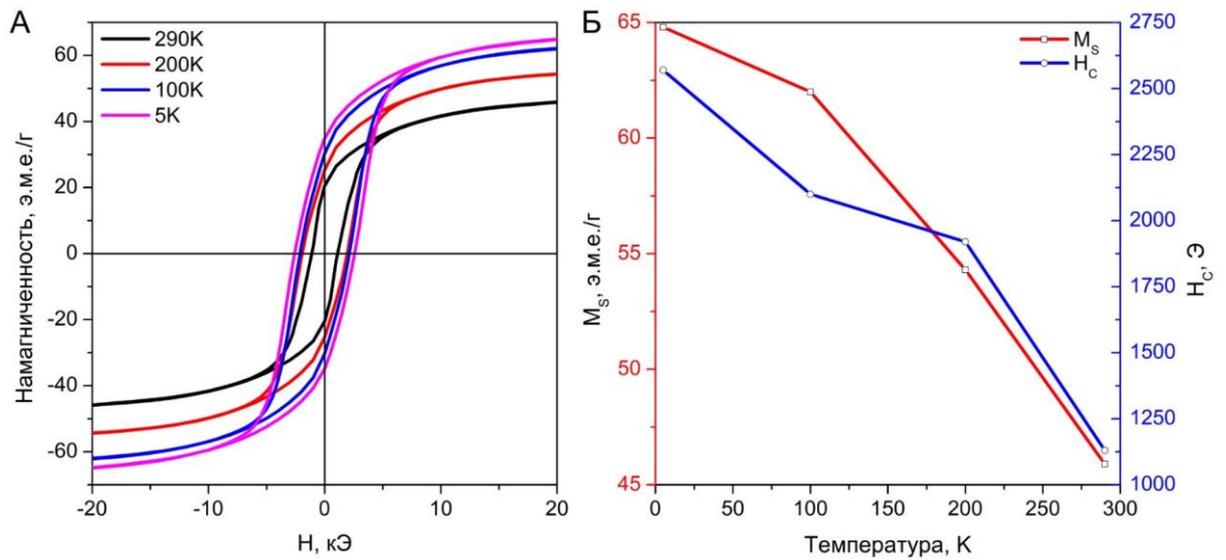


Рисунок 3.7 — Петли гистерезиса (А) и магнитные характеристики (Б) наночастиц 66HF610.

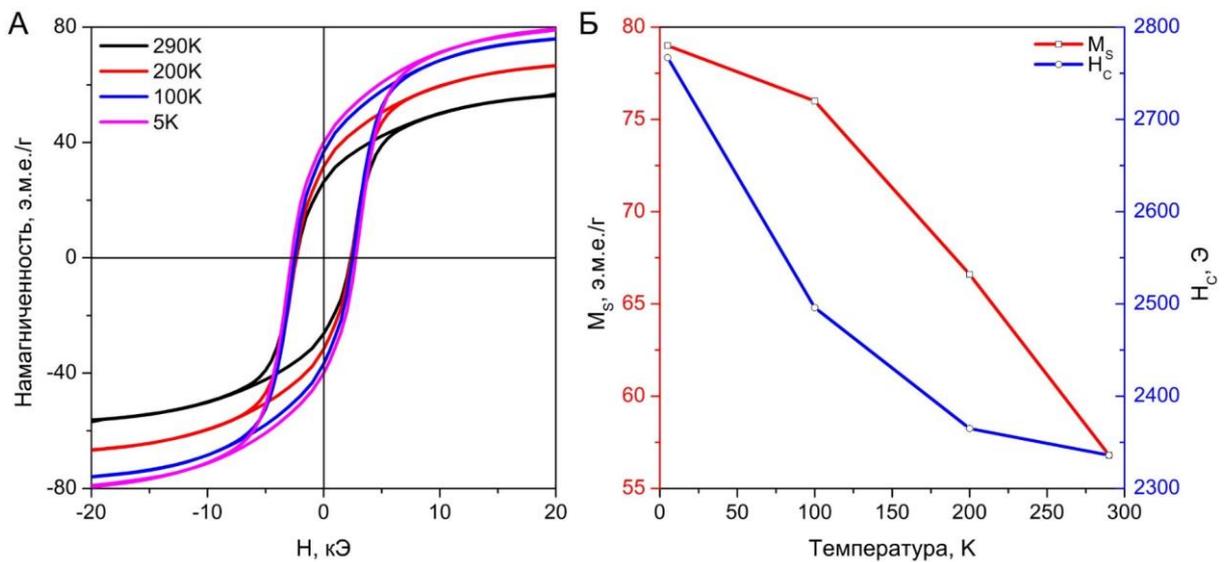


Рисунок 3.8 — Петли гистерезиса (А) и магнитные характеристики (Б) наночастиц 66HF640.

Таблица 9. Магнитные характеристики порошков, выделенных из стеклокерамик.

Образец	Характеристики	Температура, К			
		290	200	100	5
66HF580	H_C , Э	230	—	—	—
	M_{18} , э.м.е./Г	26,6*	—	—	—
	M_R , э.м.е./Г	2,7	—	—	—
	M_R/M_{18}	0,10	—	—	—
66HF610	H_C , Э	1130	1920	2100	2570
	M_S , э.м.е./Г	45,9	54,3	62,0	64,8
	M_R , э.м.е./Г	20,6	25,4	30,4	34,9
	M_R/M_S	0,45	0,47	0,49	0,54
	$ BH _{max}$, МГсЭ	0,19	0,38	0,54	0,72
66HF640	H_C , Э	2340	2370	2500	2770
	M_S , э.м.е./Г	56,8	66,6	76,0	79,0
	M_R , э.м.е./Г	26,4	31,7	36,8	40,1
	M_R/M_S	0,46	0,48	0,48	0,51
	$ BH _{max}$, МГсЭ	0,49	0,64	0,79	1,00

* Образец не является магнитотвердым ферромагнетиком, приведено значение намагниченности в поле 18 кЭ

Намагниченность насыщения и коэрцитивная сила порошков возрастают с увеличением температуры отжига. Это можно объяснить несколькими наблюдаемыми по рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии факторами: увеличением доли магнитотвердой фазы гексаферрита в образце (увеличивает H_C), увеличением средних размеров частиц (увеличивает H_C), увеличением степени кристалличности образца (увеличивает M_S). Высокая намагниченность насыщения образца 66HF640 при 5 К может быть объяснена совокупным влиянием нескольких факторов: вкладом фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, изменением намагниченности композитной частицы гексаферрит-оксид железа вследствие наличия магнитных обменно-связанных взаимодействий (для композитов магнитомягкое-магнитотвердое характерно повышение намагниченности при понижении коэрцитивной силы относительно магнитотвердой фазы, что и наблюдается в описываемом примере). Стоит отметить, что для обоих магнитотвердых образцов петли гистерезиса во всем исследованном диапазоне температур имеют единственную точку перегиба, то есть при перемагничивании ведут себя как одна магнитная фаза.

Наибольшие изменения магнитной энергии $|BH|_{\max}$, которая согласно [135] может быть определена как $|BH_{\max}| = \frac{1}{4}B_R H_C$, при охлаждении наблюдаются для образца порошка со звездчатыми частицами 66HF610. Коэрцитивная сила образца при охлаждении увеличивается более чем вдвое; наряду с этим наблюдается и значительный рост намагниченности насыщения. Большое соотношение M_R/M_S соответствует большей «квадратности» петли гистерезиса, что также положительно сказывается на величине магнитной энергии образца. Интересно отметить изменение этого соотношения в образцах по мере охлаждения. Согласно модели Стонера-Вольфарта [136, 137] для ансамбля случайно-ориентированных однодоменных частиц с одноосной магнитокристаллической анизотропией, а именно такими представляются типичные частицы гексаферрита, соотношение M_R/M_S должно быть равно 0,5. В исследованных образцах при комнатной температуре отношение ниже этого значения (0,45 и 0,46 для 66HF610 и 66HF640 соответственно), а при охлаждении образцов наблюдается увеличение этого значения с превышением 0,5. Для частиц гексаферрита подобное поведение намагниченности не характерно; аналогичная картина наблюдается для бимагнитных композитов, описанных в главах 3.3.10 и 3.4, что косвенно подтверждает данные о фазовом составе образцов, полученные с помощью рентгенофазового анализа.

Таким образом, можно сделать вывод, что при кристаллизации стекол состава $19 \text{ SrO} \cdot 6 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 12 \text{ B}_2\text{O}_3$ при относительно невысоких температурах, подходящих для получения наноразмерных частиц, не образуются частицы гексаферрита, пригодные для образования устойчивых коллоидов. Высокое содержание боратов в стекле приводит в целом к снижению вязкости состава и температуры начала кристаллизации железосодержащих фаз. В подобных стеклокерамиках наблюдается образование звездчатых двухфазных агрегатов, состоящих из фазы гексаферрита и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Вероятно звездчатая морфология частиц образцов наследуется от кубической фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, которая первой кристаллизуется в данной боратной системе и на основе которой продолжается дальнейший рост фазы гексаферрита. Полученные частицы отличаются от типичных гексаферритов по морфологии и магнитным свойствам.

* Измерение магнитных характеристик образцов в постоянных магнитных полях при различных температурах выполнено Екатериной Козляковой на базе кафедры физики низких температур и сверхпроводимости физического факультета МГУ

3.2 Получение гексаферрита из стекла 12SHF: 13 SrO · 6 Fe₂O₃ · 6 B₂O₃

Для изучения коллоидной стабильности частиц до и после модификации поверхности был выбран состав стекла 12SHF. Были использованы две заметно отличающиеся температуры кристаллизации $T_{отж}$ (645 и 680°C); минимальной температурой при которой в стеклокерамике образуется фаза гексаферрита является ~640°C, а при температурах около 700°C частицы вырастают слишком крупными и перестают образовывать устойчивые коллоидные растворы. Таким образом, две выбранные температуры фактически представляют собой две разные части спектра существования коллоидных частиц.

Согласно данным анализа рентгеновской дифракции порошки высушенных коллоидных частиц представляют собой однофазный гексаферрит стронция (рис. 3.9 и табл. 10). Рентгеновские данные показывают, что исследованные частицы обладают нетипичной для гексаферрита более изотропной морфологией, соотношение диаметра к толщине составляет 3,6 и 4,0 для образцов 12SHF645 и 12SHF680 соответственно.

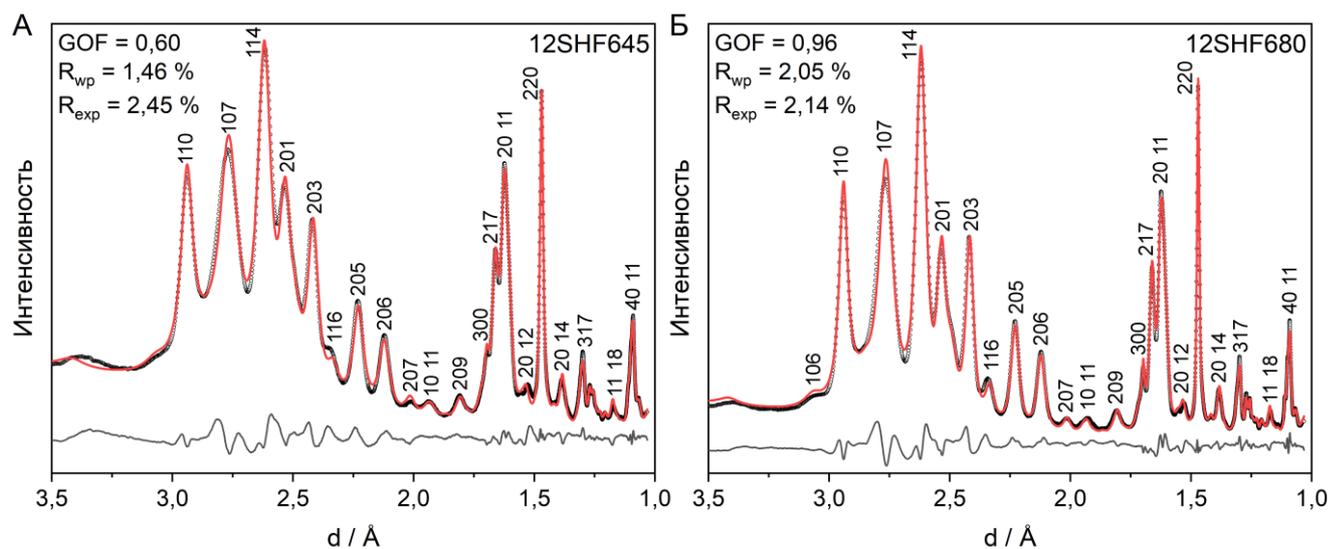


Рисунок 3.9 — Порошковые дифрактограммы выделенных частиц образцов 12SHF645 (А) и 12SHF680 (Б) с полнопрофильным анализом по методу Ритвельда: экспериментальные данные (черные точки), расчетная кривая (красный) и разностная кривая (серый). Параметры расхождения представлены на графиках.

На рисунке 3.10 и в таблице 10 приведено сравнение магнитных характеристик наночастиц — для частиц 12SHF645 и 12SHF680 намагниченность насыщения составляет около 41 и 60 э.м.е./г, а коэрцитивная сила 1780 и 3650 Э соответственно. Соответственно, магнитное притяжение между частицами в растворе различается приблизительно в полтора раза. Низкая коэрцитивная сила относительно типичной для гексаферрита указывает на малый размер частиц, что дополнительно подтверждает наблюдения рентгеновской дифракции и ПЭМ. Соотношение

M_R/M_S частиц не вполне близко к описываемому моделью Стонера-Вольфарта для частиц с одноосной анизотропией, оно значительно ниже для частиц с низкой температурой кристаллизации (0,37 для 12SHF645) и приближается к типичной по мере повышения температуры отжига (0,45 для 12SHF680).

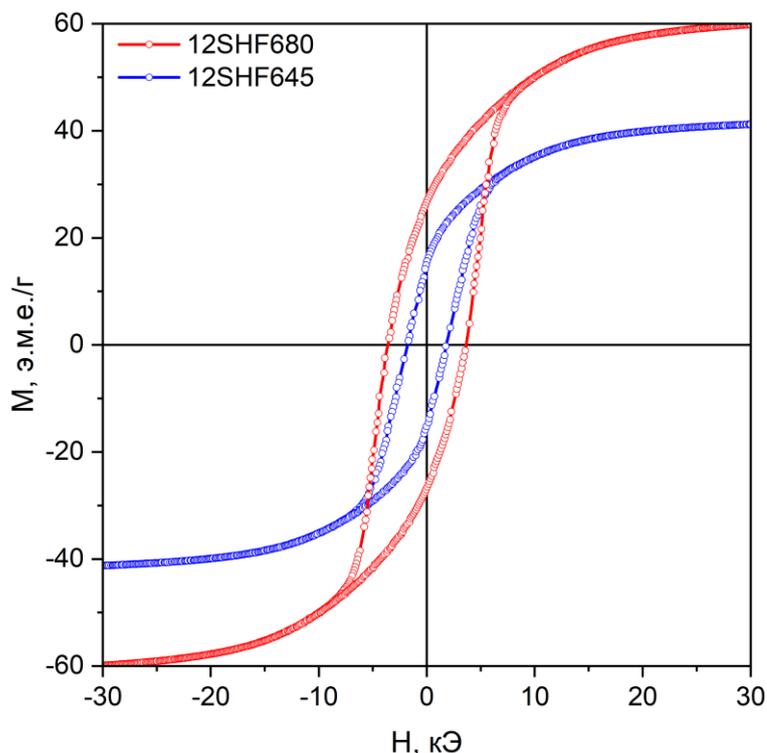


Рисунок 3.10 — Сопоставление петель гистерезиса высушенных коллоидных частиц 12SHF645 и 12SHF680.

Таблица 10. Характеристики извлеченных из стеклокерамики частиц гексаферрита.

$T_{отж}, ^\circ\text{C}$	Данные анализа дифракции рентгеновского излучения ¹						
	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$d, \text{нм}$	$h, \text{нм}$	d/h		
645	5,8849(4)	23,100(3)	20(2)	5,7(3)	3,6		
680	5,8874(3)	23,073(2)	29(2)	7,4(3)	4,0		
$T_{отж}, ^\circ\text{C}$	Размеры (ПЭМ) ²			Магнитные данные			
	$d, \text{нм}$	$h, \text{нм}$	d/h	$H_c, \text{Э}$	$M_R, \text{эм.е./Г}$	$M_S, \text{эм.е./Г}$	M_R/M_S
645	$18 \pm 8,0$	$10,2 \pm 2,6$	$2,4 \pm 0,8$	1780	15,3	41,2	0,37
680	$20 \pm 5,3$	$8,2 \pm 1,9$	$2,7 \pm 0,8$	3650	26,7	59,9	0,45

¹ Размеры частиц оценены путем полнопрофильного анализа рентгенограмм по методу Ритвельда (d — средний диаметр, h — средняя толщина пластинчатой частицы). ² Средние диаметр и толщина частиц со стандартными отклонениями, полученные аппроксимацией гистограмм распределений частиц по размеру (рис. 3.11 и 3.12).

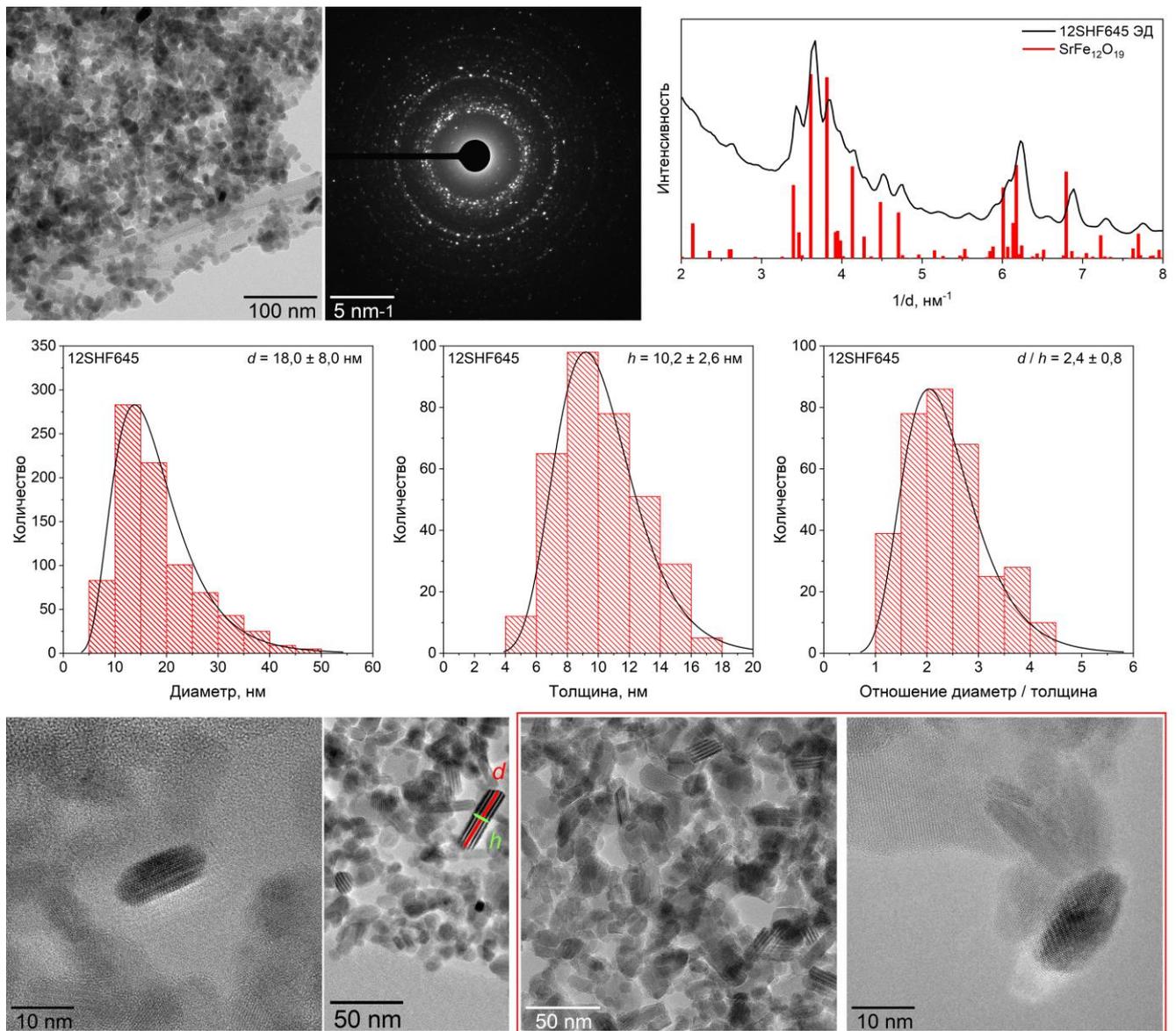


Рисунок 3.11 — Данные просвечивающей электронной микроскопии частиц состава 12SHF645. В верхнем ряду изображение большого количества частиц, картина дифракции электронов с этой области и результат ее кругового интегрирования. Ниже представлены распределения частиц по диаметру, толщине и соотношению d/h . В нижнем ряду представлено изображение частицы при высоком увеличении, схема измерения соотношения d/h ; в красной рамке представлены изображения частиц после покрытия диоксидом кремния ($12SHF645@SiO_2$).

На рисунках 3.11 и 3.12 изображены микрофотографии наночастиц 12SHF645 и 12SHF680. Сопоставление радиально-интегрированных профилей электронной дифракции с выделенной области с карточкой $SrFe_{12}O_{19}$ показало, что визуализируемые частицы представляют собой фазу гексаферрита стронция. Средние размеры (диаметр и толщина пластинок) коллоидных частиц, определенные по данным ПЭМ, составляют $18 \text{ нм} \times 10,2 \text{ нм}$ и $20 \text{ нм} \times 8,2 \text{ нм}$ для образцов 12SHF645 и 12SHF680 соответственно. Данные микроскопии подтверждают данные

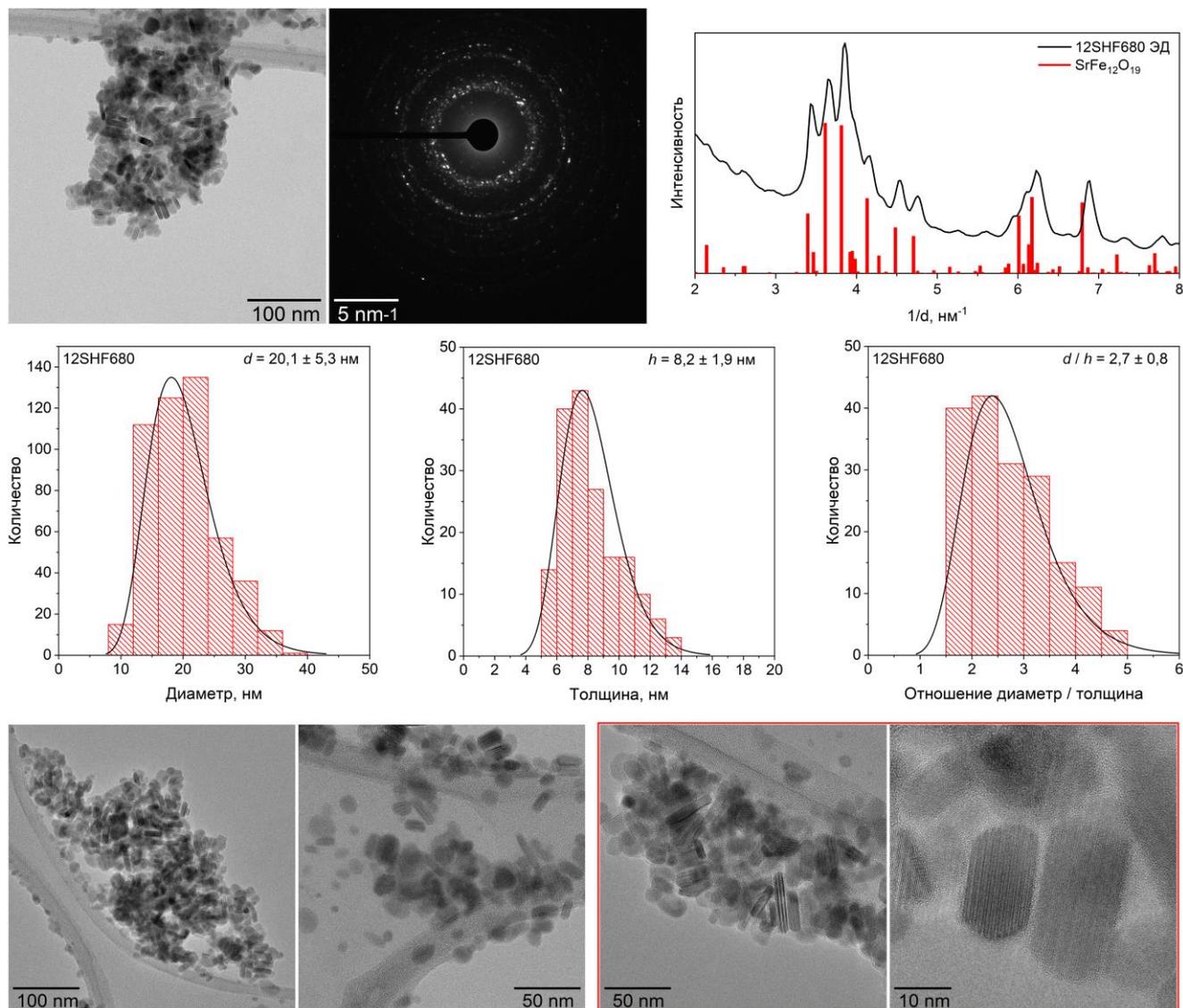


Рисунок 3.12 — Данные просвечивающей электронной микроскопии частиц состава 12SHF680. В верхнем ряду изображение большого количества частиц, картина дифракции электронов с этой области и результат ее кругового интегрирования. Ниже представлены распределения частиц по диаметру, толщине и соотношению d/h . В нижнем ряду представлено изображение частиц при более высоком увеличении, в красной рамке представлены изображения частиц после покрытия диоксидом кремния (12SHF680@SiO₂).

рентгеновской дифракции, частицы этого состава в отличие от многих других примеров кристаллизации боратных стекол обладают более изотропной формой. Для определения распределения частиц по степени пластинчатости были измерены соотношения диаметра к толщине у коллоидных частиц, ориентированных «ребром» к направлению распространения электронного пучка (схема измерения размеров представлена на рис. 3.11). Среднее соотношение d/h составляет 2,4 и 2,7 для образцов 12SHF645 и 12SHF680 соответственно.

Отдельно стоит отметить наблюдаемую высокую степень кристалличности частиц. Габитус кристаллов представляет собой усеченную с двух сторон гексагональную бипирамиду, он ярко

представлен в случае обоих исследованных образцов. Даже ультрамалая частица размером $15 \text{ нм} \times 6 \text{ нм}$ (рис. 3.11 нижний ряд) имеет четко очерченные боковые грани, что нехарактерно для пластинок более анизотропных пластинок гексаферрита, обычно имеющих более «плавные» боковые грани. Это свидетельствует о равновесном росте наночастиц гексаферрита из стекла состава $13 \text{ SrO} \cdot 6 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{ V}_2\text{O}_5$.

После модификации диоксидом кремния вокруг частиц на микрофотографиях наблюдается тонкий светлый ореол (рис. 3.11 и 3.12 в красной рамке), представляющий собой слой аморфного покрытия, при этом видно, что частицы покрыты индивидуально, а толщина слоя составляет менее одного нанометра.

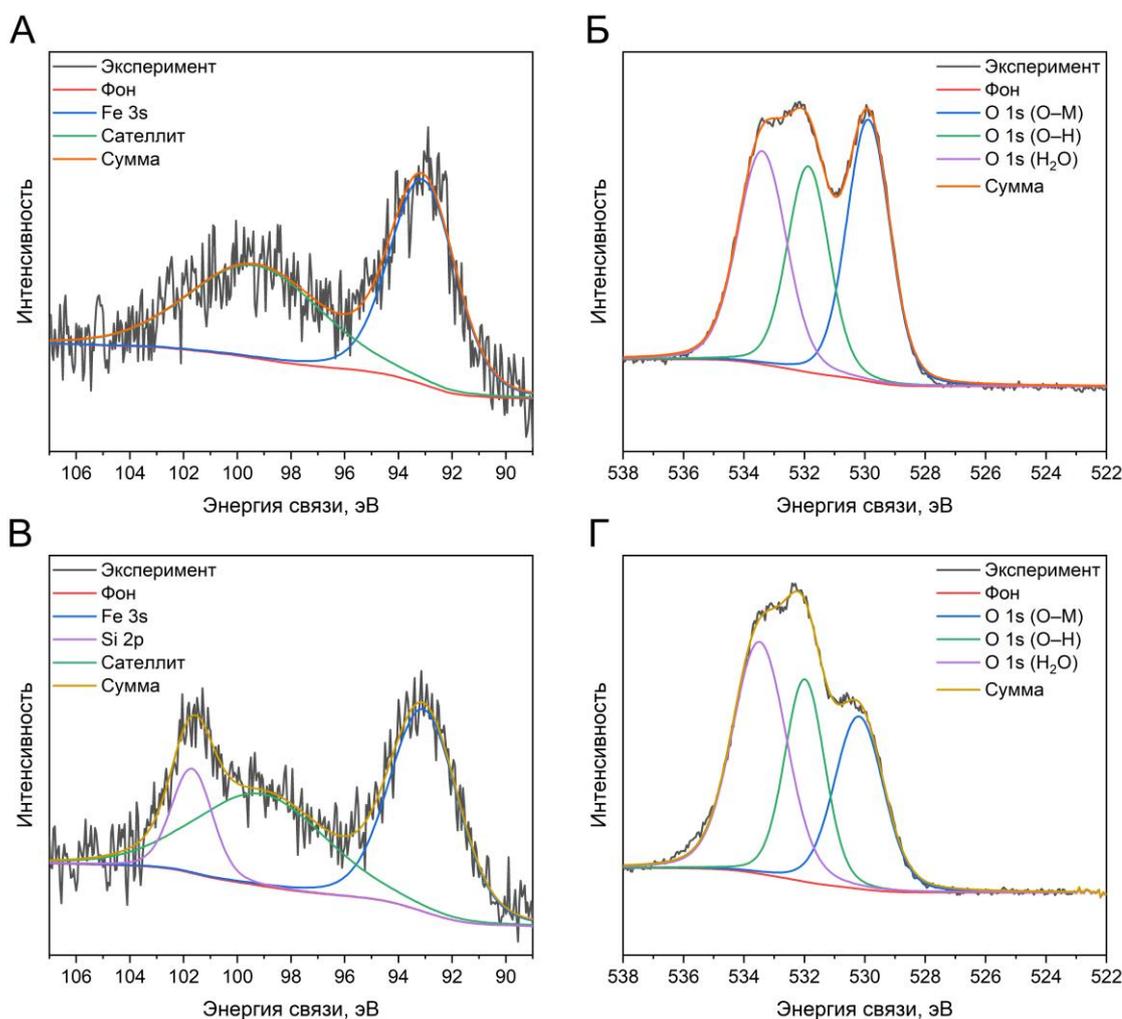


Рисунок 3.13 — РФЭС спектры образцов 12SHF680 (А, Б) и 12SHF680@SiO₂ (В, Г).

* Исследование РФЭС образцов выполнено Александром Ревенко на базе НИЦ Курчатовский институт. Автор благодарен Даниилу Козлову за помощь в интерпретации результатов эксперимента

Кроме данных ПЭМ, покрытие диоксидом кремния коллоидных частиц можно подтвердить по данным спектров РФЭС. Пики Fe 3s и Si 2p имеют тенденцию перекрываться, это было принято во внимание. Для образцов без покрытия SiO₂ наблюдаются только максимумы Fe 3s (рис. 3.13А), а присутствие покрытия приводит к появлению дополнительного пика Si⁴⁺ 2p (рис. 3.13В). Стоит отметить, что интенсивность Fe 3s пика изменяется незначительно, а интенсивность Si 2p достаточно низкая, что указывает на малую толщину слоя покрытия, что хорошо согласуется с данными просвечивающей микроскопии. Покрытие SiO₂ также приводит к изменению спектра O 1s. В образце без покрытия (рис. 3.13Б) кислород представлен в трех различных формах, которые соответствуют кислородам, связанным с металлом, гидроксильным группам и адсорбированной воде. В покрытом образце (рис. 3.13Г) интенсивность пика кислорода, связанного с металлом, снижена.

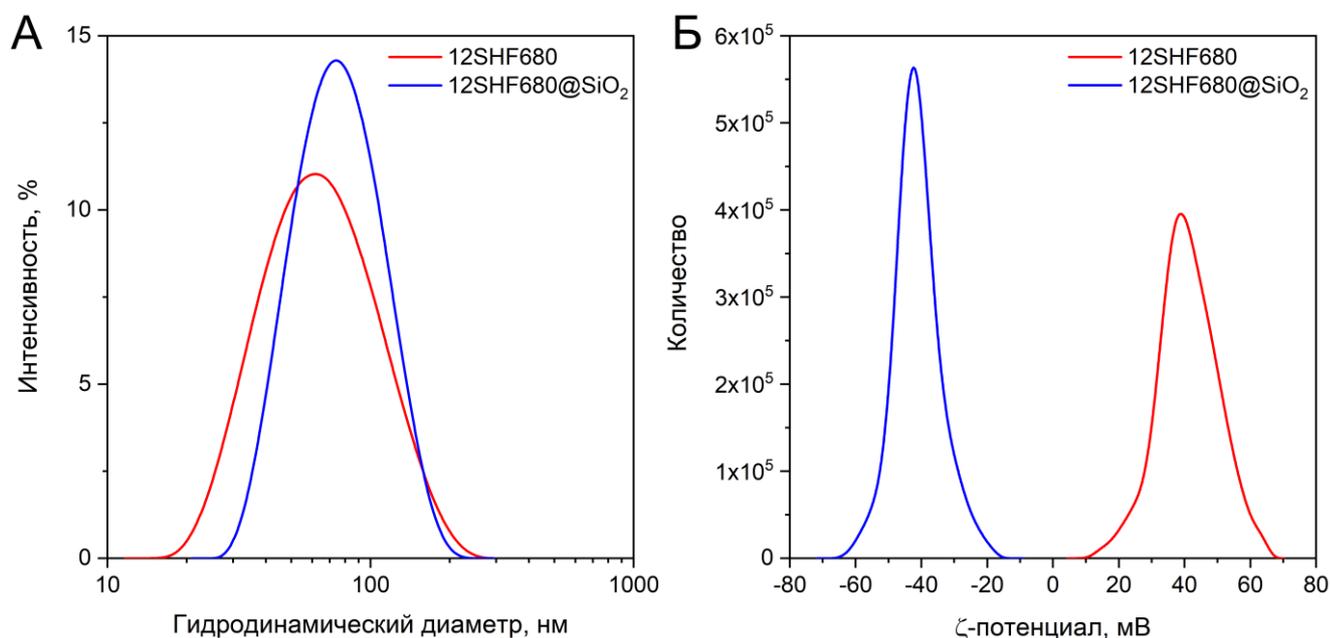


Рисунок 3.14 — Сопоставление спектров ДСР образцов коллоида до (рН = 3) и после (рН = 9) покрытия SiO₂ (А) и распределение частиц по дзета-потенциалу (Б) в этих растворах.

Качественной характеристикой состояния частиц в коллоидном растворе являются спектры динамического светорассеяния. Гидродинамический диаметр частицы — размер объекта, рассчитанный по величине коэффициента диффузии в жидкости в приближении сферической формы частиц; здесь он принимается как диаметр Стокса-Эйнштейна. Хотя модель, используемая для расчета гидродинамического диаметра на основе данных динамического светорассеяния, требует сферической формы частиц, распределение по размерам, полученное с помощью ДСР, часто неплохо согласуется с распределением диаметров пластинчатых частиц, полученным с помощью ПЭМ. И даже если в случае анизотропных наночастиц однозначно говорить о размере частиц в коллоиде некорректно, метод позволяет оценивать, нарушена ли коллоидная стабильность, поскольку он позволяет однозначно обнаружить образование

агрегатов. На рисунке 3.14А изображено сопоставление спектров ДСР коллоидов до и после процесса покрытия; мы можем отметить, что средний гидродинамический диаметр и его распределение остаются практически неизменными после процедуры покрытия. Таким образом, можно утверждать, что предложенный метод позволяет получать стабильные золи модифицированных диоксидом кремния частиц. Средний гидродинамический диаметр частиц составляет около 70 нм, что позволяет утверждать, что большинство частиц в растворе присутствуют в неагрегированном состоянии. Можно утверждать, что в обоих случаях стабилизация частиц в растворе достигается за счет электростатического отталкивания: в коллоиде непокрытых частиц дзета-потенциал принимает положительные значения с максимумом в распределении около +40 мВ, а в коллоиде с покрытыми частицами — отрицательные с максимумом около -40 мВ (рис. 3.14Б).

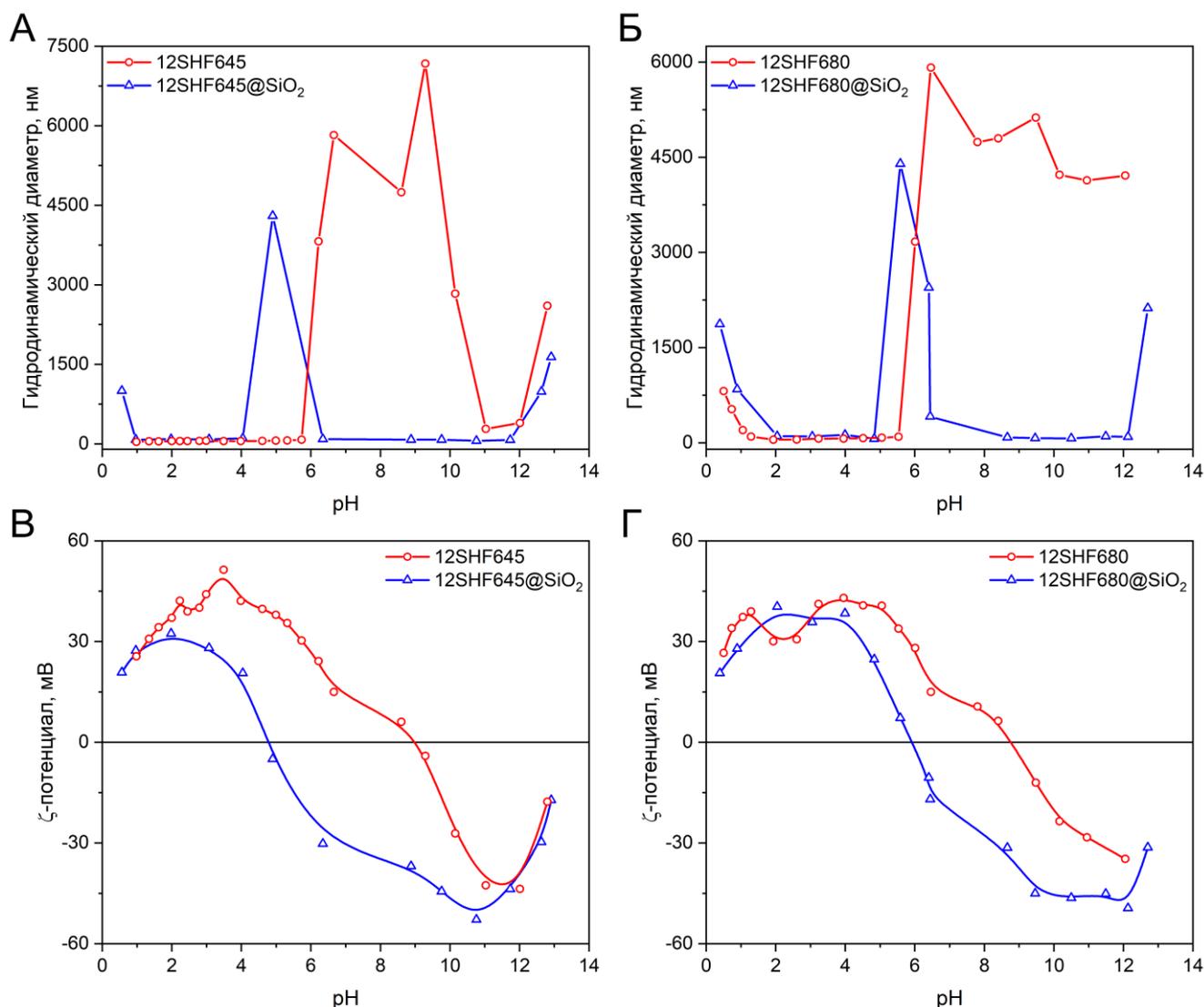


Рисунок 3.15 — Зависимость гидродинамического диаметра (А, Б) и дзета-потенциала (В, Г) коллоидных частиц от рН. Соединяющие точки линии нарисованы для улучшения восприятия и не имеют физического смысла.

Добавление различных веществ к коллоидному раствору может как влиять на коллоидные частицы, например приводя к их агрегации в случае добавления электролитов, так и не оказать никакого воздействия в случае добавления недиссоциирующих соединений, таких как спирт или сахар. При потере коллоидной стабильности раствор мутнеет, частицы агрегируют и седиментируют.

Для определения границ коллоидной стабильности обычных и покрытых диоксидом кремния частиц гексаферрита обоих составов стеклокерамик мы исследовали зависимость гидродинамического диаметра и дзета-потенциала частиц от кислотности среды (рис. 3.15).

Вначале рассмотрим стабильность коллоидов непокрытых частиц. На зависимости гидродинамического диаметра от pH существуют три принципиально различающиеся между собой состояния коллоидного раствора.

Первая область — зона стабильности коллоидных частиц; в ней с течением времени распределение частиц по размеру в коллоиде не изменяется, т.е. частицы не агрегируют, раствор остается прозрачным и стабильным на протяжении длительного времени (более нескольких месяцев). Для непокрытых частиц состава 12SHF645 интервал pH, соответствующей зоне стабильности, составляет от 1 до примерно 5,75; для состава 12SHF680 он несколько уже — от примерно 1,5 до 5,5. Это неплохо согласуется с концепцией того, что коллоидная стабильность частиц достигается за счет того, что электростатическое отталкивание одноименных двойных электрических слоев превосходит магнитное диполь-дипольное притяжение между магнитотвердыми наночастицами. Поскольку образец, полученный при меньшей температуре, обладает меньшей удельной намагниченностью, величина электростатического отталкивания, достаточная для стабилизации частиц, может быть меньше, а зона стабильности шире.

При значительном снижении кислотности среды ($\text{pH} > 5,5$) наблюдается резкое увеличение среднего гидродинамического диаметра частиц золя. Это указывает на коагуляцию частиц, которая происходит вследствие снижения поверхностного заряда при уменьшении количества адсорбированных на кислородную поверхность частиц ионов H^+ . При этом магнитные взаимодействия приводят к образованию устойчивых агрегатов размером более одного микрона; подобные агрегаты крайне устойчивы из-за сильного диполь-дипольного взаимодействия, их невозможно перевести назад в коллоидное состояние даже путем редиспергирования в кислой среде. Эта вторая зона называется зоной нестабильности коллоида. Однако, для образца с меньшим магнитным моментом можно заметить снижение среднего размера частиц золя при перезарядке поверхности и переходе в «щелочную область стабильности». При этом средний размер частиц в несколько раз больше исходного, что может свидетельствовать о наличии в золе агрегатов, состоящих из нескольких наночастиц гексаферрита.

Третья зона соответствует сильноокислым средам. При pH ниже единицы тоже происходит образование агрегатов и их седиментация, однако, она происходит не из-за разрядки поверхности частиц, а из-за экранирования зарядов вследствие значительного повышения ионной силы. Образование подобных агрегатов обратимо, поскольку частицы сохраняют поверхностный заряд и не приближаются друг к другу настолько близко, чтобы магнитные взаимодействия заставили их необратимо притягиваться. При снижении концентрации электролитов в растворе (например, путем разбавления) коллоид вновь становится стабильным. На этом явлении основан процесс отмычки наночастиц от матрицы стеклокерамики. Схожим эффектом обладает добавление любых других растворов электролитов, например растворов солей. Коллоид начинает терять стабильность при концентрации добавленного однозарядного электролита выше 50-100 ммоль/л. Дополнительно стоит отметить, что в этой области также происходит медленное частичное растворение коллоидных частиц, поэтому они не могут оставаться в таком состоянии длительное время. Процессы растворения более ярко выражены для частиц меньшего размера вследствие большей поверхностной энергии наночастиц. Фактически, образец 12SHF645 полностью растворился при $\text{pH} < 1$ вскоре после измерения спектров ДСР.

Изучение устойчивости коллоидов путем изменения гидродинамического размера более показательно, чем наблюдение за изменением дзета-потенциала частиц, поскольку даже для неустойчивых к агрегации коллоидных растворов величина дзета-потенциала агрегатов остается достаточно большой. Судя по зависимости дзета-потенциала коллоидных частиц от pH (рис. 3.15ВГ), в области стабильности (т.е. при $1,5 < \text{pH} < 5$) коллоидные частицы имеют высокие (около +35 мВ) положительные значения дзета-потенциала. При дальнейшем снижении кислотности ($\text{pH} > 5$) значение дзета-потенциала уменьшается, что приводит к постепенному уменьшению электростатического отталкивания частиц и последующей агрегации. Хотя частицы еще имеют высокие значения дзета-потенциала (+15–25 мВ), они уже агрегативно неустойчивы. Это было подтверждено измерениями ДСР: при данной кислотности раствора коллоидные частицы имеют средний гидродинамический диаметр около 3–4 мкм; коллоид выпадает в осадок в течение часа.

При переходе в щелочную область значение дзета-потенциала меняет свой знак, что указывает на перезарядку поверхности, при этом изоэлектрическая точка лежит в области кислотности $\text{pH} \approx 8$.

Оба исследованных коллоида имеют одинаковые по качественному и близкие по количественному факторам интервалы стабильности. Можно отметить, что решающим фактором, обеспечивающим стабильность, является электростатическое отталкивание частиц.

Это ограничивает возможные зоны применения частиц, поскольку многие биологические среды имеют кислотность, близкую к нейтральной.

Обеспечить коллоидную стабильность частиц в нейтральной среде можно путем модификации поверхности диоксидом кремния. Как видно из рис. 3.15ВГ, изоэлектрическая точка подобных частиц лежит при рН около 5–5,5; при этом в области рН ≈ 7 частицы уже характеризуются высоким отрицательным дзета-потенциалом.

Среди принципиальных отличий в стабильности коллоидных частиц с модифицированной диоксидом кремния поверхностью можно отметить следующие: во-первых, коллоидные частицы не растворяются в кислой среде с рН < 1 , поскольку диоксид кремния целиком защищает оксидную поверхность; во-вторых, для подобных частиц не наблюдается необратимая агрегация при перезарядке поверхности. Дело в том, что сила магнитных взаимодействий убывают обратно пропорционально четвертой степени расстояния между диполями. Из-за этого даже относительно небольшой слой, разделяющий между собой частицы, способен значительно снизить магнитное диполь-дипольное притяжение в агрегатах, в результате чего происходящая при разрядке поверхности агрегация оказывается обратимой.

Для модифицированных частиц кислотная область стабильности лежит в интервале от примерно 1,5 до 4,5, а щелочная — от 6,5 до 12. При этом для «более магнитных» 12SHF680@SiO₂ частиц область стабильности тоже несколько более узкая, чем для частиц, полученных при более низкой температуре. В сильнощелочной области стоит ожидать постепенного растворения слоя диоксида кремния, однако, продемонстрировать это с помощью данных ДСР не представляется возможным, потому что непокрытые частицы так же не образуют стабильных коллоидов при таких условиях.

Подводя итоги, можно отметить, что коллоидные частицы в растворе стабилизированы электростатически, электростатическая стабилизация сохраняется в диапазоне рН от 1,5 до 5; за этими пределами немодифицированные частицы образуют микронные агрегаты. Для частиц с большей намагниченностью диапазон коллоидной стабильности несколько уже; и хотя вывод о влиянии намагниченности частиц на «ширину» зоны стабильности в целом кажется тривиальным с точки зрения логики, на удивление он оказался явно наблюдаем в описываемых экспериментах.

Покрытие поверхности частиц тонким слоем диоксида кремния путем гидролиза силикат-ионов обеспечивает частицам дополнительную защиту от агрессивных сред (кислот), а также изменяет интервал стабильности, обеспечивая частицам устойчивость к агрегации за счет электростатического отталкивания в диапазоне рН от 6,5 до 12. Это открывает возможности использования модифицированных частиц в различных биологических средах, о чем и пойдет речь далее в работе.

3.3 Получение гексаферрита из стекла NAL:



3.3.1 Кристаллизация стекла: морфология и химический состав частиц гексаферрита

При подготовке данной главы использованы материалы из публикации автора [138] и отчета по гранту РФФИ №23-73-10045 «Организация и динамика анизотропных наночастиц для резистивных и оптических сенсоров нового поколения».

Анализ данных РФА (рис. 3.16А) показал, что полученные образцы стекол не содержат кристаллических фаз. По данным магнитных измерений, стекло парамагнитно, что подтверждает отсутствие даже очень маленьких частиц ферромагнитных фаз, таких как оксиды железа или гексаферрит. Кривая ДТА (рис. 3.16Б) выявила несколько термических эффектов, происходящих при нагревании стекла. Температура стеклования составляет 535°C , а затем на кривой наблюдаются три экзотермических эффекта, соответствующих кристаллизации стекла. Температуры пиков кристаллизации составляют 599 , 673 и 751°C , плавление стекла начинается приблизительно при 860°C .

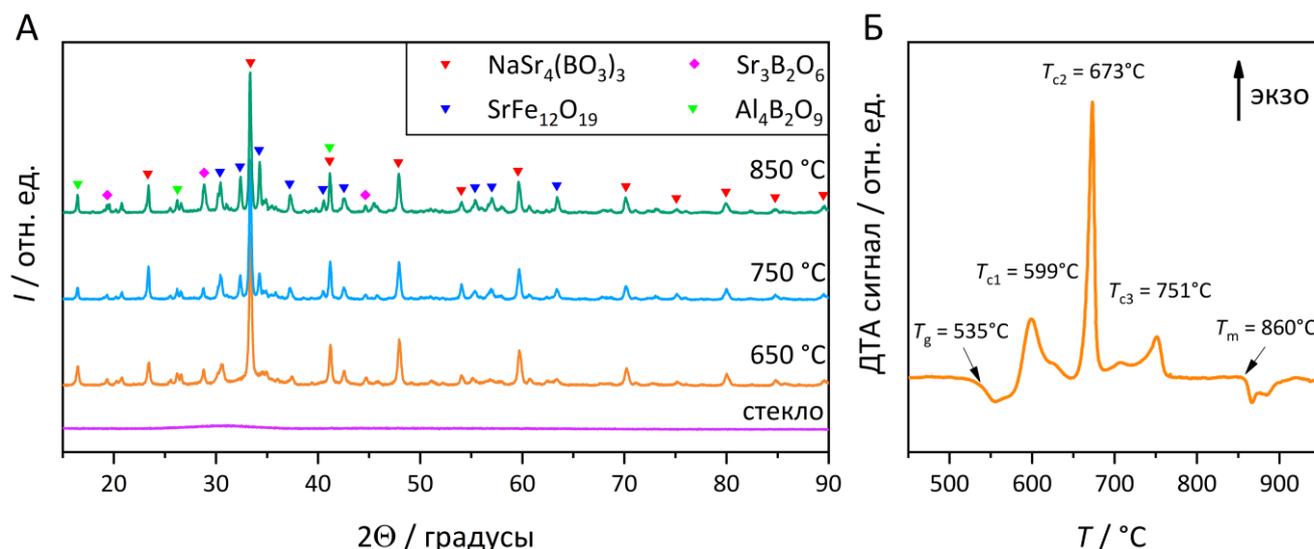


Рисунок 3.16 — (А) Рентгенограммы образцов стекла и стеклокерамик. Приведены температуры отжига и наблюдаемые фазы. (Б) Кривая ДТА образца стекла состава NAL ($4 \text{Na}_2\text{O} \cdot 9 \text{SrO} \cdot 5,5 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4,5 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{B}_2\text{O}_3$).

Рентгенограммы образцов, отожженных в течение 2 ч, представлены на рис. 3.16А. Образцы остаются аморфными вплоть до температуры отжига $T_{\text{отж}} = 600^\circ\text{C}$, при которой появляется фаза бората $\text{NaSr}_4(\text{BO}_3)_3$ [139], соответствующая первому экзотермическому пику на кривой ДТА. При более высоких температурах отжига фазовый анализ образцов становится сложным из-за сложного состава стекла и наличия наноразмерных частиц. Другими идентифицированными кристаллическими фазами в стеклокерамике являются бораты

$\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ (ICDD PDF 79-1477) и $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ (ICDD PDF 31-1343), а также гексаферрит стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (ICDD PDF 84-1531). Пики гексаферритной фазы становятся различимы на рентгенограммах стеклокерамик только при температуре отжига более 750°C , что означает, что частицы гексаферрита при данной температуре вырастают уже достаточно крупными. Для непосредственного изучения частиц гексаферрита их извлекли из стеклокерамики путем обработки порошка стеклокерамики 3% раствором соляной кислоты. Образцы порошков стеклокерамики, отожженной ниже 650°C , растворились практически целиком. В то же время из стеклокерамики, отожженной в температурном диапазоне $650\text{--}900^\circ\text{C}$, удалось выделить значительное количество коричневого магнитного порошка.

Согласно РФА, полученные порошки представляют собой однофазный гексаферрит М-типа, что указывает на полное растворение немагнитных фаз в процессе обработки кислотой (рис. 3.17). Параметры элементарной ячейки образцов (табл. 11) снижены по сравнению с типичными для гексаферрита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($a = 5,885$ и $c = 23,05 \text{ \AA}$ [2]). Это указывает, что ионы железа частично замещены в структуре ионами алюминия, поскольку ионный радиус Al^{3+} ($r^{\text{VI}} = 0,535 \text{ \AA}$) значительно меньше, чем у Fe^{3+} ($r^{\text{VI}} = 0,645 \text{ \AA}$ для высокоспинового состояния) [140]. Дополнительно это подтверждается хорошо изученными зависимостями параметров ячейки твердого раствора $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$, которые близки к закону Vegarda, по которому параметры a и c уменьшаются практически линейно с ростом содержания алюминия [1, 3].

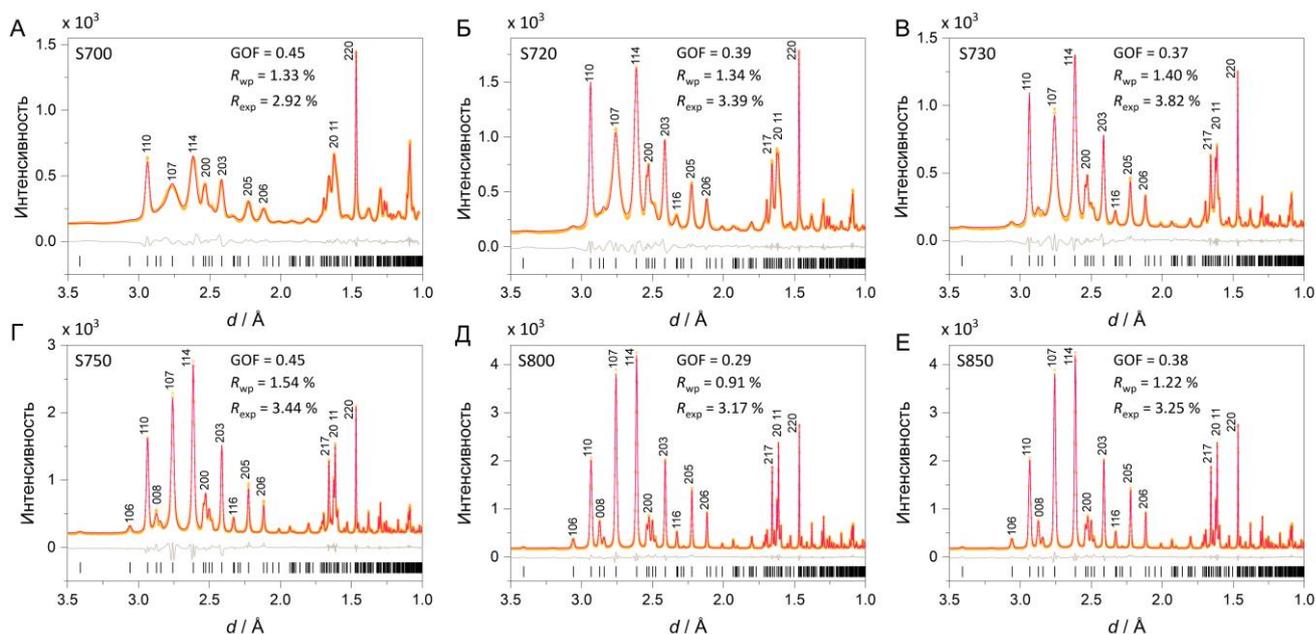


Рисунок 3.17 — (А)-(Е) Порошковые дифрактограммы выделенных частиц гексаферрита с полнопрофильным анализом по методу Ритвелда: экспериментальные данные (желтый), теоретическая кривая (красный) и разностная кривая (серый). Параметры расхождения представлены на графиках.

При уменьшении температуры отжига дифракционные максимумы гексаферрита становятся значительно уширенными, что свидетельствует о снижении размеров частиц до наноразмерного состояния. Более того, дифракционные максимумы с индексами $hk0$ заметно уже тех, которые соответствуют индексам с ненулевым значением l . Это указывает на заметную анизотропию формы частиц с меньшим размером вдоль кристаллографической оси c , то есть частицы обладают пластинчатой формой. Оценка размеров частиц по данным полнопрофильного анализа рентгеновской дифракции приведена в таблице 9 (d и h соответствуют диаметру и толщине частиц). При температурах отжига $T_{\text{отж}} = 650\text{--}700^\circ\text{C}$ средний диаметр пластинчатых частиц немного увеличивается от 35 до 45 нм, в то время как соотношение $h/d \approx 1/10$ остается практически постоянным. Этот температурный интервал соотносится со вторым пиком T_{c2} на кривой ДТА, который может быть связан с первичной кристаллизацией гексаферритной фазы. При столь низких температурах рост частиц происходит при значительном переохлаждении и лимитирован диффузией ионов вследствие высокой вязкости среды. При подобных условиях зародышеобразование преобладает над ростом частиц, что приводит к образованию наночастиц. Кристаллическая структура гексаферрита дополнительно способствует преимущественному росту вдоль плоскости (001), то есть перпендикулярно кристаллографической оси c , что приводит к образованию пластин. При увеличении температуры отжига наблюдается более интенсивный рост частиц, сопровождающийся вторичным ростом зерен в результате рекристаллизации [141]. При этом наблюдается увеличение соотношения h/d , то есть частицы становятся толще. При $T_{\text{отж}} = 850$ и 900°C диаметры частиц составляют 165 и 195 нм соответственно, а соотношение h/d достигает 0,8. Оценка размеров частиц по данным уширений дифракционных максимумов хорошо соотносится с результатами растровой электронной микроскопии (рис. 3.18 и табл. 11). Размер и толщина частиц увеличивается с увеличением температуры отжига, что сопровождается появлением четко очерченных граней кристаллитов. При высоких температурах отжига форму кристаллов в целом можно описать как гексагональные бипирамиды, усеченные параллельно базальной плоскости. Стоит отметить, что порошки содержат заметное количество практически одноосных кристаллитов, которые не характерны для гексаферритов, однако подобные очень толстые частицы обычно образуются при кристаллизации стекла при температурах, близких к температуре плавления [51, 53, 58]. Дополнительно можно отметить, что для всех образцов частицы гексаферрита должны быть в однодоменном магнитном состоянии, поскольку их размер значительно меньше критического размера однодоменных частиц гексаферрита (500 нм по нижней оценке [1]). Даже синтез при температуре выше точки плавления стекла $T_{\text{отж}} = 900^\circ\text{C}$ не приводит к избыточному увеличению размера частиц.

Таблица 11. Характеристики извлеченных из стеклокерамики частиц гексаферрита.

$T_{\text{отж}}$, °C	Параметры ячейки		Размер (XRD) ¹			Диаметр (РЭМ) ²	M_s , э.м.е./Г	H_c , Э	T_c , °C (К)
	a , Å	c , Å	d , нм	h , нм	h/d	d , нм			
650	5,868(2)	22,94(2)	35(2)	3,0(5)	0,086	—	15,3	2700	392 (665)
670	5,8715(4)	23,001(4)	40(2)	3,5(5)	0,088	—	38,1	3800	—
680	5,8707(4)	23,003(4)	42(2)	3,7(2)	0,088	—	39,7	4050	—
700	5,8788(3)	23,041(3)	45(2)	4,5(6)	0,100	55	46,0	4500	410 (683)
720	5,8744(2)	22,991(1)	74(2)	12(1)	0,162	—	47,5	4700	—
730	5,8721(2)	22,988(1)	92(2)	20(1)	0,217	—	48,4	5100	—
750	5,8694(1)	22,9854(5)	110(2)	37(1)	0,325	110	50,0	5900	415 (688)
800	5,86447(5)	22,9721(2)	145(5)	95(2)	0,655	175	50,0	7000	412 (685)
850	5,86489(5)	22,9762(3)	165(6)	130(4)	0,788	215	50,1	7550	412 (685)
900	5,86695(4)	22,9834(4)	195(6)	160(5)	0,821	210	51,3	7700	413 (686)

¹ Размеры частиц оценены путем полнопрофильного анализа рентгенограмм по методу Ритвелда (d — средний диаметр кристаллита, h — средняя толщина кристаллита пластинчатой частицы).

² Средний диаметр частиц (большой из размеров базальной плоскости), полученный аппроксимацией гистограмм распределений частиц по размеру (рис. 3.18) функцией логнормального распределения.

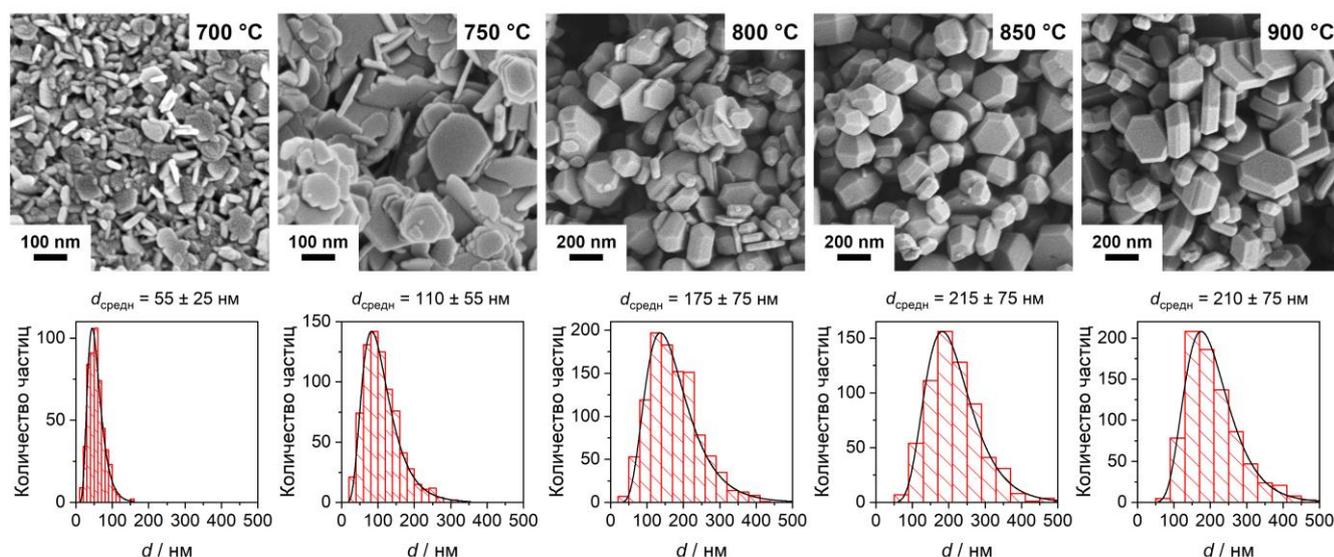


Рисунок 3.18 — Изображения растровой электронной микроскопии выделенных порошков частиц гексаферрита, полученных при различных температурах отжига. Соответствующие распределения частиц по размерам представлены ниже.

Таблица 12. Химический анализ выделенных частиц гексаферрита; состав нормализован до $(\text{Fe} + \text{Al}) = 12$ для сопоставления с $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$.

$T_{\text{отж}}$ °C	Химический состав, атомные соотношения		
	Sr	Fe	Al
700	0,95	11,45	0,55
750	1,05	11,15	0,85
800	1,05	11,25	0,75
850	1,00	11,15	0,85
900	1,05	11,20	0,80

Результаты химического анализа частиц гексаферрита с помощью МС-ИСП (табл. 12) подтвердили частичное замещение в структуре атомов железа на алюминий. При $T_{\text{отж}} = 700^\circ\text{C}$ степень замещения x в $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ равна 0,55, а в диапазоне $750\text{--}900^\circ\text{C}$ она составляет около 0,8. Уточнение дифрактограмм образцов, полученных при температурах $800\text{--}900^\circ\text{C}$, по методу Ритвельда показало, что ионы алюминия предпочтительно занимают октаэдрические позиции $2a$ и $12k$ в структуре гексаферрита (приблизительно одинаковое количество алюминия в каждой из позиций), в то время как в других позициях они отсутствуют. Это хорошо согласуется с большинством исследований алюминий замещенных гексаферритов [1, 142–144]. Измеренные температуры Кюри порошков (табл. 11) ниже, чем для чистого гексаферрита (740 K [1]), что дополнительно указывает на замещение алюминием. При $T_{\text{отж}}$ выше 750°C температура Кюри практически не изменяется (с учетом точности измерений около $\pm 2\text{ K}$), поскольку химический состав частиц практически одинаков. Температуры Кюри наночастиц, полученных при низких температурах, дополнительно снижена возможно вследствие размерных эффектов.

3.3.2 Магнитные свойства

Магнитные свойства образцов представлены на рис. 3.19 и в таблице 9. Образец, отожженный при 600°C демонстрирует обратимую кривую $M(H)$ без гистерезиса, что типично для суперпарамагнитных частиц. Намагниченность насыщения образца составляет $12,8\text{ э.м.е./г}$, что близко к наночастицам маггемита, полученным при схожих условиях, т.е. немногим выше температуры стеклования в стеклах $\text{Na}_2\text{O}\text{--}\text{SrO}\text{--}\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--}\text{B}_2\text{O}_3$ [51]. Начиная с $T_{\text{отж}} = 650^\circ\text{C}$, образцы обладают явно выраженным гистерезисом намагниченности с соотношением $M_R/M_S = 0,5$, характерным для ансамбля случайно-ориентированных однодоменных частиц с одноосной магнитокристаллической анизотропией, типичным для частиц гексаферрита. Это соотносится с результатами РФА и указывает на образование магнитотвердой фазы гексаферрита при

температурах отжига 650°C и выше. Однако, намагниченность насыщения при $T_{\text{отж}} = 650^{\circ}\text{C}$ низкая, она резко возрастает при отжиге при 670°C . Затем намагниченность насыщения повышается вплоть до $T_{\text{отж}} = 750^{\circ}\text{C}$ и при температурах отжига выше остается практически постоянной. Сниженные значения намагниченности насыщения при низких температурах отжига вероятнее всего связаны с размерными эффектами и возможными структурными дефектами, которые обычно характерны для очень малых частиц. Это особенно актуально для небольших высокоанизотропных нанопластинок гексаферрита [3, 21, 51], толщина которых только немногим превосходит один параметр элементарной ячейки. Это также подтверждается сниженными температурами Кюри (табл. 11). Намагниченность также снижается при замещении железа на алюминий в структуре гексаферрита в позициях $2a$ и $12k$, однако в данном случае разница в степенях замещения не столь велика и не коррелирует с изменениями M_S . При температурах отжига $750\text{--}900^{\circ}\text{C}$ выделенные субмикронные частицы обладают намагниченностью насыщения около 50 э.м.е./г, что ниже, чем опубликованные ранее значения для тонкодисперсных частиц незамещенного гексаферрита стронция [1, 3, 51, 112] ($60\text{--}70$ э.м.е./г) и соответствует степеням замещения x в $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ между $0,7$ и $1,1$ [1]. Массовая доля гексаферритной фазы в стеклокерамике может быть определена путем деления намагниченности насыщения стеклокерамики на намагниченность насыщения выделенных частиц. Образцы отожженные между 650 и 700°C содержат 27 масс. % гексаферрита, что значительно ниже максимального номинального теоретического содержания в 38 масс. %. Это означает, что второй экзотермический эффект на кривой ДТА в совокупности с резким увеличением намагниченности соответствует первичной кристаллизации гексаферрита. В диапазоне от 700 до 800°C доля гексаферрита увеличивается до 36 масс. % и достигает 37 масс. % при $T_{\text{отж}} = 850$ и 900°C , что указывает на вторичную кристаллизацию гексаферрита, сопровождающуюся перекристаллизацией. Этот процесс может быть связан с третьим пиком на кривой ДТА.

На рис. 3.19В представлены зависимости коэрцитивной силы стеклокерамики и порошков выделенных частиц от температуры отжига. Эти зависимости крайне близки, что указывает на то, что частицы гексаферрита не деградируют в процессе выделения из стеклокерамики путем кислотной отмывки матрицы. Коэрцитивная сила частиц, полученных при 650°C , составляет 2700 Э; далее H_C постепенно повышается с ростом температуры отжига и достигает 7700 Э при 900°C . Повышение коэрцитивной силы в основном вызвано увеличением размера частиц, выше $T_{\text{отж}} = 720^{\circ}\text{C}$ соотношение h/d также возрастает, частицы становятся толще, что тоже вносит вклад в увеличение магнитотвердости вследствие изменения размагничивающего форм-фактора (рис. 3.19Г) [1, 112]. Магнитные свойства частиц

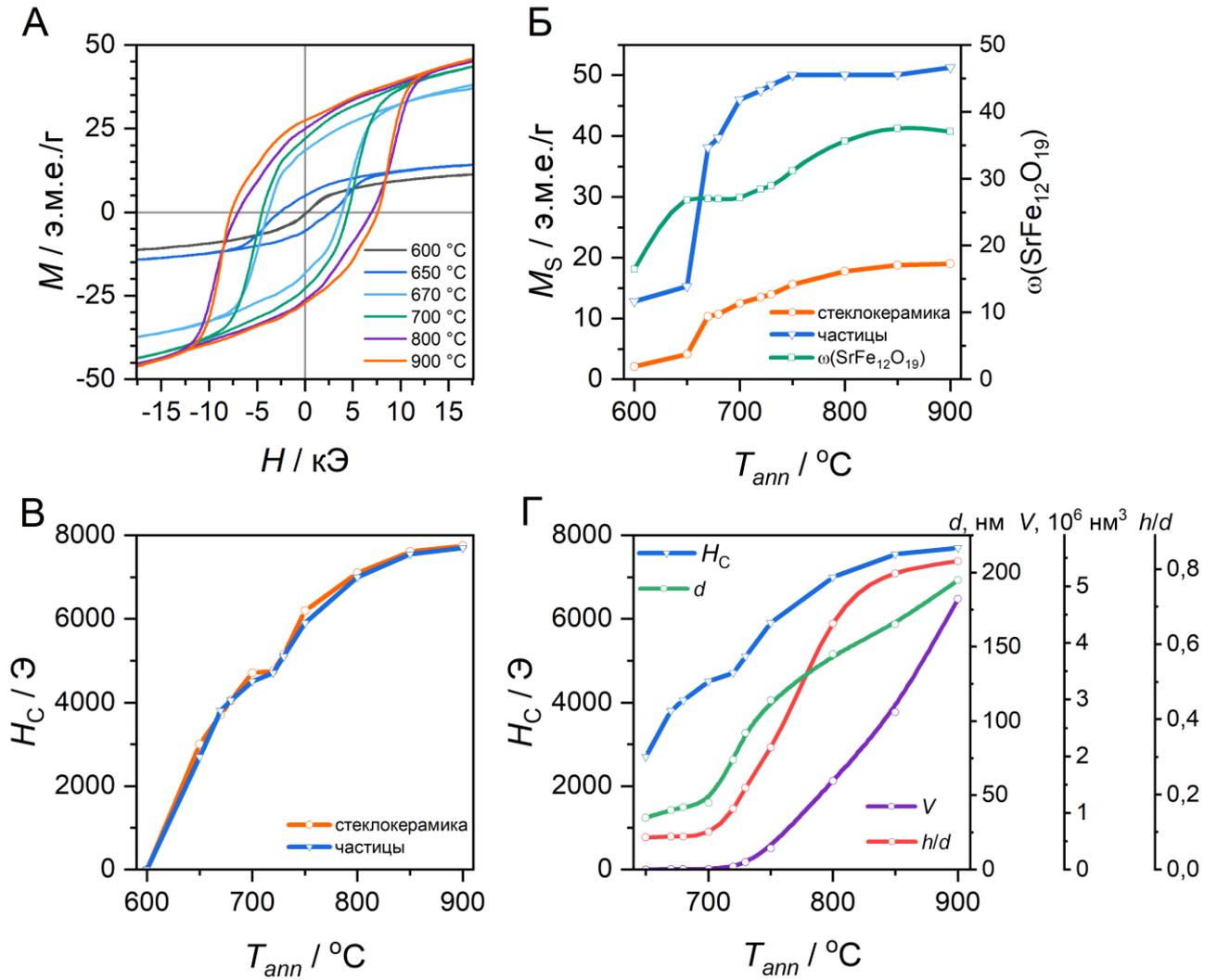


Рисунок 3.19 — (А) Петли гистерезиса порошков выделенных частиц гексаферрита; (Б) намагниченность насыщения M_S стеклокерамики и порошков выделенных частиц; (В) коэрцитивная сила H_C стеклокерамики и порошков выделенных частиц; (Г) коэрцитивная сила порошков выделенных частиц и микроструктурные параметры частиц (диаметр d , объем V и соотношение толщины к диаметру h/d).

различной морфологии должны различаться вследствие различных размагничивающих факторов, величина которых сильно определяется формой частиц. По модели Стонера-Вольфарта, коэрцитивная сила разупорядоченной совокупности однодоменных частиц, имеющих форму эллипсоидов вращения с главной осью, направленной вдоль оси лёгкого намагничивания, представляется в виде: $H_C = 0.48 \cdot \left(2 \cdot \frac{K_1}{M_S} + (N_{\perp} - N_{\parallel}) \cdot M_S \right)$, где H_C — коэрцитивная сила, M_S — намагниченность насыщения, K_1 — константа магнитокристаллической анизотропии, N_{\perp} и N_{\parallel} — размагничивающие факторы перпендикулярно и вдоль оси лёгкого намагничивания. Подставляя в формулу значение константы магнитокристаллической анизотропии и теоретической намагниченности насыщения

гексаферрита стронция, а также разность размагничивающих факторов для разных форм объекта — тонкой пластины, сферы, стержня (-4π , 0 и 2π соответственно), — можно получить теоретические значения коэрцитивной силы 6700, 9000 и 10100 Э для пластины, сферы и стержня соответственно.

Благодаря замещению на алюминий наблюдаемые значения коэрцитивной силы значительно выше по сравнению с образцами незамещенных частиц гексаферрита похожей морфологии. Например, нанопластинки размерами около $40 \text{ нм} \times 5 \text{ нм}$ обладают коэрцитивной силой 2600 Э [51] и 3800–4500 Э для образцов незамещенного и алюминий замещенного гексаферрита соответственно. Также наибольшая полученная коэрцитивная сила в 7700 Э превышает максимальные значения 6500–7000 Э, которые обычно характерны для незамещенного гексаферрита стронция [1, 3, 112]. Наблюдаемое увеличение коэрцитивной силы хорошо изучено [1, 3, 4, 112] и в целом объясняется значительным снижением M_S вследствие введения ионов Al^{3+} в кристаллографические позиции $2a$ и $12k$, в которых ионы Fe^{3+} вносят положительный вклад в суммарную намагниченность. В то же время константа магнитокристаллической анизотропии K_1 значимым образом не уменьшается. Согласно уже указанной выше модели Стонера-Вольфарта [136, 137], коэрцитивная сила однодоменных частиц выражается как $H_C \propto \frac{K_1}{M_S}$, поэтому замещение алюминием приводит к увеличению коэрцитивной силы.

3.3.3 Магнитные жидкости на основе гексаферритов: морфология частиц и коллоидная стабильность

Во время выделения гексаферритных частиц из стеклокерамик, отожженных в диапазоне температур $650\text{--}750^\circ\text{C}$, возможно образование стабильных коллоидов. Изображения просвечивающей электронной микроскопии коллоидных частиц представлены на рис. 3.20, а размеры частиц сведены в таблице 12. Частицы обладают пластинчатой формой со средним соотношением h/d около 0,1. Большинство частиц, получаемых при температурах $650\text{--}720^\circ\text{C}$, переходят в коллоидное состояние, а с увеличением температуры отжига появляется заметное количество седиментирующих частиц. Это можно проиллюстрировать распределениями частиц по размерам (рис. 3.20): при $T_{\text{отж}} = 700^\circ\text{C}$ профили распределений для коллоидных частиц и всех извлеченных из стеклокерамики частиц практически одинаковы, в то время как для образца, отожженного при 750°C , распределение коллоидных частиц обрезано справа, что указывает на максимальный диаметр частиц, которые могут находиться во взвешенном коллоидном состоянии (около 200 нм). Это также приводит к небольшому снижению коэрцитивной силы коллоидных частиц в сравнение со всеми выделенными (5600 Э против 5900 Э соответственно, табл. 11), в то время как для остальных образцов эти значения совпадают.

Частицы в коллоидах стабилизированы электростатически [55]. Для образца, полученного при $T_{отж} = 700^\circ\text{C}$, в диапазоне рН от 2 до 4, величина дзета-потенциала частиц составляет выше +30 мВ, что соответствует хорошей стабилизации за счет поверхностных зарядов (рис. 3.21). Измерения динамического светорассеяния подтвердили, что гидродинамический диаметр частиц в этой области остается практически постоянным, в то время как за пределами этого диапазона он драматически увеличивается. Это сопровождается флокуляцией коллоидных частиц и последующей седиментацией агрегатов. В диапазоне рН от 2 до 4 коллоиды остаются неизменными в течение длительных периодов (по крайней мере несколько недель). Для более мелких частиц ($T_{отж} = 650^\circ\text{C}$) диапазон стабильности расширяется до диапазона рН = 1–5; для более крупных ($T_{отж} = 750^\circ\text{C}$) он сужается до диапазона рН = 2,8–3,5. Аналогичные наблюдения зависимости широты зоны стабильности коллоидов от размера и намагниченности частиц подробно описаны ранее в главе 3.2. Размер частиц также оказывает влияние на максимальную концентрацию коллоидов. Она снижается от примерно 300 мг/л до 150 мг/л для температур отжига 650 и 750 $^\circ\text{C}$ соответственно.

Таблица 13. Характеристики коллоидных частиц гексаферрита.

$T_{отж},$ $^\circ\text{C}$	ПЭМ размеры ¹			A/A_0 ²	
	$d, \text{нм}$	$h, \text{нм}$	h/d	$H \parallel k$	$H \perp k$
650	39	4,5	0,115	1,09	0,86
670	43	4,8	0,112	1,10	0,82
680	47	5,1	0,109	1,15	0,77
700	48	5,4	0,113	1,15	0,74
720	73	6,7	0,092	1,23	0,63
730	79	6,5	0,082	1,25	0,60
750	90	7,1	0,079	1,26	0,59

¹ Средние размеры частиц (d — диаметр, h — толщина пластинчатой частицы), полученные аппроксимацией гистограмм по данным ПЭМ. ² Относительное поглощение коллоидов на длине волны 600 нм в магнитном поле напряженностью 100 Э, направленном параллельно и перпендикулярно вектору распространения света k .

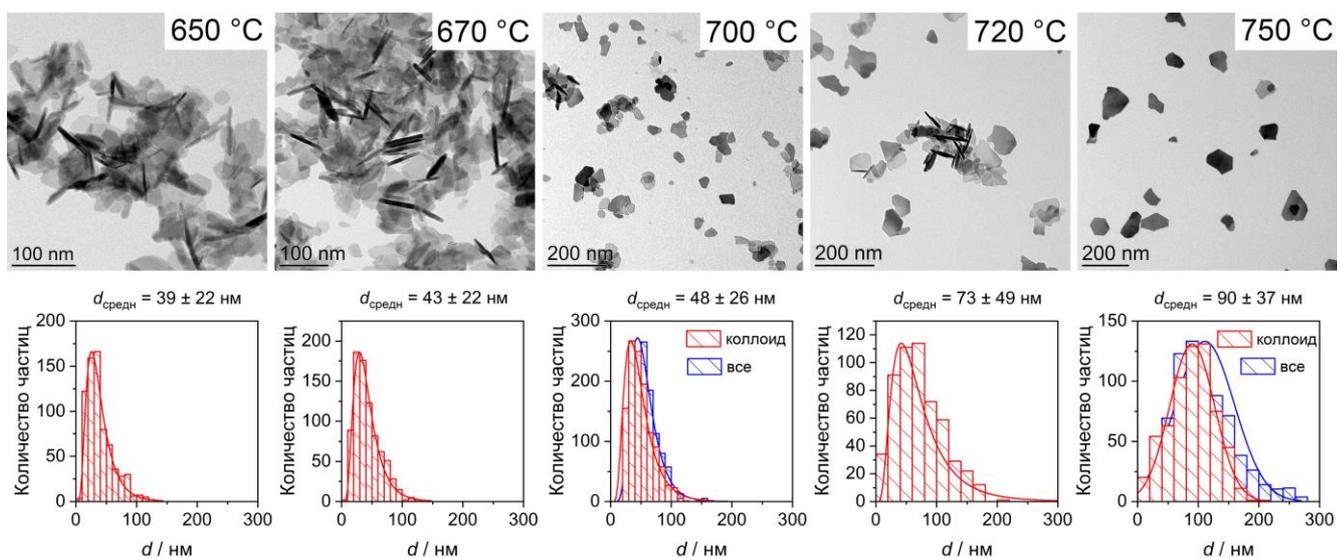


Рисунок 3.20 — ПЭМ изображения коллоидных частиц гексаферрита, полученных при различных температурах отжига. Соответствующие размерные распределения представлены красным, синие гистограммы соответствуют всем частицам, выделенным из стеклокерамики.

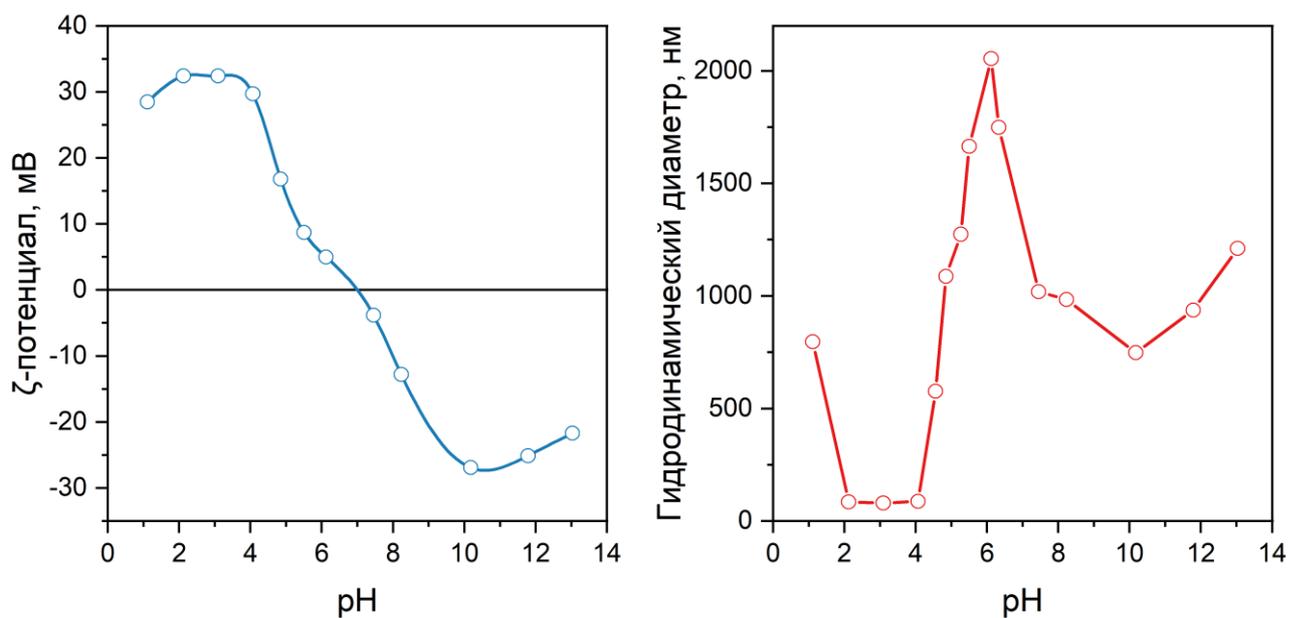


Рис. 3.21 — Дзета-потенциал (левый) и гидродинамический диаметр (правый) коллоидных частиц гексаферрита, полученных при 700 °С, в зависимости от рН.

3.3.4 Магнитные жидкости на основе гексаферритов: статические и динамические магнитооптические свойства

Благодаря постоянному магнитному моменту, жестко привязанному вдоль кристаллографической оси c , можно управлять не только положением коллоидных частиц гексаферрита, но и их ориентацией в пространстве. Поскольку частицы обладают высокоанизотропной пластинчатой формой, у коллоидов наблюдается магнитооптический «эффект жалюзи» [26, 55], который заключается в зависимости светопропускания коллоида от величины и направления внешнего магнитного поля. Когда нанопластины расположены плоскостью перпендикулярно направлению пучка света, светопропускание коллоида минимально (закрытое состояние жалюзи). Когда свет направлен вдоль плоскости пластин, светопропускание максимально (открытое состояние). Для типичного коллоида с концентрацией частиц 150 мг/л пропускание T в закрытом и открытом состояниях составляет примерно 15 и 30% соответственно. Для сравнения оптических свойств различных коллоидов вне зависимости от их концентрации вместо светопропускания удобно использовать оптическое поглощение, поскольку оно линейно зависит от концентрации. Тогда сравнение можно проводить в терминах изменения относительного поглощения A/A_0 , где A — поглощение при приложении внешнего магнитного поля, A_0 — поглощение в нулевом поле. Из-за высокого собственного магнитного момента и высокой анизотропии формы частиц магнитооптический отклик гексаферритных коллоидов очень чувствителен к магнитным полям (рис. 3.22А).

Изменение оптического поглощения в магнитном поле напряженностью 1 Э (средняя напряженность магнитного поля Земли составляет 0,5 Э) легко можно обнаружить с помощью обычного фотодиода, а при напряженности выше 10 Э эти изменения легко заметны даже невооруженным глазом. Эффект достигает максимума при напряженности поля около 100 Э, при которой все частицы выстраиваются вдоль одного направления. Согласно ПЭМ (табл. 13), средние диаметры полученных коллоидных частиц изменяются от 39 до 90 нм, а соотношение h/d одновременно с этим снижается от 0,12 до 0,08. Это приводит к естественному увеличению магнитооптического отклика коллоидов и усилению различий между «открытыми» и «закрытыми» состояниями (рис. 3.22Б, табл. 13). Однако, даже наименьшие коллоидные частицы дают легко заметный эффект.

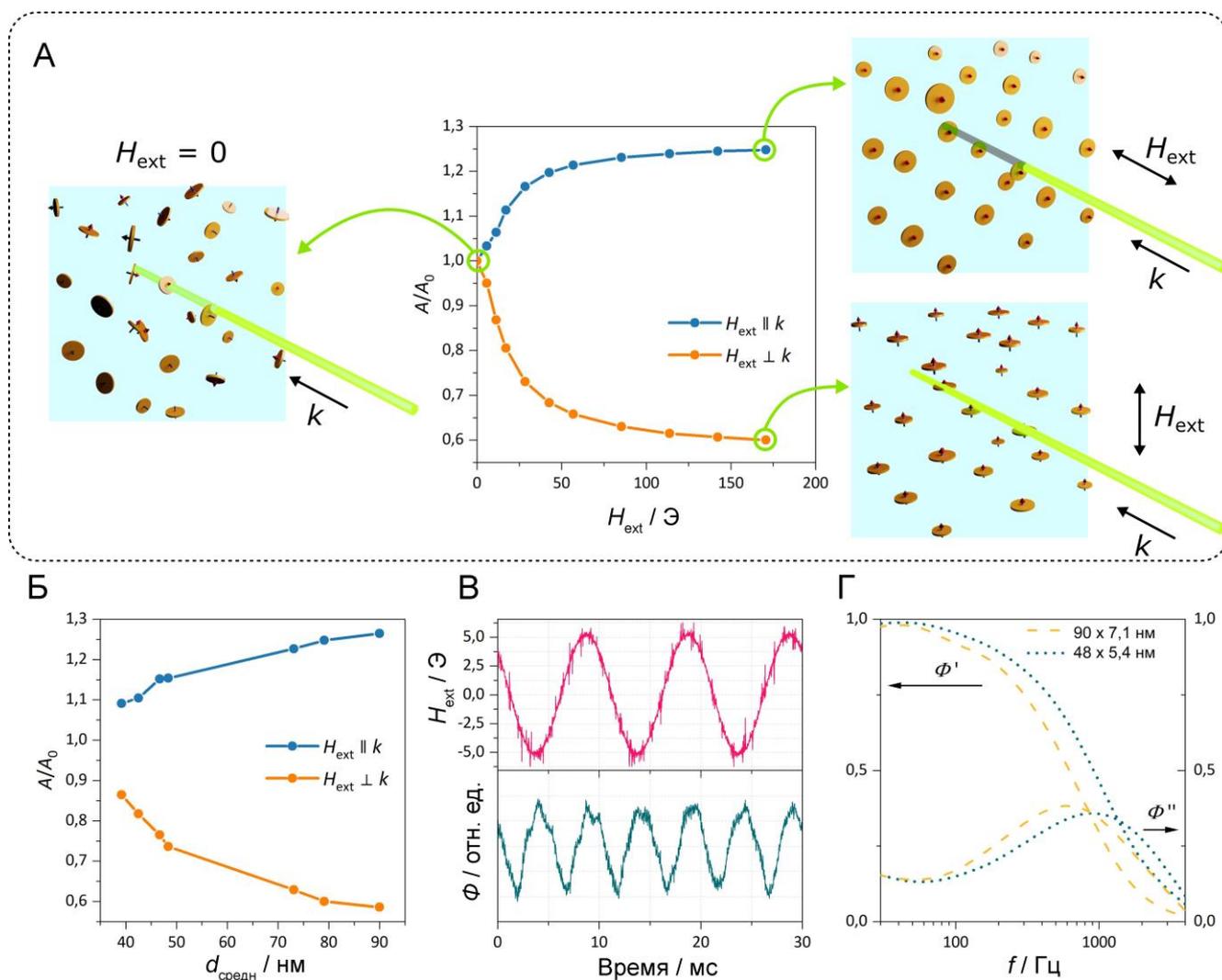


Рисунок 3.22 — Статические и динамические магнитооптические свойства коллоидов гексаферритных нанопластинок. (А) Относительное поглощение в зависимости от величины внешнего магнитного поля; (Б) зависимость относительного поглощения во внешнем магнитном поле напряженностью 100 Э от диаметра пластинчатых частиц гексаферрита; (В) колебания проходящего через коллоид оптического сигнала под действием внешнего переменного магнитного поля амплитудой 5 Э и частотой 100 Гц; (Г) зависимость комплексного магнитооптического отклика от частоты переменного магнитного поля (амплитудой 5 Э) для частиц гексаферрита со средним диаметром 90 и 48 нм, полученных при 740 и 700°C соответственно.

Другой отличительной особенностью гексаферритных коллоидов является быстрое в сравнении с остальными магнитными коллоидными системами переключение между «закрытым» и «открытым» состояниями [60, 145, 146]. В водной среде при комнатной температуре частицы поворачиваются вслед за направлением магнитного поля без задержки вплоть до частот около 100 Гц (рис. 3.22В). Частота магнитооптического отклика удваивается,

поскольку ориентация частиц одинакова для антипараллельных направлений вектора магнитного поля одинаковой напряженности, а именно ориентация частицы задает оптический сигнал. Это удвоение можно убрать, добавив дополнительное «смещающее» постоянное магнитное поле [60]. С увеличением частоты приложенного поля увеличивается сопротивление среды, и частицы становятся не способны полностью следовать за направлением поля. Это отставание приводит к фазовому сдвигу магнитооптического отклика по отношению к модулирующему полю. Динамика частиц может быть проиллюстрирована измерениями комплексного магнитооптического отклика $\Phi = \Phi' + \Phi''$, где действительная компонента соответствует синфазной компоненте, а мнимая отражает тангенциальную компоненту сигнала (рис. 3.22Г). До тех пор пока частицы свободно поворачиваются (обычно при низких частотах), действительная часть максимальна, а мнимая часть близка к нулю. При появлении запаздывания и фазового сдвига действительная часть начинает снижаться, а мнимая возрастает, достигая максимума на частоте, связываемой с Броуновской релаксацией [147, 148]. При более высоких частотах обе компоненты снижены, что указывает на то, что частицы не способны следовать за магнитным полем. Как видно на рис. 3.22Г, частотная зависимость магнитооптического отклика для более мелких частиц сдвинута в более высокочастотную область, например пик мнимой части сигнала располагается на частотах 600 Гц и 1000 Гц для частиц размерами 90 нм × 7,1 нм и 48 нм × 5,4 нм соответственно. Таким образом, мелкие частицы лучше подходят для высокочастотных применений, в то время как более сильный магнитооптический отклик больших частиц необходим для большей чувствительности, например, в случае слабых магнитных полей.

3.3.5 Промежуточные выводы по кристаллизации частиц в стекле NAL

Таким образом мы впервые продемонстрировали получение высокоанизотропных пластинчатых наночастиц алюминий замещенного гексаферрита стронция регулируемого размера путем кристаллизации стекла состава $4 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 9 \text{ SrO} \cdot 5,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4,5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{ B}_2\text{O}_3$. При увеличении температуры отжига в диапазоне $650\text{-}750^\circ\text{C}$ размеры наночастиц увеличиваются от $39 \text{ нм} \times 4,5 \text{ нм}$ до $90 \text{ нм} \times 7,1 \text{ нм}$. Частичное замещение алюминием приводит к значительно более высокой коэрцитивной силе в сравнении с незамещенным гексаферритом. Так для самых маленьких из описанных частиц коэрцитивная сила составляет 2700 Э, а для наиболее крупных она достигает 5600 Э. При более высоких температурах образуются однодоменные субмикронные частицы с коэрцитивной силой вплоть до 7700 Э.

Наночастицы образуют стабильные водные коллоиды в диапазоне pH от 2 до 4. Благодаря пластинчатой форме и большому постоянному магнитному моменту частиц, коллоиды демонстрируют сильную зависимость оптического пропускания от величины и направления приложенного магнитного поля, так называемый «эффект жалюзи». Разница между пропусканием коллоидов в закрытом и открытом состояниях возрастает с увеличением диаметра нанопластинок и фактора анизотропии формы h/d . Однако, мелкие частицы обладают большим частотным диапазоном динамического эффекта.

Гексаферритные коллоиды обладают уникальными свойствами, что делает их перспективными для различных применений. Благодаря высокой остаточной намагниченности наночастиц гексаферрита, коллоидными частицами можно управлять даже слабыми магнитными полями напряженностью в несколько эрстед. Это открывает возможность эффективно использовать небольшие и простые электромагниты для создания высокочастотного вращения частиц в жидкости. Более того, было продемонстрировано, что стеклокерамический метод позволяет контролируемо получать частицы различных размеров, подходящие для определенных областей применения. Мелкие частицы обладают большими частотами релаксации, более широким диапазоном стабильности, большей мобильностью и проникающей способностью, в то время как более крупные лучше рассеивают свет и развивают больший механический момент. Так, вращательное движение нанопластинок гексаферрита, вызванное магнитным полем, может быть использовано для перемешивания в микромасштабе (например, в микрофлюидике) [5, 149], передаче механического воздействия (например, для разрушения раковых клеток) [61, 62, 150], высокочастотной модуляции световых сигналов и оптического определения слабых магнитных полей [26, 59, 60], а также для измерения вязкости на микрометровом масштабе (путем определения фазового отставания оптического отклика от переменного магнитного сигнала) [63].

3.3.6 Покрытие частиц гексаферрита стронция диоксидом кремния по методу Штобера

При подготовке этой главы использованы материалы из публикации автора [75] и отчета по гранту РФФИ №16-03-01052 «Стабильность магнитных жидкостей на основе гексаферрита стронция». Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 3.23А), порошки, полученные высушиванием коллоидных растворов, представляют собой однофазный гексаферрит стронция (ICDD №84-1531, пространственная группа $R\bar{6}_3/mmc$). Параметры элементарной ячейки $a = 5,8739(1)$ и $c = 23,037(3)$ Å несколько ниже параметров $SrFe_{12}O_{19}$ ($a = 5,885$ и $c = 23,05$ Å [2]) вследствие частичного замещения атомов железа на алюминий в структуре. Используя параметры ячейки из [151] по закону Вегарда можно оценить степень замещения x в $SrFe_{12-x}Al_xO_{19}$, она составляет приблизительно 0,5. Химический анализ с помощью масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой показал соотношение ионов металлов Sr:Fe:Al = 0,95:11,55:0,45, что очень близко к расчетному значению для этих частиц. Несколько более низкое содержание стронция может быть связано с кислотным вымыванием ионов стронция с оксидной поверхности частиц в процессе приготовления коллоида.

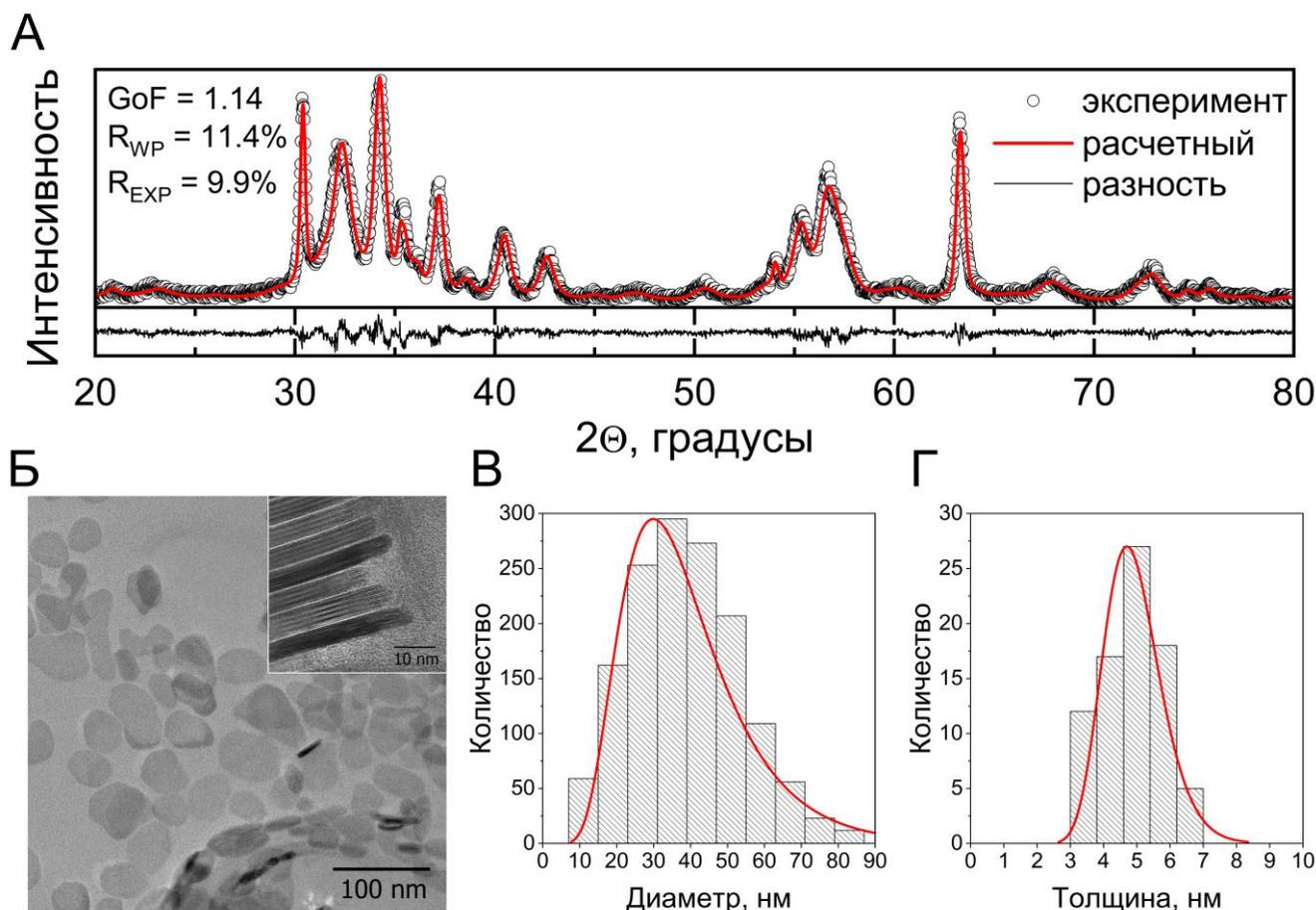


Рисунок 3.23 — Рентгенограмма частиц с полнопрофильным анализом по методу Ритвельда (А), ПЭМ микрофотографии (Б) коллоидных частиц гексаферрита (на вставке — вид сбоку на пластинчатые частицы) и распределение частиц по диаметру (В) и толщине (Г).

Дифракционные максимумы имеют значительное уширение вследствие малого размера частиц. Ширина на полувысоте линий ($hk0$) значительно ниже по сравнению с линиями ($00l$), что соответствует сильной анизотропии формы частиц, меньший из размеров которых соответствует кристаллографическому направлению вдоль оси c . Полнопрофильный анализ по методу Ритвельда дает средний диаметр 47 нм и толщину 5,0 нм для эллипсоидных частиц.

Согласно данным ПЭМ, коллоидные частицы гексаферрита имеют пластинчатую форму со средним диаметром 40 нм и толщиной 5 нм (рис. 3.23Б, В и Г), что хорошо согласуется с результатами полнопрофильного анализа. Исследование коллоида методом динамического светорассеяния (рис. 3.24А) показывает мономодальное распределение частиц по гидродинамическому диаметру с максимумом на 44 нм, что указывает на отсутствие в коллоидном растворе больших агрегатов из частиц. Этот метод исследования не подходит для описания анизотропных наночастиц в отрыве от других анализов, однако в сочетании с просвечивающей электронной микроскопией ДСР дает статистически значимые данные о гидродинамическом размере частиц [152]. Приложение внешнего магнитного поля к коллоидному раствору приводит к заметному изменению его оптической плотности вследствие выстраивания анизотропных магнитотвердых частиц вдоль линий поля [26, 55]. Это подтверждает, что коллоидные растворы в основном состоят из одиночных неагрегированных частиц. Типичные коллоидные растворы имеют слабокислую среду с рН около 3, а измеренный дзета-потенциал величиной +45 мВ (рис. 3.24Б) указывает на то, что частицы в коллоиде хорошо электростатически стабилизированы.

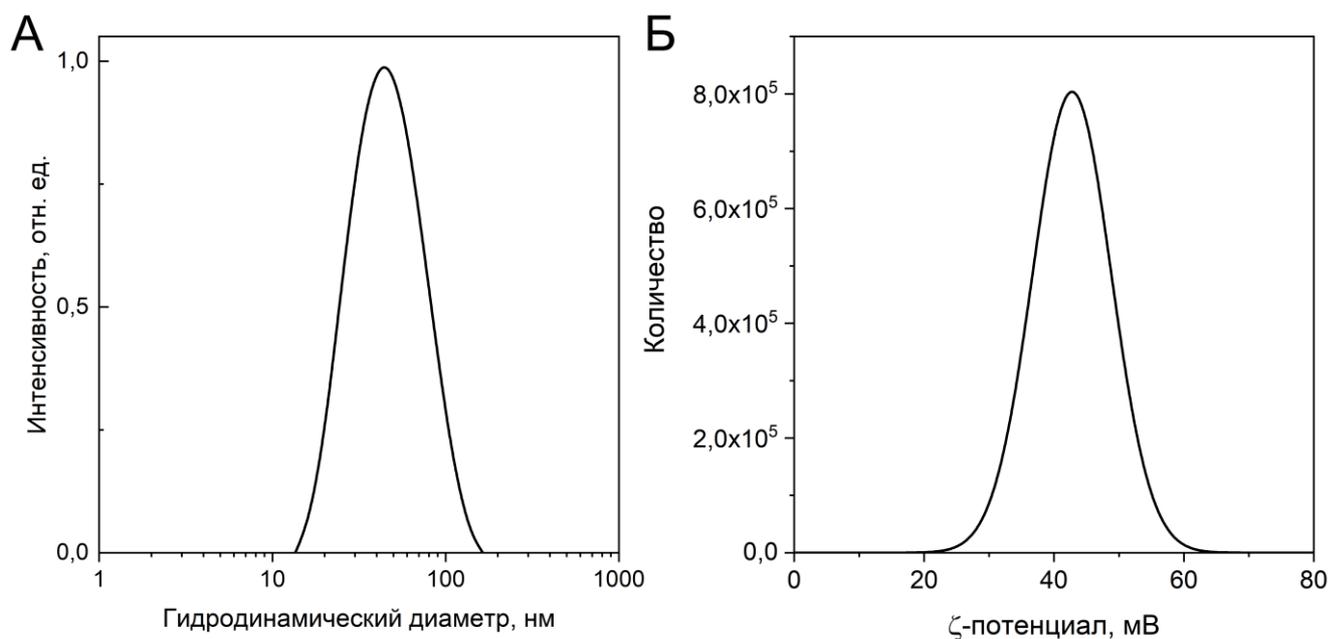


Рисунок 3.24 — Распределение частиц гексаферрита стронция по гидродинамическому диаметру (А) и дзета-потенциалу (Б) в коллоидном состоянии.

Коллоид остается стабильным в течение длительного периода времени (несколько месяцев), т.е. не происходит агрегации и седиментации частиц, а физические свойства коллоида (оптическая плотность и распределение частиц по гидродинамическому размеру) остаются постоянными. Дестабилизация коллоида (например, путем добавления электролитов) приводит к помутнению раствора; ДСР показывает полимодальное распределение частиц по размерам в диапазоне нескольких микрон.

Высушенные коллоидные частицы представляют собой магнитотвердые порошки с намагниченностью насыщения (M_S) 35 э.м.е./г (в максимальном поле 18 кЭ), остаточной намагниченностью (M_R) 17 э.м.е./г и коэрцитивной силой 3,2 кЭ (рис. 3.25). Форма петли гистерезиса с соотношением M_R/M_S близким к 0,5 аналогична той, что описывается моделью Стонера-Вольфарта для случайно ориентированных однодоменных частиц с одноосной анизотропией [1]. Намагниченность насыщения снижена в сравнении со значениями для объемного материала (74 э.м.е./г для монокристаллического гексаферрита стронция [1]) в основном за счет малого размера частиц, при котором возрастает роль поверхностных эффектов [41]. Небольшое легирование алюминием также снижает намагниченность, однако увеличивает коэрцитивную силу [53] по сравнению с частицами гексаферрита аналогичного размера и формы [51]. Сопоставление удельной намагниченности насыщения высушенных частиц (35 э.м.е./г) и намагниченности насыщения коллоидного раствора (~0,01 э.м.е./г) дает концентрацию частиц гексаферрита в растворе около 300 мг/л.

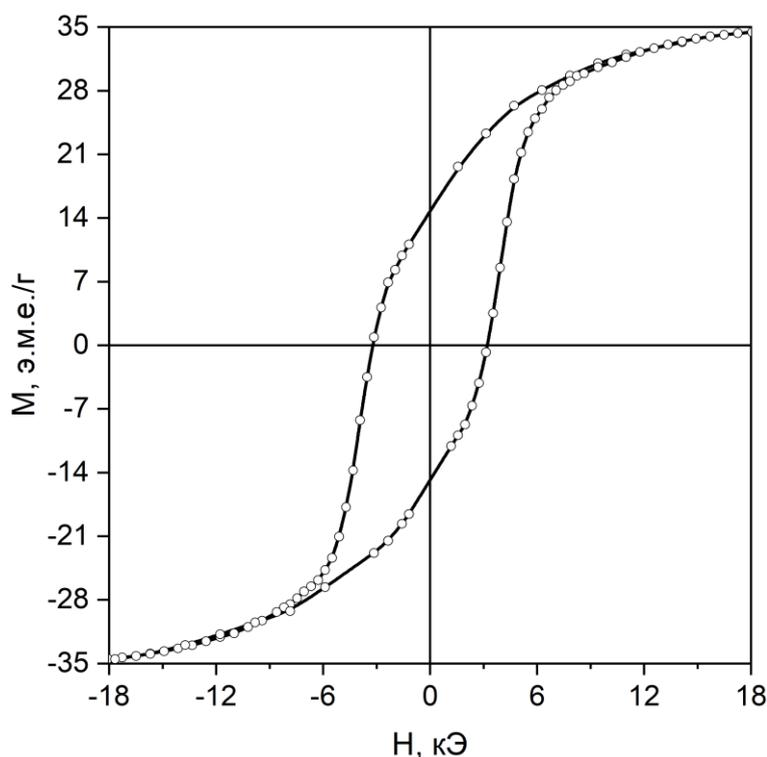


Рисунок 3.25 — Петля гистерезиса высушенных коллоидных частиц.

Дифрактограмма покрытого диоксидом кремния образца в сравнении с исходными гексаферритными частицами показана на рис. 3.26. Гало в области малых углов является следствием наличия в образце большого количества аморфного диоксида кремния, при этом в спектре отсутствуют какие-либо дополнительные линии, не соответствующие фазе гексаферрита. Содержание аморфной фазы было оценено с помощью полнопрофильного анализа по методу Ритвельда в соответствии с [153], полученные данные представлены в таблице 14.

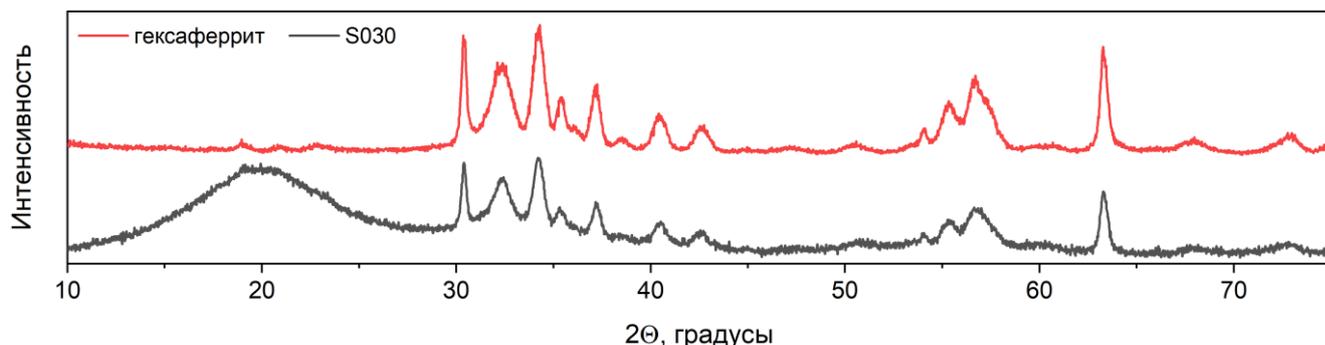


Рисунок 3.26 — Сопоставление рентгенограмм образца непокрытых частиц гексаферрита и образца S030.

Таблица 14. Магнитные характеристики высушенных образцов

Образец	H_c , кЭ	M_s , э.м.е./г	ω (SiO ₂), масс. % (магнитн. изм.)	ω (SiO ₂), масс. % (XRD)
гексаферрит	3,2	35,0	0	0
S015	3,2	11,5	67,1	68
S030	3,2	5,7	83,7	86
S100	3,2	3,2	90,9	94
G100	3,2	0,47	98,7	99

Образцы, содержащие диоксид кремния, обладают различной морфологией, зависящей от использованного при гидролизе количества ТЭОС и скорости гидролиза. Микроструктура образца S015 (рис. 3.27А) представляет собой частицы силикагеля микронного размера, в которых хаотично распределены нанопластинки гексаферрита. Увеличение используемого в ходе гидролиза количества ТЭОС приводит к образованию индивидуальных покрытых диоксидом кремния наночастиц гексаферрита (рис. 3.27Б и В). Средняя толщина слоя SiO₂ составляет 18 нм для образца S030 и 23 нм для образца S100. Толщина покрытий однородна, а полученные частицы с морфологией ядро-оболочка имеют форму толстых пластин или сплюснутых эллипсоидов в зависимости от толщины слоя (рис. 3.28). Образец G100 был синтезирован в избытке этанола, поэтому гидролиз изначально происходил значительно медленнее вследствие эффекта разбавления. Полученный аморфный диоксид кремния образовал

устойчивый гель, в котором равномерно распределены агрегаты из наночастиц гексаферрита. Микроструктура похожа на образец S015, однако содержание SiO_2 намного выше. Согласно ПЭМ (рис. 3.27Г), высушенный гель состоит из больших (>500 нм) частиц диоксида кремния с неупорядоченно расположенными частицами гексаферрита внутри; такую структуру часто называют «пудинг с изюмом», поскольку наночастицы случайно равномерно внедрены в гель.

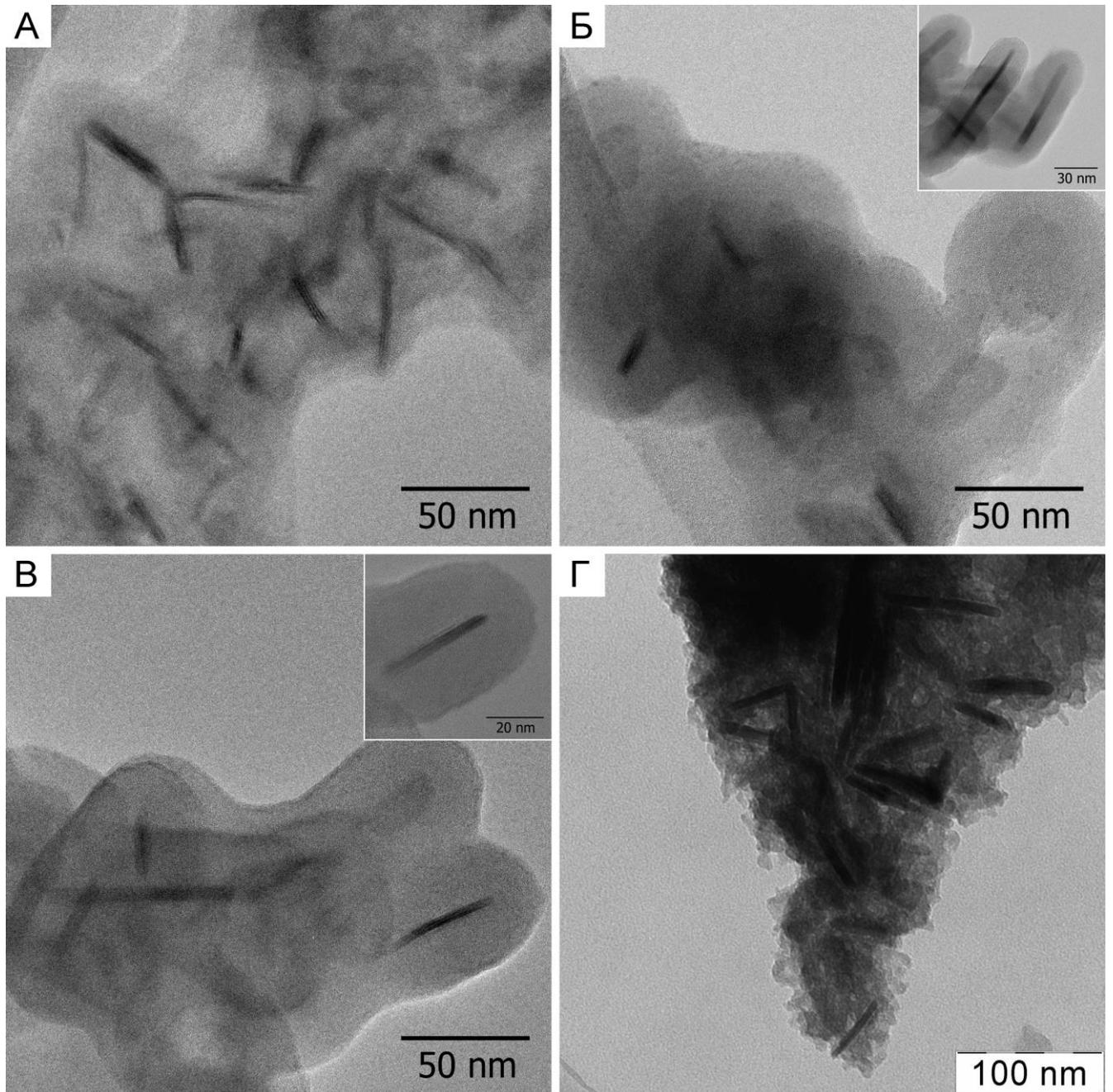


Рисунок 3.27 — ПЭМ изображения образцов частиц S015 (А), S030 (Б), S100 (В) и G100 (Г).

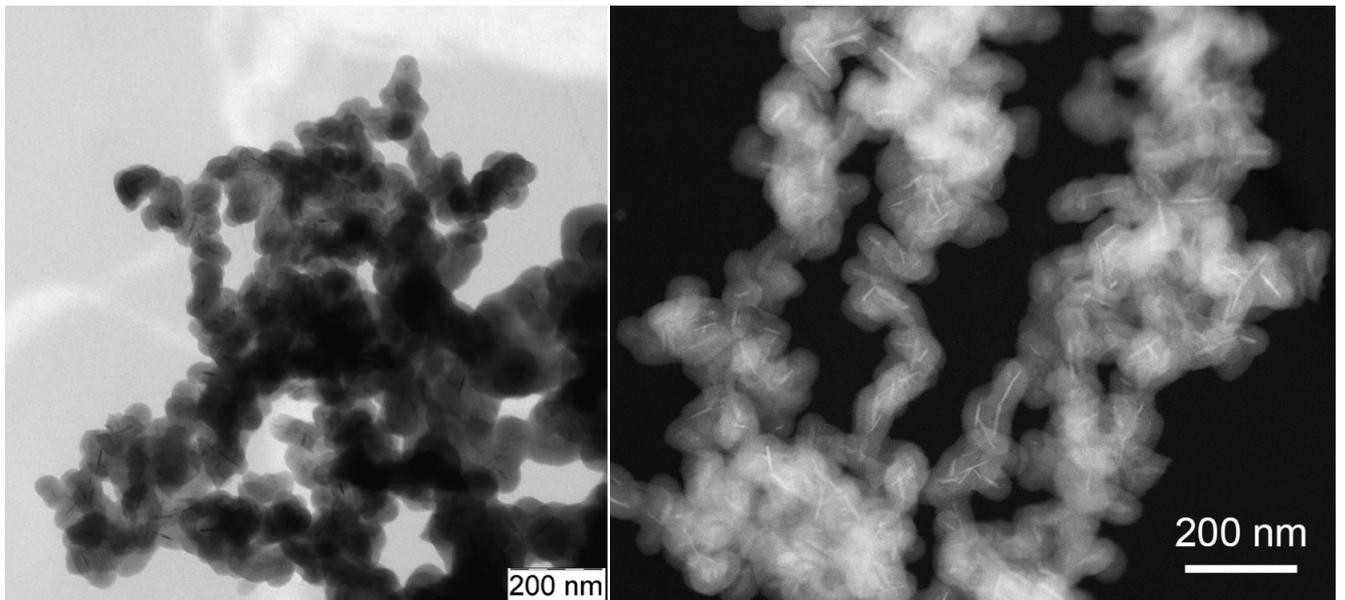


Рисунок 3.28 — Светлопольное ПЭМ (слева) и HAADF-STEM (справа) изображения частиц образца S100.

Магнитные измерения высушенных композитов гексаферрит/диоксид кремния показали, что все эти материалы обладают той же коэрцитивной силой, что и исходные частицы гексаферрита (рис. 3.29). Это свидетельствует о том, что магнитные частицы не изменяются в процессе покрытия. Массовая намагниченность насыщения (M_s) снижается с увеличением объема добавляемого ТЭОС, что связано с увеличением содержания SiO_2 в композитах. Сравнение значений M_s покрытых и непокрытых диоксидом кремния частиц позволяет рассчитать массовую долю диоксида кремния, связанного с наночастицами гексаферрита (табл. 14). Учитывая геометрические характеристики частиц ядро-оболочка, плотность гексаферрита и силикагеля (соответственно около 5,0 и 0,8 г/см³), можно рассчитать содержание SiO_2 , которое близко к массовым долям аморфного диоксида кремния, оцененным по магнитным измерениям. Также расчетные значения неплохо согласуются с полученными при уточнении профиля по методу Ритвельда.

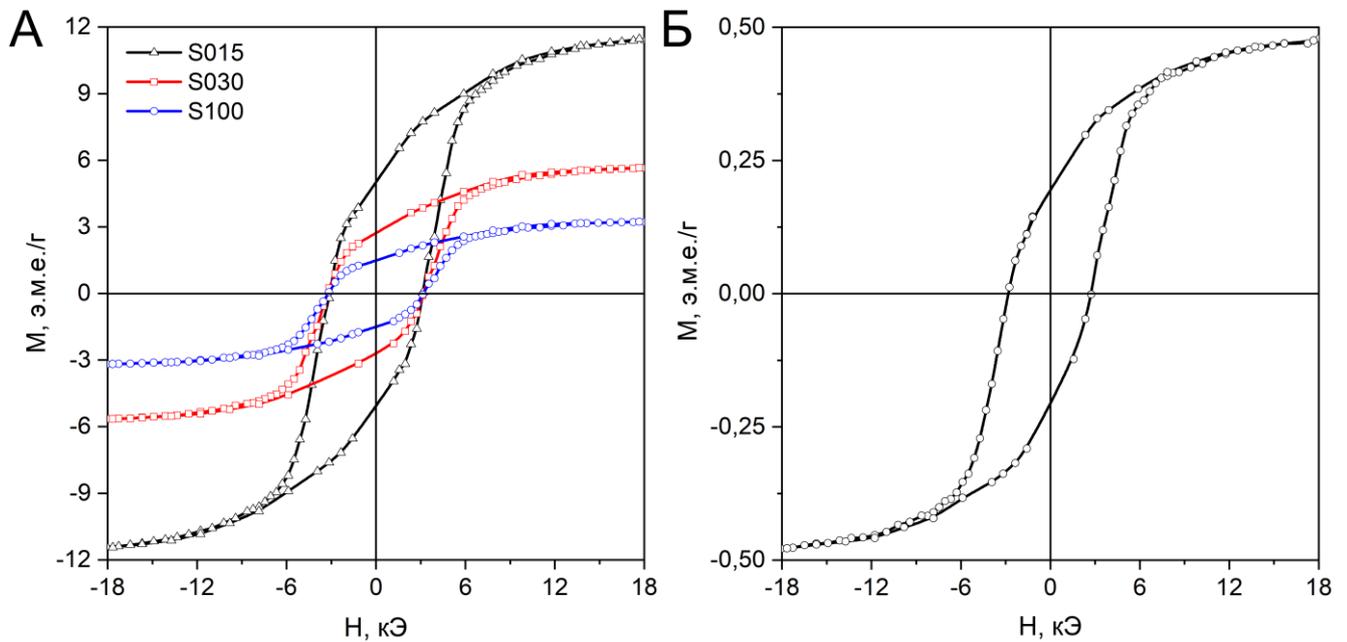


Рисунок 3.29 — Петли гистерезиса высушенных образцов S015, S030 и S100 (А) и G100 (Б).

На рис. 3.30А представлены сравнительные обзорные РФЭС-спектры образцов до и после покрытия. Можно заметить, что после покрытия диоксидом кремния исходные пики, соответствующие железу и стронцию, исчезают, что подтверждает полное покрытие поверхности частиц. На спектре образца S100 присутствуют только пики кремния, кислорода и эталонный пик углерода, так как оценочная глубина анализа проб в наших экспериментах составляла 3–10 нм, что меньше толщины слоя покрытия диоксида кремния. На детальном спектре образца с покрытием в области Si 2p (рис. 3.30Б) можно выделить только одно состояние кремния, соответствующее Si^{4+} . Однако положение пика 110,1 эВ несколько смещено от значения из баз данных, обычно энергия связи Si^{4+} 2p составляет 103,2–103,8 эВ. Это может быть вызвано зарядкой поверхности образца из-за низкой проводимости. В случае диапазона Sr 3d (рис. 3.30В) два выделенных дублета соответствуют Sr^{2+} в структуре гексаферрита и образованию карбоната на поверхности. Подобный эффект был описан ранее в работе [154]. Детальные спектры Al 2p и Fe 2p (рис. 3.30Г и Д) демонстрируют присутствие железа и алюминия только в степени окисления +3. Количественный анализ непокрытых частиц подтверждает результаты, полученные с помощью масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

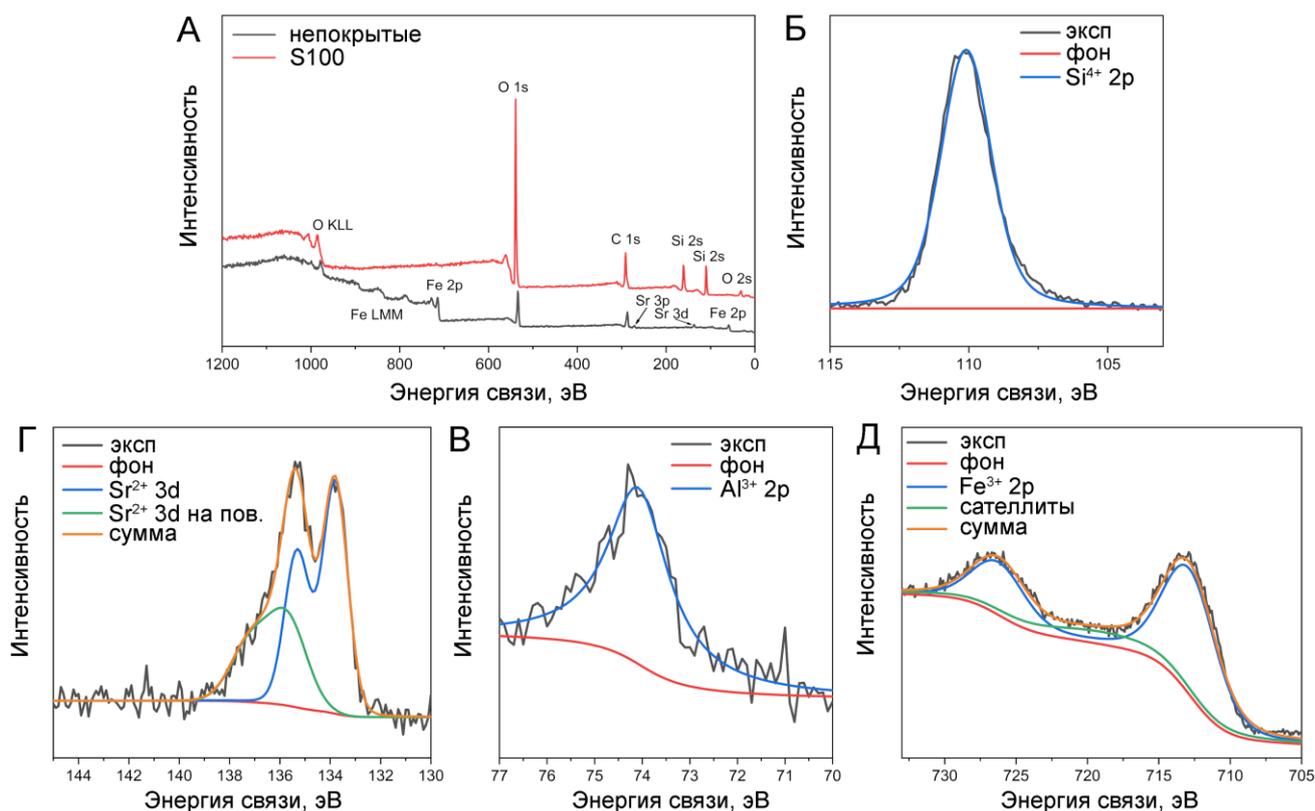


Рисунок 3.30 — Обзорные РФЭС-спектры исходных частиц и S100 (А), спектры Si^{4+} 2p S100 (Б), подробные спектры исходных частиц Sr^{2+} 3d (В), Al^{3+} 2p (Г) и Fe^{3+} 2p (Д).

При сравнении детальных спектров C 1s и O 1s образцов до и после покрытия диоксидом кремния (рис. 3.31) заметны значительные сдвиги пиков в области больших энергий связи в случае покрытого образца. Судя по спектру O 1s непокрытого образца, большая часть кислорода связана с металлами, а пики, соответствующие поверхностным ОН-группам и адсорбированной воде, малы, тогда как в случае покрытого образца большая часть кислорода присутствует в виде ОН-групп. Это можно объяснить высоким содержанием воды в оболочечной структуре $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученной гидролизом ТЭОС.

Мы предлагаем следующие причины образования наблюдаемых наноструктур. Для получения покрытия из диоксида кремния гидролиз должен протекать очень медленно, чтобы гетерогенное зародышеобразование на поверхности частиц гексаферрита было доминирующим процессом. Однако частицы гексаферрита электростатически стабилизируются в исходном коллоиде; разряжение поверхности частиц при повышении pH раствора приводит к их агрегации. Это не мгновенный процесс из-за очень низкой концентрации частиц в коллоиде, однако оболочка SiO_2 должна быть сформирована до того, как частицы начнут агрегировать. Скорость гидролиза может быть ускорена за счет увеличения пересыщения (более высокая концентрация ТЭОС) или замедлена этанолом (эффект разбавления), что позволяет найти оптимальные условия для индивидуального покрытия частиц гексаферрита. Важно отметить, что очень высокое

пересыщение должно приводить к возникновению гомогенной нуклеации SiO_2 в объеме раствора. Условия приготовления образцов S030 и S100 соответствуют желаемому оптимуму.

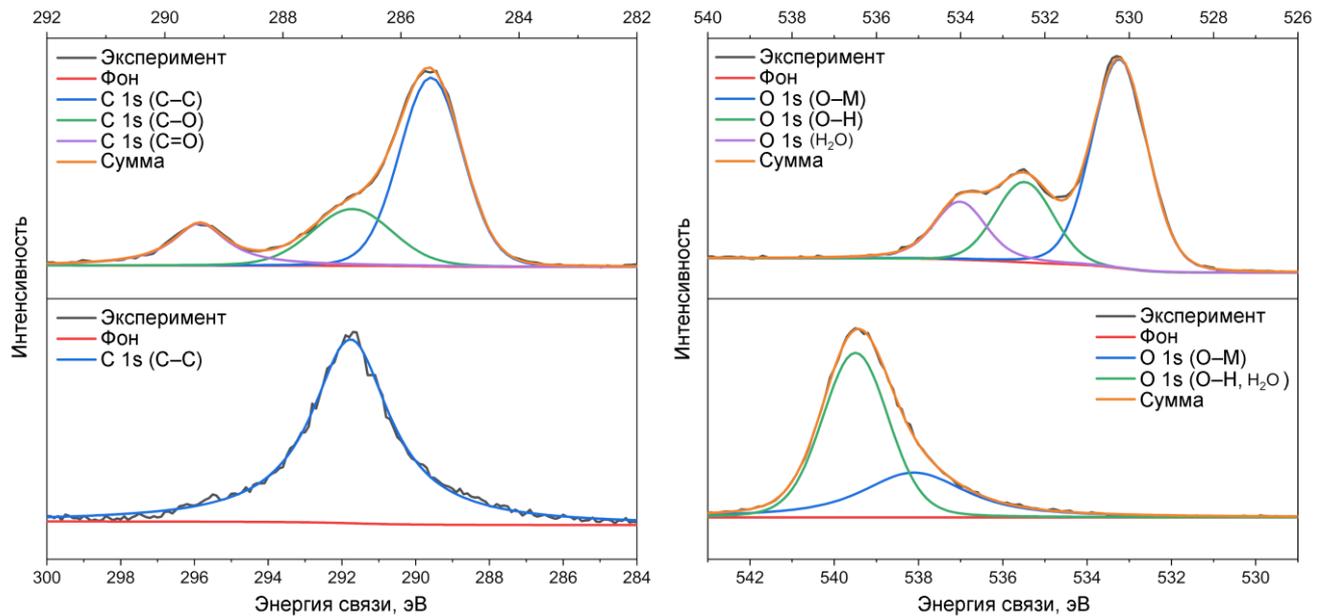


Рисунок 3.31 — Сопоставление РФЭС-спектров C 1s и O 1s исходных частиц (верхний ряд) и образца S100 (нижний ряд).

Полученные композиты гексаферрит/диоксид кремния, как наноструктуры «ядро-оболочка», так и гель «пудинг с изюмом», легко диспергируются в воде в виде коллоидных зелей при помощи ультразвукового воздействия. Суспензии стабильны в течение примерно 24 ч без дополнительной стабилизации и после коагуляции и отстаивания их легко можно редиспергировать.

Измерения ДСР диспергированных зелей (рис. 3.32А) показывают, что гидродинамические радиусы композитных частиц больше, чем у непокрытых гексаферритов, а средние размеры согласуются с наблюдаемыми с помощью ПЭМ. Свежие золи имеют рН около 10 и дзета-потенциал около -33 мВ (рис. 3.32Б), что соответствует умеренной коллоидной стабильности, вызванной электростатическим отталкиванием [155]. Зависимость дзета-потенциала частиц «ядро-оболочка» (образец S100) от рН показана на рис. 3.33. Коллоид имеет большие отрицательные значения дзета-потенциала и почти постоянный гидродинамический радиус при $\text{pH} > 6$ (в зоне стабильности коллоида). Изоэлектрическая точка наблюдается при рН около 3,5, что близко к опубликованным значениям для зелей диоксида кремния и далеко от $\text{pH} = 7$ (для поверхности подобного оксиду железа гексаферрита [100]). Этот вывод подтверждает, что наночастицы гексаферрита полностью покрыты SiO_2 . В то время как коллоиды гексаферрита без покрытия стабильны в слабых кислых водных растворах [55], использование покрытия из диоксида кремния расширяет применимость коллоидов гексаферрита в нейтральной и щелочной

средах. Важно отметить, что исходные коллоиды непокрытых частиц гексаферрита необратимо агрегируют после дестабилизации из-за сильных магнитных взаимодействий и не могут быть повторно диспергированы, в то время как частицы «ядро-оболочка» образуют стабильные коллоиды после кратковременной обработки ультразвуком в растворах с соответствующим рН и низкой ионной силой. Таким образом, покрытие эффективно разделяет частицы и предотвращает их необратимое слипание.

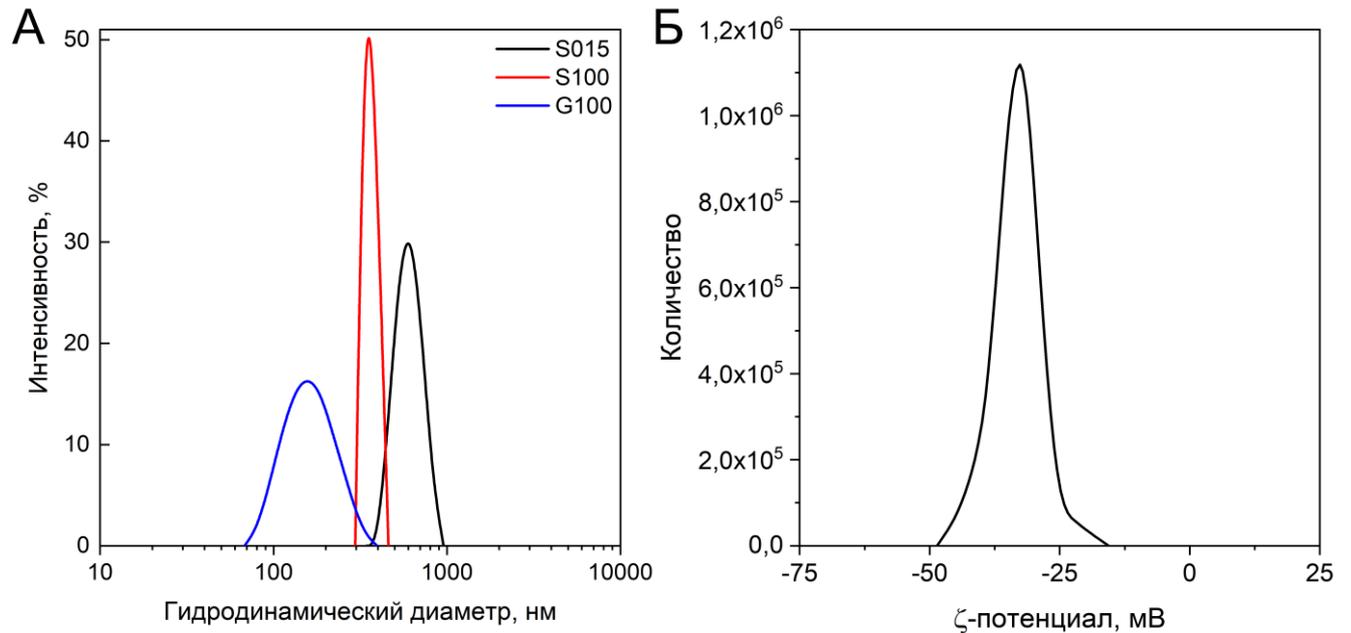


Рисунок 3.32 — Распределение по гидродинамическому диаметру частиц зольей S015, S100 и G100 (А). Распределение частиц образца золь S100 по дзета-потенциалу (Б).

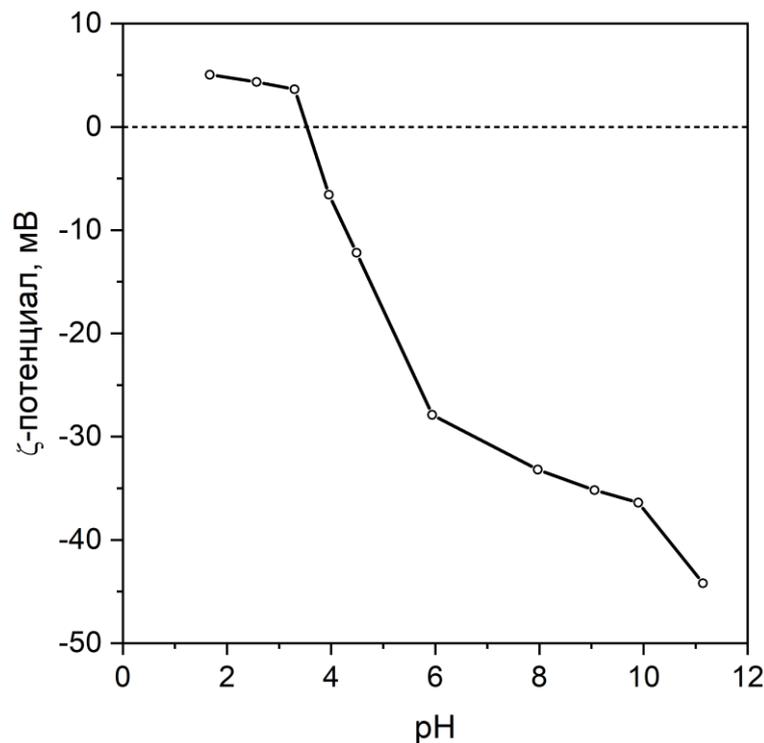


Рисунок 3.33 — Зависимость дзета-потенциала частиц образца S100 от кислотности среды.

Для исследования защитных свойств оболочек из диоксида кремния 1,93 мг образца S030 диспергировали в 7 мл деионизированной воды, а затем к полученной смеси добавляли 3 мл концентрированной азотной кислоты. Смесь перемешивали в течение 1,5 ч при 50°C. После этого коллоид центрифугировали для отделения не растворившейся части и определяли концентрацию ионов железа в остаточном растворе методом ИСП-МС. Общая концентрация железа, рассчитанная по содержанию гексаферрита в образце S030, составляет около 20,0 мг/л, а экспериментально определенная концентрация железа в остаточном растворе составила всего 0,4 мг/л. В то же время частицы гексаферрита без покрытия растворяются в азотной кислоте при таких условиях без остатка. Эти наблюдения показывают, что слой диоксида кремния оказывает защитное действие на гексаферритное ядро.

Резюмировать эту главу можно следующими выводами. Стабильные коллоиды гексаферрита были использованы в качестве источника неагрегированных пластинчатых магнитотвердых наночастиц для получения нанокмозитов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2$. Покрытие диоксидом кремния осуществляли путем щелочного гидролиза и конденсации ТЭОС, подбирая условия реакции для поддержания баланса между скоростями гидролиза ТЭОС и агрегации магнитных наночастиц. В рамках данной работы впервые были получены наноструктуры «ядро-оболочка», представляющих собой частицы гексаферрита, индивидуально покрытые диоксидом кремния (рис. 3.34) со средней толщиной оболочки 18 и 23 нм, а также структуры типа «пудинг с изюмом» — объемный силикагель с равномерно распределенным гексаферритом. Композитные наночастицы могут быть диспергированы в воде с образованием магнитных зелей, стабильных при $\text{pH} > 6$. Описанная методика расширяет перспективы использования гексаферритов как магнитных сорбентов, магнитных экранирующих красок и наноконтейнеров для доставки лекарств, а также создает основу для различных самособирающихся магнитных наноструктур с анизотропными строительными блоками.

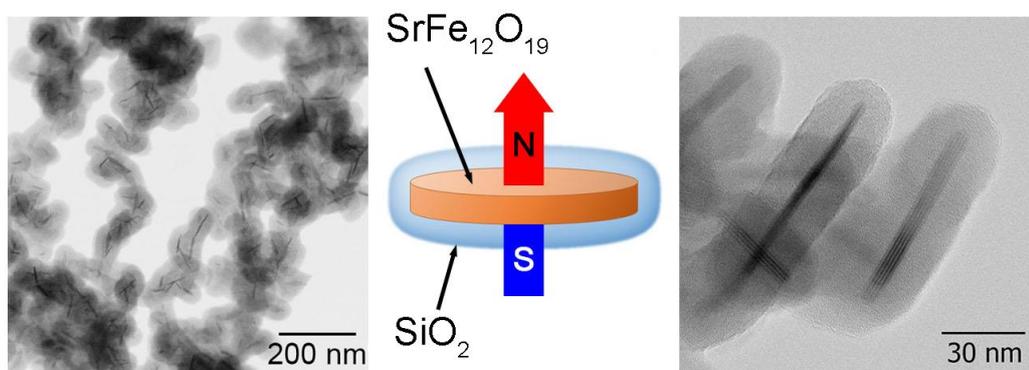


Рисунок 3.34 — Коллаж, содержащий ПЭМ изображения модифицированных диоксидом кремния наночастиц гексаферрита стронция и схематическое изображение композита.

3.3.7 Применение композитных наночастиц гексаферрит стронция / диоксид кремния в магнитомеханической терапии

Магнитные наночастицы длительное время пытались применить в области противораковой терапии. При этом, исследователями делался упор на способность магнитоактивных частиц превращать передаваемую им энергию в тепло. Однако, на данный момент гипертермия рака не нашла клинического применения. Новым и более перспективным направлением магнитной терапии рака является механическое воздействие на мембраны клеток, управляемое внешним магнитным полем.

Классическая магнитомеханическая терапия подразумевает использование частиц с нулевым остаточным магнитным моментом, к примеру, суперпарамагнитных [156, 157] (магнетит) или с вихревой магнитной структурой (пермаллоевые микродиски) [150, 158, 159]. Суперпарамагнитные частицы для проявления магнитомеханического эффекта требуют значительного градиента магнитного поля или значительной анизотропии формы частиц. Частицы с вихревой магнитной структурой обладают микронными размерами, в результате чего при воздействии на клеточную мембрану помимо апоптоза наблюдается и некроз, который нельзя считать приемлемым с точки зрения терапии рака. Один из способов оптимизации условий терапии — переход к наноразмерным частицам со значительным собственным магнитным моментом.

Использование подобных материалов позволит обеспечить контроль динамического поведения наночастиц даже слабыми внешними магнитными полями. Кроме того, малый размер воздействующих частиц с меньшей вероятностью инициирует некротическую клеточную смерть.

Однако, на данный момент в литературе представлено мало исследований с использованием частиц размера менее 100 нм. Материалом, сохраняющим магнитный момент даже при малых размерах, является гексаферрит. Именно магнитотвердые наноразмерные частицы гексаферрита оказываются наиболее перспективны для реализации апоптотического механизма клеточной смерти при магнитомеханической терапии [61, 62].

Мы проверили на практике перспективы использования стабильных в нейтральной среде анизотропных коллоидных частиц гексаферрита, покрытых тонким слоем диоксида кремния с помощью метода гидролиза силикат-ионов, в качестве магнитоактивного агента для магнитомеханической деструкции клеток. В данной главе использованы частицы состава NAL700@SiO_2 , поскольку они обладают большей анизотропией формы в сравнении с описанным ранее составом, а именно анизотропия формы может влиять на величину оказываемого на клеточную стенку механического воздействия.

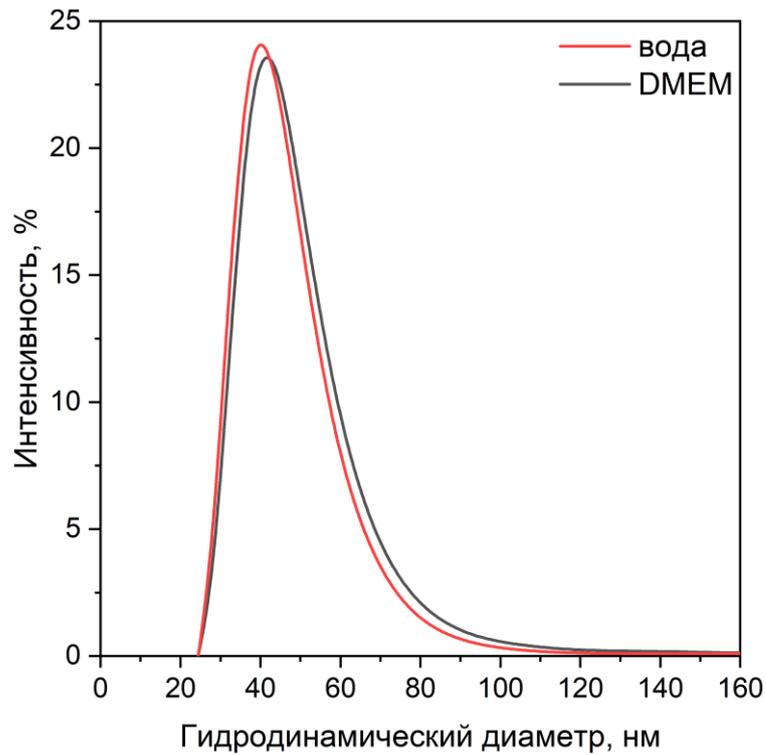


Рисунок 3.35 — Сравнение спектров ДСР образцов исходного коллоида и частиц, диспергированных в DMEM.

Сопоставление спектров динамического светорассеяния (рис. 3.35) показывает, что покрытые диоксидом кремния коллоидные частицы одинаково стабильны как просто в воде с нейтральной средой, так и в питательной среде DMEM; распределение частиц по гидродинамическому диаметру не изменяется при диспергировании коллоидных частиц в питательной среде.

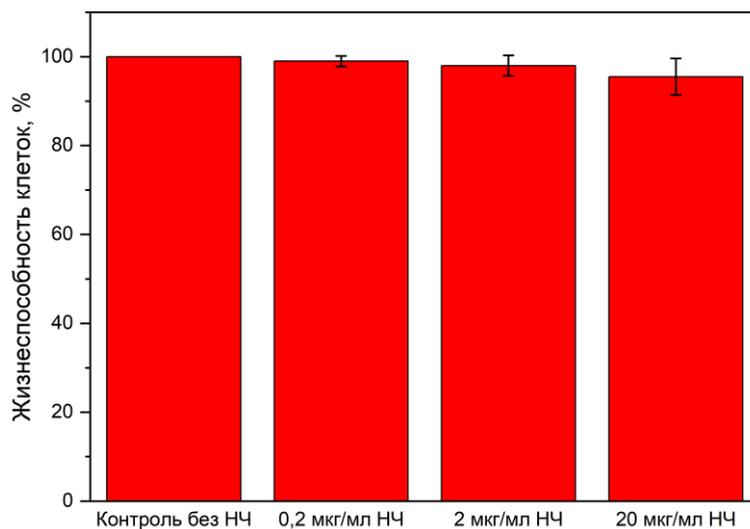


Рисунок 3.36 — Сравнение жизнеспособности клеток после 6 часов инкубации с коллоидными растворами различных концентраций.

В рамках экспериментов по магнитомеханической деструкции *in vitro* использовались эндотелиальные клетки линии EA.hy926, представляющие собой удобную модельную ткань. Прежде чем исследовать эффективность коллоидных частиц гексаферрита в магнитомеханической деструкции, необходимо было проверить цитотоксичность исходных частиц. Для этого клеточные культуры инкубировали в течение 6 часов с коллоидными растворами с различной концентрацией наночастиц гексаферрита, покрытых диоксидом кремния. Во всем диапазоне исследованных концентраций наночастиц (от 0,2 до 20 мкг наночастиц / мл) резазуриновый тест показал, что жизнеспособность клеток не отличается от контроля без наночастиц (рис. 3.36). Таким образом, можно утверждать, что ни в одной из исследованных концентраций наночастицы гексаферрита стронция не оказывали цитотоксического действия.

Для количественного исследования магнитомеханической деструкции клетки инкубировали с наночастицами гексаферрита стронция, а затем подвергали воздействию переменного синусоидального магнитного поля частотой от 10 до 1000 Гц и напряжённостью от 20 до 100 Э в течение 5 минут. Геометрия установки для эксперимента изображена на рис. 3.37.



Рисунок 3.37 — Фотография установки для экспериментального проведения магнитомеханической терапии на клеточных культурах.

* Исследования цитотоксичности и биологические исследования на клеточных линиях выполнены Анастасией Приходько на факультете биоинженерии и биоинформатики МГУ. Автор выражает отдельную благодарность Владимиру Королёву за помощь в постановке, проведении и интерпретации экспериментов по магнитомеханической терапии

Через 8 часов оценивали апоптотическую гибель клеток окрашиванием иодистым пропидием и последующей оценкой пика subG1 с помощью проточной цитофлуориметрии (рис. 3.38). В условиях низкой частоты и напряжённости наночастицы гексаферрита стронция не вызывают гибели клеток, в то время как при относительно высокой частоте и напряжённости поля (100 Гц, 100 Э) часть клеток подвергалась апоптозу (11,6% против 2,4% в контроле).

На рисунке 3.39 изображены оптические фотографии клеток до и после воздействия магнитного поля. До воздействия клетки обладают четко различимой формой в виде плоских многогранников, а после на фотографиях можно обнаружить фрагментацию клеток. Таким образом, на качественном уровне можно утверждать, что магнитомеханическая деструкция работает.

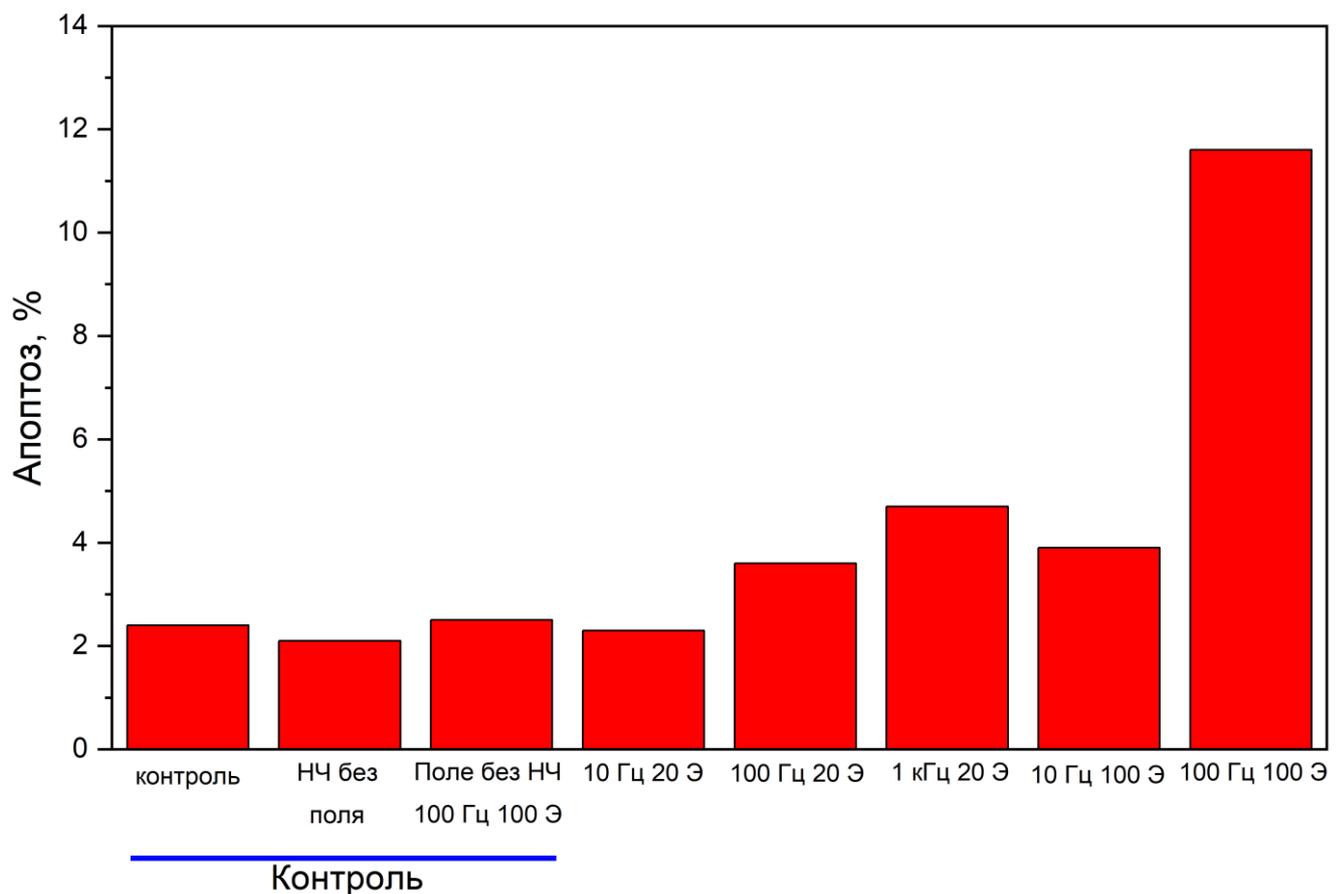


Рисунок 3.38 — Степень апоптоза в серии экспериментов по магнитомеханической деструкции клеток. В контрольной группе: *EA.hy926*, без добавления наночастиц и поля, с добавлением наночастиц без поля и с обработкой полем в катушках Гельмгольца, но без наночастиц. В остальных экспериментах параметры переменного магнитного поля приведены на рисунке, время обработки 2 минуты, концентрации наночастиц 2 мкг/мл.

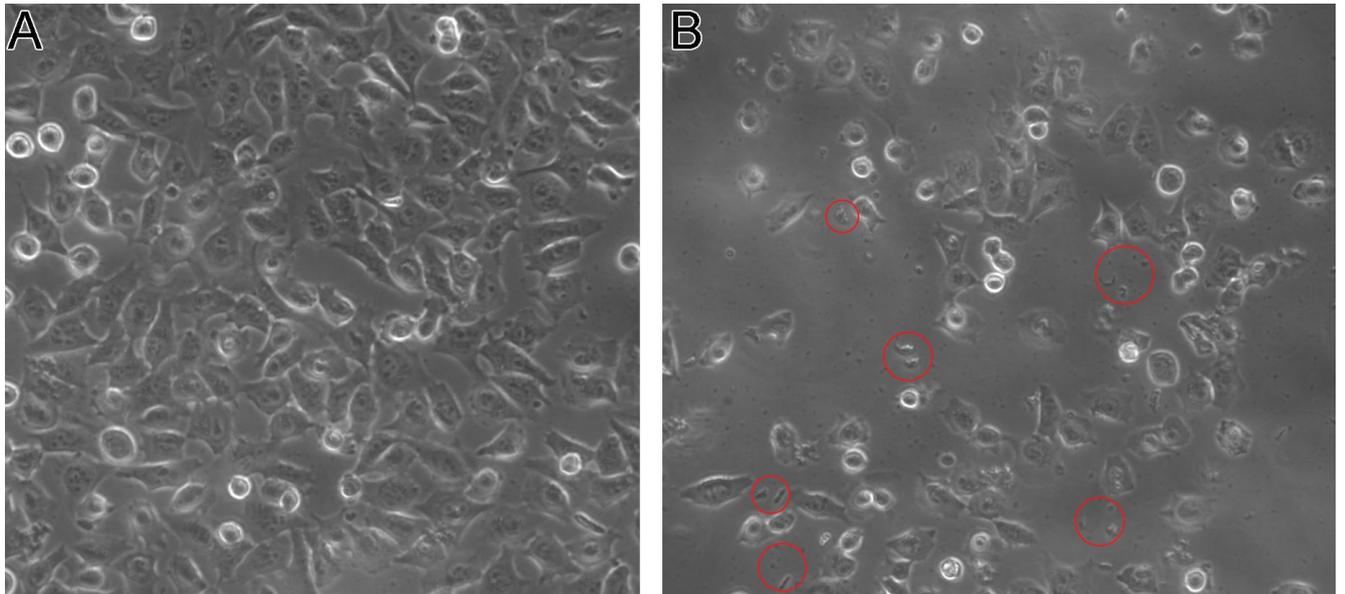


Рисунок 3.39 — Оптические фотографии клеток *EA.hy926* в (А) контрольном эксперименте (с добавлением наночастиц гексаферрита без воздействия магнитного поля) и после воздействия переменного магнитного поля амплитудой 100 Э и частотой 10 Гц в течение 5 минут (В).

Красными окружностями отмечены фрагменты погибших клеток.

3.3.8 Применение композитных наночастиц гексаферрит стронция / диоксид кремния как платформы для создания радиофармацевтических препаратов

Представляемые далее материалы являются отчетными по гранту РФФИ №21-33-70023 «Комплексы конъюгатов наночастиц гексаферрита стронция и азакраун-эфира с радионуклидами как комбинированный радиофармпрепарат для тераностики онкологических заболеваний», результаты работы по проекту опубликованы в [76].

Относительно новым направлением в разработке радиофармацевтических препаратов (РФП) является создание препаратов на основе наноматериалов с радиоактивной меткой [160]. Диагностика с использованием меченных наночастиц может использоваться для раннего выявления, характеристики и определения стадии заболевания, а также для мониторинга эффективности терапии [161]. Малый размер наночастиц позволяет им проходить сквозь клеточные мембраны и доставлять радиофармпрепарат ближе к ядру опухолевой клетки, уменьшая воздействие ионизирующего излучения на здоровые органы и ткани [161]. Кроме того, зачастую они сами по себе являются эффективными векторами для доставки лекарственных препаратов [162].

Свойства наночастиц позволяют проводить мультимодальную визуализацию, комбинировать диагностику и терапию опухолевой ткани. Например, магнитные наночастицы могут применяться для направленной доставки лекарственных препаратов, в качестве агента,

повышающего контрастность магнитно-резонансной томографии (МРТ), а также в магнитомеханической терапии и магнитно-индуцированной гипертермии [163, 164]. Использование магнитных наночастиц, меченных радионуклидом, позволит совместить методы визуализации и терапии пораженных клеток. При этом с помощью позитронно-эмиссионной томографии (ПЭТ) возможно получить подробную функциональную диагностику организма и данные о количественном распределении контраста [165], а методом МРТ — контраст мягких тканей и многомерную функциональную информацию о перфузии, диффузии и метаболизме клеток, а также структурную и морфологическую информацию [166].

Покрытие наночастиц тонким слоем диоксида кремния может быть использовано для дальнейшей модификации поверхности. К такой поверхности можно пришивать линкерные группы, например, АРТЕS. Триэтоксисилильная часть способна ковалентно связываться при гидролизе с покрытой аморфным SiO_2 поверхностью гексаферрита, а 3-аминопропильная часть позволяет затем ковалентно пришивать к линкеру различные дополнительные лиганды. Такими лигандами могут выступать производные макроциклических азотсодержащих эфиров. Схема подобного синтеза представлена на рис. 3.40. Образцы пластинчатых наночастиц гексаферрита, покрытых тонким слоем аморфного диоксида кремния, были переданы для дальнейшей работы коллегам с кафедры радиохимии химического факультета МГУ; в дальнейшем автором только электронно-микроскопические исследования образцов.

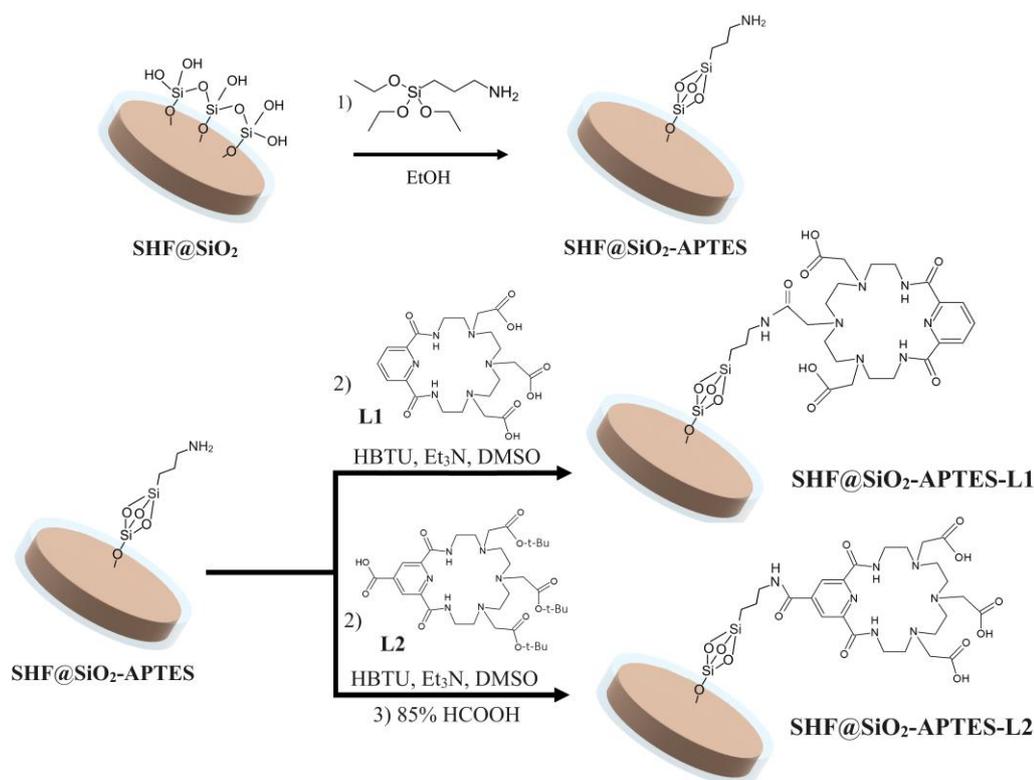


Рисунок 3.40 — Модификация наночастиц гексаферрита стронция, покрытых диоксидом кремния, макроциклическими азотсодержащим лигандами.

Подобные сложные системы могут быть перспективны для использования в тераностике — комбинации одновременной терапии и диагностики. Предлагаемые для использования макроциклические лиганды способны образовывать устойчивые комплексы с различными металлами, например цинком и висмутом. Если использовать радиоизотопы этих элементов, то можно комбинировать применения традиционных таргетных альфа-излучающих РФП и магнитомеханическую терапию анизотропными магнитотвердыми наночастицами.

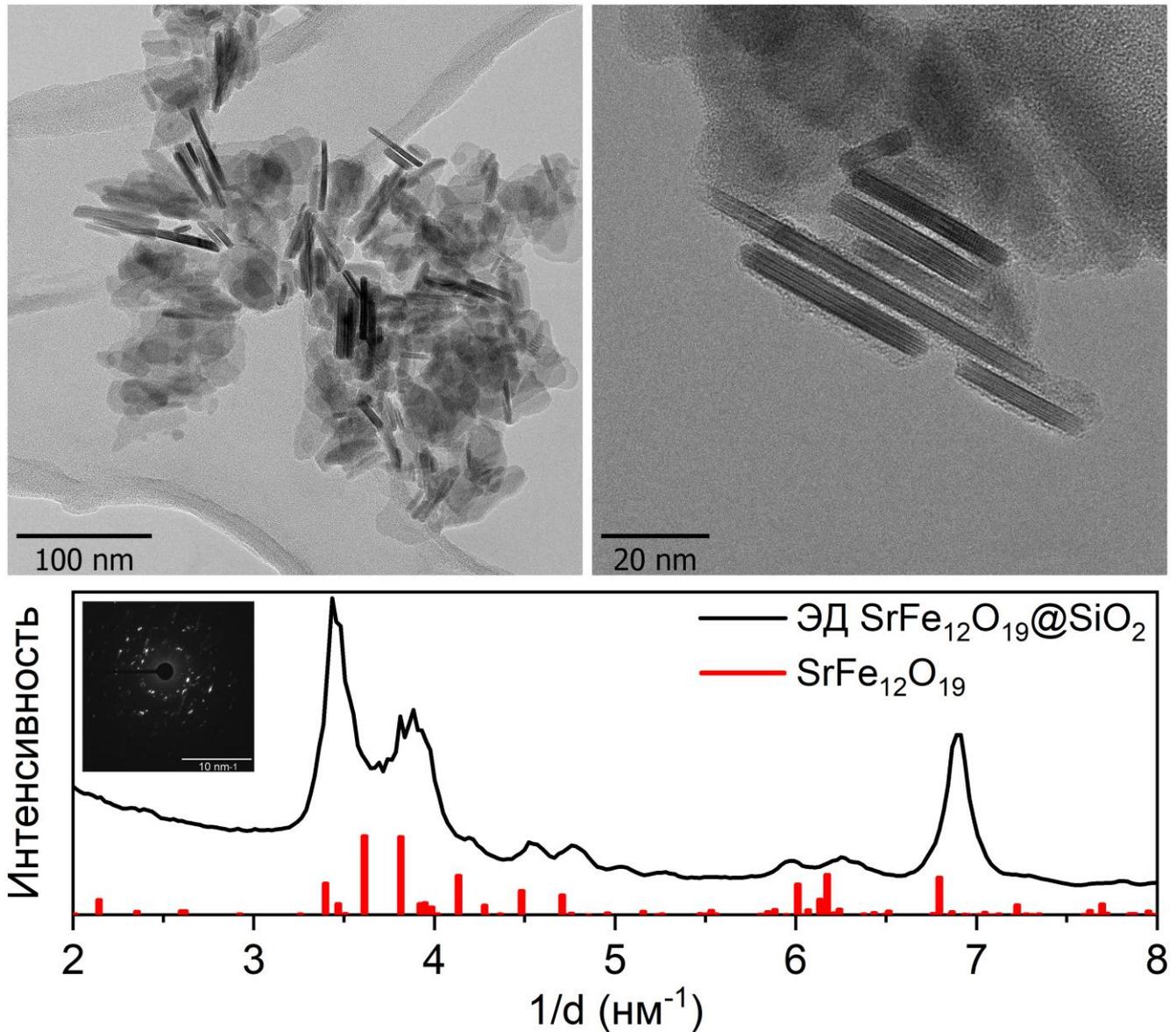


Рисунок 3.41 — ПЭМ микрофотографии композитных наночастиц гексаферрит стронция / диоксид кремния / АРТЕС. Интегрированная картина дифракции электронов с выделенной области (правого изображения) с наложенными пиками гексаферрита.

* Дальнейшая модификация частиц (после слоя гексаферрит@SiO₂) и описанные исследования выполнены Софьей Хабировой на кафедре радиохимии химического факультета МГУ

На рисунке 3.41 показаны изображения просвечивающей электронной микроскопии наночастиц гексаферрита, покрытых диоксидом кремния с пришитой линкерной APTES-группой. На микрофотографиях четко видно, что каждая отдельная наночастица покрыта по краям слоем аморфной фазы, которая на изображениях выглядит как ареол. При этом интегральная картина электронной дифракции с выделенной области показывает наличие исключительно кристаллической фазы гексаферрита стронция на изображении (рис. 3.41). Таким образом была подтверждена успешность получения промежуточной композитной платформы для пришивки макроциклического лиганда.

Успешность дальнейшей пришивки лиганда была подтверждена данными ИК-спектроскопии, Рамановской спектроскопии, термогравиметрии с масс-спектроскопией, измерениями изоэлектрической точки поверхности, а также гамма-спектрометрии. Данные представлены и обсуждены в работе [76], однако, в данной работе они не будут рассмотрены, поскольку не относятся к личному вкладу диссертанта и будут защищаться в рамках другой диссертационной работы.

В ходе исследований устойчивости комплексов полученных конъюгатов с ^{207}Bi в биологически значимых средах было показано, что комплексы являются устойчивыми в физиологическом растворе, натрий-фосфатном буфере и сыворотке крови. Данные результаты позволили продолжить исследования комплексов *in vivo* на лабораторных мышах.

Таким образом, наночастицы гексаферрита стронция с биосовместимым покрытием диоксида кремния являются перспективной платформой для радиофармпрепаратов. Их конъюгирование с макроциклическими лигандами с большим числом гетероатомов может стать способом создания препаратов для комбинирования ПЭТ или радионуклидной терапии с магнитомеханической терапией или МРТ.

3.3.9 Ферромагнитные полимерные гибридные пленки на основе частиц гексаферрита стронция

Представляемые в данной главе материалы опубликованы в работе [167]. В данной работе гексаферрит использован как модельный материал из-за своих уникальных свойств, которые уже были описаны ранее: частицы имеют анизотропную пластинчатую форму и при этом являются магнитотвердыми с высокой остаточной намагниченностью. Свойства частиц гексаферрита соответствуют описанным выше для состава NAL700.

С помощью нанесения распылением были получены пленки диблок-сополимера из полистирол-полиметилметакрилата и покрытых полиакриловой кислотой наночастиц гексаферрита были получены ферромагнитные гибридные полимерные пленки. Была исследована эволюция морфологии пленок *in situ* во время распыления с помощью метода малоуглового рассеяния рентгеновского излучения при скользящем падении пучка и показана возможность изменения магнитной анизотропии пленки путем изменения расположения магнитных пластинок (рис. 3.42) при отжиге сополимера в парах растворителя.

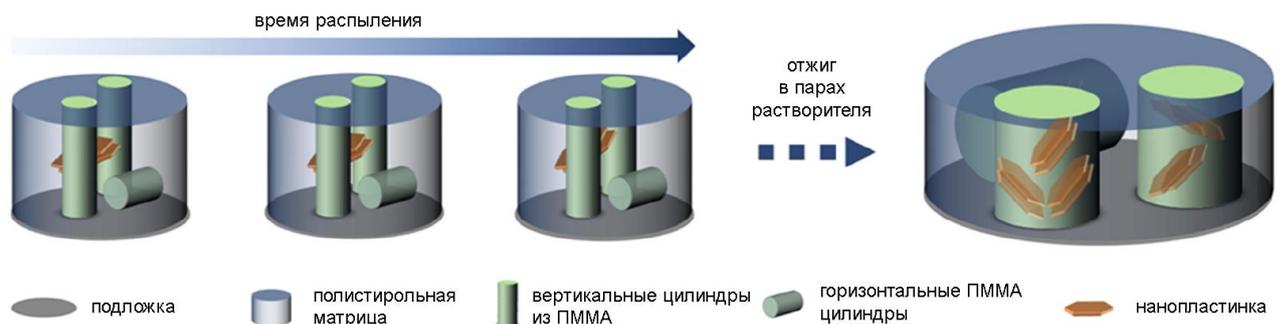


Рисунок 3.42 — Схематическое представление ориентации магнитных нанопластинок во время распыления и после отжига в парах растворителя; рисунок адаптирован из работы [167].

Магнитные измерения пленок показали, что исходная гибридная пленка после распыления обладает значительной перпендикулярной магнитной анизотропией, а после отжига в растворителе теряют ее из-за переориентации магнитных нанопластинок. Подобные ферромагнитные полимерные пленки являются потенциальными хорошими кандидатами для использования в магнитных датчиках и применений в области магнитной записи и хранения информации.

* Ко вкладу диссертанта относится синтез и характеристика магнитных наночастиц гексаферрита. Получение полимерных пленок и исследование методами GISAXS выполнено коллегами из Германии

3.3.10 Бимагнитные композитные частицы гексаферрит стронция / феррит кобальта

Представляемые в данной главе материалы являются отчетными по гранту РФФИ №20-33-90290 «Магнитные обменно-связанные композиты на основе наночастиц гексаферрита стронция».

Первой парой магнитных материалов для создания обменно-связанных композитов были выбраны гексаферрит и феррит кобальта. Гексаферрит должен выступать как магнитотвердое ядро при любых рабочих температурах, а феррит кобальта — как «мягкий» материал при температурах выше 100 К и как магнитотвердый материал в области низких температур, поскольку магнитная анизотропия феррита кобальта значительно возрастает с температурой [111]. Для получения магнитных композитов с ферритом кобальта были использованы наночастицы гексаферрита, полученные из стеклокерамики состава NAL700. Подробное описание характеристик подобных частиц представлено ранее в главах 3.3.1-3.3.5.

Химический состав полученных образцов композитных частиц был охарактеризован с помощью метода локального рентгеноспектрального микроанализа (табл. 15). По элементному соотношению стронция и кобальта была вычислена массовая доля феррита кобальта в образце, она составила 5 / 36 / 50% для образцов CoFe_41, CoFe_21 и CoFe_11 соответственно.

Таблица 15. Массовое содержание феррита кобальта, определенное по результатам химического анализа образцов (ЛРСМА) и уточнения дифрактограмм по методу Ритвельда.

Образец	Атомные % Sr : Al : Fe : Co (ЛРСМА)	ω (CoFe ₂ O ₄), масс.% (ЛРСМА)	ω (CoFe ₂ O ₄), масс.% (XRD)	ω (CoFe ₂ O ₄), масс.% (номинал)
CoFe_41	6,9 : 5,6 : 85,6 : 1,9	5(5)	—	33
CoFe_21	3,5 : 3,0 : 84,3 : 9,3	36(5)	50(2)	50
CoFe_11	3,0 : 2,4 : 80,2 : 14,3	50(5)	63(2)	66

Фазовый состав образцов композитных частиц был исследован с помощью рентгенофазового анализа. Согласно данным полнопрофильного анализа рентгеновской дифракции (рис. 3.43), композиты CoFe_21 и CoFe_11 представляют собой двухфазные образцы, состоящие из гексаферрита стронция и феррита кобальта; массовая доля феррита кобальта в образцах CoFe_21 и CoFe_11 составляет соответственно 50 и 63%. В образце CoFe_41 с помощью рентгенофазового анализа достоверно обнаружить присутствие кубической шпинели не удастся. Это может быть вызвано рядом факторов: малым размером и степенью кристалличности исследуемой фазы феррита, низким содержанием исследуемой фазы (близким к пределу обнаружения).

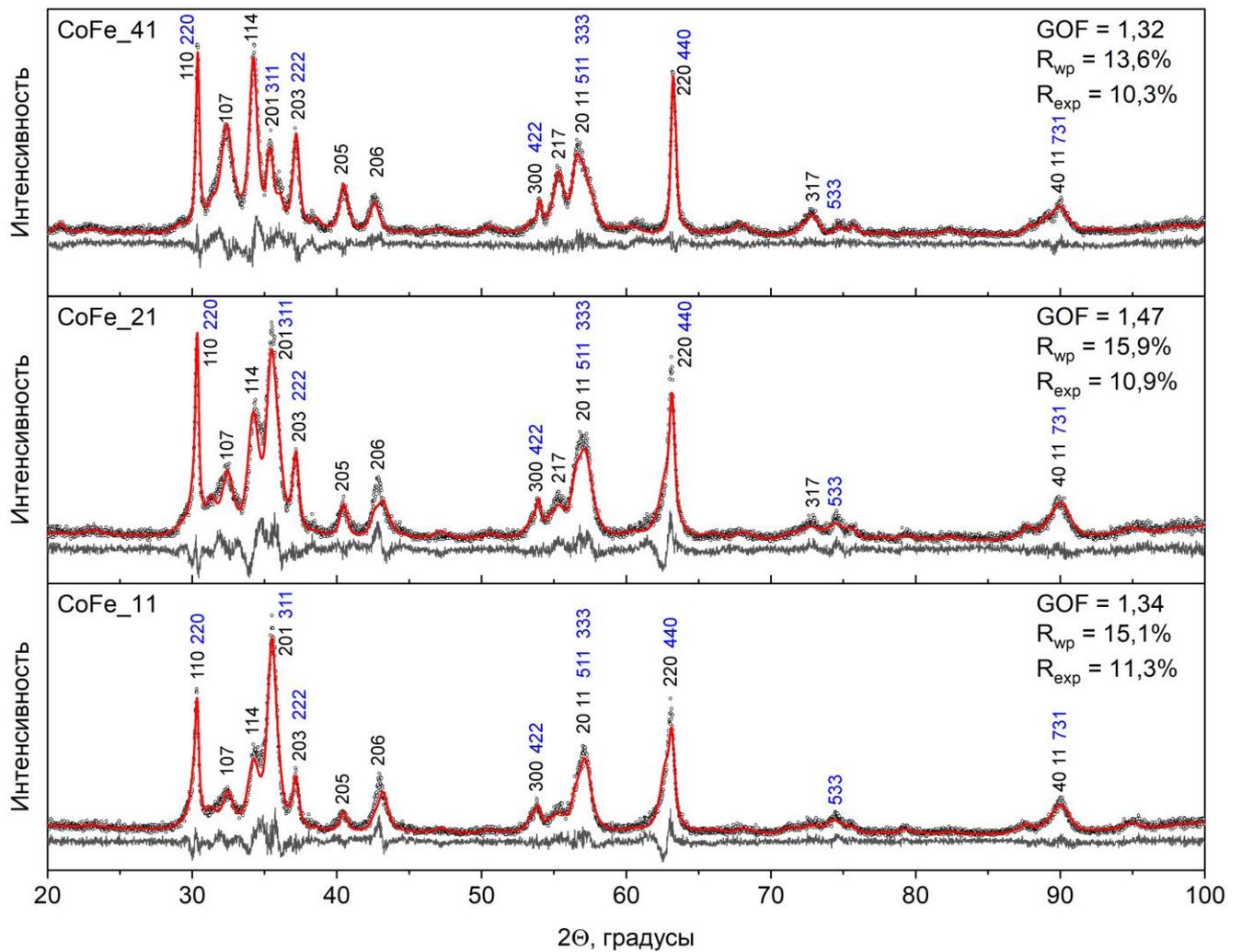


Рисунок 3.43 — Рентгенограммы образцов композитных наночастиц с полнопрофильным анализом по методу Ритвельда. Черные индексы hkl относятся к структуре гексаферрита, синие — к ферриту кобальта.

Сопоставление кристаллических решеток гексаферрита и кубической шпинели позволяет предположить возможное строение композитных частиц. Слои кубической шпинели ферритов могут расти топотактически только на базальной плоскости гексаферрита: рост вдоль оси $[001]$ в направлении $[111]$ за счет совпадения кристаллической структуры веществ (рис. 3.44). В то же время слои шпинели не должны присутствовать на боковых поверхностях пластинок вследствие несовпадения кристаллических решеток гексаферрита и шпинели в этом направлении. Таким образом, предлагаемая методика синтеза позволяет получать композиты с заданной сэндвичевой структурой, исключая возможность роста частиц «вширь».

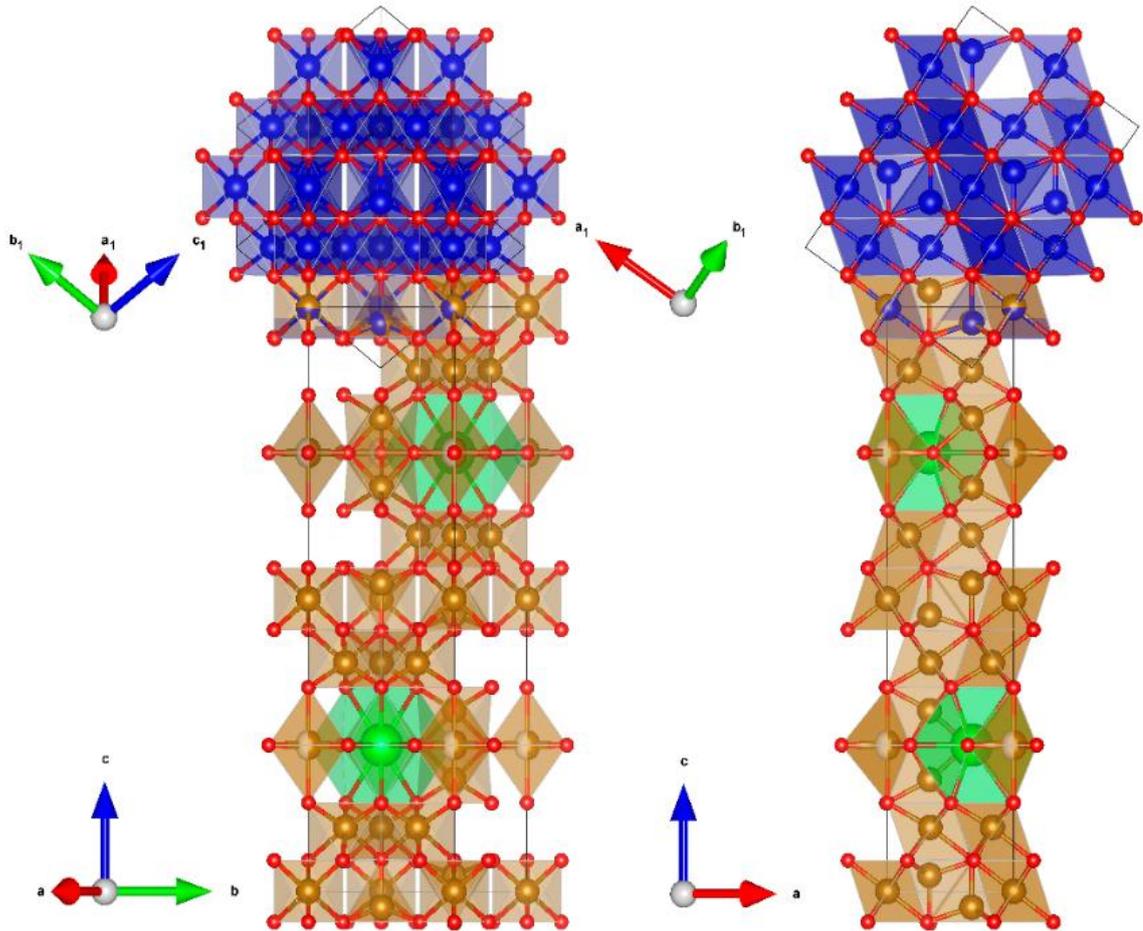


Рисунок 3.44 — Схема эпитаксиального роста решетки феррита кобальта на кристаллической структуре гексаферрита.

Эта структура хорошо видна на микрофотографиях просвечивающей электронной микроскопии (рис. 3.45), когда композитная частица ориентирована ребром относительно направления распространения электронного пучка. Сэндвичевая морфология наблюдается во всех исследованных образцах, толщина покрытия ферритом кобальта варьируется от сверхтонких покрытий менее 1 нм для образца CoFe_41 до около 5 нм в случае образцов CoFe_21 и CoFe_11. Низкая толщина покрытия в случае образца CoFe_41 дополнительно подтверждает описанные ранее предположения о низкой кристалличности феррита кобальта, полученные по рентгеновским данным. В образце с большим соотношением феррита к гексаферриту (CoFe_11) в результате синтеза образуется некоторое количество нанокристаллического феррита кобальта, агрегированного со всеми остальными частицами; при этом частицы гексаферрита все же образуют сэндвичевые структуры. Этот факт объясняется большой долей гомогенного зародышеобразования феррита при разложении в растворе с высокой концентрацией. В растворах с меньшей концентрацией (образцы CoFe_41 и CoFe_21), напротив, такого нанодисперсного феррита обнаружить не удастся, вместо этого наблюдаются только образование сэндвичевых композитов.

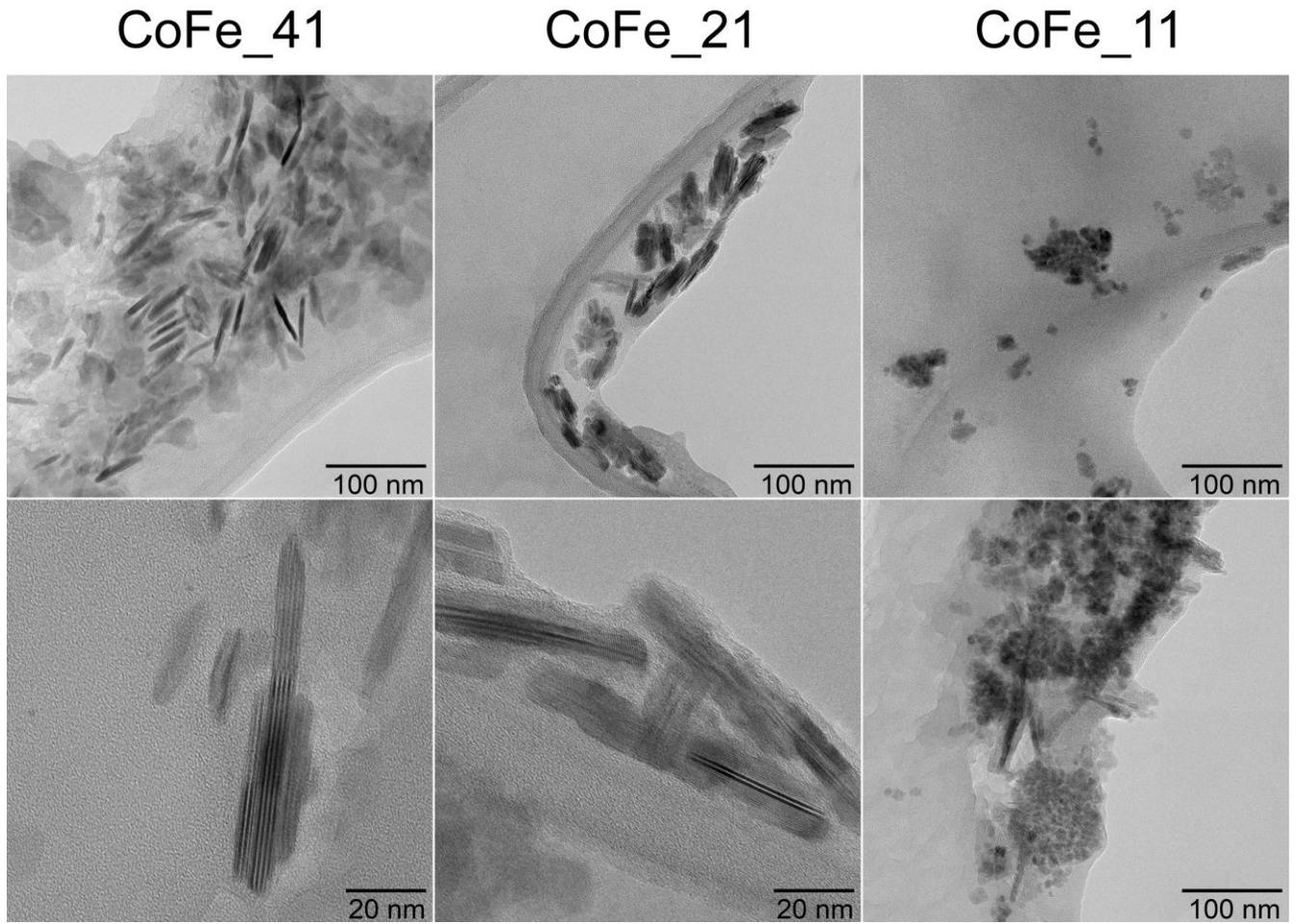


Рисунок 3.45 — Морфология сэндвичевых композитных наночастиц феррит кобальта / гексаферрит стронция / феррит кобальта с различными соотношениями фаз.

Согласно магнитным измерениям в температурном диапазоне 5–300 К (рис. 3.46 и 3.47) композитные частицы ведут себя как единая магнитная фаза, а не как механическая смесь исходных компонентов, имея единственную точку перегиба магнитного гистерезиса, что позволяет судить о наличии магнитного обменного взаимодействия между магнитомягкой и магнитотвердой фазами. Магнитный обмен приводит к снижению коэрцитивной силы и повышению намагниченности композитов в сравнении с первоначальными гексаферритными частицами в случае образцов CoFe_21 и CoFe_11. Магнитные характеристики образцов приведены в сводной таблице 16.

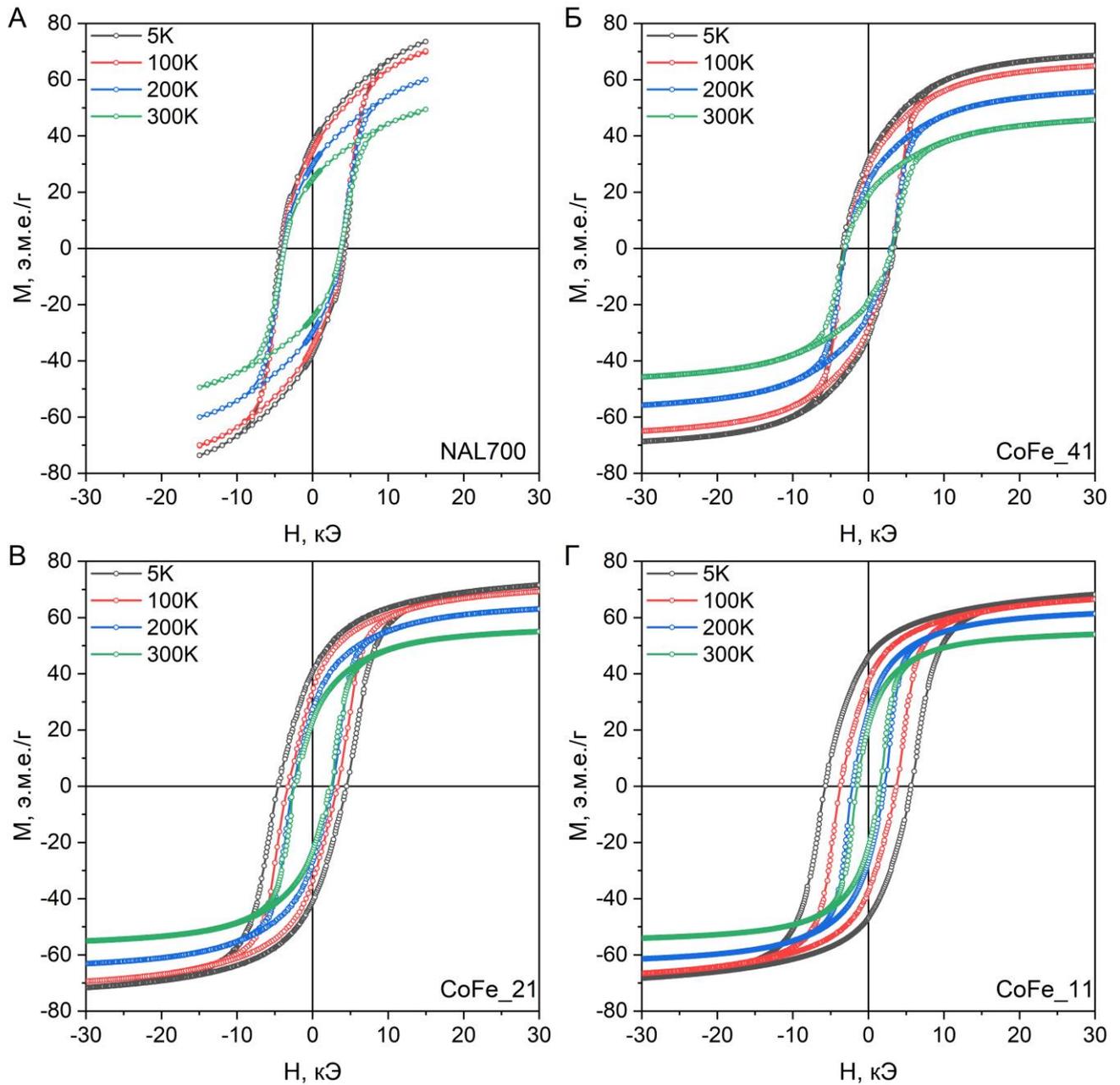


Рисунок 3.46 — Петли гистерезиса образцов исходного гексаферрита и серии композитных наночастиц состава $\text{CoFe}_2\text{O}_4 / \text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} / \text{CoFe}_2\text{O}_4$ при различных температурах.

Для большинства исследуемых образцов можно отметить повышение коэрцитивной силы по мере снижения температуры. Для наночастиц гексаферритов подобное поведение достаточно характерно, оно может быть объяснено снижением поверхностного вклада в магнитную анизотропию вследствие более коллинеарной ориентации спинов при охлаждении. У субмикронных частиц гексаферритов наоборот наблюдается снижение коэрцитивной силы материала при охлаждении [86]. Для феррита кобальта при низких температурах характерен переход в магнитотвердое состояние, именно этим может быть объяснена коэрцитивная сила более 4,5 кЭ для образцов композитов с высоким содержанием CoFe_2O_4 при температуре 5 К [82].

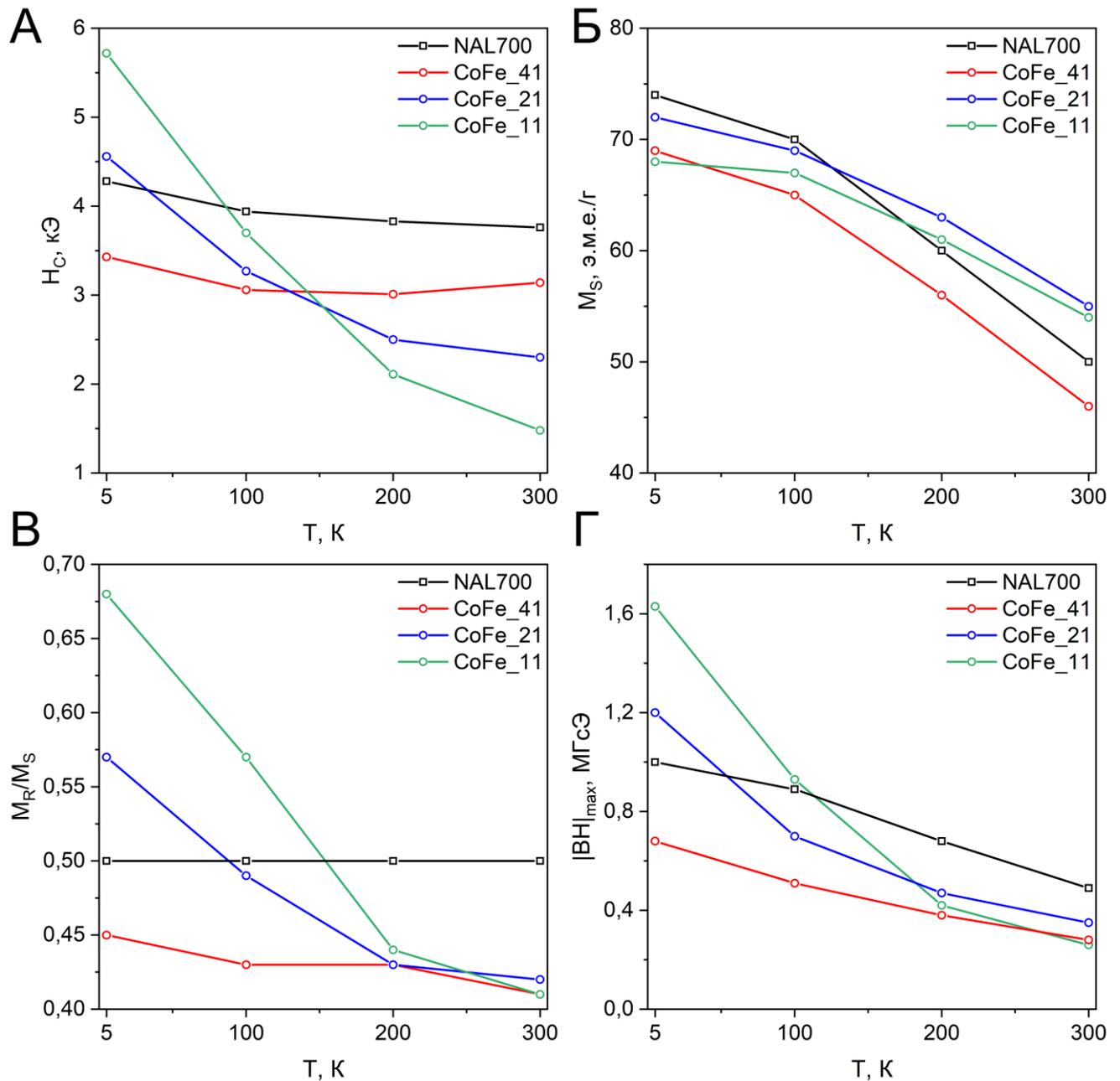


Рисунок 3.47 — Зависимость коэрцитивной силы (А), намагниченности насыщения (Б), соотношения M_R/M_S (В) и максимального магнитного произведения (Г) частиц гексаферрита и различных образцов композитных наночастиц $\text{CoFe}_2\text{O}_4 / \text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} / \text{CoFe}_2\text{O}_4$ от температуры.

Необычно низкой коэрцитивной силой обладает во всем диапазоне температур образец композита с низким содержанием феррита CoFe_{41} ; количество феррита кобальта слишком мало для обеспечения высокой коэрцитивной силы образца при низкой температуре, однако достаточно для небольшого снижения характеристик относительно исходного гексаферрита при комнатной температуре. Для всех образцов наночастиц и композитов во всем исследованном температурном интервале наблюдается монотонное повышение намагниченности насыщения при охлаждении.

Таблица 16. Магнитные характеристики непокрытых наночастиц гексаферрита (NAL700) и композитных наночастиц (CoFe_41, CoFe_21, CoFe_11) при различных температурах.

Образец	Характеристики	Температура, К			
		300	200	100	5
NAL700	H_C , Э	3760	3830	3940	4280
	M_S , э.м.е./Г	50	60	70	74
	M_R , э.м.е./Г	25	30	35	37
	M_R/M_S	0,50	0,50	0,50	0,50
	$ BH _{max}$, МГсЭ	0,49	0,68	0,89	1,00
CoFe_41	H_C , Э	3140	3010	3060	3430
	M_S , э.м.е./Г	46	56	65	69
	M_R , э.м.е./Г	19	24	28	31
	M_R/M_S	0,41	0,43	0,43	0,45
	$ BH _{max}$, МГсЭ	0,28	0,38	0,51	0,68
CoFe_21	H_C , Э	2300	2500	3270	4560
	M_S , э.м.е./Г	55	63	69	72
	M_R , э.м.е./Г	23	27	34	41
	M_R/M_S	0,42	0,43	0,49	0,57
	$ BH _{max}$, МГсЭ	0,35	0,47	0,70	1,20
CoFe_11	H_C , Э	1480	2110	3700	5720
	M_S , э.м.е./Г	54	61	67	68
	M_R , э.м.е./Г	22	27	38	46
	M_R/M_S	0,41	0,44	0,57	0,68
	$ BH _{max}$, МГсЭ	0,26	0,42	0,93	1,63

Максимальное магнитное произведение композитных частиц при комнатной температуре имеет немонотонную зависимость от соотношения фаз. Исходные частицы гексаферрита обладают максимальным магнитным произведением 0,5 МГсЭ при комнатной температуре, которое увеличивается вдвое при охлаждении до 5 К за счет как роста коэрцитивной силы, так и намагниченности частиц. При комнатной температуре образцы композитных частиц обладают более низким значением $|BH|_{\max}$, нежели исходный порошок частиц. Однако, для всех исследованных образцов композитов при охлаждении наблюдается рост $|BH|_{\max}$, причем эффект заметно более выражен. Охлаждение композитов ниже температуры блокировки феррита кобальта приводит к значительному повышению максимальной магнитной энергии у композитов не только за счет увеличения M_S и H_C , но и за счет повышения «квадратности» петли гистерезиса. Соотношение M_R/M_S для исходных наночастиц гексаферрита во всем исследованном температурном интервале остается равным 0,5. Для всех композитных частиц характерно изменение соотношения M_R/M_S по мере охлаждения образцов: при комнатной температуре для всех композитных частиц это соотношение ниже 0,5, в то время как при 5 К для образца с рекордным магнитным произведением (CoFe_11) оно составляет 0,68. При такой температуре феррит кобальта переходит в магнитотвердое состояние. Шпинельные ферриты обладают тремя взаимно перпендикулярными осями легкого намагничивания, для наноразмерного магнитотвердого феррита кобальта отношение M_R/M_S близко к 0,78 [82]. При описанном выше эпитаксиальном росте оси легкого намагничивания шпинели оказываются направлены к оси легкого намагничивания гексаферрита под углом в $54^\circ 74'$ (угол между ребром и главной диагональю куба). В образовавшейся обменно-связанной магнитной системе может быть реализован некоторый промежуточный вариант между одноосным гексаферритом и трехосным ферритом кобальта, в том числе может наблюдаться некоторый наклон легкой оси [168], что может изменять форму петли гистерезиса и влиять на отношение M_R/M_S . Таким образом, при охлаждении до 5 К $|BH|_{\max}$ увеличивается относительно значений при комнатной температуре в 2,4 / 3,4 / 6,3 раза для образцов CoFe_41 / 21 / 11 соответственно.

И хотя нам и не удалось повысить магнитную энергию композитных частиц с ферритом кобальта при комнатной температуре относительно исходно качественно закристаллизованных частиц гексаферрита стронция, сама методика синтеза композитов позволяет покрывать наночастицы гексаферрита индивидуально слоями шпинельных материалов. При этом шпинельные покрытия образуют интересную и нетипичную для их кристаллической структуры пластинчатую сэндвичевую морфологию.

3.4 Частицы гексаферрита Cr₄_750: композиты гексаферрит стронция / магнетит

Представляемые в данной главе материалы являются отчетными по гранту РФФИ №20-33-90290 «Магнитные обменно-связанные композиты на основе наночастиц гексаферрита стронция», а также опубликованы в [84]. Кристаллизация замещенных хромом частиц гексаферрита описана в работе автора [58].

В данной главе описан синтез и исследование сэндвичевых нанокомпозитов на основе замещенного хромом гексаферрита стронция и магнетита. Замещенные хромом наночастицы выбраны в качестве ядер из-за рекордных для наночастиц значений коэрцитивной силы [58], а также пониженной в сравнении с незамещенным гексаферритом намагниченностью; для краткости образец замещенного гексаферрита Cr₄_750 в этой главе называется просто гексаферритом SHF. Магнетит выбран в качестве магнитомягкой оболочки в качестве шпинельного феррита с наибольшей намагниченностью. Такая комбинация магнитных материалов представляется наиболее перспективной с точки зрения синергетического эффекта от обменного связывания.

Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 3.48), образец SHF представляет собой однофазный гексаферрит M-типа (пространственная группа $R\bar{6}_3/mmc$) с параметрами элементарной ячейки $a = 5,8710(5) \text{ \AA}$ и $c = 23,012(3) \text{ \AA}$. Параметры немного снижены по сравнению с нелегированным $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($a = 5,885$ и $c = 23,05 (3) \text{ \AA}$ [2]) из-за замещения некоторых атомов железа хромом [58], который имеет меньший ионный радиус ($r^{\text{VI}}(\text{Fe}^{3+}) = 0,645 \text{ \AA}$ и $r^{\text{VI}}(\text{Cr}^{3+}) = 0,615 \text{ \AA}$ [140]). Заметное уширение дифракционных линий указывает на небольшой размер частиц; еще более сильное уширение отражений $hk0$ указывает на анизотропию формы частиц с меньшим размером частиц вдоль кристаллографического направления c , то есть на пластинчатую форму.

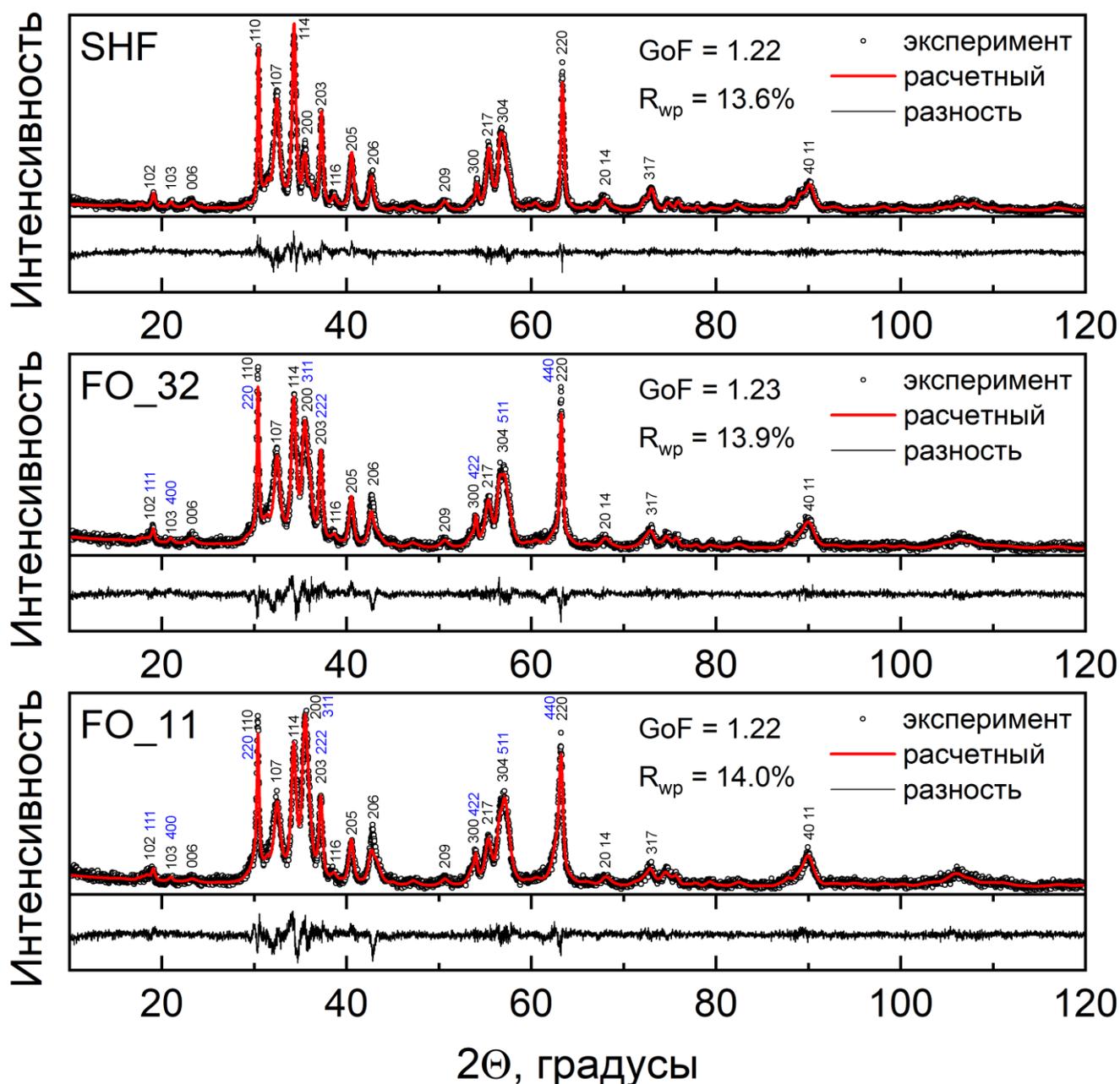


Рисунок 3.48 — Рентгенограммы образцов гексаферрита и композитных наночастиц с полнопрофильным анализом по методу Ритвельда. Черные индексы hkl относятся к структуре гексаферрита, синие — к магнетиту.

Морфология исходных наночастиц гексаферрита также была исследована с помощью просвечивающей электронной микроскопии (рис. 3.49 левый столбец). Согласно данным ПЭМ, частицы образца SHF представляют собой тонкие анизотропные пластины со средним диаметром 36,3 нм и средней толщиной 5,2 нм (распределения представлены на рис. 3.50), что согласуется с наблюдением анизотропных уширений рентгеновских линий. Согласно полнопрофильному анализу рентгеновского спектра частицы образца SHF имеют анизотропную форму со средними диаметром и толщиной 30 нм и 6 нм соответственно.

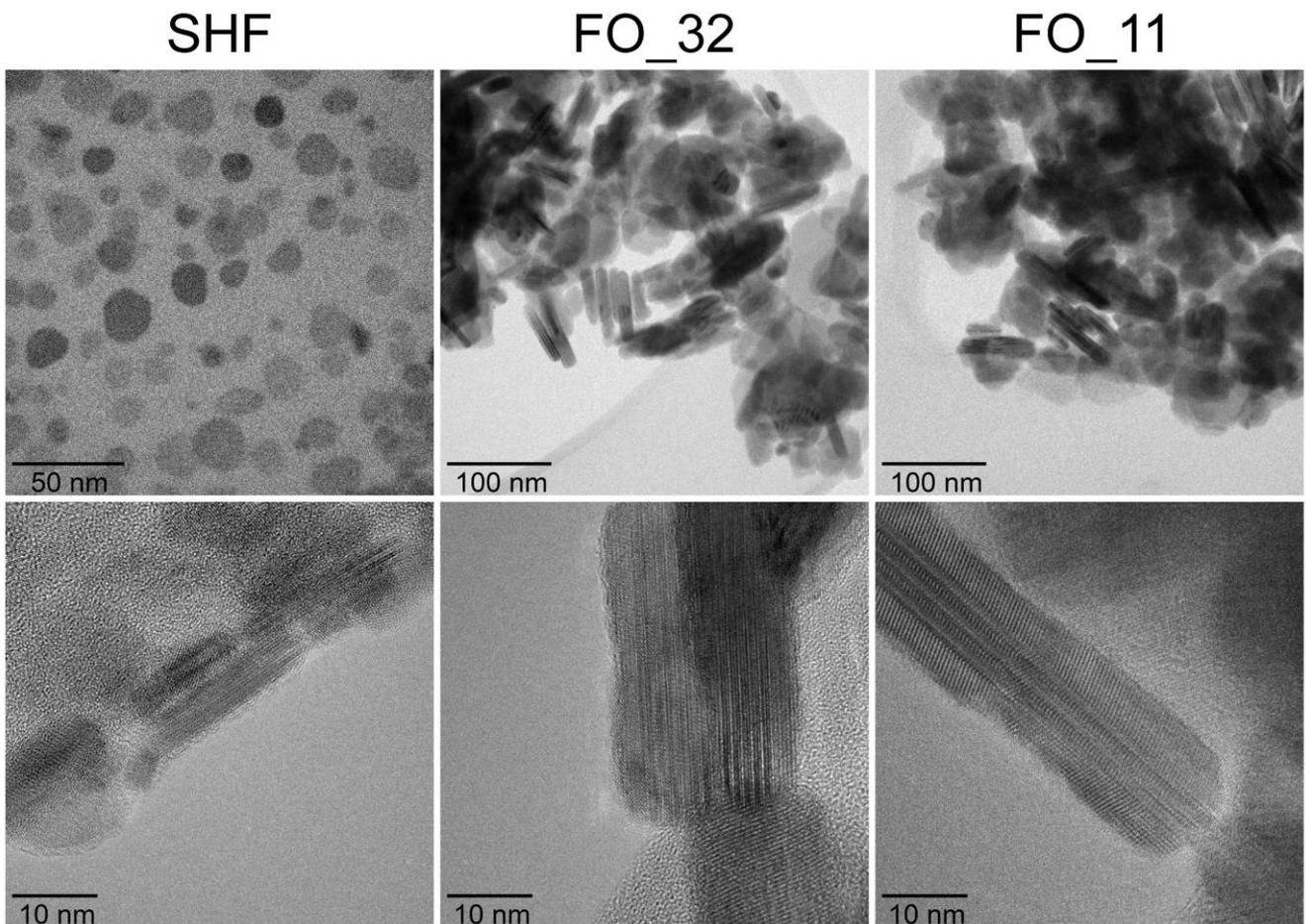


Рисунок 3.49 — Изображения просвечивающей электронной микроскопии образцов гексаферрита (левый столбец) и композитных наночастиц (средний и правый столбцы).

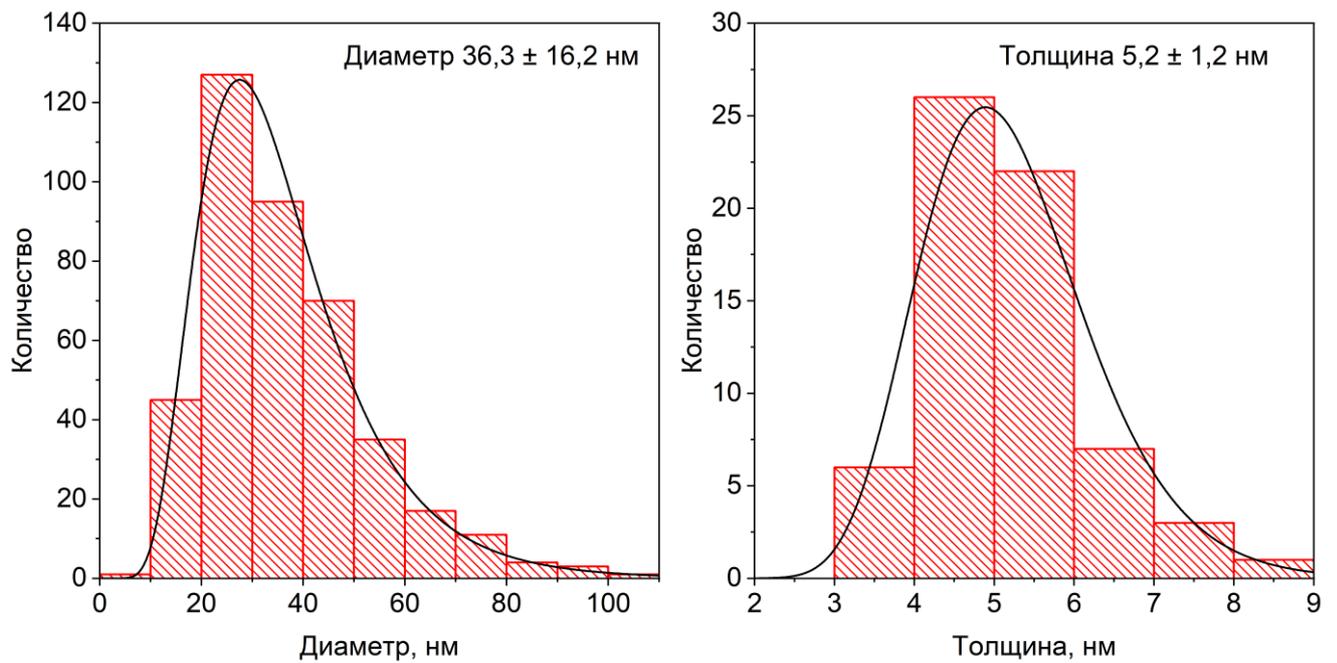


Рисунок 3.50 — Распределения частиц по диаметру и толщине образца SHF (ПЭМ).

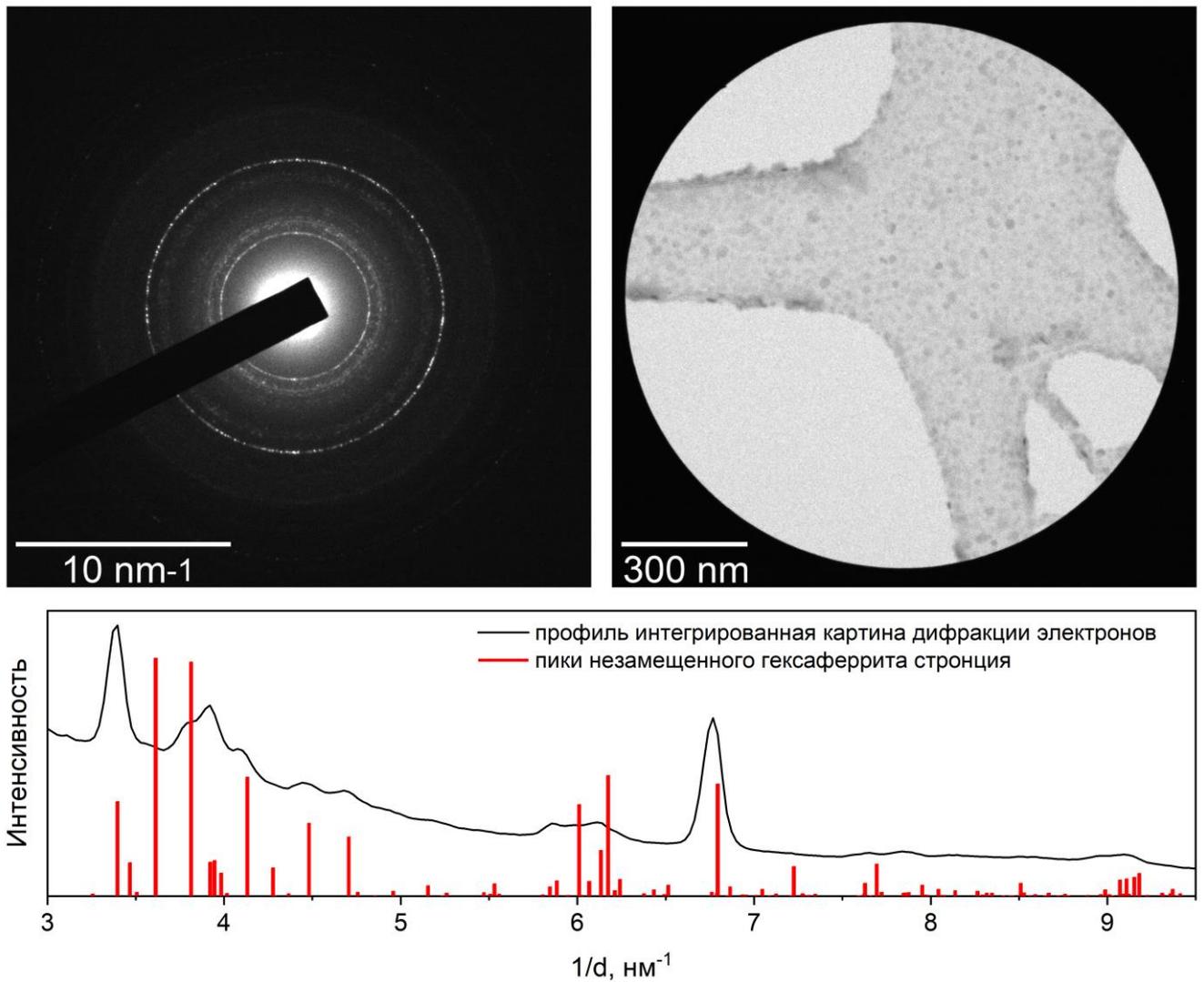


Рисунок 3.51 — Картина электронной дифракции с выделенной области и радиально-интегрированный профиль для образца SHF.

Сравнение интегральной картины дифракции электронов выбранной области (SAED) с рефлексами гексаферрита подтвердило, что наночастицы на изображении обладают структурой гексаферрита стронция (рис. 3.51). Химический анализ исходного образца гексаферрита с помощью МС-ИСП показал, что элементное соотношение Sr:Fe:Cr равно 0,9:10:2, таким образом формула замещенного гексаферрита представляет собой $\text{Sr}_{0,9}\text{Fe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}$. Похожие данные уже наблюдались ранее для наночастиц. В работах [20, 21, 58] сообщалось о снижении содержания двухзарядного катиона в наночастицах гексаферрита по сравнению с объемным материалом. Это связано с ограниченным количеством атомных слоев в кристаллографическом направлении c у наночастицы толщиной в несколько единиц нанометров и преимущественным расположением на поверхности частиц шпинельных S -блоков, не содержащих двухзарядный катион стронция / бария [169].

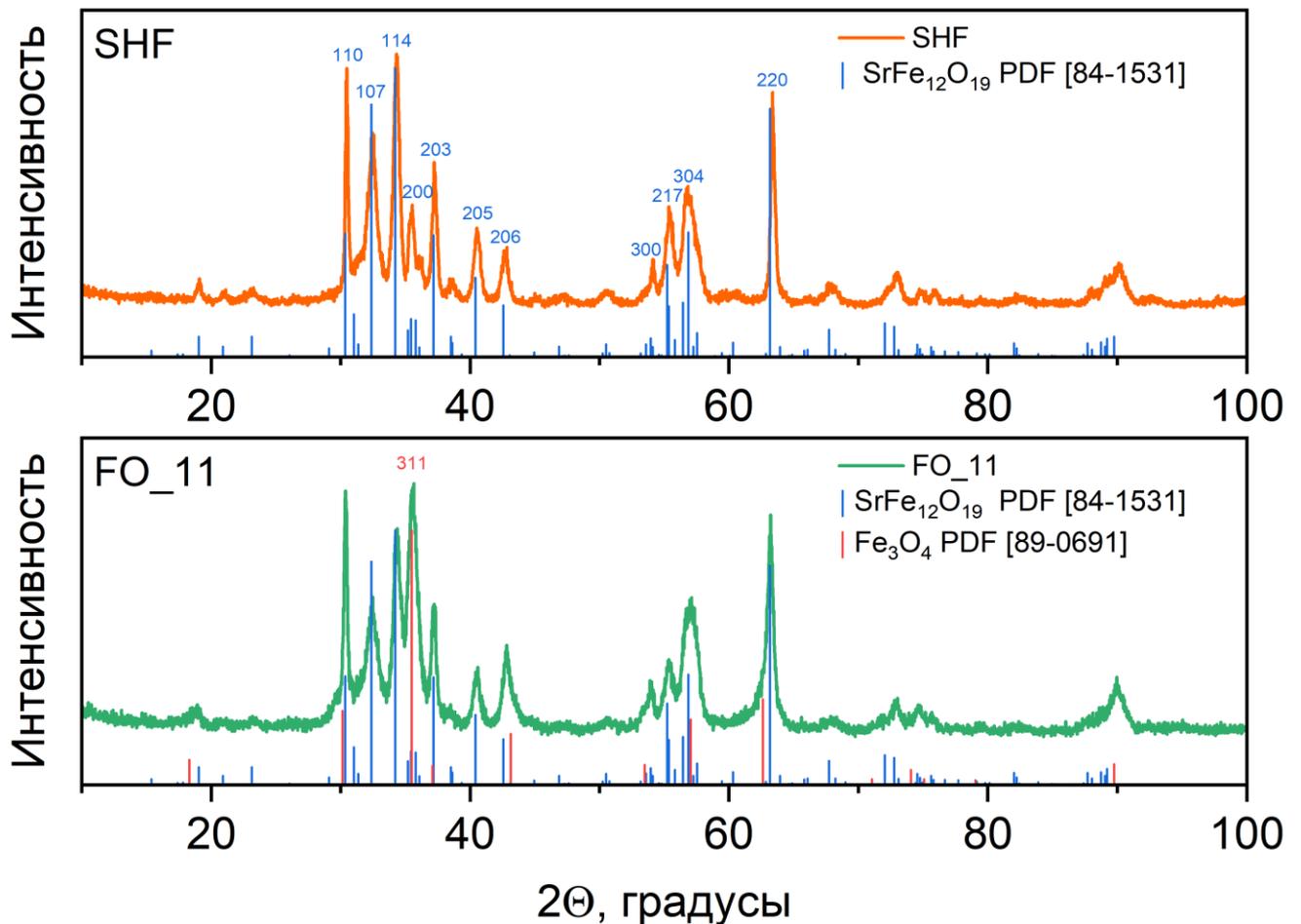


Рисунок 3.52 — Рентгенограммы образцов SHF и FO_11. Темно-синие и коралловые столбцы показывают рефлексы гексаферрита и магнетита. Обратите внимание, что только линия (311) шпинельного Fe₃O₄ не совпадает с пиками гексаферрита.

Согласно рентгенофазовому анализу (рис. 3.48), образцы FO_32 и FO_11 представляют собой двухфазные композиты, состоящие из гексаферрита стронция и шпинельного оксида железа, то есть магнетита Fe₃O₄ или маггемита γ -Fe₂O₃. Эти фазы шпинели обладают очень похожими магнитомягкими свойствами, а также идентичными кристаллическими структурами и даже образуют сплошной твердый раствор; таким образом, их трудно точно различить, особенно в наноразмерном состоянии. Рассчитанный параметр решетки шпинельной фазы составляет $a = 8,370(1) \text{ \AA}$ для каждого из образцов композитов, что меньше, чем у магнетита ($a = 8,387 \text{ \AA}$, PDF 89-0691) и больше, чем у маггемита ($a = 8,352 \text{ \AA}$, PDF 39-1346). Принимая во внимание восстановительную атмосферу во время синтеза, фазу шпинели рассматривали как магнетит Fe₃O₄. Гексаферрит M-типа и магнетит структурно совпадают в определенном кристаллографическом направлении благодаря наличию блока со структурой шпинели в элементарной ячейке гексаферрита. На рентгенограммах образцов композита (рис. 3.48 и 3.52) пик при 35,5 градусах, который соответствует наиболее интенсивному пику Fe₃O₄, значительно увеличивается, что указывает на присутствие магнетита. Проведен полнопрофильный анализ

дифракционных картин образцов композитов по методу Ритвельда, оценка содержания фаз в образцах композитов приведена в таблице 17. Для более точного определения фазы дополнительного оксида железа по сравнению с исходным порошком гексаферрита химический состав образцов был исследован с помощью МС-ИСП (табл. 17). Массовую долю Fe_3O_4 (МС-ИСП) рассчитывали с учетом дополнительного количества железа по отношению к хрому, предполагая, что соотношение хрома и железа в ядрах-частицах гексаферрита не менялось в процессе синтеза.

Согласно анализу, массовая доля магнетита увеличивается с увеличением количества ацетилацетоната железа, используемого при синтезе, однако она ниже номинальных значений. Уменьшенное количество Fe_3O_4 по сравнению с номинальным составом может быть объяснено незавершенностью химической реакции в процессе синтеза или образованием частиц Fe_3O_4 , химических не связанных с частицами гексаферрита.

Просвечивающая электронная микроскопия (рис. 3.49 центральный и правый столбцы) показала, что композитные образцы состоят из четко очерченных частиц, похожих на сэндвичи. Пластины гексаферрита находятся в центре композитных частиц, а поверх них в результате гетерогенного зарождения образуются слои магнетита, в то время как свободные наночастицы магнетита массово не образуются в объеме раствора. Многослойная структура хорошо видна, когда частицы композита расположены ребром (рис. 3.53 и 3.54). Магнетит растет симметрично и равномерно, образуя кристаллические слои одинаковой толщины с обеих сторон. Боковые стороны ядер гексаферрита не содержат магнетита, что указывает на то, что рост магнетита происходит только на шпинельных блоках структуры гексаферрита, таким образом, слои магнетита продолжают структуру гексаферрита.

Таблица 17. Массовое содержание магнетита, определенное по результатам химического анализа образцов (МС-ИСП) и уточнения дифрактограмм по методу Ритвельда. Химический состав нормализован до $(\text{Fe} + \text{Cr}) = 12$ для исходного образца гексаферрита.

Образец	Соотношение Fe : Cr (МС-ИСП)	ω (Fe_3O_4), масс.% (МС-ИСП)	ω (Fe_3O_4), масс.% (XRD)	ω (Fe_3O_4), масс.% (номинал)
SHF	10,0 : 2,0	0	0	0
FO_32	14,6 : 2,0	27,1	28(1)	40
FO_11	18,2 : 2,0	39,8	38(1)	50

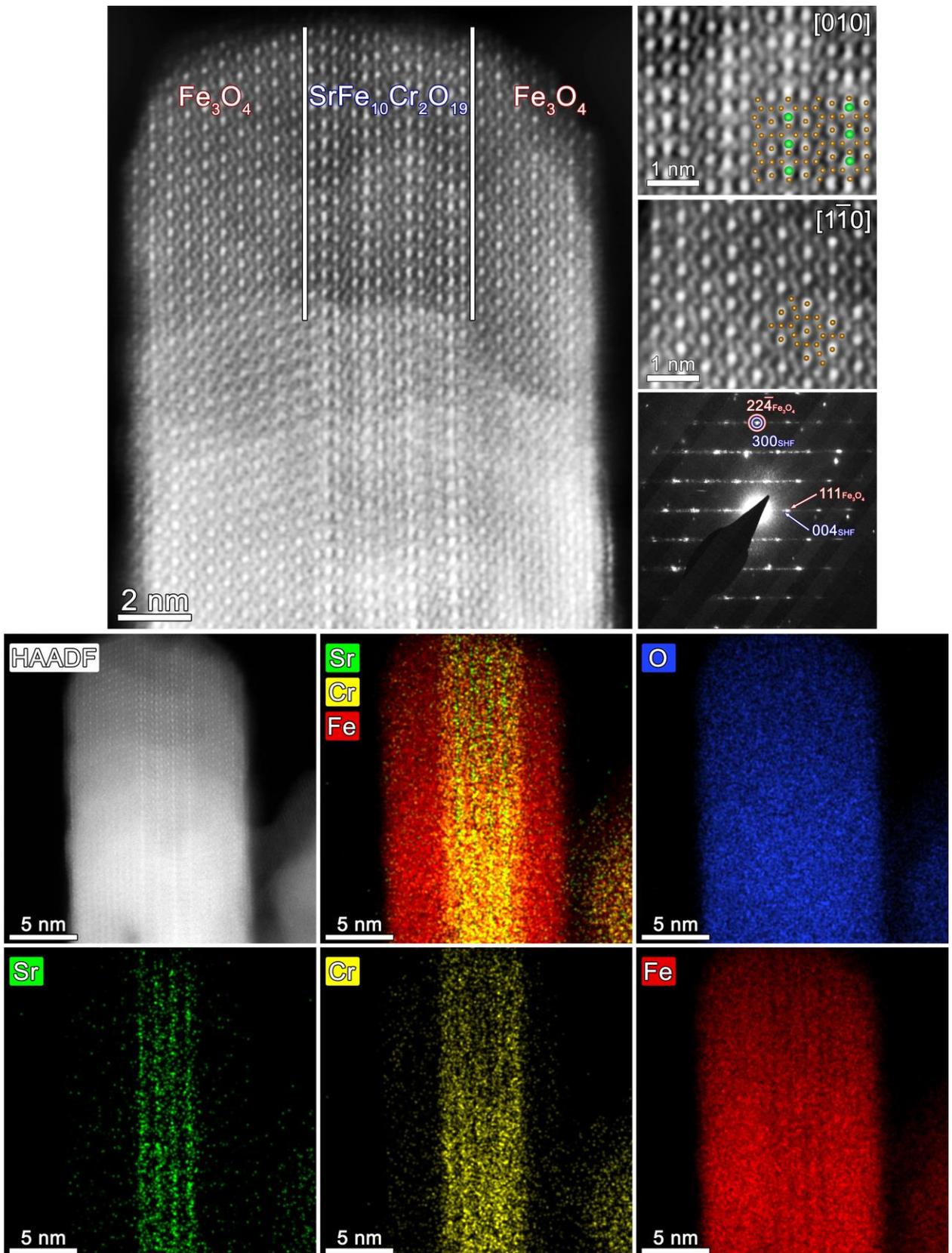


Рисунок 3.53 — HAADF-STEM изображения высокого разрешения: общий вид образца нанокompозита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SrFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ FO_11; внутренняя часть гексаферрита и внешняя часть шпинели (зеленые шарики обозначают Sr, коричневые — Fe/Cr), картина дифракции электронов с представленной области. В нижней части коллажа представлено HAADF-STEM изображение композитной частицы и соответствующие EDX элементные карты (Sr, Cr, Fe, O).

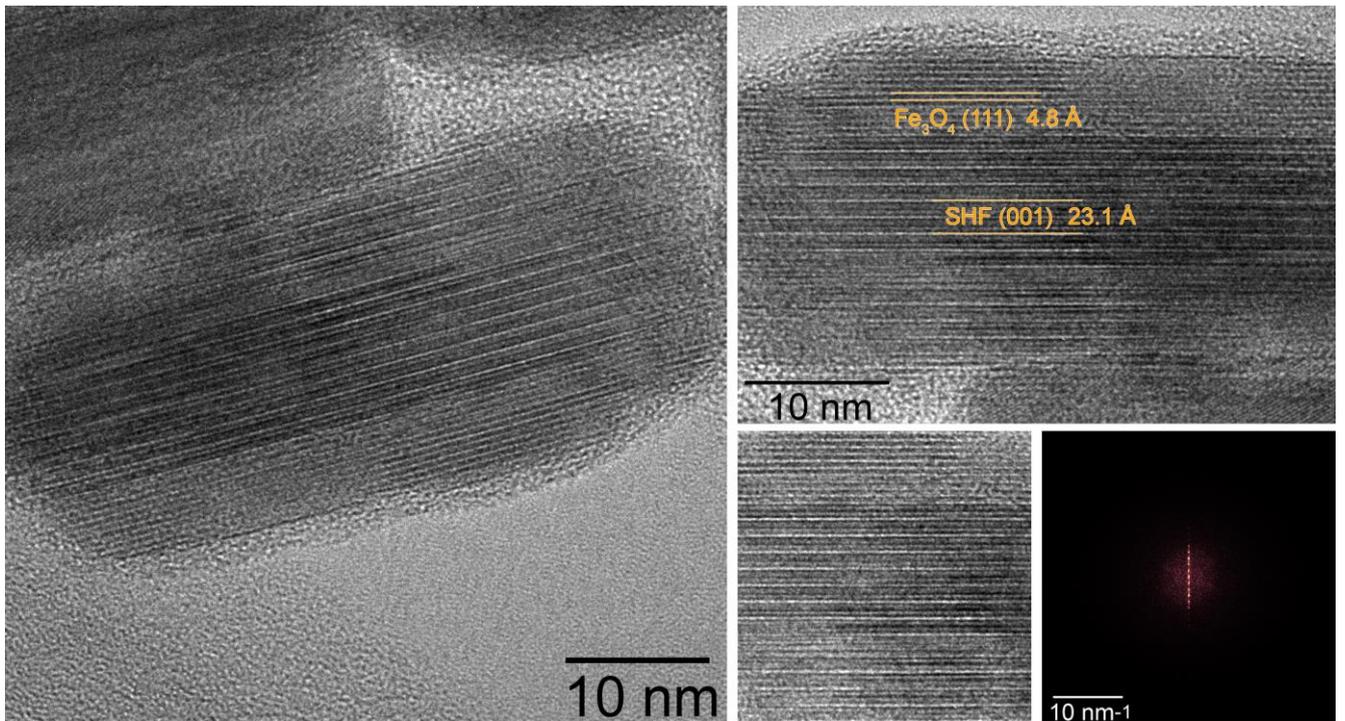


Рисунок 3.54 — HRTEM-изображение образца композитной наночастицы FO_11. Правые изображения являются обрезанными частями левого; в правой нижней части коллажа представлено двухмерное преобразование Фурье изображения обрезанной квадратной области.

Согласно результатам просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения с использованием двухмерного преобразования Фурье изображения (рис. 3.54), HAADF-STEM и дифракции с выделенной области (рис. 3.53), эпитаксиальные соотношения между фазами Fe_3O_4 и $SrFe_{10}Cr_2O_{19}$ следующие:

$$\begin{cases} (111)Fe_3O_4 // (001)SrFe_{10}Cr_2O_{19} \\ [11\bar{2}]Fe_3O_4 // [100]SrFe_{10}Cr_2O_{19}. \end{cases}$$

Результаты моделирования, основанные на алгоритме, описанном в [170], позволили нам предложить модель границы раздела, которая образовалась между фазами Fe_3O_4 и $SrFe_{10}Cr_2O_{19}$ (рис. 3.55). Следует отметить, что как и расшифровка картины дифракции с исследуемой композитной частицы (рис. 3.53, верхняя часть), так и результаты моделирования дают эпитаксиальные соотношения, указанные выше. На первый взгляд может показаться необычным, что элементарные ячейки Fe_3O_4 и $SrFe_{10}Cr_2O_{19}$ повернуты на 30 градусов относительно друг друга (зеленый и красный шестиугольники соответственно). Однако более пристальный взгляд на микроскопию высокого разрешения (рис. 3.53) показывает, что шпинельный Fe_3O_4 сформировался на поверхности, которая структурно идеальна для роста этой фазы, и вращение только кажущееся; оксид железа со структурой шпинели продолжает структурный блок шпинели элементарной ячейки $SrFe_{10}Cr_2O_{19}$ в направлении [111] (в кубической ячейке). Основываясь на предложенной модели, мы оценили несоответствие решетки между слоем Fe_3O_4 (111) и идеально

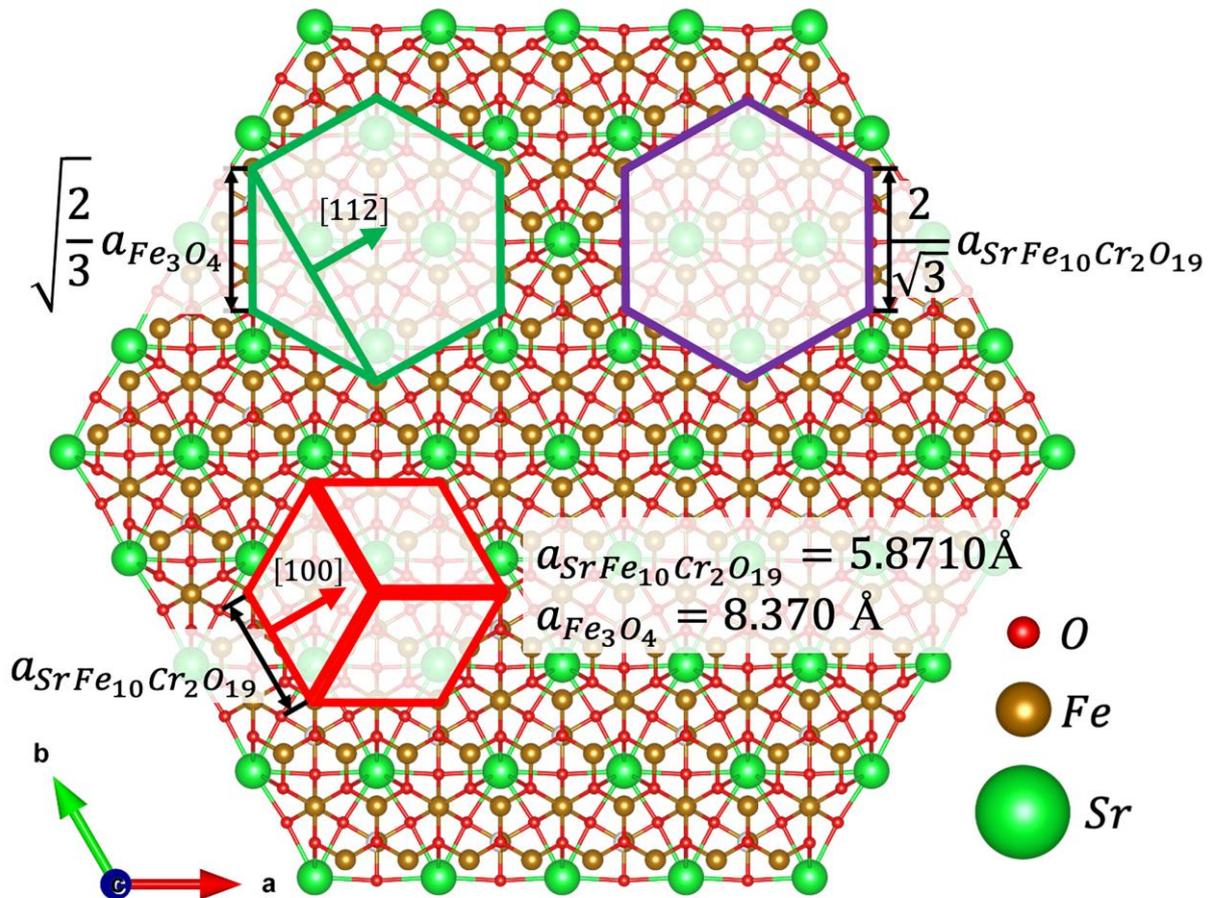


Рисунок 3.55 — Атомная структура слоя $\text{SrFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}$, который участвует в формировании интерфейса с Fe_3O_4 . Наиболее благоприятное положение элементарной ячейки Fe_3O_4 , элементарной ячейки $\text{SrFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}$ и совпадающих участков ячейки обозначено зеленым, красным и фиолетовым шестиугольниками соответственно. Длины сторон шестиугольника представлены в единицах измерения параметров решетки.

совпадающим узлом решетки (зеленый и фиолетовый шестиугольники соответственно). Следует отметить, что в классической формуле, которая обычно используется для расчета несоответствия кристаллической решетки между подложкой и пленкой, принципиально, какая фаза рассматривается как первоначальная, а какая — как более поздняя, поскольку знак перед значением несоответствия дает информацию о том, растягивается пленка или сжимается подложкой. В нашем случае мы решили использовать в качестве подложки наночастицы $\text{SrFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}$, поскольку эти наночастицы были введены в высококипящий растворитель для в качестве основы для эпитаксиального роста Fe_3O_4 .

* Исследование ПЭМ высокого разрешения образца композита выполнено Анатолием Морозовым на базе ЦКП Сколтеха. Автор благодарен Рою Нигаарду за помощь в моделировании эпитаксиальной структуры композита гексаферрит / магнетит

Величина несоответствия, рассчитанная по формуле:

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{\frac{2}{3}} a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} - \frac{2}{\sqrt{3}} 2a_{\text{SrFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}}}{\frac{2}{\sqrt{3}} 2a_{\text{SrFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}}} \cdot 100\% = 0,81\%$$

является довольно низкой, что находится в разумном согласии с результатами экспериментов. В случае композитных наночастиц магнетит слегка сжат на интерфейсе с гексаферритом.

Элементные EDX-карты (рис. 3.53, нижняя часть) показывают, что ядро гексаферрита остается неизменным после синтеза: стронций остается в R-слоях структуры, а хром отсутствует во внешних сэндвичевых слоях магнетита, в которых есть сигнал железа.

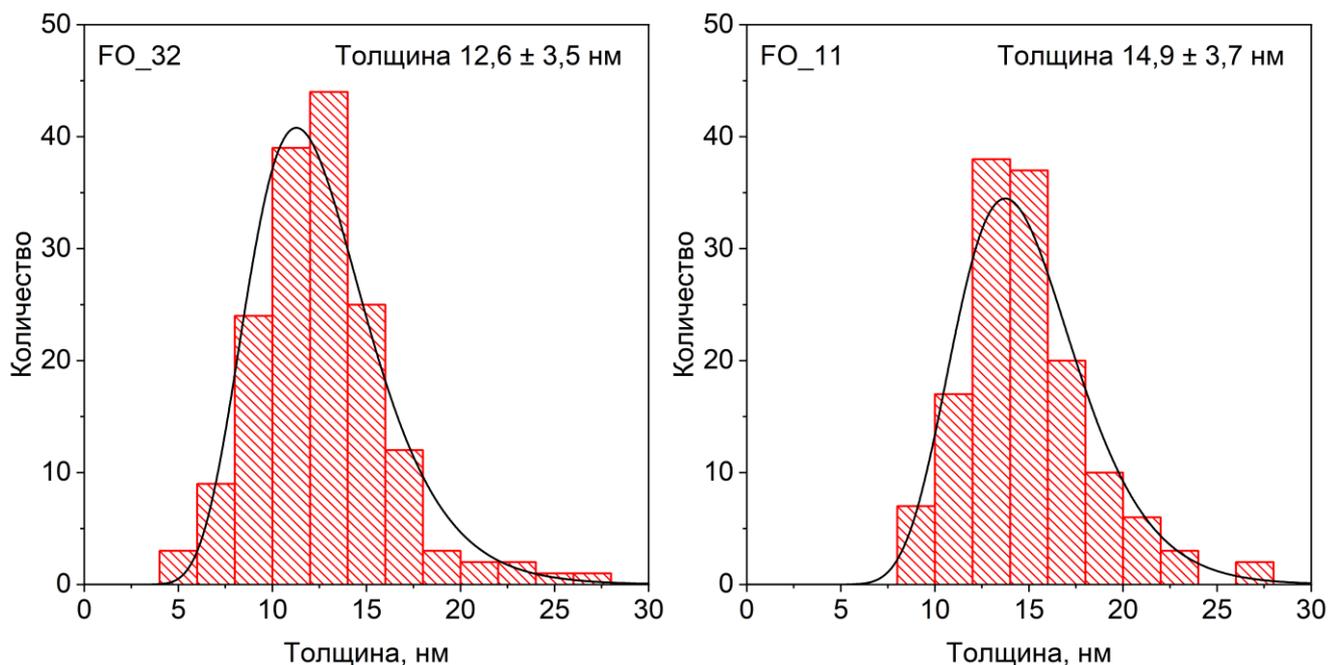


Рисунок 3.56 — Распределения частиц по толщине в образцах композитных наночастиц FO_32 и FO_11, полученные по данным ПЭМ.

Толщина композитных сэндвичей заметно отличается от толщины исходных частиц и увеличивается с увеличением содержания оксида железа: 12,6 и 14,9 нм для образцов FO_32 и FO_11 соответственно (рис. 3.56). Вычитая среднюю толщину исходных частиц, можно оценить толщину покрытия в многослойных композитах. Средняя толщина магнетита, выращенного на каждой стороне пластинчатых ядер гексаферрита, составляет около 3,7 и 4,9 нм для образцов FO_32 и FO_11 соответственно. Преимуществом используемого метода контролируемого формирования слоев шпинели различной толщины на наночастицах гексаферрита является высокое структурное качество и их однородность по сравнению с низкотемпературными растворными методиками [82, 83, 125]. Также высокотемпературный синтез при 270°C способствует покрытию каждой отдельной частицы, поскольку при нагревании намагниченность

гексаферритов резко снижается, и частицы перестают настолько сильно притягиваться друг к другу. Это позволяет успешно индивидуально покрывать частицы, обладающие высокой намагниченностью при комнатной температуре.

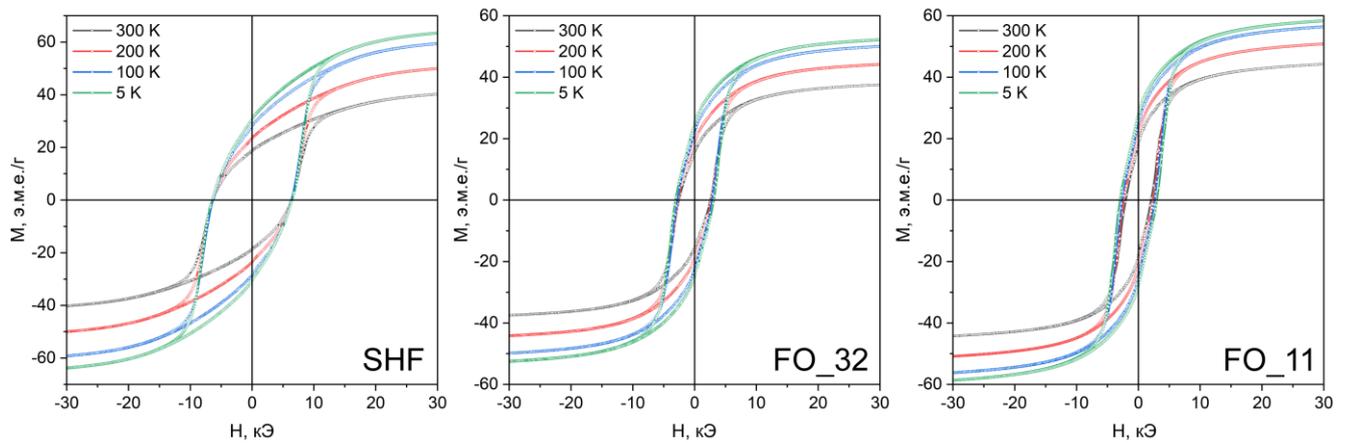


Рисунок 3.57 — Петли гистерезиса непокрытых наночастиц $\text{SrFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}$ (SHF) и образцов композитных наночастиц (FO_32 и FO_11) при различных температурах (5, 100, 200 и 300 К).

Таблица 18. Магнитные характеристики непокрытых наночастиц $\text{SrFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}$ (SHF) и композитных образцов (FO_32 и FO_11) при различных температурах.

Образец	Характеристики	Температура, К			
		300	200	100	5
SHF	H_C , Э	6350	6430	6320	6450
	M_S , э.м.е./г	40,2	50,0	59,3	63,6
	M_R , э.м.е./г	18,7	23,5	28,3	30,8
	M_R/M_S	0,47	0,47	0,48	0,48
	$ BH _{\max}$, МГсЭ	0,33	0,50	0,69	0,81
FO_32	H_C , Э	2520	2630	2780	3120
	M_S , э.м.е./г	37,6	44,2	49,9	52,4
	M_R , э.м.е./г	15,7	19,0	22,2	24,7
	M_R/M_S	0,42	0,43	0,44	0,47
	$ BH _{\max}$, МГсЭ	0,19	0,27	0,35	0,46
FO_11	H_C , Э	2020	2330	2640	2990
	M_S , э.м.е./г	44,3	50,8	56,3	58,5
	M_R , э.м.е./г	18,2	21,2	24,7	27,9
	M_R/M_S	0,41	0,42	0,44	0,48
	$ BH _{\max}$, МГсЭ	0,23	0,30	0,42	0,53

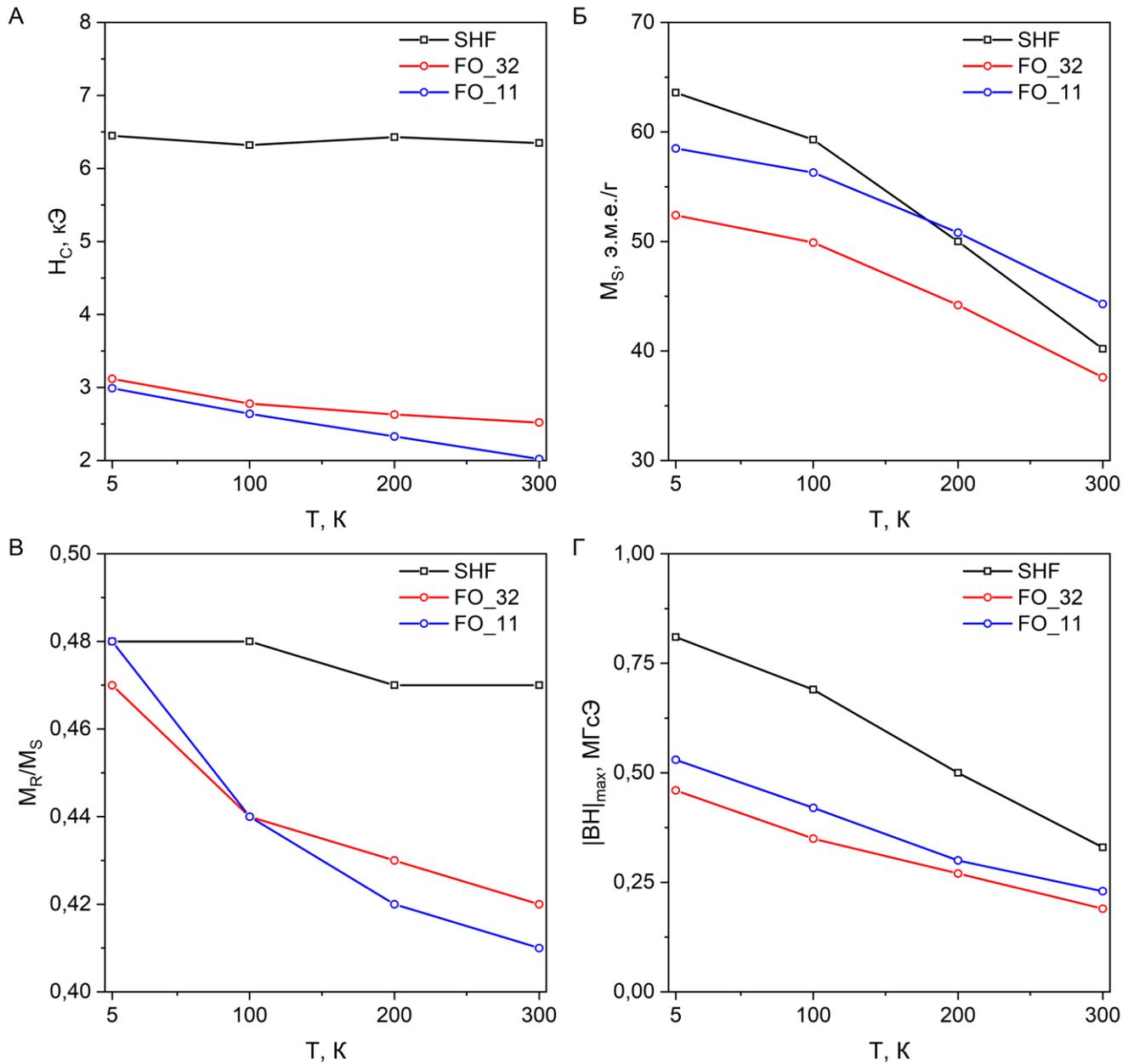


Рисунок 3.58 — Зависимость коэрцитивной силы (А), намагниченности насыщения (Б), соотношения M_R/M_S (В) и максимального магнитного произведения (Г) частиц гексаферрита (SHF) и образцов композитных наночастиц (FO_32 и FO_11) от температуры.

Исходные наночастицы гексаферрита обладают высокой магнитотвердостью (рис. 3.57 и 3.58, табл. 18). Их коэрцитивная сила при комнатной температуре составляет 6350 Э и является одной из самых высоких для частиц гексаферрита столь малого размера [3, 5, 21, 51, 55, 58]. В основном это связано с частичным замещением атомов железа хромом [58]. Намагниченность (40,2 э.м.е./г) также больше, чем обычно наблюдается у наночастиц гексаферрита, у которых намагниченность насыщения снижена из-за низкой кристалличности, поверхностных эффектов и неколлинеарной ориентации спинов [3, 21]. Высокие магнитные характеристики являются следствием высокого кристаллического качества частиц гексаферрита, обеспечиваемого

методикой синтеза. При охлаждении образца коэрцитивная сила материала практически не изменяется, а намагниченность увеличивается, как и ожидалось.

Петли гистерезиса композитных образцов (рис. 3.57) не имеют каких-либо признаков, указывающих на наличие в образце раздельной смеси фаз, во всем исследованном диапазоне температур отсутствуют дополнительные точки перегиба или отклонения кривизны кривой $M(H)$ от однофазного гистерезиса. Это указывает, что все образцы композитов ведут себя как единые магнитные фазы, а не как смеси магнитотвердой и магнитомягкой фаз. Обычно считается, что толщина магнитомягкой фазы, жестко связанной с магнитотвердой фазой, в два раза больше толщины доменной стенки магнитотвердой фазы [109]. Для гексаферритов М-типа ширина доменной стенки составляет приблизительно 14 нм [112], таким образом, фаза магнетита должна быть связана с ядром гексаферрита для толщин покрытий, представленных в исследуемых композитных образцах. В отсутствие обменно-связанных взаимодействий между магнитными фазами на петлях гистерезиса наблюдается дополнительная точка перегиба [83]. Таким образом, форма петли гистерезиса доказывает, что исследованные образцы композита не содержат сколько-нибудь значительного количества несвязанного магнетита. Несмотря на то, что две фазы в композитах действуют как единая магнитная фаза при перемагничивании, измерения температуры Кюри образцов композитов (рис. 3.59 и табл. 19) показывают две температуры магнитных переходов: около 450°C для гексаферритных ядер (405°C для непокрытых наночастиц $\text{SrFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}$), а также 550 и 595°C для слоев магнетита в образцах FO_32 и FO_11 соответственно [1, 3, 83]. Также хорошо видно, что образец FO_11 содержит большее количество Fe_3O_4 , чем образец FO_32, на что указывает более высокая потеря массы при охлаждении ниже температуры Кюри. Это согласуется с результатами химического анализа МС-ИСП. Повышение температуры Кюри как для фазы магнетита, так и для фазы гексаферрита в композитных частицах (табл. 19) может быть вызвано структурными искажениями кристаллических решеток и изменениями энергии когезии. Структурные искажения, то есть изменение углов и длин связей, привели к изменению магнитных обменных взаимодействий в обеих фазах. Энергия когезии определяется энергией связи, поэтому она в значительной степени зависит от поверхностных эффектов в наночастицах и их формы, а также от напряжений и искажений кристаллической структуры, вызванных влиянием эпитаксиально выращенных слоев [171]. Наблюдаемые эффекты сдвига температуры Кюри могут быть объяснены этими изменениями магнитных обменных взаимодействий и энергии когезии, однако необходимы дальнейшие детальные исследования.

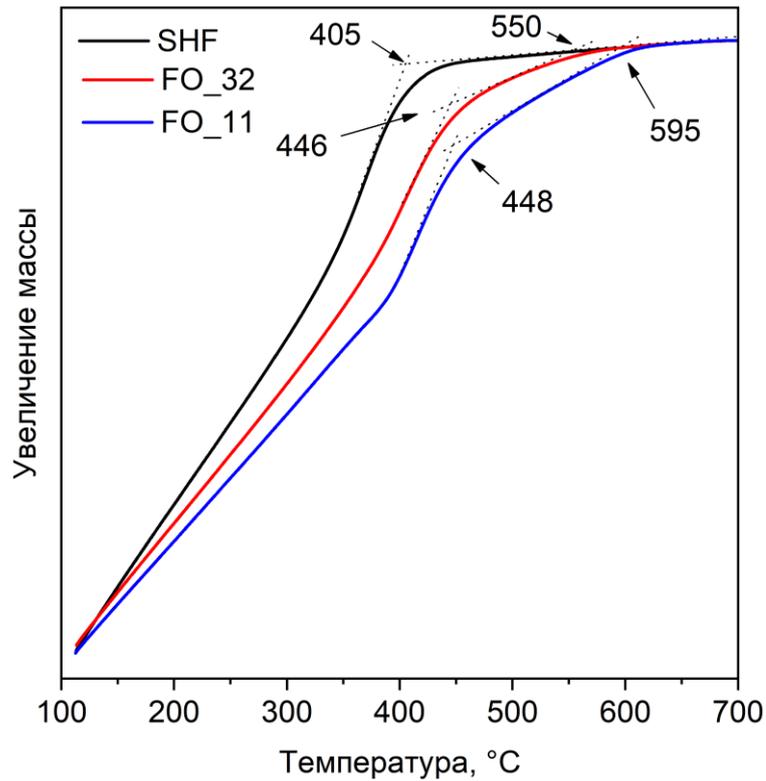


Рисунок 3.59 — Термогравиметрические кривые для необработанных образцов $\text{SrFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}$ (SHF) и образцов композитных наночастиц (FO), измеренные в приложенном магнитном поле.

Таблица 19. Температуры Кюри образцов, измеренные методом термогравиметрии в магнитном поле.

Образец	Температура Кюри T_C , °C (K)	
SHF	405 (678)	—
FO_32	446 (719)	550 (823)
FO_11	448 (721)	595 (868)

Магнитные характеристики образцов композитных наночастиц приведены в таблице 18 и на рисунке 3.58. Осаждение магнитомягкого магнетита на магнитотвердые наночастицы гексаферрита оказывает незначительное влияние на намагниченность насыщения композитов. В образце FO_32 намагниченность даже немного уменьшается, а в образце FO_11 она немного повышается. Это может быть связано с размерным эффектом, когда более тонкие слои имеют меньшую намагниченность в сравнении с объемным материалом. В сравнении с исходным гексаферритом коэрцитивная сила композитов снижена до 2520 и 2020 Э для образцов FO_32 и FO_11 соответственно. Тем не менее, следует отметить, что полученные значения как намагниченности, так и коэрцитивной силы композитных образцов превышают те, о которых сообщали ранее для гексаферритных обменно-связанных композитов [77, 83].

Коэрцитивная сила H_C исходных наночастиц $\text{SrFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}$ остается практически неизменной и монотонно возрастает для обоих композитных образцов при охлаждении, что довольно необычно для гексаферритных материалов [1]. Для субмикронных однодоменных частиц такое поведение описывается моделью Стонера-Вольфарта, в которой

$$H_C(T) \sim \frac{K_1(T)}{M_S(T)},$$

где K_1 — постоянная магнитокристаллической анизотропии, а M_S — намагниченность насыщения. Поскольку с ростом температуры K_1 снижается медленнее, чем M_S , коэрцитивная сила для крупных однодоменных частиц гексаферрита имеет максимум выше комнатной температуры (~ 400 К), т.е. в диапазоне 5-300 К коэрцитивная сила возрастает. Для наночастиц коэрцитивная сила определяется не только магнитокристаллической анизотропией материала, но также и значительным вкладом анизотропии поверхности

$$K_{eff} = K_{vol} + 6 \frac{K_S}{d},$$

где K_{eff} — эффективная константа магнитокристаллической анизотропии, K_{vol} — константа магнитокристаллической анизотропии объемного материала, K_S — константа поверхностной анизотропии, d — диаметр сферической частицы. В этом случае, для гексаферрита, вклад поверхности значительно снижает эффективную анизотропию. С уменьшением размера частиц поверхностный вклад увеличивается, что приводит к снижению коэрцитивной силы [172]. Предполагается, что поверхностный вклад определяется как неколлинеарное распределение спинов в приповерхностном слое частицы [173]. Считается, что с понижением температуры толщина этого искаженного приповерхностного слоя уменьшается, что приводит к уменьшению вклада поверхности в магнитную анизотропию и, соответственно, к увеличению коэрцитивной силы.

Форма петли гистерезиса для образца SHF с отношением M_R/M_S , близким к 0,5, аналогична форме, описываемой моделью Стонера-Вольфарта для неупорядоченных однодоменных частиц с одноосной анизотропией [1]. Для обоих образцов композита соотношение M_R/M_S при комнатной температуре близко к 0,41, в то время как для примеров обменно-связанных композитов гексаферрита из литературы оно значительно ниже. Это указывает на то, что направление оси легкого намагничивания в основном определяется гексаферритным ядром. Учитывая как магнитокристаллическую анизотропию, так и анизотропию формы, обменная связь в магнитной системе может привести к некоторому наклону оси легкого намагничивания [168], что влияет на соотношение M_R/M_S и приводит к изменению формы петли гистерезиса. Это соотношение постепенно увеличивается до 0,48 для образцов композитов при охлаждении до 5 К, что указывает на изменения, происходящие в магнитной системе нанокompозитов.

Максимальное магнитное произведение исходных частиц изменяется от 0,33 до 0,81 МГсЭ по мере снижения температуры от 300 до 5 К. Аналогичное поведение наблюдается и для образцов композитных частиц: от 0,19 до 0,46 МГсЭ для образца FO_32 и от 0,23 до 0,53 МГсЭ для образца FO_11. В среднем величина $|ВН|_{\max}$ композитных частиц приблизительно в 1,5 раза уступает исходным частицам гексаферрита. В представленном случае эффект обменного связывания в композите магнитотвердого гексаферрита и магнитомягкого магнетита не приводит к увеличению магнитной энергии.

Таким образом, мы впервые использовали замещенные хромом наночастицы гексаферрита, в качестве ядер для многослойных магнитных нанокompозитов. Тонкие внешние слои магнетита были эпитаксиально выращены путем разложения ацетилацетонатов металлов в растворе гексадекана, содержащем хорошо диспергированные наночастицы гексаферрита. Синтез в высококипящем инертном растворителе выявил два ключевых преимущества по сравнению с обычными растворными методами. Во-первых, при повышенных температурах магнитные моменты частиц гексаферрита резко уменьшаются, что способствует образованию коллоидов из неагрегированных частиц. Это позволяет покрывать каждую частицу в отдельности. Во-вторых, рост магнетита при более высоких температурах привел к образованию однородных непрерывных слоев с высокой степенью кристалличности. Мы показали, что толщину слоев можно регулировать, изменяя концентрацию металлических прекурсоров. В то время как начальные частицы гексаферрита имели средний диаметр 36,3 нм и толщину 5,2 нм, толщина слоя магнетита варьировалась от 3,7 нм до 4,9 нм.

Внешние слои Fe_3O_4 продолжают шпинельный блок структуры гексаферрита, таким образом, что оси $[111]$ и $[11\bar{2}]$ магнетита сонаправлены с осями $[001]$ и $[100]$ решетки гексаферрита соответственно. Таким образом, гексаферритные ядра служат основой для формирования довольно нетипичной пластинчатой морфологии шпинельной фазы. Разработанный подход формирования композитов может быть распространен на любой материал шпинельного типа с подходящими параметрами кристаллической решетки; при этом параметры ячейки гексаферрита могут быть изменены путем замещения. Это открывает путь к созданию многофункциональных наномангнетиков, в которых магнитные свойства гексаферритных частиц и их способность ориентированно выстраиваться во внешнем магнитном поле сочетаются с оптическими, каталитическими, сегнетоэлектрическими и другими свойствами внешних слоев. В нашем случае эпитаксиальная поверхность раздела между твердой и мягкой магнитными фазами привела к эффекту обменного связывания, в результате чего этот двухфазный композит вел себя как единая магнитная фаза. Это позволяет создавать новые наномангнетики с синергетически объединенными свойствами, которые не наблюдаются в исходных материалах.

Заключение

Коллоидные наночастицы гексаферрита стронция представляют собой уникальный объект, сочетающий в себе анизотропию формы частиц, большой магнитный момент, жёстко привязанный к кристаллографическим осям, а также высокие магнитные характеристики. Коллоиды на основе таких частиц обладают быстрым и чувствительным откликом ко внешним магнитным полям, что позволяет им найти применение в магнитооптике, магнитомеханике и изучению вязкости на микроуровне. Кроме того, коллоиды гексаферрита также могут быть промежуточным материалом для создания магнитных покрытий, плёнок и лент, а также различных нанокомпозитов и наноструктур на основе наномангнитов. В настоящей работе предложены методики получения композитных наноструктур на основе коллоидных частиц гексаферрита стронция.

Сэндвичевые композитные частицы, в которых нанопластины из гексаферрита стронция покрыты слоями из шпинельных ферритов, позволяют объединить магнитные свойства гексаферритных ядер с оптическими, каталитическими, сегнетоэлектрическими и другими функциональными свойствами внешних слоев.

Особый интерес представляют коллоидные частицы гексаферрита стронция, покрытые тонкими оболочками диоксида кремния. Аморфная оболочка служит платформой для функциональной модификации поверхности магнитных наночастиц без потери коллоидной стабильности. Например, подобные частицы демонстрируют значительный потенциал в биомедицине: с их помощью можно проводить магнитомеханическую деструкцию клеток или использовать в тераностике.

Основные результаты работы:

При кристаллизации стекла состава $19 \text{ SrO} \cdot 6 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 12 \text{ B}_2\text{O}_3$ в интервале от 580 до 640°C образуются звездчатые агрегаты из пластинчатых частиц гексаферрита и маггемита размерами от 80 до 215 нм, доля маггемита уменьшается с ростом температуры отжига от 64 до 14%. Устойчивый коллоид образуют только слабомагнитные частицы, выделенные из стеклокерамики, отожженной при 580°C.

При кристаллизации стекла состава $13 \text{ SrO} \cdot 6 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{ B}_2\text{O}_3$ при температурах 645 и 680°C образуются низкоанизотропные пластинчатые коллоидные частицы гексаферрита стронция со средним размером от 18 нм × 10 нм до 20 нм × 8 нм.

При кристаллизации стекла состава $4 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 9 \text{ SrO} \cdot 5,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4,5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{ B}_2\text{O}_3$ в интервале от 650 до 750°C образуются высокоанизотропные пластинчатые коллоидные частицы, при этом их размеры увеличиваются от 39 нм × 4,5 нм до 90 нм × 7,1 нм.

Проведена модификация наночастиц гексаферрита стронция аморфными покрытиями диоксида кремния. С помощью метода Штобера получены покрытия толщиной от 18 до 23 нм, а с помощью оригинального разработанного метода кислотного гидролиза силиката — тонкие покрытия толщиной около 1 нм. Модифицированные частицы стабилизируются в коллоидном состоянии в кислой ($\text{pH} = 1,5\text{--}4,5$), нейтральной и щелочной средах ($\text{pH} = 6,5\text{--}12$) и становятся устойчивыми к действию кислот.

Получены обменно-связанные сэндвичевые композиты гексаферрита стронция с ферритом кобальта с толщиной покрытия до 5 нм, массовая доля феррита кобальта в композитах варьировалась от 5 до 63%. Максимальное магнитное произведение композитных частиц сильно изменяется при охлаждении за счет перехода феррита кобальта в магнитотвердое состояние. При этом происходит повышение коэрцитивной силы частиц, значительно увеличивается соотношение M_R/M_S , а также растет намагниченность. При комнатной температуре наибольшим магнитным произведением обладает исходный гексаферрит стронция, но наибольшее увеличение максимального магнитного произведения по мере охлаждения наблюдается для образца композита с массовой долей феррита 63% (она возрастает на 527% от исходной при переходе от 300 К до 5 К). Величина максимального магнитного произведения этого рекордного образца при 5 К в 1,63 раза превосходит аналогичную для исходных частиц гексаферрита.

На основе замещенных хромом наночастиц гексаферрита получены обменно-связанные композиты гексаферрита стронция с магнетитом. Исходные частицы гексаферрита имеют пластинчатую форму со средним диаметром 36 нм и толщиной 5,2 нм, толщина покрывающих слоев магнетита варьируется от 3,7 до 4,9 нм, а массовая доля магнетита в композитах составляет от 27 до 40%. Электронная микроскопия высокого разрешения подтвердила эпитаксиальный рост шпинельной фазы на поверхности частиц гексаферрита. Слои магнетита существенно не влияют на намагниченность образцов, а коэрцитивная сила падает до 2,5 и 2 кЭ для образцов с массовыми долями 27 и 40% магнетита соответственно. Максимальное магнитное произведение исходных частиц гексаферрита изменяется от 0,33 до 0,81 МГсЭ при охлаждении от комнатной температуры до 5 К. Для образцов композитных частиц наблюдается аналогичное увеличение при охлаждении, но величина максимального магнитного произведения примерно в полтора раза ниже, чем у исходных частиц. Наличие магнитного обмена между фазами дополнительно подтверждается данными термогравиметрии в магнитном поле: композитные частицы имеют две различные температуры перехода, при этом меньшая из них значительно отличается по величине от исходного гексаферрита; подобные исследования для обменно-связанных композитов проведены впервые.

Выводы:

1. Отработан метод кристаллизации боратных стекол выбранных составов для получения наночастиц гексаферрита стронция с варьруемой морфологией. Определены условия для контролируемого получения коллоидных наночастиц в виде пластинок (отношение диаметра к толщине около 10) и в виде низкоанизотропных частиц (отношение диаметра к толщине около 2).
2. Разработан оригинальный метод покрытия коллоидных частиц гексаферрита стронция тонкими слоями аморфного диоксида кремния. С использованием таких частиц впервые получены долговременно стабильные в нейтральной среде коллоидные растворы. С помощью подобных частиц впервые показана магнитомеханическая деструкция клеточных культур, а также перспективность их применения в качестве платформы для создания тераностических радиофармацевтических препаратов.
3. Разработан многостадийный синтетический подход для получения композитных наночастиц шпинельный феррит / гексаферрит стронция. Метод основан на разложении органических солей металлов в высококипящих инертных растворителях (гексадекане) в инертной атмосфере, в котором диспергированы наночастицы гексаферрита стронция в качестве ядер. Он позволяет получать высококристаллические композиты с различной толщиной слоя шпинельного феррита. Полученные композиты имеют сэндвичевую структуру с эпитаксиально нарастающим на отдельные частицы гексаферрита шпинельным ферритом, при этом шпинельный феррит обладает нетипичной для него пластинчатой морфологией. Показано, что две магнитные фазы композита обменно связаны между собой, демонстрируя магнитные характеристики, сильно отличающиеся от свойств исходных фаз.

Список сокращений и условных обозначений

H_c — коэрцитивная сила.

M_s — намагниченность насыщения.

M_R — остаточная намагниченность в нулевом поле.

K₁ — константа магнитокристаллической анизотропии.

|BH|_{max} — максимальное магнитное произведение.

HAADF-STEM — high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy, темнопольная просвечивающая растровая электронная микроскопия с использованием высокоуглового кольцевого детектора.

EDX — energy-dispersive X-ray spectroscopy, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия.

XRD — X-ray diffraction, дифракция рентгеновского излучения.

EELS — electron energy loss spectroscopy, спектроскопия характеристических потерь энергии электронами.

SAED — selected area electron diffraction, электронная дифракция с выделенной области.

APTES — 3-аминопропилтриэтоксисилан.

DMEM — Dulbecco's Modified Eagle Medium, широко используемая базальная среда для поддержания роста многих различных клеток млекопитающих. Состоит из глюкозы (4 500 мг/л), гидрокарбоната натрия (1 500 мг/л), L-глутамина (4мМ) и пирувата натрия (1мМ).

SrHF — гексаферрит стронция, strontium hexaferrite.

ПАВ — поверхностно-активное вещество.

РФА — рентгенофазовый анализ.

ПЭМ — просвечивающая электронная микроскопия (ТЕМ).

ПЭМ ВР — просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (HRTEM).

ДСР — динамическое светорассеяние (DLS).

РФЭС — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS).

ИСП-МС — масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (MS-ICP).

лРСМА — локальный рентгеноспектральный микроанализ.

ТЭОС — тетраэтилортосиликат (TEOS).

РФП — радиофармацевтический препарат.

МРТ — магнитно-резонансная томография.

ПЭТ — позитронно-эмиссионная томография.

Список литературы

1. Kojima H. Chapter 5 Fundamental properties of hexagonal ferrites with magnetoplumbite structure Handbook of Ferromagnetic Materials / Elsevier, 1982. – С.305–391.
2. Obradors X. Crystal structure of strontium hexaferrite SrFe₁₂O₁₉ / Obradors X., Solans X., Collomb A., Samaras D., Rodriguez J., Pernet M., Font-Altaba M. // Journal of Solid State Chemistry – 1988. – Т. 72 – № 2 – С.218–224.
3. Pullar R.C. Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics / Pullar R.C. // Progress in Materials Science – 2012. – Т. 57 – № 7 – С.1191–1334.
4. Gorbachev E.A. Design of modern magnetic materials with giant coercivity / Gorbachev E.A., Kozlyakova E.S., Trusov L.A., Sleptsova A.E., Zykin M.A., Kazin P.E. // Russian Chemical Reviews – 2021. – Т. 90 – № 10 – С.1287–1329.
5. Lisjak D. Anisotropic magnetic nanoparticles: A review of their properties, syntheses and potential applications / Lisjak D., Mertelj A. // Progress in Materials Science – 2018. – Т. 95 – С.286–328.
6. Roos W. Formation of Chemically Coprecipitated Barium Ferrite / Roos W. // Journal of the American Ceramic Society – 1980. – Т. 63 – № 11–12 – С.601–603.
7. Lisjak D. The low-temperature formation of barium hexaferrites / Lisjak D., Drofenik M. // Journal of the European Ceramic Society – 2006. – Т. 26 – № 16 – С.3681–3686.
8. Lisjak D. The mechanism of the low-temperature formation of barium hexaferrite / Lisjak D., Drofenik M. // Journal of the European Ceramic Society – 2007. – Т. 27 – № 16 – С.4515–4520.
9. Müller R. Barium hexaferrite ferrofluids – preparation and physical properties / Müller R., Hiergeist R., Steinmetz H., Ayoub N., Fujisaki M., Schüppel W. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials – 1999. – Т. 201 – № 1 – С.34–37.
10. Müller R. Magnetic and structural investigations on barium hexaferrite ferrofluids / Müller R., Hiergeist R., Gawalek W., Hoell A., Wiedenmann A. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials – 2002. – Т. 252 – С.43–45.
11. Barb D. Preparation of barium hexaferrite by a hydrothermal method: structure and magnetic properties / Barb D., Diamandescu L., Rusi A., Tărbăsanu-Mihăilă D., Morariu M., Teodorescu V. // Journal of Materials Science – 1986. – Т. 21 – № 4 – С.1118–1122.
12. Wang M.-L. Reaction mechanism of producing barium hexaferrites from γ -Fe₂O₃ and Ba(OH)₂ by hydrothermal method / Wang M.-L., Shih Z.-W., Lin C.-H. // Journal of Crystal Growth – 1991. – Т. 114 – № 3 – С.435–445.

13. Wang M.-L. Kinetics of producing barium hexaferrite in a low alkaline concentration by hydrothermal method / Wang M.-L., Shih Z.-W., Lin C.-H. // *Journal of Crystal Growth* – 1992. – T. 116 – № 3 – C.483–494.
14. Kumazawa H. Hydrothermal synthesis of barium ferrite fine particles from goethite / Kumazawa H., Cho H.-M., Sada E. // *Journal of Materials Science* – 1993. – T. 28 – № 19 – C.5247–5250.
15. Ataie A. Effect of hydrothermal synthesis environment on the particle morphology, chemistry and magnetic properties of barium hexaferrite / Ataie A., Piramoon M.R., Harris I.R., Ponton C.B. // *Journal of Materials Science* – 1995. – T. 30 – № 22 – C.5600–5606.
16. Drogenik M. Hydrothermal Synthesis of Ba-Hexaferrite Nanoparticles / Drogenik M., Kristl M., Žnidaršič A., Hanžel D., Lisjak D. // *Journal of the American Ceramic Society* – 2007. – T. 90 – № 7 – C.2057–2061.
17. Drogenik M. The Concept of a Low-Temperature Synthesis for Superparamagnetic BaFe₁₂O₁₉ Particles / Drogenik M., Ban I., Ferik G., Makovec D., Žnidaršič A., Jagličič Z., Lisjak D. // *Journal of the American Ceramic Society* – 2010. – T. 93 – № 6 – C.1602–1607.
18. Drogenik M. The hydrothermal synthesis of super-paramagnetic barium hexaferrite particles / Drogenik M., Ban I., Makovec D., Žnidaršič A., Jagličič Z., Hanžel D., Lisjak D. // *Materials Chemistry and Physics* – 2011. – T. 127 – № 3 – C.415–419.
19. Primc D. Hydrothermal synthesis of ultrafine barium hexaferrite nanoparticles and the preparation of their stable suspensions / Primc D., Makovec D., Lisjak D., Drogenik M. // *Nanotechnology* – 2009. – T. 20 – № 31 – C.315605.
20. Makovec D. Discrete evolution of the crystal structure during the growth of Ba-hexaferrite nanoplatelets / Makovec D., Belec B., Goršak T., Lisjak D., Komelj M., Dražič G., Gyergyek S. // *Nanoscale* – 2018. – T. 10 – № 30 – C.14480–14491.
21. Makovec D. A new polymorph of strontium hexaferrite stabilized at the nanoscale / Makovec D., Dražič G., Gyergyek S., Lisjak D. // *CrystEngComm* – 2020. – T. 22 – № 42 – C.7113–7122.
22. Wang J.F. A study of the magnetic properties of hydrothermally synthesised Sr hexaferrite with Sm substitution / Wang J.F., Ponton C.B., Harris I.R. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2001. – T. 234 – № 2 – C.233–240.
23. Chen D.-H. Synthesis of strontium ferrite nanoparticles by coprecipitation in the presence of polyacrylic acid / Chen D.-H., Chen Y.-Y. // *Materials Research Bulletin* – 2002. – T. 37 – № 4 – C.801–810.
24. Wang J.F. A study of La-substituted strontium hexaferrite by hydrothermal synthesis / Wang J.F.,

Ponton C.B., Grössinger R., Harris I.R. // *Journal of Alloys and Compounds* – 2004. – T. 369 – № 1 – C.170–177.

25. Primc D. Low-Temperature Hydrothermal Synthesis of Ultrafine Strontium Hexaferrite Nanoparticles / Primc D., Drofenik M., Makovec D. // *European Journal of Inorganic Chemistry* – 2011. – T. 2011 – № 25 – C.3802–3809.

26. Kushnir S.E. Synthesis of colloidal solutions of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ plate-like nanoparticles featuring extraordinary magnetic-field-dependent optical transmission / Kushnir S.E., Gavrilov A.I., Kazin P.E., Grigorieva A. V, Tretyakov Y.D., Jansen M. // *J. Mater. Chem.* – 2012. – T. 22 – № 36 – C.18893–18901.

27. Lisjak D. Chemical Substitution—An Alternative Strategy for Controlling the Particle Size of Barium Ferrite / Lisjak D., Drofenik M. // *Crystal Growth & Design* – 2012. – T. 12 – № 11 – C.5174–5179.

28. Lisjak D. Suppression of the exaggerated growth of barium ferrite nanoparticles from solution using a partial substitution of Sc^{3+} for Fe^{3+} / Lisjak D., Bukovec M., Zupan K. // *Journal of Nanoparticle Research* – 2016. – T. 18 – № 2 – C.44.

29. Ferk G. Monolithic Magneto-Optical Nanocomposites of Barium Hexaferrite Platelets in PMMA / Ferk G., Krajnc P., Hamler A., Mertelj A., Cebollada F., Drofenik M., Lisjak D. // *Scientific Reports* – 2015. – T. 5 – № 1 – C.11395.

30. Makovec D. Evolution of the microstructure during the early stages of sintering barium hexaferrite nanoplatelets / Makovec D., Gyergyek S., Goršak T., Belec B., Lisjak D. // *Journal of the European Ceramic Society* – 2019. – T. 39 – № 15 – C.4831–4841.

31. Makovec D. Incorporation of Sc into the structure of barium-hexaferrite nanoplatelets and its extraordinary finite-size effect on the magnetic properties / Makovec D., Komelj M., Dražić G., Belec B., Goršak T., Gyergyek S., Lisjak D. // *Acta Materialia* – 2019. – T. 172 – C.84–91.

32. Ovtar S. Barium hexaferrite suspensions for electrophoretic deposition / Ovtar S., Lisjak D., Drofenik M. // *Journal of Colloid and Interface Science* – 2009. – T. 337 – № 2 – C.456–463.

33. Ovtar S. Preparation of Oriented Barium Hexaferrite Films by Electrophoretic Deposition / Ovtar S., Lisjak D., Drofenik M. // *Journal of the American Ceramic Society* – 2011. – T. 94 – № 10 – C.3373–3379.

34. Ovtar S. Surface analyses of barium hexaferrite particles for magnetic suspensions / Ovtar S., Lisjak D., Drofenik M. // *Surface and Interface Analysis* – 2010. – T. 42 – № 6–7 – C.1217–1221.

35. Lisjak D. Directed Assembly of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ Particles and the Formation of Magnetically Oriented

Films / Lisjak D., Ovtar S. // *Langmuir* – 2011. – T. 27 – № 23 – C.14014–14024.

36. Lisjak D. The Alignment of Barium Ferrite Nanoparticles from Their Suspensions in Electric and Magnetic Fields / Lisjak D., Ovtar S. // *The Journal of Physical Chemistry B* – 2013. – T. 117 – № 6 – C.1644–1650.

37. Lisjak D. Influence of the Morphology of Ferrite Nanoparticles on the Directed Assembly into Magnetically Anisotropic Hierarchical Structures / Lisjak D., Jenuš P., Mertelj A. // *Langmuir* – 2014. – T. 30 – № 22 – C.6588–6595.

38. Lisjak D. The stability of BaFe₁₂O₁₉ nanoparticles in polar solvents / Lisjak D., Ovtar S., Drofenik M. // *Journal of Materials Science* – 2011. – T. 46 – № 9 – C.2851–2859.

39. Hribar Boštjančič P. Electrostatic Interactions between Barium Hexaferrite Nanoplatelets in Alcohol Suspensions / Hribar Boštjančič P., Tomšič M., Jamnik A., Lisjak D., Mertelj A. // *The Journal of Physical Chemistry C* – 2019. – T. 123 – № 37 – C.23272–23279.

40. Sato H. Liquidus Surface and Isothermal Section Diagram at 1073 K in SrO-Fe₂O₃-(0~50 mol%)B₂O₃ Pseudo-Ternary System / Sato H. // *Materials Transactions, JIM* – 1996. – T. 37 – № 11 – C.1672–1678.

41. Sato H. Grain Growth of Strontium Ferrite Crystallized from Amorphous Phases / Sato H., Umeda T. // *Materials Transactions, JIM* – 1993. – T. 34 – № 1 – C.76–81.

42. Zaitsev D.D. Phase formation in the SrO-B₂O₃-Fe₂O₃ system / Zaitsev D.D., Kazin P.E., Tret'yakov Y.D., Janssen M. // *Russian Journal of Inorganic Chemistry* – 2003. – T. 48 – № 11 – C.1717–1719.

43. Zaitsev D.D. Preparation of the SrFe₁₂O₁₉-based magnetic composites via boron oxide glass devitrification / Zaitsev D.D., Kushnir S.E., Kazin P.E., Tret'yakov Y.D., Jansen M. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2006. – T. 301 – № 2 – C.489–494.

44. Zaitsev D.D. Synthesis of magnetic glass ceramics containing fine SrFe₁₂O₁₉ particles / Zaitsev D.D., Kazin P.E., Gravchikova E.A., Trusov L.A., Kushnir S.E., Tret'yakova Y.D., Jansen M. // *Mendeleev Communications* – 2004. – T. 14 – № 4 – C.171–173.

45. Kazin P.E. Glass crystallization synthesis of ultrafine hexagonal M-type ferrites: Particle morphology and magnetic characteristics / Kazin P.E., Trusov L.A., Zaitsev D.D., Tret'yakov Y.D. // *Russian Journal of Inorganic Chemistry* – 2009. – T. 54 – № 14 – C.2081.

46. Kazin P.E. Hexaferrite submicron and nanoparticles with variable size and shape via glass-ceramic route / Kazin P.E., Trusov L.A., Kushnir S.E., Yaroshinskaya N.V., Petrov N.A., Jansen M. // *Journal of Physics: Conference Series* – 2010. – T. 200 – № 7 – C.72048.

47. Трусов Л.А. Синтез из оксидных стёкол и свойства субмикро- и наночастиц гексаферрита

стронция / Трусов Л.А. – 2010.

48. Zaitsev D.D. Synthesis of glass ceramics containing finely dispersed particles of aluminum-doped M-type strontium hexaferrite / Zaitsev D.D., Trusov L.A., Kazin P.E., Tretyakov Y.D. // Russian Chemical Bulletin – 2005. – Т. 54 – № 1 – С.75–78.

49. Zaitsev D.D. Synthesis of magnetic glass-ceramics in the system SrO–Fe₂O₃–Al₂O₃–B₂O₃ / Zaitsev D.D., Kazin P.E., Trusov L.A., Vishnyakov D.A., Tretyakov Y.D., Jansen M. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials – 2006. – Т. 300 – № 1 – С.473–475.

50. Trusov L.A. Preparation of magnetic composites through SrO-Fe₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃ glass crystallization / Trusov L.A., Zaitsev D.D., Kazin P.E., Tretyakov Y.D., Jansen M. // Inorganic Materials – 2009. – Т. 45 – № 6 – С.689–693.

51. Trusov L.A. Crystallization of magnetic particles in nNa₂O-9SrO-6Fe₂O₃-8B₂O₃ (n = 1 and 4) glasses / Trusov L.A., Babarkina O.V., Anokhin E.O., Sleptsova A.E., Gorbachev E.A., Eliseev A.A., Filippova T.V., Vasiliev A.V., Kazin P.E. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials – 2019. – Т. 476 – С.311–316.

52. Zaitsev D.D. Preparation of magnetic glass-ceramics through glass crystallization in the Na₂O-SrO-Fe₂O₃-B₂O₃ system / Zaitsev D.D., Gravchikova E.A., Kazin P.E., Garshev A. V, Tretyakov Y.D., Jansen M. // Inorganic Materials – 2006. – Т. 42 – № 3 – С.326–330.

53. Kazin P.E. Formation of submicron-sized SrFe_{12-x}Al_xO₁₉ with very high coercivity / Kazin P.E., Trusov L.A., Zaitsev D.D., Tretyakov Y.D., Jansen M. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials – 2008. – Т. 320 – № 6 – С.1068–1072.

54. Анохин Е.О. Изучение стабильности водных коллоидных растворов магнитотвёрдых наночастиц гексаферрита стронция / Анохин Е.О., Трусов Л.А., Васильев А.В., Горбачев Е.А., Елисеев А.А., Казин П.Е. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов – 2015. – Т. 7 – С.22–30.

55. Trusov L.A. Stable colloidal solutions of strontium hexaferrite hard magnetic nanoparticles / Trusov L.A., Vasiliev A. V, Lukatskaya M.R., Zaitsev D.D., Jansen M., Kazin P.E. // Chem. Commun. – 2014. – Т. 50 – № 93 – С.14581–14584.

56. Анохин Е.О. Стабильные коллоидные растворы магнитотвёрдых наночастиц гексаферрита стронция / Анохин Е.О. – 2016.

57. Слепцова А.Е. Однодоменные частицы гексаферрита стронция, легированного хромом / Слепцова А.Е. – 2021.

58. Trusov L.A. Glass-Ceramic Synthesis of Cr-Substituted Strontium Hexaferrite Nanoparticles with

Enhanced Coercivity / Trusov L.A., Sleptsova A.E., Duan J., Gorbachev E.A., Kozlyakova E.S., Anokhin E.O., Eliseev A.A., Karpov M.A., Vasiliev A. V., Brylev O.A., Kazin P.E. // *Nanomaterials* – 2021. – T. 11 – № 4.

59. Budinski V. Miniature magneto-optic angular position sensor / Budinski V., Pevec S., Čampelj S., Mertelj A., Lisjak D., Donlagic D. // *Opt. Lett.* – 2022. – T. 47 – № 18 – C.4696–4699.

60. Eliseev A.A. Rotational dynamics of colloidal hexaferrite nanoplates / Eliseev A.A., Eliseev A.A., Trusov L.A., Chumakov A.P., Boesecke P., Anokhin E.O., Vasiliev A. V., Sleptsova A.E., Gorbachev E.A., Korolev V. V., Kazin P.E. // *Applied Physics Letters* – 2018. – T. 113 – № 11 – C.113106.

61. Goršak T. The efficient magneto-mechanical actuation of cancer cells using a very low concentration of non-interacting ferrimagnetic hexaferrite nanoplatelets / Goršak T., Jovičić E.J., Tratnjek L., Križaj I., Sepulveda B., Nogues J., Kreft M.E., Petan T., Kralj S., Makovec D. // *Journal of Colloid and Interface Science* – 2024. – T. 657 – C.778–787.

62. Goršak T. Magneto-mechanical actuation of barium-hexaferrite nanoplatelets for the disruption of phospholipid membranes / Goršak T., Drab M., Križaj D., Jeran M., Genova J., Kralj S., Lisjak D., Kralj-Iglič V., Iglič A., Makovec D. // *Journal of Colloid and Interface Science* – 2020. – T. 579 – C.508–519.

63. Borin D. Magnetoviscosity of a Magnetic Fluid Based on Barium Hexaferrite Nanoplates / Borin D., Müller R., Odenbach S. // *Materials* – 2021. – T. 14 – № 8.

64. Королёв В.В. Динамика движения магнитотвердых наночастиц гексаферрита стронция в вязких средах / Королёв В.В. – 2021.

65. Vilfan M. Spontaneous Chiral Symmetry Breaking and Lane Formation in Ferromagnetic Ferrofluids / Vilfan M., Lampret B., Gregorin Ž., Cmok L., Vilfan A., Klepp J., Kohlbrecher J., Hribar Boštjančič P., Lisjak D., Mertelj A. // *Small* – 2023. – T. 19 – № 52 – C.2304387.

66. Nádasi H. Role of ionic surfactant in magnetic dynamics of self-assembled dispersions of nanoplatelets / Nádasi H., Küster M., Mertelj A., Sebastián N., Hribar Boštjančič P., Lisjak D., Viereck T., Rosenberg M., Ivanov A.O., Kantorovich S.S., Eremin A., Ludwig F. // *Journal of Molecular Liquids* – 2023. – T. 382 – C.121900.

67. Küster M. Magnetic dynamics in suspensions of ferrimagnetic platelets / Küster M., Ludwig F., Eremin A., Boštjančič P.H., Lisjak D., Sebastián N., Mertelj A., Nádasi H. // *Journal of Molecular Liquids* – 2022. – T. 360 – C.119484.

68. Hribar Boštjančič P. Isotropic to nematic transition in alcohol ferrofluids of barium hexaferrite nanoplatelets / Hribar Boštjančič P., Gregorin Ž., Sebastián N., Osterman N., Lisjak D., Mertelj A. // *Journal of Molecular Liquids* – 2022. – T. 348 – C.118038.

69. Gregorin Ž. Dynamics of domain formation in a ferromagnetic fluid / Gregorin Ž., Sebastián N., Osterman N., Hribar Boštjančič P., Lisjak D., Mertelj A. // *Journal of Molecular Liquids* – 2022. – T. 366 – C.120308.
70. Eliseev A.A. Tunable order in colloids of hard magnetic hexaferrite nanoplatelets / Eliseev A.A., Trusov L.A., Anokhin E.O., Chumakov A.P., Korolev V. V., Sleptsova A.E., Boesecke P., Pryakhina V.I., Shur V.Y., Kazin P.E., Eliseev A.A. // *Nano Research* – 2022. – T. 15 – № 2 – C.898–906.
71. Küster M. Magnetic-field dependence of the magnetic dynamics of barium hexaferrite nanoplatelet suspensions / Küster M., Nádasí H., Eremin A., Boštjančič P.H., Ludwig F. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2023. – T. 588 – C.171368.
72. Papan Djaniš J. New Insights into Amino-Functionalization of Magnetic Nanoplatelets with Silanes and Phosphonates / Papan Djaniš J., Prinčič G.G., Mavrič A., Mertelj A., Iskra J., Lisjak D. // *Nanomaterials* – 2022. – T. 12 – № 12.
73. Djaniš J.P. Barium hexaferrite nanoplatelets with polyphenol coatings for versatile applications as a stable, magnetic, and antimicrobial colloid. / Djaniš J.P., Periša J., Boštjančič P.H., Mihajlovski K., Lazić V., Dramićanin M., Lisjak D. // *Colloids and surfaces. B, Biointerfaces* – 2023. – T. 224 – C.113198.
74. Goršak T. A functionalization strategy for the dispersion of permanently magnetic barium-hexaferrite nanoplatelets in complex biological media / Goršak T., Makovec D., Javornik U., Belec B., Kralj S., Lisjak D. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* – 2019. – T. 573 – C.119–127.
75. Anokhin E.O. Silica coated hard-magnetic strontium hexaferrite nanoparticles / Anokhin E.O., Trusov L.A., Kozlov D.A., Chumakov R.G., Sleptsova A.E., Uvarov O. V., Kozlov M.I., Petukhov D.I., Eliseev A.A., Kazin P.E. // *Advanced Powder Technology* – 2019. – T. 30 – № 9 – C.1976–1984.
76. Khabirova S. Novel candidate theranostic radiopharmaceutical based on strontium hexaferrite nanoparticles conjugated with azacrown ligand / Khabirova S., Aleshin G., Anokhin E., Shchukina A., Zubenko A., Fedorova O., Averin A., Trusov L., Kalmykov S. // *Dalton Transactions* – 2023. – T. 52 – № 6 – C.1731–1741.
77. Primc D. Composite nanoplatelets combining soft-magnetic iron oxide with hard-magnetic barium hexaferrite / Primc D., Makovec D. // *Nanoscale* – 2015. – T. 7 – № 6 – C.2688–2697.
78. Manglam M.K. Crystal structure and magnetic properties study on barium hexaferrite (BHF) and cobalt zinc ferrite (CZF) in composites / Manglam M.K., Mallick J., Kumari S., Pandey R., Kar M. // *Solid State Sciences* – 2021. – T. 113 – C.106529.

79. Maltoni P. Tuning the Magnetic Properties of Hard–Soft SrFe₁₂O₁₉/CoFe₂O₄ Nanostructures via Composition/Interphase Coupling / Maltoni P., Sarkar T., Barucca G., Varvaro G., Locardi F., Peddis D., Mathieu R. // *The Journal of Physical Chemistry C* – 2021. – Т. 125 – № 10 – С.5927–5936.
80. Maltoni P. Unraveling Exchange Coupling in Ferrites Nano-Heterostructures / Maltoni P., Barucca G., Rutkowski B., Spadaro M.C., Jönsson P.E., Varvaro G., Yaacoub N., Toro J.A. De, Peddis D., Mathieu R. // *Small* – 2024. – Т. 20 – № 10 – С.2304152.
81. López-Ortega A. Applications of exchange coupled bi-magnetic hard/soft and soft/hard magnetic core/shell nanoparticles / López-Ortega A., Estrader M., Salazar-Alvarez G., Roca A.G., Nogués J. // *Physics Reports* – 2015. – Т. 553 – С.1–32.
82. Gorbachev E.A. Sandwiched CoFe₂O₄/SrFe_{11.5}Al_{0.5}O₁₉/CoFe₂O₄ nanoparticles with exchange-coupling effect / Gorbachev E.A., Trusov L.A., Kovalenko A.D., Morozov A. V, Kazin P.E. // *Nanoscale* – 2021. – Т. 13 – № 43 – С.18340–18348.
83. Belec B. Novel Ba-hexaferrite structural variations stabilized on the nanoscale as building blocks for epitaxial bi-magnetic hard/soft sandwiched maghemite/hexaferrite/maghemite nanoplatelets with out-of-plane easy axis and enhanced magnetization / Belec B., Dražić G., Gyergyek S., Podmiljšak B., Goršak T., Komelj M., Nogués J., Makovec D. // *Nanoscale* – 2017. – Т. 9 – № 44 – С.17551–17560.
84. Anokhin E.O. Synthesis of Sandwiched Composite Nanomagnets by Epitaxial Growth of Fe₃O₄ Layers on SrFe₁₀Cr₂O₁₉ Nanoplates in High-Boiling Organic Solvent / Anokhin E.O., Deyankov D.A., Xia Z., Kozlyakova E.S., Lebedev V.A., Morozov A. V, Kozlov D.A., Nygaard R.R., Petukhov D.I., Trusov L.A. // *Nanomaterials* – 2023. – Т. 13 – № 1 – С.167.
85. Елисеев А.А. Организация магнитотвердых наночастиц гексаферрита в коллоидных растворах и на границах раздела фаз / Елисеев А.А. – 2021.
86. Анохин Е.О. Коллоидные частицы гексаферрита стронция: морфология, модификация поверхности, упорядочение / Анохин Е.О. – 2018.
87. Chen F. Multifunctional nanomedicine with silica: Role of silica in nanoparticles for theranostic, imaging, and drug monitoring / Chen F., Hableel G., Zhao E.R., Jokerst J. V // *Journal of Colloid and Interface Science* – 2018. – Т. 521 – С.261–279.
88. Odenbach S. Colloidal magnetic fluids: basics, development and application of ferrofluids / S. Odenbach / Springer, Berlin, Heidelberg, 2009.– 430с.
89. Chen N. Co₇Fe₃ and Co₇Fe₃@SiO₂ Nanospheres with Tunable Diameters for High-Performance Electromagnetic Wave Absorption / Chen N., Jiang J.-T., Xu C.-Y., Yuan Y., Gong Y.-X., Zhen L. // *ACS Applied Materials & Interfaces* – 2017. – Т. 9 – № 26 – С.21933–21941.

90. Taboada E. Nanospheres of Silica with an ϵ -Fe₂O₃ Single Crystal Nucleus / Taboada E., Gich M., Roig A. // *ACS Nano* – 2009. – T. 3 – № 11 – C.3377–3382.
91. Ji Y. Preparation of functionalized magnetic nanoparticulate sorbents for rapid extraction of biphenolic pollutants from environmental samples / Ji Y., Liu X., Guan M., Zhao C., Huang H., Zhang H., Wang C. // *Journal of Separation Science* – 2009. – T. 32 – № 12 – C.2139–2145.
92. Duan M. Core-shell composite nanoparticles with magnetic and temperature dual stimuli-responsive properties for removing emulsified oil / Duan M., Xu Z., Zhang Y., Fang S., Song X., Xiong Y. // *Advanced Powder Technology* – 2017. – T. 28 – № 5 – C.1291–1297.
93. Chen X. Magnetic separation and adsorptive performance for methylene blue of mesoporous NiFe₂O₄/SBA-15 nanocomposites / Chen X., Wang P., Xu J., Han Y., Jin H., Jin D., Peng X., Hong B., Li J., Yang Y., Ge H., Wang X. // *Advanced Powder Technology* – 2017. – T. 28 – № 9 – C.2087–2093.
94. Monaco I. Synthesis of Lipophilic Core–Shell Fe₃O₄@SiO₂@Au Nanoparticles and Polymeric Entrapment into Nanomicelles: A Novel Nanosystem for in Vivo Active Targeting and Magnetic Resonance–Photoacoustic Dual Imaging / Monaco I., Arena F., Biffi S., Locatelli E., Bortot B., Cava F. La, Marini G.M., Severini G.M., Terreno E., Comes Franchini M. // *Bioconjugate Chemistry* – 2017. – T. 28 – № 5 – C.1382–1390.
95. Knežević N.Ž. Magnetic mesoporous silica-based core/shell nanoparticles for biomedical applications / Knežević N.Ž., Ruiz-Hernández E., Hennink W.E., Vallet-Regí M. // *RSC Adv.* – 2013. – T. 3 – № 25 – C.9584–9593.
96. Beg M.S. Porous Fe₃O₄-SiO₂ core-shell nanorods as high-performance MRI contrast agent and drug delivery vehicle / Beg M.S., Mohapatra J., Pradhan L., Patkar D., Bahadur D. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2017. – T. 428 – C.340–347.
97. Bao Y. Magnetic nanoparticles: material engineering and emerging applications in lithography and biomedicine / Bao Y., Wen T., Samia A.C.S., Khandhar A., Krishnan K.M. // *Journal of Materials Science* – 2016. – T. 51 – № 1 – C.513–553.
98. Wagner J. Core shell particles consisting of cobalt ferrite and silica as model ferrofluids [CoFe₂O₄-SiO₂ core shell particles] / Wagner J., Autenrieth T., Hempelmann R. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2002. – T. 252 – C.4–6.
99. Wang Y. Self-assembling ϵ -Fe₂O₃/SiO₂ nanoparticles to nanoflakes with paramagnetic-class properties via a milling-etching route / Wang Y., Ma J., Zuo-Jiang S., Li Y., Li G., Chen K. // *Advanced Powder Technology* – 2019. – T. 30 – № 2 – C.277–283.
100. Zhao X. Preparation of silica-magnetite nanoparticle mixed hemimicelle sorbents for extraction of

several typical phenolic compounds from environmental water samples / Zhao X., Shi Y., Wang T., Cai Y., Jiang G. // *Journal of Chromatography A* – 2008. – T. 1188 – № 2 – C.140–147.

101. Fu W. Preparation and magnetic properties of SrFe₁₂O₁₉/SiO₂ nanocomposites with core-shell structure / Fu W., Yang H., Yu Q., Xu J., Pang X., Zou G. // *Materials Letters* – 2007. – T. 61 – № 11 – C.2187–2190.

102. Philipse A.P. Magnetic silica dispersions: preparation and stability of surface-modified silica particles with a magnetic core / Philipse A.P., Bruggen M.P.B. van, Pathmamanoharan C. // *Langmuir* – 1994. – T. 10 – № 1 – C.92–99.

103. Liu Q. Biaxial ferromagnetic liquid crystal colloids / Liu Q., Ackerman P.J., Lubensky T.C., Smalyukh I.I. // *Proceedings of the National Academy of Sciences* – 2016. – T. 113 – № 38 – C.10479 LP – 10484.

104. Papan J. Preparation of Barium-Hexaferrite/Gold Janus Nanoplatelets Using the Pickering Emulsion Method / Papan J., Hribar Boštjančič P., Mertelj A., Lisjak D. // *Nanomaterials* – 2021. – T. 11 – № 11.

105. Lisjak D. Formation of Fe(III)-phosphonate Coatings on Barium Hexaferrite Nanoplatelets for Porous Nanomagnets / Lisjak D., Hribar Boštjančič P., Mertelj A., Mavrič A., Valant M., Kovač J., Hudelja H., Kocjan A., Makovec D. // *ACS Omega* – 2020. – T. 5 – № 23 – C.14086–14095.

106. Lisjak D. Saturation magnetisation as an indicator of the disintegration of barium hexaferrite nanoplatelets during the surface functionalisation / Lisjak D., Arčon I., Poberžnik M., Herrero-Saboya G., Tufani A., Mavrič A., Valant M., Boštjančič P.H., Mertelj A., Makovec D., Martin-Samos L. // *Scientific Reports* – 2023. – T. 13 – № 1 – C.1092.

107. Zeng M. Autonomous Catalytic Nanomotors Based on 2D Magnetic Nanoplates / Zeng M., Huang D., Wang P., King D., Peng B., Luo J., Lei Q., Zhang L., Wang L., Shinde A., Shuai M., Clark N.A., Cheng Z. // *ACS Applied Nano Materials* – 2019. – T. 2 – № 3 – C.1267–1273.

108. Xu J. Rare earth permanent magnetic nanostructures: chemical design and microstructure control to optimize magnetic properties / Xu J., Zhu K., Gao S., Hou Y. // *Inorg. Chem. Front.* – 2021. – T. 8 – № 2 – C.383–395.

109. Zeng H. Exchange-coupled nanocomposite magnets by nanoparticle self-assembly / Zeng H., Li J., Liu J.P., Wang Z.L., Sun S. // *Nature* – 2002. – T. 420 – № 6914 – C.395–398.

110. Liu F. Exchange-coupled nanocomposites: chemical synthesis, characterization and applications / Liu F., Hou Y., Gao S. // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – T. 43 – № 23 – C.8098–8113.

111. López-Ortega A. Exploring the Magnetic Properties of Cobalt-Ferrite Nanoparticles for the

Development of a Rare-Earth-Free Permanent Magnet / López-Ortega A., Lottini E., Fernández C. de J., Sangregorio C. // *Chemistry of Materials* – 2015. – T. 27 – № 11 – C.4048–4056.

112. Julian Fernandez C. de Progress and Prospects of Hard Hexaferrites for Permanent Magnet Applications / Julian Fernandez C. de, Sangregorio C., la Figuera J. de, Belec B., Makovec D., Quesada A. // *Journal of Physics D: Applied Physics* – 2021. – T. 54 – № 15 – C.153001.

113. Bozorth R.M. Anisotropy and Magnetostriction of Some Ferrites / Bozorth R.M., Tilden E.F., Williams A.J. // *Phys. Rev.* – 1955. – T. 99 – № 6 – C.1788–1798.

114. Lima E. Bimagnetic CoO Core/CoFe₂O₄ Shell Nanoparticles: Synthesis and Magnetic Properties / Lima E., Winkler E.L., Tobia D., Troiani H.E., Zysler R.D., Agostinelli E., Fiorani D. // *Chemistry of Materials* – 2012. – T. 24 – № 3 – C.512–516.

115. Ohkoshi S. Nanometer-size hard magnetic ferrite exhibiting high optical-transparency and nonlinear optical-magnetolectric effect / Ohkoshi S., Namai A., Imoto K., Yoshikiyo M., Tarora W., Nakagawa K., Komine M., Miyamoto Y., Nasu T., Oka S., Tokoro H. // *Scientific Reports* – 2015. – T. 5 – № 1 – C.14414.

116. Gorbachev E. Tuning the particle size, natural ferromagnetic resonance frequency and magnetic properties of ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles prepared by a rapid sol–gel method / Gorbachev E., Soshnikov M., Wu M., Alyabyeva L., Myakishev D., Kozlyakova E., Lebedev V., Anokhin E., Gorshunov B., Brylev O., Kazin P., Trusov L. // *J. Mater. Chem. C* – 2021. – T. 9 – № 19 – C.6173–6179.

117. Gich M. High- and Low-Temperature Crystal and Magnetic Structures of ϵ -Fe₂O₃ and Their Correlation to Its Magnetic Properties / Gich M., Frontera C., Roig A., Taboada E., Molins E., Rechenberg H.R., Ardisson J.D., Macedo W.A.A., Ritter C., Hardy V., Sort J., Skumryev V., Nogués J. // *Chemistry of Materials* – 2006. – T. 18 – № 16 – C.3889–3897.

118. Kubániová D. Identification of ferric oxide polymorphs in nanoparticles prepared by sol-gel method and maximization of ϵ -Fe₂O₃ content / Kubániová D., Brázda P., Závěta K., Kmječ T., Klementová M., Kohout J. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2019. – T. 472 – C.96–103.

119. Makovec D. Synthesis of Plate-like Spinel Particles and Spinel-Hexaferrite Intergrowth Nanocomposite Particles Using the Hydrothermal Decomposition of Ba-Hexaferrite / Makovec D., Drogenik M. // *Crystal Growth & Design* – 2008. – T. 8 – № 7 – C.2182–2186.

120. Radmanesh M.A. Synthesis and magnetic properties of hard/soft SrFe₁₂O₁₉/Ni_{0.7}Zn_{0.3}Fe₂O₄ nanocomposite magnets / Radmanesh M.A., Seyyed Ebrahimi S.A. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2012. – T. 324 – № 19 – C.3094–3098.

121. Xia A. Facile hydrothermal synthesis of core/shell-like composite SrFe₁₂O₁₉/(Ni, Zn)Fe₂O₄

nanopowders and their magnetic properties / Xia A., Ren S., Zuo C., Zhang L., Xie M., Deng Y., Wu R., Xu W., Jin C., Liu X. // RSC Adv. – 2014. – T. 4 – № 36 – C.18885–18888.

122. Xu X. Magnetically self-assembled SrFe₁₂O₁₉/Fe–Co core/shell particles / Xu X., Park J., Hong Y.-K., Lane A.M. // Materials Chemistry and Physics – 2015. – T. 152 – C.9–12.

123. Xu X. Ex situ synthesis of magnetically exchange coupled SrFe₁₂O₁₉/Fe-Co composites / Xu X., Hong Y.-K., Park J., Lee W., Lane A.M. // AIP Advances – 2016. – T. 6 – № 5 – C.56026.

124. Gorbachev E.A. Synthesis and magnetic properties of the exchange-coupled SrFe_{10.7}Al_{1.3}O₁₉/Co composite / Gorbachev E.A., Trusov L.A., Sleptsova A.E., Anokhin E.O., Zaitsev D.D., Vasiliev A. V., Eliseev A.A., Kazin P.E. // Mendeleev Communications – 2018. – T. 28 – № 4 – C.401–403.

125. Primc D. Synthesis of composite nanoparticles using co-precipitation of a magnetic iron-oxide shell onto core nanoparticles / Primc D., Belec B., Makovec D. // Journal of Nanoparticle Research – 2016. – T. 18 – № 3 – C.64.

126. Lukatskaya M.R. Controlled way to prepare quasi-1D nanostructures with complex chemical composition in porous anodic alumina / Lukatskaya M.R., Trusov L.A., Eliseev A.A., Lukashin A. V., Jansen M., Kazin P.E., Napolskii K.S. // Chem. Commun. – 2011. – T. 47 – № 8 – C.2396–2398.

127. Stöber W. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range / Stöber W., Fink A., Bohn E. // Journal of Colloid and Interface Science – 1968. – T. 26 – № 1 – C.62–69.

128. Deng Y.-H. Investigation of formation of silica-coated magnetite nanoparticles via sol-gel approach / Deng Y.-H., Wang C.-C., Hu J.-H., Yang W.-L., Fu S.-K. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects – 2005. – T. 262 – № 1 – C.87–93.

129. Song Q. Shape Control and Associated Magnetic Properties of Spinel Cobalt Ferrite Nanocrystals / Song Q., Zhang Z.J. // Journal of the American Chemical Society – 2004. – T. 126 – № 19 – C.6164–6168.

130. Song Q. Tuning the Thermal Stability of Molecular Precursors for the Nonhydrolytic Synthesis of Magnetic MnFe₂O₄ Spinel Nanocrystals / Song Q., Ding Y., Wang Z.L., Zhang Z.J. // Chemistry of Materials – 2007. – T. 19 – № 19 – C.4633–4638.

131. Lee J.-H. Exchange-coupled magnetic nanoparticles for efficient heat induction / Lee J.-H., Jang J., Choi J., Moon S.H., Noh S., Kim J., Kim J.-G., Kim I.-S., Park K.I., Cheon J. // Nature Nanotechnology – 2011. – T. 6 – № 7 – C.418–422.

132. Moon S.H. Ultrathin Interface Regime of Core–Shell Magnetic Nanoparticles for Effective Magnetism Tailoring / Moon S.H., Noh S., Lee J.-H., Shin T.-H., Lim Y., Cheon J. // Nano Letters – 2017. – T. 17 – № 2 – C.800–804.

133. Klinger M. Crystallographic Tool Box (CrysTBox): automated tools for transmission electron microscopists and crystallographers / Klinger M., Jäger A. // *Journal of Applied Crystallography* – 2015. – T. 48 – № 6.
134. Klinger M. More features, more tools, more CrysTBox / Klinger M. // *Journal of Applied Crystallography* – 2017. – T. 50.
135. Buschow K.H.J. *Physics of Magnetism and Magnetic Materials* / K. H. J. Buschow, F. R. de Boer – Springer US, 2003.
136. Stoner E.C. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys / Stoner E.C., Wohlfarth E.P. // *IEEE Transactions on Magnetics* – 1991. – T. 27 – № 4 – C.3475–3518.
137. Stoner E.C. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys / Stoner E.C., Wohlfarth E.P. // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* – 1948. – T. 240 – № 826 – C.599–642.
138. Chen J. Hard magnetic colloidal nanoplates with tunable size for magneto-optical applications / Chen J., Duan J., Anokhin E.O., Xia Z., Svetogorov R., Semina A.A., Nygaard R.R., Eliseev A.A., Gorbachev E.A., Trusov L.A. // *J. Mater. Chem. C* – 2024. – T. 12 – № 37 – C.14865–14875.
139. Wu L. Structure Determination and Relative Properties of Novel Cubic Borates $MM'_{4}(BO_{3})_{3}$ ($M = Li, M' = Sr; M = Na, M' = Sr, Ba$) / Wu L., Chen X.L., Li H., He M., Xu Y.P., Li X.Z. // *Inorganic Chemistry* – 2005. – T. 44 – № 18 – C.6409–6414.
140. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / Shannon R.D. // *Acta Crystallographica Section A* – 1976. – T. 32 – № 5 – C.751–767.
141. Holand W. *Glass Ceramic Technology* / W. Holand, G. H. Beall – Hoboken, New Jersey: Wiley, 2019. Вып. Third Edit– 448c.
142. Sandiumenge F. X-ray profile analysis of cation distribution in $SrAl_xFe_{12-x}O_{19}$ solid solution / Sandiumenge F., Gali S., Rodriguez J. // *Materials Research Bulletin* – 1988. – T. 23 – № 5 – C.685–692.
143. Gorbachev E.A. High-coercivity hexaferrite ceramics featuring sub-terahertz ferromagnetic resonance / Gorbachev E.A., Trusov L.A., Alyabyeva L.N., Roslyakov I. V, Lebedev V.A., Kozlyakova E.S., Magdysyuk O. V, Sobolev A. V, Glazkova I.S., Beloshapkin S.A., Gorshunov B.P., Kazin P.E. // *Mater. Horiz.* – 2022. – T. 9 – № 4 – C.1264–1272.
144. Gorbachev E.A. Tuning the microstructure, magnetostatic and magnetodynamic properties of highly Al-substituted M-type Sr/Ca hexaferrites prepared by citrate-nitrate auto-combustion method /

Gorbachev E.A., Lebedev V.A., Kozlyakova E.S., Alyabyeva L.N., Ahmed A., Cervellino A., Trusov L.A. // *Ceramics International* – 2023. – T. 49 – № 16 – C.26411–26419.

145. Li J. Field modulation of light transmission through ferrofluid film / Li J., Liu X., Lin Y., Bai L., Li Q., Chen X., Wang A. // *Applied Physics Letters* – 2007. – T. 91 – № 25 – C.253108.

146. Kruse T. Agglomeration and chain formation in ferrofluids: Two-dimensional x-ray scattering / Kruse T., Krauthäuser H.-G., Spanoudaki A., Pelster R. // *Phys. Rev. B* – 2003. – T. 67 – № 9 – C.94206.

147. Kuipers B.W.M. Complex magnetic susceptibility setup for spectroscopy in the extremely low-frequency range / Kuipers B.W.M., Bakelaar I.A., Klokkenburg M., Ern  B.H. // *Review of Scientific Instruments* – 2008. – T. 79 – № 1 – C.13901.

148. Ern  B.H. Low-frequency complex magnetic susceptibility of magnetic composite microspheres in colloidal dispersion / Ern  B.H., Claesson M., Sacanna S., Klokkenburg M., Bakelaar E., Kuipers B.W.M. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2007. – T. 311 – № 1 – C.145–149.

149. Zhang Y. A perspective on magnetic microfluidics: Towards an intelligent future / Zhang Y., Zhou A., Chen S., Lum G.Z., Zhang X. // *Biomicrofluidics* – 2022. – T. 16 – № 1 – C.11301.

150. Kim D.-H. Biofunctionalized magnetic-vortex microdiscs for targeted cancer-cell destruction / Kim D.-H., Rozhkova E.A., Ulasov I. V, Bader S.D., Rajh T., Lesniak M.S., Novosad V. // *Nature Materials* – 2010. – T. 9 – № 2 – C.165–171.

151. Trusov L.A. Ca–Al double-substituted strontium hexaferrites with giant coercivity / Trusov L.A., Gorbachev E.A., Lebedev V.A., Sleptsova A.E., Roslyakov I. V, Kozlyakova E.S., Vasiliev A. V, Dinnebier R.E., Jansen M., Kazin P.E. // *Chem. Commun.* – 2018. – T. 54 – № 5 – C.479–482.

152. Lim J. Characterization of magnetic nanoparticle by dynamic light scattering / Lim J., Yeap S.P., Che H.X., Low S.C. // *Nanoscale Research Letters* – 2013. – T. 8 – № 1 – C.381.

153. Lutterotti L. Quantitative Analysis of Silicate Glass in Ceramic Materials by the Rietveld Method *Materials Science Forum* / Trans Tech Publications Ltd, 1998. – 87–92c.

154. Hong T. Enhanced Oxygen Reduction Activity on Ruddlesden–Popper Phase Decorated $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ 3D Heterostructured Cathode for Solid Oxide Fuel Cells / Hong T., Zhao M., Brinkman K., Chen F., Xia C. // *ACS Applied Materials & Interfaces* – 2017. – T. 9 – № 10 – C.8659–8668.

155. American Society for Testing and Materials 1985 Annual Book of ASTM Standards / American Society for Testing and Materials – ASTM, 1985.

156. Zhang E. Dynamic Magnetic Fields Remote-Control Apoptosis via Nanoparticle Rotation / Zhang E., Kircher M.F., Koch M., Eliasson L., Goldberg S.N., Renstr m E. // *ACS Nano* – 2014. – T. 8 – № 4 – C.3192–3201.

157. Hapuarachchige S. Non-Temperature Induced Effects of Magnetized Iron Oxide Nanoparticles in Alternating Magnetic Field in Cancer Cells / Hapuarachchige S., Kato Y., Ngen E.J., Smith B., Delannoy M., Artemov D. // PLOS ONE – 2016. – T. 11 – № 5 – C.1–12.
158. Cheng Y. Rotating magnetic field induced oscillation of magnetic particles for in vivo mechanical destruction of malignant glioma / Cheng Y., Muroski M.E., Petit D.C.M.C., Mansell R., Vemulkar T., Morshed R.A., Han Y., Balyasnikova I. V, Horbinski C.M., Huang X., Zhang L., Cowburn R.P., Lesniak M.S. // Journal of Controlled Release – 2016. – T. 223 – C.75–84.
159. Wong D.S.H. Magnetically Tuning Tether Mobility of Integrin Ligand Regulates Adhesion, Spreading, and Differentiation of Stem Cells / Wong D.S.H., Li J., Yan X., Wang B., Li R., Zhang L., Bian L. // Nano Letters – 2017. – T. 17 – № 3 – C.1685–1695.
160. Pellico J. Radiolabelling of nanomaterials for medical imaging and therapy / Pellico J., Gawne P.J., Rosales R. de // Chem. Soc. Rev. – 2021. – T. 50 – № 5 – C.3355–3423.
161. Goel S. Positron emission tomography and nanotechnology: A dynamic duo for cancer theranostics. / Goel S., England C.G., Chen F., Cai W. // Advanced drug delivery reviews – 2017. – T. 113 – C.157–176.
162. Ge J. Radiolabeling nanomaterials for multimodality imaging: New insights into nuclear medicine and cancer diagnosis / Ge J., Zhang Q., Zeng J., Gu Z., Gao M. // Biomaterials – 2020. – T. 228 – C.119553.
163. Ferrari M. Cancer nanotechnology: opportunities and challenges / Ferrari M. // Nature Reviews Cancer – 2005. – T. 5 – № 3 – C.161–171.
164. Bárcena C. Applications of Magnetic Nanoparticles in Biomedicine / под ред. J.P. Liu, E. Fullerton, O. Gutfleisch, D.J. Sellmyer. Boston, MA: Springer US, 2009. – 591–626c.
165. Pichler B.J. PET/MRI: Paving the Way for the Next Generation of Clinical Multimodality Imaging Applications / Pichler B.J., Kolb A., Nägele T., Schlemmer H.-P. // Journal of Nuclear Medicine – 2010. – T. 51 – № 3 – C.333–336.
166. Martí-Bonmatí L. Multimodality imaging techniques / Martí-Bonmatí L., Sopena R., Bartumeus P., Sopena P. // Contrast Media & Molecular Imaging – 2010. – T. 5 – № 4 – C.180–189.
167. Cao W. Spray-Deposited Anisotropic Ferromagnetic Hybrid Polymer Films of PS-*b*-PMMA and Strontium Hexaferrite Magnetic Nanoplatelets / Cao W., Yin S., Plank M., Chumakov A., Opel M., Chen W., Kreuzer L.P., Heger J.E., Gallei M., Brett C.J., Schwartzkopf M., Eliseev A.A., Anokhin E.O., Trusov L.A., Roth S. V, Müller-Buschbaum P. // ACS Applied Materials & Interfaces – 2021. – T. 13 – № 1 – C.1592–1602.

168. Nguyen T.N.A. Depth-Dependent Magnetization Profiles of Hybrid Exchange Springs / Nguyen T.N.A., Knut R., Fallahi V., Chung S., Le Q.T., Mohseni S.M., Karis O., Peredkov S., Dumas R.K., Miller C.W., Åkerman J. // *Phys. Rev. Applied* – 2014. – T. 2 – № 4 – C.44014.
169. Makovec D. Adaptation of the Crystal Structure to the Confined Size of Mixed-oxide Nanoparticles / Makovec D. // *Acta Chimica Slovenica* – 2022. – T. 69 – № 4 – C.756–771.
170. Markelova M. Multiferroic h-LuFeO₃ Thin Films on (111) and (100) Surfaces of YSZ Substrates: An Experimental and Theoretical Study / Markelova M., Nygaard R., Tsybarenko D., Shurkina A., Abramov A., Amelichev V., Makarevich A., Vasiliev A., Kaul A. // *ACS Applied Electronic Materials* – 2021. – T. 3 – № 2 – C.1015–1022.
171. Cao L. Size and shape effects on Curie temperature of ferromagnetic nanoparticles / Cao L., Xie D., Guo M., Park H.S., Fujita T. // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* – 2007. – T. 17 – № 6 – C.1451–1455.
172. Shirk B. Theoretical and experimental aspects of coercivity versus particle size for barium ferrite / Shirk B., Buessem W. // *IEEE Transactions on Magnetics* – 1971. – T. 7 – № 3 – C.659–663.
173. Guimarães A.P. Principles of Nanomagnetism / A. P. Guimarães – Springer, Berlin, Heidelberg, 2009. Вып. 1– 224с.

Благодарности

Я выражаю искреннюю благодарность множеству людей. Среди них мои родные и близкие, друзья и товарищи, коллеги и студенты, мои преподаватели и руководители, все те, кто помогли мне морально и практически на протяжении всего моего пути в науке, начиная со студенчества и до этого момента. Я благодарю:

Свою супругу и товарища по науке Софью Юрьевну Хабирову, свою семью и родных.

Всех людей, когда-либо работавших в дружном коллективе группы новых магнитных материалов:

Лев Артемович Трусков, Павел Евгеньевич Казин, Александр Витальевич Васильев, Артем Анатольевич Елисеев, Владимир Викторович Королёв, Евгений Андреевич Горбачев, Анастасия Евгеньевна Слепцова, Данила Андреевич Деянков, Макарий Игоревич Козлов, Андрей Дмитриевич Кобелев, Максим Андреевич Карпов, Михаил Александрович Зыкин.

Своих друзей и товарищей:

Даниил Андреевич Козлов, Алексей Павлович Леонтьев, Андрей Александрович Тихонов, Тамуна Бахия, Анатолий Владимирович Морозов, Алексей Александрович Тишкин, Александр Григорьевич Соболев, Снежана Алексеевна Тихонова, Николай Константинович Орлов, Денис Михайлович Антипин, Алексей Анатольевич Чепига, Геннадий Валерьевич Борисенко, Наталья Михайловна Панина.

Преподавателей и коллег:

Алексей Викторович Гаршев, Андрей Анатольевич Елисеев, Екатерина Сергеевна Козлякова, Глеб Юрьевич Алёшин, Василий Александрович Лебедев, Илья Владимирович Росляков, Дмитрий Игоревич Петухов, Рой Роевич Нигаард, Анастасия Сергеевна Приходько, Андрей Петрович Чумаков, Ратибор Григорьевич Чумаков, Александр Олегович Ревенко.