

На правах рукописи

Гареев Камиль Газинурович

**МАГНИТНЫЕ КОМПОЗИТЫ
НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ $\text{MeO}_n\text{-Fe}_2\text{O}_3$,
ИНТЕГРИРОВАННЫХ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ МАТРИЦУ
ДИОКСИДА КРЕМНИЯ**

Специальность 05.27.06 – Технология и оборудование для производства
полупроводников, материалов и приборов электронной техники

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2014

Работа выполнена на кафедре микро- и наноэлектроники Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)

Научный руководитель: **Лучинин Виктор Викторович**,
заведующий кафедрой микро- и
наноэлектроники СПбГЭТУ «ЛЭТИ»
доктор технических наук

Официальные оппоненты: **Павлов Геннадий Дмитриевич**, доктор
технических наук, старший научный
сотрудник, заместитель генерального
директора ОАО «Завод-Магнетон»

Луцев Леонид Владимирович,
кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник Физико-
технического института им. А. Ф. Иоффе
РАН

Ведущая организация: ОАО «НИИ Феррит-Домен», Санкт-
Петербург

Защита состоится «__» ноября 2014 года в ___ часов на заседании
диссертационного совета Д 212.238.04 при Санкт-Петербургском
государственном электротехническом университете «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова
(Ленина) по адресу: 197376, Санкт-Петербург, ул. проф. Попова, 5.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте университета:
<http://www.eltech.ru>

Автореферат разослан «__» _____ 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.238.04

Мошников В. А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В настоящее время среди перспективных магнитных материалов следует выделить наноструктурированные композиты в виде слоев и коллоидных частиц, которые синтезируются химическими методами. Такие материалы могут использоваться в электронике и биомедицине в качестве поглотителей электромагнитной энергии, контрастирующих агентов для магнитно-резонансной томографии и препаратов гипертермической терапии.

Следует отметить, что применение наноструктурированных композитных слоев при решении таких задач, как электромагнитное экранирование, позволяет управлять частотными характеристиками магнитных потерь без изменения основного наполнителя (нано- или микрокристаллического феррита) благодаря изменению формы и размеров магнитных частиц, задаваемых немагнитным компонентом. Увеличение погонного затухания при использовании небольших (по массе) добавок высокодисперсных частиц, получаемых химическими методами, дает возможность значительно уменьшить массогабаритные показатели экранирующих слоев или, при сохранении толщины, достичь существенного поглощения на частотах естественного ферромагнитного резонанса используемых ферритов.

Коммерческие препараты в виде магнитных наночастиц, стабилизированных органическими или неорганическими оболочками, в последние годы широко используются при изучении свойств контрастирующих агентов для магниторезонансной томографии, адресной терапии и гипертермии. Развитие технологии химического синтеза неорганических коллоидных нанокompозитов с внешней магнитной оболочкой, обладающими особыми функциональными свойствами, такими как наличие магнитного гистерезиса при сохранении седиментационной устойчивости и эффективности спин-спиновой релаксации протонов воды, создает условия для реализации нового этапа поисковых исследований в биомедицине.

Цель работы: разработка на основе золь-гель технологии процессов синтеза магнитных композитов, интегрирующих наноразмерные частицы $\text{MeO}_n\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в объеме или на поверхности диэлектрической аморфной матрицы диоксида кремния, для их применения в качестве радиопоглощающих материалов и контрастирующих агентов биомедицинского назначения. Достижение поставленной цели требует решения следующих **основных задач:**

1. Разработка технологии синтеза магнитных композитных слоев в виде наноразмерных частиц $\text{MeO}_n\text{-Fe}_2\text{O}_3$, интегрированных в матрицу диоксида кремния.
2. Разработка технологии синтеза магнитных коллоидных нанокompозитов в виде кластеров диоксида кремния с оболочкой из наночастиц оксида железа.
3. Исследование структуры и химического состава синтезируемых магнитных композитов в виде слоев и коллоидных частиц.
4. Определение магнитных характеристик синтезируемых композитов.
5. Оценка возможности применения магнитных композитных слоев на основе наноразмерных частиц $\text{MeO}_n\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в аморфной диэлектрической матрице диоксида

кремния в качестве радиопоглощающих материалов и коллоидных частиц $\text{FeO}_n\text{-SiO}_2$ как контрастирующих агентов биомедицинского назначения.

Объект исследования

Магнитные композиты на основе наноразмерных частиц $\text{MeO}_n\text{-Fe}_2\text{O}_3$, интегрированных в объем или на поверхность диэлектрической аморфной матрицы диоксида кремния, структура композитов и их магнитные свойства.

Методы исследования

- структура и химический состав: рентгеновская и электронная дифракция, рентгеноспектральный микроанализ, Оже-спектроскопия, растровая электронная и атомно-силовая микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света, тепловая десорбция азота;
- низко- и высокочастотные магнитные характеристики: вибрационная магнитометрия; измерение нелинейной компоненты намагниченности, магнитных потерь в микрополосковой линии и эффективности электромагнитного экранирования; определение времени спин-спиновой релаксации протонов воды.

Научная новизна работы:

1. Впервые показано, что получение магнитных композитов на основе наноразмерных частиц $\text{MeO}_n\text{-Fe}_2\text{O}_3$ как в виде тонких слоев, так и коллоидов может быть реализовано в рамках единого технологического подхода, в основе которого лежит общий принцип изменения базовых функциональных характеристик синтезируемых наноматериалов через интеграцию магнитных частиц с диэлектрической матрицей диоксида кремния при вариации ее структуры и процентного содержания в композите;

2. Обнаружено, что вариация процентного содержания диэлектрической аморфной матрицы диоксида кремния в составе композита позволяет управлять температурой формирования нанокристаллических ферритовых фаз и обеспечивает возможность существенного снижения температуры синтеза магнитных нанокompозитов;

3. Экспериментально определены основные технологические факторы управления структурными параметрами и магнитными характеристиками синтезируемых композитов на основе наноразмерных частиц $\text{MeO}_n\text{-Fe}_2\text{O}_3$, интегрированных в аморфную диэлектрическую матрицу диоксида кремния;

4. Установлено, что синтезированные неорганические коллоидные нанокompозиты $\text{FeO}_n\text{-SiO}_2$ отличаются от традиционных коллоидных систем на основе магнитных наночастиц с органической оболочкой сохранением остаточной намагниченности после снятия внешнего магнитного поля при обеспечении коллоидом седиментационной устойчивости и эффективности спин-спиновой релаксации протонов воды.

Достоверность полученных результатов обоснована сравнительным анализом экспериментальных данных, полученных с помощью широкого спектра современных методик исследования, контролем условий эксперимента, взаимосвязью и логической

последовательностью полученных экспериментальных результатов, обоснованностью их интерпретации, а также использованием современных литературных источников.

Практическая значимость полученных в работе результатов заключается в следующем:

1. Предложена технология получения наноструктурированных материалов с возможностью изменения в широких пределах их основных магнитных характеристик (намагниченность насыщения, магнитная проницаемость, коэрцитивная сила, частотная зависимость магнитных потерь), в основе управления которыми лежит выбор прекурсора оксида металла (*d*- или *f*-элемент), содержание аморфной фазы SiO₂ и режим термообработки;

2. Показана возможность создания новых композитных радиопоглощающих материалов с управляемой частотной характеристикой потерь и повышенным погонным затуханием в заданном диапазоне частот, основанных на коммерчески доступных порошках ферритов с добавками высокодисперсного порошка SiO₂, полученного золь-гель методом;

3. Полученные коллоидные растворы наночастиц FeO_n-SiO₂ не уступают по ряду технических характеристик (седиментационная устойчивость, времена спин-спиновой релаксации протонов воды) коммерческим препаратам на основе органо-неорганических коллоидных магнитных композитов, при этом предлагаемая технология обеспечивает упрощение процесса производства наночастиц с сохранением остаточной намагниченности после снятия внешнего магнитного поля.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Эффективное управление магнитными свойствами композитов MeO_n-Fe₂O₃-SiO₂ с наноразмерными частицами ферритов может обеспечиваться путем изменения содержания прекурсора диоксида кремния в золе при сохранении соотношения между прекурсорами оксидов железа и двухвалентного металла.

2. Композиты на основе пористой матрицы диоксида кремния с инкапсулированными нанокристаллическими оксидами металлов подгруппы железа при температуре отжига 600 °С могут приобретать ферромагнитные свойства.

3. В условиях коллоидных растворов на основе композитов FeO_n-SiO₂ возникновение магнитного гистерезиса связано с магнитоэлектронным взаимодействием отдельных наночастиц FeO_n, находящихся во внешней оболочке кластера SiO₂, с образованием протяженных агрегатов из частиц FeO_n-SiO₂, сохраняющих свою устойчивость после снятия магнитного поля.

Реализация результатов работы:

Результаты диссертационной работы использованы при подготовке учебного пособия (Гареев К.Г., Мирошкин В.П. Физические основы магнитных материалов: учеб. пособие / Под ред. В.П. Мирошкина. - СПб.: Электронстандарт-Принт, 2014. - 408 с.), лекционного курса и лабораторного практикума по дисциплине «Магнитная электроника».

Результаты работы использованы при выполнении научно-исследовательских работ в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России»

на 2009-2013 гг., программы «У.М.Н.И.К.» Фонда содействию развития малых форм предприятий в научно-технической сфере, гранта РФФИ № 14-03-31534 и государственного контракта по теме ЦМИД-252. Получен акт об использовании результатов диссертационной работы в ООО «Инновационный магнитный центр» при реализации НИР по разработке радиопоглощающих покрытий.

Апробация результатов диссертационной работы. Результаты работы были представлены на международных конференциях: IX Международная конференция и VIII Школа молодых ученых «Кремний-2012»; VIII Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники»; III Международная конференция «Наноструктурные материалы – 2012: Россия – Украина – Беларусь», 2012 г.; 21st Int. Symp. «Nanostructures: Physics and Technology», 2013 г.; International Symposium and Summer School in Saint Petersburg “Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter”, 2013 г.; 10th International Conference on the Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers, 2014 г.

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 44 печатных работах, в том числе:

— в 16 статьях, опубликованных в научных журналах, рекомендованных в действующем списке ВАК;

— в 28 тезисах докладов на научных конференциях различного уровня.

Личный вклад автора включал разработку технологии получения магнитных нанокомпозитов двух видов, синтез экспериментальных образцов, анализ их кристаллической структуры методами рентгеновской и электронной дифракции, диагностику микроструктуры методом тепловой десорбции азота, участие в анализе образцов методами растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа, ЯМР-релаксометрии, вибрационной магнитометрии, измерении нелинейной компоненты намагниченности и диагностике электромагнитных экранирующих свойств, а также участие в обсуждении экспериментальных результатов и подготовке научных статей и тезисов докладов конференций.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. В диссертации содержится 102 рисунка, 14 таблиц и список цитированной литературы из 93 наименований. Общий объем диссертации составляет 150 страниц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выполненных исследований, поставлены цель и задачи работы, отмечены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации представляет собой литературный обзор, посвященный анализу свойств магнитных наноструктурированных материалов и их особенностям по отношению к традиционно используемым в различных областях электроники, в том числе на основе соединений редкоземельных металлов. Рассмотрены актуальные направления применения магнитных нанокомпозитов и сравнение основных химических методов их получения. Показано, что одним из актуальных направлений исследований может являться синтез магнитных композитов в виде наночастиц, интегрированных в диэлектрическую матрицу через их инкапсулирование или матричный синтез на поверхности диэлектрического субстрата.

Вторая глава содержит описание используемого технологического процесса, обобщенную модель взаимосвязи структуры и магнитных свойств с технологическими параметрами, а также результаты экспериментального исследования композитов на основе системы « α -оксид железа – диоксид кремния», трех- и четырех компонентных систем вида $MeO_n-Fe_2O_3-SiO_2$, не содержащих обнаруживаемых методом рентгеновской дифракции количеств ферритовых фаз.

В рамках предлагаемой единой технологической схемы (рис. 1), были приготовлены экспериментальные образцы, представляющие собой слои, высокодисперсные порошки и коллоидные растворы.

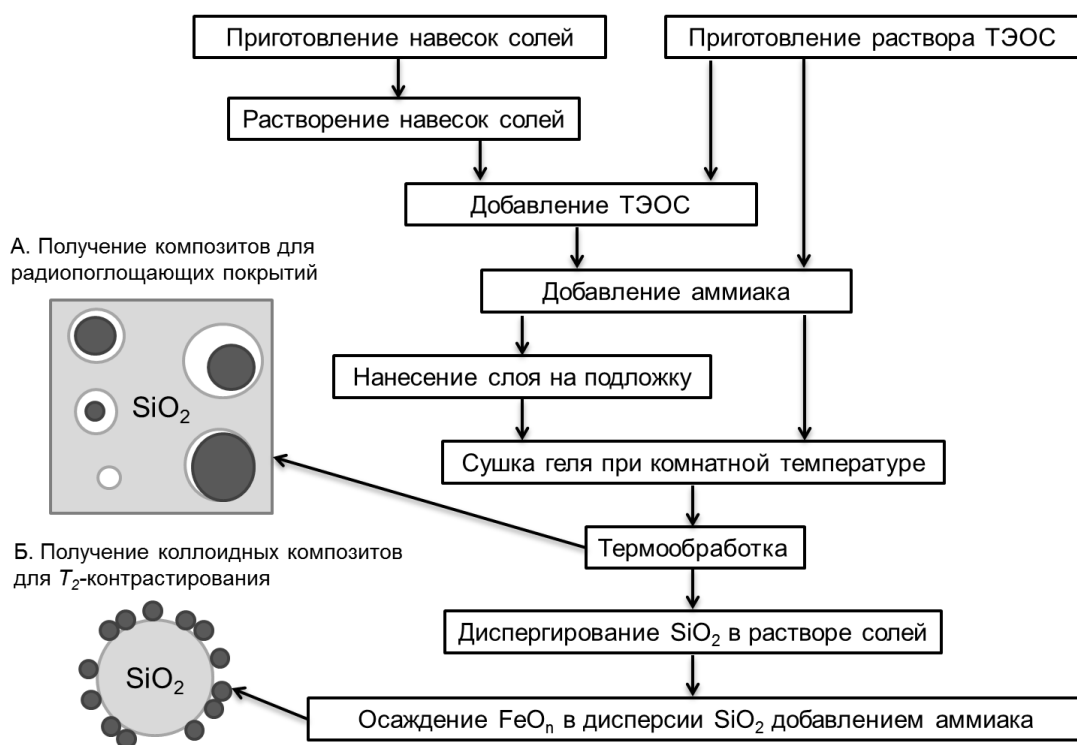


Рисунок 1 - Общая схема технологического процесса получения магнитных композитов на основе наноразмерных частиц $MeO_n-Fe_2O_3$ и аморфного диоксида кремния

Подготовленные навески неорганических солей металлов растворяли для достижения требуемой концентрации. После завершения процесса растворения солей добавляли тетраэтоксисилан (ТЭОС) и для ускорения процесса гелирования использовали водный раствор аммиака. После удаления растворителя гели подвергали

отжигу при температуре 300...1100 °С в керамическом тигле. Выбор температуры был основан на данных литературы и проведенных экспериментов: для композитов на основе простых оксидов 300...600 °С, на основе феррошпинелей 600...1100 °С и на основе феррогранатов 1000...1100 °С.

Для получения слоев приготовленные золи наносили на поверхности предварительно очищенных подложек (предметное стекло и кремний) центрифугированием и производили термообработку. В рамках представленной схемы для дальнейшего приготовления коллоидных наночастиц оксида железа на основе из диоксида кремния прошедший термообработку при 300 °С гель на основе SiO₂ диспергировали повторно в водном растворе хлорида и сульфата железа. Затем производили осаждение оксида железа добавлением водного раствора аммиака.

Полученные экспериментальные образцы представляли собой композит на основе аморфной матрицы диоксида кремния и интегрированных в ней наноразмерных частиц оксидов металлов и ферритов. На основании результатов экспериментальных исследований, изложенных в диссертации, была предложена общая схема управления структурой и свойствами двух видов магнитных нанокompозитов, приведенная на рис. 2.



Рисунок 2 – Схема управления структурой и магнитными свойствами двух видов нанокompозитов

Эксперименты по синтезу композитов «гематит – диоксид кремния» позволили установить диапазоны параметров технологического процесса, соответствующих мезопористой структуре SiO_2 с интегрированными наноразмерными частицами оксида железа. Эти результаты обосновали дальнейшее направление исследований – увеличение числа компонентов для сохранения нанокристаллического состояния магнитных оксидов в условиях повышенных температур отжига. Высокотемпературный отжиг традиционно используется при получении композитов на основе ферритов.

С ростом температуры отжига композита « α -оксид железа – кремнезем» происходит увеличение интенсивности рефлексов фазы гематита и их сужение, что свидетельствует об увеличении размеров кристаллитов оксида железа от 30 до 100 нм при варьировании условий отжига от 300 до 600 °С. Размер кристаллитов оценивался по размеру областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения, оценка которых производилась по формуле Шеррера [1]:

$$D = \frac{0,97\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

где D – размер зерна в Å; λ – длина волны ($\lambda_{\text{CrK}\alpha} = 2,291$ Å); β – ширина, обусловленная дисперсностью, θ – Брэгговский угол. Оценка ширины, обусловленной дисперсностью, проводилась с учетом инструментального уширения, определенного из эталонной рентгенограммы гематита, по формуле $\beta = 0,5(B - b + \sqrt{B(B - b)})$, учитывающей особенности формы дифракционных пиков, где b – ширина линии эталона, а B – полная ширина пика.

На основании данных, полученных при измерении удельной площади поверхности методом тепловой десорбции азота, была также осуществлена оценка среднего условного размера частиц в композитном порошке $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ в соответствии с формулой [2]

$$D = \frac{6}{S_{\text{уд}}\rho}, \quad (2)$$

где $\rho = 2,65$ г/см³ – истинная плотность диоксида кремния. При удельной площади поверхности 120 м²/г и температуре отжига 400 °С, и 45 м²/г при 700 °С имеет место увеличение размера частиц от 20 до 50 нм, что соответствует данным рентгеновской дифракции. Повышение содержания диоксида кремния в составе композита приводит к существенному возрастанию $S_{\text{уд}}$, от 110 м²/г до 310 м²/г, при снижении содержания хлорида железа относительно тетраэтоксисилана с 90 до 20 мол. %. Таким образом, была установлена роль диоксида кремния в структурообразовании композита, проявляющаяся в возможности управления размерами магнитных наночастиц и, как следствие, температурой формирования нанокристаллических ферритовых фаз путем вариации процентного содержания диэлектрической аморфной матрицы в составе композита.

При добавлении дополнительного прекурсора магнитного оксида (хлориды никеля и кобальта) получаемые композиты сохраняли мезопористую структуру при более высокой температуре отжига (при температуре 700 °С удельная площадь поверхности

достигала $300 \text{ м}^2/\text{г}$ и более) и проявляли свойства, типичные для магнитотвердого материала.

В третьей главе рассматриваются вопросы контроля микро- и наноструктуры, фазового состава и магнитных характеристик композитов, магнитный компонент которых представляет собой нанокристаллический феррит со структурой обращенной шпинели или граната. Целью данной части диссертационной работы была оценка

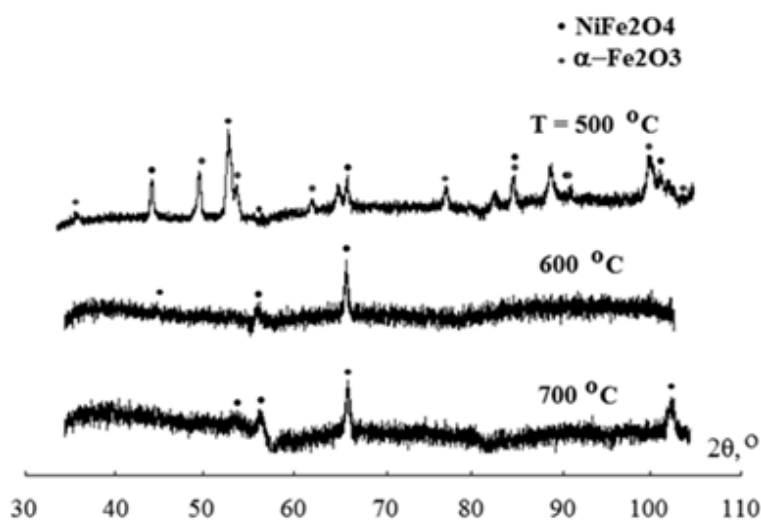


Рисунок 3 – Рентгенограммы порошков на основе системы $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, полученные из золя с 90 мол. % ТЭОС и отожженные при различных температурах шпинели.

На рис. 3 представлены рентгенограммы порошков на основе системы $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, полученные из золя с 90 мол. % ТЭОС и отожженные при различных температурах. Как видно из рисунка, уже при 600 °C фаза с ромбоэдрической структурой отсутствует.

Кроме образцов на основе феррошпинелей были приготовлены и изучены экспериментальные образцы на основе феррогранатов и, отдельно, магнетита. Рентгеноспектральный микроанализ слоев на основе феррограната иттрия не обнаружил наличие посторонних химических элементов, однако по результатам рентгеновской дифракции было установлено, что помимо фазы железо-итриевого граната (ЖИГ) в слое присутствуют оксиды железа и иттрия, а также ортоферрит иттрия. Кроме того, в отличие от слоя на основе магнетита, получение таких слоев требует отжига при температурах не менее 1000 °C . АСМ-изображение слоя на

возможности применения используемого технологического процесса при производстве радиопоглощающих покрытий для частотного диапазона $2...5 \text{ ГГц}$. В продолжение исследования процессов формирования кристаллических фаз в системах на основе феррошпинелей было изучено влияние увеличения содержания ТЭОС в исходном золе с целью изолировать отдельные частицы оксидов металлов и понизить температуру образования кристаллической фазы со структурой обращенной

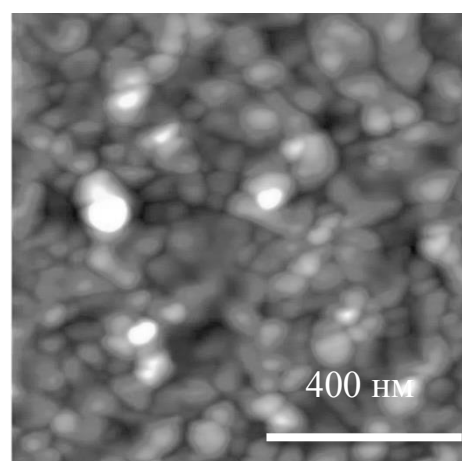


Рисунок 4 – АСМ-изображение слоя на основе феррограната иттрия, содержание ТЭОС в исходном золе 75 об. %, соотношение солей Fe и Y 30:70, $T_{\text{отж}} = 1100 \text{ °C}$

основе феррограната представлено на рис. 4.

Для измерения магнитных потерь в образцах был использован микрополосковый метод [3]. Магнитные потери L измерялись на замкнутой микрополосковой линии с волновым сопротивлением 50 Ом в частотном диапазоне 700 МГц...4 ГГц. Ширина микрополоска составляла 0,5 мм. Образцы располагались на краю ячейки в пучности магнитного поля распространяющейся микрополосковой моды. Расстояние D для всех образцов было одинаковым и равнялось 10 мм. Установка включала векторный анализатор Rohde-Schwarz ZVA-20. Все измерения проводились при комнатной температуре.

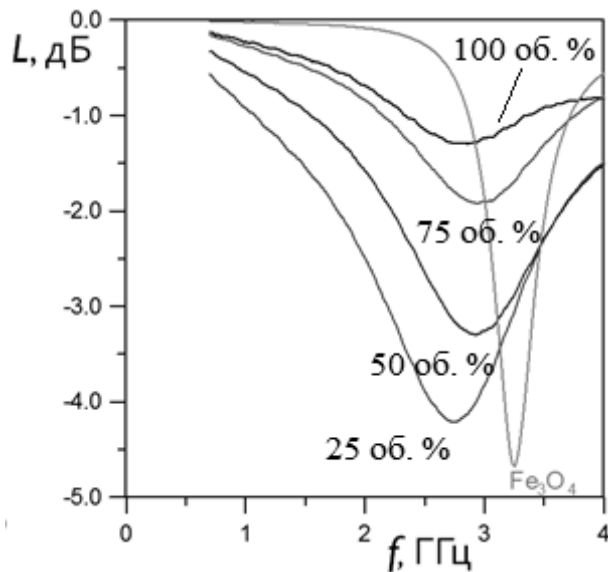


Рисунок 5 – Частотная зависимость потерь в слое $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ при различной объемной концентрации ТЭОС и эталонного порошка магнетита

положение максимума естественного ферромагнитного резонанса (ЕФР). При этом смещение положения максимума относительно объемного образца Fe_3O_4 достигает 0,5 ГГц. Аналогичная взаимосвязь состава нанокompозита и формы спектра получена для слоев на основе ЖИГ, при этом максимальная величина потерь достигает 12 дБ.

Для оценки возможности применения предложенного технологического процесса при производстве радиопоглощающих покрытий были проведены эксперименты по измерению эффективности экранирования. Для проведения данного эксперимента был изготовлен модифицированный образец, представляющий собой композит марганец-цинкового феррита 2500 НМС, порошка аморфного диоксида кремния, осажденного из золя с 70 об. % ТЭОС, и полиакрилатного латекса. Полученный путем прессования со связующим композит представлен

Результаты измерений представлены на рис. 5. L – магнитные потери микрополосковой моды, вызванные образцом. Концентрация ТЭОС в растворе 25, 50, 75 и 100 об. %. Наибольшие потери вносит образец с 25-процентным содержанием ТЭОС в растворе. Потери снижаются по мере роста объемной доли ТЭОС. Форма резонансных кривых и положение максимума потерь аналогична данным, приведенным в литературных источниках, например [4]. Изменение формы и размеров зерен магнетита, а также их взаимодействие, влияет на величину внутреннего магнитного поля, которое в свою очередь определяет

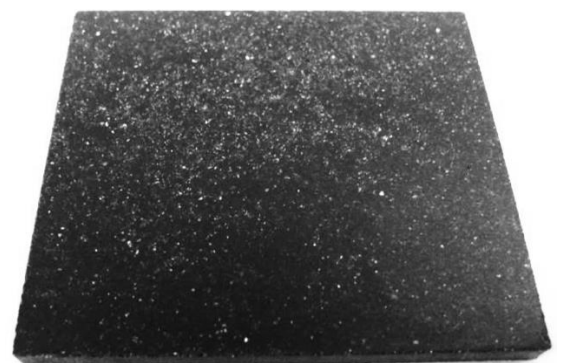


Рисунок 6 – Фотография композита на основе феррита 2500 НМС и аморфного SiO_2

на рис. 6. Предварительные экспериментальные результаты показали возможность достижения погонного затухания свыше 10 дБ/мм в диапазонах 2,4...2,5; 4,8...5; 7,2...7,5 ГГц.

Четвертая глава диссертации посвящена исследованию коллоидных частиц, полученных путем осаждения наночастиц оксида железа (магнетита и маггемита) на поверхности кластеров SiO_2 . Синтез коллоидных магнитных нанокомпозитов производился в два этапа, в соответствии со схемой на рис. 1, что позволило эффективно управлять структурой поверхности кластеров диоксида кремния и, как следствие, функциональными характеристиками композитных коллоидных частиц.

Согласно данным атомно-силовой микроскопии слоев, осажденных из коллоидных растворов, средний размер получаемых частиц диоксида кремния составляет порядка 100 нм. При этом сравнительный анализ кластеров диоксида кремния и композитных

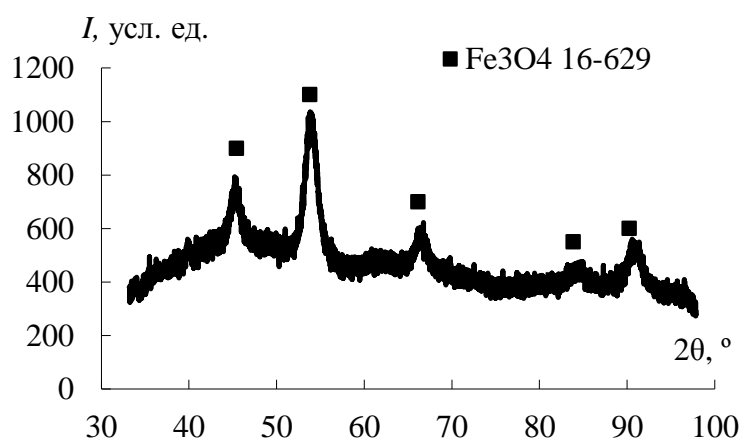


Рисунок 7 – Рентгенограмма высушенного осадка коллоидного раствора, полученного на основе золя с 30 об. % ТЭОС

частиц $\text{FeO}_n\text{-SiO}_2$ не обнаружил заметных различий их средних размеров, что позволило сделать предположение о размерах зерен оксида железа менее 10 нм. Оценка области когерентного рассеяния рентгеновских лучей по дифрактограмме осажденного слоя (рис. 7) на основании метода Дебая-Шеррера [1] показала значение, равное 8 нм. В соответствии с формулой (2), $b(53^\circ) = 0,0027$ рад, $B(53.6^\circ) = 0,015$ рад, $\beta = 0,0127$ и расчетное значение среднего

размера кристаллита магнетита $d \approx 8$ нм.

В ходе исследований было установлено, что под воздействием различных факторов, таких как химическое воздействие компонентов коллоидного раствора или нагрев, магнетит претерпевает превращение $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Зафиксировать присутствие фазы маггемита методом рентгеновской дифракции в ряде случаев оказывается невозможно [5], поэтому для диагностики была применена спектроскопия комбинационного рассеяния.

Определено характерное для наноразмерных частиц оксидов железа смещение положения максимумов полос [6], значение которого в данном случае зависело от удельной площади поверхности используемого порошка SiO_2 . С увеличением содержания ТЭОС в исходном золе положение максимума полосы, отвечающей колебаниям A_{1g} $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, приближается к соответствующему объемному материалу значению 229 см^{-1} [6].

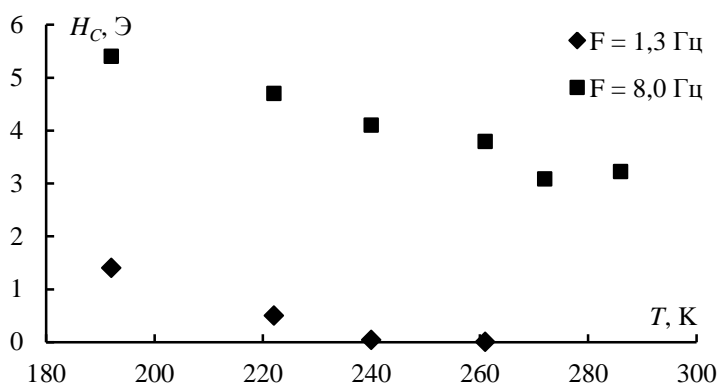


Рисунок 8 – Температурная зависимость коэрцитивной силы H_C коллоидных наноконкомпозитов FeO_n-SiO_2 при различных частотах развертки и амплитуде переменного сигнала 19,5 Э

непосредственно в растворе был использован метод измерения нелинейной компоненты намагниченности [7]. По результатам измерений была установлена зависимость коэрцитивной силы от частоты изменения квазистатического магнитного поля и температуры (рис. 8).

Для измерения удельного магнитного момента композитов методом вибрационной магнитометрии был получен высушенный осадок из коллоидного раствора. Согласно полученному результату, понижение температуры с 300 до 250 К приводит к росту коэрцитивной силы с 2 до 10 Э. При этом сложный вид зависимости удельного магнитного момента от температуры может быть обусловлен наличием нескольких фаз, дающих вклад в намагниченность, т.к. величина удельного магнитного момента насыщения M_s при температуре 300 К на 70 % ниже рассчитанной в предположении об одной магнитной фазе – магнетите. Наиболее вероятной причиной возникновения магнитного гистерезиса у образцов со средними размерами частиц менее 10 нм, с учетом имеющихся экспериментальных результатов, можно считать магнитостатическое взаимодействие [8] отдельных наночастиц оксида железа во внешней оболочке кластеров SiO_2 .

Как было установлено в ходе экспериментов, полученные коллоидные композиты характеризуются наличием магнитного гистерезиса и при воздействии на них внешнего магнитного поля формируют устойчивые протяженные агрегаты, сохраняющиеся после снятия внешнего воздействия. Формирование цепочек из частиц по направлению градиента магнитного поля иллюстрируют результаты исследования методом РЭМ, приведенные на рис. 9.

Анализ магнитных свойств образцов был выполнен двумя независимыми методами, результаты которых взаимно согласуются. Размеры зерен магнитного оксида составляют единицы нанометров, поэтому при нормальных условиях коллоидные частицы FeO_n-SiO_2 проявляли свойства, близкие к суперпарамагнитным. Для оценки магнитного состояния коллоидных частиц оксид железа – диоксид кремния

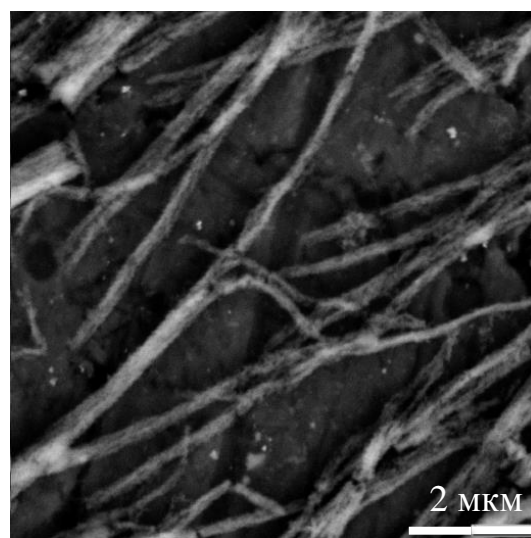


Рисунок 9 – РЭМ-изображение линейных агрегатов из частиц FeO_n-SiO_2

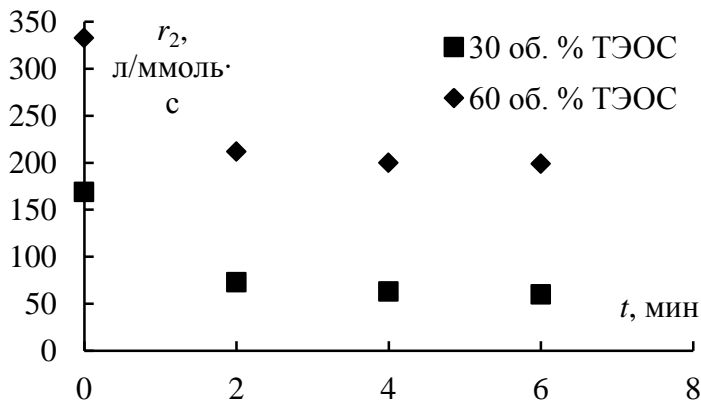


Рисунок 10 – Зависимости релаксационной эффективности r_2 от времени после начала измерения для образца, приготовленного при сушке образцов на основе растворов с различным содержанием ТЭОС

Исследуемые в настоящей работе коллоидные наноконпозиты по своим функциональным характеристикам соответствуют традиционным магнитным наночастицам на основе оксида железа в органической оболочке [9]. На рис. 10 приведены результаты измерения эффективности спин-спиновой релаксации протонов воды. При увеличении процентного содержания ТЭОС в золе с 30 до 60 об. % устойчивое значение релаксационной эффективности возрастает с 60 до 200 л/ммоль·с, что

обусловлено изменением удельной площади поверхности исходного диоксида кремния от 30 до 120 м²/г.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. В рамках единого технологического подхода разработана и реализована технология получения магнитных композитов на основе наноразмерных частиц $\text{MeO}_n\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и диоксида кремния в виде тонких слоев, представляющих собой композиты с интегрированными наночастицами ферритов, и коллоидных кластеров на основе SiO_2 с оболочкой из наночастиц оксида железа.

2. Использование аморфной матрицы SiO_2 позволяет получить магнитные наноконпозиты с размерами частиц оксидов металлов подгруппы железа 10...100 нм при условии выбора оптимального для данной системы режима термообработки.

3. Установлено, что путем изменения процентного содержания ТЭОС в исходном золе температура получения композитного магнитного материала может быть снижена на 500...600 °С относительно используемой в керамической технологии ферритов.

4. Композиты на основе аморфного диоксида кремния с нанокристаллическими частицами ферритов способны эффективно поглощать электромагнитное излучение в диапазоне частот 2...5 ГГц с изменением положения максимума поглощения, определяемым выбором магнитного оксида (Fe_3O_4 , $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$).

5. Получены образцы композитного радиопоглощающего материала на основе феррита марки 2500 НМС и аморфного диоксида кремния с погонным затуханием свыше 10 дБ/мм в частотных диапазонах 2,4...2,5; 4,8...5; 7,2...7,5 ГГц.

6. Методами атомно-силовой микроскопии, рентгеновской дифракции, тепловой десорбции азота, а также измерения нелинейной компоненты намагниченности и вибрационной магнитометрии установлено, что полученные коллоидные

наноконпозиты $\text{FeO}_n\text{-SiO}_2$ состоят из кластеров диоксида кремния диаметром 50...100 нм и оболочки из частиц оксида железа размерами менее 10 нм.

7. Синтезируемые коллоидные наноконпозиты $\text{FeO}_n\text{-SiO}_2$ отличаются от традиционных систем на основе магнитных наночастиц с органической оболочкой возможностью сохранения остаточной намагниченности после снятия внешнего магнитного поля при обеспечении коллоидом седиментационной устойчивости и эффективности спин-спиновой релаксации протонов воды.

8. Установлено, что эффективность спин-спиновой релаксации протонов воды для коллоидных наноконпозитов $\text{FeO}_n\text{-SiO}_2$ достигает 200 л/ммоль·с и определяется содержанием ТЭОС в исходном золе.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Штольц А.К., Медведев А.И., Курбатов Л.В. Рентгеновский анализ микронапряжений и размера областей когерентного рассеяния в поликристаллических материалах. Екатеринбург. ГОУ–ВПО УГТУ–УПИ, 2005. 23 с.
2. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. 2-е изд. М.: Химия, 1975. 512 с.
3. Lutsev L.V., Kazantseva N.E., Tchmutin I.A. et al. Dielectric and Magnetic Losses of Microwave Electromagnetic Radiation in Granular Structures with Ferromagnetic Nanoparticles // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2003, V.15, No. 22, pp. 3665-3681.
4. Kong I., Ahmad S.H., Abdullah M.H. et al. Magnetic and microwave absorbing properties of magnetite–thermoplastic natural rubber nanocomposites // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2010. V. 322. P. 3401–3409.
5. Sidhu P.S. Transformation of Trace Element-Substituted Maghemite to Hematite // *Clays and Clay Miner*. 1988. V. 36, Is. 1. 31-38.
6. Slavov L., Abrashev M.V., Merodiiska T. et al. Raman spectroscopy investigation of magnetite nanoparticles in ferrofluids // *J. of Magn. Magn. Mat*. 2010. V. 322, Is. 14. P. 1904-1911.
7. Ryzhov V.A., Lazuta A.V., Molkanov P.L. et al. Comparative Study of Heterogeneous Magnetic State above T_c in $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{CoO}_3$ Cobaltite and $\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$ Manganite // *J. of Magn. and Magn. Mat*. 2012. V. 324. P. 3432–3436.
8. Rudnev V., Ustinov A., Lukiyanchuk I. et al. Magnetic Properties of Plasma Electrolytic Iron-Containing Oxide Coatings on Aluminum and Simulation of Demagnetizing Process // *Sol. St. Phen*. 2011. V. 289. P. 168-169.
9. Nikolaev B.P., Marchenko Ya.Yu., Yakovleva L.Yu. et al. Magnetic Epidermal Growth Factor Conjugate for Targeted Delivery to Grafted Tumor in Mouse Model // *IEEE Trans. on Magn*. 2013. V.49, N. 1. P. 429–435.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

1. Гареев К.Г., Грачева И.Е., Альмяшев В.И., Мошников В.А. Получение и анализ порошков-ксерогелей с нанофазой гематита // *Известия Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета ЛЭТИ*. 2011. № 5. С. 26-32.
2. Тарасов С.А., Грачева И.Е., Гареев К.Г. и др. Атомно-силовая микроскопия и фотолюминесцентный анализ пористых материалов на основе оксидов металлов // *Известия высших учебных заведений. Электроника*. 2012. № 2(94). С. 21-26.

3. **Гареев К.Г.**, Грачева И.Е., Мошников В.А. и др. Фазообразование и процессы, протекающие в системе $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Известия Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета ЛЭТИ. 2012. № 5. С. 16-23
4. Грачева И.Е., **Гареев К.Г.**, Мошников В.А., Альмяшев В.И. Исследование нанокomпозиционных материалов с иерархической структурой на основе системы Y-Fe-Si-O // Наносистемы: физика, химия, математика. 2012. Т. 3. № 5. С. 111-124.
5. Грачева И.Е., **Гареев К.Г.**, Мошников В.А. и др. Исследование нанокomпозиционных материалов на основе оксидов эрбия и железа, полученных в условиях спинодального распада и нуклеофильного роста // Физика и химия обработки материалов. 2012. № 6. С. 58-64.
6. **Гареев К.Г.**, Грачева И.Е., Казанцева Н.Е. и др. Исследование продуктов золь-гель-процессов в многокомпонентных оксидных системах, протекающих с образованием магнитных нанокomпозитов // Нано- и микросистемная техника. 2012. № 10. С. 5-10.
7. **Гареев К.Г.**, Грачева И.Е., Мошников В.А. Золь-гель-технологии направленного синтеза нанокomпозитов на основе наноразмерных магнитных частиц в порах изолирующей диэлектрической матрицы // Нано- и микросистемная техника. 2013. №2. С. 9–14.
8. Грачева И.Е., Мошников В.А., **Гареев К.Г.** Исследование магнитных пленочных нанокomпозитов и порошков ксерогелей, синтезированных золь-гель методом // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39, №3. С. 460-472.
9. Богачев Ю.В., **Гареев К.Г.**, Матюшкин Л.Б. и др. Исследование суспензии наночастиц магнетита методами фотометрии и ЯМР-релаксометрии // ФТТ. 2013. Т. 55, вып. 12. С. 2313-2317.
10. **Гареев К.Г.**, Грачева И.Е., Мошников В.А. Золь-гель синтез и исследование магнитных нанокomпозитов системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NiO-Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. №5. С. 774-781.
11. Gracheva I.E., Olchowik G., **Gareev K.G.** et al. Investigations of nanocomposite magnetic materials based on the oxides of iron, nickel, cobalt and silicon dioxide (Исследование нанокomпозитных магнитных материалов на основе оксидов железа, никеля, кобальта и диоксида кремния) // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2013. V. 74. P.656–663.
12. **Гареев К.Г.**, Лучинин В.В., Мошников В.А. Магнитные наноматериалы, получаемые химическими методами // Биотехносфера. 2013. № 5(29). С. 2-13.
13. Кононова И.Е., **Гареев К.Г.**, Мошников В.А. и др. Самосборка фрактальных агрегатов системы магнетит–диоксид кремния в постоянном магнитном поле // Неорганические материалы. 2014. Т. 50. №1. С. 75-81.
14. **Гареев К.Г.** Структура и магнитные свойства композитов на основе нанокристаллических ферритных фаз, получаемых золь-гель методом // Известия Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета ЛЭТИ. 2014. № 3. С. 3-7.
15. Bogachev Yu.V., Chernenco Ju.S., **Gareev K.G.** et al. The Study of Aggregation Processes in Colloidal Solutions of Magnetite–Silica Nanoparticles by NMR Relaxometry, AFM, and UV–Vis-Spectroscopy (Изучение процессов агрегации в коллоидных растворах наночастиц магнетит – диоксид кремния методами ЯМР-релаксометрии, АСМ и УФ-БИК спектрофотометрии) // Appl. Magn. Reson. 2014. V.45. No. 3. P. 329–337.
16. Альмяшев В.И., **Гареев К.Г.**, Ионин С.А. и др. Исследование структуры, элементного и фазового состава композитных слоев $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ методами растровой электронной микроскопии, рамановской спектроскопии и тепловой десорбции азота // ФТТ. 2014. Т. 56, вып. 11. С. 2086–2090.