

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ УНИВЕРСИТЕТ НАУКИ И ТЕХНОЛОГИЙ МИСИС
(НИТУ МИСИС)

Щетинин Игорь Викторович

ФИЗИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ
НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТОВ ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ ИХ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Специальность 2.6.17 – Материаловедение
АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
доктора технических наук

Научный консультант: д.ф–м.н., профессор, заслуженный деятель науки РФ
Лилеев Алексей Сергеевич

Москва, 2026

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Работа направлена на решение актуальной научно-технической проблемы материаловедения новых функциональных неорганических материалов, связанной с разработкой физико-химических основ создания высокоэффективных и многофункциональных магнитных материалов с использованием масштабируемых методов синтеза и обработки. В качестве основы таких материалов предлагается использовать легированные оксидные системы на основе ферритов, которые благодаря уникальному сочетанию свойств привлекают всё большее внимание исследователей. Такие материалы обладают широким спектром возможных областей применения, включая магнитную гипертермию, использование в качестве контрастных агентов магнитно-резонансной томографии, фотокатализ и материалов для постоянных магнитов. Однако для реализации этих применений принципиальное значение имеет не только достижение требуемых функциональных характеристик в лабораторных условиях, но и возможность увеличения объёмов получения материалов при сохранении заданного фазового состава, дисперсности и функциональных характеристик.

В области биомедицины особый интерес представляет использование магнитных наночастиц для локального нагрева пораженных тканей методом магнитной гипертермии (МГ) и повышения контрастности изображений при магнитно-резонансной томографии (МРТ) [1]. Эти применения предъявляют различные требования к магнитным характеристикам материалов. Для магнитной гипертермии необходимо обеспечить высокую удельную мощность потерь (SLP), которая определяется магнитными свойствами и размерами частиц, а также амплитудой и частотой внешнего магнитного поля [2]. При этом высокая коэрцитивная сила может ограничивать эффективность нагрева при недостаточной амплитуде поля. При использовании наночастиц в качестве T_2 -контрастных агентов определяющей характеристикой является поперечная релаксивность, связанная с неоднородностями локального магнитного поля и изменением времени релаксации протонов окружающей воды [3]. В этом случае необходимо сочетать высокую намагниченность с малой остаточной намагниченностью, устойчивостью частиц к агрегации, необходимыми гидродинамическими размерами и доступностью магнитного ядра для окружающих молекул воды. Поэтому сочетание размеров и магнитных свойств, благоприятное для нагрева, не обязательно обеспечивает наибольшую эффективность в качестве контрастных агентов.

Для обоих направлений широко исследуются наночастицы магнетита и других ферритов со структурой шпинели, полученные химическими методами, позволяющими управлять морфологией, средним размером и распределением частиц по размерам, а также функционализировать их поверхность. Однако технологическая сложность ряда таких методов и чувствительность процессов зародышеобразования и роста к условиям реакционной среды затрудняют их масштабирование. Увеличение объёма реакционной системы изменяет условия смешения и теплообмена и может приводить к изменению распределения частиц по размерам, катионного распределения и магнитных свойств. Кроме того, уменьшение размеров частиц в нанометровом диапазоне сопровождается изменением структурного состояния и механизмов перемангничивания, возрастанием

вклада приповерхностных областей, а в зависимости от условий получения – изменением плотности дефектов кристаллического строения и катионного распределения. Поэтому увеличение количества получаемых наночастиц само по себе не гарантирует сохранения их функциональных характеристик. Это определяет необходимость разработки подходов с использованием масштабируемых методов синтеза и обработки, основанных на установлении физических закономерностей формирования структуры [4].

Расширение возможностей биомедицинского применения ферритов связано с переходом к более сложным оксидным системам. Гексаферриты М- и W-типов обладают дополнительными возможностями катионного замещения, что позволяет изменять соотношение вкладов магнитных подрешёток, магнитокристаллическую анизотропию и температуру магнитного упорядочения [5]. Вместе с тем высокие значения коэрцитивной силы гексаферритов М-типа затрудняют их использование в биомедицине. Поэтому необходим поиск схем легирования, обеспечивающих снижение магнитокристаллической анизотропии при сохранении значений намагниченности насыщения. Сопоставление изовалентного и гетеровалентного замещения позволяет установить роль размеров замещающих катионов и механизмов зарядовой компенсации в формировании магнитных свойств.

Наряду с биомедициной важной областью применения наноматериалов на основе ферритов является фотокаталитическое разложение органических загрязнителей. Создание эффективных фотокатализаторов, использующих энергию света для разрушения загрязнителей и допускающих многократное применение, представляет собой важную научно-технологическую задачу. Интерес к цинковым ферритам обусловлен сочетанием поглощения видимого света, способности участвовать в поверхностных окислительно-восстановительных реакциях и возможности магнитного извлечения материала из реакционной среды для последующего использования. Однако уменьшение размера частиц и увеличение площади поверхности не обеспечивают однозначного повышения фотокаталитической активности, поскольку существенное влияние оказывают катионное распределение, плотность дефектов кристаллического строения и соотношение процессов переноса и рекомбинации носителей заряда. Поэтому необходимо установление связи между условиями синтеза, катионным распределением, магнитными и фотокаталитическими характеристиками [6].

Традиционно важным направлением использования гексаферритов остаётся изготовление постоянных магнитов [7]. В отличие от биомедицинских применений, здесь требуется повышение гистерезисных характеристик. Возможности их повышения посредством одного лишь катионного замещения и уменьшения размеров зёрен магнитотвёрдой фазы ограничены, поэтому особое значение приобретают физические основы управления параметрами микроструктуры с целью повышения гистерезисных характеристик [8]. В постоянных магнитах на основе систем Nd-Fe-B и Sm-Co влияние процессов фазообразования и микроструктуры, обеспечивающей повышение гистерезисных характеристик, подробно исследованы [9]. Однако в системах на основе гексаферритов М-типа такой подход сводится к добавлению микрокристаллических вторичных фаз для снижения межзеренного обменного взаимодействия, а процессы фазообразования, обеспечивающие формирование в системе вторичных фаз практически не исследованы. Перспективным подходом является формирование

нанодисперсных выделений второй фазы при распаде пересыщенных твёрдых растворов. Для его реализации необходимо установить условия образования вторичной фазы, закономерности изменения размеров и количества выделений и их влияние на коэрцитивную силу и механизм перемангничивания.

Таким образом, несмотря на различия в требованиях к ферритам для биомедицины, фотокатализа и постоянных магнитов, общим для этих направлений является необходимость установления взаимосвязи между условиями получения, структурным состоянием и функциональными характеристиками материалов. В связи с этим актуальным является комплексное исследование физических закономерностей формирования структуры ферритов при легировании, механическом измельчении и термической обработке как основы для разработки воспроизводимых и масштабируемых способов получения наноматериалов с заданными свойствами.

Степень разработанности темы исследования

К настоящему времени накоплен значительный объём экспериментальных и теоретических данных о закономерностях формирования структуры и магнитных свойств наночастиц на основе ферритов со структурой шпинели. Исследовано влияние химического состава и структурного состояния на их функциональные характеристики. В диссертации М.А. Абакумова [10] подробно исследованы взаимосвязи размеров, морфологии, магнитных свойств и функционализации поверхности наночастиц с эффективностью их применения для магнитной гипертермии и в качестве контрастных агентов МРТ. В работе С.В. Салихова [11] установлены закономерности формирования фазово-структурного состояния и магнитных свойств наночастиц оксидов железа, полученных химическими методами, а также наноструктурированных порошков после механической обработки.

Несмотря на достигнутые результаты, остаются недостаточно изученными закономерности получения наночастиц ферритов с использованием масштабируемых методов механохимического синтеза и последующего высокоэнергетического измельчения. Особое значение имеет установление влияния среды и условий обработки на магнитные характеристики и выход коллоидно-стабильной фракции. При этом недостаточно исследована взаимосвязь между количеством получаемых наночастиц, их структурным состоянием и функциональными характеристиками после выделения стабильной фракции и модификации поверхности.

Отдельное направление связано с исследованием легированных ферритов для фотокаталитического разложения органических загрязнителей. Установлено влияние состава, размеров частиц и условий синтеза на фотокаталитическую активность. Вместе с тем требуют дальнейшего изучения закономерности механохимического формирования таких ферритов, взаимосвязь катионного распределения с магнитными и фотокаталитическими характеристиками, а также сохранение активности при повторном использовании [12].

Значительный объём исследований посвящён катионному замещению в гексаферритах М-типа. В частности, в диссертации Е.А. Горбачева [13] изучены особенности кристаллической структуры и магнитные свойства однодоменных частиц гексаферрита стронция, легированного алюминием, галлием и хромом. Однако возможности использования гексаферритов М-типа в биомедицине изучены существенно меньше. Недостаточно исследована взаимосвязь позиционного

распределения замещающих катионов, механизмов зарядовой компенсации, магнитных характеристик и эффективности наночастиц при магнитной гипертермии и МРТ-контрастировании. Для гексаферритов W-типа исследовано влияние химического состава и условий синтеза на кристаллическую структуру и магнитные свойства [14]. Вместе с тем их нагревательная способность в переменном магнитном поле и возможности применения в качестве агентов магнитной гипертермии изучены значительно менее подробно..

Для магнитотвёрдых гексаферритов M-типа подробно исследованы способы повышения коэрцитивной силы посредством катионного замещения, уменьшения размеров зёрен и введения дополнительных фаз. Вместе с тем возможность магнитного твердения за счёт контролируемого распада пересыщенных твёрдых растворов и формирования нанодисперсных выделений второй фазы практически неизучена. Недостаточно установлены температурные зависимости растворимости легирующих компонентов, закономерности формирования выделений и их влияние на коэрцитивную силу и механизм перемангничивания.

Таким образом, несмотря на значительный объём исследований отдельных систем ферритов, остаётся необходимым комплексное изучение взаимосвязи химического состава, условий синтеза и обработки, формирующейся структуры и функциональных характеристик. Это определило выбор ферритов со структурой шпинели и гексаферритов M- и W-типов в качестве объектов настоящей работы.

Цель и задачи работы

Цель работы – установление физических закономерностей формирования структуры наноматериалов на основе ферритов при изменении химического состава и условий синтеза, механического измельчения и термической обработки для управления их функциональными характеристиками и применения в биомедицине, фотокатализе и материалах для постоянных магнитов.

Для достижения цели решались следующие **задачи**:

1. разработать физико-химические основы получения наноматериалов на основе ферритов-шпинелей и гексаферритов M- и W-типов с использованием масштабируемых методов синтеза и обработки. Определить условия формирования заданного фазового состава и закономерности изменения структурного состояния и магнитных характеристик, а также условия получения коллоидно-стабильных наночастиц для биомедицинских применений, ферритов с фотокаталитической активностью и магнитотвёрдых материалов;
2. провести выбор и обоснование легирующих элементов и составов ферритов со структурой шпинели и гексаферритов M- и W-типов для управления их функциональными характеристиками с учётом кристаллохимических параметров замещающих ионов, их валентного состояния, предпочтительного распределения по кристаллографическим позициям, возможных механизмов зарядовой компенсации и прогнозируемого влияния легирования на свойства материалов;
3. провести комплексные исследования формирования структуры и свойств ферритов-шпинелей и гексаферритов M- и W-типов при изменении состава и условий синтеза, определить возможности управления их функциональными характеристиками;

4. установить физические закономерности формирования структуры, магнитных и функциональных характеристик наноматериалов на основе ферритов-шпинелей и гексаферритов М- и W-типов для использования в биомедицине, фотокатализе, а также в качестве магнитотвёрдых материалов.

Научная новизна

1. Разработаны физико-химические основы получения наноматериалов на основе ферритов с использованием масштабируемых технологических операций, предусматривающего отдельное формирование заданного фазового состава и последующее высокоэнергетическое мокрое измельчение. Установлено влияние среды и продолжительности механического измельчения на средние размеры частиц, магнитные характеристики и выход коллоидно-стабильной фракции. Предложена феноменологическая модель оценки удельной мощности потерь по параметрам квазистатической петли магнитного гистерезиса и параметры эксперимента;

2. Установлены закономерности механохимического синтеза легированных ферритов со структурой шпинели и связь химического состава с катионным распределением и функциональными характеристиками, определена последовательность фазовых превращений при механохимическом синтезе. Катионное распределение в $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ установлено совместным анализом данных рентгеновской и нейтронной дифракции и сопоставлено с электростатически предпочтительной конфигурацией, рассчитанной с использованием адаптированной модели электронейтральных координационных полиэдров. Показано влияние содержания цинка на фотокаталитическую активность и сохранение активности ферритов $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ при многократном использовании.

3. Обоснован выбор изовалентного легирования гексаферрита стронция индием для получения наноматериалов для использования в МГ с использованием модели электронейтральных координационных полиэдров и первопринципных DFT-расчётов. Установлены предел растворимости индия $x \approx 2,1$ при 1200 °С и преимущественное заселение In^{3+} позиций 12k. Впервые исследованы In-замещённые наночастицы М-гексаферрита $\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ в качестве агентов магнитной гипертермии и установлен предел нагрева материалов в диапазоне 42–52 °С, обусловленный изменением магнитных характеристик и площади частных петель гистерезиса.

4. Обоснован механизм изменения магнитных характеристик М-гексаферрита при гетеровалентном замещении Fe^{3+} ионами Zr^{4+} . Предложена схема преимущественного размещения Zr^{4+} в позициях 12k с компенсацией заряда посредством образования Fe^{2+} в позициях $4f_2$, объясняющая существенное снижение значений магнитокристаллической анизотропии и коэрцитивной силы при относительно небольшом изменении намагниченности насыщения.

5. Впервые установлены закономерности магнитного твердения легированного гексаферрита стронция $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ при распаде пересыщенного твёрдого раствора. Построена граница растворимости циркония в М-фазе и выявлено резкое уменьшение его предельного содержания при понижении температуры. Показано, что старение сопровождается формированием нанодисперсных выделений $t\text{-ZrO}_2$, размеры и объёмная доля которых определяют дополнительный вклад в гистерезисные характеристики за счёт механизма закрепления доменных стенок. Установлен

диффузионно-контролируемый характер распада с энергией активации 227 ± 16 кДж/моль.

Практическая значимость

Практическая значимость работы заключается в разработке физико-химических основ получения и обработки наноматериалов на основе ферритов, позволяющих отдельно управлять фазообразованием, диспергированием и формированием функциональных характеристик. Предложенный двухстадийный подход основан на масштабируемых технологических операциях и апробирован для ферритов со структурой шпинели и легированных гексаферритов. Разделение стадий формирования заданного фазового состава и последующего высокоэнергетического мокрого измельчения позволяет независимо выбирать условия получения исходной фазы и нанодисперсного состояния материала.

Для наночастиц магнетита определены условия получения коллоидно-стабильных фракций с выходом до 80–90 %. При измельчении в 1-октадецене с олеиновой кислотой значения удельной мощности потерь стабильной фракции составляют 183–211 Вт/г, что соответствует уровню значений, приводимых в литературе для коммерческих препаратов на основе оксидов железа при сопоставимых параметрах магнитного поля. Последующая модификация поверхности Pluronic F-127 обеспечивает низкую цитотоксичность в исследованных условиях. Полученные результаты могут использоваться при выборе режимов получения магнитных наночастиц для гипертермии с учётом одновременно выхода стабильной фракции, магнитных характеристик и биологического отклика. Предложенная феноменологическая модель, которая может применяться для предварительной оценки нагревательной способности материалов по параметрам квазистатических петель магнитного гистерезиса при заданных амплитуде и частоте внешнего поля.

Установлены условия механохимического получения однофазного феррита $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ и определено его катионное распределение. Полученный материал проявляет фотокаталитическую активность при разложении родамина Б и конго красного и сохраняет её при многократном использовании. Это создаёт основу для получения магнитно-извлекаемых фотокатализаторов механохимическим методом, сочетающих фотокаталитическую активность с возможностью отделения материала из реакционной среды и повторного использования.

Для гексаферритов $\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ определены составы, обеспечивающие получение наночастиц размером около 10 нм с пониженными гистерезисными характеристиками. Для стабилизированных наночастиц при $H_0 = 19,94$ кА/м и $f = 393$ кГц продемонстрирован эффект саморегуляции температуры нагрева, причём предельная температура определяется составом материала и составляет около 52 °С для $x = 1,7$ и 42–43 °С для $x = 1,8$ и 2,0. Полученные результаты могут быть использованы при разработке материалов на основе гексаферритов для магнитной гипертермии с состав-зависимой саморегуляцией температуры нагрева.

Для легированных наночастиц $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ получены значения поперечной релаксивности $r_2 = 217\text{--}272$ мМ⁻¹·с⁻¹ в поле $\mu_0 H = 7$ Тл, сопоставимые с характеристиками коммерческих Т2-контрастных препаратов на основе оксидов железа. Установленные закономерности влияния гетеровалентного легирования на магнитокристаллическую анизотропию, коэрцитивную силу и намагничённость могут

использоваться при выборе составов наночастиц на основе гексаферритов для разработки МРТ-контрастных агентов.

Для магнитотвёрдых гексаферритов разработан подход к повышению коэрцитивной силы за счёт контролируемого распада пересыщенного твёрдого раствора и формирования нанодисперсных выделений вторичной фазы. Старение $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ при 850 °С в течение 15 ч обеспечивает повышение коэрцитивной силы до 352 кА/м, что приблизительно на 33 % превышает значение нелегированного материала соответствующей серии. Результаты определяют температурно-временные условия формирования нанодисперсной структуры, обеспечивающей магнитное твердение, и могут быть использованы при разработке гексаферритных материалов для постоянных магнитов.

Метод электронейтральных координационных полиэдров, адаптированный для анализа исследованных систем ферритов, может использоваться совместно с экспериментальными данными и первопринципными расчётами для предварительного обоснования схем катионного замещения и выбора перспективных составов до проведения полного комплекса экспериментальных исследований.

Достоверность и обоснованность

Достоверность полученных результатов обеспечивается комплексным применением взаимодополняющих методов исследования материалов и объёмом экспериментальных данных, достаточным для статистического обоснования выявленных закономерностей. Теоретические методы и расчётные модели использованы для обоснования выбора составов и способов управления параметрами структуры и функциональными характеристиками материалов. Сформулированные на этой основе представления о физических механизмах формирования структуры и свойств получили подтверждение в ходе экспериментальных исследований.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Закономерности двухстадийного синтеза наночастиц на основе ферритов. Формирование целевой фазы и получение коллоидно-стабильных наночастиц требуют отдельного выбора условий обработки. На первой стадии состав среды и режим синтеза определяют полноту фазообразования, на второй – среда и продолжительность диспергирования определяют размеры частиц, выход стабильной фракции и изменение магнитных характеристик. Удельная мощность потерь выделенной стабильной фракции в исследованных сериях составляет $SLP = 100\text{--}139$ и $183\text{--}211$ Вт/г соответственно. Достигнутые значения удельной мощности потерь сопоставимы с опубликованными характеристиками коммерческих препаратов, исследуемых в качестве агентов МГ.

2. Формирование катионного распределения и функциональных характеристик цинкового феррита. Механохимическое окисление смесей железа и цинка обеспечивает образование фазы цинкового феррита через промежуточные железооксидные и цинкооксидные составляющие, причём продолжительность достижения однофазного состояния зависит от исходного состава.

3. Изовалентное замещение индием как способ изменения магнитных и нагревательных характеристик наночастиц на основе гексаферритов. Изовалентное замещение Fe^{3+} ионами In^{3+} в $\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ сопровождается увеличением объема

элементарной ячейки и снижением гистерезисных характеристик. Последующее диспергирование обеспечивает получение наночастиц размером около 10 нм. Для стабилизированных наночастиц составов $x = 1,7; 1,8; 2,0$ удельная мощность потерь определяется площадью частных петель гистерезиса, а при одинаковых условиях внешнего воздействия достигаются различающиеся температурные плато: около 52 °С и 42–43 °С соответственно.

4. Гетеровалентное замещение цирконием и зарядовая компенсация как способ снижения гистерезисных характеристик при сохранении намагниченности. Преимущественное размещение Zr^{4+} в позициях 12k гексаферрита стронция сопровождается компенсацией заряда посредством частичного восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} в позициях 4f₂. Изменение вкладов противоположно направленных подрешёток обуславливает относительно небольшое уменьшение результирующей намагниченности при существенном снижении коэрцитивной силы и эффективной анизотропии. После получения наночастиц с близкими размерами влияние состава на коэрцитивную силу сохраняется.

5. Эффект магнитного твердения гексаферрита стронция при формировании нанодисперсных выделений вследствие распада твёрдого раствора. Старение пересыщенного твёрдого раствора $SrFe_{12-x}Zr_xO_{19}$ сопровождается обеднением матрицы цирконием и выделением наночастиц тетрагональной фазы ZrO_2 . Формирование выделений способствует закреплению доменных стенок при перемагничивании и обеспечивает повышение коэрцитивной силы. Максимальный вклад механизма закреплении доменных стенок достигается при размере частиц $t-ZrO_2$ около 20 нм, сопоставимым с характерной шириной доменной стенки гексаферрита М-типа. Для $SrFe_{11,55}Zr_{0,45}O_{19}$ после старения при 850 °С в течение 15 ч получено $H_c = 352$ кА/м, что при аналогичных условиях на 33 % выше нелегированного образца.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы представлены на международных и всероссийских научных конференциях: ЛаПлаз (Москва, 2018, 2021, 2022, 2024–2026); ISMANAM (Рим, 2018); «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Суздаль, 2018); Международной конференции по постоянным магнитам (Суздаль, 2019, 2022); METAL (Брно, 2019–2021); РНИКС (Екатеринбург, 2023); НОМАТЕХ (Минск, 2024); MAGNETECH (Суздаль, 2024; Москва, 2025); Курчатов ФСНЭ (Москва, 2024, 2025); BioMATs (Москва, 2025); YOUNG ISC (Санкт-Петербург, 2025); «Перспективные многокомпонентные (высокоэнтропийные) материалы» (Москва, 2025); REPM (Цукуба, 2025); XAFS (Чиангмай, 2026).

Результаты диссертационной работы приняты к использованию в научно-исследовательских и опытно-технологических работах АО «Гиредмет» им. Н.П. Сажина в области разработки магнитотвёрдых материалов, а также использованы в научно-исследовательских и технологических работах АО «НПП «Исток» им. А.И. Шокина при изготовлении экспериментальных образцов магнитотвёрдых гексаферритов и изделий с заданными гистерезисными характеристиками. Использование результатов подтверждено соответствующими актами.

Личный вклад автора

Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в опубликованные работы. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад диссертанта был определяющим. Все представленные в диссертации результаты получены лично автором или при его непосредственном участии и/или руководстве.

Научно-технические проекты под руководством автора, в рамках которых получены основные результаты:

Результаты исследований отражены в публикациях автора и соавторов, приведённых в конце автореферата. Работа выполнялась в рамках проектов под руководством автора: РФФИ № 17-32-50070 (2017), гранта Президента РФ МК-3616.2017.2 (2017–2018), РНФ № 18-72-00249 (2018–2019), государственного задания № 0718-2020-0037 (2020–2022), РНФ № 23-73-00114 (2023–2026).

Структура и объём диссертации

Диссертация изложена на 283 листах, состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка использованных источников из 284 наименований. Во введении обоснованы актуальность, цель и задачи, сформулированы научная новизна и положения, выносимые на защиту. Первая глава посвящена физическим основам формирования структуры и свойств ферритов, вторая – материалам и методам. В третьей главе изложены результаты исследования ферритов со структурой шпинели, в четвёртой – гексаферритов М- и W-типов.

Благодарности

Автор выражает признательность научному консультанту А. С. Лилееву за научные консультации и внимание к работе; И. В. Дорофиевич и А. И. Новикову – за помощь в электронно-микроскопических исследованиях; Д. С. Калугиной – за проведение фотокаталитических исследований. Особую благодарность автор выражает М. А. Абакумову, Т. Р. Низамову, А. А. Никитину и А. В. Ивановой за сотрудничество при исследовании наноматериалов для биомедицинских применений.

Автор благодарит М. А. Сёмкину, П. А. Борисову, С. С. Агафонова, Э. Н. Занаеву, А. И. Карцева, Н. Д. Давыдова, Е. С. Васильеву, С. В. Селезнева, В. А. Михеева, Б. Д. Чернышева, Е. А. Савиных, О. Л. Пескову и Э. М. Курмаеву за участие в совместных исследованиях, а также коллективы лаборатории «Биомедицинские наноматериалы» и кафедры физического материаловедения НИТУ МИСИС за сотрудничество и поддержку. Автор признателен руководству НИТУ МИСИС и лично С. В. Салихову за создание условий для научной работы, развитие современной исследовательской инфраструктуры и возможность проведения исследований на высоком экспериментальном уровне.

С особой признательностью автор хранит память о своём научном руководителе Юрии Дмитриевиче Ягодкине, под руководством которого происходило его становление как исследователя.

Автор выражает глубокую благодарность родным и близким за поддержку, понимание и терпение на протяжении работы над диссертацией.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава. Физические основы формирования структуры и функциональных характеристик ферритов

В первой главе рассмотрены физические основы формирования структуры и магнитных свойств ферритов со структурой шпинели и гексаферритов М- и W-типов. Проанализированы особенности их кристаллической и магнитной структуры, влияние катионного распределения по кристаллографически неэквивалентным позициям и обменных взаимодействий на намагниченность и магнитокристаллическую анизотропию. Рассмотрены закономерности изменения магнитных свойств при изовалентном и гетеровалентном замещении, включая влияние размеров замещающих катионов и механизмов зарядовой компенсации.

Проведён анализ восходящих, нисходящих и комбинированных методов получения ферритных наноматериалов, рассмотрены их возможности и ограничения с точки зрения управления фазовым составом, размерами частиц и магнитными характеристиками. Особое внимание уделено возможности разделения стадий формирования заданного фазового состава и последующего высокоэнергетического измельчения для получения нанодисперсного состояния. Проанализированы размерные эффекты, связанные с переходом от многодоменного к однодоменному состоянию и суперпарамагнитному поведению, изменением термической устойчивости магнитного момента, плотности дефектов кристаллического строения и вклада приповерхностных областей в магнитные свойства.

На основе литературных данных сопоставлены требования к структуре и магнитным характеристикам ферритов для МГ, контрастным агентам МРТ, фотокатализа и постоянных магнитов. Рассмотрено влияние фундаментальных констант и размеров частиц на нагревательную способность и поперечную релаксивность. Для фотокатализа – роль катионного распределения, состояния поверхности и возможности повторного использования. Для постоянных магнитов – способы повышения коэрцитивной силы посредством катионного замещения и управления параметрами микроструктуры. На основании проведённого анализа обоснована необходимость комплексного исследования взаимосвязи между условиями получения, структурным состоянием, магнитными и функциональными характеристиками ферритов.

Вторая глава. Материалы и методы исследования

Во второй главе представлены исследованные материалы, способы их получения, методы изучения структуры, магнитных и функциональных характеристик, а также применённые теоретические подходы. Объектами исследования являлись магнетит, кобальт- и цинксодержащие ферриты со структурой шпинели, композиты на основе магнетита и оксида гадолиния, гексаферриты стронция М-типа, легированные индием и цирконием, а также цинк- и кобальтсодержащие гексаферриты W-типа.

Для получения ферритов со структурой шпинели использовали механохимическое окисление металлических порошков в жидкой среде. Гексаферриты получали керамическим методом с механической активацией исходных компонентов и цитратным методом с последующей высокотемпературной обработкой. Формирование нанодисперсного состояния осуществляли посредством мокрого

высокоэнергетического измельчения предварительно синтезированных порошков в планетарных мельницах. Исследовано влияние среды и продолжительности измельчения на структуру, магнитные характеристики и выход коллоидно-стабильной фракции. Для этого использовали водную среду с цитратом натрия и 1-октадецен с олеиновой кислотой, а для последующей стабилизации наночастиц в воде – полимерное покрытие Pluronic F-127. Для исследования распада пересыщенных твёрдых растворов применяли изотермическое старение в интервале 800–900 °С. Состав и кристаллическую структуру образующихся выделений второй фазы дополнительно исследовали после селективного растворения гексаферритной матрицы.

Для комплексного исследования структуры и свойств материалов применяли рентгеновскую и нейтронную дифракцию, мёссбауэровскую и рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию, динамическое рассеяние света, вибрационную магнитометрию и термоманитный анализ. Использование взаимодополняющих методов позволило исследовать фазовый состав, параметры кристаллической решётки, катионное распределение, валентное состояние железа, размеры и морфологию частиц, а также их магнитные характеристики. Для определения намагниченности насыщения и эффективной константы магнитной анизотропии использовали анализ высокополевых участков кривых намагничивания в рамках закона приближения к насыщению.

Функциональные характеристики материалов исследовали по нагреву суспензий в переменном магнитном поле, временам продольной и поперечной магнитной релаксации протонов воды, изменению концентрации модельных органических красителей при фотокаталитическом разложении и жизнеспособности клеток в присутствии наночастиц. Удельную мощность потерь определяли по начальному участку температурных зависимостей нагрева суспензий, а релаксированность – по результатам измерений на магнитно-резонансном томографе в магнитном поле $\mu_0 H = 7$ Тл. Фотокаталитическую активность оценивали по разложению родамина Б и конго красного, включая исследование возможности повторного использования материалов.

Для теоретического обоснования выбора составов и схем катионного замещения использовали метод электронейтральных координационных полиэдров и первопринципные расчёты в рамках теории функционала плотности. Метод электронейтральных координационных полиэдров применяли для оценки электростатического вклада в энергетическую предпочтительность катионных конфигураций, а первопринципные расчёты выполняли с использованием приближения GGA-PBE с поправкой Хаббарда в программном пакете Quantum ESPRESSO.

Третья глава. Ферриты со структурой шпинели для биомедицины и фотокатализа

Механохимическое фазообразование и влияние кобальта

Одним из подходов к получению наноструктурированных ферритов является механохимический синтез, при котором формирование целевой оксидной фазы происходит непосредственно в процессе механической активации исходных компонентов. В отличие от прямого измельчения предварительно синтезированных ферритных порошков, эффективность которого при получении наноструктурированных материалов ограничена, такой подход позволяет совместить механическое воздействие с протеканием химических реакций, обеспечивающих

образование наноструктурированного материала. Для обоснования выбора условий синтеза были проведены термохимические расчёты взаимодействия железа с водой, показавшие, что в рассматриваемых условиях термодинамически устойчивой оксидной фазой является магнетит Fe_3O_4 . На основании полученных результатов в качестве способа получения ферритных наноматериалов было выбрано механохимическое окисление металлических порошков (железа и кобальта) в водной среде.

Экспериментально установлено, что при механохимическом окислении железа в водной среде происходит образование магнетита, содержание которого увеличивается с продолжительностью обработки. Однако в исследованных условиях доля Fe_3O_4 достигает приблизительно 80–85 %, после 15 часов измельчения, а дальнейшее увеличение продолжительности измельчения не обеспечивает полного завершения реакции. Увеличение количества воды также не приводит к полному превращению металлического железа в магнетит, а сопровождается образованием дополнительной фазы гётита ($\alpha\text{-FeOOH}$). Сохраняющаяся металлическая фаза оказывает существенное влияние на магнитные характеристики получаемого материала.

Для исследования влияния кобальта на процессы фазообразования и магнитные свойства проведён механохимический синтез ферритов $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ с $x = 0,5$ и $1,0$. Установлено, что введение кобальта изменяет последовательность и кинетику фазовых превращений. Для состава с наибольшим содержанием кобальта на начальных стадиях обработки обнаруживаются промежуточные кобальтсодержащие оксидные фазы. После 15 ч обработки содержание ферритной фазы достигает приблизительно 84–85 %, однако, как и в случае магнетита, сохраняется остаточная металлическая составляющая. По данным электронной микроскопии средние размеры частиц составляют около 14–16 нм.

Установлено, что увеличение содержания кобальта сопровождается повышением коэрцитивной силы и остаточной намагниченности. Для составов $x = 0,5$ и $1,0$ после 15 ч обработки коэрцитивная сила достигает соответственно 40 и 39 кА/м, а удельная намагниченность насыщения составляет около 83 и 81 А·м²/кг. Температурная зависимость коэрцитивной силы для состава $x = 0,5$ рассмотрена в приближении термически активированного перемагничивания, на основании которого получена оценка температуры блокировки и размера наночастиц.

Несмотря на повышение гистерезисных характеристик, введение кобальта не приводит к увеличению удельной мощности потерь при одинаковых параметрах переменного магнитного поля. При амплитуде поля 20 кА/м и частоте 261 кГц для образца без кобальта получено $\text{SLP} = 164$ Вт/г, тогда как для состава $x = 1,0$ – 68 Вт/г. Это связано с тем, что коэрцитивная сила кобальтсодержащих образцов превышает амплитуду внешнего поля, ограничивая эффективное перемагничивание и уменьшая площадь частных петель магнитного гистерезиса.

Установленные ограничения механохимического окисления железа в водной среде обусловили необходимость изменения условий синтеза. Использование раствора пероксида водорода вместо воды позволило завершить окисление железа и получить однофазный магнетит после 25 ч обработки (рисунок 1). Формирование Fe_3O_4 подтверждено рентгеновской дифракцией и мёсбауэровской спектроскопией, причём соотношение компонентов железа в тетраэдрическом и октаэдрическом окружениях соответствует стехиометрическому магнетиту.

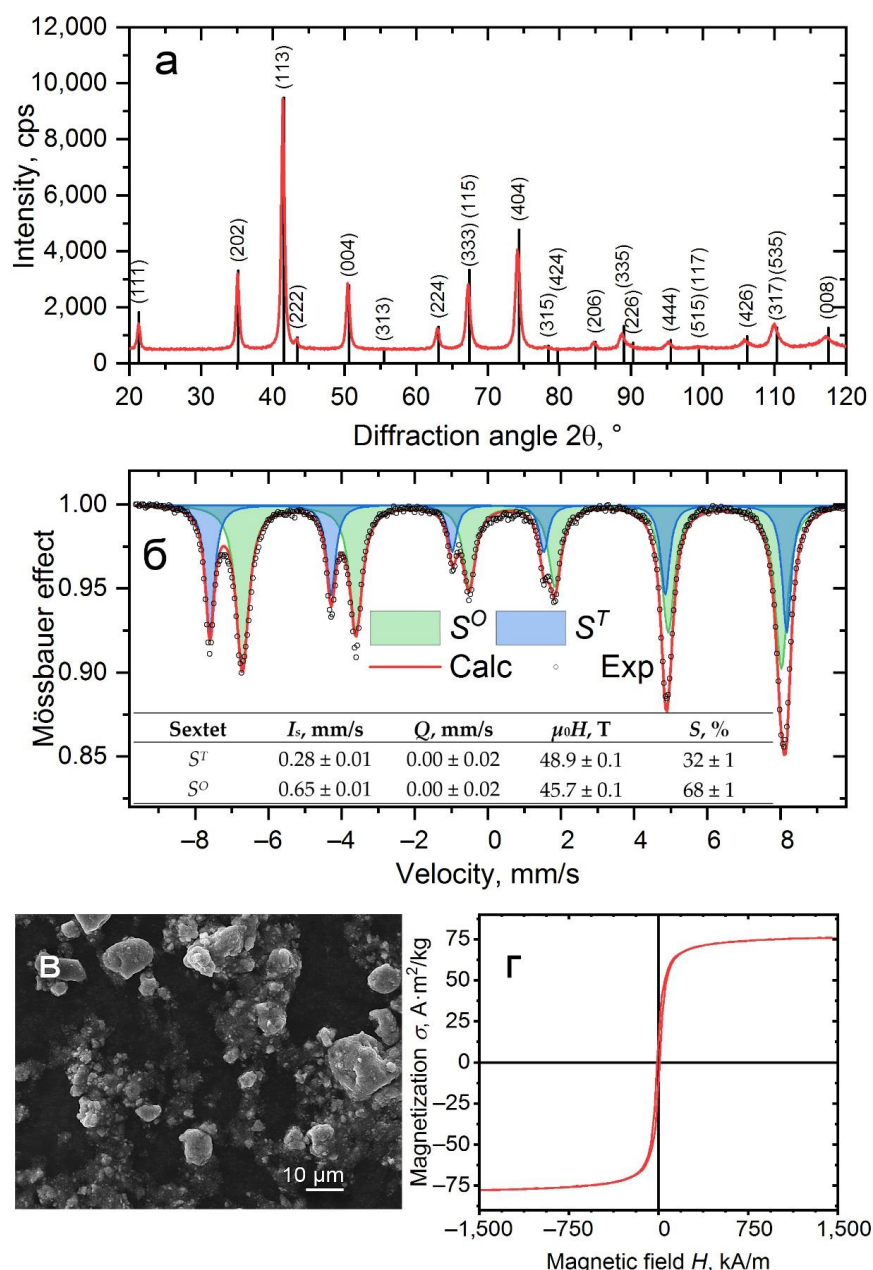


Рисунок 1 – Дифрактограмма (а), мёссбауэровский спектр (б), микроструктура (в) и петля магнитного гистерезиса (г) магнетита после механохимического синтеза в растворе пероксида водорода в течение 25 ч

Однако полученный порошок образует агломераты размером порядка 10 мкм, что затрудняет его непосредственное использование для получения коллоидно-стабильных наночастиц. Таким образом, обеспечение заданного фазового состава не решает задачи формирования нанодисперсного состояния, что обусловило необходимость разделения стадий синтеза ферритной фазы и последующего диспергирования. На этой основе был предложен двухстадийный подход, предусматривающий получение однофазного магнетита с последующим высокоэнергетическим мокрым измельчением.

Двухстадийное получение магнетита: размер, стабильная фракция и теплогенерация

На второй стадии разработанного подхода предварительно полученный однофазный магнетит Fe_3O_4 подвергали мокрому высокоэнергетическому измельчению в течение 5 – 50 ч. Для исследования влияния среды обработки на формирование нанодисперсного состояния и магнитные свойства использовали воду с цитратом натрия и 1-октадецен с олеиновой кислотой. Установлено, что в обеих средах фазовый состав сохраняется, а увеличение продолжительности измельчения сопровождается уменьшением размеров кристаллитов и изменением магнитных характеристик.

При измельчении в водной среде размер областей когерентного рассеяния уменьшается с $23,7 \pm 0,5$ до $11,6 \pm 0,3$ нм. Одновременно коэрцитивная сила снижается с $11,5 \pm 0,6$ до $5,9 \pm 0,3$ кА/м, удельная остаточная намагниченность – с $11,9 \pm 0,2$ до $5,0 \pm 0,1$ А·м²/кг, а удельная намагниченность насыщения – с $75,8 \pm 0,7$ до $57,1 \pm 0,5$ А·м²/кг (рисунок 2). При обработке в 1-октадецене уменьшение размеров кристаллитов и магнитных характеристик выражено слабее: после 50 ч измельчения размер областей когерентного рассеяния составляет $14,1 \pm 0,3$ нм, коэрцитивная сила – $10,1 \pm 0,3$ кА/м, а удельная намагниченность насыщения – $61,7 \pm 0,5$ А·м²/кг (рисунок 3). Таким образом, установлено, что среда высокоэнергетического измельчения определяет соотношение между эффективностью диспергирования и сохранением магнитных характеристик. Более интенсивное уменьшение размеров кристаллитов в водной среде сопровождается более выраженным снижением намагниченности и коэрцитивной силы, что связано в том числе с возрастанием вклада приповерхностного магнитного разупорядочения.

Поскольку получение наночастиц само по себе не обеспечивает их коллоидной стабильности, отдельно исследовали влияние условий измельчения на выход стабильной фракции. Для его количественной оценки использовали отношение концентрации железа в надосадочной жидкости после центрифугирования при 2000 об/мин в течение 10 мин к концентрации железа в исходной суспензии:

$$\alpha_{\text{стаб}} = \frac{C_{\text{цс}}}{C_{\text{ис}}} \cdot 100\% \quad (1)$$

где $\alpha_{\text{стаб}}$ – доля стабильных в водном растворе наночастиц;

$C_{\text{ис}}$ – концентрация железа в растворе после измельчения (измельченное состояние);

$C_{\text{цс}}$ – концентрация железа в растворе после центрифугирования (центрифугированное состояние).

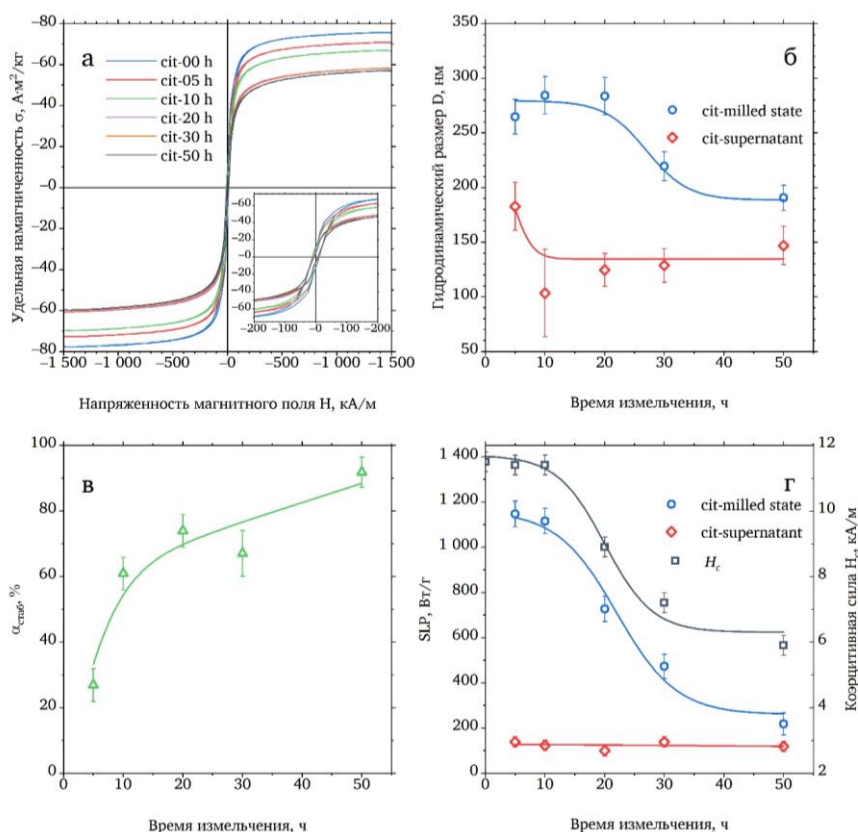


Рисунок 2 – Влияние среды (вода + цитрат натрия) и продолжительности измельчения Fe_3O_4 на магнитные свойства (а), гидродинамический размер частиц (б), долю стабильных наночастиц (в) удельную мощность потерь исходной суспензии и стабильной фракции (г)

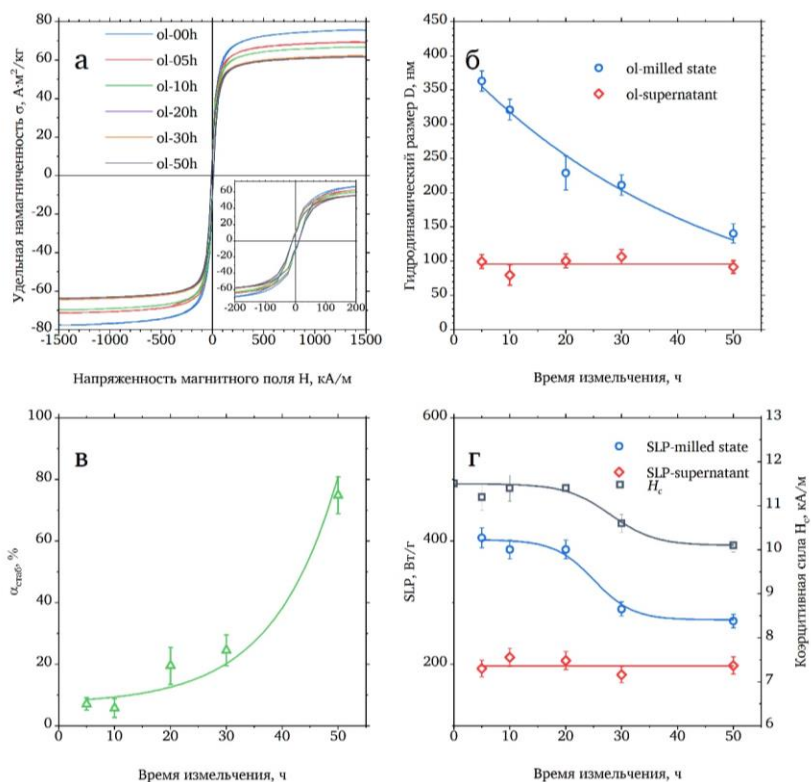


Рисунок 3 – Влияние среды (1-октадецен + олеиновая кислота) и продолжительности измельчения Fe_3O_4 на магнитные свойства (а), гидродинамический размер частиц (б), долю стабильных наночастиц (в) удельную мощность потерь исходной суспензии и стабильной фракции (г)

Доля стабильной фракции возрастает с продолжительностью обработки. После 50 ч она достигает около 90 % для водной среды с цитратом натрия и 80 % для 1-октадецена с олеиновой кислотой. При малых временах измельчения исходные суспензии содержат крупные частицы с гидродинамическими размерами около 300 нм, тогда как после центрифугирования гидродинамические размеры существенно уменьшаются. Для стабильной фракции характерны размеры порядка 100–150 нм, превышающие размеры первичных частиц и отражающие их объединение в устойчивые дисперсные образования.

Электронная микроскопия подтверждает формирование первичных частиц нанометрового диапазона (рисунок 4). По гистограммам средние размеры после 50 ч обработки составляют $8,5 \pm 2,4$ нм в водной среде и $12,0 \pm 2,9$ нм в органической. Различие между этими значениями и гидродинамическими диаметрами связано с тем, что микроскопия характеризует первичные частицы, а ДРС –объекты, движущиеся в жидкости вместе с оболочкой и сольватным окружением. Сопоставление методов позволяет отделить собственно диспергирование кристаллического материала от последующей агрегации.

Увеличение выхода стабильной фракции не сопровождается ростом значений SLP. Для водной серии удельная мощность потерь исходной суспензии при увеличении времени обработки от 5 до 50 ч снижается с 1147 ± 57 до 218 ± 23 Вт/г. Для выделенной стабильной фракции значения находятся в диапазоне 100–139 Вт/г без систематического повышения. Следовательно, высокий нагрев исходной полидисперсной суспензии нельзя непосредственно переносить на её коллоидно-стабильную нанофракцию.

Для стабильной фракции, полученной обработкой в 1-октадецене с олеиновой кислотой, SLP составляет 183–211 Вт/г. После 50 ч достигнуто 198 ± 14 Вт/г при выходе около 80 %. Этот результат показывает, что максимальная степень измельчения и максимальный выход стабильной фракции не тождественны оптимуму функциональных характеристик.

Исследования на клетках РС-3 выявили существенно различающийся биологический отклик. Наночастицы, полученные в 1-октадецене с олеиновой кислотой и покрытые Pluronic F-127, вызывают значительно меньшее снижение жизнеспособности клеток, чем частицы после обработки в воде с цитратом натрия. Наблюдаемые различия могут быть обусловлены как размерами частиц, так и состоянием их поверхности, однако проведённые исследования не позволяют однозначно определить вклад каждого из этих факторов. Таким образом, полученные результаты показывают необходимость комплексного учёта выхода коллоидно-стабильной фракции, её магнитных и нагревательных характеристик, а также биологического отклика при выборе условий измельчения и последующей стабилизации наночастиц.

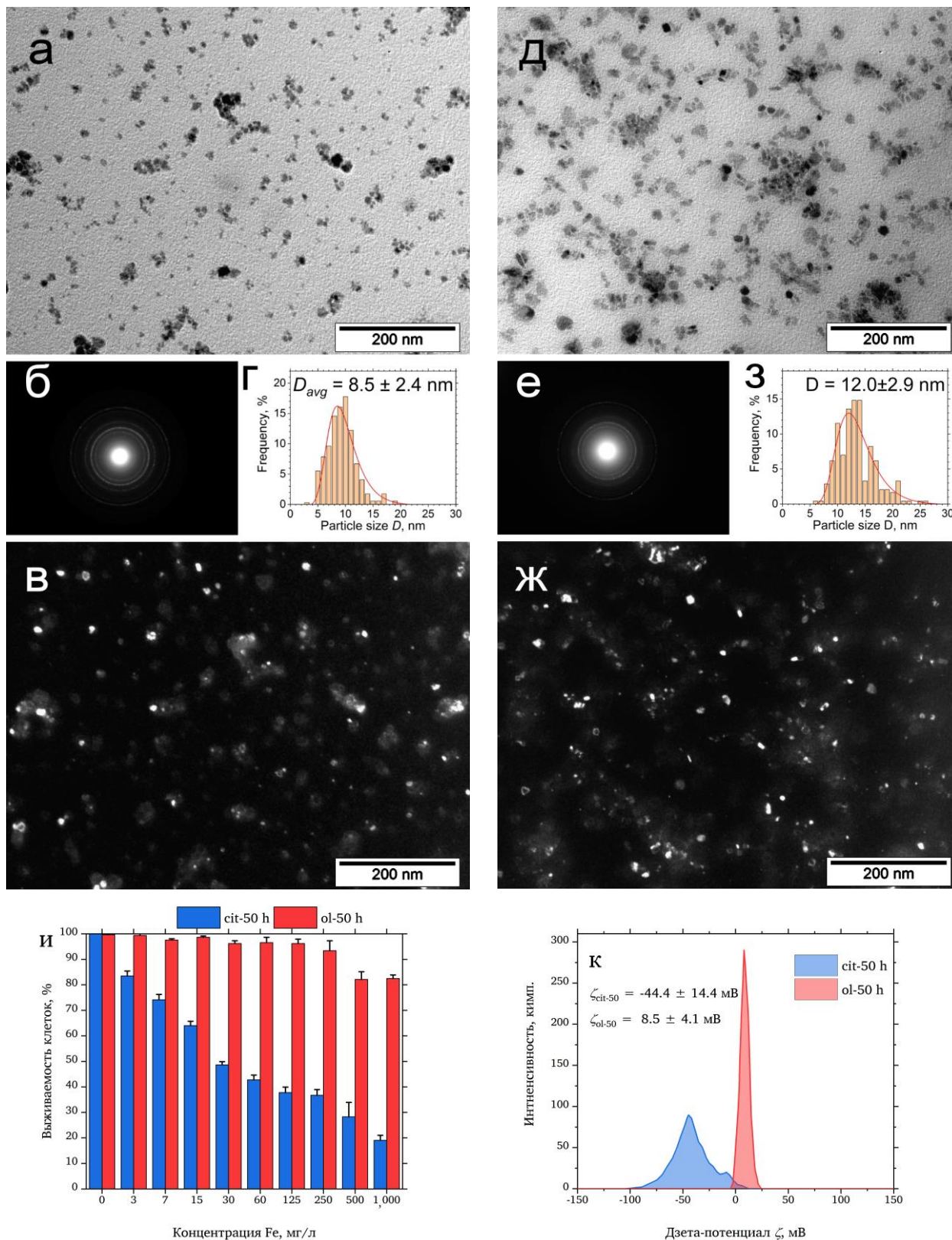


Рисунок 4 – Светлопольные и темнопольные изображения, электронная дифракция и распределения частиц Fe_3O_4 по размерам после 50 ч измельчения в воде с цитратом натрия (а - г) и в 1-октадецене с олеиновой кислотой (д – з); жизнеспособность клеток РС-3 в присутствии исследованных дисперсий (и) и поверхностный заряд частиц (к)

Цинковые ферриты: фазообразование и фотокаталитические свойства

Для установления закономерностей механохимического формирования цинксодержащих ферритов со структурой шпинели исследована серия $Zn_xFe_{3-x}O_4$ с $x = 0; 0,125; 0,25; 0,5; 1,0$, полученная механохимическим окислением смесей металлических порошков железа и цинка. На примере $ZnFe_2O_4$ установлено, что на начальной стадии обработки происходит окисление металлического цинка с образованием ZnO и одновременное формирование железооксидной составляющей. При дальнейшем измельчении содержание ZnO и остаточного металлического железа уменьшается, а доля феррита возрастает. Однофазное состояние $ZnFe_2O_4$ достигается после 85 ч обработки (рисунок 5).

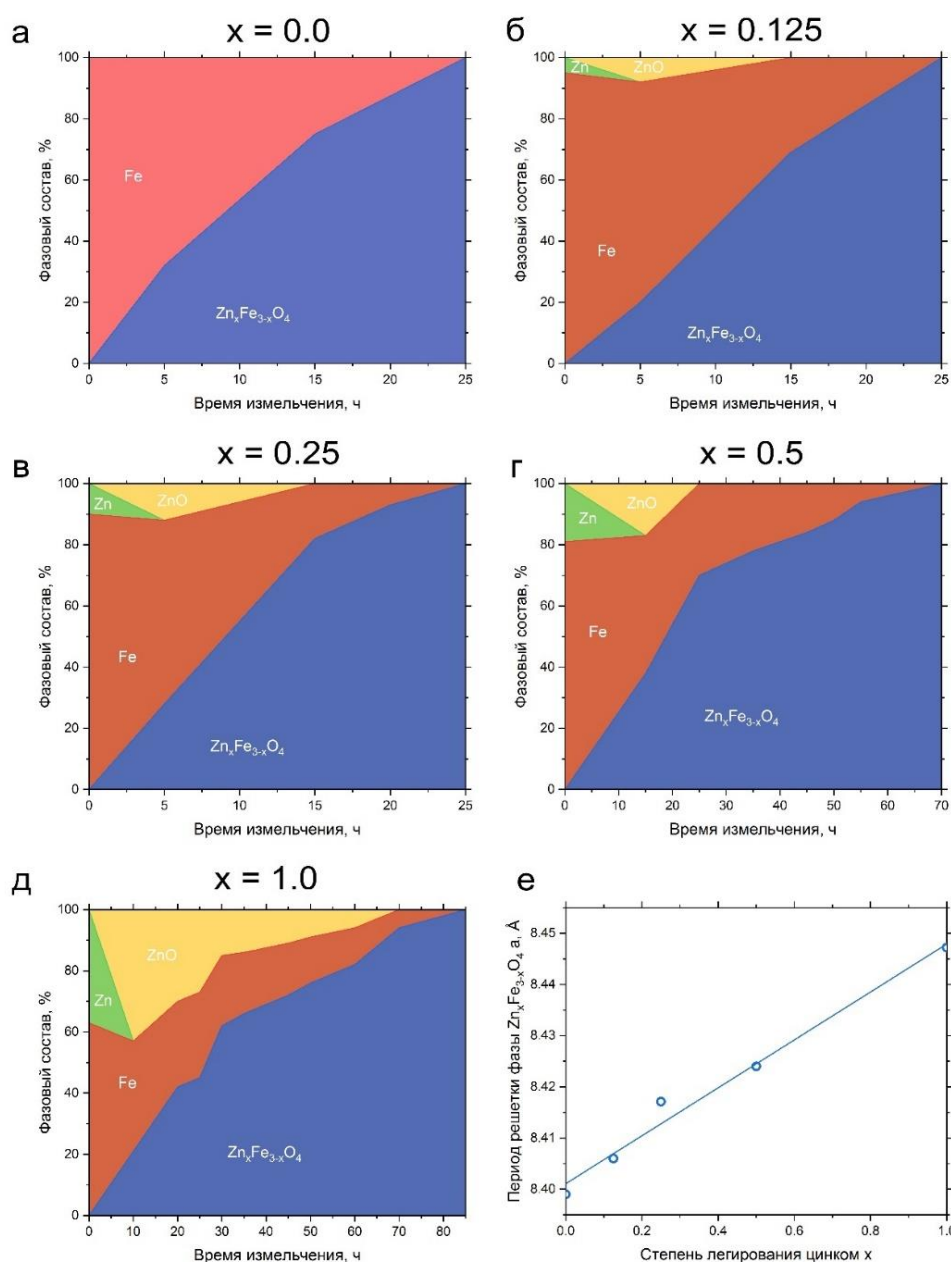


Рисунок 5 – Изменение фазового состава при механохимическом синтезе $Zn_xFe_{3-x}O_4$ для различных содержаний цинка (а–в) и петли магнитного гистерезиса однофазных образцов (г)

Установлено, что продолжительность образования однофазного феррита существенно зависит от содержания цинка и составляет 25 ч для $x \leq 0,25$, 70 ч для $x = 0,5$ и 85 ч для $x = 1,0$. Таким образом, увеличение содержания цинка сопровождается замедлением процессов механохимического фазообразования. Изменение периода кристаллической решётки в процессе обработки отражает последовательное растворение цинка в шпинеле, а для конечных однофазных образцов наблюдается увеличение периода решётки с ростом содержания цинка. Размер кристаллитов однофазного ZnFe_2O_4 составляет около 11 нм.

Изменение состава сопровождается существенным снижением магнитных свойств. При увеличении содержания цинка от $x = 0$ до $x = 1,0$ удельная намагниченность насыщения уменьшается с 90,5 до 45,5 $\text{А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$, остаточная намагниченность – с 10,2 до 2,8 $\text{А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$, одновременно снижается коэрцитивная сила. Сохранение значительной намагниченности ZnFe_2O_4 связывается со смешанным распределением катионов между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями кристаллической структуры. Для анализа энергетической предпочтительности различных катионных конфигураций использован метод электронейтральных координационных полиэдров, позволяющий сопоставлять электростатические энергии состояний с различной степенью инверсии. Полученные оценки характеризуют электростатический вклад в предпочтительность катионного распределения в рамках точечно-ионного приближения.

Фотокаталитическую активность полученных ферритов исследовали на примере разложения органических красителей конго красного и родамина Б (рисунок 6). Для разделения процессов адсорбции и фотокаталитического разложения суспензии предварительно выдерживали в темноте в течение 30 мин, а также проводили контрольные эксперименты по фотолизу красителей. Установлено, что увеличение содержания цинка в целом сопровождается повышением скорости фотокаталитического разложения, хотя для промежуточных составов зависимость не является строгой монотонной.

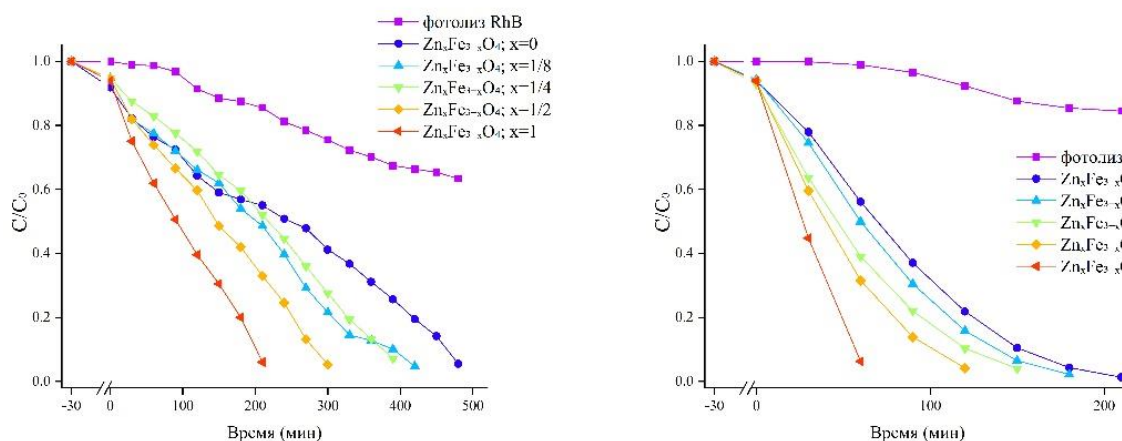


Рисунок 6 – Изменение относительной концентрации родамина Б (а) и конго красного (б) в присутствии $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

Наибольшая скорость фотокаталитического разложения обоих красителей наблюдается для ZnFe_2O_4 . В присутствии этого материала относительная концентрация конго красного C/C_0 уменьшается приблизительно до 0,06 за 60 мин, тогда как для состава без цинка достижение аналогичного уровня требует более 200 мин. Для

родамина Б соответствующие продолжительности составляют около 210 и 480 мин. При этом повышение фотокаталитической активности нельзя однозначно связать только с изменением степени инверсии, поскольку увеличение содержания цинка сопровождается также изменением размеров кристаллитов и состояния поверхности частиц.

Исследование возможности повторного использования показало сохранение высокой фотокаталитической активности ферритов в пяти последовательных циклах. После пятого цикла степень фотодеградации составляет около 78 % для $x = 0$; 85 % для $x = 0,125$; 91 % для $x = 0,25$; 89 % для $x = 0,5$ и 82–83 % для $x = 1,0$. Таким образом, состав ZnFe_2O_4 обеспечивает наибольшую начальную скорость фотокаталитического разложения, тогда как наименьшее снижение активности при повторном использовании наблюдается для промежуточных содержаний цинка.

Феноменологическая оценка удельной мощности потерь

Результаты исследования магнитной гипертермии ферритных наноматериалов показывают, что удельная мощность потерь (SLP) определяется совместным влиянием магнитных характеристик материала и параметров внешнего магнитного поля. При этом повышение коэрцитивной силы не всегда сопровождается увеличением теплогенерации, поскольку при недостаточной амплитуде поля перемагничивание происходит по частным петлям гистерезиса меньшей площади. Для обобщения установленных закономерностей предложена феноменологическая модель оценки SLP по параметрам квазистатической петли магнитного гистерезиса.

В основу модели положено представление о том, что удельная энергия потерь за один цикл определяется площадью динамической петли магнитного гистерезиса. Для получения аналитической зависимости частная петля аппроксимируется симметричным параллелограммом (рисунок 7а), геометрическая площадь которого при $H_0 > H_c$ определяется выражением (2):

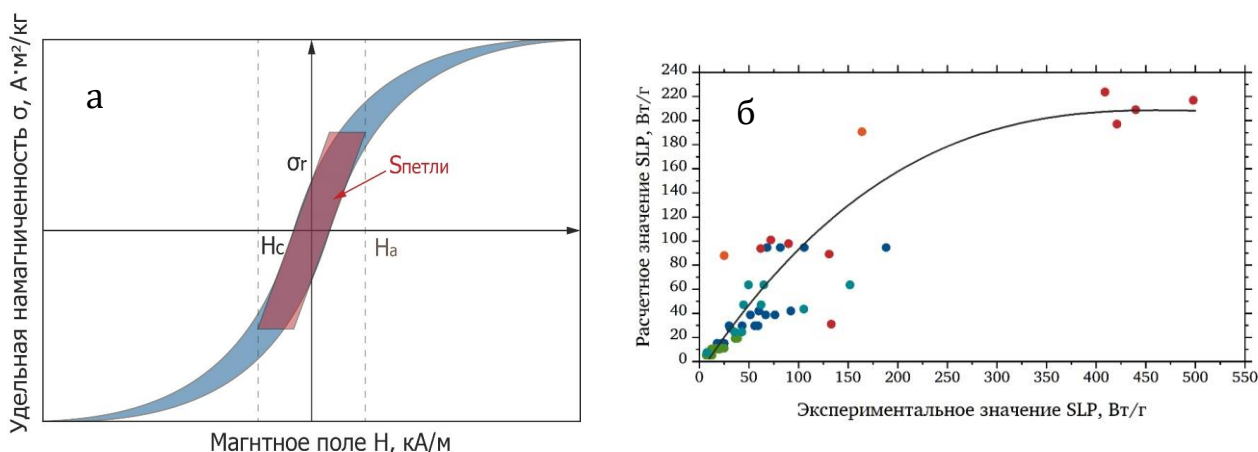


Рисунок 7 – Геометрическая аппроксимация частной петли магнитного гистерезиса (а) и сопоставление расчётных и экспериментальных значений удельной мощности потерь (б)

$$S_{\text{mod}} = 4\mu_0\sigma_r(H_0 - H_c) \quad (2)$$

где S_{mod} – площадь параллелограмма;
 σ_r – удельная остаточная намагниченность;
 H_c – коэрцитивная сила;
 H_0 – амплитуда поля.

После перехода от геометрической площади к удельной энергии потерь оценка мощности принимает вид (3):

$$\text{SLP} = S_{\text{mod}}f = 4\mu_0\sigma_rf(H_0 - H_c) \quad (3)$$

где f – частота поля.

Проведённая верификация (рисунок 7б) показала наличие корреляционной связи между расчётными и экспериментальными значениями SLP, что подтверждает возможность использования предложенной модели для предварительной оценки нагревательной способности наночастиц. На основании значений коэрцитивной силы и удельной остаточной намагниченности, определяемых по квазистатическим петлям магнитного гистерезиса, модель позволяет оценивать удельную мощность потерь при заданных амплитуде и частоте внешнего магнитного поля без проведения предварительных экспериментов по нагреву. Это даёт возможность сопоставлять различные составы и выделять наиболее перспективные материалы для дальнейшего исследования в качестве агентов МГ.

Предложенная модель также позволяет учитывать необходимость согласования магнитных характеристик материала с параметрами внешнего поля. В частности, результаты исследования кобальтсодержащих ферритов показывают, что повышение коэрцитивной силы при недостаточной амплитуде поля может сопровождаться снижением SLP. Таким образом, разработанная модель представляет собой инструмент предварительной оценки и выбора наноматериалов с учётом их магнитных характеристик и предполагаемых условий применения в МГ.

Четвёртая глава. Гексаферриты для биомедицины и постоянных магнитов

Выбор систем замещения

Для управления магнитными характеристиками гексаферрита стронция М-типа рассмотрена возможность катионного замещения, направленного на снижение значений магнитокристаллической анизотропии для снижения коэрцитивной силы. В качестве одного из критериев выбора легирующих элементов рассмотрен размерный фактор. Введение катионов с ионными радиусами, превышающими радиус Fe^{3+} , может сопровождаться изменением геометрии кислородного окружения железа и магнитокристаллической анизотропии. Однако направление и величина изменения магнитных характеристик определяются не только размерами замещающих катионов, но и их распределением по кристаллографическим позициям и механизмами зарядовой компенсации. Поэтому для исследования были выбраны In^{3+} и Zr^{4+} , позволяющие сопоставить два принципиально различных механизма катионного замещения.

Введение In^{3+} представляет собой изовалентное замещение Fe^{3+} , не требующее дополнительной зарядовой компенсации. Ранее установленное снижение коэрцитивной силы при легировании гексаферрита стронция индием послужило

основанием для исследования этой системы с целью получения наноматериалов для МГ. В отличие от индия, замещение Fe^{3+} ионами Zr^{4+} требует компенсации избыточного положительного заряда, которая может осуществляться за счёт изменения валентного состояния железа. Это создаёт дополнительные возможности управления вкладами магнитных подрешёток и снижения магнитокристаллической анизотропии при относительно небольшом изменении намагниченности, представляющие интерес для получения наночастиц в качестве T_2 -контрастных агентов МРТ.

Для теоретического анализа выбранных систем использован метод электронейтральных координационных полиэдров. При изовалентном замещении Fe^{3+} ионами In^{3+} изменение электростатической энергии обусловлено преимущественно изменением геометрии кристаллической решётки. При гетеровалентном замещении Zr^{4+} дополнительно учитывается изменение распределения формальных зарядов, связанное с частичным восстановлением Fe^{3+} до Fe^{2+} .

Для определения предпочтительного распределения индия выполнены первопринципные расчёты модельного состава $\text{SrFe}_{11,5}\text{In}_{0,5}\text{O}_{19}$ для пяти вариантов замещения железа в неэквивалентных кристаллографических позициях. Учёт энергий замещения и кратности позиций показал, что при температурах синтеза наиболее вероятным является размещение In^{3+} в позициях 12k, вклад которых направлен вдоль результирующего магнитного момента. Такое распределение согласуется с уменьшением намагниченности при замещении магнитных ионов железа немагнитными катионами индия. Рассчитанные изменения параметров кристаллической решётки сопоставлены с экспериментальными данными (рисунок 8).

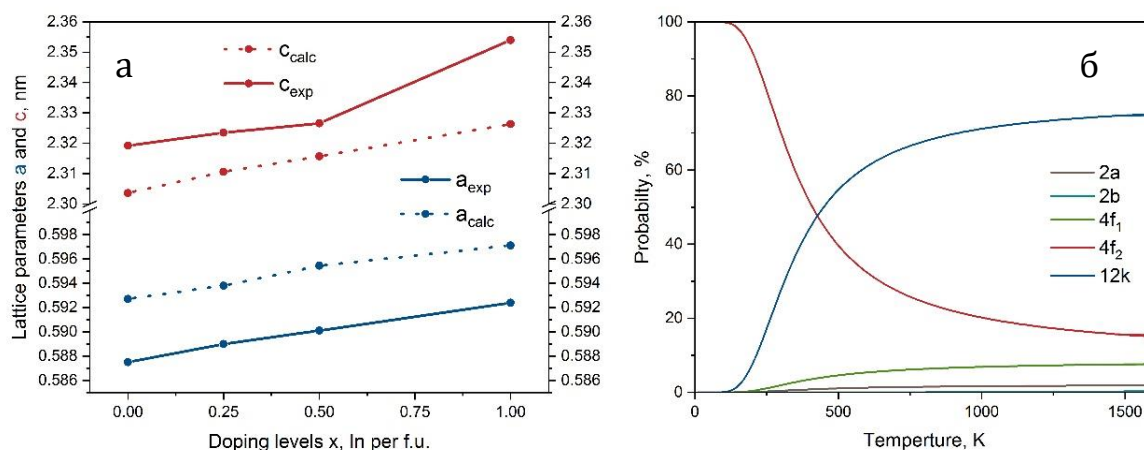


Рисунок 8 – Сопоставление рассчитанных и экспериментальных параметров решётки $\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ (a) и рассчитанные вероятности размещения In по неэквивалентным позициям для модельного состава $x = 0,5$ (б)

In-замещённые наночастицы и температурно-ограниченный магнитный нагрев

Составы $\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ с $x = 1,7; 1,8; 2,0$ получены цитратным методом с последующей высокотемпературной обработкой. По данным рентгеновского анализа микрокристаллические образцы содержат не менее 98 % М-фазы. С увеличением содержания индия возрастают параметры решётки и объём элементарной ячейки: для

исследованных составов объем ячейки изменяется от 0,7198 до 0,7252 нм³, По полученным данным определен предел растворимости индия как $x \approx 2,1$ при температуре 1200 °С. Для микрокристаллических образцов SrFe_{12-x}In_xO₁₉ с высоким содержанием индия ($x = 1,7 - 2,0$) коэрцитивная сила составляла 16,7–18,5 кА/м, а удельная намагниченность насыщения – 39,9–44,4 А·м²/кг. По сравнению с незамещённым гексаферритом стронция введение индия приводит к существенному снижению коэрцитивной силы, что связывается с изменением магнитокристаллической анизотропии и обменных взаимодействий. Одновременное уменьшение намагниченности согласуется с преимущественным замещением ионов Fe³⁺ в позициях 12k немагнитными ионами In³⁺, обоснованным результатами расчётов катионного распределения.

Мокрое высокоэнергетическое измельчение в среде 1-октадецена с олеиновой кислотой позволяет получить наночастицы при сохранении основной фазы гексаферрита М-типа. Размер областей когерентного рассеяния составляет 6,6–9,8 нм, а по данным ПЭМ средние размеры находятся около 10 нм (рисунок 9). Непрерывные кольца электронной дифракции и распределения размеров подтверждают нанодисперсное состояние. После покрытия Pluronic F-127 в воде формируются устойчивые дисперсные объекты с гидродинамическими размерами около 200 нм. Эти значения характеризуют покрытые агрегаты, а не отдельные наночастицы.

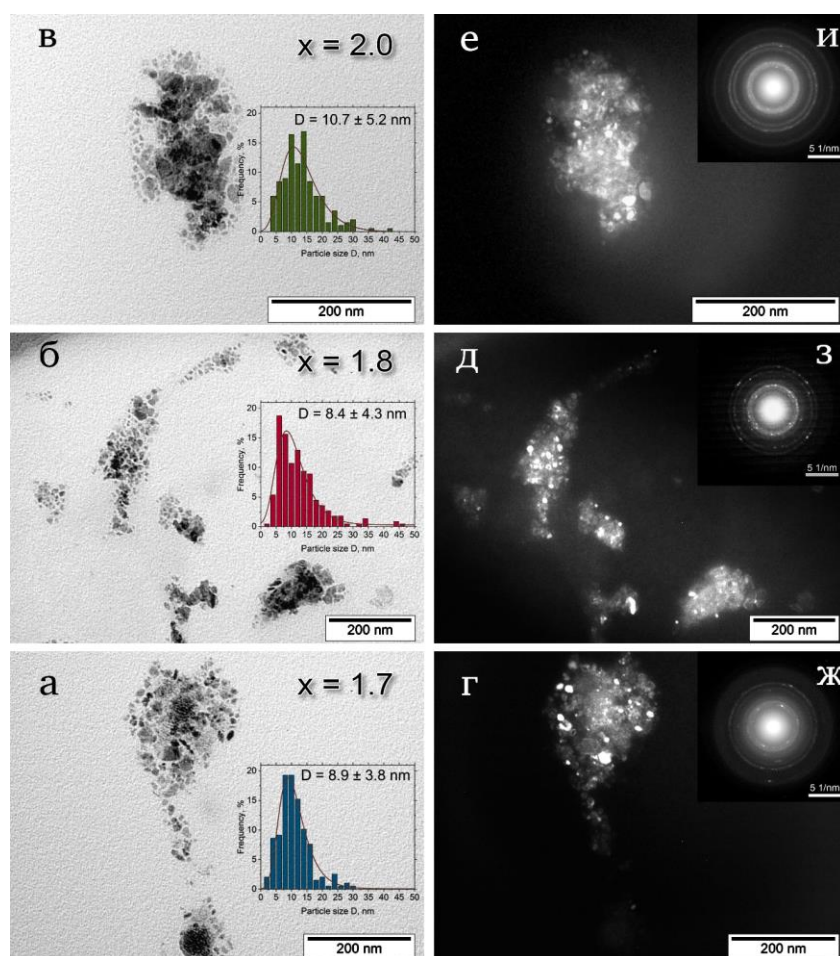


Рисунок 9 – ПЭМ-изображения и распределение размеров частиц SrFe_{12-x}In_xO₁₉ после измельчения

При переходе In-замещённых гексаферритов от микрокристаллического к нанодисперсному состоянию удельная намагниченность насыщения уменьшается с 39,9–44,4 до 12,3–25,7 А·м²/кг, тогда как коэрцитивная сила возрастает с 16,7–18,5 до 28,4–30,7 кА/м. Повышение коэрцитивной силы связывается с уменьшением размеров частиц ниже критического размера однодоменного состояния и переходом к перемангничиванию преимущественно за счёт вращения магнитных моментов. Снижение намагниченности обусловлено возрастанием вклада приповерхностных областей с нарушенным магнитным порядком, связанным с уменьшением локальной магнитной анизотропии. Таким образом, легирование индием и последующее высокоэнергетическое измельчение оказывают различное влияние на коэрцитивную силу, что необходимо учитывать при получении наночастиц с заданными магнитными характеристиками.

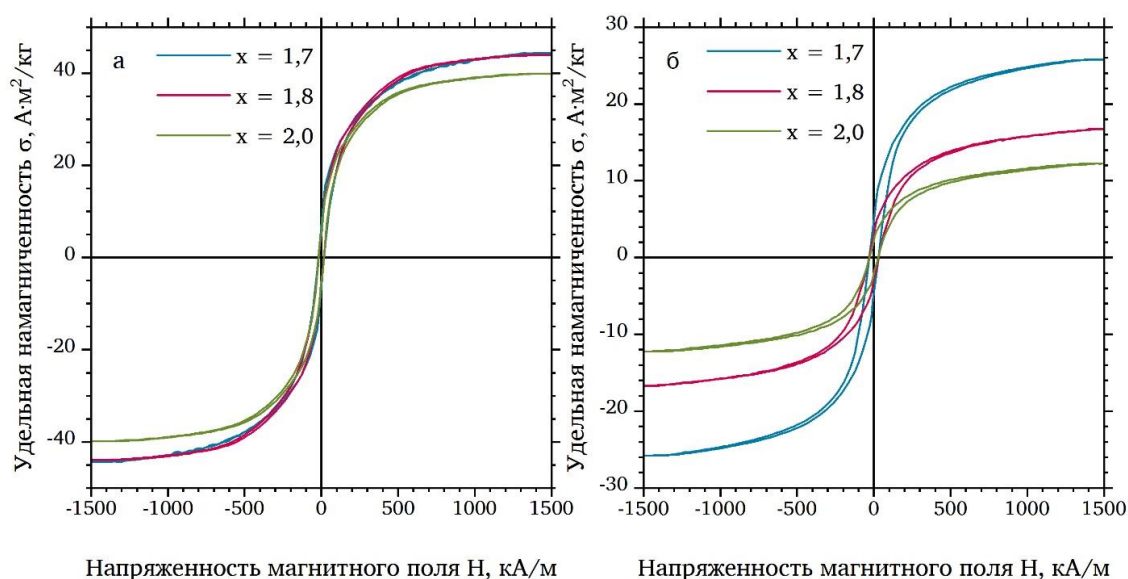


Рисунок 10 – Полные петли магнитного гистерезиса In-гексаферритов до (а) и после (б) измельчения

При ограниченной амплитуде поля определяющими становятся параметры частных петель. Для покрытых частиц в поле амплитудой 20 кА/м значения коэрцитивной силы частной петли составляют 1,4–1,6 кА/м и существенно отличаются от характеристик полной петли. Площади частных петель последовательно уменьшаются при увеличении содержания индия, как и измеренная SLP. Для трёх составов обнаружена положительная линейная корреляция между этими величинами, согласующаяся с существенным вкладом перемангничивания в нагрев.

Нагрев водных суспензий исследован при $H_0 = 19,94$ кА/м, $f = 393$ кГц и концентрации частиц 56,7 мг/мл. Для $x = 1,7; 1,8; 2,0$ получены $SLP = 6,4; 4,7; 3,5$ Вт/г соответственно. Состав с $x = 1,7$ достигает температуры около 52 °С, тогда как для $x = 1,8$ и 2,0 наблюдаются плато около 43 и 42 °С (рисунок 11, таблица 1). При продолжительном воздействии поля сохраняется ограничение температуры в соответствующих диапазонах.

Таблица 1 – Магнитные и нагревательные характеристики наночастиц $\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ после измельчения

x	H_c полной петли, кА/м	σ_s , А·м ² /кг	SLP, Вт/г	Плато нагрева, °С	T_C , °С
1,7	$30,5 \pm 0,5$	$25,7 \pm 0,3$	6,4	≈ 52	213,2
1,8	$30,7 \pm 0,5$	$16,7 \pm 0,3$	4,7	≈ 43	212,8
2,0	$28,4 \pm 0,5$	$12,3 \pm 0,3$	3,5	≈ 42	212,2

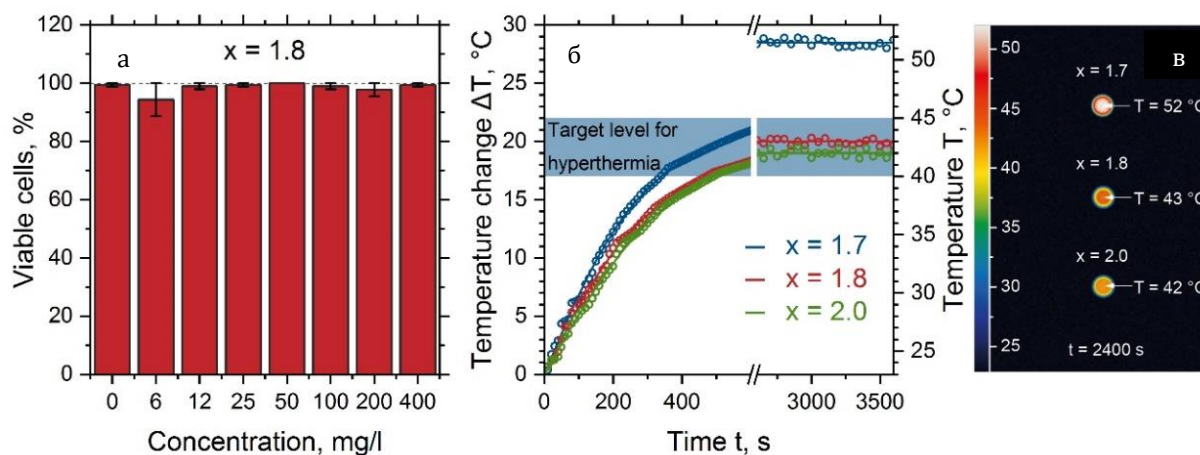


Рисунок 11 – Жизнеспособность клеток для полимерно-модифицированного состава $x = 1,8$ (а); профили магнитного нагрева In-содержащих наночастиц (б, в)

Для выяснения природы наблюдаемого ограничения температуры нагрева проведён терромагнитный анализ. Установлено, что легирование индием приводит к существенному снижению температуры Кюри гексаферрита стронция до 212–213 °С. Такое снижение температуры Кюри способствует температурному сужению петель магнитного гистерезиса, вследствие чего уменьшаются потери на перемагничивание и ограничивается дальнейший рост температуры суспензии. С этим механизмом связывается наблюдаемое саморегулирование нагрева с температурными плато около 52 °С для $x = 1,7$ и 42–43 °С для $x = 1,8$ и 2,0.

Для оценки биологической совместимости полученных наночастиц проведены исследования цитотоксичности после покрытия полимером Pluronic F-127. На примере состава $\text{SrFe}_{10,2}\text{In}_{1,8}\text{O}_{19}$ установлена высокая жизнеспособность клеток, что связывается с эффективным экранированием магнитного ядра полимерным покрытием. Таким образом, сочетание низкой цитотоксичности, возможности регулирования температуры нагрева посредством изменения содержания индия и использования масштабируемого метода получения наночастиц определяет перспективность исследованных материалов в качестве агентов МГ.

Гетеровалентное замещение $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$: структура, магнитные и функциональные характеристики

Для исследования возможности применения гексаферритов стронция М-типа в качестве T_2 -контрастных агентов изучено влияние гетеровалентного замещения Fe^{3+} ионами Zr^{4+} на кристаллическую структуру, катионное распределение и магнитные характеристики. Образцы получены механической активацией исходных компонентов с

последующим отжигом при 1200 °С в течение 1 ч. Установлено, что при $x \leq 0,3$ формируется твёрдый раствор со структурой гексаферрита М-типа, а при дальнейшем увеличении содержания циркония появляется вторичная фаза моноклинной модификации ZrO_2 . В однофазной области наблюдается практически линейное увеличение параметров кристаллической решётки и объёма элементарной ячейки, обусловленное замещением Fe^{3+} более крупными ионами Zr^{4+} . По пересечению концентрационных зависимостей параметров решётки в однофазной и двухфазной областях установлен предел растворимости циркония при 1200 °С, составляющий $x \approx 0,48$ (рисунок 12).

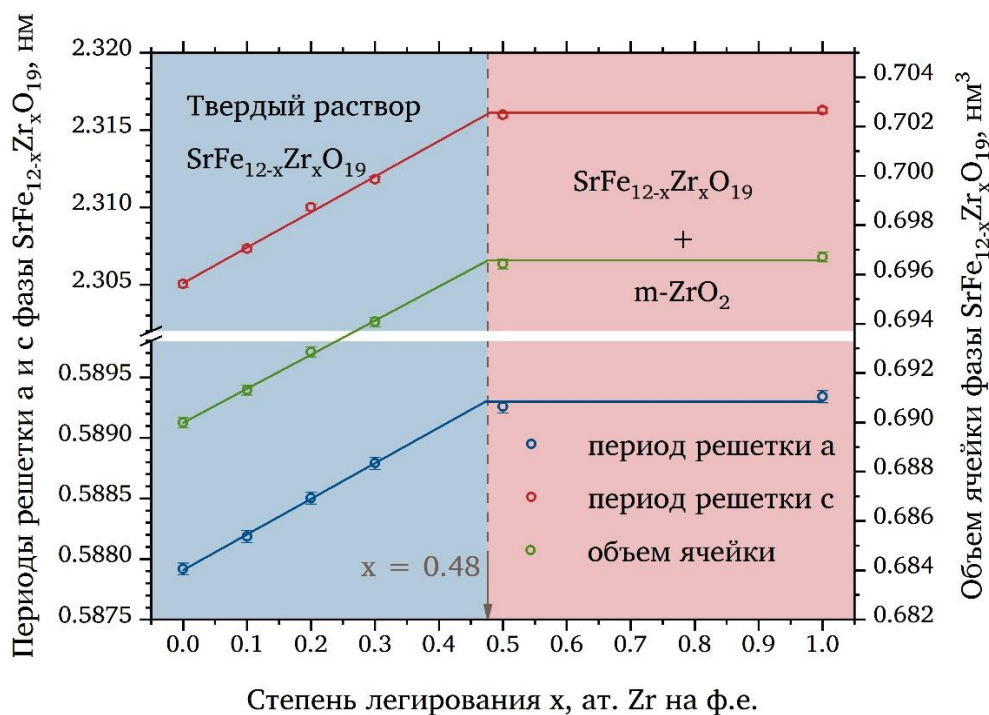


Рисунок 12 – Изменение параметров решётки и определение предела растворимости Zr в керамической серии $SrFe_{12-x}Zr_xO_{19}$

Для определения механизма гетеровалентного замещения исследовано локальное окружение железа методом мёссбауэровской спектроскопии. Установлено, что введение циркония сопровождалось появлением дополнительных компонент $12k'$ и $4f_2'$. Компонента $12k'$ характеризовалась пониженными значениями сверхтонким магнитных полей ≈ 36 Тл, что связано с изменением локального окружения ионов железа вблизи позиций, занятых цирконием. Для компоненты $4f_2'$ изомерный сдвиг возрастал с 0,37 мм/с, характерного для Fe^{3+} , до $\approx 0,74$ мм/с, что свидетельствует о частичном восстановлении железа до Fe^{2+} . На основании полученных данных предложена схема преимущественного размещения Zr^{4+} в позициях $12k$ с компенсацией заряда за счёт восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} в позициях $4f_2$:



Дополнительным подтверждением изменения катионного окружения является уменьшение квадрупольного расщепления для позиции 2b с 2,21 до 2,05 мм/с. Учитывая существенный вклад этой позиции в магнитокристаллическую анизотропию

гексаферрита, наблюдаемое изменение согласуется со снижением константы анизотропии и коэрцитивной силы.

Магнитные измерения подтвердили существенное влияние циркония на гистерезисные характеристики гексаферрита. При увеличении номинального содержания Zr от $x = 0$ до 0,5 коэрцитивная сила уменьшалась с 267,3 до 78,7 кА/м, а эффективная константа магнитокристаллической анизотропии – с 355,8 до 192,2 кДж/м³ (рисунок 13). При этом экстраполированная удельная намагниченность насыщения снижалась лишь с 73,6 до 70,1 А·м²/кг, то есть менее чем на 5 %.

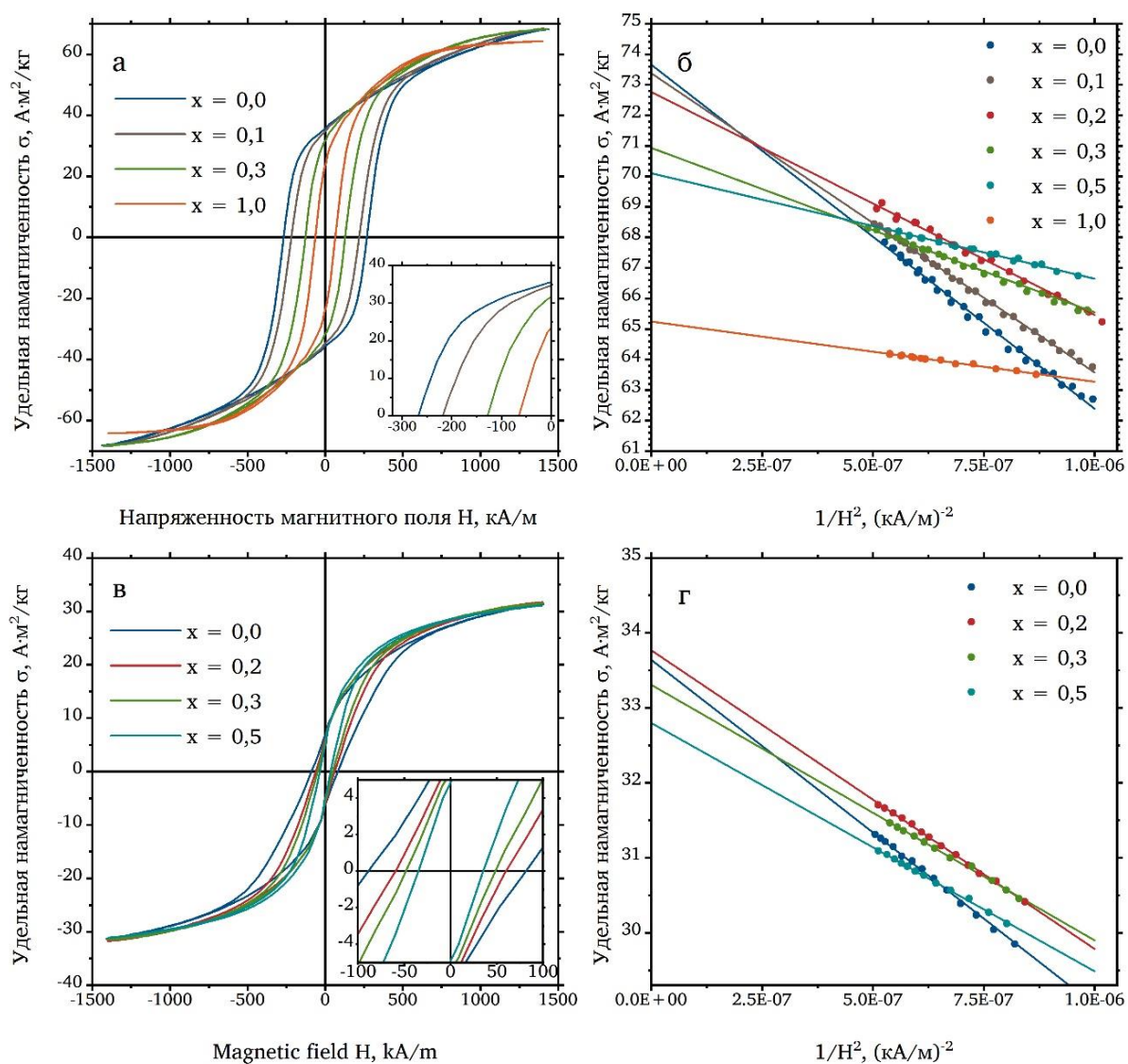


Рисунок 13 – Петли магнитного гистерезиса и высокополевые зависимости $\sigma(H^{-2})$ образцов $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ в микрокристаллическом (а, б) и нанодисперсном (в, г) состояниях

Установленное сочетание существенного уменьшения коэрцитивной силы и сравнительно небольшого снижения намагниченности подтверждает предложенную схему замещения (выражение (4)).

Для получения наночастиц составы с $x = 0$; 0,2; 0,3 и 0,5 подвергали мокрому высокоэнергетическому измельчению в течение 50 ч. Установлено, что основная фаза гексаферрита М-типа сохраняется, а размеры областей когерентного рассеяния уменьшаются до 8,5–9,0 нм. По данным просвечивающей электронной микроскопии

средние размеры частиц составляют около 9–10 нм. Переход к нанодисперсному состоянию сопровождается существенным снижением коэрцитивной силы и намагниченности насыщения, что связывается с увеличением доли частиц в суперпарамагнитном состоянии и возрастанием вклада приповерхностного магнитного разупорядочения. При этом влияние легирования на коэрцитивную силу сохраняется: её значения уменьшаются с 89,2 кА/м для $x = 0$ до 35,1 кА/м для $x = 0,5$ (таблица 2), тогда как удельная намагниченность насыщения находится в узком диапазоне 32,8–33,7 А·м²/кг. Близкие размеры частиц исследованных составов позволяют выделить влияние гетеровалентного замещения на магнитные характеристики наноматериалов.

Таблица 2 – Характеристики наночастиц $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ и их водных дисперсий

x	H_c , кА/м	σ_s , А·м ² /кг	Средний гидродинамический размер, нм	r_2 , мМ ⁻¹ ·с ⁻¹
0	$89,2 \pm 0,5$	33,6	≈ 160	259 ± 62
0,2	$59,7 \pm 0,5$	33,7	≈ 35	272 ± 11
0,3	$48,4 \pm 0,5$	33,3	≈ 185	217 ± 16
0,5	$35,1 \pm 0,5$	32,8	≈ 40	250 ± 6

Для исследования r_2 рефлексивности полученные наночастицы модифицировали полимером Pluronic F-127 и переводили в водную среду. По данным динамического рассеяния света основные максимумы распределений гидродинамических размеров для составов $x = 0$ и 0,3 составляют около 160 и 185 нм соответственно, тогда как для $x = 0,2$ и 0,5 они уменьшаются до 35 и 40 нм. Различия гидродинамических размеров определяются не только магнитными характеристиками наночастиц, но и условиями последующей обработки, включая продолжительность ультразвукового воздействия.

Исследования поперечной релаксивности в магнитном поле $\mu_0 H = 7$ Тл показали, что полученные наночастицы обладают высокими T_2 -контрастирующими характеристиками (рисунок 14). Для легированных составов значения r_2 находятся в диапазоне 217–272 мМ⁻¹·с⁻¹. Наибольшее среднее значение $r_2 = 272 \pm 11$ мМ⁻¹·с⁻¹ получено для $x = 0,2$, характеризующегося удельной намагниченностью насыщения 33,7 А·м²/кг и гидродинамическим размером около 35 нм. Для состава $x = 0,5$ получено $r_2 = 250 \pm 6$ мМ⁻¹·с⁻¹ при гидродинамическом размере около 40 нм, тогда как для $x = 0,3$ с размером около 185 нм релаксивность составляет 217 ± 16 мМ⁻¹·с⁻¹. Нелегированные наночастицы характеризуются значением $r_2 = 259 \pm 62$ мМ⁻¹·с⁻¹. Сопоставление результатов показывает, что поперечная релаксивность определяется совместным влиянием магнитных характеристик и гидродинамических размеров наночастиц. Высокая намагниченность обеспечивает формирование неоднородностей локального магнитного поля, тогда как уменьшение гидродинамических размеров способствует взаимодействию магнитных частиц с протонами окружающей воды. При этом минимальная коэрцитивная сила не соответствует максимальной релаксивности. Таким образом, установлена возможность направленного изменения магнитных характеристик гексаферрита стронция посредством гетеровалентного замещения и последующего высокоэнергетического измельчения с получением наночастиц, перспективных для использования в качестве T_2 -контрастных агентов МРТ.

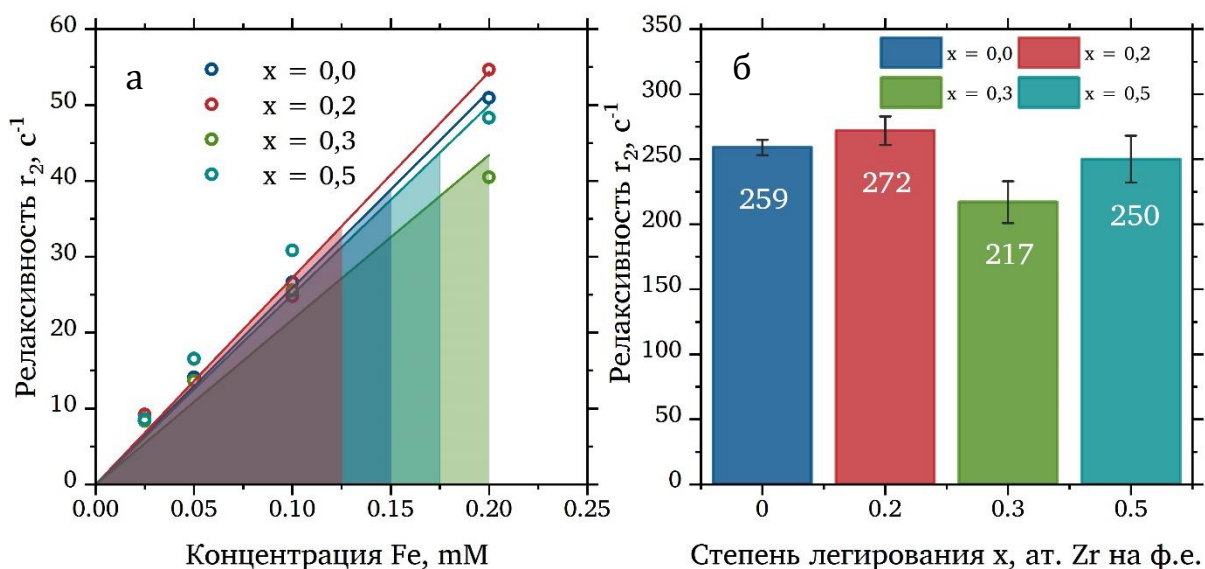


Рисунок 14 – Концентрационные зависимости скорости поперечной релаксации в поле $\mu_0 H = 7$ Тл (а), сравнение значений релаксивности разных составов (б)

Магнитное твердение при распаде пересыщенного твёрдого раствора

Для исследования возможности повышения коэрцитивной силы гексаферритов за счёт формирования нанодисперсных выделений второй фазы изучены закономерности образования и распада твёрдых растворов $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$, полученных цитратным методом. Установлено, что после отжига при 1200°C составы с $x \leq 0,45$ являются однофазными, тогда как при $x = 0,8$ образуется вторичная фаза тетрагональной модификации ZrO_2 . Увеличение содержания циркония в однофазной области сопровождается практически линейным возрастанием объёма элементарной ячейки. По концентрационной зависимости объёма ячейки предел растворимости циркония при 1200°C оценён как $x \approx 0,53$, что согласуется с результатами исследования керамической серии, для которой получено $x \approx 0,48$.

Формирование твёрдого раствора сопровождается существенным снижением магнитокристаллической анизотропии и коэрцитивной силы. При увеличении содержания циркония от $x = 0$ до $0,45$ коэрцитивная сила уменьшается с 264 до 123 кА/м, а эффективная константа анизотропии – с 363 до 199 кДж/м³. При этом экстраполированная удельная намагниченность насыщения практически не изменяется и составляет около 73 А·м²/кг. Таким образом, растворение циркония в матрице гексаферрита приводит к снижению гистерезисных характеристик и само по себе не обеспечивает магнитного твердения.

Установлено, что растворимость циркония в гексаферрите М-типа существенно зависит от температуры и резко уменьшается при её понижении (рисунок 15). Это создаёт термодинамические предпосылки для распада пересыщенного твёрдого раствора с выделением вторичной фазы при низкотемпературной обработке. Для исследования данного процесса выбран состав $\text{SrFe}_{11,55}\text{Zr}_{0,45}\text{O}_{19}$, находящийся вблизи предела растворимости при 1200°C . После высокотемпературного отжига и охлаждения образцы подвергали старению в интервале $800\text{--}900^\circ\text{C}$ при различной продолжительности выдержки (рисунок 15).

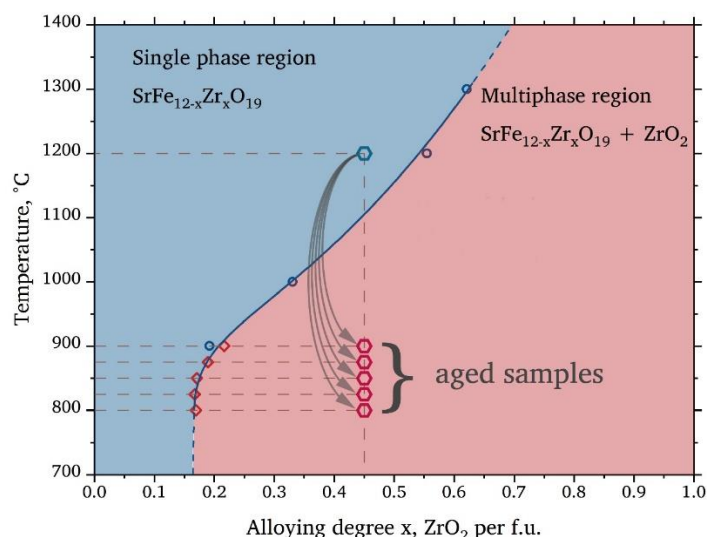


Рисунок 15 – Температурная зависимость растворимости Zr в гексаферрите $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$

Установлено, что старение пересыщенного твёрдого раствора сопровождается значительным повышением коэрцитивной силы, которая достигает 292–352 кА/м и во всех исследованных режимах превышает значение нелегированного гексаферрита (рисунок 16а). Максимальная коэрцитивная сила 352 кА/м получена после старения при 850 °С в течение 15 ч, что соответствует увеличению приблизительно на 33 % относительно нелегированного образца и почти трёхкратному повышению относительно исходного цирконийсодержащего твёрдого раствора.

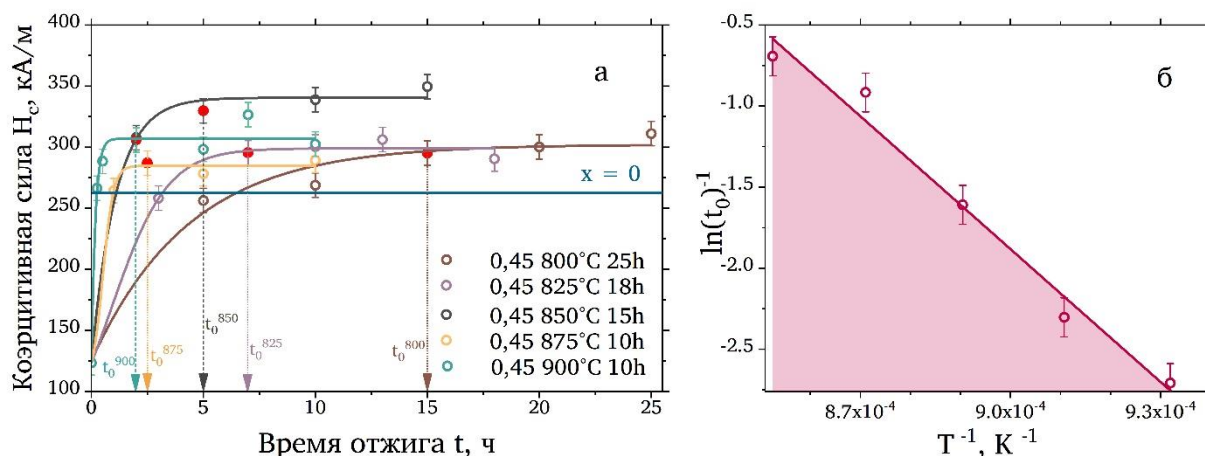


Рисунок 16 – Кинетика изменения коэрцитивной силы при старении (а), оценка энергии активации по характерному времени t_0 (б)

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии выявили образование при старении нанодispersных выделений второй фазы, преимущественно расположенных в виде цепочечных скоплений вдоль границ зёрен фазы гексаферрита (рисунок 17). После старения при 850 °С в течение 15 ч характерные размеры выделений составляют около 10–20 нм. Электронная дифракция позволила идентифицировать их как тетрагональный ZrO_2 с пространственной группой $P4_2/nmc$. Для независимого подтверждения состава и кристаллической структуры выделений проведено селективное химическое растворение гексаферритной матрицы. В выделенном остатке

обнаружены наночастицы размером около 20 нм, структура которых подтверждена электронной и рентгеновской дифракцией (рисунок 18). Уточнённые параметры кристаллической решётки составляют $a = 0,3597$ нм и $c = 0,5182$ нм. Полученные результаты непосредственно подтверждают формирование нанодисперсных выделений $t\text{-ZrO}_2$ при распаде пересыщенного твёрдого раствора.

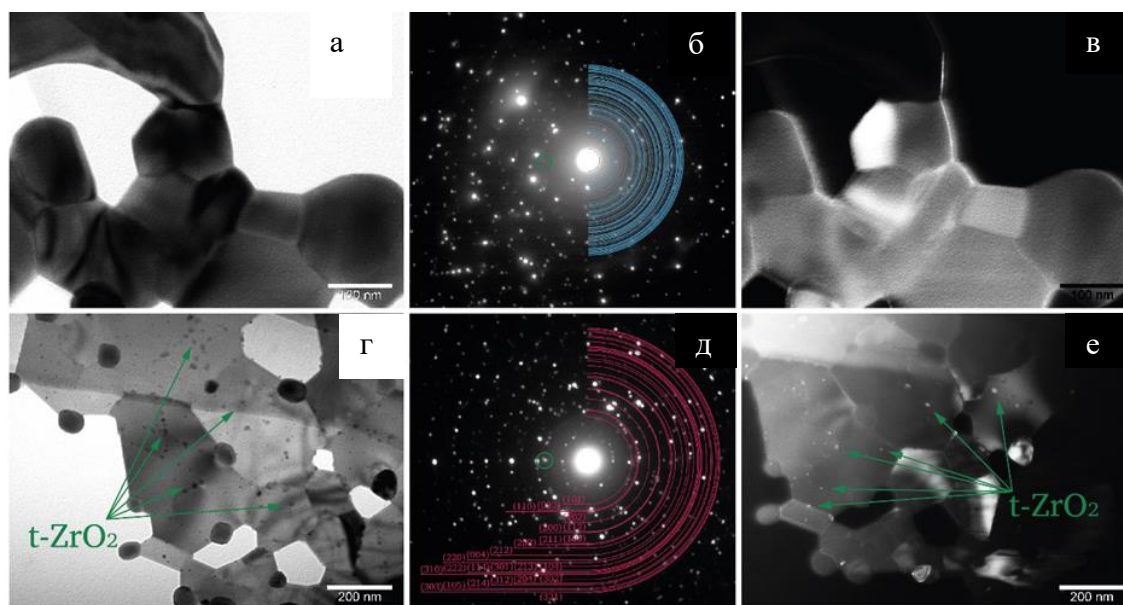


Рисунок 17 –ПЭМ-исследование структуры до и после старения при 850 °С в течение 15 ч; формирование нанодисперсных выделений $t\text{-ZrO}_2$ в гексаферритной матрице.

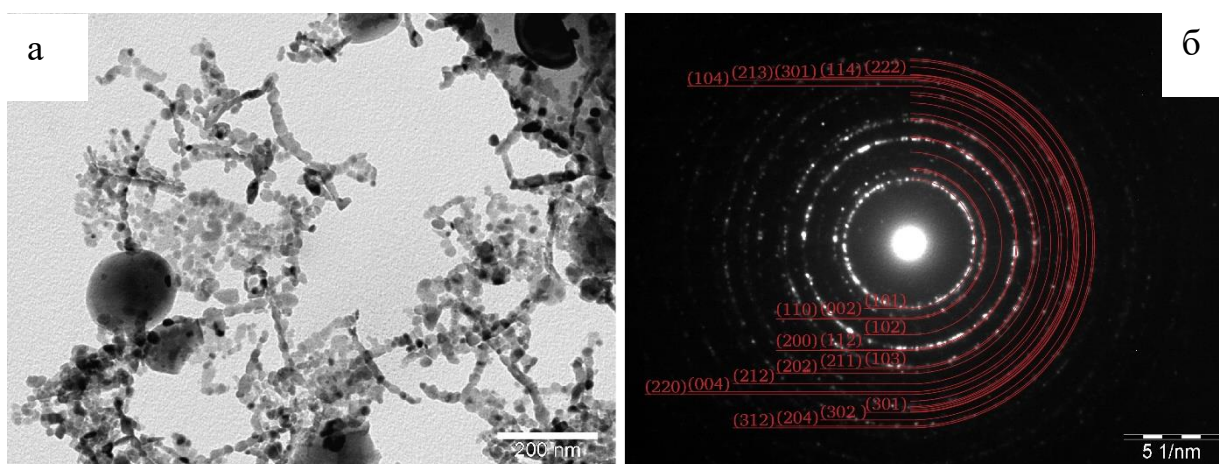


Рисунок 18 –ПЭМ-изображение (а), электронограмма (б) наночастиц, выделенных после растворения матрицы гексаферрита образца, состаренного при 850 °С в течение 15 ч

Для установления кинетических закономерностей распада исследовано влияние температуры и продолжительности старения на коэрцитивную силу. Установлено, что на начальных стадиях обработки происходит её интенсивное увеличение с последующим выходом на плато, причём повышение температуры сокращает характерное время развития эффекта (рисунок 18а). В качестве кинетического параметра использовано время t_0 достижения плато коэрцитивной силы.

Температурная зависимость обратного характерного времени рассмотрена в рамках соотношения Аррениуса:

$$v \sim t_0^{-1}, \quad v = v_0 \exp \left(-\frac{E_{\text{act}}}{RT} \right), \quad (5)$$

По наклону зависимости $\ln(1/t_0)$ от обратной температуры получена энергия активации процесса 227 ± 16 кДж/моль (рисунок 16б). Полученное значение согласуется с диффузионным характером распада пересыщенного твёрдого раствора и формирования выделений второй фазы.

Установлено, что повышение температуры старения сопровождается увеличением размеров выделений $t\text{-ZrO}_2$ приблизительно от 12 нм при 800 °С до 23 нм при 875 °С (рисунок 19г). При этом наибольшая доля вторичной фазы, составляющая около 6 %, наблюдается после старения при 850 °С, когда характерный размер выделений близок к 20 нм. Таким образом, максимальная коэрцитивная сила достигается не при наибольшей скорости распада твёрдого раствора, а при наиболее благоприятном сочетании количества и размеров нанодисперсных выделений.

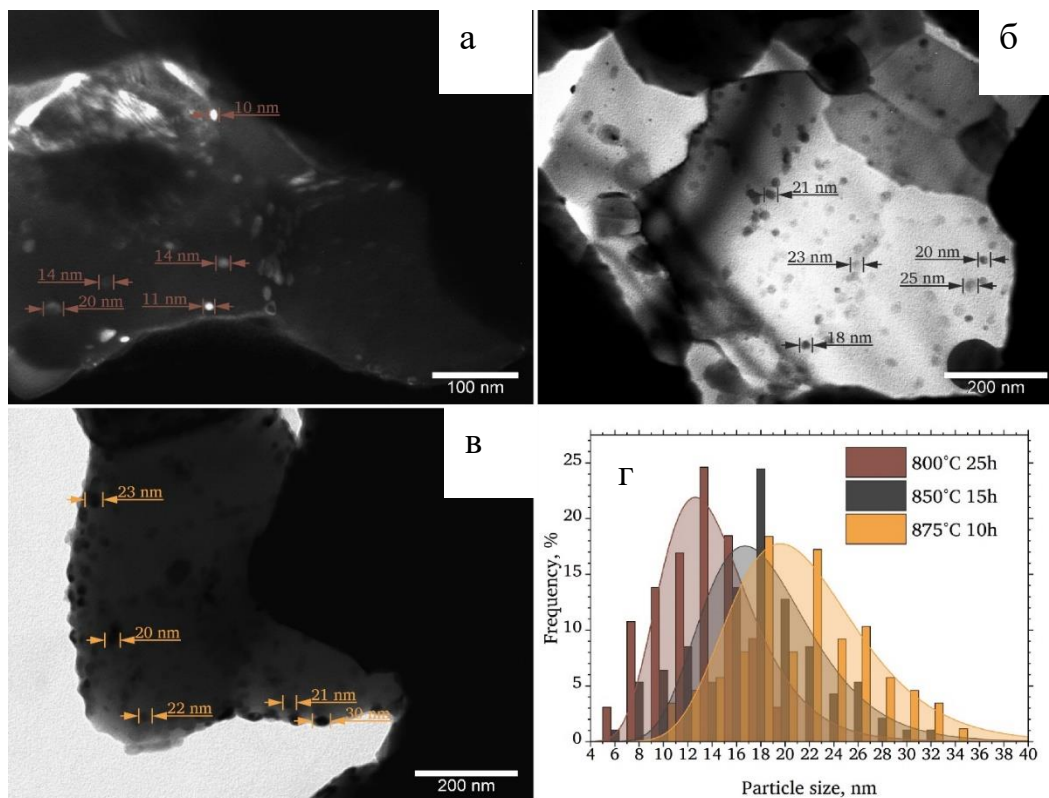


Рисунок 19 – ПЭМ-изображения наночастиц $t\text{-ZrO}_2$ после старения образцов: а – 800 °С, 25 ч, темнопольное изображение; б – 850 °С, 15 ч, светопольное изображение; в – 875 °С, 10 ч, светопольное изображение; г – распределения частиц по размерам

Полученная закономерность объясняется дополнительным закреплением доменных стенок на выделениях $t\text{-ZrO}_2$, размер которых сопоставим с характерной шириной доменной стенки гексаферрита около 20 нм. При более низких температурах старения формирование нанодисперсных выделений ограничено сравнительно медленной кинетикой распада, тогда как при повышении температуры происходит их укрупнение и уменьшается равновесное количество вторичной фазы. Наиболее

эффективное закрепление доменных стенок достигается при старении при 850 °С, обеспечивающем максимальное повышение коэрцитивной силы.

Таким образом, установлены физические закономерности магнитного твердения гексаферритов М-типа при распаде пересыщенного твёрдого раствора и формировании нанодисперсных выделений второй фазы. Показано, что растворение циркония в гексаферритной матрице приводит к снижению магнитокристаллической анизотропии и коэрцитивной силы, тогда как контролируемый распад твёрдого раствора обеспечивает противоположное изменение гистерезисных характеристик за счёт восстановления анизотропии матрицы и дополнительного закрепления доменных стенок на выделениях $t\text{-ZrO}_2$. Полученные закономерности создают физические основы управления магнитным твердением гексаферритных материалов для постоянных магнитов.

W-гексаферриты: сравнительное исследование теплогенерации

Для расширения круга исследованных структурных типов изучены $\text{SrZn}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ и $\text{SrCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$. Порошки получены цитратным методом с отжигом в течение 2 ч при 1400 и 1300 °С соответственно. Содержание W-фазы составляет 93,4 % в Zn_2W и 85,5 % в Co_2W . Вторичные фазы идентифицированы как $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и Fe_3O_4 соответственно. Размеры областей когерентного рассеяния W-фазы составляют $46,9 \pm 0,8$ и $62,7 \pm 0,8$ нм.

Для Zn_2W получены $\sigma_s = 80,11 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ и $H_c = 13,5 \text{ кА/м}$; для Co_2W – $74,12 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ и $9,7 \text{ кА/м}$. При $f = 363 \text{ кГц}$ и магнитной индукции 25 мТл значения SLP близки: 35,5 и 35,0 Вт/г. После выделения фракции менее 50 мкм коэрцитивная сила несколько возрастает, но SLP уменьшается до 33,0 и 32,6 Вт/г.

Полученные данные подтверждают теплогенерацию материалов на основе W-гексаферритов и отсутствие однозначной связи между увеличением статической коэрцитивной силы и нагревом при фракционировании. Вклад движения доменных стенок рассмотрен как возможная интерпретация, не подтверждённая прямыми динамическими измерениями. Результаты относятся к исследованным многофазным порошкам; размер областей когерентного рассеяния не принимается за доказательство размера отдельных частиц.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны физико-химические основы двухстадийного получения наноматериалов на основе ферритов с использованием масштабируемых методов синтеза и обработки. Установлено, что условия первой стадии определяют фазовый состав, а среда и продолжительность последующего измельчения – размеры частиц, магнитные характеристики и выход коллоидно-стабильной фракции. Для магнетита после 50 ч высокоэнергетического измельчения выход коллоидно-стабильной фракции достигает около 90 % в воде с цитратом натрия и 80 % в 1-октадецене с олеиновой кислотой, тогда как значения SLP выделенных фракций составляют соответственно 100–139 и 183–211 Вт/г. Предложена феноменологическая модель оценки SLP по остаточной намагниченности, коэрцитивной силе и параметрам внешнего магнитного поля, сопоставленная с экспериментальными данными.

2. Установлены закономерности механохимического формирования кобальт- и цинксодержащих ферритов со структурой шпинели. Для $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ определена последовательность фазовых превращений и зависимость продолжительности

получения однофазного состояния от содержания цинка, возрастающая от 25 до 85 ч. Увеличение содержания цинка сопровождается снижением гистерезисных характеристик и повышением фотокаталитической активности. Наибольшая скорость разложения родамина Б и конго красного установлена для ZnFe_2O_4 , сохраняющего высокую активность при многократном использовании. Показано, что составы с наибольшей начальной скоростью и наименьшим снижением активности при повторном использовании различаются. Для кобальтсодержащих ферритов установлено, что повышение коэрцитивной силы до 39–40 кА/м ограничивает теплогенерацию при амплитуде поля 20 кА/м.

3. Обосновано применение In-замещённых гексаферритов М-типа для МГ. Установлено преимущественное размещение In^{3+} в позициях 12k, сопровождающееся снижением намагниченности и значений магнитокристаллической анизотропии фазы гексаферрита. Высокоэнергетическим измельчением получены наночастицы размером около 10 нм с коэрцитивной силой 28,4–30,7 кА/м. Для составов $x = 1,7; 1,8; 2,0$ при $H_0 = 19,94$ кА/м и $f = 393$ кГц получены $\text{SLP} = 6,4; 4,7; 3,5$ Вт/г и температурные плато около 52; 43; 42 °С соответственно. Установлена корреляция между значениями SLP и площадью частных петель магнитного гистерезиса, а также продемонстрирована возможность регулирования температуры нагрева посредством изменения содержания индия.

4. Установлено, что гетеровалентное замещение Fe^{3+} ионами Zr^{4+} в $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ обеспечивает существенное снижение значение магнитокристаллической анизотропии фазы гексаферрита и коэрцитивной силы материала при относительно небольшом изменении намагниченности насыщения. Предложена схема замещения Zr^{4+} в позициях 12k с компенсацией заряда посредством образования Fe^{2+} в позициях $4f_2$. Предел растворимости циркония при 1200 °С оценён как $x \approx 0,48$. При увеличении содержания Zr от $x = 0$ до 0,5 коэрцитивная сила снижается с 267,3 до 78,7 кА/м, эффективная константа анизотропии – с 355,8 до 192,2 кДж/м³, тогда как намагниченность насыщения уменьшается менее чем на 5 %. После получения наночастиц размером около 9–10 нм достигнуты значения поперечной релаксивности $\tau_2 = 217\text{--}272$ мМ⁻¹·с⁻¹ при 7 Тл, подтверждающая перспективность материалов для T_2 -контрастирования МРТ.

5. Впервые установлены физические закономерности магнитного твердения гексаферритов $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ при распаде пересыщенного твёрдого раствора. Построена граница растворимости циркония, показавшая снижение его предельного содержания при понижении температуры. Установлено, что старение образца $\text{SrFe}_{11,55}\text{Zr}_{0,45}\text{O}_{19}$ в интервале 800–900 °С сопровождается обеднением матрицы цирконием и образованием нанодисперсных выделений $t\text{-ZrO}_2$, состав и кристаллическая структура которых независимо подтверждены после растворения матрицы. Старении при 850 °С в течение 15 ч приводит к распаду пересыщенного твердого раствора и образованию выделений размером около 10–20 нм, а коэрцитивная сила возрастает с 123 до 352 кА/м, превышая значение нелегированного образца на 33 %. Магнитное твердение обусловлено восстановлением константы магнитокристаллической анизотропии фазы гексаферрита и дополнительным закреплением доменных стенок на выделениях второй фазы. Энергия активации процесса составляет 227 ± 16 кДж/моль. Показано, что максимальное повышение коэрцитивной силы достигается при размере частиц выделений $t\text{-ZrO}_2 \approx 20$ нм, сопоставимым с характерной шириной доменной стенки гексаферрита М-типа.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

1. I. V. Shchetinin, S. V. Seleznev, I. V. Dorofievich / Structure and Magnetic Properties of Nanoparticles of Magnetite Obtained by Mechanochemical Synthesis // Metal Science and Heat Treatment. – 2021. – Vol. 63. – P. 95–100. – DOI 10.1007/s11041-021-00653-1;
2. Structure, magnetic properties and hyperthermia of $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ nanoparticles obtained by wet high-energy ball milling / S. V. Seleznev, I. G. Bordyuzhin, T. R. Nizamov, V. A. Mikheev, M. A. Abakumov, I. V. Shchetinin // Inorganic Chemistry Communications. – 2024. – Vol. 167. – Art. 112679. – DOI 10.1016/j.inoche.2024.112679;
3. The Influence of Milling Conditions on the Structure and Properties of Fe_3O_4 Nanoparticles for Biomedical Applications / V. A. Mikheev, T. R. Nizamov, P. I. Nikolenko, A. V. Ivanova, A. I. Novikov, I. V. Dorofievich, A. S. Lileev, M. A. Abakumov, I. V. Shchetinin // Crystals. – 2024. – Vol. 14, No. 12. – Art. 1028. – DOI 10.3390/cryst14121028;
4. Structure, Magnetic Properties, and Hyperthermia of $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ Nanoparticles Prepared by the High-Energy Ball Milling Method / A. D. Kovalev, P. I. Nikolenko, T. R. Nizamov, A. I. Novikov, M. A. Abakumov, M. A. Semkin, P. A. Borisova, S. S. Agafonov, V. V. Popov, I. V. Shchetinin // Nanobiotechnology Reports. – 2025. – Vol. 20, No. 1. – P. 10–22. – DOI 10.1134/S2635167624601992;
5. Structure and magnetic properties of $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanoparticles obtained by mechanochemical synthesis / V. A. Mikheev, P. I. Nikolenko, T. R. Nizamov, A. I. Novikov, A. S. Lileev, I. V. Shchetinin // Journal of Communications Technology and Electronics. – 2025. – Vol. 70, No. 12. – P. 60–66. – DOI 10.7868/S30345901251208e3;
6. Hybrid $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Gd}_2\text{O}_3$ Nanoparticles Prepared by High-Energy Ball Milling for Dual-Contrast Agent Applications / V. A. Mikheev, T. R. Nizamov, A. I. Novikov, M. A. Abakumov, A. S. Lileev, I. V. Shchetinin // International Journal of Molecular Sciences. – 2026. – Vol. 27, No. 2. – Art. 910. – DOI 10.3390/ijms27020910;
7. Structure and Magnetic Properties of $\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ Compounds for Magnetic Hyperthermia Applications / P. I. Nikolenko, T. R. Nizamov, I. G. Bordyuzhin, M. A. Abakumov, Y. A. Baranova, A. D. Kovalev, I. V. Shchetinin // Materials. – 2023. – Vol. 16, No. 1. – Art. 347. – DOI 10.3390/ma16010347;
8. Effect of doping on structure and functional properties of $\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ hexaferrite nanoparticles for biomedical applications / I. V. Shchetinin, P. I. Nikolenko, T. R. Nizamov, A. I. Novikov, A. V. Ivanova, E. N. Zanaeva, A. I. Kartsev, N. D. Davydov, M. A. Abakumov, A. S. Lileev // Ceramics International. – 2026. – Vol. 52, No. 3. – P. 3500–3511. – DOI 10.1016/j.ceramint.2025.12.141;
9. Synthesis, structure and properties of nanoparticles based on $\text{SrFe}_{12-x}\text{R}_x\text{O}_{19}$ (R = Er, Tm) compounds / E. S. Vasileva, I. G. Bordyuzhin, T. R. Nizamov, A. A. Nikitin, M. A. Abakumov, I. V. Dorofievich, Y. A. Baranova, A. D. Kovalev, P. I. Nikolenko, B. D. Chernyshev, I. I. Rulev, I. V. Shchetinin // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2023. – Vol. 585. – Art. 171127. – DOI 10.1016/j.jmmm.2023.171127;
10. Effect of magnetic hardening in hexagonal ferrites $\text{SrFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ / E. A. Savinykh, O. L. Peskova, A. I. Novikov, B. D. Chernyshev, A. S. Lileev, I. V. Shchetinin // Materials Letters. – 2025. – Vol. 401. – Art. 139228. – DOI 10.1016/j.matlet.2025.139228;
11. P. I. Nikolenko, I. V. Shchetinin / Structure and Magnetic Properties of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ Compounds // Physics of Atomic Nuclei. – 2025. – Vol. 88, No. 10. – P. 1850–1856. – DOI 10.1134/S1063778825090480;
12. Effect of synthetic conditions on the structure and magnetic properties of iron oxide nanoparticles in diethylene glycol medium / T. R. Nizamov, I. G. Bordyuzhin, P. S. Mogil'nikov, E. S. Permyakova, M. A. Abakumov, I. V. Shchetinin, A. G. Savchenko // Journal of Nanoparticle Research. – 2024. – Vol. 26, No. 9. – Art. 204. – DOI 10.1007/s11051-024-06113-0;

13. Synthesis and Functional Characterization of $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ Magnetoelectric Nanocomposites for Biomedical Applications / T. R. Nizamov, A. A. Amirov, T. O. Kuznetsova, I. V. Dorofievich, I. G. Bordyuzhin, D. G. Zhukov, A. V. Ivanova, A. N. Gabashvili, N. Yu. Tabachkova, A. A. Tepanov, I. V. Shchetinin, M. A. Abakumov, A. G. Savchenko, A. G. Majouga // *Nanomaterials*. – 2023. – Vol. 13, No. 5. – Art. 811. – DOI 10.3390/nano13050811;
14. B. D. Chernyshev, I. V. Schetinin / Production of strontium hexaferrite permanent magnets by the CIM technology // *Metallurgist*. – 2025. – Vol. 68, No. 12. – P. 1914–1922. – DOI 10.1007/s11015-025-01904-9;
15. B. D. Chernyshev, I. V. Schetinin / Formation of the microstructure and properties of strontium hexaferrite magnets using powder injection molding // *Fine Chemical Technologies*. – 2025. – Vol. 20, No. 3. – P. 264–275. – DOI 10.32362/2410-6593-2025-20-3-264-275.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Laurent S., Forge D., Port M. [et al.]. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications // *Chemical Reviews*. – 2008. – Vol. 108, № 6. – P. 2064–2110. – DOI: 10.1021/cr068445e.
2. Périgo E. A., Hemery G., Sandre O. [et al.]. Fundamentals and advances in magnetic hyperthermia // *Applied Physics Reviews*. – 2015. – Vol. 2, № 4. – Art. 041302. – DOI: 10.1063/1.4935688.
3. Vuong Q. L., Berret J.-F., Fresnais J., Gossuin Y. A universal scaling law to predict the efficiency of magnetic nanoparticles as MRI T_2 -contrast agents // *Advanced Healthcare Materials*. – 2012. – Vol. 1, № 4. – P. 502–512. – DOI: 10.1002/adhm.201200078.
4. Besenhard M. O., LaGrow A. P., Famiani S. [et al.]. Continuous production of iron oxide nanoparticles via fast and economical high temperature synthesis // *Reaction Chemistry & Engineering*. – 2020. – Vol. 5. – P. 1474–1483. – DOI: 10.1039/D0RE00078G.
5. Pullar R. C. Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics // *Progress in Materials Science*. – 2012. – Vol. 57, № 7. – P. 1191–1334. – DOI: 10.1016/j.pmatsci.2012.04.001.
6. Cobos M. A., de la Presa P., Llorente I. [et al.]. Magnetic Phase Diagram of Nanostructured Zinc Ferrite as a Function of Inversion Degree δ // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2019. – Vol. 123, No. 28. – P. 17472–17482. – DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b02180.
7. Jasrotia R., Prakash J., Himanshi et al. Advancements in doping strategies for enhancing applications of M-type hexaferrites: a comprehensive review // *Progress in Solid State Chemistry*. – 2023. – Vol. 72. – Art. 100427. – DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2023.100427.
8. Coey J. M. D. Hard Magnetic Materials: A Perspective // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2011. – Vol. 47, № 12. – P. 4671–4681. – DOI: 10.1109/TMAG.2011.2166975.
9. Gutfleisch O., Willard M. A., Brück E. et al. Magnetic Materials and Devices for the 21st Century: Stronger, Lighter, and More Energy Efficient // *Advanced Materials*. – 2011. – Vol. 23, № 7. – P. 821–842. – DOI: 10.1002/adma.201002180
10. Абакумов М. А. Магнитные наночастицы для биомедицины: синтез, характеристика и применение: дис. д-ра наук. – М., 2025. – 260 с.
11. Салихов С. В. Закономерности формирования структуры и магнитных свойств наноразмерных и наноструктурированных порошков на основе оксидов железа: дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. – М., 2016. – 205 с.
12. Zhu J., Zhu Y., Chen Z., Wu S., Fang X., Yao Y. Progress in the Preparation and Modification of Zinc Ferrites Used for the Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants //

International Journal of Environmental Research and Public Health. – 2022. – Vol. 19, № 17. – Art. 10710. – DOI: 10.3390/ijerph191710710.

13. Горбачев Е. А. Однодоменные частицы $\text{SrFe}_{12-x}\text{M}_x\text{O}_{19}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Cr}$): синтез, магнитные свойства, особенности кристаллической структуры: дис. канд. хим. наук. – М., 2022. – 174 с.

14. Mørch M. I., Ahlburg J. V., Saura-Múzquiz M., Eikeland A. Z., Christensen M. Structure and magnetic properties of W-type hexaferrites // *IUCrJ*. – 2019. – Vol. 6, № 3. – P. 492–499. – DOI: 10.1107/S2052252519003130.