

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА, НАНОСИСТЕМ И МАТЕРИАЛОВ

УДК 538.95

СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ФЕРРОГРАНАТОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА И КОНЦЕНТРАЦИИ Са*

М.Ф. Булатов, А.В. Рыбаков, А.Н. Булатова, Ф.К. Ильясов

Получены керамические образцы ЖИГ системы $Y_{3-c}Ca_cFe_5O_{12}$ с субмикронными размерами зерен (500 нм). Исследованы ультрадисперсные порошки ЖИГ, легированные двухвалентной примесью кальция, со средними размерами частиц 100 нм. Установлена зависимость магнитных свойств порошков и поликристаллических гранатов $Y_{3-c}Ca_cFe_5O_{12}$, от размера зерен и частиц в субмикронном диапазоне.

Ключевые слова: керамические образцы, железо-иттриевый гранат, феррогранаты.
Key words: ceramic samples, YIG, ferrogarnets.

В настоящее время огромное внимание уделяется получению мелкодисперсных, особенно наноразмерных материалов и наноструктурированных керамик, которые не только способствуют уменьшению размеров, но и позволяют значительно модифицировать качества известных материалов [2, с. 474; 3, с. 2202]. Однородность морфологического строения, химического и фазового состава синтезированных продуктов является важным условием высоких показателей функциональных материалов и изделий на их основе.

В связи с этим целью настоящей работы явилось исследование влияния на структурные параметры замещенного железо-иттриевого граната (ЖИГ), размера частиц и зерен, во взаимосвязи с условиями синтеза.

Методика эксперимента. Замещенные поликристаллические железо-иттриевые гранаты составов $Y_{3-c}Ca_cFe_5O_{12}$ ($c = 0; 0,1; 0,15; 0,2$ форм. ед.), были синтезированы методом твердофазных реакций и с использованием пиролиза. Ультрадисперсные порошки $Y_{2,9}Ca_{0,1}Fe_5O_{12}$, были получены на основе криохимической технологии.

Для синтеза феррит-гранатов методом твердофазных реакций в качестве исходных веществ использовали оксиды: Y_2O_3 (марки ИтО-II), Fe_2O_3 (чда). После расчета шихты и предварительного взвешивания компонентов с точностью до 0,001 г навески перемешивали в среде этилового спирта в планетарной мельнице FRITSH в течение 60 минут. Затем производили сушку шихты с дальнейшим прессованием под давлением в виде таблеток. После предварительного обжига при 1150 °С в течение 4 часов, проводили второй помол и смешивание в среде этилового спирта с последующей сушкой и формировкой из пресспорошка, с добавлением связки, под давлением образцов в виде таблеток. Заключительным этапом был высокотемпературный обжиг образцов в воздушной атмосфере при 1300 °С в течение 8 часов с охлаждением до 110 °С со скоростью 50 °С/час и последующим охлаждением до комнатной температуры вместе с печью.

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 09-02-00133-а).

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА, НАНОСИСТЕМ И МАТЕРИАЛОВ

На основе криохимической технологии были получены поликристаллические образцы железо-иттриевого граната состава $Y_{2,9}Ca_{0,1}Fe_5O_{12}$. В качестве реагентов использовались нитраты металлов, входящих в его состав. Криогранулы исходных смесей солей, взятых в стехиометрическом соотношении конечного состава сложного оксида, на стадии криокристаллизации, помещались в охлажденный лоток, который устанавливался на греющую плиту, расположенную в сублимационной камере. В результате посредством вакуум-сублимационной сушки были получены мелкодисперсные порошки (прекурсоры) нитратов металлов для последующей термической обработки. Для кристаллизации и стабилизации параметров был проведен высокотемпературный отжиг порошков при температуре 780 °С в течение 6 часов.

Для получения феррит-гранатов методом пиролиза в качестве основных реагентов использовали нитраты металлов, входящих в их состав. После смешивания нитратов, в заданном количестве, с глицином, при температуре 90 °С до образования однородного вязкого геля, производили его нагревание до температуры 600 °С с целью выпаривания горючих нитратов. При этом происходило осаждение органических соединений и образование темно-красного композита в виде липкого пепла (зола). Затем проводили формировку из полученного рыхлого композита-порошка под давлением образцов в виде таблеток и высокотемпературный отжиг образцов в воздушной атмосфере при 900 °С в течение 5 часов с охлаждением до 700 °С со скоростью 50 °С/час и последующим охлаждением до комнатной температуры вместе с печью.

Для выяснения структурных характеристик синтезированных образцов были получены рентгенограммы, методом дифракции рентгеновских лучей на порошке. Параметры образцов определялись на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3, в CuK_α -излучение, Ni-фильтр, при комнатной температуре, в интервале углов $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, методом порошковой рентгенографии. Погрешность определения параметров решетки составляла $\pm 0,0001$ нм. Рентгенографический анализ позволил сделать заключения об однофазности образцов.

Для исследований микронеоднородностей, морфологии, микроструктуры поверхности были применены растровая электронная микроскопия (РЭМ) и рентгеноспектральный микроанализ. Микроструктура изучалась с помощью растрового электронного микроскопа JSM-5900LV и системы «Камебакс». Анализ изображений проводился в программе SIAMS Foto-Lab. Рентгеноспектральный микроанализ проводился для определения суммарного (среднего) состава образцов и изучения распределения концентрации элементов по их поверхности. Анализ и обработка результатов, оценка погрешностей проводились статистическими методами с использованием теории малых выборок.

Удельная намагниченность насыщения σ_s измерялась баллистическим методом путем регистрации изменения магнитного потока через измерительную катушку, находящуюся в межполюсном пространстве постоянного магнита, при выдергивании из нее капсулы с порошкообразным образцом.

Результаты и их обсуждение. В таблице 1 представлены значения параметра кристаллической решетки a , Å замещенных феррит-гранатов от условий синтеза и содержания Са.

Таблица 1

**Значения параметра кристаллической решетки a , Å
замещенных феррит-гранатов от условий синтеза и содержания Са**

Технологии синтеза	Са, форм.ед			
	0,0	0,1	0,15	0,2
	a , Å			
Пиролиз	12,373	12,372	12,373	12,373
Криохимия	–	12,372	–	–
1	12,379	12,375	12,376	12,376

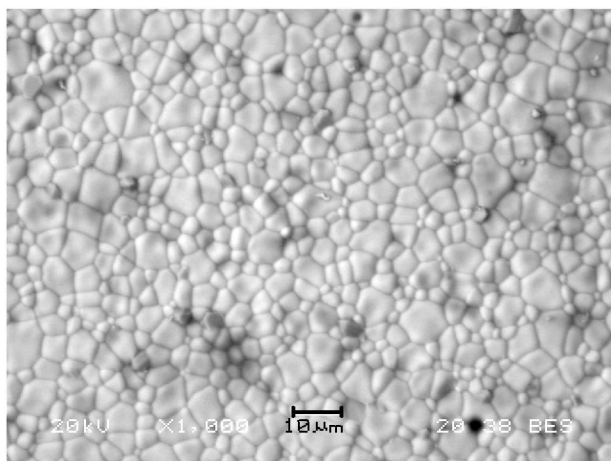


Рис. 1. Изображение микроструктуры образца $Y_3Fe_5O_{12}$

При проведении термообработки прекурсоров солей образование сложных оксидов достигалось при более низких температурах, чем при протекании твердофазных реакций из смесей уже готовых индивидуальных оксидов. В результате структура железо-иттриевых гранатов становилась мелкокристаллической. Была проведена оценка размеров зерен и частиц порошков по их микрофотографиям. Образцы, синтезированные методом твердофазных реакций (рис. 1), характеризовались весьма широким распределением зерен по размерам от 2 до 12 мкм, со средним значением зерен ~ 5 мкм и высокой плотностью.

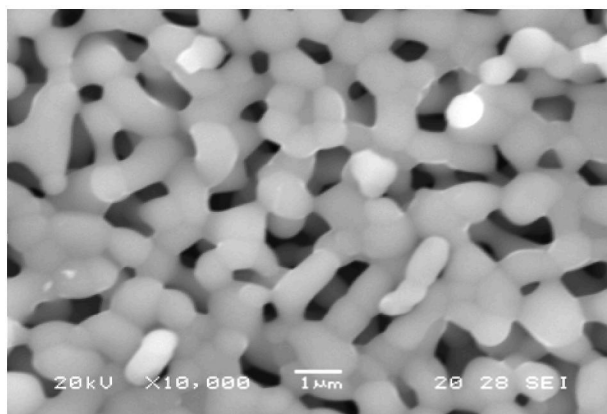


Рис. 2. Микрофотография участка поверхности образца $Y_{2.8}Ca_{0.2}Fe_5O_{12}$

Согласно проведенной оценке замещенные железо-иттриевые гранаты, полученные методом пиролиза (рис. 2), имели значительно меньший разброс в распределении зерен по размерам (от 200 до 700 нм). При этом средняя величина диаметра зерен составляла ~ 500 нм.

Средний размер частиц ультрадисперсных порошков замещенного железо-иттриевого граната (рис. 3) составлял ~ 100 нм.

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА, НАНОСИСТЕМ И МАТЕРИАЛОВ

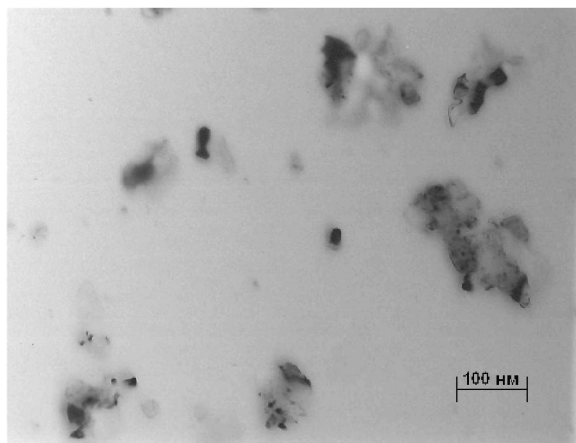


Рис. 3. Снимок криогранул феррит-граната $Y_{2.9}Ca_{0.1}Fe_5O_{12-\gamma}$

Сравнительный анализ значений удельной намагниченности насыщения для исследуемых составов железо-иттриевых гранатов, синтезированных различными способами, показал, что значение σ_s у образцов, полученных методом твердофазных реакций, выше, чем у образцов таких же составов, но полученных по другим технологиям (табл. 2). Погрешность измерений составляла не более 1,5 %.

Таблица 2

Значения удельной намагниченности насыщения σ_s (гаусс см ³ /г) замещенных феррит-гранатов в зависимости от условий синтеза и содержания Са				
Содержание Са, форм.ед.	0	0,1	0,15	0,2
Технология синтеза	Удельная намагниченность насыщения σ_s , гаусс см ³ /г			
Твердофазные реакции	26,52	25,55	26,34	26,42
Пиролиз	25,44	24,74	25,03	25,27
Криохимия	–	24,47	–	–

Согласно литературным данным, намагниченность насыщения для чистого ЖИГ составляет 26,0 гаусс см³/г [4, с. 175]. Использование метода пиролиза и криохимической технологии при синтезе ЖИГ привело к уменьшению значений удельной намагниченности насыщения. Очевидно, это связано с уменьшением размеров зерен, так как известно, что существует обратная зависимость намагниченности насыщения от отношения площади поверхности к объему частиц. С уменьшением размера частиц это отношение растет, что, соответственно, приводит к уменьшению значений намагниченности насыщения. Эта зависимость может быть выражена следующим образом:

$$M_s(D) = M_s(V) \left[1 - \frac{\beta}{D} \right] \quad (1)$$

где $M_s(D)$ – намагниченность насыщения образца со средним диаметром частиц D ; $M_s(V)$ – объемная намагниченность насыщения и β – постоянная [4, с. 175].

Используя экспериментальное значение удельной намагниченности насыщения для образца $Y_3Fe_5O_{12}$, полученного методом пиролиза (диаметр зерен ~ 500 нм), и литературные данные, была вычислена постоянная β . Ее значение составило около 10 нм. Т.е. при уменьшении размера зерен до нескольких десятков нанометров, что близко к размеру однодомен-

ных частиц, должно происходить резкое уменьшение σ_s . Полученный результат хорошо согласуется с результатами других авторов [4, с. 175; 5, с. 198].

Основные результаты и выводы.

1. Синтезированы однородные по фазовому составу ультрадисперсные порошки замещенного железо-иттриевого граната, со средним размером частиц ~ 100 нм.

2. Уменьшение размера частиц порошков и зерен в керамических образцах ЖИГ приводит к снижению значений удельной намагниченности насыщения.

Библиографический список

1. *Агекян, Т. А.* Основы теории ошибок для астрономов и физиков / Т. А. Агекян. – М. : Наука, 1972. – 172 с.
2. *Ремпель, А. А.* Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов / А. А. Ремпель // Успехи химии. – 2007. – Т. 76, № 5. – С. 474–500.
3. *Mackrodt, W. C.* Defect calculations for ionic materials / W. C. Mackrodt // Lect. Notes Phys. – 1982. – Vol. 166. – P. 175–194.
4. *Yen-Pei Fu.* Microwave-induced combustion synthesis of yttrium iron garnet nano-powders and their characterizations / Yen-Pei Fu, Cheng-Hsiung Lin and K.-Y. Ko-Ying Pan // J. Magn. Magn. Mater. – 2004. – Vol. 272–276, Part 3. – P. 2202–2204.
5. *Zhongjun, Chenga.* Synthesis and magnetic properties of Sm–Y₃Fe₅O₁₂ nanoparticles / Zhongjun Chenga and Hua Yang. // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. – 2007. – Vol. 39, № 2. – P. 198–202.

УДК 621.36

**О ВОЗМОЖНОСТИ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ТЕПЛА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
В ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ЭНЕРГИЮ
С ПОМОЩЬЮ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО КОНДЕНСАТОРА**

Г.Я. Карапетьян, В.Ф. Катаев, И.В. Крейс

Рассмотрены процессы зарядки и разрядки термоэлектрического конденсатора, представляющего систему металл1-диэлектрик-металл2-металл1. Показано, что в такой системе возможно прямое преобразование тепловой энергии окружающей среды, если изменять в процессе зарядки контактную разность между металлом 1 и металлом 2 под действием внешних полей.

Ключевые слова: термоэлектрический конденсатор, потенциальная диаграмма, уровень Ферми.

Key words: thermoelectric condenser, the potential diagram, Fermi level.

Авторами предложено в процессе зарядки/разрядки такого конденсатора из-за влияния на термоэлектродвижущую силу внешних полей изменять термоэлектродвижущую силу таким образом, чтобы при направлении тока, когда идет поглощение тепла из окружающей среды, термоэлектродвижущая сила была больше, чем при направлении тока, когда идет выделение тепла. В результате за цикл зарядки-разрядки термоэлектрического конденсатора происходит поглощение и преобразование тепловой энергии окружающей среды в электрическую энергию конденсатора, которая может быть в дальнейшем преобразована в механи-