

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

*На правах рукописи*

ТИМОФЕЕВ АНДРЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ  
ФЕРРИТОВ ТИПА М С МУЛЬТИФЕРРОИДНЫМИ СВОЙСТВАМИ И  
ПОВЫШЕННЫМИ ЗНАЧЕНИЯМИ СТЕПЕНИ МАГНИТНОЙ ТЕКСТУРЫ

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

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор физ.-мат. наук,  
профессор,  
член-корреспондент  
Академии Инженерных  
Наук  
Костишин В.Г.

Москва 2018

## Оглавление

<b>Введение .....</b>	<b>5</b>
<b>Глава 1. Состояние и перспективы развития технологий получения гексагональных ферритов типа М .....</b>	<b>11</b>
1.1. Кристаллическая и магнитная структура гексаферрита бария типа М..	11
1.2. Магнитные свойства гексаферритов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ .....	13
1.3. Технологии получения гексаферритов.....	18
1.3.1. Керамическая технология.....	19
1.3.2. Метод химического соосаждения.....	22
1.3.3. Золь-гель метод.....	25
1.3.4. Гидротермальный синтез.....	27
1.3.5. Метод горения .....	29
1.3.6. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез.....	30
1.3.7. Распылительная сушка.....	31
1.3.8. Водно-масляные микроэмульсии .....	32
1.4. Мультиферроики.....	32
1.4.1. Виды мультиферроиков .....	32
1.4.2. Высокотемпературные мультиферроики и их свойства .....	39
1.5. Выводы к главе 1 .....	55
<b>Глава 2. Методика экспериментальных исследований .....</b>	<b>56</b>
2.1. Модифицированная керамическая технология для получения поликристаллических гексаферритов типа М с мультиферроидными свойствами .....	56
2.2. Получение наноразмерных порошков $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ методом химического осаждения.....	58
2.3. Методика проведения рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа объектов исследования .....	59
2.4. Измерение магнитных характеристик объектов исследования.....	65

2.5. Измерение диэлектрических и магнитоэлектрических характеристик поликристаллических образцов.....	68
2.6. Измерение плотности и удельного сопротивления поликристаллических образцов.....	69
2.7. Электронная микроскопия порошков .....	71
2.8. Выводы к главе 2 .....	74
<b>Глава 3. Получение гексагональной ферритовой керамики типа М с мультиферроидными свойствами .....</b>	<b>75</b>
3.1. Свойства поликристаллических гексаферритов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ , полученных по стандартной керамической технологии .....	75
3.2. Особенности свойств поликристаллических гексаферритов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , полученных по модифицированной керамической технологии.....	77
3.2.1. Магнитные свойства .....	77
3.2.2. Диэлектрические (сегнетоэлектрические), электрические и электромагнитные свойства.....	80
3.2.3. Влияние электрического поля на петлю магнитного гистерезиса гексагональной ферритовой керамики .....	82
3.3. Сравнение мультиферроидных свойств гексагональной ферритовой керамики $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ со свойствами других высокотемпературных мультиферроиков .....	84
3.3.1. Сравнение со свойствами пленок $\text{BiFeO}_3$ .....	84
3.3.2. Сравнение со свойствами гексаферритов типа М, полученных по технологии полимерных прекурсоров .....	86
3.4. О механизме мультиферроидных свойств в гексагональной ферритовой керамике .....	87
3.5. Выводы к главе 3 .....	92
<b>Глава 4. Получение наноразмерных порошков <math>\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}</math> и <math>\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}</math>.....</b>	<b>94</b>
4.1. Идентификация образцов полученных наночастиц $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	94
4.2. Электронная микроскопия объектов исследования .....	102

4.3. Свойства нанопорошков гексаферритов, полученных по технологии химического осаждения.....	107
4.4. Способ модификации метода химического соосаждения .....	109
4.5. Влияние технологии получения ферритизированного порошка на степень магнитной текстуры пластин на основе гексаферритов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ .....	112
4.6. Выводы к главе 4.....	117
<b>Основные результаты и выводы .....</b>	<b>119</b>
<b>Список используемой литературы .....</b>	<b>121</b>

## **Введение**

### **Актуальность темы исследования**

Последнее десятилетие характеризуется повышенным интересом физиков и инженеров к мультиферроикам — материалам, проявляющим существенную взаимосвязь магнитных и электрических свойств. Открытие материалов, проявляющих магнитоэлектричество при комнатных температурах, породило целый бум научных изысканий в этой области, направленных на исследование таких материалов, а также на изучение возможностей построения на их основе новых приборов (сенсоров магнитного поля, электрически переключаемых постоянных магнитов, устройств магнитной памяти и спиновой электроники, устройств СВЧ-электроники, магноники, магнитофотоники и т. п.) с принципом работы на магнитоэлектрическом (МЭ) эффекте в условиях окружающей среды. Характерно, что известные на сегодняшний день высокотемпературные мультиферроики обладают слабыми магнитными свойствами. Для практических задач магнитоэлектроники, в частности для создания электрически управляемых магнитов, потребуются мультиферроики с большими значениями намагниченности и коэрцитивной силы. Претендентами на эту роль могут быть соединения, созданные на базе гексагональных ферритов.

Также значительное внимание уделяется нанокристаллическим материалам, что вызвано, как минимум, двумя причинами. Во-первых, задачей повышения каталитической активности в твердофазных реакциях процессов спекания, путем уменьшения размеров кристаллитов. Во-вторых, проявление веществом в нанокристаллическом состоянии особых свойств (магнитных, оптических и др.), не характерных для объемных материалов и обусловленных проявлением квантовых эффектов. Поэтому получение и исследование нанокристаллических материалов является важным этапом в создании техники нового поколения.

Особый интерес исследователей вызывает получение наночастиц гексаферритов, обладающих полезным комплексом набора магнитных свойств, а также высокой термической и химической стойкостью. Сильная одноосная магнитокристаллическая анизотропия обеспечивает высокие значения коэрцитивной силы материала, а химическая и термическая стойкость необходима для материалов с размерами частиц в нанометровом диапазоне. Гексаферриты с улучшенными параметрами могут быть использованы для создания перспективных устройств, а также для применения в области медицины.

В СВЧ-электронике гексаферриты с мультиферроидными свойствами позволяют построить компактные феррит-сегнетоэлектрические фазовращатели, циркуляторы, ответвители с совместным электрическим и магнитным управлением.

На основе нанопорошков гексаферритов могут быть получены подложки с высокой степенью магнитной текстуры для высокочастотных микрополосковых устройств СВЧ-электроники.

Таким образом, разработка технологии получения гексагональных ферритов типа М с мультиферроидными свойствами, а также получение наноразмерных порошков гексаферритов являются актуальными задачами современной технологии магнитных материалов и современного материаловедения.

**Целями настоящей работы являлось:**

- Изучение возможности получения поликристаллических гексаферритов типа М ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) с мультиферроидными свойствами;
- Разработка основ технологии получения наноразмерных порошков  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  для получения на их основе подложек с высокой степенью магнитной текстуры.

**Для достижения поставленных целей решались следующие задачи:**

- анализ возможности и условий проявления ферритовой керамикой

мультиферроидных свойств;

- получение гексаферритов типа М с высокими значениями удельного сопротивления;

- выбор химического метода получения наноразмерных порошков  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ .

- отработка режимов получения выбранным химическим методом однофазных наноразмерных порошков  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  с минимальным разбросом по размерам частиц.

### **Научная новизна работы:**

1. Впервые получены гексагональные поликристаллические ферриты  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , проявляющие интенсивные мультиферроидные свойства при комнатной температуре.

2. Методом химического соосаждения впервые получены однофазные наноразмерные порошки  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  с размером частиц 70-140 нм для бариевого гексаферрита и 60-130 нм для стронциевого гексаферрита.

3. Впервые показано, что использование в технологии поликристаллических гексаферритов полученных методом химического соосаждения наноразмерных порошков  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  позволяет получать на основе этих порошков пластины гексаферрита бария и стронция с повышенной степенью магнитной текстуры.

### **Практическая значимость работы:**

1. Предложенная модифицированная керамическая технология позволяет получать поликристаллические гексаферриты  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  с интенсивными мультиферроидными свойствами при комнатной температуре.

2. Разработан способ получения наноразмерных частиц гексаферрита стронция (патент РФ № 2612289), позволяющий повысить однородность частиц (размер частиц 60 – 130 нм).

3. Разработан способ получения наноразмерных частиц

гексаферрита бария (патент РФ № 2611442), позволяющий повысить однородность частиц (размер частиц 70 – 140 нм).

### **Методология и методы исследования**

В работе для решения поставленных задач были использованы литературные данные, практический опыт кафедры Технологии Материалов Электроники НИТУ «МИСиС» в области технологии и материаловедения поликристаллических гексаферритов и в области технологии наноразмерных частиц оксидов металлов.

Изучение кристаллической и магнитной структуры, физических свойств и эксплуатационных параметров объектов исследования проводилось при использовании комплекса таких высокоинформативных методик, как рентгеновская дифрактометрия, рентгенофазовый анализ, мёссбауэровская спектроскопия и магнитометрия.

В методической главе детально описаны методы получения объектов исследования, режимы, технологическое и исследовательское оборудование.

### **Основные научные положения, выносимые на защиту:**

- механизм формирования мультиферроидных свойств в поликристаллических гексаферритах  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , полученных по модифицированной керамической технологии;
- механизм образования нанопорошка  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  по методу химического соосаждения;
- механизм образования нанопорошка  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  по методу химического соосаждения;
- механизм формирования повышенных значений степени магнитной текстуры в пластинах  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  при получении их из ферритовых порошков соответствующего состава, изготовленных методом химического соосаждения.

### **Апробация работы и степень достоверности результатов**

Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: XII Международная научная конференция



«Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», 20-23 мая 2015 г., Усть-Каменогорск; Шестая Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», 26-28 мая 2015 г., Москва; 2-ая Международная научно-практическая конференция «Физика и технология наноматериалов и структур», 24-26 ноября 2015 г., Курск; Конференция «СВЧ электроника -2016» 18-19 мая 2016, Фрязино;; II Международная Научно-практическая школа- конференция «Магнитные наноматериалы в биомедицине: получение, свойства, применение» 23-27 октября 2017 г. Звенигород, Московская область; Международная конференция со школой и мастер-классами для молодых ученых «Химическая технология функциональных наноматериалов», 30 ноября – 1 декабря 2017 г., Москва.

Результаты работы использованы при выполнении следующих государственных контрактов:

– соглашение о предоставлении субсидии № 14.575.214.0030 от 27 июня 2014 г. (RFMEF157514X0030) (тема № 3219201);

– задание № 11.2502.2014/К от 17.07.2014 г. на выполнение научно-исследовательской работы в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности (тема № 3219022);

– гранта президента № МК-1041.2017.8.

Достоверность представленных данных обеспечивается использованием современного аттестованного и сертифицированного оборудования и методик. Аутентичность полученных результатов и их интерпретация подтверждается публикациями в известных рецензируемых российских и зарубежных изданиях.

### **Личный вклад автора**

Автором диссертационной работы осуществлена большая часть экспериментальных исследований, проведены обобщения и систематизация полученных результатов, сформулирована часть выводов, принято участие в написании публикаций. Результаты получены и опубликованы в соавторстве

с сотрудниками кафедры ТМЭ НИТУ «МИСиС», АО «НПП» Исток им. Шокина».

### **Публикации**

По результатам исследований опубликовано 17 печатных работ, в том числе 6 статей в изданиях, рекомендованных ВАК России, 2 статьи в журналах, входящих в базу WoS и 3 статьи, входящих в базу Scopus. Получено 2 патента на изобретения и 4 НОУ-ХАУ.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, общих выводов, списка литературы. Работа изложена на 136 страницах машинописного текста, содержит 12 таблиц, 51 рисунок. Список использованной литературы содержит 189 наименований.

## Глава 1. Состояние и перспективы развития технологий получения гексагональных ферритов типа М

### 1.1. Кристаллическая и магнитная структура гексаферрита бария типа М

Структура гексаферрита бария М-типа с химической формулой  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  или  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  аналогична структуре магнетоплюмбита с пространственной группой  $P6_3/mmc$  [1-3], состав которого приблизительно соответствует формуле  $\text{PbFe}_{7,5}\text{Mn}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$  [4]. Гексагональная, плотноупакованная кристаллическая решетка бариевого феррита схематически изображена на рис. 1. Элементарная ячейка состоит из двух видов блоков, обозначенных символами R и S на рис. 1. Блоки R\* и S\* получаются в результате поворотов блоков R и S на  $180^\circ$  вокруг оси *c*. Блок S соответствует структуре шпинели, оси [111] которой перпендикулярны к плоскости слоя и содержит 8 ионов кислорода и 6 катионов  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрических и октаэдрических позициях. Гексагональный блок R состоит из 11 ионов кислорода, катиона  $\text{Ba}^{2+}$  и еще 6 катионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Пять катионов  $\text{Fe}^{3+}$  обладают нормальной октаэдрической координацией, а для шестого иона координационное число равно пяти. Таким образом, в структуре магнетоплюмбита наблюдается закономерное чередование блоков по типу SRS\*R\*.

Гексагональная элементарная ячейка содержит 10 последовательных слоев ионов кислорода, что соответствует удвоенной молекуле  $2\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  [5, 6]. Длина параметра *c* ячейки равна 23,2 Å, а длина параметра *a* – 5,88 Å.

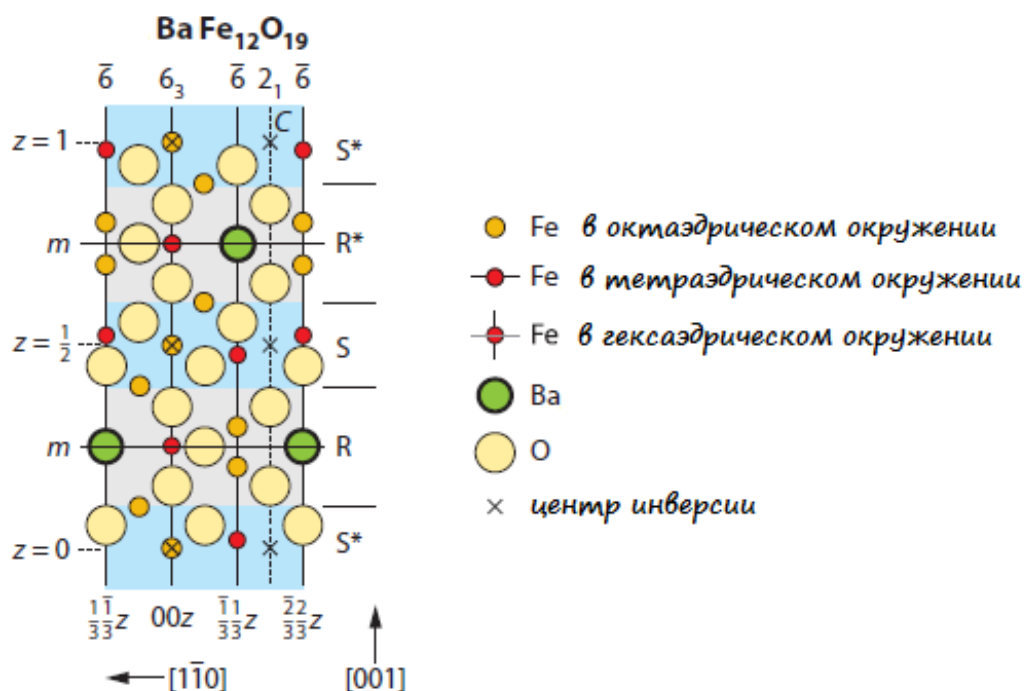


Рисунок 1 – Кристаллическая структура гексаферрита бария с осью  $c$ , направленной вертикально

Магнитные свойства гексаферрита бария типа М вызваны в основном магнитными моментами атомов железа, которые расположены в пяти кристаллографических позициях: три с октаэдрическим окружением, одна с тетраэдрическим и еще одна с тригонально-бипирамидальным окружением [7]. Между ионами железа может быть ферромагнитное и антиферромагнитное взаимодействие. В S-блоках магнитные моменты ионов железа упорядочены также, как и в шпинели, то есть спины четырех катионов  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрических позициях антипараллельны спинам двух катионов  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрических позициях. В блоках R: магнитные моменты катиона железа в бипирамидальной позиции и трех катионов  $\text{Fe}^{3+}$  с октаэдрическим окружением должны быть параллельны, а моменты двух других катионов  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрах – антипараллельны результирующей намагниченности шпинельного блока [8]. В конечном итоге гексаферрит бария М-типа имеет

ферримагнитную структуру с пятью подрешетками атомов железа, представленную в таблице 1.

Таблица 1 – Позиции ионов железа и ориентации их спинов в гексаферрите бария типа М

Кристаллографическая позиция	Количество ионов	Направление спина	Окружение
$12k$	12	↑	Октаэдр
$4f_1$	4	↓	Тетраэдр
$4f_2$	4	↓	Октаэдр
$2a$	2	↑	Октаэдр
$2b$	2	↑	Тригональная бипирамида

Магнитные моменты ионов, расположенные на  $12k$ ,  $2a$  и  $2b$  позициях, образуют основную магнитную подрешетку, дающую положительный вклад в суммарную намагниченность образца. В результате суммарный магнитный момент элементарной ячейки при 0 К равен 20  $\mu_B$ . [9]

## 1.2. Магнитные свойства гексаферритов $BaFe_{12}O_{19}$ и $SrFe_{12}O_{19}$

Гексагональные ферриты содержат по крайней мере один большой ион металла ( $Ba^{2+}$  или  $Sr^{2+}$ ), который вызывает небольшое возмущение в решетке из-за разниц в размерах и является ответственным за магнитокристаллическую анизотропию (МКА) в гексаферритах. Распространенные гексагональные ферриты имеют ось намагничивания вдоль оси  $c$ , поэтому кристаллы в приложенном поле будут выравниваться по оси  $c$  параллельной полю.

Гексаферрит бария М-типа имеет 20  $\mu_B$ , что дает сильную намагниченность насыщения 72 Ам<sup>2</sup>/кг и высокую температуру Кюри 450 °С.

Он также имеет сильную константу анизотропии,  $K_1 = 3,3 \cdot 10^6$  эрг см<sup>-3</sup>, что дает бариевому гексаферриту большую кристаллическую анизотропию 1352 кА/м (17 кЭ) вдоль оси  $c$  [8]. Этот одноосный характер дает BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> большую теоретическую максимальную коэрцитивность 594 кА/м, хотя приведенные значения  $H_c$  для BaO·6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных стандартными керамическими методами, являются низкими около 159-255 кА/м из-за больших размеров зерен в таких материалах, но  $M_s = 70$  Ам<sup>2</sup>/кг, что близко к максимальному значению [10]. Как правило, существуют разногласия по критическому размеру одного домена для гексаферрита бария. Первоначально сообщалось, что это 1,3 мкм [8], экспериментальные оценки дали более крупный 1,8 мкм [11], другие сообщили, что размер зерна намного меньше 460 нм [12], и, если рассчитывать по теории Китлэя (предполагая сферическую форму), то критический размер должен составлять от 0,3 до 0,9 мкм [13] – обычно предполагается, что он находится где-то между 0,5 и 1 мкм. Обычно этот размер домена увеличивается с температурой, так что многодоменное зерно будет иметь меньше стенок Блоха по мере увеличения температуры. Это также означает, что коэрцитивность будет увеличиваться с температурой в поликристаллическом материале, например, от 135 кА/м при -200 °С до 255 кА/м при 25 °С и достигать максимума 380 кА/м при 250 °С, после чего значение  $H_c$  затем снижается [10]. Это было для 3 мкм зерен, но коэрцитивность может быть в 40 раз меньше в зернах размером до 1 мкм. При изучении влияния температуры спекания (и, следовательно, размера зерна) на коэрцитивность бариевого феррита, полученного стандартным керамическим путем и спеченного при 1100 и 1350 °С с последующим ростом зерна от 0,5 мкм до нескольких мкм и измеренного вдоль с большим монокристаллом BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>.  $H_c$  в значительной степени уменьшался от 318 кА/м до 10<sup>2</sup> А/м в этих образцах, создавая мягкий феррит (рис. 2).

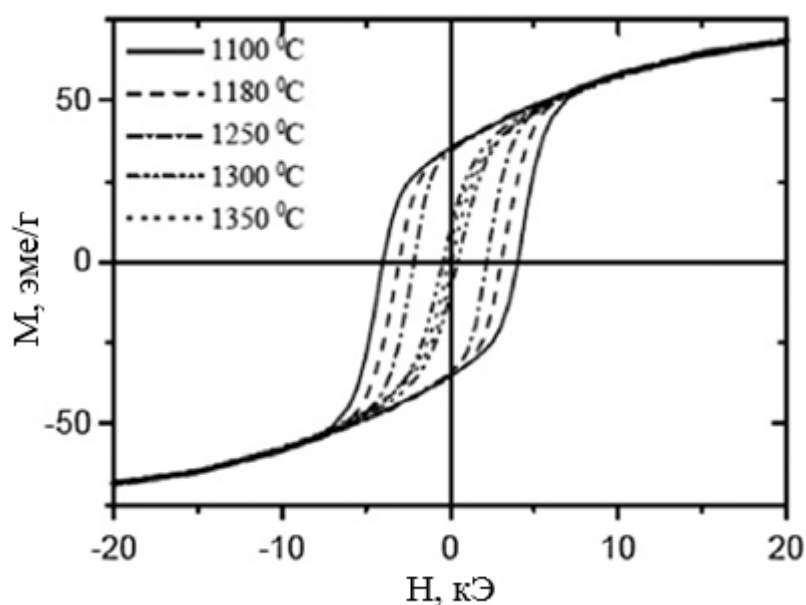


Рисунок 2 – Магнитные петли гистерезиса от разных температур спекания

В образце, спеченном при 1350 °С, дифракционная картина похожа на текстурированный М-феррит с более сильными пиками в направлении [001], что указывает на то, что происходил неравномерный рост зерен с преимущественным ростом в гексагональной плоскости, перпендикулярной оси *c*. Между обратным размером зерна и  $H_c$  была прямая зависимость (рис. 3), предполагая, что анизотропия обменного взаимодействия намагниченности на границах зерен определяет  $H_c$ , но она исчезает в больших многодоменных зернах, что значительно снижает  $H_c$  [14].

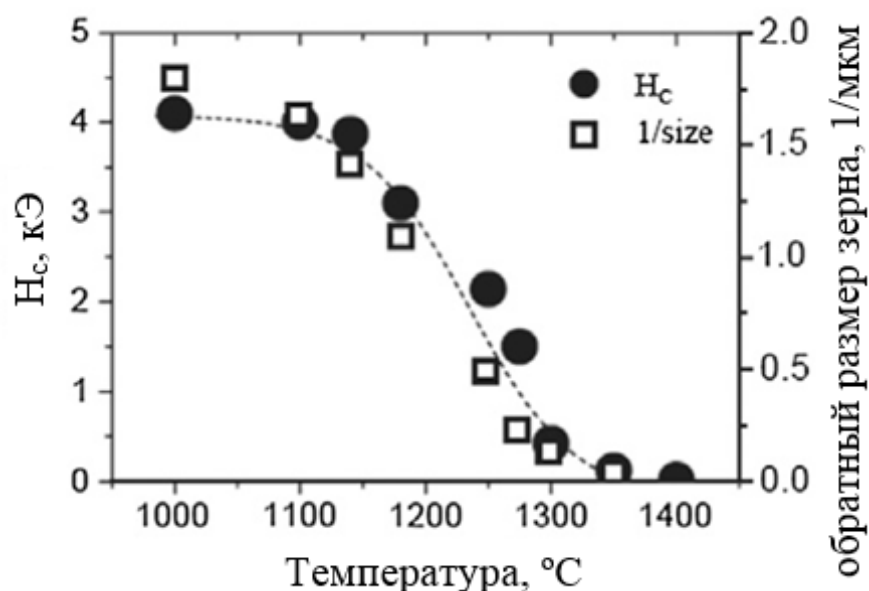


Рисунок 3 – Зависимость  $H_c$  от температуры спекания и размера зерна

Хотя коэрцитивность будет увеличиваться с уменьшением размера зерна, особенно меньше размера одного домена [15], но существует минимальный диаметр зерна для максимальной коэрцитивности. Он составляет 0,1 мкм для бариевого гексаферрита, и при меньших диаметрах коэрцитивность сильно уменьшается, так как феррит стремится к суперпарамагнитному состоянию, в котором коэрцитивность нулевая при около 10 нм [16]. Коэрцитивность определяется не только доменной структурой, но также подвержена влиянию формы и магнитной анизотропии, и по этой причине ориентированные образцы могут иметь повышенную коэрцитивность.

Если гексаферрит бария нагревается в магнитном поле до спекания, могут быть получены анизотропные материалы, которые могут быть подвергнуты смещению остаточной намагниченности (высокая  $M_r$ , низкая  $H_c$ ) или смещению коэрцитивности (высокая  $H_c$ , низкая  $M_r$ ), изделие со смещенной остаточной намагниченностью имеет очень квадратную петлю с внезапным, почти вертикальным снижением [17]. Чтобы стать ориентированным, поликристаллический феррит должен состоять из зерен более 0,1 мкм, но в идеале ниже размера домена [18]. Анизотропия формы



очень мала по сравнению с большой кристаллической анизотропией, а в ориентированных поликристаллических образцах  $M_s$ , параллельная к оси  $c$ , составляла  $70 \text{ Ам}^2/\text{кг}$ , но только  $40 \text{ Ам}^2/\text{кг}$  при перпендикулярной к ней. Остаточная намагниченность также сильно варьируется в зависимости от ориентации, причем отношение  $M_r/M_s$  близко к 1 вдоль оси  $c$  в ориентированном бариевом гексаферрите, но уменьшалась до 0,5 в случайно ориентированных образцах [10].

Магнитные свойства гексаферрита стронция типа  $M$  имеют несколько более высокие значения, чем у  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , и  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  имеет  $20,6 \text{ мВ}$ . Точка Кюри составляет около  $470 \text{ }^\circ\text{C}$  [19], а постоянная анизотропии составляет  $3,5 \times 10^6 \text{ эрг см}^{-3}$ , что дает очень высокую  $H_A$  с  $1591 \text{ кА/м}$  ( $20 \text{ кЭ}$ ) на оси  $c$  [20, 21]. Намагниченность насыщения монокристаллического стронциевого гексаферрита была представлена различными значениями между  $92,6 \text{ Ам}^2/\text{кг}$  [19] и  $74,3 \text{ Ам}^2/\text{кг}$  [22] (для монокристаллов), а максимальная коэрцитивность составляет около  $533 \text{ кА/м}$  [21], но поликристаллические образцы редко приближаются к этим высоким значениям. Как и в случае  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ , значения коэрцитивности, впервые сообщенные для поликристаллического  $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ , были очень низкими из-за большого размера зерен ранних образцов, и  $H_c$  обычно сообщалось как  $240 \text{ кА/м}$  [23]. Гексаферрит стронция, изготовленный стандартным керамическим методом с широким диапазоном диаметров  $0,5\text{-}50 \text{ мкм}$ , имеет сообщенную коэрцитивность  $286 \text{ кА/м}$  [24], и сообщалось о  $0,1 \text{ мкм}$  образцах с  $H_c = 517 \text{ кА/м}$  [25].  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , изготовленный стандартным керамическим путем, но затем обработанный в атмосфере азота и водорода перед повторным прокаливанием на воздухе, дал материал с гораздо большей коэрцитивностью  $400 \text{ кА/м}$  и без потери  $M_s$  в образце с размером зерна менее  $0,5 \text{ мкм}$  [26]. Стронциевый гексаферрит, спеченный при  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 4 ч, имеет  $M_s = 101,3 \text{ Ам}^2/\text{кг}$  при  $5 \text{ К}$  [27].

В работе [28] из соосажденных солей был получен мелкозернистый образец ( $0,2 \text{ мкм}$ ), который при обжиге до  $900\text{-}950 \text{ }^\circ\text{C}$  давал  $M_s$  и  $H_c$ , достигающих 94% от значений монокристалла, при  $M_s = 87 \text{ Ам}^2/\text{кг}$ , так и  $H_c =$

501 кА/м. Гексаферрит стронция также был успешно изготовлен из предшественника зольного геля, который состоял из смешанных фаз с  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в качестве второстепенного продукта в 800 °С и 1000 °С образцах, но однофазный  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  при 1200 °С. При 800 °С феррит имел низкую  $M_s$  18 Ам<sup>2</sup>/кг из-за того, что он был нечистой фазой, и очень высокую  $H_c$  557 кА/м из-за небольшого размера зерна.

Как и в случае гексаферрита бария, низкая коэрцитивность стандартных керамических образцов может быть значительно увеличена за счет уменьшения размера зерна феррита. После 80 ч шарового измельчения установилось структурное нарушение в стронциевом феррите, так что он частично распался на  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , а эффекты суперпарамагнитной релаксации значительно уменьшили  $H_c$  и  $M_s$  [29].

Ориентированный гексаферрит стронция получали с использованием стандартного керамического образца, измельченного до 0,8 мкм, с получением ориентированного продукта, в котором  $M_s = 70,7$  Ам<sup>2</sup>/кг и  $H_c = 441$  кА/м [18]. Более 75% ориентированного  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  получали путем прессования субмикронного ферритового порошка с 2-6% стеариновой кислотой в толуоле, так что гидрофобный конец стеарата связался с растворителем, и гидрофильный конец с ферритом. Затем мелкодисперсный феррит выравнивался и прессовался во внешнем поле до спекания.

### **1.3. Технологии получения гексаферритов**

Физические свойства гексаферритов типа М в основном зависят от условий изготовления, температуры синтеза и времени. Ниже представлены основные методики получения.

### **1.3.1. Керамическая технология**

Для получения гексаферритов в промышленности наиболее широкое распространение получил керамический метод из-за его дешевизны и возможности производить большие объемы материала. С помощью керамической технологии в основном изготавливают магниты и приборы для СВЧ [4, 30].

Технологическая схема получения керамическим методом поликристаллических гексагональных ферритов представлена на рисунке 4. Ниже детально описаны основные этапы технологии.



Рисунок 4 – Технология изготовления гексагональных ферритов классическим керамическим методом

1. Формирование состава гексаферрита происходит путем смешивания исходных компонентов в процессе мокрого помола в шаровой мельнице при соотношении шихты:шаров:деионизованной воды = 1:2:1 в течение 24 ч. Для получения 1 кг шихты использовались фарфоровые барабаны с ёмкостью 4 л.

Для получения поликристаллического гексаферрита бария с базовым составом  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и поликристаллического гексаферрита стронция с базовым составом  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  используются: карбонат бария  $\text{BaCO}_3$ , карбонат стронция  $\text{SrCO}_3$  и двуокись железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

2. После смешивания шихта выливается в стальную кювету и высушивается в сушильном шкафу при  $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$  до полного высыхания.

3. Высушенная шихта просеивается через сито и высыпается в никелевую кювету, после чего закладывается в печь, где происходит процесс ферритизации. Длительность выдержки составляет 5 часов при температуре  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  для стронциевого и  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  для бариевого гексаферритов.

4. После ферритизации, шихта подвергается мокрому помолу в шаровой мельнице при соотношении шихты:шаров:деионизованной воды = 1:2:1 в течение 96 ч. Такая продолжительность помола должна обеспечивать получение порошка со средним размером частиц порядка  $0,3\div 0,5\text{ }\mu\text{м}$ .

5. Шихта в фарфоровом барабане промывается деионизованной водой, и выливается в свободную ёмкость. Полученная суспензия порошка гексаферрита отстаивается в течение трех суток, после чего удаляется излишек воды. Влажность суспензии при прессовке должна составлять  $30\div 35\%$ .

6. Далее производится прессовка образцов. Для изготовления анизотропных гексаферритовых заготовок прессование происходит в магнитном поле, приложенном вдоль направления прессования.

7. Затем спрессованные образцы высушиваются в сушильном шкафу при  $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 12 ч.

8. Высушенные образцы спекаются в печи при температуре  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 5 часов для бариевого гексаферрита и при температуре  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 6 часов для стронциевого гексаферрита.

В работах [31-37] используется модифицированная керамическая технология, благодаря которой в гексагональных ферритах наблюдалось проявление интенсивных мультиферроидных свойств при комнатной температуре.

Тем не менее, есть много других способов получать гексаферриты, которые описаны ниже.

### **1.3.2. Метод химического соосаждения**

Химическое соосаждение солей с основанием было использовано для производства ферритов с начала 1960-х годов. В результате применения методики полученный осадок содержал все компоненты перемешанными на ионном уровне [38, 39]. Было замечено, что дефицит железа в нестехиометрической смеси должен быть использован, например, с соотношением Fe:Ba как 10-11 для бариевого гексаферрита вместо правильного соотношения 12 [40]. Гексагональный феррит стронция в методе соосаждения нуждается в еще более низком атомарном соотношении Fe:Ba менее 9, чтобы получить чистую фазу [28].

В работе [41] раствор хлоридов металлов соосаждается с помощью NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> или NaHCO<sub>3</sub> и затем соли NaCl и / или KCl, добавляют к этой смеси, которую затем высушивают и нагревают от 600 до 1100 °C с получением смеси ферритового материала и солей щелочных металлов при охлаждении [41]. Оригинальный процесс был менее сложным, с участием только смеси стандартных керамических предшественников BaCO<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, нагретых в потоке смеси NaCl-KCl [42], но результаты стадии соосаждения в продукте высочайшего класса. Соли натрия и калия, могут быть легко удалены из феррита путем промывки водой или разбавленной кислотой, хотя есть неизбежно некоторое загрязнение ферритового продукта щелочными металлами. Гексаферрит бария с хорошими магнитными свойствами, был сделан с помощью этого метода в нестехиометрической смеси с атомарным соотношением Fe:Ba 10, где магнитные свойства и размер субмикронного зерна можно варьировать путем изменения составов флюксирующих компонентов [43].

С помощью метода химического соосаждения в работе [44] были получены высокоориентированные объемные плотные изделия гексагонального феррита бария, используя различные скорости и типы осаждающих агентов ( $\text{NaOH}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Было продемонстрировано, что при использовании большого избытка  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  после механического прессования и обжига при умеренной температуре ( $1140^\circ\text{C}$ ) получают достойную внимания упаковку гексагональных пластин  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  без включения каких-либо шагов, чем тех, которые требуются для обычного процесса спекания.

В работе [45] показано влияние формы и размера частиц прекурсора  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  на конечную форму частиц гексаферрита стронция  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Были получены частицы двух типов: арахисоподобной формы и в виде гексагональных пластинок. Было приготовлено два вида частиц прекурсора  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ : в одном случае – это субмикронные многогранные частицы, а в другом – это нанометровые сферические частицы. Отдельно получили наночастицы  $\text{SrCO}_3$  с рисоподобной формой. Подробная схема синтеза показана на рисунке 5. Намагниченность насыщения при 300 К для частиц с формой арахиса равна 74,2 эме/г и для гексагональных пластинок – 73,6 эме/г, в то время как коэрцитивность у гексагональных пластин была выше и составляла 5,36 кЭ против 4,43 кЭ у арахисоподобных частиц  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ .

Субмикронные частицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$     Нанометровые частицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

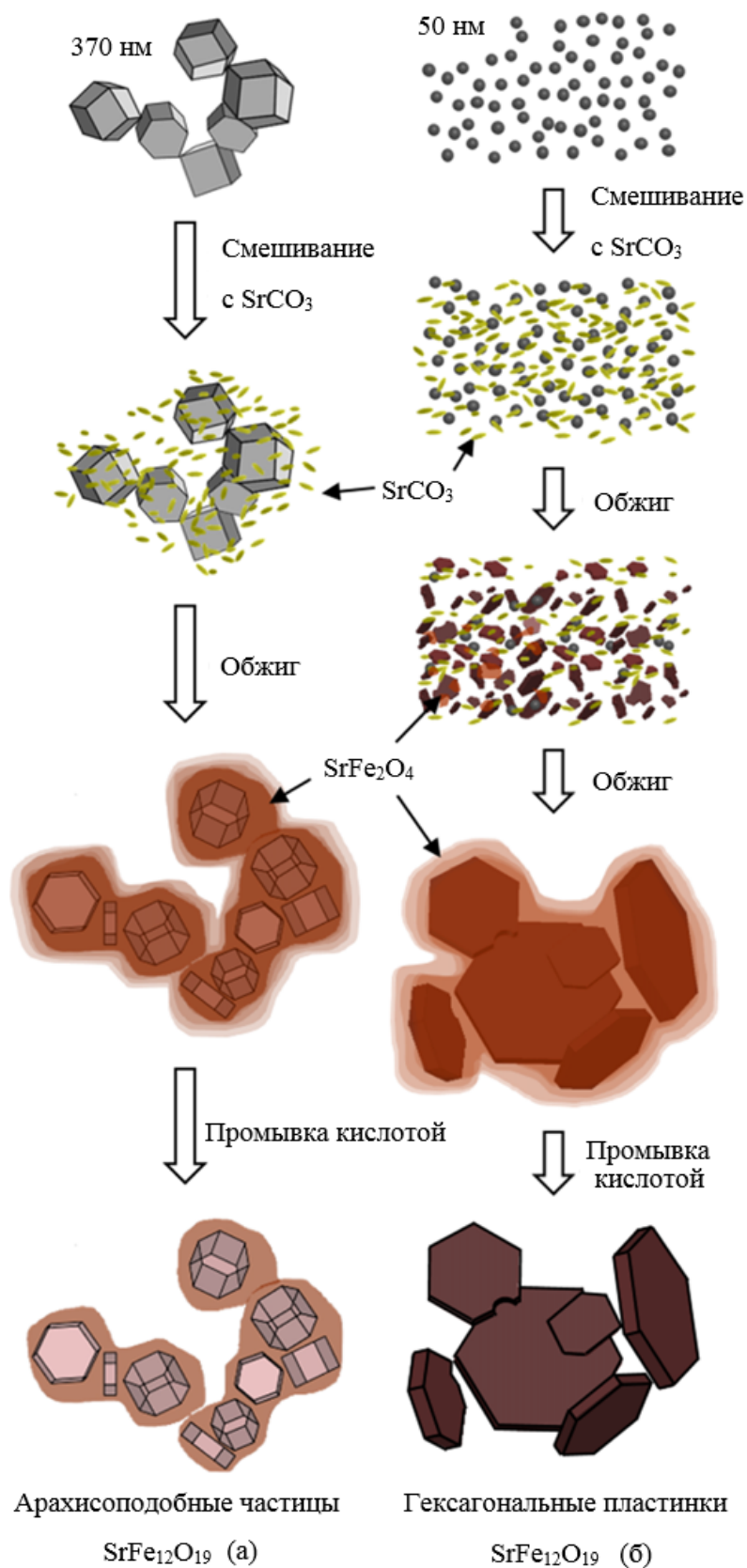


Рисунок 5 – Схема формирования: а) арахисоподобных частиц  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  (средний диаметр 0,45 мкм); б) гексагональных пластинок  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  (средний диаметр 1 мкм)



### 1.3.3. Золь-гель метод

В золь-гель технологии смешиваются частицы прекурсоров, которые могут представлять собой неорганические или металлоорганические соединения. Когда материал конденсируют в гель эта смесь в коллоидном масштабе сохраняется. Этим способом были получены мелкозернистые поликристаллические ферриты с узким распределением по размерам. Водный раствор солей металлов соосаждался с помощью основания, затем осадки обрабатывали с образованием коллоидного золя, который потом может быть сконцентрирован в гель и в дальнейшем обожжён, чтобы получить феррит [46]. При синтезе гексаферрита бария из органического золь-гель прекурсора, кристаллизация происходит от 680 °C по мере того как фазы оксида железа разлагаются, пока однофазный  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  не остаётся при 1000 °C [47].

Золь-гель метод, модифицированный с помощью стерианновой кислоты, позволяет избежать как соосаждение так и металлоорганические соединения. Стехиометрическую смесь солей растворяют в расплавленной стеариновой кислоте и нагревают при температуре 80-120 °C в течение 2 ч с образованием прозрачного золя, который после охлаждения образует гомогенный гель, перемешанный на атомном уровне. После сжигания органического компонента при 450 °C получают продукт при температуре 750 °C  $\text{BaCo}_x\text{Ti}_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$  ( $x = 0,6$ ) с размером зерен 10-20 нм [48].

Ультратонкие частицы могут быть синтезированы при низких температурах от разлагающихся цитратов. Реакция разложения является бурно экзотермической, в которой образование  $\text{CO}_2$  приводит к очень пористому продукту с высокой площадью поверхности. Этот способ известен как метод Печини. Для того, чтобы изготовить бариевый гексаферрит стехиометрический раствор солей металлов смешивались с лимонной кислотой в соотношении катион:цитрат = 1, а аммиак добавлялся для повышения pH и образования гомогенного раствора. Смесь нагревалась до 80 °C, чтобы удалить любое количество остающегося аммиака и добавлялся

этанол с образованием железа/бария/цитрата комплекса, который выпадал в осадок из-за дегидратации спиртов, и затем он сушился и разлагался при 425-470 °C в течение 48 ч. Затем этот аморфный продукт с очень малым размером зерна менее чем 10 нм, нагревался до 600 °C, чтобы получить  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , но для того чтобы получить полностью кристаллический образец с хорошими магнитными свойствами и размером зерен 60-80 нм требовалась температура выше 700 °C [49]. Нанокристаллические частицы  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  с диаметром 42 нм, также были сделаны по этой технологии при 800 °C [50].

Образцы гексаферрита бария подвергали спеканию при 1000, 1100 и 1200 °C в течение 24 ч и 1300 °C в течение 62, 124 и 148 ч для изучения влияния температуры как спекания, так и продолжительности спекания на структуру и магнетизм [51]. Показано, что увеличение температуры спекания повысило чистоту и кристалличность образцов с ростом зерна от 0,537 до 16,35 мкм. С ростом зерна уменьшались значения коэрцитивной силы.

В работе [52] методом Печини синтезированы изотропные гексаферриты М-типа  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0.0, 1.5$ ). Средний размер зерен был меньше 60 нм. Выдающиеся значения коэрцитивности в диапазоне 500-850 кА/м были достигнуты в результате совместного эффекта уменьшения размера зерна вместе с усилением поля анизотропии, обеспечиваемого включением катионов  $\text{Al}^{3+}$  в гексагональную кристаллическую структуру.

В работе [53] для получения  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  высушенный гель (металлоорганический гексаферрит) подвергали термической обработке в течение 3 ч при 250 °C под потоком кислорода 200 см<sup>3</sup>/мин. Было замечено, что фазовое превращение происходило, когда феррит  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  нагревался до 625 °C в ограниченных условиях. Это превращение происходило с помощью комбинации трех факторов: наличия напряжений в кристаллической решетке  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  из-за низкой температуры синтеза, восстановление  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$  при нагревании до 625 °C и сходства координационных сфер атомов железа, присутствующих в S-блоке  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Относительно недавно предложили модификацию метода [54]. Гель нагревают до тех пор, пока не произойдет самовозгорание. Затем полученный порошок отжигали при разных температурах в интервале от 800 до 1100 °С. Размер кристаллитов синтезированного гексаферрита стронция составлял от 28 до 35 нм.  $(\text{ВН})_{\text{max}}$  увеличивалась на 25% при возрастании температуры отжига от 800 до 1000 °С.

#### 1.3.4. Гидротермальный синтез

В гидротермальном синтезе раствор солей металлов и основания автоклавируют под давлением с получением продукта. Продукт часто является смешанной фазой, содержащей не прореагировавшие прекурсоры и иногда  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , которые удаляются промыванием разбавленной кислотой  $\text{HCl}$ . В работе [55] изучали влияние использования  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$  в качестве оснований на синтез гексагонального феррита бария и обнаружили, что с помощью  $\text{NaOH}$  и  $\text{KOH}$  получали микронного размера пластинки  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  при температуре 220 °С в течение 5 ч. Бариевый гексаферрит также изготовили автоклавированием смеси нитратов металлов и  $\text{NaOH}$  при температуре 332 °С в течение 5 ч, затем его подвергали отжигу при 900 °С с получением чистого кристаллического продукта. Было установлено, что соотношение  $\text{Fe}:\text{Ba} = 10\text{-}12$  и соотношение щелочи  $\text{OH}^-:\text{NO}_3^- = 2.5\text{-}4$  было необходимо, чтобы получить однофазный  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Следовательно, хоть это также является методом соосаждения, чистая фаза  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  может быть изготовлена из стехиометрических смесей бария и железа [56]. Еще чаще, используются очень нестехиометричные, растворы прекурсоров с избытком бария, особенно, чтобы получить наночастицы. В гидротермальном синтезе из прекурсора  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Ba}(\text{OH})_2$  с очень сильным избытком  $\text{Ba}$ , при котором соотношение  $\text{Fe}:\text{Ba} = 4$ , и с низкой концентрацией  $< 1$  вес. % в слабом растворе гидроксида натрия, были сформированы чистые наночастицы гексаферрита бария при температуре 280 °С в течение 5 ч [57]. Далее с помощью

соотношения  $\text{Fe}:\text{Ba} = 5$  и большого избытка  $\text{OH}^-$  ионов ( $\text{OH}^-:\text{NO}_3^- = 12$ ) были получены 10 нм частицы  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  при крайне низкой температуре синтеза 150 °C [58]. С помощью соотношения  $\text{Fe}:\text{Sr} = 8$  был получен  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  [59].

В работе [60] монодисперсные наночешуйки  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  были успешно изготовлены с использованием модифицированного гидротермального метода. Результаты показали, что, когда молярные соотношения  $\text{Fe}^{3+}/\text{Sr}^{2+} = 5$  и  $\text{OH}^-/\text{NO}_3^- = 2$  были получены однофазные частицы  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Полученные в результате частицы  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  имели монодисперсную наночешуйчатую структуру и нано-микро масштабирование в вертикальном и горизонтальном направлении ферритной частицы. Наибольшие значения  $M_s$  и  $H_c$  равнялись 62,96 эме/г и 94,83 кА/м, соответственно.

Методом сверхкритического гидротермального потока синтезированы гексагональные нанопластины  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  с различными размерами [61]. Размеры кристаллитов контролировались путем изменения соотношения  $\text{Fe}/\text{Sr}$  в растворе прекурсора. Прессование нанопластинок  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  в объемные магниты проводилось методом искрового плазменного спекания. Высоко выровненные нанокристаллиты в сочетании с ростом кристаллов при искровом плазменном спекании дают огромное усиление магнитных свойств по сравнению с синтезированными порошками, что приводит к высокопроизводительным объемным магнитам с энергией 26 кДж  $\text{м}^{-3}$ .

В работе [62] гексагональные ферриты М-типа  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  были синтезированы с помощью гидротермического метода с соотношением  $\text{Ba}/\text{Fe}$  от 1:12 до 1:7 в сырьевых материалах. Было замечено, что при соотношении  $\text{Ba}/\text{Fe}$  меньше 1:9 могут быть найдены примеси  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  в синтезированных образцах. Также было трудно избежать образования примеси  $\text{BaCO}_3$  во время гидротермального процесса. Установлено, что размер зерна уменьшался с увеличением соотношения  $\text{Ba}/\text{Fe}$ . Кроме того, отмечено, что промывка кислотой может улучшить магнитные свойства образцов.

Гидротермальным методом были синтезированы частицы гексагонального феррита типа магнитоплюмбита [63]. Когда соотношение  $\text{Fe/Ba} = 8$  может быть получен однофазный продукт без примесей. При спекании при  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  микроморфология частиц демонстрирует однородные плоские гексагональные структуры наноразмерных ферритов М-типа. Намагниченность насыщения ( $M_s$ ) достигает максимального значения при соотношении  $\text{Fe/Ba} = 7$  ( $M_s = 45,07$  эме/г). Величина коэрцитивности ( $H_c$ ) возрастает с ростом соотношения  $\text{Fe/Ba}$ , и  $H_c$  увеличивается до  $6207\text{ Э}$ , когда соотношение  $\text{Fe/Ba} = 7$ .

### 1.3.5. Метод горения

В вариации цитратного способа раствор солей, аммиака и лимонной кислоты при  $\text{pH} = 7$  выпаривали досуха на горячей плите, после чего происходило самораспространяющееся разложение. Пенная масса набухла и воспламенялась в бурной экзотермической реакции, которая распространялась по всему образцу за  $20\text{ с}$ , так как полимеризовалась лимонная кислота и выделялся  $\text{CO}_2$  и катионы полностью превращались в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{BaCO}_3$ . Движущей силой этой экстремальной экзотермической реакции было сжигание  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  образовавшегося в процессе нейтрализации раствора, и генерирующего температуру реакции  $227\text{ }^{\circ}\text{C}$  [64]. Скорость реакции гарантировала, что однородность поддерживалась и выделение газа производило очень пористую пенную структуру, которая приводила к образованию рыхлой агломерации при порошке. После обжига до  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  образец содержал в основном  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  с присутствующим  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , и при  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  формировался чистый  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , но этот образец обладает плохими магнитными свойствами, вероятно, из-за малого размера зерен, что приводит к плохому магнитному упорядочению [65]. Этот способ цитрата горения может протекать либо путем прямого сжигания водного геля, содержащего достаточные уровни окислителя (водный синтез горения) или воспламенения

высушенного порошка геля цитрата (низкотемпературный синтез горения) [66]. Было установлено, что соотношение цитрата:ионов металла  $\leq 60.68$  требовалось для того, чтобы воспламенить влажный гель при 200 °C для метода водного синтеза горения, и что при соотношении 1:1 гель должен быть высушиваться в течение 18 ч при 120 °C для низкотемпературного синтеза горения. Это объясняется тем, что более высокие уровни лимонной кислоты абсорбировали больше воды с помощью водородных связей, подавляя реакцию. Были также использованы другие органические восстановители, такие как тетраформальтрисазин ( $C_4H_{12}N_6$ ) и дигидрид щавелевой кислоты ( $C_2H_6N_4O_2$ ), который самопроизвольно воспламеняются при дегидратации и выделяют высокие температуры выше 300 °C, чтобы получить  $BaFe_{12}O_{19}$  с размером зерен от 0,2 мкм и хорошие магнитные свойства при температуре 850 °C [67]. Микроволновый нагрев может быть использован, чтобы вызвать горение, а также, где взаимодействие микроволнового излучения с материалами само генерирует тепло, как правило, при 2,45 ГГц, частота, на которой работают бытовые микроволновые печи. Однофазные нанопорошки гексаферрита бария (50-100 нм) были получены путем перемешивания стехиометрической смеси нитратов с лимонной кислотой в этиленгликоле (кислота:Fe = 1,5) и этилендиаминтетрауксусной кислотой (кислота: Ba = 1,5), доводили pH до 6,5 раствором аммиака, и с избытком количества нитрата аммония происходило окисление всех хелатирующих углеводов. Эту смесь затем подвергают сублимационной сушке и автоматическому сгоранию в микроволновой печи, со специально разработанным кварцевым сосудом и спеченной ферритовой подложкой, чтобы максимизировать условия нагревания. В итоге однофазной нанопорошок  $BaFe_{12}O_{19}$  формировался непосредственно из реакции автоматического сгорания [68].

### **1.3.6. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез**

В этой методике, как только реакция традиционно началась с помощью

горячей нити накала, энтальпия реакции приводит самоэнергетическую реакцию к завершению. Волна распространения разносится через материал от места инициации со скоростью 2 мм/с, что вызывает стремительное нагревание и охлаждение. Гексаферрит стронция был образован из смеси  $\text{SrO}_2$ , который вел себя как внутренний окислитель распространяющейся реакции, и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , который впитывал в себя некоторую часть энергии реакции, тем самым уменьшая температуру синтеза от 2110 °С до 950 °С и препятствуя взрывоподобному выбрасыванию вещества из мест реакции. Чистый  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  затем отжигали при температуре 1200 °С с получением 1-2 мкм продукта, который имел посредственные магнитные свойства [69].

Была разработана вариация синтеза углеродного горения оксидов, которая включает в себя экзотермическое окисление 5 нм углеродных наночастиц (углерода ацетилена), чтобы создать самораспространяющуюся тепловую волну, которая проходит через смесь твердых реагентов. Углерод не включается в продукты, и выделяется в виде  $\text{CO}_2$  после реагирования с  $\text{O}_2$  с энтальпией -393 кДж/моль [70]. Этот способ использовался для изготовления  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  [71].

### 1.3.7. Распылительная сушка

Тонкие полые сферы гексаферрита бария были сделаны из аэрозольной сушки раствора нитратов металлов, который был рассеян и распылен в потоке газа  $\text{N}_2$  в нагретой зоне в течение только одной секунды, после чего были получены в основном аморфные сферы [72]. Эти полые сферы имели диаметр менее 0,1 мкм, и они образовали чистый  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  с последующим отжигом, но имели плохие магнитные свойства [73]. Высоко гомогенные 0,1-0,3 мкм сферы  $\text{BaCo}_x\text{Ti}_x\text{Fe}_{11.6-2x}\text{O}_{19}$  ( $x > 0,8$ ) также были получены путем распылительной сушки золь-гель прекурсора, образуя фазу феррита при последующем нагревании до 850 °С [74].

### **1.3.8. Водно-масляные микроэмульсии**

Микроэмульсия представляет собой дисперсию двух несмешивающихся жидкостей, стабилизированных межфазной пленкой молекул поверхностно-активного вещества, в результате чего образуются 5-10 нм домены одной жидкости в другой. В этом случае водные капельки диспергируются в органическом растворителе, и они непрерывно сталкиваются, объединяются, а затем снова распадаются, смешивая и обменивая их растворенное содержимое. Если смешиваются две микроэмульсии, которые являются идентичными за исключением того, что они переносят разные реактивы в каждой водной фазе, то при столкновении и смешивании может происходить химическая реакция получения наночастиц, и морфологию обычно можно контролировать лучше, чем при нормальном соосаждении [75].

Этот элегантный метод контролируемого осаждения был применен для  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  с использованием стехиометрического раствора соли металла и раствора карбоната аммония/гидроксида натрия в качестве двух водных фаз, чтобы получить наноразмерный железо-барий-карбонатный/гидроксидный осадок, который затем отделяют, промывают и сушат.  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  образовывался при свыше 600 °C и является однофазным при 925 °C, с контролем размера зерна в диапазоне 120-170 нм [76].

## **1.4. Мультиферроики**

### **1.4.1. Виды мультиферроиков**

Рассмотрим подробную классификацию мультиферроиков. Классификация мультиферроиков имеет сложную структуру. На рисунке 6 показаны возможные сочетания свойств и пересечения «мультиферроиков» и «магнитоэлектриков».



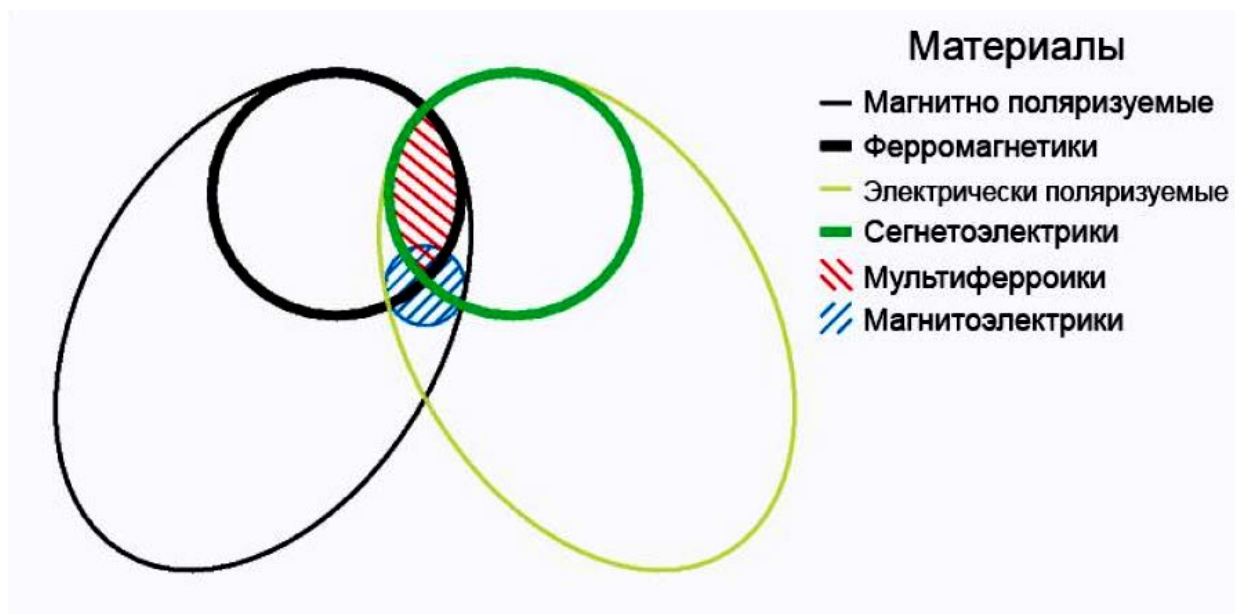


Рисунок 6 – Диаграмма магнитных материалов

Однофазный мультиферроик – это такой материал, который обладает двумя, или всеми тремя, так называемыми чертами «ферроика»: сегнетоэлектричеством, ферромагнетизмом и сегнетопластичностью [77]. Одна из первых работ, посвященная области магнитоэлектриков была выполнена Астровым [78], который экспериментально доказал наличие магнитоэлектрического эффекта в оксиде хрома (III) и исследовавшим это явление. С того времени, было открыто большое количество однофазных мультиферроиков, таких как  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{HoMnO}_3$ ,  $\text{TbMnO}_3$ ,  $\text{DyMnO}_3$ ,  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ ,  $\text{MnWO}_4$  и другие. В большинстве случаев такие вещества относят к классу оксидов, но бывают и исключения, например, галогеносодержащие соединения. В сегодняшнее время поиск мультиферроиков не ограничивается неорганическими веществами, но и ведется среди органических [79] и металлоорганических [80] соединений.

Кроме однофазных мультиферроиков большое внимание уделяют композиционным «искусственным» мультиферроикам, состоящих из двух отдельных фаз – ферромагнитной и сегнетоэлектрической. В этом случае температуры магнитного и сегнетоэлектрического упорядочения, и другие магнитные и сегнетоэлектрические характеристики определяются выбором

фаз, составляющих композит [81, 82]. Композиционные мультиферроики разделяют на объемные и тонкопленочные. По типу внутренней геометрии расположения компонентов разделяют на чередующиеся слои – тип 1, столбчатые структуры – тип 2, вкрапления одного компонента в матрице другого – тип 3 [83, 84]. Исследования по созданию магнитоэлектрических композитов впервые были выполнены в Philips Laboratory. Для создания объемных композитов смешивают два типа материалов, а именно, ферромагнитный, характеризующийся высокой магнитострикцией, и пьезоматериал. При этом может наблюдаться химическое взаимодействие между фазами, что отрицательно сказывается на величине МЭ-эффекта. Кроме того, необходимо, чтобы электрическое сопротивление композита было высоким, что позволило бы осуществлять поляризацию пьезоэлектрической фазы и предотвращало бы образование вихревых токов при приложении переменного поля. Некоторые трудности, характерные для объемных материалов, можно частично устранить, используя пленочные композиционные структуры, впервые предложенные в работе [85].

В настоящее время сегнетомагнетики всё чаще называют по имени более общего класса мультиферроиками.

Термин «мультиферроик» (multiferroic) первоначально был введен Гансом Шмидом [86] для обозначения среды, в которой одновременно присутствуют хотя бы два из трёх названных видов упорядочения: 1) ферромагнетики (антиферромагнетики); 2) сегнетоэлектрики; 3) сегнетоэластики.

Существование сегнетоэлектрической поляризации и магнитного упорядочения возможно только в материалах с нарушенной пространственной и временной инверсией. Это значительно ограничивает число групп симметрии мультиферроиков (например, из 122 шубниковских точечных групп только для тринадцати разрешено одновременное существование намагниченности и электрической поляризации).

Другим обстоятельством, которое, казалось бы, делает магнитное и сегнетоэлектрическое упорядочения несовместимыми, является фундаментальное различие электронной структуры: магнитные свойства атомов обусловлены ионами с частично заполненными d-орбиталями, в то время как электрический дипольный момент в сегнетоэлектриках, как правило, возникает вследствие стереохимической активности ионов с неспаренными s-электронами [87]. Однако данное ограничение не распространяется на вещества, в которых электрическая поляризация обусловлена нарушением Р-чётности в магнитной подсистеме. В таких сегнетоэлектриках электрическая поляризация не просто сосуществует с магнитным упорядочением, но и порождается им, а температура сегнетоэлектрического упорядочения лежит ниже температуры магнитного упорядочения или совпадает с ней. Сегнетоэлектрики с магнитоиндуцированной поляризацией называют также мультиферроиками второго рода [88], в отличие от исторически предшествовавших им мультиферроиков первого рода, у которых температура сегнетоэлектрического упорядочения превышает температуру магнитного (к таковым относятся, например, первые синтезированные сегнетомангнетики, в том числе монокристаллы  $\text{BiFeO}_3$  [89, 90]).

Сосуществование магнитной и сегнетоэлектрической подсистем предполагает взаимодействие между ними. В средах с магнитным и электрическим упорядочением, помимо линейного эффекта, можно ожидать нелинейных эффектов более высокого порядка по электрическому и магнитному полю (квадратичных, кубических), а также переключения электрической поляризации магнитным полем и, наоборот, переключения намагниченности электрическим полем [91]. МЭ-эффекты могут проявляться также в виде индуцированных электрическим полем магнитных фазовых переходов и обратных эффектов [92].

Подобные МЭ-взаимодействия описываются вкладами в термодинамический потенциал, представляющими собой инвариантные

комбинации, которые включают в себя магнитный параметр порядка  $M$  или антиферромагнитный вектор  $L$  и электрическую поляризацию  $P$ .

Данное взаимодействие, которое является универсальным и должно присутствовать в любом мультиферроике, вызывает сдвиг температур магнитного или сегнетоэлектрического упорядочения и приводит к перенормировке величин восприимчивостей, однако оно не может вызвать, например, появления магнитоиндуцированной поляризации. Только линейный по вторичному параметру порядка (в данном случае поляризации) вклад может привести к магнитоиндуцированной поляризации и связанным с ней сильным магнитоэлектрическим эффектам. Взаимодействие такого типа естественным образом реализуется в кристалле без центра инверсии, в пьезоэлектрических и неполярных средах без центра симметрии в виде магнитоиндуцированной поляризации. Ярким примером неполярных сред без центра симметрии служит активно изучаемый последнее время новый класс мультиферроиков – редкоземельные ферробораты с общей формулой  $RFe_3(BO_3)_4$  (где  $R$  – редкоземельный элемент), проявляющие сегнетоэлектрические свойства при температурах, меньших температуры антиферромагнитного упорядочения  $T_N$ .

Характерным свойством мультиферроиков является также магнитодиэлектрический эффект, т.е. зависимость диэлектрической проницаемости от магнитного поля [93]. Относительные изменения диэлектрической проницаемости при приложении магнитного поля величиной  $\sim 1$  Тл достигают нескольких десятков или сотен процентов в орторомбических редкоземельных манганитах  $RMnO_3$  ( $R = Eu, Gd, Tb, Dy$ ) [94] и редкоземельных ферроборатах  $RFe_3(BO_3)_4$  [95]. Магнитодиэлектрический эффект также проявляется как изменение диэлектрической проницаемости при установлении магнитного упорядочения и возникновении сегнетоэлектрической поляризации в мультиферроиках второго рода.

Вышеописанные МЭ-явления имеют место в статических электрических и магнитных полях, однако такие явления наблюдаются и в высокочастотном диапазоне. Открытие элементарных возбуждений нового типа – электромагнонов, которые в отличие от магнонов реагируют на электрическую, а не на магнитную составляющую электромагнитной волны, обещает новые нетривиальные эффекты на высоких частотах, поскольку величина динамических МЭ-эффектов, в основе которых лежит изотропный гейзенберговский обмен, может даже превысить величину статических эффектов, вызванных спин-орбитальным взаимодействием. В теоретической работе [96] предсказывается возможность переключения электрической поляризации на пикосекундных временных масштабах с помощью импульсов терагерцевого излучения.

Магнитоэлектрические и сегнетоэлектрические свойства могут также проявляться в магнитооптических свойствах материалов. Так, линейные и квадратичные МЭ-эффекты обнаруживают себя в виде изменения угла вращения поляризации света в эффекте Фарадея (электромагнитооптический эффект) или зависимости коэффициента поглощения от взаимной ориентации волнового вектора и тороидного момента.

Нарушение центральной симметрии в кристалле при магнитном упорядочении, являющееся необходимым условием существования линейного МЭ-эффекта и магнитоиндуцированной электрической поляризации в мультиферроиках второго рода, приводит также к генерации второй оптической гармоники, индуцированной магнитным. Впервые такое явление наблюдали в мультиферроике первого рода – феррите висмута  $\text{BiFeO}_3$ : обусловленный магнитным упорядочением вклад, возникающий при  $T < T_N$ , возрастал по закону  $I_{2\omega} \sim (T - T_N)^2$ , достигая при низких температурах величин, на несколько порядков превышающих вклад, обусловленный электрической поляризацией (рисунок 7). Такая температурная зависимость объясняется тем, что нелинейный магнитооптический отклик, характеризующийся поляризацией  $P_{2\omega}$ , пропорционален квадрату антиферромагнитного параметра

порядка:  $P_{2\omega} \sim L^2$ . Метод генерации второй гармоники зарекомендовал себя как мощный инструмент исследования магнитоэлектриков и мультиферроиков, позволяющий визуализировать сегнетоэлектрические, магнитоэлектрические и ферротороидные домены.

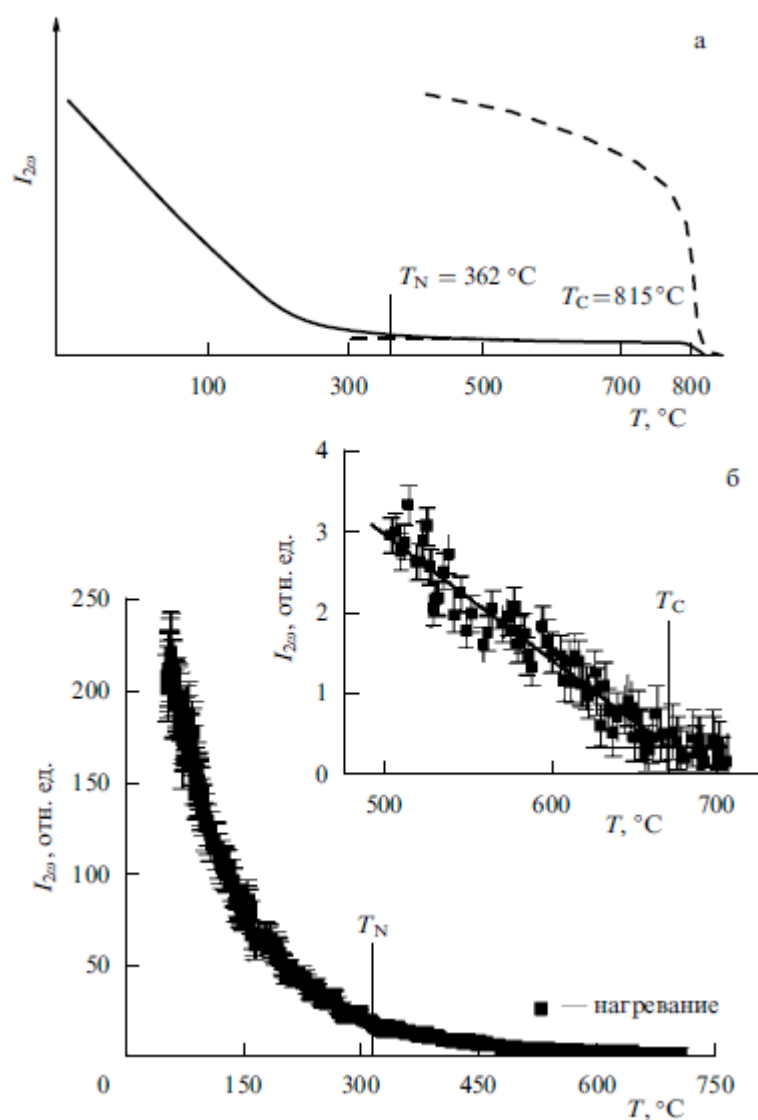


Рисунок 7 – Температурная зависимость интенсивности второй оптической гармоники  $I_{2\omega}$  в феррите висмута  $\text{BiFeO}_3$  (сплошная кривая),  $T_N$  и  $T_C$  – температуры магнитного и сегнетоэлектрического упорядочения соответственно. Штриховой кривой с десятикратным увеличением показана интенсивность второй гармоники при  $T < T_C$ . (б) Температурная зависимость для плёнок феррита висмута. На вставке в увеличенном масштабе приведена интенсивность второй гармоники вблизи точки Кюри: температура

сегнетоэлектрического упорядочения вследствие механических напряжений в плёнках значительно уменьшается

#### **1.4.2. Высокотемпературные мультиферроики и их свойства**

Одним из самых популярных соединений, на основе которого создают новые магнитоэлектрические материалы, является феррит висмута  $\text{BiFeO}_3$ , что в значительной мере связано с рекордно высокими температурами электрического ( $T_c=1083$  K) и магнитного ( $T_N=643$  K) упорядочений. Уже с самого рождения нового вещества ( $\text{BiFeO}_3$  был синтезирован советскими учеными Г.А. Смоленским и др. в 1960 году) на него возлагали большие надежды, так как его магнитная симметрия допускала существование линейного магнитоэлектрического эффекта и намагниченности (вследствие наличия слабого ферромагнетизма), которую можно было бы легко переключать полями в несколько эрстед. Однако вскоре исследователей ждало разочарование: кристаллы вещества вели себя как полностью компенсированные антиферромагнетики, линейный МЭ-эффект также отсутствовал. Разгадка пришла позднее, когда были проведены прецизионные нейтронографические измерения. Виновником «исчезновения» магнитоэлектрических свойств оказалась пространственно модулированная спиновая структура (циклоида), с периодом 60 нм, наличие которой приводило к тому, что средние по объему значения намагниченности и магнитоэлектрического эффекта были равны нулю. Однако величины полей, в которых это происходило ( $\sim 200$  кЭ) были столь высоки, что говорить о практическом применении «скрытого магнитоэлектрика» не приходилось.

Кроме гигантского МЭ эффекта в публикации [97] говорилось о значительном пьезоэлектрическом эффекте (70 пКл/Н), сравнимом с наблюдающимся в таких именитых пьезоэлектриках как ниобат лития ( $\text{LiNbO}_3$ ) и PZT ( $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ ); больших значениях намагниченности ( $\sim 100$  Гс), и спонтанной электрической поляризации (1 Кл/м<sup>2</sup>). Однако эти

результаты были оспорены в публикациях [98, 99]. Основные возражения касались больших величин намагниченности. Утверждалось, что она не является собственным свойством феррита висмута, а связана либо с фракциями ионов  $\text{Fe}^{2+}$  [98], либо с загрязнением оксидами железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [99].

Вопрос о наличии спонтанной намагниченности в чистых пленках феррита висмута важен не только в плане изучения свойств вещества, но и с практической точки зрения. Дело в том, что наличие примесей ионов  $\text{Fe}^{2+}$  приводят к флуктуациям валентностей ионов железа  $2+ \leftrightarrow 3+$ , что является одним из механизмов проводимости, существенно ухудшающим диэлектрические свойства пленок феррита висмута и сводящим на нет главное преимущество магнитоэлектриков в микроэлектронике: отсутствие омических потерь и потерь на вихревые токи. Кроме того, наличие или отсутствие намагниченности является принципиальным для самого существования магнитоэлектрического эффекта. Как уже говорилось выше, существование спиновой циклоиды приводило к одновременному исчезновению как намагниченности, так и линейного магнитоэлектрического эффекта. Если появлялась первая, это косвенно свидетельствовало о подавлении в тонких пленках пространственно модулированной спиновой структуры, а значит, должен был появляться и линейный МЭ-эффект [100].

Истина, как это часто бывает, скорее всего, лежит посередине: спонтанная намагниченность действительно является свойством тонких пленок феррита висмута, но ее значения имеют существенно более скромные величины  $\sim 5\text{-}10$  Гс [101], а первоначально заявленные значения  $\sim 100$  Гс, являются экспериментальным артефактом. Однако даже и эти величины  $\sim 10$  Гс существенно превышают величину намагниченности, наведенной постоянным полем в объемных образцах кристаллов феррита висмута (рисунок 8)



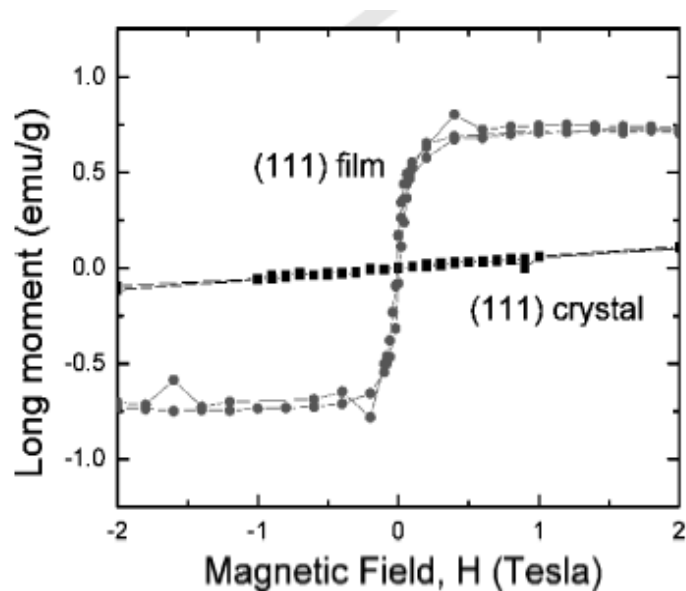


Рисунок 8 – Кривые намагничивания объемных образцов - (111) и тонких пленок - (111)  $\text{BiFeO}_3$

Как показали работы корейских ученых, величину спонтанной намагниченности можно увеличить вдвое, легируя пленки феррита висмута ионами лантана [102].

Отдельная дискуссия разгорелась вокруг другого замечательного свойства тонких пленок: возрастания величины спонтанной поляризации более чем на порядок по сравнению со значением в объемных материалах (рисунок 9). Говорилось, что наблюдаемые сегнетоэлектрические свойства не являются отличительным свойством пленок как таковых, а свойством объемных материалов, значение спонтанной электрической поляризации в которых не может быть аккуратно измерено из-за наличия токов утечки. Как бы то ни было, именно в тонких пленках проявляет себя большая поляризация, и этот факт является решающим в вопросе о практическом применении.

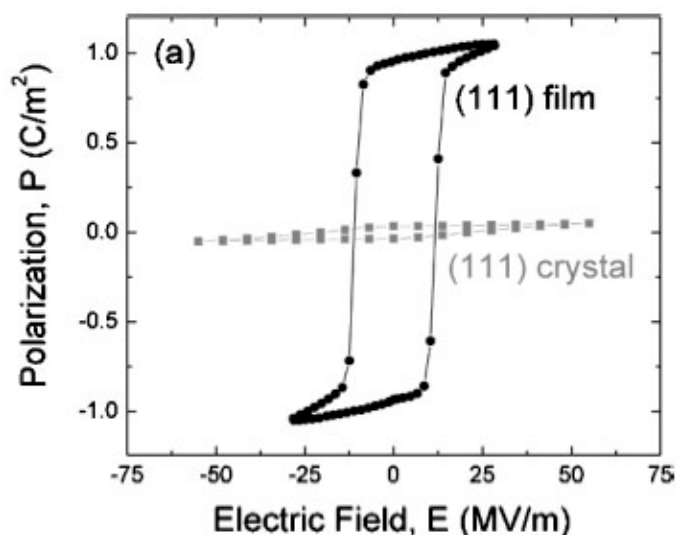


Рисунок 9 – Кривые сегнетоэлектрического гистерезиса объемных образцов - (111) и тонких пленок - (111) BiFeO<sub>3</sub>

Помимо тонких пленок в последнее время активно создаются иные материалы на основе феррита висмута. В керамиках феррита висмута путем легирования редкоземельными примесями и получения твердых растворов в титанате свинца удастся получать усиленные магнитные и электрические свойства: намагниченности, электрической поляризации [103], пьезоэффекта [104], сравнимые с теми, что получаются в тонких пленках. Твердые растворы в титанате свинца позволяют значительно улучшить диэлектрические свойства материала:  $\sigma < 10^{-12}$  (Ом·см)<sup>-1</sup>.

В последний год появилась серия работ, в которых феррит висмута выступает в качестве строительного материала для создания наноструктур: нанотрубки диаметром 250 нм [105], эпитаксиальные гетероструктуры интегрированные в устройства спинтроники [106], наноконтрольные материалы, состоящие из слоев гематита  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в качестве магнитостриктора и феррита висмута в качестве пьезоэлектрика [107]. Такой материал будет обладать эффективным магнитоэлектрическим эффектом, являющимся своего рода «произведением» магнитострикции и пьезоэффекта.

Важно отметить, что феррит висмута характеризуется довольно большой шириной запрещенной зоны (2,7 эВ), при комнатной температуре он

проявляет себя как полупроводник. Именно это затрудняет его использование в электронных устройствах, где необходимы сегнетоэлектрические и диэлектрические свойства материала, однако эта проблема легко решается путем замещения ионов висмута или железа примесями. Можно ожидать, что такое замещение будет приводить к изменению локальной симметрии в решетке и подавлению спиновой циклоиды. При замещении  $\text{Fe}^{3+}$  на ионы других переходных d-металлов достаточно сильно уменьшается температура Нееля, что приводит к ограничению области применения [108-110]. Исходя из этого, как правило, проводят замещение  $\text{Bi}^{3+}$  различными катионами.

Если принимать во внимание небольшие количества примесей (до 30%), то можно выделить общие результаты замещений. Замещение ионов висмута редкоземельными примесями приводит к подавлению спиновой циклоиды [111, 112]. Замещение висмута ионами щелочноземельных элементов ( $\text{Ca}^{2+}$ ) приводило к подавлению пространственной модуляции уже при 3% содержании.

Одним из самых распространенных элементов замещающих висмут является неодим,  $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ , с  $0 < x < 0,15$ . Это легирование позволяет улучшить диэлектрические, пьезоэлектрические и сегнетоэлектрические свойства материала [113].

Так, например замещение иона висмута  $(\text{BiR})\text{FeO}_3$ , например,  $\text{R} = \text{Tb}, \text{Gd}$ , наряду с увеличением магнитного момента, в большинстве исследований приводило к уменьшению или полному исчезновению токов утечки, вследствие искажения кристаллической структуры, причем и для эпитаксиальных, и для поликристаллических пленок.

Имеются также исследования структуры и электрических свойств образцов феррита висмута, легированных Yb ( $\text{Bi}_{1-x}\text{Yb}_x\text{FeO}_3$ , с  $0 < x < 0,20$ ). Выявлено, что такое допирование произвело заметные искажения решетки, самое сильное искажение при этом наблюдалось при 15% содержание Yb в составе. Также наблюдалось улучшение сегнетоэлектрических и диэлектрических свойств. Наименьшую плотность тока утечки показали

образцы также с 15% содержанием Yb ( $<10^{-7}$  А/см<sup>2</sup>) и наиболее большую остаточную поляризацию (8,5 мкКл/см<sup>2</sup>).

Стоит отметить, что при замещении висмута редкоземельными элементами с большим радиусом, такими как Nd и Gd, возрастает температурная устойчивость образца, что помогает получить наиболее чистые образцы. При модифицировании элементами с относительно небольшими ионами, Tb и Yb, растет содержание примесных фаз, что свидетельствует о снижении устойчивости  $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$ .

Если исключить многочисленные производные феррита висмута, то число других материалов, проявляющих МЭ-свойства при комнатных температурах, весьма незначительно. Среди них – уже многократно упоминавшийся первый из открытых магнитоэлектриков  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [114], спиральные мультиферроидные гексаферриты [115, 116, 117], оксиды железа-галлия [114], ферротанталаты, феррониобаты и ферровольфраматы свинца [118] и др. (таблица 2). Особо стоит отметить пленки ферритов гранатов  $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ . Группа симметрии этих кристаллов содержит центр симметрии, поэтому в них запрещены линейные по электрическому полю эффекты. И действительно, в кристаллах ферритов гранатов наблюдались квадратичный по электрическому полю МЭ-эффект [119] и квадратичный электрооптический эффект (изменение угла фарадеевского вращения плоскости поляризации под действием электрического поля) [120].

Однако в пленках ферритов гранатов наблюдается и линейный электромагнитооптический эффект [121], что связано с исчезновением в них центра симметрии. Пленки ферритов гранатов замечательны, кроме того, тем, что они позволяют без труда наблюдать магнитные домены с помощью магнитооптических методов, что делает их очень удобным объектом для изучения электрической поляризации, связанной с микромагнитными структурами, возникающими вследствие неоднородного МЭ-взаимодействия.

Термин «неоднородный магнитоэлектрический эффект» был введен В.Г. Барьяхтаром и др. в связи с рассмотрением доменных границ [122], МЭ-

свойства которых впоследствии обсуждались в теоретических работах [122-132]. Особо следует отметить универсальность явления – электрическая поляризация, связанная с микромагнитными неоднородностями определенного типа, должна возникать в любом магнитном диэлектрике, даже в центрально-симметричном [125]. Тем более удивительно, что до недавнего времени экспериментальных доказательств электрических свойств доменных границ не существовало.

Таблица 2 – Высокотемпературные магнитоэлектрики и мультиферроики ( $T_{eo}$  и  $T_{mo}$  – температуры электрического и магнитного упорядочений соответственно)

Соединение	Поляри- зация, мкКл см <sup>-2</sup>	Намагниче- нность*	МЭ-эффект, СГС	$T_{eo}$ , К	$T_{mo}$ , К	Литера- тура
$Cr_2O_3$	Нет	Нет	$10^{-3}$	-	307	[81]
$Ga_{2-x}Fe_xO_3$		42 Гс см <sup>3</sup> Г <sup>-1</sup>	$10^{-2}$	-	250- 280	[98]
$SrSm_2Nb_2O_9$	$4 \times 10^{-2}$	$\sim 2$ Гс см <sup>3</sup> Г <sup>-1</sup> <sup>1</sup> (9 Гс)	-	>30 0	>300	[99]
$BaFe_{0,3}Zr_{0,7}O_{3-\delta}$		10 Гс	-	>30 0	>300	[100]
$Sr_3Co_2Fe_{34}O_{41}$	$10^{-3}$	20 $\mu_B$ /ф.е.	$5 \times 10^{-2}$	670	670	[90, 91]
$SrCo_2Ti_2Fe_8O_{19}$	$10^{-3}$	30 Гс см <sup>3</sup> Г <sup>-1</sup>	$5 \times 10^{-2}$	420	740	[97]
$In_xFe_{0,5}Mn_{0,5}O_3$	1	0,1 $\mu_B$ /ф.е.	-	>67 0	250- 325	[101]
$NiBi_2O_4$	2	0,03 Гс см <sup>3</sup> Г <sup>-1</sup> ( $\sim 0,05$ Гс)	-	>63 0	>630	[102]

$\text{Bi}_4(\text{TiFe}_2)\text{O}_{12-\delta}$	3	$0,01 \text{ Гс см}^3\text{Г}^-$ 1	-	$>30$ 0	$>300$	[103]
$(\text{Sr},\text{Co})\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$	10	4 Гс	-	$>30$ 0	$>300$	[104]
$\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$	Параэлек трик при Т выше $T_N = 40 \text{ К}$	Антиферро магнетик	$5 \times 10^{-4}$ (линсаризова нная зависимость для квадратичног о эффекта при $H \approx 1 \text{ Тл}$ )	40	40	[105]
Пленки ферритов гранатов $\text{R}_3(\text{Fe}_5\text{Ga}_5)\text{O}_{12}$	Нет	5-100 Гс	$10^{-2}$ (оценка по электромагни тооптическо му эффекту) [42]	-	400- 700	[106, 107]
* ф.е. – формульная единица						

В 2007 г. в пленках ферритов гранатов был обнаружен эффект движения доменных границ в неоднородном электрическом поле, создаваемом заостренным электродом, расположенным вблизи доменной границы (рис. 10 а, б) [133].

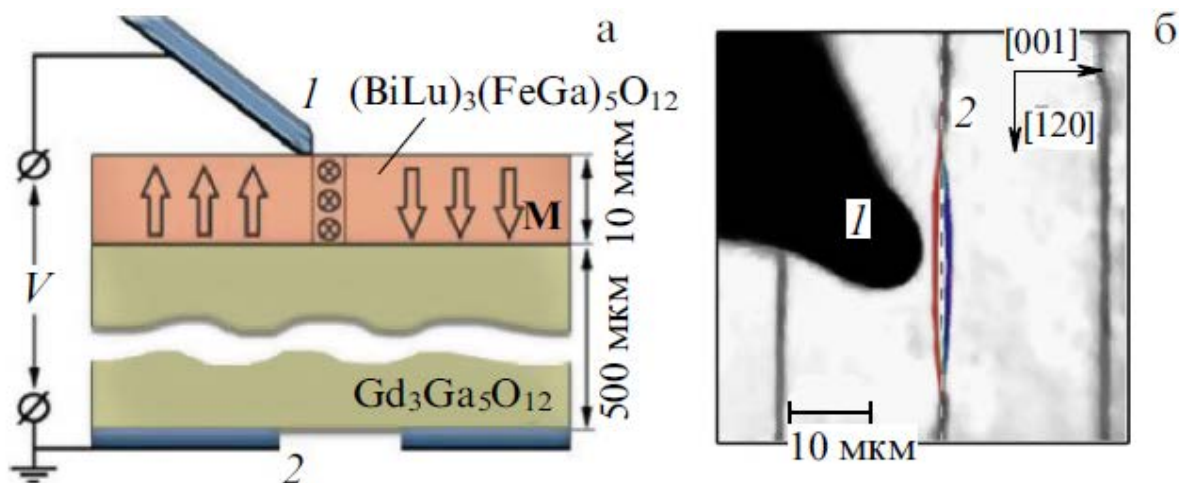


Рисунок 10 – (а) Схема эксперимента по смещению доменных границ с помощью электрического поля: 1 – игла из немагнитного металла (медь или золото), 2 – заземленный электрод. (б) Магнитооптическое изображение пленки в проходящем свете: вблизи электрода 1 находится участок доменной границы 2, который под действием электрического поля отклоняется от равновесного положения (штриховая прямая), притягиваясь к игле при положительном потенциале на ней (сплошная линия слева от штриховой) и отталкиваясь при отрицательном напряжении (сплошная линия справа от штриховой) [134].

Наиболее отчетливо эффект проявляется на головках магнитных доменов (рис. 11 а). При этом становится возможным измерить скорость доменных границ и её зависимость от электрического поля (рис. 11 б). Сопоставив результаты в электрическом и магнитном полях, можно оценить эффективное магнитное поле, действующее на доменную границу: напряжение 500 В (что соответствует напряженности на острие иглы  $1 \text{ МВ см}^{-1}$ ) производит такой же эффект, как и магнитное поле величиной 50 Э.

Как показали недавние эксперименты, электрическую поляризацию доменных границ в пленках ферритов гранатов можно переключать с помощью магнитного поля величиной порядка 50 Э [135]. Предполагается, что магнитное поле, перпендикулярное доменной границе, изменяет микромагнитную конфигурацию в ней таким образом, что вектор

намагниченности в центре доменной границы становится параллельным вектору поля, в результате чего магнитная пленка переходит в новое состояние, в котором направление разворота намагниченности в соседних доменных границах противоположно (рис. 11 в, г).

При изменении направления магнитного поля на противоположное переключается направление вращения намагниченности в доменных границах, что проявляется в смене электрической полярности доменных стенок (рис. 11 д).

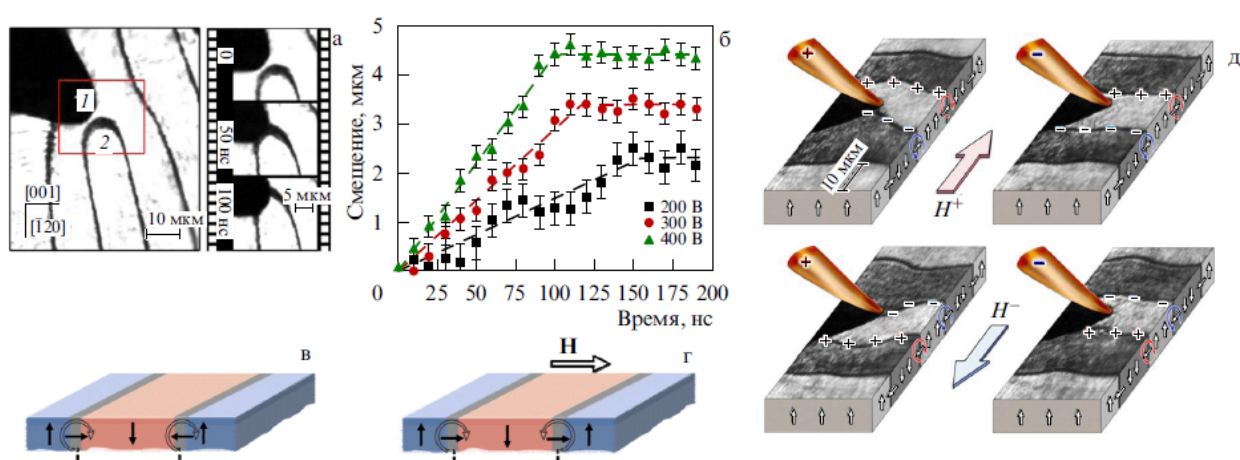


Рисунок 11 – (а) Движение головки магнитного домена, вызываемое электростатическим воздействием: показаны исходная конфигурация (1 – электрод, 2 – головка магнитного домена), а также последовательные положения головки в различные моменты времени. (б) Зависимость смещения доменной границы от времени при различных потенциалах электрода [94]. Схематическое представление микромагнитной структуры в пленках ферритов гранатов: (в) спонтанное состояние, (г) состояние во внешнем магнитном поле (для наглядности размер доменных границ увеличен). (д) Зависимость электрической полярности магнитных доменных границ от их микромагнитной структуры, перестраиваемой магнитным полем.



Схематически представлены различные магнитооптические ситуации с изображением иглы и микромагнитной структуры образца. Противоположные направления вращения намагниченностей в соседних стенках проявляются при взаимодействии с электрически заряженным зондом как поверхностные электрические заряды противоположных знаков [135].

Совсем недавно были обнаружены гигантские магнитоэлектрические эффекты в некоторых гексаферритах, в которых электрическая поляризация может быть индуцирована комплексным магнитным упорядочением [136-140].

Гексаферриты, которые долгое время используются в постоянных магнитах и микроволновых устройствах, могут быть классифицированы на несколько типов: M, W, X, Y, U и Z [141]. Их кристаллическая структура может быть описана как стыкованные последовательности базовых блоков: S, R, T [142]. В последнее время значимые результаты о магнитоиндуцированном ферроэлектричестве и магнитоэлектрических эффектах были получены в некоторых гексаферритах Y-, Z- и M-типа вследствие модификаций спиральных магнитных структур внешним магнитным полем [136-140]. Это явление можно объяснить с помощью спинового тока или обратной модели Дзялошинского-Мория, описываемой уравнением:

$$P = A \bar{e}_{ij} \times (\bar{S}_i \times \bar{S}_j) \quad (1)$$

где  $\bar{e}_{ij}$  обозначает спины на соседних узлах  $i$  и  $j$ ,  $e_{i,j}$  обозначает вектор распространения спиральной структуры,  $A$  – коэффициент связи, определяемый обменным взаимодействием и спин-орбитальным взаимодействием, в котором взаимодействие между неколлинеарными спинами может производить локальную  $P$  через спин-орбитальное взаимодействие.

Ферромагнитный гексаферрит бария M-типа  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  с самой простой кристаллической структурой среди гексагональных ферритов является

массово производимым одноосным магнитотвердым материалом, и появление продольной конической структуры было подтверждено в частично Sc-замещенных соединениях  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$  дифракцией нейтронов при 77 К [143, 144]. Таким образом, гексаферриты бария М-типа с оптимальными замещениями Fe могут быть перспективным кандидатом для высокотемпературных мультиферроиков с конической спиновой структурой. Их магнитную структуру можно рассматривать как состоящую из двух блоков [R и R'; Рис. 12 (a)] [143, 144]. В продольной конической фазе, спины, как ожидается, коллинеарно выравниваются внутри каждого блока, в то время как межблочные соединения не коллинеарны, образуя так называемую «блочную» коническую структуру [Рис. 12 (b)]. Вектор распространения ( $k_0$ ) спирали направлен вдоль оси c, и шаг спирали  $\phi$  и половина угла конуса  $\alpha$  равняются  $150^\circ$  и  $30^\circ$  соответственно [143, 144], в случае  $x = 1,8$ .

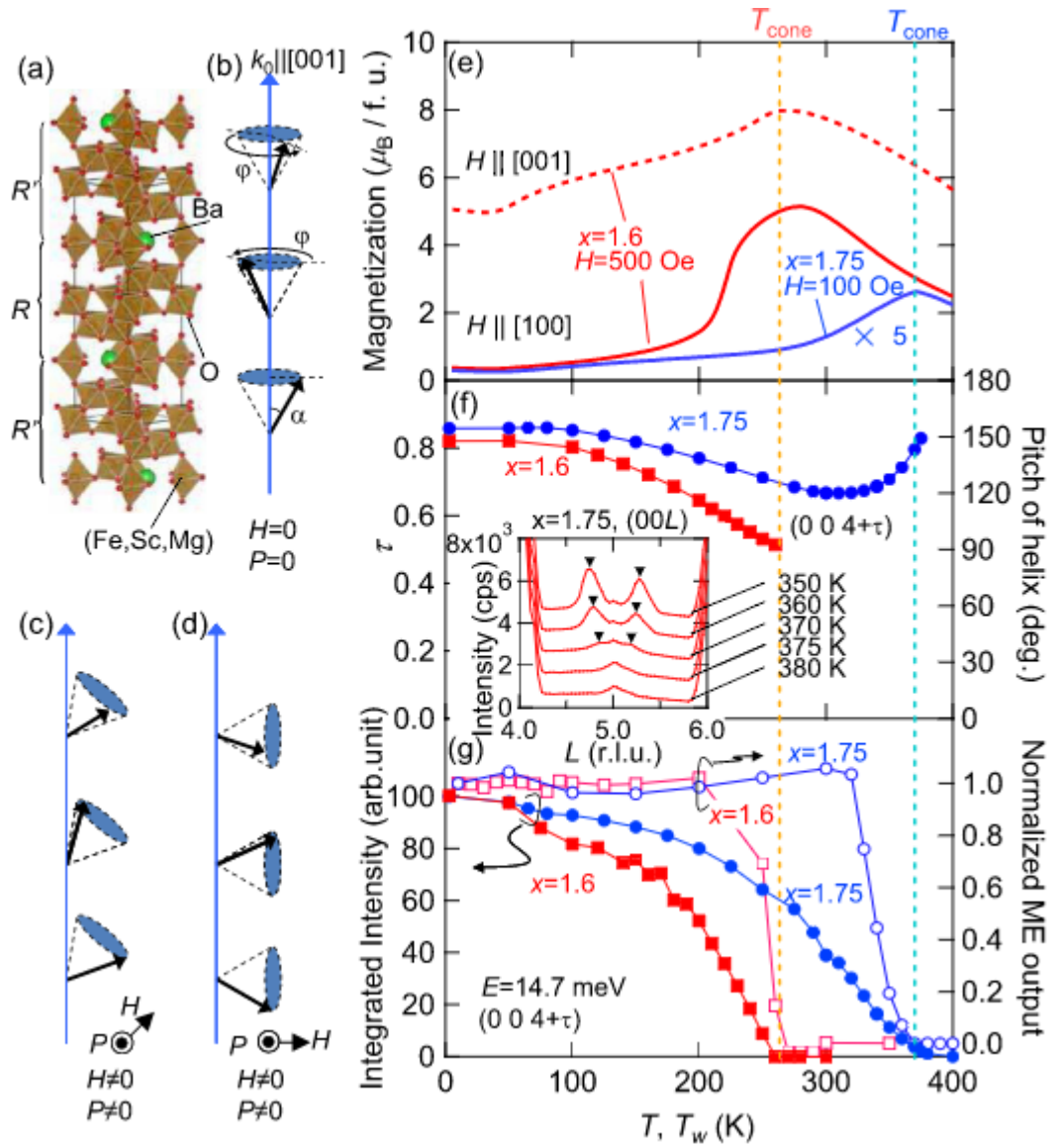


Рисунок 12 – (a-d) Схема кристаллической и (b-d) и магнитной структуры  $\text{BaFe}_{12-x\delta}\text{Sc}_x\text{Mg}_\delta\text{O}_{19}$  ( $\delta=0.05$ ) для  $T < T_{\text{cone}}$  под (b) нулевым, (c) наклоненным и (d) обратным  $H$ . Черные стрелки показывают момент поля каждого блока спинов  $R'$  и  $R$ . Красная линия с точками индицирует  $M$  для  $x=1,6$  и  $H=500$  Э вдоль направлений  $[100]$  ( $[100]$ ). Синяя линия с точками показывает  $M$  при  $H=100$  Э вдоль направления  $[100]$  при  $x=1.75$ , умноженную на фактор равно 5. (f) , (g) Температурные зависимости (f) позиции отражения магнитной сверхрешетки при  $(0\ 0\ 4 + \tau)$ , рассчитанном значении  $\phi$ , (g) интегральной интенсивности сверхструктурных отражений при  $(004 + \tau)$ , и магнитоэлектрического отклика, измеренного при 10 K после охлаждения от  $T_w$ .

МЭ-отклики нормированы тем, что их измеряли сразу же после первоначальной процедуры МЭ-полинга. Фигура показывает эволюцию пиков магнитной сверхрешетки вблизи  $T_{cone}$  для  $x=1,75$ . Остаточный пик (005) при 380К обусловлен многократным рассеянием.

Рисунок 12 (е) показывает температурную зависимость  $M$  в  $BaFe_{12-x-\delta}Sc_xMg_\delta O_{19}$  ( $\delta=0.05$ ) при  $x=1.6$  и  $1.75$ , измеренные вдоль  $[100]$  и  $[001]$ . Температуры ферромагнитного перехода этих соединений далеко за 400К. Для  $x=1.6$   $M_{||[001]}$  гораздо больше  $M_{||[100]}$ , свидетельствуя об одноосной природе магнитной анизотропии. С уменьшением температуры как  $M_{||[001]}$ , так и  $M_{||[100]}$  начинают уменьшаться при температурах около 270 К ( $=T_{cone}$ ) в связи с переходом из ферромагнитной в коническую спиновую структуру. По измерениям  $M$  серии монокристаллических образцов выяснилось, что  $T_{cone}$  максимальна при 370 К при  $x=1,75$ . Было подтверждено, что  $T_{cone}$  совпадает с возникновением длинноволновой модуляции поперечных компонент спина, определяемой по  $(00L \pm \tau)$  рефлексам на нейтронограмме (Рис. 12 f). Как видно из рис.12 f и рис. 12 g пики сверхрешетки начинают развиваться при  $T_{cone}$  и их интегральные интенсивности монотонно возрастают к нижней  $T$ . Значение  $\phi$ , рассчитанное из  $\tau$ , монотонно возрастает с около  $90^\circ$  затем насыщается при  $144^\circ$  в случае  $x=1,6$ ; в случае с  $x=1.75$   $\phi$  со  $150^\circ$  сначала уменьшается, затем со  $120^\circ$  возрастает примерно при 300 К в направлении нижним  $T$  и наконец насыщается при  $154^\circ$ . К сожалению, достаточно низкое удельное сопротивление ( $3 \times 10^7$  Ом·см) препятствует прямого обнаружению МЭ-сцепления при комнатной температуре и также делает процедуру полинга (охлаждение под приложением как  $H$ , так и  $E$  выше  $T_{cone}$ ) сложным.

В работе авторов продольное коническое спиновое состояние было подтверждено для Sc-легированного М-типа гексаферрита. Была продемонстрирована устойчивость к магнитному полю и тепловому возбуждению вплоть до комнатных температур его электрически фиксированной и магнитно-контролируемой спиральности спина. При решении задачи достаточно низкого удельного сопротивления при комнатных

температурах гексаферриты М-типа будут являться перспективными мультиферроидными материалами для контроля МЭ-эффекта.

В настоящее время основное внимание уделяется улучшению свойств составляющих фаз мультиферроиков (пьезоэлектрики, ферромагнетики), а также разработке высокоэффективных композиционных и многослойных структур, которые обеспечивали бы получение технически важных параметров.

Магнитная структура в оксидных системах возникает за счет косвенного обменного взаимодействия. В случае перовскитов, оптимальные условия для косвенного обмена возникают при размещении парамагнитных катионов в октаэдрах.

Многочисленные исследования показали, что в однофазных системах сегнетоэлектрические и магнитные свойства проявляются слабо и в различных температурных диапазонах. Поэтому в однофазных системах магнитоэлектрический эффект незначительный и обнаруживается при низких температурах, что существенно ограничивает возможности практического использования сегнетомангнетиков на основе однофазных систем. В основном эти недостатки вызваны тем, что в однофазных сегнетомангнитных материалах существует противодействие между природой возникновения сегнетоэлектрических свойств, сопровождающееся стремлением к заполнению d-орбиталей атомов, которые находятся в кислородных октаэдрах, приводящее к их смещению с центральных позиций, и образованием магнитных моментов (которое является результатом частично незаполненных d-орбиталей) [145-148].

У мультиферроиков на основе композиционных систем физические свойства структур определяются свойствами составляющих, а также взаимодействием между ними.

Выделяют три класса свойств [149]:

- суммарные, которые обуславливаются долей составляющих фаз (аддитивный эффект);

- пропорциональные, когда величина эффекта больше для композита, чем для отдельных его составляющих материалов (синергетический эффект);
- умноженные – свойства присутствуют в композите, но отсутствуют в составляющих его материалах (системный эффект).

Магнитоэлектрический эффект [150-154] в композитах может появляться в результате умножения свойств, но в отдельных фазах, составляющих композит, он отсутствует. Это достигается комбинированием магнитострикционной и пьезоэлектрической составляющих. Магнитное поле, приложенное к композиту, наводит деформацию в магнитострикционной составляющей, которая передается пьезоэлектрической составляющей, где преобразуется в диэлектрическую поляризацию.

Величина магнитоэлектрического эффекта в классическом магнитоэлектрике хромите  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  составляет  $3,7 \cdot 10^{-12}$  с/м ( $10^{-3}$  СГС). Максимальный магнитоэлектрический эффект был обнаружен в материале  $\text{TbPO}_4$  [155]:  $10^{-1}$  в системе СГС или  $3,3 \cdot 10^{-10}$  с/м. В принятой терминологии такие эффекты называют гигантскими. Однако магнитоэлектрический эффект в данном соединении существует лишь при температурах, меньших 2 К. Только в последнее время получены материалы с гигантским магнитоэлектрическим эффектом при комнатных температурах: тонкие (50-500 нм) пленки феррита висмута  $\text{BiFeO}_3$  с магнитоэлектрическим эффектом  $dE/dH=3$  В/(см·Э) (0.4 СГС) [97].

Большие значения МЭ-эффекта удастся получить также в композитных материалах, т.е. в структурах, состоящих из чередующихся магнитострикционных и пьезоэлектрических слоев [156-158]. Такой составной материал ведет себя как эффективная магнитоэлектрическая среда, в которой МЭ взаимодействие осуществляется через механическую подсистему. Получаемые эффекты достигают значений 0,1 В/(см·Э) при постоянном магнитном поле и 90 В/(см·Э) в переменном магнитном поле на частоте электромеханического резонанса, определяемой размерами образца и параметрами композита [158].

Эффект гигантской магнитоемкости (10% в поле 5 Тесла) наблюдался в соединении  $\text{TbMnO}_3$  [159].

## **1.5. Выводы к главе 1**

Представленный литературный обзор демонстрирует на сегодняшний день проблемы, решение которых может значительно изменить устоявшийся уклад в мировом производстве. Применение гексагональных ферритов в тех областях, в которых они традиционно никогда не использовались позволит преодолеть те непосильные задачи, которые не постигнуть стандартными методами.

Проанализировав методики получения гексаферритов типа М, можно с уверенностью утверждать, что свойства последних сильно зависят от технологий получения. Так, например, для получения мелкодисперсных частиц с равномерным распределением по размерам предпочтительнее использовать химический способ.

Возможность проявления нетипичных свойств в гексагональных ферритах, позволяет взглянуть на них под другим углом. В так называемых высокотемпературных мультиферроиках было замечено влияние электрического поля на границы магнитных доменов.

## Глава 2. Методика экспериментальных исследований

### 2.1. Модифицированная керамическая технология для получения поликристаллических гексаферритов типа М с мультиферроидными свойствами

Все приготовленные образцы представляли собою стехиометрические соединения  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  и были получены путем твердофазной реакции между окисью бария, окисью стронция, окисью свинца и окисью железа в процессе термической обработки. Технологическая схема представлена на рисунке 13.

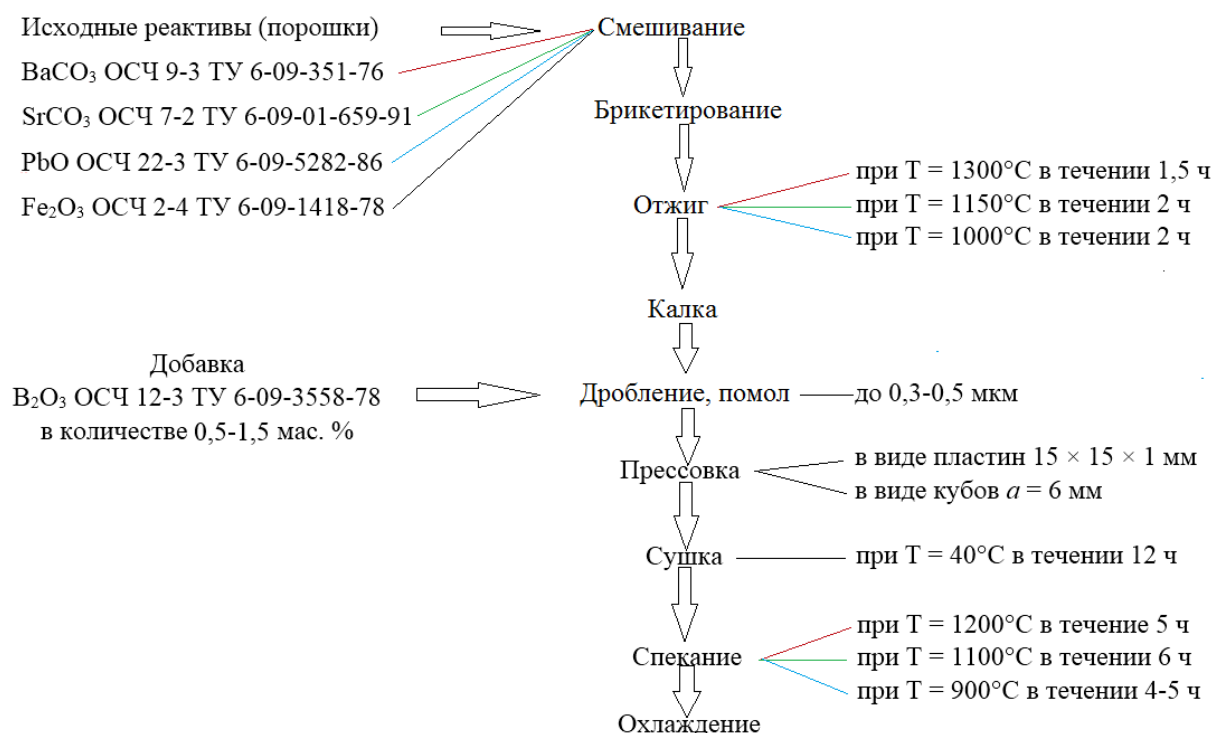


Рисунок 13 – Технологическая схема модифицированной керамической технологии

Исходными реактивами являлись карбонат бария  $\text{BaCO}_3$  ОСЧ 9-3 ТУ 6-09-351-76, карбонат стронция  $\text{SrCO}_3$  ОСЧ 7-2 ТУ 6-09-01-659-91, оксид свинца  $\text{PbO}$  ОСЧ 22-3 ТУ 6-09-5282-86 и двуокись железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ОСЧ 2-4 ТУ 6-09-



1418-78. Порошки смешивались в необходимой пропорции и брикетировались. Брикетыв отжигались во вращающейся печи при температуре  $T = 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 1,5 ч, при  $T = 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 2 ч и при  $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 2 ч с целью проведения ферритизации. По окончании отжига проводилась калка брикетов в деионизованной дистиллированной воде, а далее – дробление, грубое измельчение, сухой помол и сверхтонкий мокрый помол в вибромельницах. Операция мокрого помола завершалась по достижении частицами порошка среднего размера 0,3–0,5 мкм. По завершении мокрого помола проводилась прессовка образцов в виде пластин  $15 \times 15 \times 1$  мм, а также в виде кубов с ребром  $a = 6$  мм. Удельное давление прессования составляло  $350\text{ кгс/см}^2$ . Спрессованные образцы проходили сушку в сушильной камере при температуре  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  и нормальном атмосферном давлении в течение 12 ч, далее спекались в течение 5 ч при температуре  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , в течение 6 ч при температуре  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  и в течение 4–5 ч при температуре  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  в атмосфере кислорода при нормальном атмосферном давлении.

После операции сухого помола в шихту каждого вида получаемой ферритовой керамики добавлялась окись бора  $\text{B}_2\text{O}_3$  ОСЧ 12-3 ТУ 6-09-3558-78 в количестве 0,5–1,5 масс. % с целью получения в феррите мелкозернистой структуры и высокоомной прослойки между зернами. Имея температуру плавления  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  в процессе нагрева шихты преобразуется в жидкость и, «обволакивая» частицы образующихся зерен феррита, ограничивает их рост, делая структуру мелкозернистой. Являясь хорошим диэлектриком, оксид бора в виде прослоек существенно уменьшает электрическую проводимость между зернами феррита, и таким образом, позволяет получить в ферритовой керамике высокое удельное сопротивление.

По окончании процесса спекания проводилось естественное охлаждение образцов каждого состава до комнатной температуры. В соответствии с представленной технологией были изготовлены по 10 штук образцов каждого состава.

Для проведения исследований обе стороны каждого образца-пластинки шлифовались и полировались. Для проведения электрофизических исследований стороны образца полировались до 12-го класса чистоты.

## 2.2. Получение наноразмерных порошков $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ методом химического осаждения

Экспериментальные образцы были получены по следующей технологии представленной на рисунке 14.

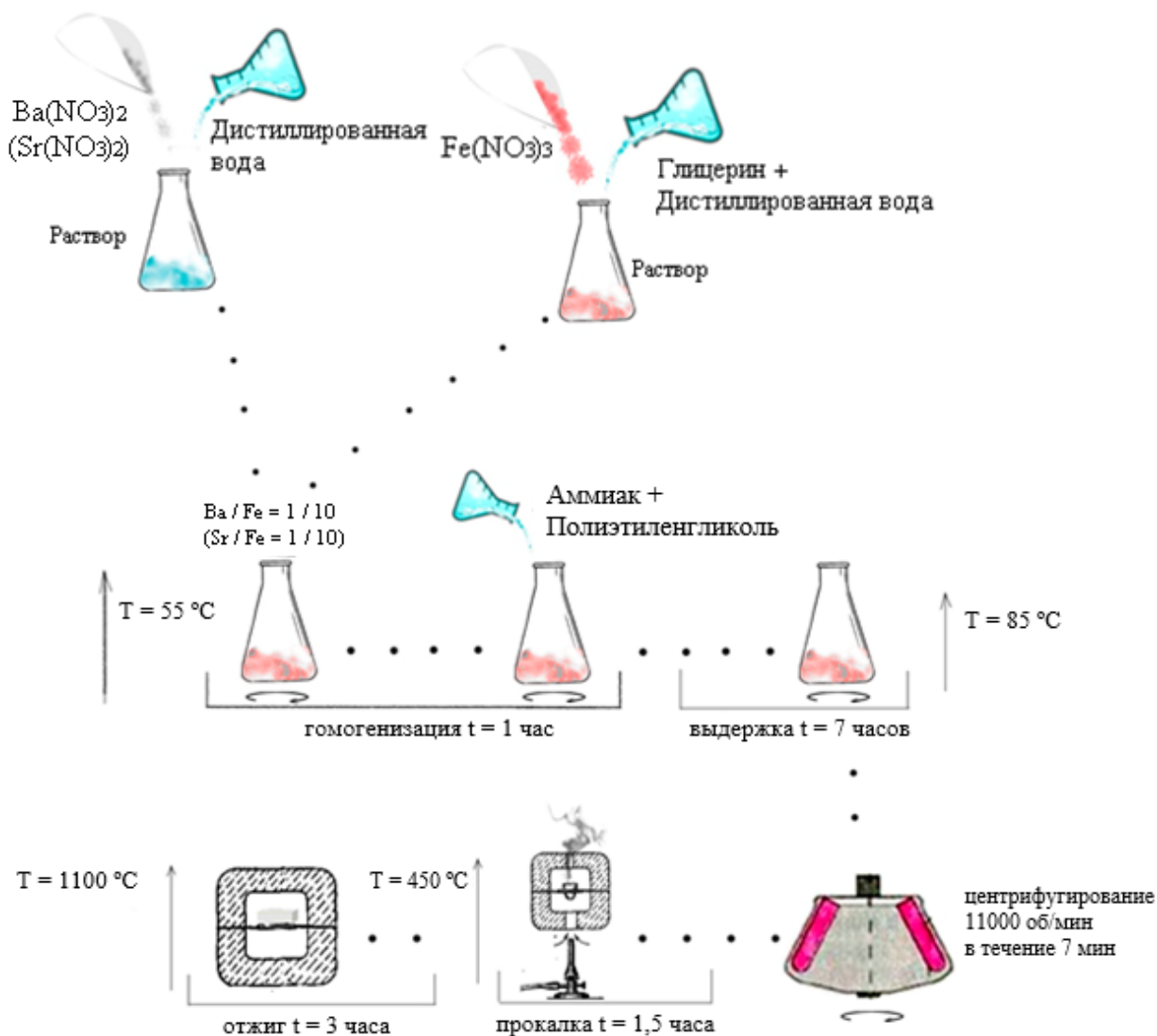


Рисунок 14 – Технологическая схема получения

Навески исходных реактивов нитрата бария  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , нитрата стронция  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  и нонагидрата нитрата железа (III)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  растворяли в дистиллированной воде и в растворе глицерина  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  и дистиллированной воды, соответственно. Приготовленные растворы смешивались при атомарном соотношении Ba к Fe и Sr к Fe, как 1:10. Затем смесь непрерывно грели и перемешивали при 55 °С в течение 1 часа. После чего добавляли водный аммиак  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и полиэтиленгликоль-400. Образованный коллоидный раствор непрерывно нагревали и перемешивали при 85 °С в течение 7 часов. Следующей операцией проводили центрифугирование коллоидной дисперсии при 11000 об/мин для удаления воды и органических растворителей. Полученный осадок прокаливали в печи при 450 °С в течение 1,5 часов с целью удаления оставшихся органических примесей. Далее порошки измельчали в ступке и отжигали на воздухе: порошок с Ba при 1000 °С в течение 3 часов и порошок со Sr при 1100 °С в течение 3 часов. По окончании процесса отжига проводилось естественное охлаждение до комнатной температуры.

По данной технологии было изготовлено по пять образцов каждого состава.

### **2.3. Методика проведения рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа объектов исследования**

Исследования, основанные на использовании рентгеновского излучения, позволяют получать различную информацию об анализируемых образцах. Среди рентгеновских методик наиболее популярными являются дифракционные методы, к которым относятся рентгеновская дифрактометрия или рентгеноструктурный анализ (РСА) [160].

Рентгеновская дифрактометрия основана на регистрации и анализе интенсивности монохроматического рентгеновского излучения в зависимости от угла рассеяния – угла между вектором падения пучка и направлением

упруго рассеянных образом рентгеновских фотонов. Для метода РСА возможна регистрация данных как в одномерной (кривые качания или кривые дифракционного отражения), так и в двумерной области (дифракционная 2D-картина). Методика рентгеновской дифрактометрии состоит из измерения и анализа данных, которые получают при углах рассеяния значительно превосходящих один градус (обычно  $5^\circ$  и больше). Основное влияние на данные оказывает кристаллическая структура материала исследуемого образца в пространственном масштабе порядка и меньше 1 нм (характерный размер элементарной ячейки). С помощью метода РСА можно определить кристаллическую структуру образца, долю и размеры его основных кристаллических компонент.

Установки, позволяющие получать рентгеновские дифракционные данные от образца, классифицируются главным образом по типу источников рентгеновского излучения, используемого в исследовании. Источники рентгеновского излучения имеют следующие типы: отпаянные рентгеновские трубки, источники с вращающимся анодом, источники синхротронного излучения.

Аппараты, имеющие в качестве источника рентгеновского излучения отпаянные трубки, чаще всего обладают размерами порядка метра в трех измерениях и порождают пучки небольшой интенсивности, кроме монохроматических пучков с длиной волны, отвечающей одной из линий характеристического излучения материала анода.

На рисунке 15 представлена схема проведения дифракционных исследований с использованием отпаянной рентгеновской трубки в качестве излучателя. Большая часть энергии электронного пучка, падающего на анод, переходит в нагрев последнего, а не в излучение. Поэтому существует ограничение мощности рентгеновских трубок, связанное с проблемой теплоотвода и риском расплавления анода в точке фокуса.

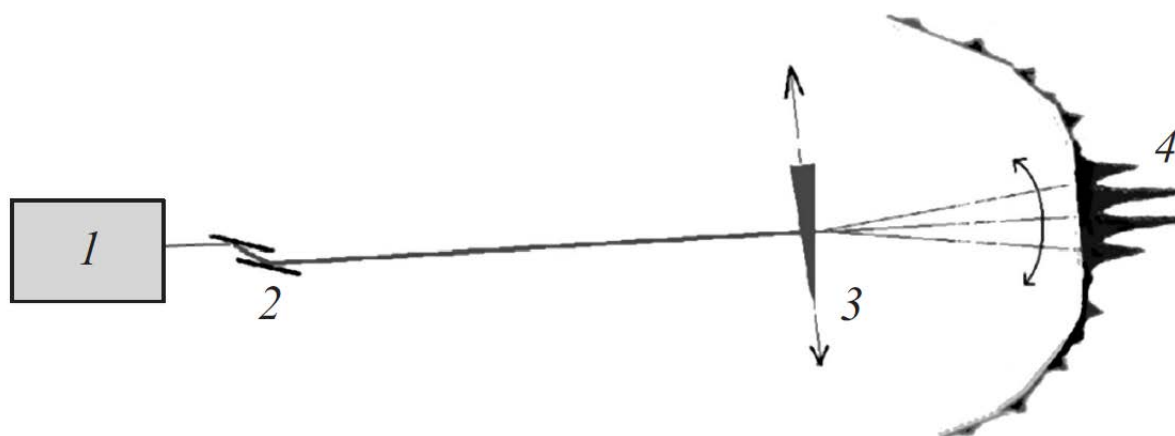


Рисунок 15 – Схема проведения дифракционного рентгеновского исследования с применением отпаянной трубки. 1 – источник рентгеновского излучения, 2 – кристалл-монокроматор, 3 – образец, 4 – область детектирования сигнала.

В случаях, когда путь электронного пучка не имеет вакуума, атмосфера оказывает рассеивающее и поглощающее влияние на пучок, ослабляя его и искажая его форму. Из-за этого, когда длина пути пучка составляет метр и более, наличие вакуума является обязательным условием.

Основным способом получения монохроматических фотонов, представляющих собой пучки высокой интенсивности, являются кристаллы-монокроматоры. Принцип работы, которых основан на законе Брегга-Вульфа: при некотором определенном межплоскостном расстоянии в решетке кристалла для фотонов с определенной длиной волны под конкретным углом будет наблюдаться отражение высокой интенсивности. Для того, чтобы интенсивность отраженного пучка была велика, требуется высокая степень совершенства кристалла-монокроматора.

Методика рентгеновской дифракции позволяет определить различную информацию об объекте исследования:

- кристаллическое состояние вещества и его совершенство;
- напряжения внутри кристаллической структуры;

- дефекты решетки;
- относительное расположение атомов и ионов в элементарной ячейке, атомов в молекулах, молекул в кристалле;
- расстояние между узлами кристаллической решетки;
- длины и углы межатомных связей;
- состояние электронов;
- различие между стереоизомерами.

Дифракция рентгеновских лучей кристаллическим материалом описывается фундаментальным уравнением Брэгга-Вульфа

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (2)$$

где  $\theta$  – угол упругого рассеяния, падающего рентгеновского монохроматического пучка,  $d$  – расстояние между рассеивающими плоскостями,  $\lambda$  – длина волны пучка,  $n$  – порядок отражения.

Из уравнения Брэгга-Вульфа следует, что чем меньше будет расстояние между дифрагирующими кристаллическими плоскостями, тем больше будет угол дифракции  $\theta$ . Связь углов рассеяния с межплоскостными расстояниями будет обратно пропорциональной при малых значениях  $\theta$ .

Рентгеновская дифрактометрия позволяет проводить качественный фазовый анализ кристаллических образцов с высокой точностью, сравнивая полученные данные с дифрактограммами взятыми из картотеки или измеренными при моделировании. Для определения дифракционных данных от гипотетических компонент объекта исследования обычно используются программы по теоретическому моделированию данных PCA или базы данных порошковых дифрактограмм – таких, например, как картотека ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) или ICDD (International Center of Diffraction Data). В итоге после анализа результатов может быть получен фазовый состав образца (кристаллические компоненты и их объемные/массовые доли).

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы образцов полученных модифицированной керамической технологией проводились на дифрактометрах «ДРОН-3М» (CuK $\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор) и «Гайгерфлекс» фирмы Rigaku. В последнем случае в качестве источника рентгеновского излучения использовалась трубка с железным анодом (рабочий ток 25 мА, напряжение 25 кВ). Длина волны излучения  $\lambda = 0.193728$  нм. При регистрации спектров образцов использовался фильтр из Mn. Фокусировка осуществлялась по методу Брэгга-Бретано с двумя щелями Соллера. Измерения проводились при комнатной температуре.

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ образцов полученных методом химического соосаждения проводили на рентгеновском порошковом дифрактометре ARL X'Tra фирмы Thermo Fisher Scientific (Швейцария) с медным анодом. Внешний вид дифрактометра представлен на рисунке 16. Исследования проводились при комнатной температуре. Углы сканирования варьировались от 15° до 75°, с шагом 0,04° и 0,02°. Первичная обработка данных проводилась с помощью программы WinXRD, качественный анализ по программе Crystallographica Search-Match, количественный анализ методом Ритвельда по программе Siroquant.



Рисунок 16 – Внешний вид дифрактометра ARL X'Tra

Также образцы, полученные методом химического соосаждения исследовались на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия) с  $\text{CuK}_\alpha$ -излучением. Внешний вид дифрактометра представлен на рисунке 17. Источником рентгеновского излучения являлась рентгеновская трубка с медным анодом (излучение  $\text{CuK}_\alpha$ ). Фокус – линейчатый. Ширина пучка 0,2 мм. Режим съемки – 40 кВ-40мА. Для увеличения интенсивности первичного пучка и его частичной монохроматизации и коллимации в плоскости дифракции использовали зеркало Гебеля. Горизонтальная расходимость пучка (в плоскости дифракции) составляет  $0.03^\circ$ . Вторичный монохроматор не использовали. Режим измерения: схема  $2\theta$ - $\theta$ -сканирование. Качественный фазовый анализ выполняли с помощью программы EVA (Bruker-AXS) и базы данных ICDD в формате PDF-2.





Рисунок 17 – Внешний вид дифрактометра Bruker D8 Advance

#### **2.4. Измерение магнитных характеристик объектов исследования**

На сегодняшний день практически во всех передовых магнитных лабораториях мира для исследования поведения намагниченности веществ используется вибрационный магнитометр, впервые сконструированный в 60-х годах XX века С. Фонером [161].

Принцип действия устройства основывается на измерении поля образца, который колеблется в однородном магнитном поле. В другом аналогичном устройстве в колебание приводится не образец, а измерительная катушка, которая находится рядом с объектом исследования.

Принципиальная схема вибрационного магнитометра представлена на рисунке 18.

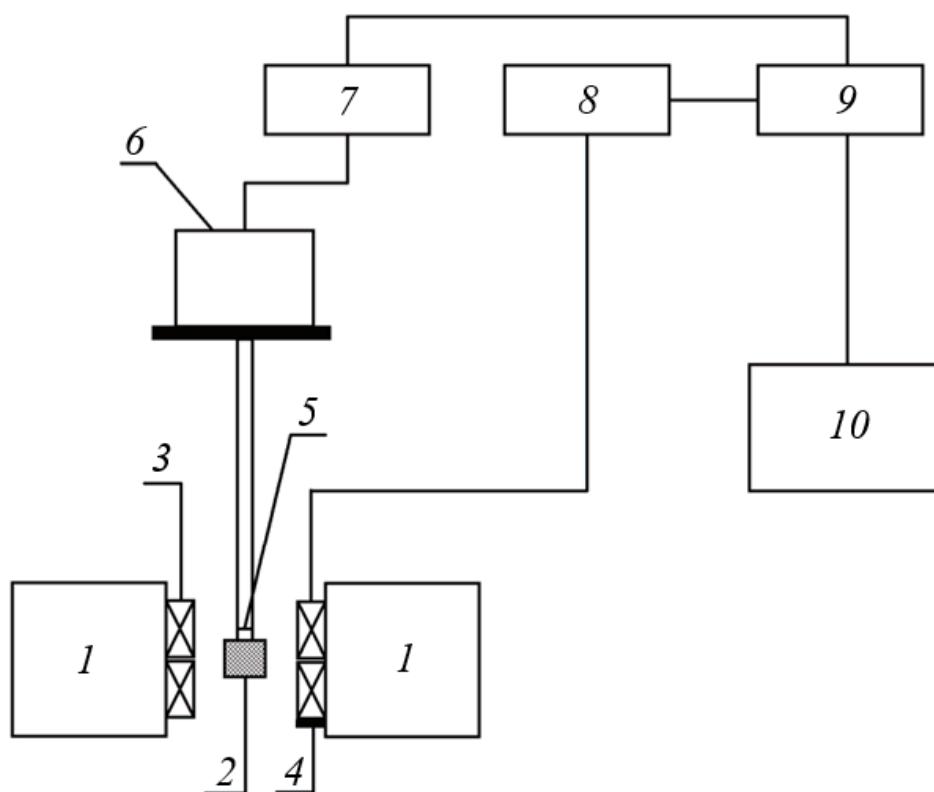


Рисунок 18 – Схема вибрационного магнитометра: 1 – электромагнит, 2 – образец, 3 – приемные катушки, 4 – датчик Холла, 5 – термопара, 6 – вибратор, 7 – генератор низкочастотных колебаний, 8 – усилитель, 9 – синхронный детектор, 10 – персональный компьютер

Исследования обычно проводятся в однородных магнитных полях, создаваемых электромагнитом 1 или соленоидом (в том числе сверхпроводящим). Образец 2 совершает гармонические колебания, которые создаются генератором механических колебаний (вибратором) 6, на который подается напряжение от низкочастотного генератора 7. Переменный сигнал, амплитуда которого пропорциональна магнитному моменту исследуемого образца, усиливается в селективном усилителе 8, величина амплитуды определяется с помощью синхронного детектора 9, полученный сигнал оцифровывается и через интерфейсную систему подается в персональный компьютер 10. В измерительной цепи находятся датчик измерения магнитного поля 4 и датчик измерения температуры 5. Последний подключается, если есть

возможность оснастить магнитометр температурной приставкой для проведения измерений в широком диапазоне температур.

Вибрационный магнитометр позволяет проводить исследования магнитных свойств в зависимости от напряженности магнитного поля и температуры. Для проведения измерений при различных температурах исследуемый образец помещают в нагревательную печь или в криогенную камеру. Предварительно проводится градуировка магнитометра по образцам с известными магнитными свойствами.

По основной кривой намагничивания могут быть определены:

- максимальная напряженность  $H_m$  намагничивающего поля;
- максимальная магнитная индукция  $B_m$  (максимальная намагниченность  $M_m$ );
- начальная  $\mu_n$  и максимальная  $\mu_m$  магнитные проницаемости;
- магнитная проницаемость  $\mu_{0,1}$  при намагничивающем поле равном 0,1 А/м
- напряженность  $H_{\mu m}$  намагничивающего поля, при котором достигается  $\mu_m$ ;
- магнитные индукции  $B_{\mu m}$ ,  $B_{Hc}$  и  $B_{2Hc}$  (намагниченности  $M_{\mu m}$ ,  $M_{Hc}$  и  $M_{2Hc}$ ) при намагничивающем поле, равном соответственно  $H_{\mu m}$ , коэрцитивной силе  $H_c$  и двум коэрцитивным силам  $2H_c$ .

По предельной петле магнитного гистерезиса определяются:

- остаточная магнитная индукция  $B_r$  (остаточная намагниченность  $M_r$ );
- коэрцитивная сила  $H_c$  ( $H_{cB}$  – по индукции и  $H_{cM}$  – по намагниченности);
- релаксационная коэрцитивная сила  $H_r$ ;
- релаксационная магнитная индукция  $B_{Hr}$  (релаксационная намагниченность  $M_{Hr}$ );
- остаточная магнитная индукция  $B_{rc}$  (остаточная намагниченность  $M_{rc}$ ) после снятия поля, равного  $H_c$ ;
- максимальная дифференциальная  $\mu_{dm}$  магнитная проницаемость;

- напряженность намагничивающего поля  $H_{\mu dm}$  и магнитная индукция  $B_{\mu dm}$  (намагниченность  $M_{\mu dm}$ ), соответствующие максимуму дифференциальной магнитной проницаемости;

- потери энергии на гистерезис  $P_r$ .

Магнитные характеристики объектов исследования измерялись на вибромагнитрометре EG&G PARC (США) при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении. Для проведения измерений на вибромагнитрометре из образцов в виде куба были изготовлены сферы диаметром 4–4,5 мм.

## **2.5. Измерение диэлектрических и магнитоэлектрических характеристик поликристаллических образцов**

Магнитоэлектрический эффект определялся путем измерения напряжения, возникающего на образце при наложении на него переменного магнитного поля. Величина магнитоэлектрического эффекта характеризовалась магнитоэлектрическим коэффициентом  $\alpha_{мэ}$ , определяющимся из выражения

$$\alpha_{мэ} = \frac{dE}{dH} = \frac{dU}{hdH}, \quad (3)$$

где  $h$  – толщина образца,  $dH$  – величина приложенного переменного магнитного поля,  $dU$  – величина напряжения, возникающая на концах образца при приложении переменного магнитного поля. Переменное магнитное поле создавалось парой катушек Гельмгольца. Амплитуда переменного магнитного поля составляла 500–550 А/м, частота  $f = 50$  кГц.

Магнитодиэлектрический эффект (МД-эффект, магнитоемкость) регистрировался путем изменений диэлектрической проницаемости при внесении образца в магнитное поле

$$\frac{\Delta\varepsilon(H)}{\varepsilon(0)} = \frac{\varepsilon(H) - \varepsilon(0)}{\varepsilon(0)}, \quad (4)$$

где  $\varepsilon(H)$  и  $\varepsilon(0)$  – диэлектрическая проницаемость в магнитном поле и при его отсутствии соответственно. Регистрация магнитодиэлектрического эффекта проводилась в постоянном магнитном поле напряженности  $H = 3$  кЭ.

Петля диэлектрического гистерезиса объектов исследования регистрировалась по схеме Сойера-Тауэра [162]. Использовалось переменное напряжение промышленной частоты 50 Гц, величина напряжения варьировалась в пределах  $U = 0\text{--}2000$  В.

## **2.6. Измерение плотности и удельного сопротивления поликристаллических образцов**

Метод измерения плотности ферритов с помощью гидростатического взвешивания основан на определении кажущейся потери в весе исследуемого материала при погружении в жидкость. По закону Архимеда эта потеря в весе равна весу жидкости, вытесненной телом.

В качестве среды при взвешивании используется дистиллированная вода, плотность и температурный коэффициент которой хорошо известен. Определение плотности производится следующим образом.

Исследуемый образец взвешивают на воздухе –  $P_1$ . После этого образец кипятится 3 часа в дистиллированной воде и остается в воде на 24 часа при комнатной температуре. Над чашечкой весов на треножник ставится стакан с дистиллированной водой, в который помещается образец, подвешенный на проволоке. При этом образец не должен касаться стенок или дна стакана и не должен быть покрыт пузырьками воздуха. Вес тела в воде –  $P_2$ . Поверхность взвешенного образца высушивается фильтровальной бумагой и образец снова взвешивается на воздухе –  $P_3$ . Проволока взвешивается отдельно ( $\delta$ ). Причем,

конец проволоки, находившейся в воде при взвешивании образца, также должен быть в воде. Разность  $P_3 - (P_2 - \delta)$  представляет собой вес воды, вытесненной телом. Определив этот вес, можно вычислить объем тела. Плотность определяется по формуле:

$$d_c = P_1 / (P_3 - (P_2 - \delta)) \quad (5)$$

В большинстве случаев требуются ферриты с плотностью, приближающейся к теоретическому значению. Рентгеновская плотность определяется по формуле:

$$d_T = \delta \cdot M / N \cdot a^3, \quad (6)$$

где:  $M$  – молекулярная масса феррита;  $N$  – число Авогадро;  $a$  – параметр решетки феррита.

Пористость может быть определена по формуле:

$$P, \% = (d_T - d_c) / d_T \cdot 100\% \quad (7)$$

Удельное сопротивление измерялось методом вольт-амперных характеристик и двухзондовым методом. В качестве измерителя малых токов применялся электромметр «Keithley 6514». При проведении электрофизических измерений использовались электроды на основе серебряной пасты, а также на основе (In, Ga)-эвтектики. Оба типа электродов позволяли создать хороший омический контакт, тип электродов не влиял на результаты измерений.

Измерение удельного электросопротивления ферритов и его температурной зависимости производилось при постоянном токе по падению напряжения на образцах. Образцы закреплялись в зажимах, состоящих из двух торцовых контактов и двух зондов, с помощью которых определялась разность потенциалов на измеряемом участке образца.

Падение напряжения на образце измерялось с помощью катодного вольтметра ВКС-7Б в котором было увеличено входное сопротивление до 4,7 Гом и произведены некоторые конструкционные изменения в целях приспособления его для измерений на постоянном токе.

Измерение электросопротивления производились при двух направлениях тока, причем бралось среднее значение.

Образцы имели форму цилиндров длиной 25 и диаметром около 5 мм. Для лучшего контакта торцы их осторожно смазывались аквадагом. Зажимы с образцами размещались в металлическом блоке. Одновременно производилось измерение электросопротивления четырех образцов. Ступенчатый нагрев и охлаждение блока с образцами производились на воздухе в печи с бифилярной обмоткой со скоростью 25° в час.

На каждой ступени температура образца устанавливалась в течение одного часа. По достижении образцом заданной температуры производилась дополнительная выдержка в течение 20 – 30 мин. Регулировка температуры осуществлялась вручную с помощью вариатора, измерение ей производилось хромель-алюмелевой термопарой.

Согласно произведенной оценке, погрешность измерений удельного сопротивления составляет величину, не превышающую 5%.

## **2.7. Электронная микроскопия порошков**

Применение электронной микроскопии позволяет непосредственно наблюдать строение наночастиц и определять их размер. Существует два вида электронной микроскопии: просвечивающая и растровая (сканирующая) [163].

Метод сканирующей (растровой) электронной микроскопии основан на облучении поверхности объекта исследования тонко сформированным пучком электронов размером до 5-10 нм в диаметре. Электронный пучок обегает

параллельно расположенные линии, называемые растром, на выбранном участке поверхности исследуемого образца.

На рисунке 19 представлены эффекты, возникающих при облучении электронным пучком поверхности изучаемого объекта. На этих эффектах построен принцип действия сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

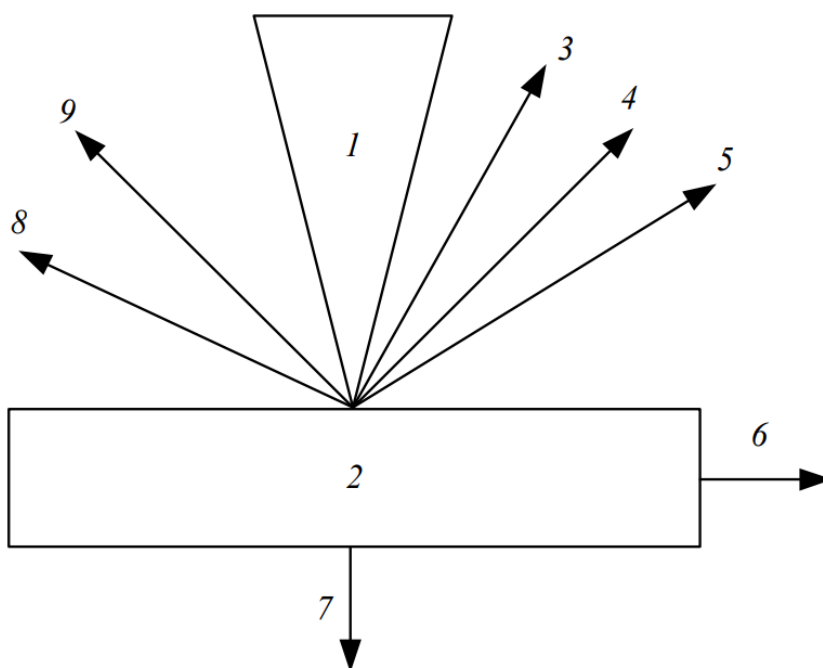


Рисунок 19 – Эффекты взаимодействия электронного луча с образцом: 1 – электронный луч, 2 – объект исследования, 3 – отраженные электроны, 4 – вторичные электроны, 5 – Оже-электроны, 6 – ток поглощённых электронов, 7 – прошедшие электроны, 8 – катодолуминесцентное излучение, 9 – рентгеновское излучение

Из-за взаимодействия электронов 1 с объектом исследования 2 возникают различные сигналы. Большинство из которых являются следующие: отраженные 3, вторичные 4, Оже-электроны 5, поглощённые 6, прошедшие через образец 7, а также излучения: катодолуминесцентное 8 и рентгеновское 9. Для получения изображения поверхности образца применяются вторичные, отраженные и поглощённые электроны. Остальные излучения используются в качестве дополнительных источников информации.



На рисунке 20 показана схема СЭМ.

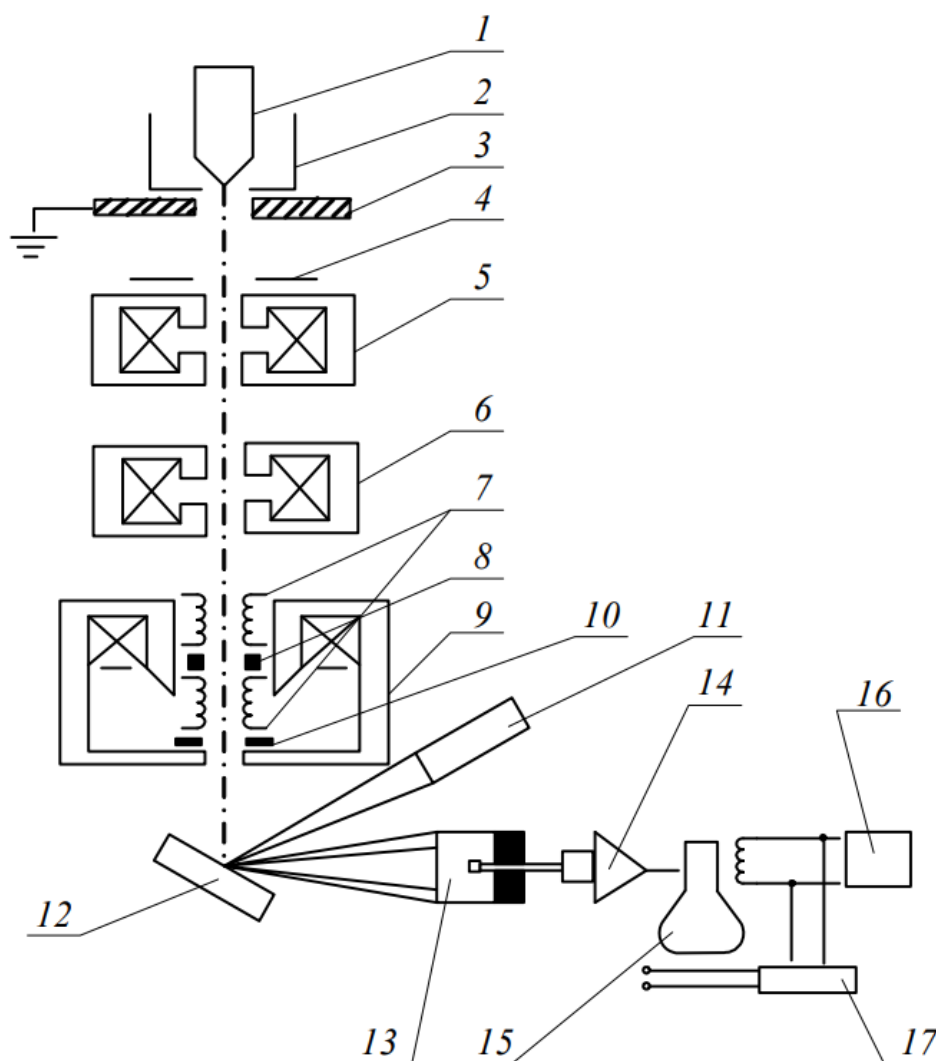


Рисунок 20 – Схема устройства СЭМ: 1 – катод, 2 – цилиндр Венельта, 3 – анод, 4, 10 – диафрагмы, 5, 6, 9 – электромагнитные линзы, 7 – электромагнитная отклоняющая катушка, 8 – стигматор, 11 – рентгеновский спектрометр, 12 – образец, 13 – вторичные электроны, 14 – усилитель, 15 – электронно-лучевая трубка, 16 – генератор развертки, 17 – блок управления увеличением

СЭМ состоит из следующих элементов: электронной пушки 1-3, эмитирующей электроны; электронно-оптической системы 4-10, формирующей электронный пучок и обеспечивающей его прохождение на поверхности образца 12; системы формирующей изображение 11-17. СЭМ

имеет вакуумную камеру, которая служит для создания необходимого разряжения ( $\sim 10^{-3}$  Па) в рабочем объеме электронной пушки и электронно-оптической системы. Составными частями микроскопа являются механические узлы (шлюзы, гониометрический стол и т.д.), обеспечивающие установку и перемещение образца.

На сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-7800F с системой микроанализа компании Oxford Instruments Nano Analysis (OINA) исследовалась морфология, микроструктура и химический состав полученных порошков на основе метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Для электронного пучка использовалось ускоряющее напряжение 15-30 кВ.

## **2.8. Выводы к главе 2**

Для получения гексагональных ферритовых керамик типа М  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  была разработана модифицированная керамическая технология. Главными отличиями модифицированной технологии от классической керамической являются: использование особо чистых реактивов, легирование окисью бора  $\text{B}_2\text{O}_3$  до 1,5 масс. % после операции сухого помола, отжиг в атмосфере кислорода.

Для получения наноразмерного порошка гексаферитов  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  был разработан метод химического соосаждения. Главной особенностью данного метода являлось использование полимера в процессе осаждения и операция центрифугирования.

Описаны методики идентификации образцов, а также методики проведения измерений магнитных и сегнетоэлектрических характеристик объектов исследования.

### **Глава 3. Получение гексагональной ферритовой керамики типа М с мультиферроидными свойствами**

#### **3.1. Свойства поликристаллических гексаферритов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ , полученных по стандартной керамической технологии**

В табл. 3 приведены свойства гексаферритов бария, стронция и свинца, полученных нами в настоящей работе по традиционной керамической технологии [4, 5, 8]. Были использованы те же технологические режимы и оборудование, что и для гексаферритов, полученных по модифицированной технологии (см. п. 3.2), с той лишь разницей, что в настоящем случае использовалось сырье типа ХЧ, а процессы ферритизации порошков и процессы спекания прессованных заготовок проводились, не в атмосфере кислорода, а на воздухе. Было синтезировано по 5 образцов каждого состава.

В табл. 4 приведены свойства некоторых марок постоянных магнитов из ферритов бария и стронция [4]. Видно, что ферритовые постоянные магниты обладают высокой коэрцитивной силой, низкой плотностью, существенным удельным сопротивлением.

Ни для одного из образцов таблицы 3 нам не удалось обнаружить проявления мультиферроидных свойств (сегнетоэлектрическая петля гистерезиса не фиксировалась, МЭ-эффект и МД-эффект также не удалось измерить).

Нами также были изготовлены для исследований образцы из постоянных магнитов, выпускаемых промышленностью России серийно: 6 БИ 240, 22 БА 200 и 24 СА 250. Данные постоянные магниты также не проявляли сегнетоэлектрических свойств.

Таблица 3 – Некоторые свойства поликристаллических гексаферритов, полученных по традиционной керамической технологии из оксидов марки ХЧ (мультиферроидные свойства не проявлялись)

Состав образцов	Намагниченность насыщения $4\pi M_s$ , Гс	Остаточная намагниченность $4\pi M_r$ , Гс	Коэрцитивная сила по намагниченности $J_{H_c}$ , Э	Плотность $\gamma$ , г/см <sup>3</sup>	Удельное сопротивление $\rho$ , Ом·см	Температура Нееля $T_N$ , °С	МЭ-коэффициент $\alpha_{ME}$ , В/А	МД-эффект, %
BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	4250-4275	3150-3200	1500-1700	4,80-4,85	$(1-2) \cdot 10^5$	445	-	-
SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	3100-3150	2120-2150	2500-2550	4,85-4,88	$(8-9) \cdot 10^4$	455	-	-
PbFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	2150-2170	1400-1500	1800-1850	4,92-4,95	$(5-6) \cdot 10^4$	435	-	-

Таблица 4 – Некоторые свойства основных марок магнитов на базе гексагональных ферритов [4]

Марка феррита, состав	$B_r \cdot 10^4$ , Тл	$H_c \cdot 10^{-4}$ , А/м	$H_c \cdot 10^{-4}$ , А/м	$(BH)_{\text{макс}} \cdot 10^3$ , Тл·А/м	$\gamma$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho$ , Ом·см
6 БИ 240 BaO·5,6Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1800– 2100	11,2– 12,8	12,0– 28,0	0,56–0,64	4,5–5,0	10
7 БИ 300 BaO·5,6Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1900– 2200	12,8– 14,4	17,6– 32,0	0,64–8,8	4,5–5,0	10 <sup>5</sup>
22 БА 200 BaO·5,6Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3000– 3500	18,4– 23,2	20,0– 30,4	16,0–23,2	4,5–5,0	10 <sup>5</sup>
22 БА 220 BaO·5,6Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3500– 4200	12,8– 18,4	12,8– 18,4	24,0–28,0	5,0–5,2	10 <sup>5</sup>
24 СА 250 SrO·5Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3400– 3700	24,0– 28,0	32,0– 35,2	20,8–24,0	4,8–5,1	10 <sup>5</sup>

### 3.2. Особенности свойств поликристаллических гексаферритов BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> и SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, полученных по модифицированной керамической технологии

#### 3.2.1. Магнитные свойства

В табл. 5 представлены значения основных характеристик объектов исследования.

Таблица 5 – Основные характеристики образцов полученной гексагональной ферритовой керамики  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$

Полученные образцы	Намагниченность насыщения $4\pi M_s$ , Гс	Остаточная намагниченность $4\pi M_r$ , Гс	Коэрцитивная сила по намагниченности $J_H$ , Э	Плотность $\gamma$ , г/см <sup>3</sup>	Удельное сопротивление $\rho$ , Ом·см	Температура Нееля $T_N$ , °С	МЭ-коэффициент $\alpha_{ME}$ , В/А	МД-эффект, %
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	4760-4775	3640-3700	1900-2000	4,89-4,92	$(1-2) \cdot 10^{10}$	447	0,031-0,033	4,12-4,25
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	3450-3570	2420-2650	3400-3500	4,95-4,99	$(8-9) \cdot 10^9$	456	0,30-0,31	4,08-4,17
$\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$	2450-2700	1600-1800	2200-2600	5,00-5,10	$(5-9) \cdot 10^6$	437	-	-

Характерные петли магнитного гистерезиса полученных образцов поликристаллов  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  представлены на рис. 21 и на рис. 22, соответственно. Форма петли аналогична полученным по традиционной промышленной технологии и значения магнитных характеристик образцов гексаферритов, изготовленных по модифицированной керамической технологии, были выше [4]. Такого же типа петлю гистерезиса имели полученные образцы гексагональной ферритовой керамики  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ .

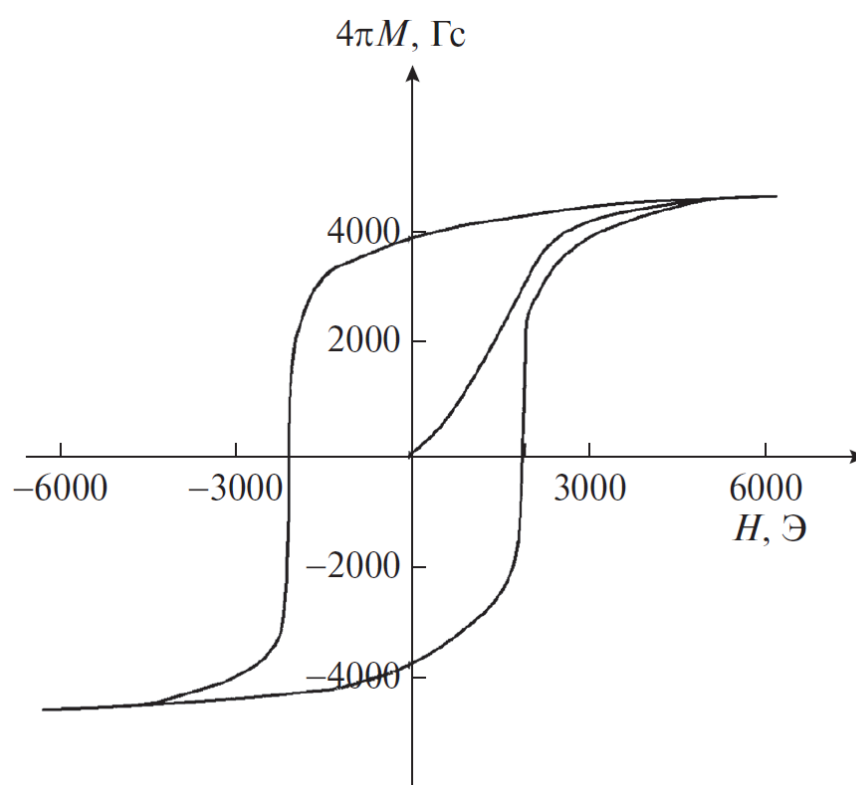


Рисунок 21 – Характерная петля магнитного гистерезиса полученных образцов гексагональной ферритовой керамики  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

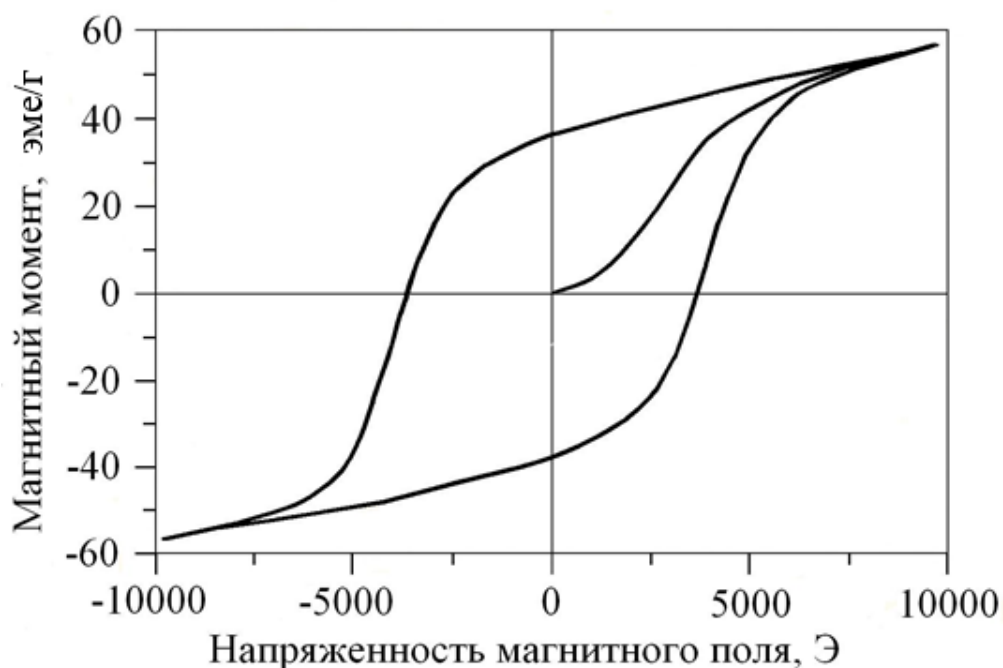


Рисунок 22 – Характерная петля магнитного гистерезиса в полученных образцах гексагональной ферритовой керамики  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

По данным проведенных магнитных исследований намагниченность насыщения  $4\pi M_s$  образцов керамики  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  составляла 4760–4775 Гс, остаточная намагниченность  $4\pi M_r = 3640\text{--}3700$  Гс, корцитивная сила намагниченности  $JH_c = 1900\text{--}2000$  Э, а для образцов керамики  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  намагниченность насыщения  $4\pi M_s = 3450\text{--}3570$  Гс, остаточная намагниченность  $4\pi M_r = 2420\text{--}2650$  Гс, корцитивная сила намагниченности  $JH_c = 3400\text{--}3500$  Э.

### 3.2.2. Диэлектрические (сегнетоэлектрические), электрические и электромагнитные свойства

На рис. 23 представлены характерные для полученной керамики  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  сегнетоэлектрические петли гистерезиса.



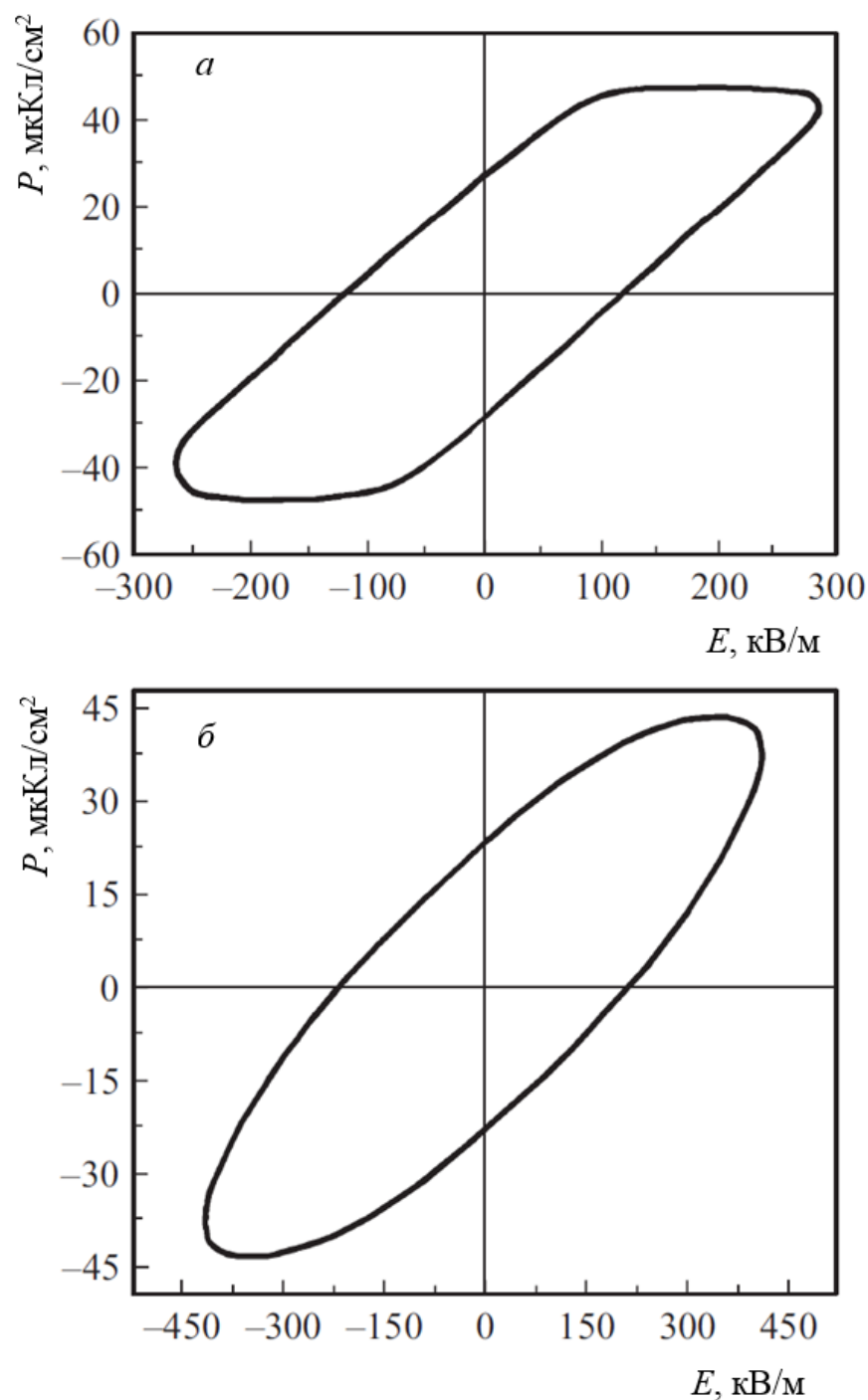


Рисунок 23 – Характерные петли сегнетоэлектрического гистерезиса полученных образцов гексагональной ферритовой керамики: а –  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , б –  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

По данным проведенных сегнетоэлектрических исследований максимальная поляризация  $P_m$  образцов керамики  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  составляла 48.0–49.5  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , остаточная поляризация  $P_r = 28.0\text{--}29.5$   $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  и

электрическое коэрцитивное поле  $E_c = 115\text{--}120$  кВ/м, а для образцов керамики  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  максимальная поляризация  $P_m = 43.0\text{--}45.5$  мкКл/см<sup>2</sup>, остаточная поляризация  $P_r = 22.5\text{--}24.5$  мкКл/см<sup>2</sup> и электрическое коэрцитивное поле  $E_c = 210\text{--}216$  кВ/м.

К сожалению, ни для одного из 10 образцов  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$  зарегистрировать сегнетоэлектрическую петлю гистерезиса не удалось. Причиной такого результата являлись существенные токи утечки, имеющие место из-за низкого удельного сопротивления образцов (в соответствии с экспериментальными данными (табл. 5),  $\rho$  образцов керамики  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$  на три порядка и более меньше значения  $\rho$  образцов ферритов  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ). Столь низкие значения удельного сопротивления образцов гексаферрита свинца, по всей видимости, следует объяснять их нестехиометрией, формирующейся вследствие высокой летучести ионов свинца как в процессе ферритизации, так и в процессе отжига [4]. В пользу нестехиометрии полученной в настоящей работе ферритовой керамики  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$  говорит существенный разброс удельного сопротивления, плотности, магнитных параметров (табл. 5) и параметра решетки.

### **3.2.3. Влияние электрического поля на петлю магнитного гистерезиса гексагональной ферритовой керамики**

Для многих задач магнитоэлектроники возможность управления магнитными характеристиками материала с помощью электрического поля является весьма актуальной проблемой, поскольку последнее в планарной технологии с использованием конденсаторов существенно проще создавать, чем магнитное поле с помощью катушек с токами. В рамках настоящего исследования проводилось также изучение влияния электрического поля на петли магнитного гистерезиса образцов керамики  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Для феррита  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  результаты представлены на рис. 24, а для феррита  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  – на рис. 25.

Как видно из рис. 24, воздействие электрического поля на поликристаллический образец  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  приводит к уменьшению остаточной намагниченности и увеличению коэрцитивного поля. При воздействии электрического поля напряженностью  $E = 20$  кВ/см остаточная намагниченность изученных образцов  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  уменьшалась на 5–8%, а коэрцитивная сила росла на 6–8%. Для образцов феррита  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  было зафиксировано уменьшение намагниченности насыщения на 8–10% и рост коэрцитивной силы на 6–8% (рис. 25).

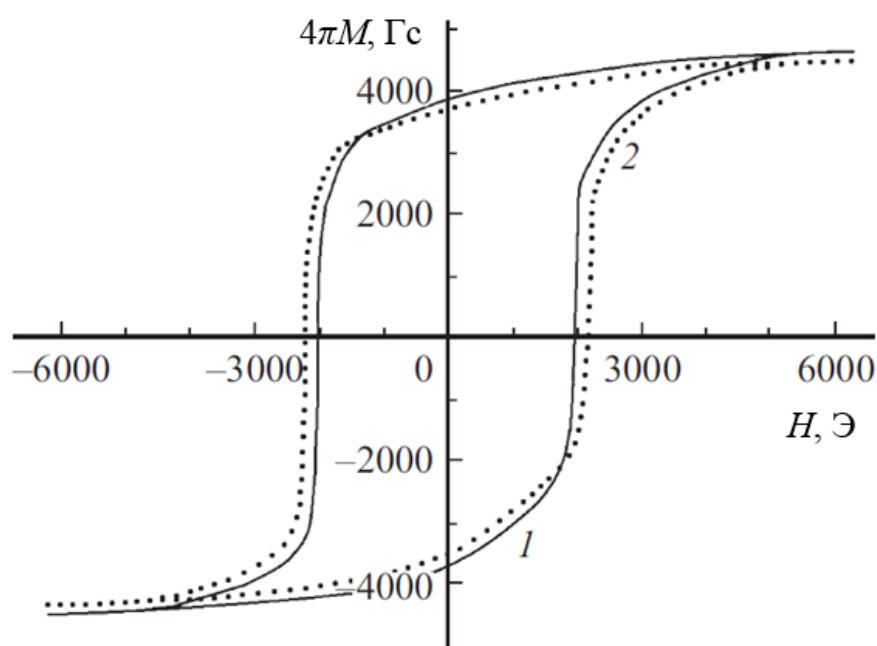


Рисунок 24 – Влияние приложенного электрического поля на петлю магнитного гистерезиса полученных образцов гексагональной ферритовой керамики  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ : 1 — исходная петля, 2 — петля после приложения к образцу электрического поля  $E = 20$  кВ/см ( $\vec{E} \perp \vec{H}$ )

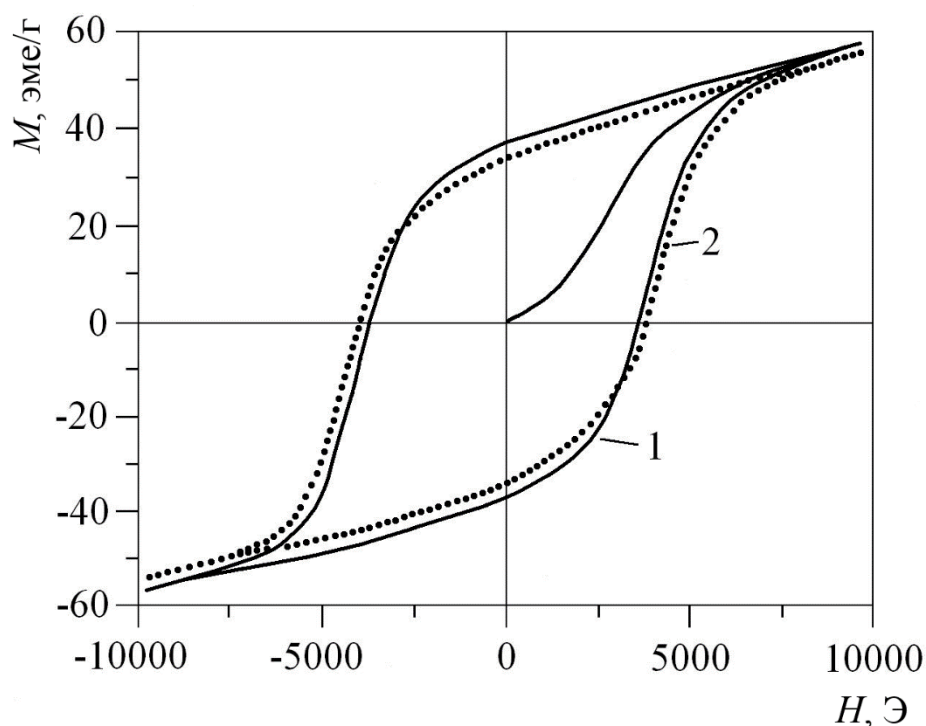


Рисунок 25 – Влияние приложенного электрического поля на петлю магнитного гистерезиса полученных образцов гексагональной ферритовой керамики  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ : 1 — исходная петля, 2 — петля после приложения к образцу электрического поля  $E = 20 \text{ кВ/см}$  ( $\vec{E} \perp \vec{H}$ )

### 3.3. Сравнение мультиферроидных свойств гексагональной ферритовой керамики $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ со свойствами других высокотемпературных мультиферроиков

#### 3.3.1. Сравнение со свойствами пленок $\text{BiFeO}_3$

Полученные результаты позволяют заключить, что гексагональные ферриты бария и стронция, приготовленные из высокочистого сырья по керамической технологии с добавкой оксида бора, при спекании в атмосфере кислорода являются прекрасными высокотемпературными мультиферроиками. Данный вывод хорошо подтверждает наглядно представленное в табл. 6 сравнение мультиферроидных свойств  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{BiFeO}_3$  [97, 164–167].

Таблица 6 – Мультиферроидные свойства полученной гексагональной ферритовой керамики  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  в сравнении с аналогичными свойствами пленок  $\text{BiFeO}_3$

Материал	Свойство			
	Остаточная намагниченность $4\pi M_r$ , Гс	Максимальная поляризация $P_m$ , мКл/см <sup>2</sup>	МЭ-коэффициент $\alpha_{ME}$ , В/А	Магнито-диэлектрический эффект, %
$\text{BiFeO}_3$	< 9,6 [97] объемный образец 107 [164] пленка	55-100 [165]	0,0038 [166]	1,0 [167]
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	3670	50	0,032	4,18
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	2535	44	0,030	4,12

На сегодняшний день феррит висмута является самым известным и наиболее изученным мультиферроиком с реализацией магнитных и сегнетоэлектрических характеристик при комнатной температуре. Благодаря этим свойствам, с пленками  $\text{BiFeO}_3$  связывают перспективы построения многих приборов на магнитоэлектрическом эффекте [90]. Как видно из табл. 6, остаточная намагниченность полученных в настоящей работе образцов  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  в 380 и в 260 раз больше остаточной намагниченности для объемного образца  $\text{BiFeO}_3$ , в 34 и в 24 раза больше остаточной намагниченности пленочного соответственно. Максимальная поляризация полученных образцов  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  сравнима с максимальной поляризацией пленок  $\text{BiFeO}_3$ , МЭ-коэффициент в 8,4 и в 7,8 раз выше, а магнитоэлектрический коэффициент – в 4,2 и в 4,12 раз выше соответственно. Таким образом, мультиферроидные свойства гексагональной поликристаллической керамики  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  существенно превышают аналогичные свойства пленок  $\text{BiFeO}_3$ .

Следует отметить, что в настоящей работе впервые удалось реализовать проявление мультиферроидных свойств в гексагональных ферритах бария и

стронция типа М, полученных по керамической технологии. Успех получен благодаря тому, что классическая керамическая технология была модифицирована: использовалось исходное сырье типа ОСЧ, применялась легкоплавкая добавка  $\text{V}_2\text{O}_3$ , спекание образцов проводилось в атмосфере кислорода. Благодаря такой модификации технологического процесса удалось повысить удельное сопротивление образцов до величины  $\sim 10^{10}$  Ом·см. Существенная роль величины удельного сопротивления при регистрации магнитоэлектрических и сегнетоэлектрических эффектов в магнитных материалах отмечается во многих работах. Так, в [168] отмечено, что повышенная проводимость образцов гексаферритов  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{SrCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ ,  $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ,  $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ,  $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$  и др., синтезированных по обычной керамической технологии, не позволила реализовать их поляризацию в оптимальном режиме и провести изучение МЭ-эффекта. В [169] сообщается, что для композитов  $x\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}-(1-x)\text{BaTiO}_3$  ( $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$  и  $1.0$ ), полученных по золь-гель технологии, из-за наличия токов утечки качественные петли сегнетоэлектрического гистерезиса удавалось зарегистрировать только для композитов с содержанием  $x \leq 0.3$ .

### **3.3.2. Сравнение со свойствами гексаферритов типа М, полученных по технологии полимерных прекурсоров**

Об интенсивном сегнетоэлектрическом эффекте в гексагональной ферритовой керамике  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ , полученной по технологии полимерных прекурсоров, сообщается в [170–172] соответственно.

В табл. 7 представлено сравнение основных сегнетоэлектрических характеристик ферритовой керамики бария, стронция и свинца типа М, полученной в настоящей работе по модифицированной керамической технологии и в [169–171], полученной по технологии полимерных прекурсоров.

Таблица 7 – Сравнение основных сегнетоэлектрических характеристик гексагональных ферритов типа М  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ , полученных по модифицированной керамической технологии и по технологии полимерных прекурсоров

Гексаферрит	Модифицированная керамическая технология		Технология полимерных прекурсоров	
	Остаточная поляризация $P_r$ , мкКл/см <sup>2</sup>	Электрическое коэрцитивное поле $E_c$ , кВ/м	Остаточная поляризация $P_r$ , мкКл/см <sup>2</sup>	Электрическое коэрцитивное поле $E_c$ , кВ/м
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	29	117,5	11,8 [170]	6 [170]
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	23,5	213	15 [171]	14,6 [171]
$\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$	–	–	33,5 [172]	96 [172]

Как видно из табл. 7, значение остаточной поляризации для всех ферритов независимо от технологии их получения одного порядка и находится в пределах 11,8–33,5 мкКл/см<sup>2</sup>. Величина электрического коэрцитивного поля образцов ферритов, полученных по модифицированной керамической технологии, того же порядка, что и коэрцитивное поле для феррита  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ , полученного по технологии полимерных прекурсоров, и на порядок больше значения  $E_c$  для ферритов  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , полученных по технологии полимерных прекурсоров.

### 3.4. О механизме мультиферроидных свойств в гексагональной ферритовой керамике

Среди магнитоэлектрических явлений в твердом теле особого внимания

заслуживает механизм образования электрической поляризации, связанный с пространственно модулированными спиновыми структурами (спиновыми циклоидами), в частности, образующимися при изгибах доменных стенок, в которых порождается электрическая поляризация (рис. 26). Прямым следствием этого является электрическая поляризация доменных границ, обратно пропорциональная радиусу кривизны, и возможность управления ими с помощью электрического поля [122, 173], экспериментально продемонстрированная в работе [133].

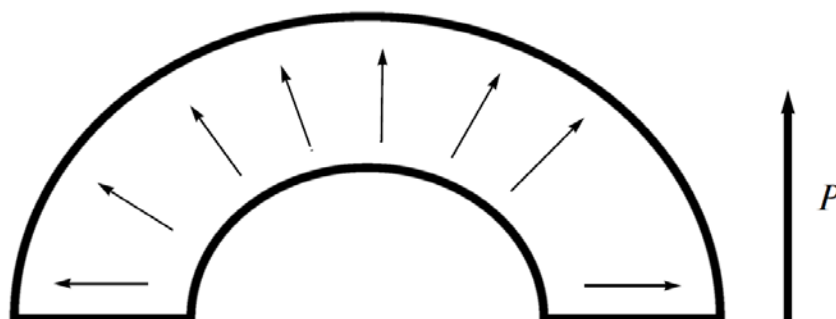


Рисунок 26 – Схема формирования вектора электрической поляризации при изгибе доменной стенки Нееля

В случае сред с магнитным упорядочением результат получается при наличии спиновой циклоиды (стенка Нееля), когда намагниченность стенки перпендикулярна плоскости доменной стенки (рис. 27 б), которая в отличие от геликоиды (стенка Блоха; намагниченность стенки параллельна плоскости доменной стенки), являющейся аналогом деформации кручения (рис. 27 а), выделяет в кристалле полярное направление.



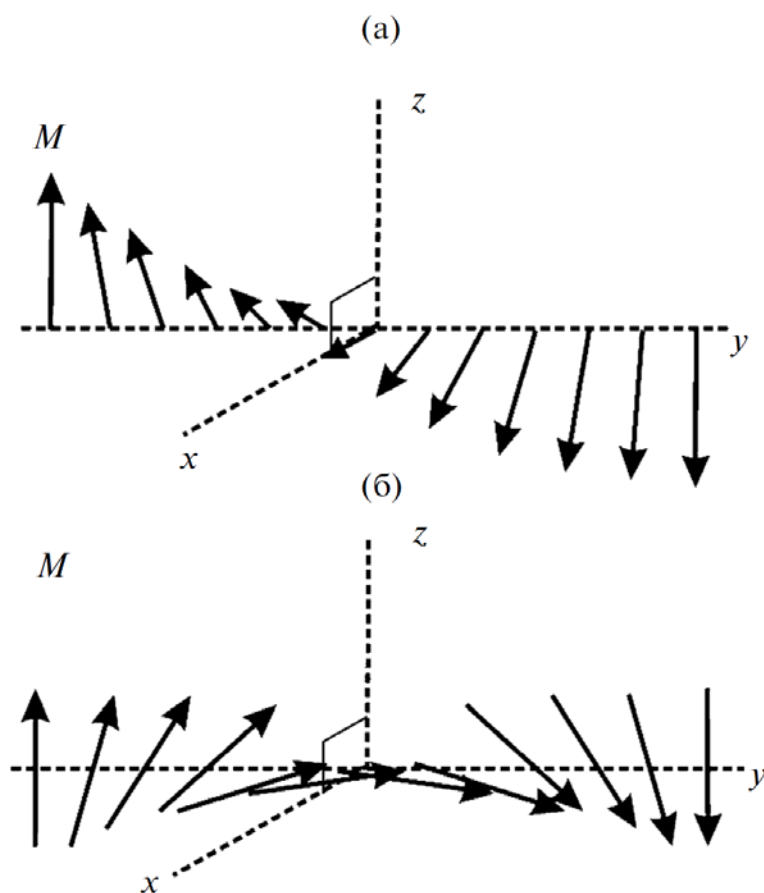


Рисунок 27 – Поворот вектора намагниченности в плоскости доменной стенки: Блоховская стенка (а), Неелевская стенка (б)

В большинстве соединений магнитоэлектрические эффекты, связанные с образованием, разрушением, трансформацией или переориентацией плоскости спиновых циклоид наблюдаются при низких температурах и больших магнитных полях (единицы и десятки тесла).

В полученных гексаферритах модифицированной керамической технологией векторы намагниченности доменов ориентированы параллельно гексагональной оси кристаллографической анизотропии. Как правило, 180-градусные доменные стенки проходят через середину зерна и при фиксации этих стенок на границах зерен происходит их деформация во внешнем магнитном поле, параллельной стенке. В результате возникает электрическая поляризация в направлении, перпендикулярном поверхности искривленной стенки. Для фиксации доменных стенок на границах зерен и снижения

электропроводности гексаферрита необходимо формировать на границах зерен тонкую немагнитную высокоомную прослойку.

Радиус кривизны искривленной поверхности стенки при смещении центра стенки на некоторое расстояние  $x$ , в значительной степени определяется радиусом зерна  $r$ . Поэтому мелкозернистая структура обеспечивает уменьшение радиуса кривизны изгиба доменной стенки во внешнем магнитном поле и тем самым повышает величину вектора электрической поляризации (рис. 28).

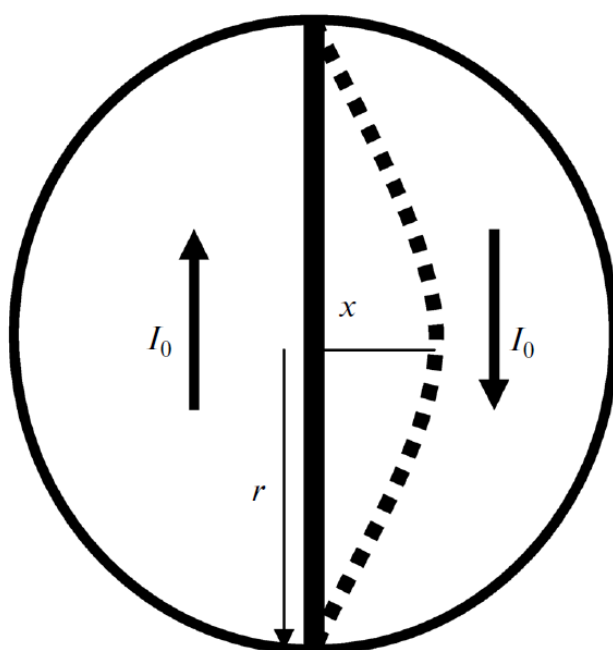


Рисунок 28 – Схема деформации во внешнем магнитном поле доменной стенки, разделяющей зерно на две части

Следует также учесть, что для достижения заметного эффекта поляризации, во-первых, необходимо, чтобы все доменные стенки являлись стенками Нееля и имели одинаковое направление вектора магнитной и электрической поляризации, т.е. все доменные границы имели одну и ту же киральность. Такое нарушение симметрии (в общем случае направления вращения намагниченности по и против часовой стрелки равновероятны) и переход стенок Блоха в стенки Нееля можно формировать искусственным

образом с помощью внешнего магнитного поля, направленного перпендикулярно поверхности доменных стенок. Во-вторых, необходима текстура, обеспечивающая параллельную ориентацию осей легкого намагничивания зерен.

Действительно, магнитное поле, направленное перпендикулярно плоскости доменной стенки, должно изменять микромагнитную конфигурацию в доменной стенке таким образом, чтобы вектор намагниченности в центре стенки становился параллельным полю.

Можно предположить, что поскольку электрическая поляризация зависит от микромагнитной структуры доменных стенок, то с помощью внешнего магнитного поля ее можно перестраивать и тем самым менять электрическую поляризацию. Следовательно, при инверсии магнитного поля должно переключаться направление вращения намагниченности в доменных стенках и меняться электрическая полярность доменных стенок.

Реализация предлагаемой модели позволяет управлять электрической поляризацией гексаферрита в направлении, перпендикулярном оси легкого намагничивания при изменении внешнего магнитного поля вдоль этой оси и наоборот.

Исследования подтвердили, что изменение направления магнитного поля на противоположное приводит к изменению направления вращения намагниченности в доменной стенке, и электрическая поляризация стенки меняет знак.

Специальная обработка гексаферрита внешним магнитным полем, направленным перпендикулярно поверхности доменных стенок, обеспечивает преобразование доменных стенок Блоха в стенки Нееля с одинаковым направлением вектора магнитной и электрической поляризации и заметным повышением магнитоэлектрического эффекта.

Кроме того, сегнетоэлектрическое поведение гексаферритов  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  можно объяснить следующим образом. Гексаферриты М-типа имеют перовскитоподобную кристаллическую структуру с одним

искаженным октаэдром  $\text{FeO}_6$  в субэлементарной ячейке, как показано на рисунке 29 [170]. В центре нормального октаэдра расположен небольшой катион  $\text{Fe}$ , имеющий прямые линии связи с кислородными анионами (например, в плоскости  $(1\bar{1}0, 001)$  с  $\text{O}_2, \text{O}_4$  на рис. 27). Ниже электрической температуры Кюри  $\text{Fe}$ -катион сдвигается вдоль оси  $b$ , а анионы кислорода в положениях 2 и 4 сдвигаются вдоль оси  $a$  в противоположных направлениях. Тогда связь  $\text{O}_2\text{-Fe-O}_4$  больше не является прямой линией и образуется открытый угол, индуцирующий спонтанную поляризацию.

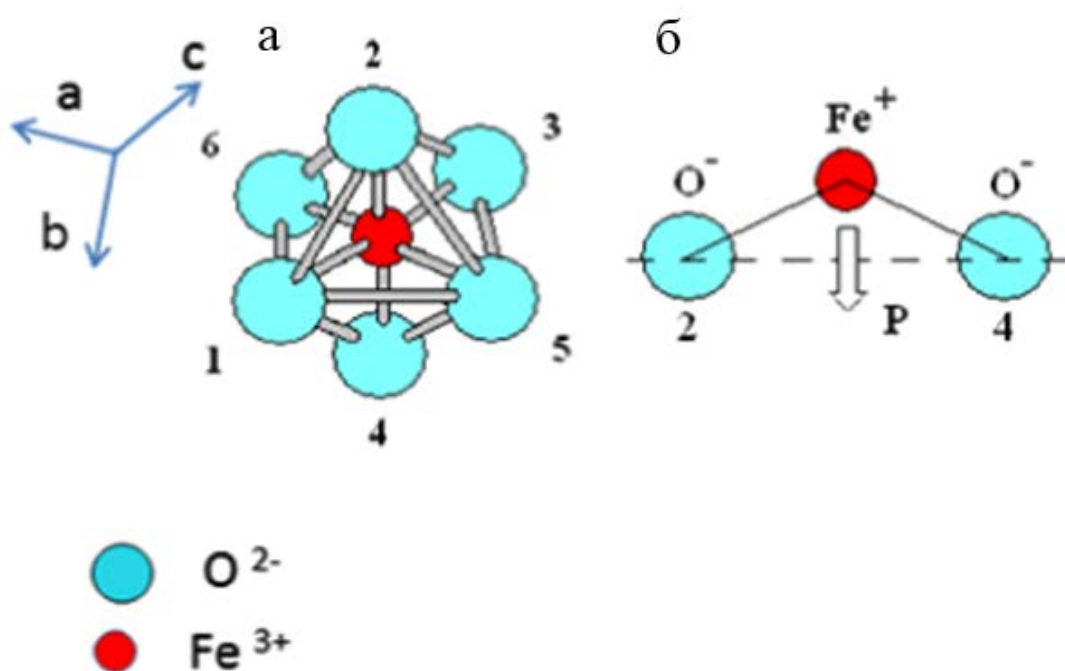


Рисунок 29 – Иллюстрация возникновения поляризации из-за искаженного октаэдра. В (а) - нормальный октаэдр с небольшим  $\text{Fe}$ -катионом в центральном положении ( $\text{Fe}$ -катион и анионы кислорода в положениях 2 и 4 находятся в плоскости  $(1\bar{1}0, 001)$ ); в (б) - искаженная связь  $\text{O-Fe-O}$  с открытым углом.

### 3.5. Выводы к главе 3

Магнитные свойства образцов гексаферритов полученных по модифицированной керамической технологии выше свойств образцов,

полученных по традиционной керамической технологии.

В настоящей работе впервые удалось реализовать проявление мультиферроидных свойств в гексагональных ферритах бария и стронция типа  $M$ , полученных по керамической технологии. Успех получен благодаря тому, что классическая керамическая технология была модифицирована: использовали исходное сырье типа ОСЧ, применяли легкоплавкую добавку  $B_2O_3$ , спекание образцов проводили в атмосфере кислорода. Благодаря такой модификации технологического процесса удалось повысить удельное сопротивление образцов до величины  $\sim 10^{10}$  Ом·см. О существенной роли величины удельного сопротивления при регистрации магнитоэлектрических и сегнетоэлектрических эффектов в магнитных материалах отмечено во многих работах.

Полученные результаты позволяют заключить, что гексагональные ферриты бария и стронция, приготовленные из высокочистого сырья по керамической технологии с добавкой оксида бора, приспекании в атмосфере кислорода являются прекрасными высокотемпературными мультиферроиками.

Обнаруженное в настоящей работе у  $BaFe_{12}O_{19}$  и  $SrFe_{12}O_{19}$  сегнетоэлектричество можно объяснить реализацией следующих механизмов.

1. Фиксацией  $180^\circ$ -ных доменных стенок на границах зерен феррита, образованных диэлектрической прослойкой  $B_2O_3$ , и возникновением электрической поляризации в направлении, перпендикулярном поверхности искривленной стенки.

2. Наличие нецентросимметричного искаженного октаэдра  $FeO_6$  в гексагональных элементарных ячейках  $BaFe_{12}O_{19}$  и  $SrFe_{12}O_{19}$  приводит к возникновению электрических дипольных моментов и, таким образом, к спонтанной электрической поляризации.

## Глава 4. Получение наноразмерных порошков $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

### 4.1. Идентификация образцов полученных наночастиц $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

Для изучения механизма образования наночастиц гексаферрита бария были проведены исследования исходного порошка до и после отжига. Мессбауэровский спектр прокаленного образца представлен на рис. 30. Он был разложен на 6 секстетов и дублет. Согласно изомерного сдвига секстет С1 отнесен к ионам  $\text{Fe}^{3+}$  тетраэдрической позиции, секстеты С2, С3, С4 и С6 к ионам  $\text{Fe}^{3+}$  октаэдрических позиций, а секстет С5 к ионам  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  октаэдрических позиций, в которых они связаны электронным обменом. Дублет Д1 отнесен к ионам  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  октаэдрической позиции у которых оборваны магнитные связи. Образец имеет также неупорядоченную структуру. Результаты МС представлены в таблице 8.

Дополнительные сведения были получены методом РФА. Анализ дифрактограммы, представленной на рис. 31, показал присутствие в образце фаз маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и виверита  $\text{BaCO}_3$ .

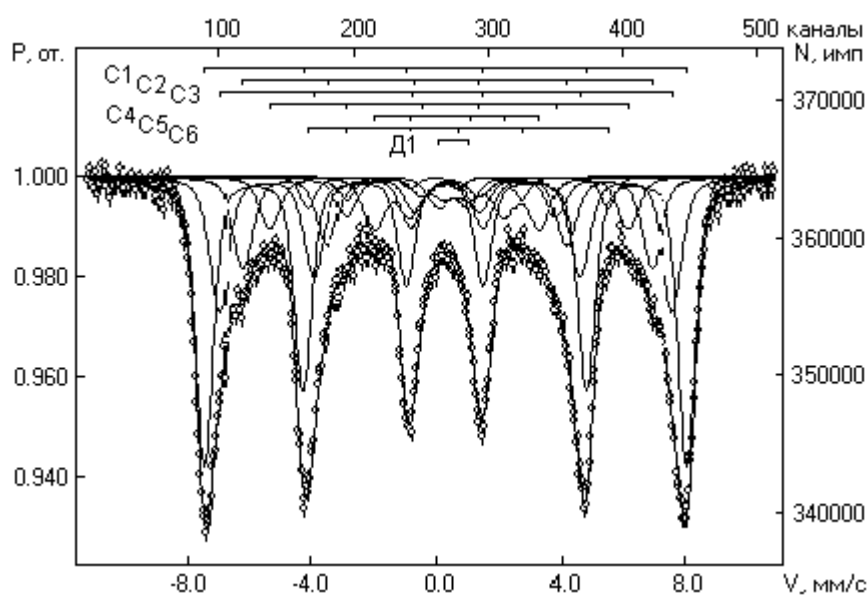


Рисунок 30 – Мессбауэровский спектр образца с Ва до отжига

Таблица 8 – Мессбауэровские параметры образца с Ва до отжига

Компоненты спектра	Изомерный сдвиг $\delta$ , мм/с	Квадрупольное расщепление $\Delta$ , мм/с	Магнитное поле на ядрах Fe57 Н, кЭ	Площади компонент S, %	Интерпретация
C1(Fe <sup>3+</sup> ) <sub>IV</sub>	0,302	0,024	482	40,8	Ва-шпинель
C2 (Fe <sup>3+</sup> ) <sub>VI</sub>	0,368	0,012	406	14,9	
C3 Fe <sup>3+</sup> ) <sub>VI</sub>	0,341	-0,045	451	21,8	
C4 (Fe <sup>3+</sup> ) <sub>VI</sub>	0,459	-0,063	355	8,4	
C5 (Fe <sup>3+</sup> +Fe <sup>2+</sup> ) <sub>VI</sub>	0,663	-0,015	162	8,3	
C6 (Fe <sup>3+</sup> ) <sub>VI</sub>	0,331	0,766	296	3,6	
Д1(Fe <sup>3+</sup> +Fe <sup>2+</sup> ) <sub>V</sub> I	0,538	0,952	0	2,2	

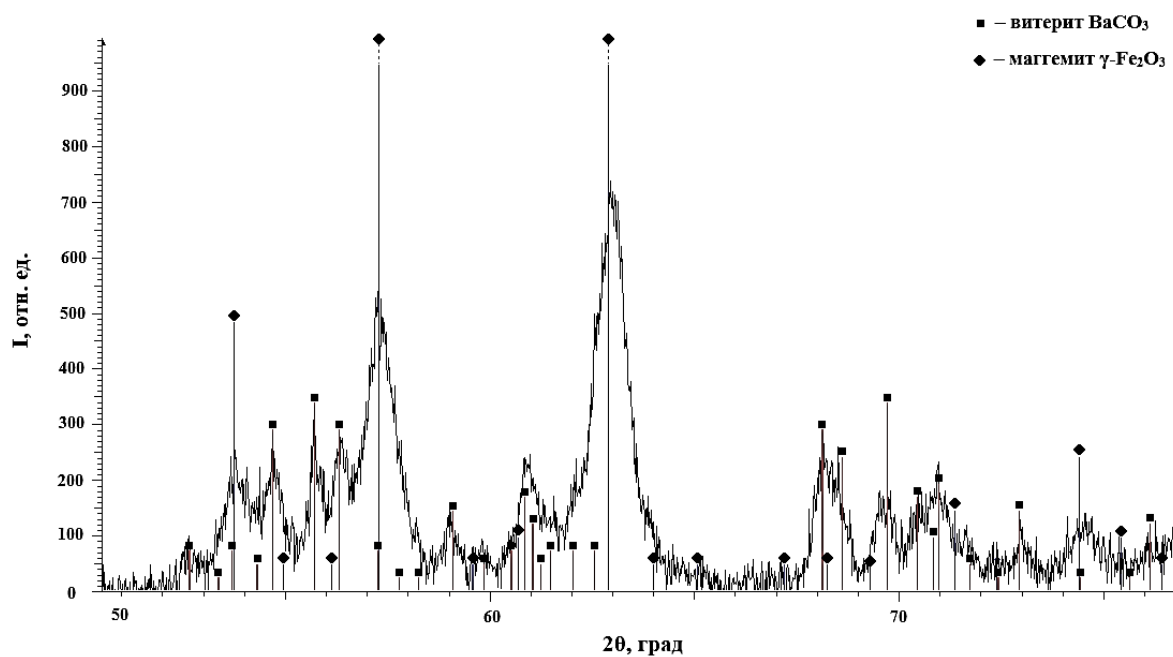


Рисунок 31 – Дифрактограмма образца с Ва до отжига

Анализируя полученные результаты, можно утверждать, что синтез наночастиц гексаферрита бария осуществляется через промежуточные соединения: магеммит  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , виттерит  $\text{BaCO}_3$  и Ва-шпинель.

Метод рентгеновской дифракции образцов после отжига при  $1000^\circ\text{C}$  показал, что они являются поликристаллическими и двухфазными, состоящими из гексаферрита бария  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  с параметрами решетки  $a = 0,589$  нм,  $c = 2,318$  нм и гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Характерная рентгеновская дифрактограмма представлена на рис. 32.

Результаты мессбауэровских измерений, которые также указывают на наличие двух фаз, представлены на рис. 33 и в табл. 9.

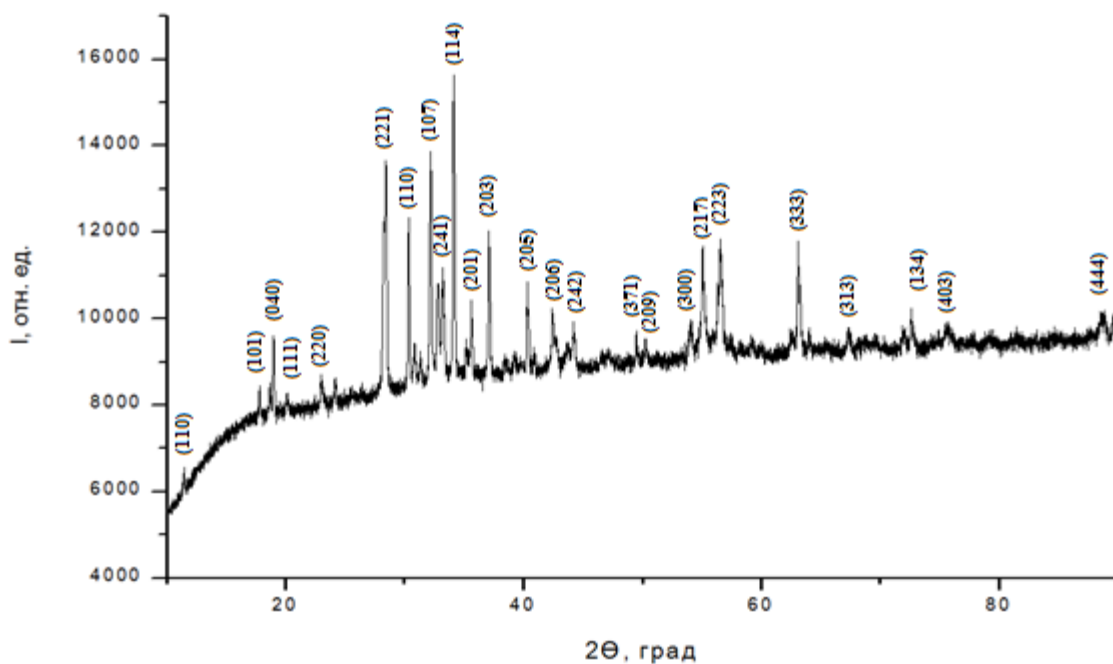


Рисунок 32 – Характерная рентгеновская дифрактограмма фаз гексаферрита бария  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$



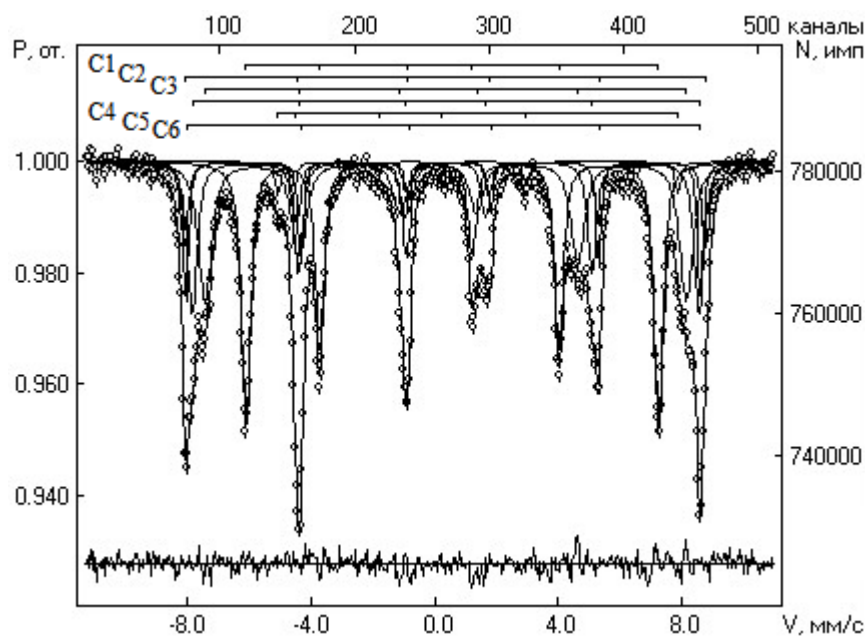


Рисунок 33 – Мессбауэровский спектр спеченного образца

Таблица 9 – Мессбауэровские параметры образца до отжига

Компо- нента спектра	Изо- мер- ный сдвиг $\delta$ , мм/с	Квадрупо- льное рас- щепление $\Delta$ , мм/с	Магнит- ное поле на ядрах $\text{Fe}^{57}\text{H}$ , кЭ	Площа- ди компо- нентов $S$ , %.	Шири- на линии $\Gamma$ , мм/с	Интер- претация
C1( $\text{Fe}^{3+}$ )	0,36	0,41	414,90	32,3	0,37	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$
C2( $\text{Fe}^{3+}$ )	0,38	-0,09	524,69	8,9	0,30	
C3( $\text{Fe}^{3+}$ )	0,24	0,24	483,87	26,3	0,54	
C4( $\text{Fe}^{3+}$ )	0,35	0,01	509,78	19,5	0,38	
C5( $\text{Fe}^{3+}$ )	0,31	2,19	402,26	2,4	0,21	
C6( $\text{Fe}^{3+}$ )	0,38	-0,21	517,34	10,6	0,21	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Высокотемпературный отжиг порошка в течение двух часов при температуре  $(1150 \div 1200)^\circ\text{C}$  позволяет получить полностью однофазные образцы  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ .

С целью понимания механизма образования гексаферрита стронция были проведены исследования промежуточных соединений после прокаливания при  $450^\circ\text{C}$  в течение 1.5 часов. Мёссбауэровский спектр

представлен на рис. 34, из которого видно, что спектр, был разложен на 6 секстетов и дублет. Согласно изомерного сдвига и квадрупольного расщепления секстет C1 обусловлен оксидом железа  $\alpha$ -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Секстет C2 обусловлен ионами  $\text{Fe}^{3+}$  тетраэдрических позиций, секстеты C3, C4 и C5 отнесен к ионам  $\text{Fe}^{3+}$  октаэдрических позиций, а секстет C6 к ионам  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  октаэдрических позиций, в которых они связаны электронным обменом. Дублет Д1 отнесен к ионам  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  октаэдрической позиции у которых оборваны магнитные связи. Согласно мессбауэровским параметрам образец можно отнести к ферриту стронция со структурой шпинели. Наличие множества неэквивалентных ионов железа свидетельствует о неупорядоченном распределении ионов железа в структуре. Результаты МС представлены в табл. 10.

Метод рентгенофазового анализа также указывают на наличие фаз маггемита  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , гематита  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и на соединения со Sr. Что согласуется с полученными данными методом мессбауэровской спектроскопии. Сама дифрактограмма представлена на рис. 35.

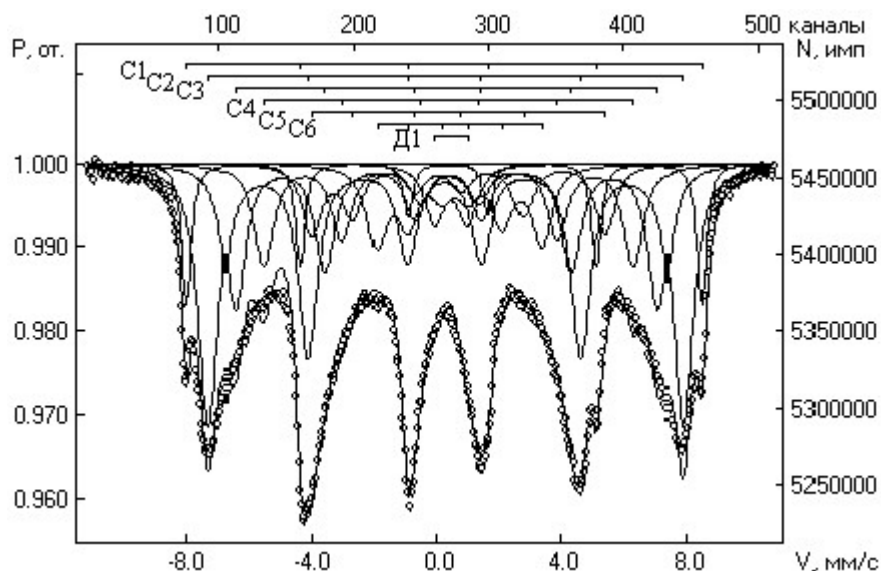


Рисунок 34 – Мессбауэровский спектр образца со Sr до отжига

Таблица 10 – Мессбауэровские параметры образца до отжига

Компоненты спектра	Изомерный сдвиг $\delta$ , мм/с	Квадратное разделение $\Delta$ , мм/с	Магнитное поле на ядрах $\text{Fe}^{57}$ Н, кЭ	Площадь компонента S, %	Интерпретация
C1( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0.346	-0.136	513	8.2	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
C2 ( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>IV</sub>	0.306	0.041	473	34.5	Sr-шпинель
C3 ( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0.375	-0.051	428	19.6	
C4 ( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0.429	-0.023	375	14.0	
C5 ( $\text{Fe}^{3+}$ ) <sub>VI</sub>	0.406	0.668	295	9.6	
C6 ( $\text{Fe}^{3+}+\text{Fe}^{2+}$ ) <sub>VI</sub>	0.692	0.139	166	10.3	
Д1( $\text{Fe}^{3+}+\text{Fe}^{2+}$ ) <sub>VI</sub>	0.527	1.158	0	3.8	

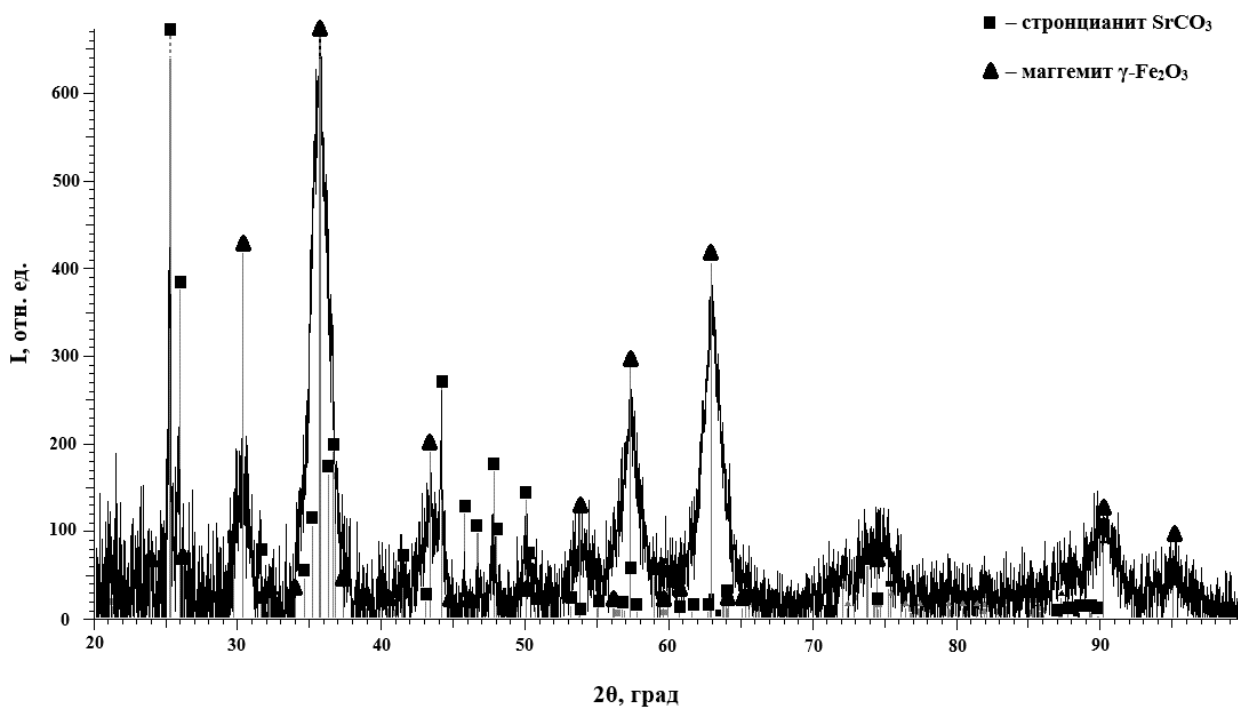


Рисунок 35 – Рентгеновская дифрактограмма образца со Sr до отжига

Анализируя полученные результаты исследований, можно прийти к выводу, что в механизме образования играют важную роль гематит  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  или же маггемит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и Sr-шпинель.

После отжига при 1100 °С в течении 3 часов методом рентгеновской дифракции было установлено, что все образцы являлись поликристаллическими и представляли собой гексаферрит стронция с параметрами решетки  $a = 5.8811 \text{ \AA}$ ,  $c = 23.0556 \text{ \AA}$  и гематит с параметрами решетки  $a = 5.0361 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.7439 \text{ \AA}$  в весовом процентном соотношении 90.7:9.3. Характерная рентгеновская дифрактограмма представлена на рис. 36.

Результаты мессбауэровских измерений представлены на рис. 37 и в табл. 11, из которых видно, что после спекания образцы состоят из двух фаз, что подтверждается РФА.

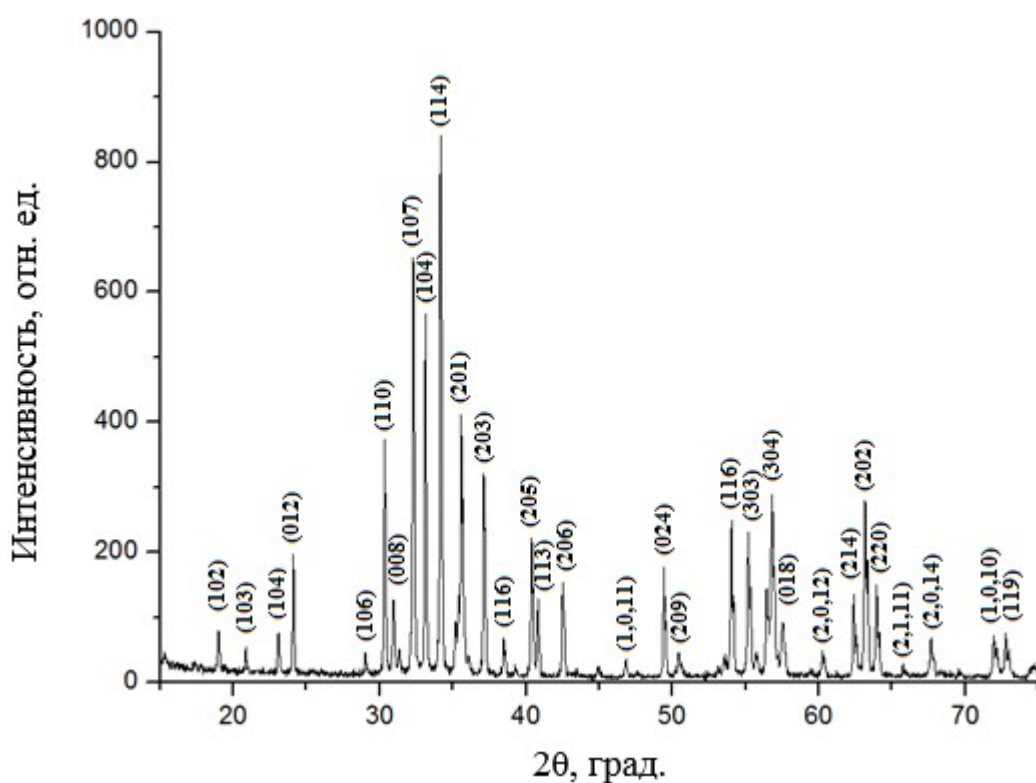


Рисунок 36 – Характерная рентгеновская дифрактограмма образца после отжига

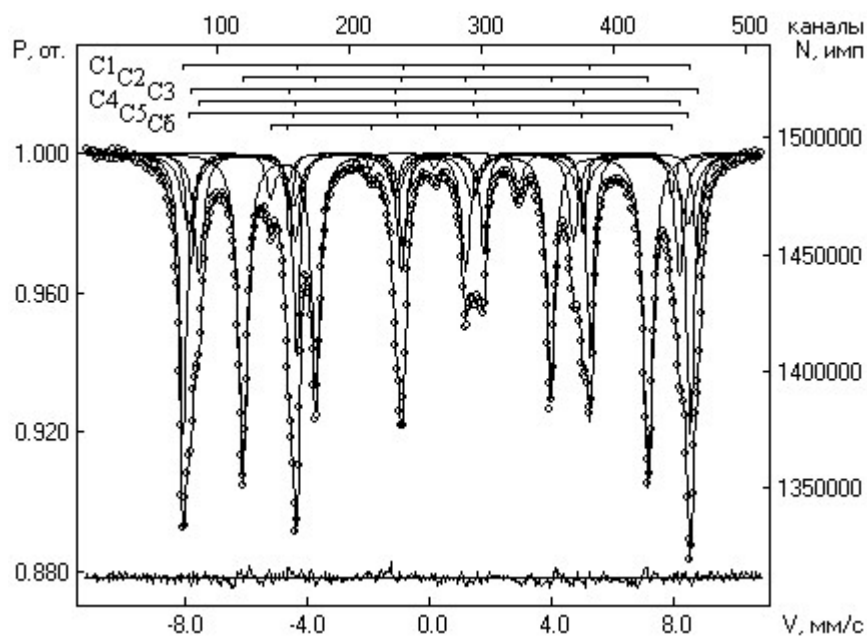


Рисунок 37 – Мессбауэровский спектр образца после отжига

Таблица 11 – Мессбауэровские параметры образца после спекания

Феррит	Подрешетка, компонента спектра	Изомерный сдвиг $\delta$ , мм/с	Квадрупольное расщепление $\Delta$ , мм/с	Магнитные поля на ядрах $\text{Fe}^{57}$ Н, кЭ	Площади компонент S, %.	Интерпретация
SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> порошок	C1 (Fe <sup>3+</sup> ) VI	0.37	-0.21	516	24.5	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	<i>a</i> -C2(Fe <sup>3+</sup> )VI	0.35	0.40	412	34.5	SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>
	<i>d</i> -C3(Fe <sup>3+</sup> )VI	0.38	0.28	516	9.1	
	<i>c</i> -C4(Fe <sup>3+</sup> )IV	0.27	0.16	489	15.0	
	<i>b</i> -C5(Fe <sup>3+</sup> )VI	0.30	0.02	508	12.4	
	<i>e</i> -C6(Fe <sup>3+</sup> )V	0.27	2.24	408	4.5	

Отжиг порошка в течение 3-х часов при температуре 1150 °С – 1175 °С позволяет получить чистый гексаферрит стронция с параметрами решетки  $a = 5,882 \text{ \AA}$ ,  $c = 23,056 \text{ \AA}$ .

## 4.2. Электронная микроскопия объектов исследования

С помощью сканирующей электронной микроскопии было проведено исследование морфологии и химического состава наших образцов до и после отжига. Из рис. 38 видно, что структура полученного порошка с Ва – неоднородна, спектральный анализ выделенной области помимо основных элементов показал также наличие углерода, что указывает на присутствие углеродных соединений. Спектрограмма выделенной области представлена на рис. 39.

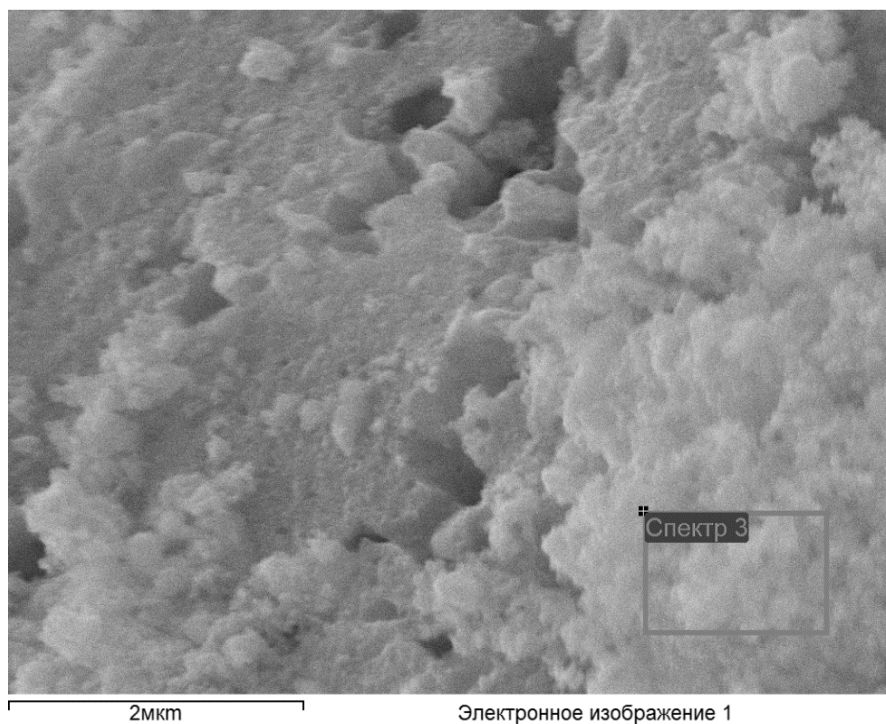


Рисунок 38 – Изображение образца с Ва до отжига. Увеличение в 20000 раз, ускоряющее напряжение 20 кВ. Прямоугольником выделена область для сканирования ЭДС

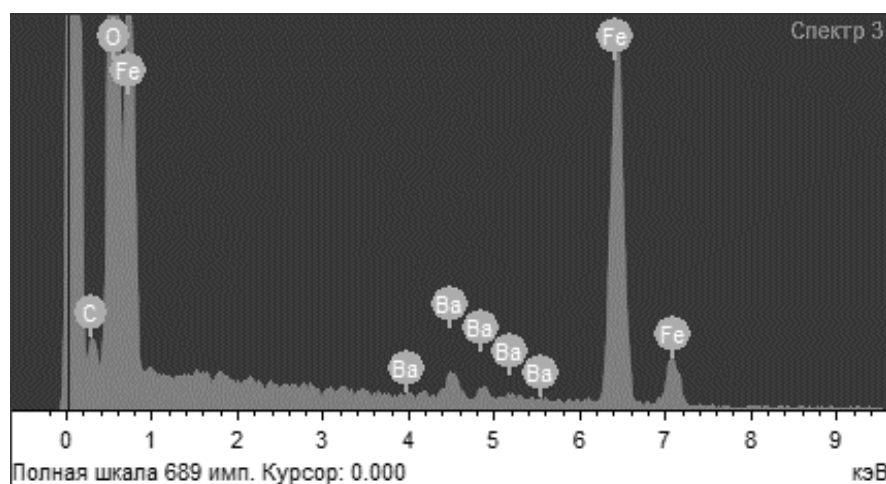


Рисунок 39 – Спектрограмма элементного состава образца с Ва до отжига

Изображение образцов после спекания представлено на рис. 40, из которого видно, что произошло формирование произвольно ориентированных пластинчатых зерен. Зерна имеют характерные размеры от 90 до 250 нм. Помимо наноразмерных частиц видны неструктурные образования, которые, наиболее вероятно, являются фазами гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , т.к. исследование методом ЭДС этих областей показало присутствие основных элементов Fe и O (рис. 41 а). Причина присутствия этой фазы в порошке возможно объясняется недостаточной температурой и временем отжига. Спектральный анализ зерен представленный на рис. 41 б показал наличие всех трех элементов, где атомное соотношение Ва к Fe соответствует химической формуле гексаферрита бария.

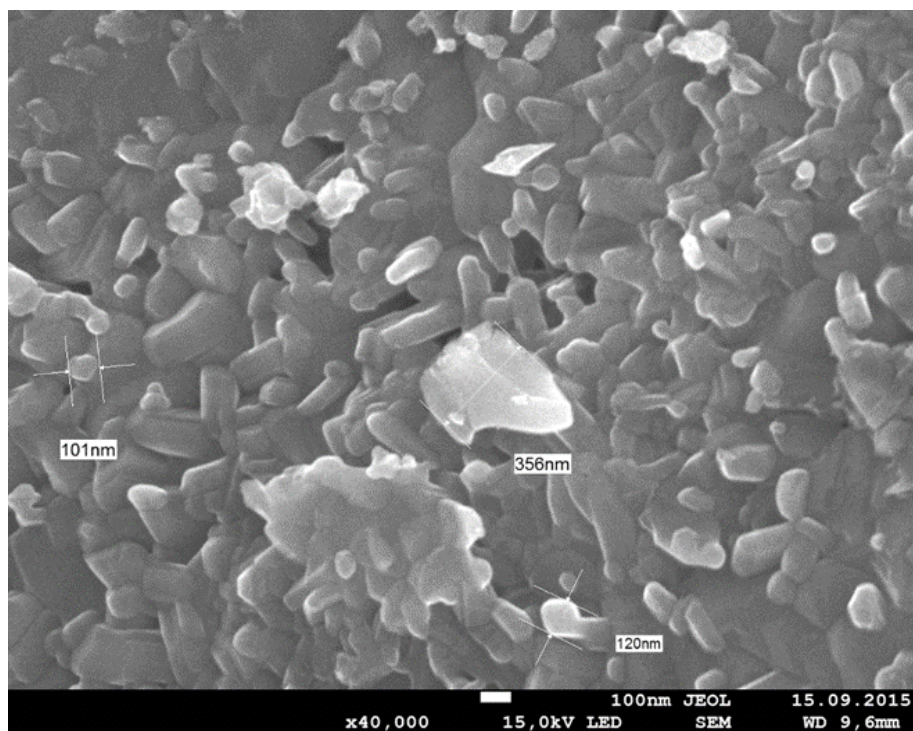


Рисунок 40 – Спеченный порошок, снятый с увеличением в 40000 раз

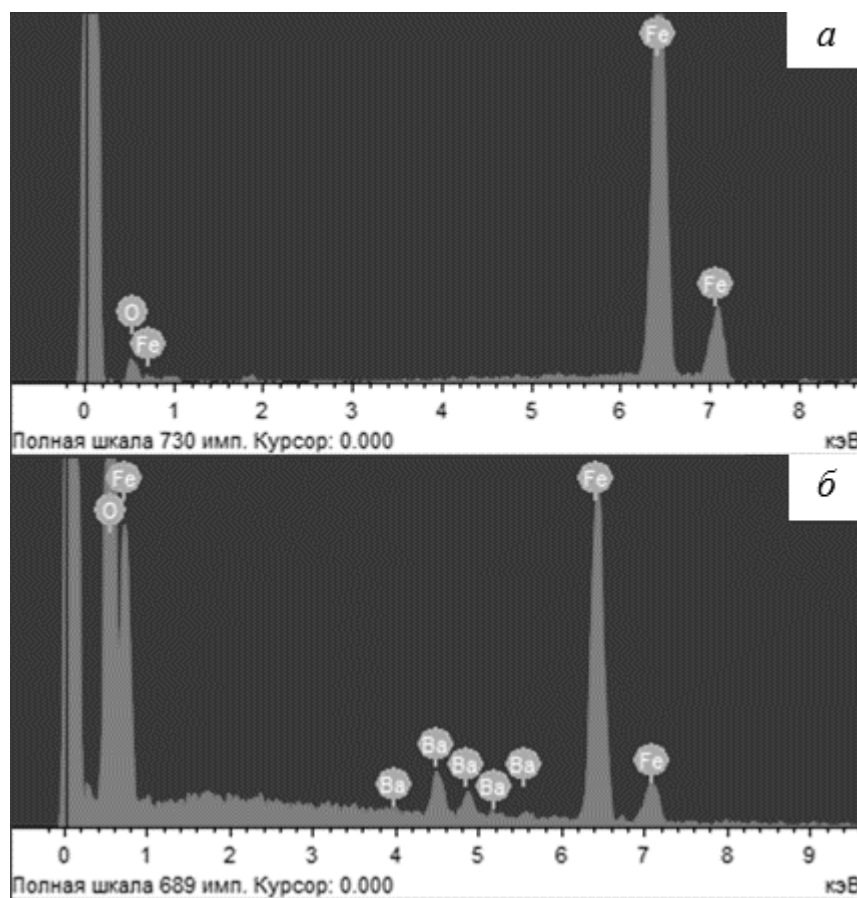


Рисунок 41 – Спектрограмма образца после отжига: *а* – элементный состав неструктурных образований; *б* – элементный состав зерен



Аналогичным образом исследовались образцы с Sr. На изображении, представленном на рис. 42, видна неоднородная, неравномерно распределенная структура. Элементный анализ подтвердил, то что изображено на снимке, а именно вариативное соотношение элементов в зависимости от выбранной зоны исследования. Сама спектрограмма представлена на рис. 43.

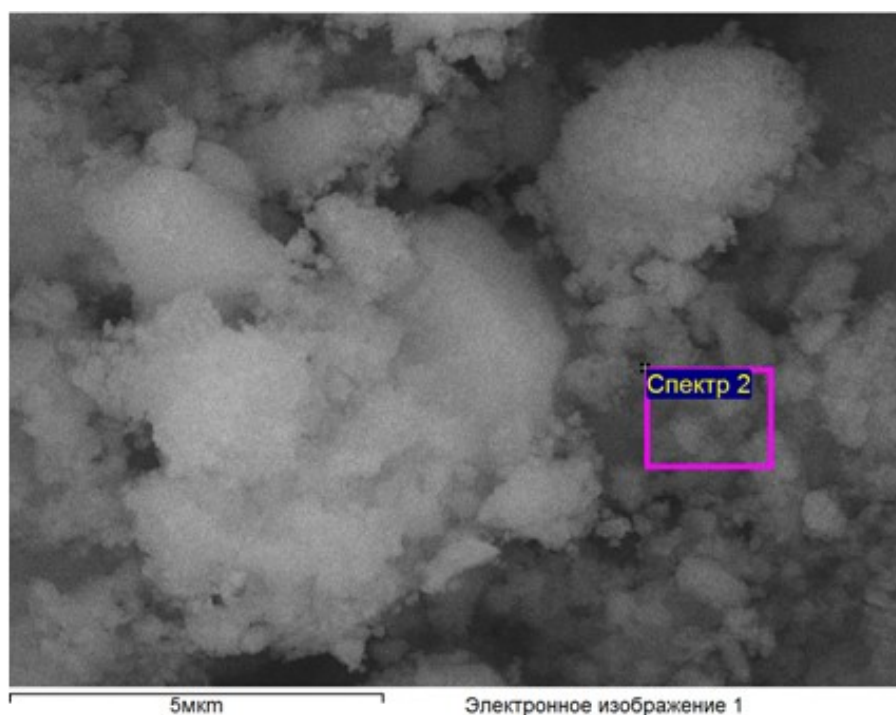


Рисунок 42 – Изображение образца со Sr до отжига. Увеличение в 10000 раз, ускоряющее напряжение 20 кВ. Прямоугольником выделена область для сканирования ЭДС.

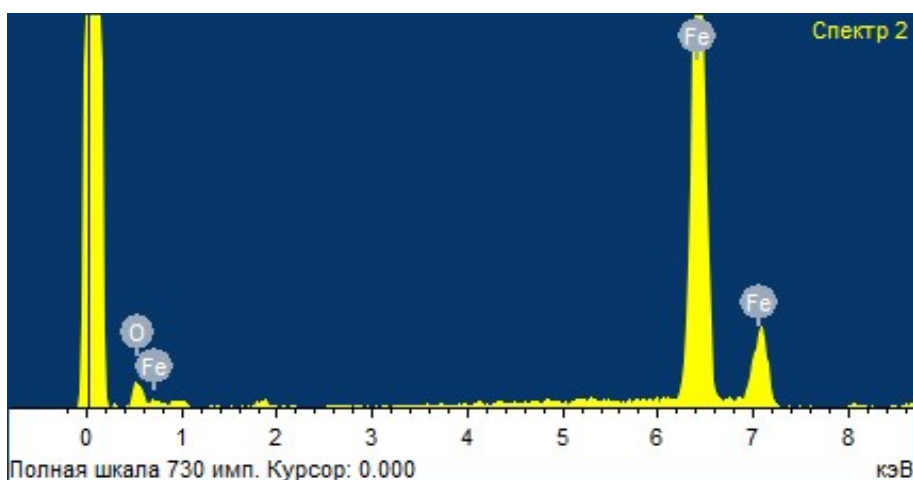


Рисунок 43 – Спектрограмма элементного состава образца со Sr до отжига

Изображение после спекания образцов представлено на рис. 44, из которого видно, что произошло формирование гранул во всем объеме порошка с характерным размером в несколько микрон. В свою очередь эти гранулы состоят из произвольно ориентированных наночастиц. Зерна имеют характерные размеры от 70 до 240 нм, что видно из рис. 45. Исследование методом ЭДС разных областей и точек показало, что атомное соотношение Sr к Fe варьируется от 1:11.2 до 1:12.6, что почти соответствует атомному соотношению в реальной молекуле гексаферрита стронция  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ .

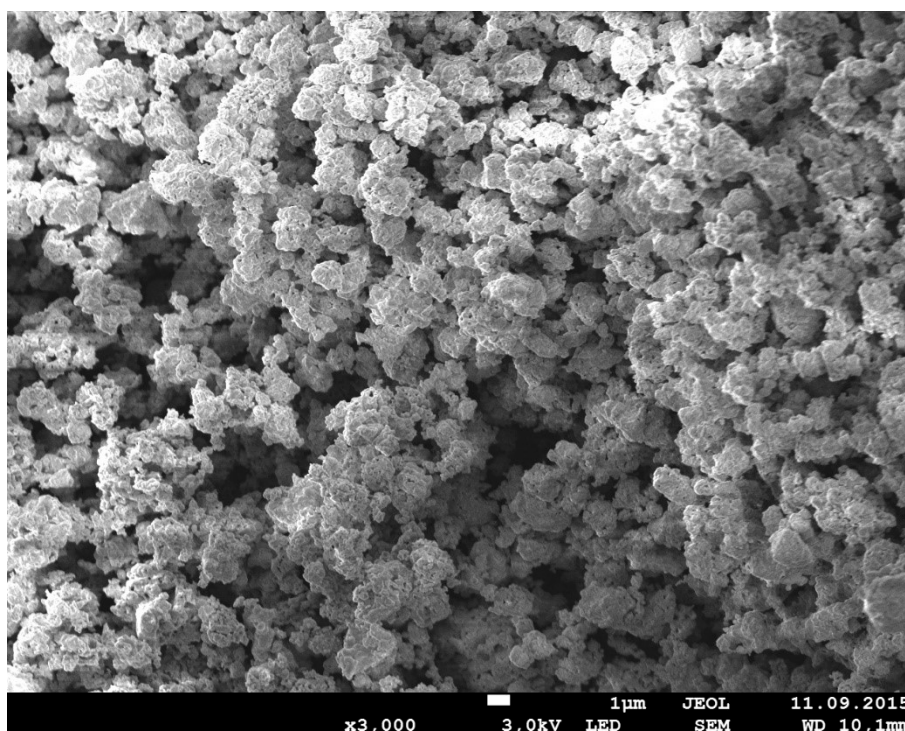


Рисунок 44 – Спеченный порошок, снятый с увеличением в 3000 раз

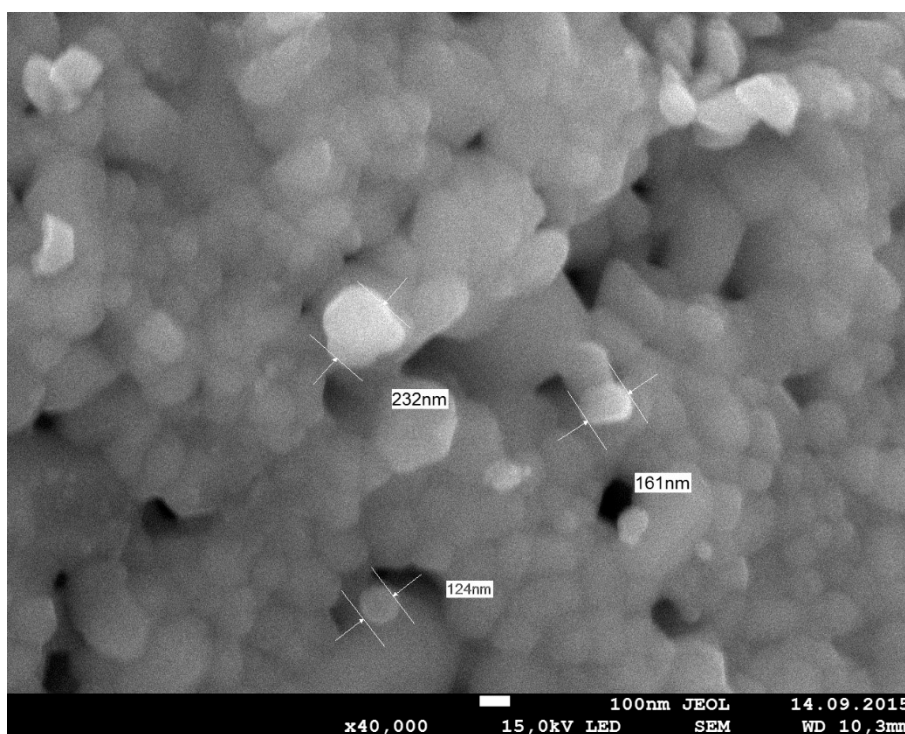


Рисунок 45 – Спеченный порошок, снятый с увеличением в 40000 раз

#### **4.3. Свойства нанопорошков гексаферритов, полученных по технологии химического осаждения**

Данные магнитных исследований представлены на рис. 46-47. Порошок  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , спеченный при более высокой температуре, а именно при 1100 °С по сравнению с порошком гексаферрита стронция, отожженным при 1000 °С, обладает намного большими магнитными свойствами. Коэрцитивная сила которого равняется 4600 Э против 3750 Э, а остаточная намагниченности равна 26,25 эме/г против 20,625 эме/г. Поэтому, для того чтобы получить материал с лучшими магнитными свойствами – нужно спекать образцы при более высокой температуре.

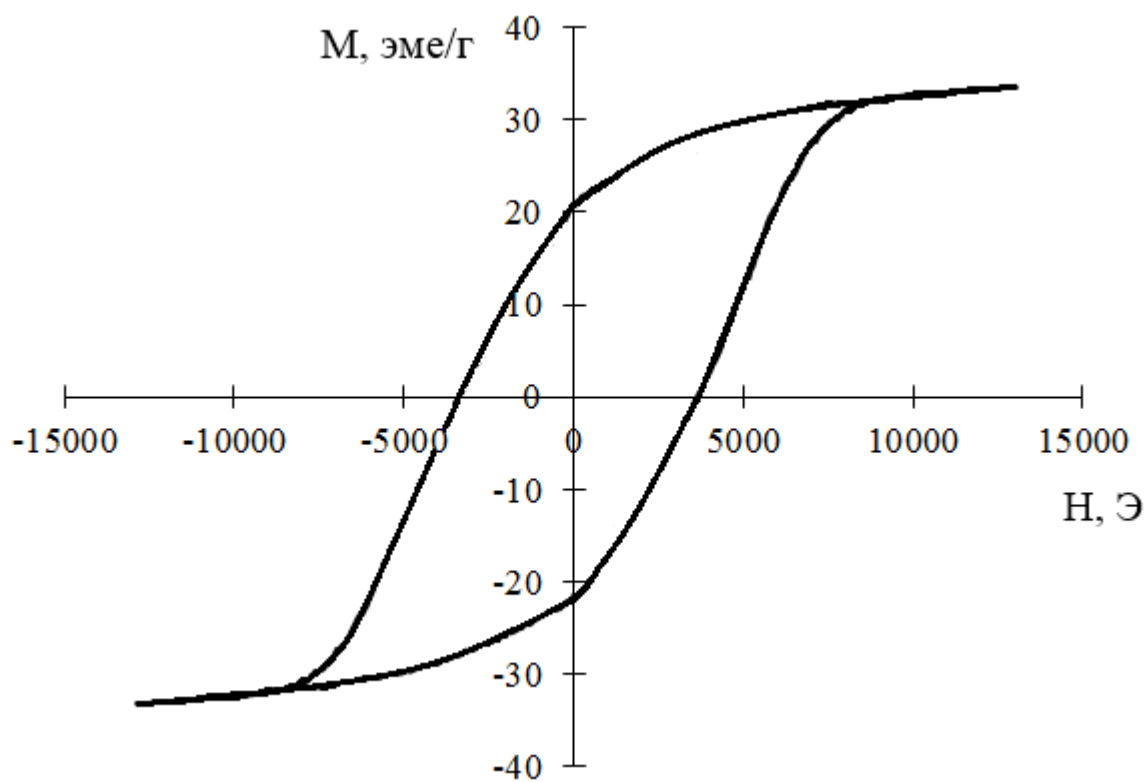


Рисунок 46 – Петля гистерезиса порошка  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , спеченного при  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$

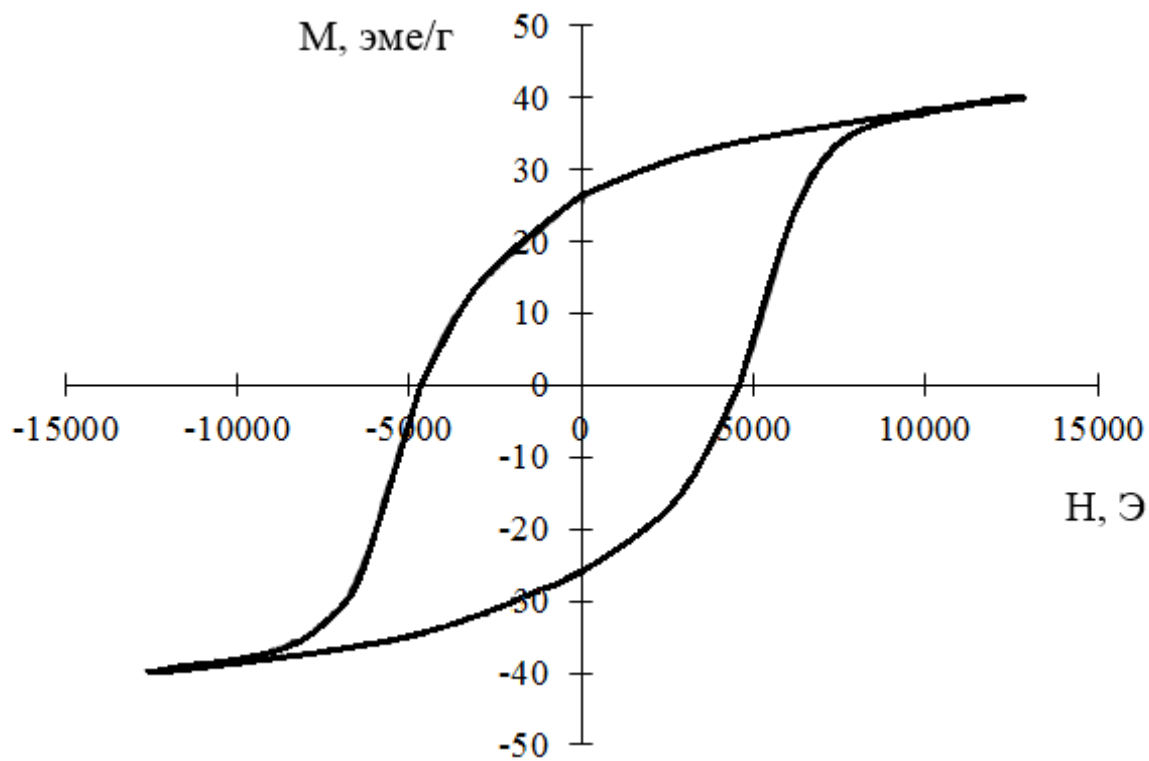


Рисунок 47 – Петля гистерезиса порошка  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , спеченного при  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$

#### **4.4. Способ модификации метода химического соосаждения**

Для повышения однородности размеров наночастиц гексаферритов типа М предложена модификация технологии [174, 175]. Её сущность состоит в том, что во время проведения операций непрерывного нагрева и перемешивания на смеси воздействовали непрерывным ультразвуковым облучением с частотой 10 - 25 кГц. При воздействии ультразвука: вещества, участвующие в реакции, становятся мелкодисперсными, что намного повышает их химическую активность, вследствие чего значительно увеличивается однородность смеси. Пределы ультразвукового излучения 10 - 25 кГц выбраны из следующих соображений. При облучении меньше 10 кГц не было замечено влияния на размеры наночастиц гексаферрита бария. А при облучении больше 25 кГц смесь реагировала очень бурно (лавинообразно), что приводило к невозможности дальнейшего продолжения получения наночастиц гексагональных ферритов. Технологическая схема модифицированного метода химического соосаждения представлена на рисунке 48.

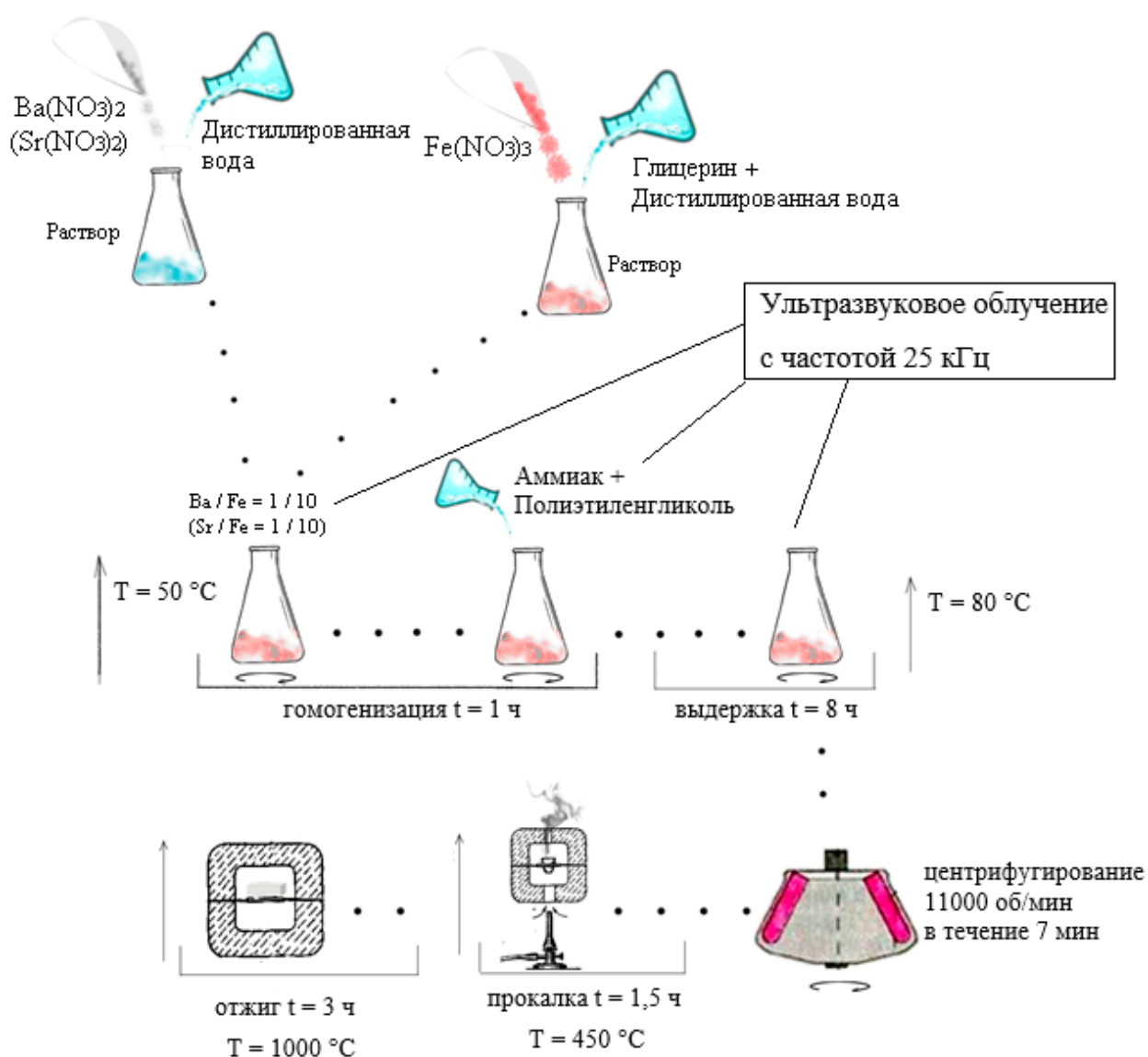


Рисунок 48 – Технологическая схема модифицированного метода химического соосаждения

Наноразмерные частицы гексаферрита бария получали следующим образом. Навески нитрата железа (III) 12,3054 г и нитрата бария 0,7886 г растворяли в 60 мл растворе глицерина (45 мл) и дистиллированной воды (15 мл) и в 60 мл дистиллированной воде соответственно. После смешивания полученных растворов смесь непрерывно подвергали перемешиванию, нагреву при  $50^\circ\text{C}$  и ультразвуковому облучению с частотой 25 кГц в течение 1 часов. После этой процедуры в раствор добавляли 300 мл водного аммиака и 60 мл полиэтиленгликоля. Затем полученную коллоидную дисперсию снова

непрерывно подвергали перемешиванию, нагреву при 80 °С и ультразвуковому облучению с частотой 25 кГц в течение 8 часов. Сразу после этого дисперсию центрифугировали при 11000 об/мин. Полученный осадок прокаливали при 450 °С в течение 1,5 часов. Затем порошок отжигали на воздухе в течение 3 часов при 1000 °С.

Данные мессбауэровской спектроскопии и рентгеноструктурного анализа показали, что полученные наночастицы представляют собой однофазный  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ . По данным сканирующей электронной микроскопии, в результате проведенной работы были получены наночастицы  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  размером 70-140 нм.

Аналогичным способом получали наноразмерные частицы гексаферрита стронция. Навески нитрата железа (III) 12,3054 г и нитрата стронция 0,6385 г растворяли в 60 мл раствора глицерина (45 мл) и дистиллированной воды (15 мл) и в 60 мл дистиллированной воды соответственно. После смешивания полученных растворов – смесь непрерывно подвергали перемешиванию, нагреву при 50 °С и ультразвуковому облучению с частотой 25 кГц в течение 1 часа. После этой процедуры в раствор добавляли аммиак и полиэтиленгликоль в соотношении 5:1. Затем полученную коллоидную дисперсию снова непрерывно подвергали перемешиванию, нагреву при 80 °С и ультразвуковому облучению с частотой 25 кГц в течение 8 часов. Сразу после этого дисперсию центрифугировали при 11000 об/мин. Полученный осадок прокаливали при 450 °С в течение 1,5 часов. Затем порошок отжигали на воздухе в течение 3 часов при 1000 °С.

Данные мессбауэровской спектроскопии и рентгенофазового анализа показали, что полученные наночастицы представляют собой однофазный  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ . По данным сканирующей электронной микроскопии, в результате проведенной работы были получены наночастицы  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  размером 60-130 нм.

#### **4.5. Влияние технологии получения ферритизированного порошка на степень магнитной текстуры пластин на основе гексаферритов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$**

Для подложек современных микрополосковых приборов СВЧ-электроники, работающих в мм-области длин волн, требуются подложки гексаферрита с высокой степенью магнитной текстуры. Последняя достигается прессованием анизотропных сырых заготовок в присутствии магнитного поля, приложенного вдоль направления оси прессования.

Степень магнитной текстуры заготовки гексаферрита определяется формой частиц порошка гексаферрита и однородностью их распределения по размерам, с одной стороны, и величиной приложенного магнитного поля, с другой стороны. Поскольку метод химического соосаждения позволяет получать частицы гексаферрита с большей однородностью распределения по размерам, чем метод традиционной керамической технологии, нами было выдвинуто предположение, что из порошков гексаферритов, полученных методом химического соосаждения, мы сможем получать пластины гексаферритов с более высокой степенью магнитной текстуры.

Для проверки настоящей гипотезы нами для начала были изучены в электронном микроскопе порошки гексаферритов  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , полученные с использованием разных технологий. На рис. 49-51 представлены при различных увеличениях фото ферритизированных порошков:  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  – керамическая технология (рис. 49),  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  – технология химического соосаждения (рис. 50),  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  – технология химического соосаждения (рис. 51).



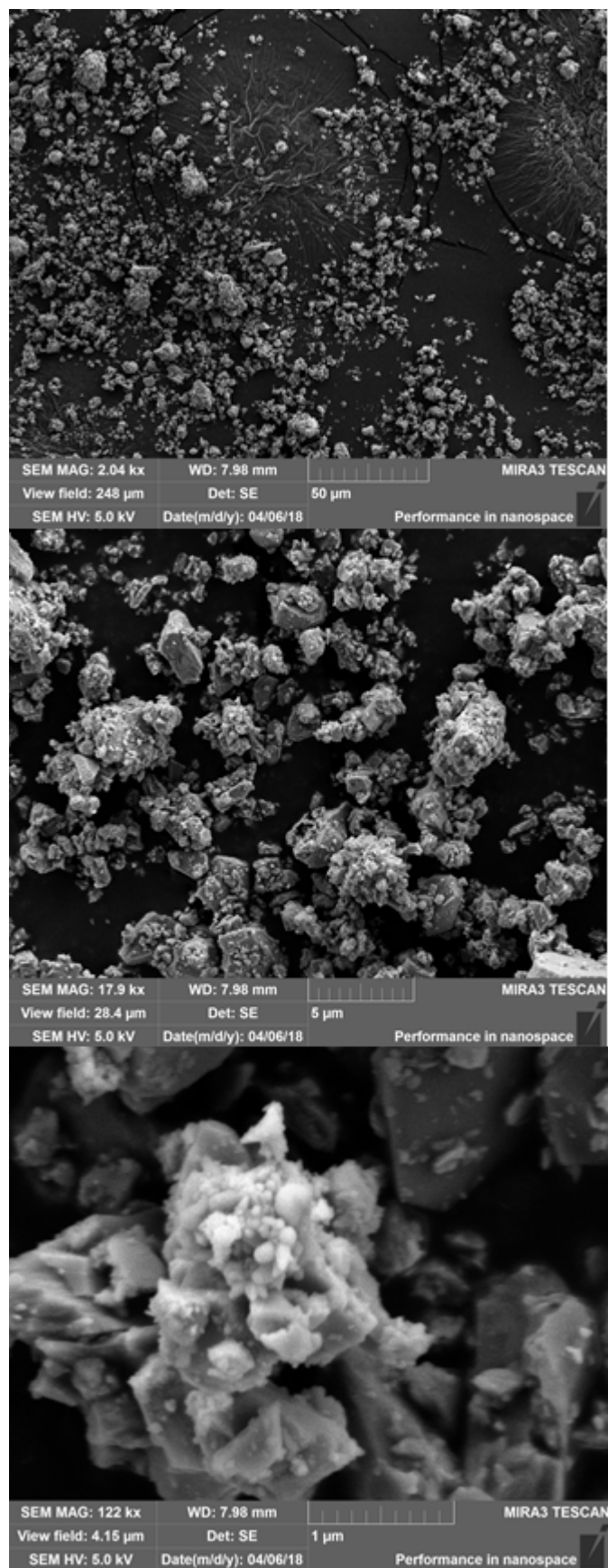


Рисунок 49 – Фотографии порошка гексаферрита бария, полученного методом традиционной керамической технологии при различных увеличениях

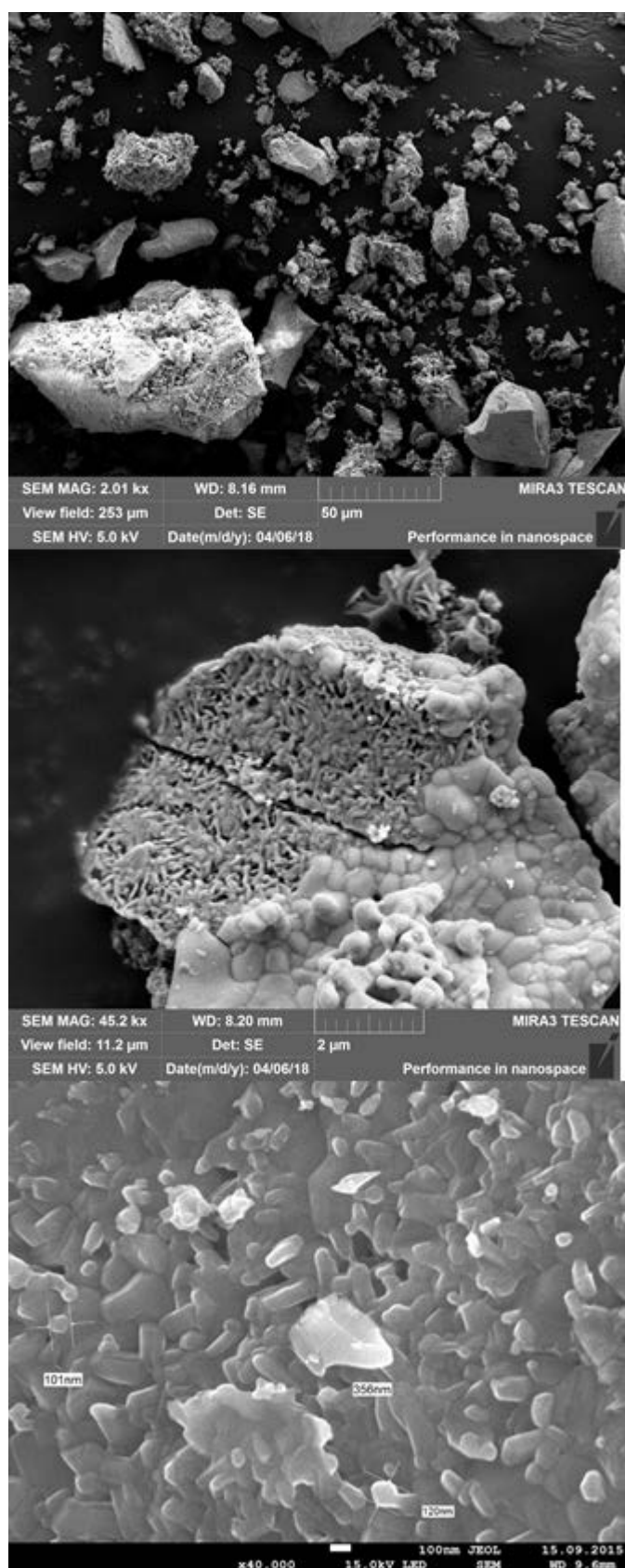


Рисунок 50 – Фотографии порошка гексаферрита бария, полученного методом химического соосаждения при различных увеличениях

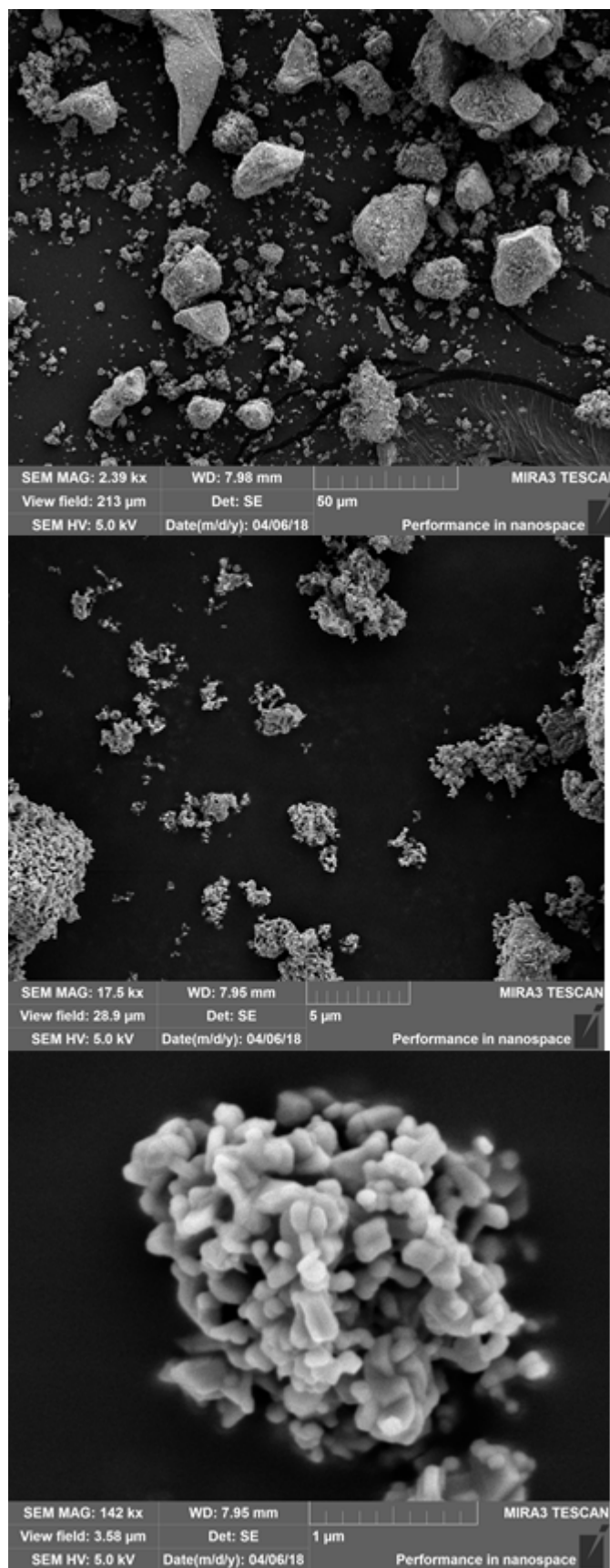


Рисунок 51 – Фотографии порошка гексаферрита стронция, полученного методом химического соосаждения при различных увеличениях

Как видно из представленных фото, для порошка гексаферрита, полученного по традиционной керамической технологии, характерна неправильная форма частиц и их большой разброс по размерам (см. рис. 48). В то же время, для порошков гексаферритов, полученных методом химического соосаждения, на лицо – правильная пластинчатая форма частиц и небольшой их разброс по размерам.

Из имеющихся порошков гексаферритов были спрессованы три сырых заготовки:  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  (керамическая технология),  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  (технология химического соосаждения) и  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  (технология химического соосаждения). Сырые заготовки имели форму шайб диаметром 10 мм и толщиной 3,0 мм. Используемое давление прессования равнялось 8 МПа, величина намагничивающего поля в конце прессования составляла 6,5 кЭ. После прессования сырые заготовки сушились в естественных условиях в течение двух суток, после чего проводилась операция спекания в печи с резистивным нагревом при температуре 1200 °С в течение двух часов.

Степень магнитной текстуры образцов оценивалась по формуле:

$$D = \left[ 1 - \frac{B_{r\perp}}{B_{r\parallel}} \right] \cdot 100, \quad (8)$$

где:  $D$  – степень магнитной текстуры в процентах;  $B_{r\perp}$  и  $B_{r\parallel}$  – остаточная магнитная индукция поперек и вдоль оси текстуры соответственно.

В табл. 12 представлены определенные значения степени магнитной текстуры изученных порошков

Таблица 12 – Значения степени магнитной текстуры пластин гексаферритов бария и стронция в зависимости от технологии получения ферритового порошка

№ п/п	Химический состав порошка	Технология получения порошка	Степень магнитной текстуры, %
1.	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	Традиционная керамическая технология	69
2.	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	Технология химического соосаждения	91
3.	$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	Технология химического соосаждения	89

Как видно из результатов табл. 12, технология химического соосаждения является весьма эффективной по сравнению с традиционной керамической технологией для получения пластин гексаферритов с высокой степенью магнитной текстуры. На основе порошков гексаферритов, полученных методом химического соосаждения, в пластинах гексаферритов удастся достичь магнитной текстуры  $\sim 90\%$ , на 29-32% выше, чем при тех же условиях и на том же оборудовании позволяет достичь традиционная керамическая технология.

#### 4.6. Выводы к главе 4

Методом химического соосаждения, с использованием нитрата бария  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и нонагидрата нитрата железа  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в качестве исходных реагентов и полиэтиленгликоля-400 в качестве полимера, были получены наноструктурированные ферритовые порошки, состоящие из гексаферрита бария  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ . После спекания на воздухе при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 3 часов начали образовываться зерна, размер которых варьировался от 90 до 250 нм. Высокотемпературное спекание порошка в течение двух часов при

температуре (1150 ÷ 1200) °С позволяет получить полностью однофазные образцы  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ .

Установление промежуточных фаз показывает, что процесс формирования наночастиц гексаферрита бария происходит с участием таких фаз как маггемит  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , виттерит  $\text{BaCO}_3$  и Ва-шпинель.

Кроме того, используя нитрата стронция  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  и наонагидрата нитрата железа (III)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в качестве исходных реагентов и полиэтиленгликоля-400 в качестве полимера получены наноразмерные порошки гексаферрита стронция  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ . После спекания на воздухе при 1100 °С в течение 3 часов образовались зерна, размер которых варьировался от 70 до 240 нм. Отжиг порошка в течение 3-х часов при температуре 1150 °С – 1175 °С позволяет получить чистый гексаферрит стронция.

Исследование промежуточных соединений, показало, что важными участниками механизма образования гексаферрита стронция являются гематит или маггемит и Sr-шпинель.

Предложен способ модификации метода химического соосаждения благодаря которому был уменьшен размер частиц. Для  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  он составлял 70-140 нм, а для  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  – 60-130 нм.

Также исследовано влияние технологии получения ферритизированного порошка на степень магнитной текстуры пластин на основе гексаферритов  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , как оказалось порошки, полученные по технологии химического соосаждения, позволяли получить пластины с высокой степенью магнитной текстуры.

## Основные результаты и выводы

1. Впервые предложена и опробована модифицированная керамическая технология, позволившая получить поликристаллические гексаферриты  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , проявляющие интенсивные мультиферроидные свойства при комнатной температуре.
2. Невозможность зарегистрировать петлю сегнетоэлектрического гистерезиса для всех 10 образцов  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ , полученных по модифицированной керамической технологии, следует связывать с их низким удельным сопротивлением и обусловленными этим высокими токами утечки.
3. Значения мультиферроидных характеристик образцов  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , полученных по модифицированной керамической технологии, - существенно выше, чем у пленочных образцов наиболее изученного классического высокотемпературного мультиферроика  $\text{BiFeO}_3$ .
4. Предполагается, что проявление сегнетоэлектрических свойств  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  обусловлено фиксацией  $180^\circ$ -х доменных стенок на границах зерен феррита, образованных диэлектрической прослойкой  $\text{B}_2\text{O}_3$ , и возникновением вследствие этого электрической поляризации, а также наличием в ячейках  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  нецентросимметричного искаженного октаэдра  $\text{FeO}_6$ , являющегося электрическим диполем.
5. Полученные результаты открывают перспективы применения  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  в новых устройствах на МЭ-эффекте в условиях окружающей среды. В частности, в СВЧ-электронике на гексаферритах с мультиферроидными свойствами возможно построение компактных феррит-сегнетоэлектрических фазовращателей, циркуляторов, ответвителей с совместным электрическим и магнитным управлением.
6. Методом химического соосаждения получены нанопорошки гексагональных ферритов  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Размеры частиц составляли 90-250 нм для бариевого гексаферрита и 70-240 нм для стронциевого гексаферрита.

7. Разработаны модифицированные способы метода химического соосаждения, позволившие уменьшить разброс размеров частиц. Для  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  он составил 70-140 нм (патент РФ № 2611442), для  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  – 60-130 нм (патент РФ № 2612289).

8. Использование в технологии поликристаллических гексаферритов для получения ферритовых порошков метода химического соосаждения позволит получать анизотропные гексаферриты с повышенной степенью магнитной текстуры при меньших энергозатратах.



## Список используемой литературы

1. Pullar R.C. Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics // Progress in Materials Science, Vol. 57, Issue 7, 2012, pp. 1191-1334
2. Kimura T. Magnetoelectric hexaferrites // Annual Review of Condensed Matter Physics, Vol. 3, Issue 1, 2012, pp. 93-110.
3. С. Крупичка, Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. Том 1. 1976, Издательство «Мир», с. 359
4. Летюк Л.М., Костишин В.Г., Гончар А.В. Технология ферритовых материалов магнитоэлектроники. – М.: «МИСиС», 2005. – 352 с.
5. Г.И. Журавлев. Химия и технология ферритов. Изд-во «Химия», Л., 1970, стр. 192.
6. Д.Д. Мишин. Магнитные материалы: Учеб. Пособие для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1991, с. 384.
7. Ю. Ситидзе, Х. Сато. Ферриты. Изд-во «Мир», М., 1964.
8. Я. Смит, Х. Вейн, Ферриты. 1962 г., Издательство иностранной литературы, 504 с.
9. Тикадзуми С. Физика ферромагнетизма. Магнитные свойства вещества. – М.: Мир, 1983. – 304 с.
10. Went J.J., Rathenau G.W., Gorter E.W., van Oosterhout G.W. Hexagonal Iron-Oxide Compounds as Permanent-Magnet Materials // Physical Review, 1952, Vol. 86, Is. 3, p. 424-425.
11. Kitakami O., Goto K., Sakurai T. A study of the magnetic domains of isolated fine particles of ferrite // Japanese Journal of Applied Physics, 1988, Vol. 27, Is. 12R, p. 2274-2277.
12. Rezlescu L., Rezlescu E., Popa P.D., Rezlescu N. Fine barium hexaferrite powder prepared by the crystallization of glass // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1999, Vol. 193, Is. 1-3, p. 288-290.

13. Hirayama T., Ru Q., Tanji T., Tonomura A. Observation of magnetic-domain states of barium ferrite particles by electron holography // *Applied Physics Letters*, 1993, Vol. 63, Is. 3, p. 418-420.
14. Dho J., Lee E.K., Park J.Y., Hur N.H. Effects of the grain boundary on the coercivity of barium ferrite  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2005, Vol. 285, Is. 1-2, p. 164-168.
15. Craik D.J., Hill E.W. Coercivity mechanisms in oxide magnets // *J. Phys. Colloques*, 1977, Vol. 38, Is. C1, p. 39-41.
16. Makovec D., Primc D., Sturm S., Korde A., Hanzel D., Drofenik M. Structural properties of ultrafine Ba-hexaferrite nanoparticles // *Journal of Solid State Chemistry*, 2012, Vol. 196, p. 63-71.
17. Wang J., Chen Q., Che S. Magnetic properties in  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  nanoparticles prepared under a magnetic field // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2004, Vol. 280, Is. 2-3, p. 281-286.
18. Taguchi H. Recent Improvements of Ferrite Magnets // *J. Phys. IV France*, 1997, Vol. 07, Is. C1, p. 299-302.
19. Shirk B.T.  $\text{Ba}_2\text{Fe}_6\text{O}_{11}$ : A new metastable compound // *Materials Research Bulletin*, 1970, Vol. 5, Is. 10, p. 771-777.
20. Jahn L., Muller H.G. The Coercivity of Hard Ferrite Single Crystals // *physica status solid b*, 1969, Vol. 35, Is. 2, p. 723-730.
21. Shirk B.T., Buessem W.R. Temperature dependence of  $M_s$  and  $K_1$  of  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  and  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  single crystals // *Journal of Applied Physics*, 1969, Vol. 40, Is. 3, p. 1294-1296.
22. Kojima H. Fundamental properties of hexagonal ferrites with magnetoplumbite structure // *Ferromagnetic Materials*, 1982, Vol. 3, p. 305-391.
23. Cochardt A. Modified strontium ferrite, a new permanent magnet material // *Journal of Applied Physics*, 1963, Vol. 34, Is. 4, p. 1273-1274.
24. Kaczmarek W.A., Idzikowski B., Muller K.-H. XRD and VSM study of ball-milled  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  powder // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1998, Vol. 177-181, Is. PART 2, p. 921-922.

25. Tanasoiu C., Nicolau P., Miclea C. Preparation and magnetic properties of high coercivity strontium ferrite micropowders obtained by extended wet milling // IEEE Transactions on Magnetism, 1976, Vol. 12, Is. 6, p. 980-982.
26. Seyyed Ebrahimi S.A., Williams A.J., Martinez N., Ataie A., Kianvash A., Ponton C.B., Harris I.R. Treatment of Strontium Hexaferrite Powder Synthesized Conventionally to Produce High Coercivity // J. Phys. IV, 1997, Vol. 07, Is. C1, p. 325-326.
27. Langhof N., Seifert D., Gobbels M., Topfer J. Reinvestigation of the Fe-rich part of the pseudo-binary system  $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3$  // Journal of Solid State Chemistry, 2009, Vol. 182, Is. 9, p. 2409-2416.
28. Yamamoto H., Kumehara H., Takeuchi R., Nishio H. Magnetic Properties of Sr-M Ferrite Fine Particles // J. Phys. IV, 1997, Vol. 07, Is. C1, p. 535-536.
29. Wu E., Campbell S.J., Kaczmarek W.A. A Mossbauer effect study of ball –milled strontium ferrite // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1998, Vol. 177-181, Is. PART 1, p. 255-256.
30. Летюк Л.М., Балбашов А.М., Крутогин Д.Г., Гончар А.В., Кудряшкин И.Г., Салдугей А.М. Технология производства материалов магнитоэлектроники. Учебник для вузов. – М.: Металлургия, 1994. С. 416.
- 31. Костишин В.Г., Панина Л.В., Кожитов Л.В., Тимофеев А.В., Зюзин А.К., Ковалев А.Н. Синтез и мультиферроидные свойства гексагональной ферритовой керамики  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  типа М // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2015, № 11, с. 36-40.**
- 32. Костишин В.Г., Панина Л.В., Кожитов Л.В., Тимофеев А.В., Зюзин А.К., Ковалев А.Н. Синтез гексагональной ферритовой керамики  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  с мультиферроидными свойствами // Перспективные материалы, 2015, № 6, с. 18-24.**
- 33. Костишин В.Г., Панина Л.В., Кожитов Л.В., Тимофеев А.В., Зюзин А.К., Ковалев А.Н. О возможности синтеза гексагональной ферритовой керамики  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$  с мультиферроидальными свойствами // Журнал технической физики, 2015, Т. 85, № 8, с. 85-90.**

34. Костишин В.Г., Андреев В.Г., Тимофеев А.В. Исследование мультиферроидных свойств поликристаллического гексаферрита бария // Неорганические материалы, 2016, Т. 52, № 1, с. 9-12.
35. Костишин В.Г., Тимофеев А.В., Ковалев А.Н. Мультиферроидные свойства гексагональных бариевых ферритов // Журнал неорганической химии, 2016, Т. 61, № 2, с. 234-237.
36. Kostishyn V.G., Panina L.V., Kozhitov L.V., Timofeev A.V., Kovalev A.N. Synthesis and multiferroic properties of M-type  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  hexaferrite ceramics // Journal of Alloys and Compounds, 2015, Vol. 645, p. 297-300.
37. Kostishyn V.G., Panina L.V., Timofeev A.V., Kozhitov L.V., Kovalev A.N., Zyuzin A.K. Dual ferroic properties of hexagonal ferrite ceramics  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  and  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2016, Vol. 400, p. 327-332.
38. Mee C.D., Jeschke J.C. Single-domain properties in hexagonal ferrites // Journal of Applied Physics, 1963, Vol. 34, Is. 4, p. 1271-1272.
39. Roos W. Formation of Chemically Coprecipitated Barium Ferrite // Journal of the American Ceramic Society, 1980, Vol. 63, Is. 11-12, p. 601-603.
40. Haneda K., Miyakawa C., Kojima H. Preparation of High-Coercivity  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  // Journal of the American Ceramic Society, 1974, Vol. 57, Is. 8, p. 354-357.
41. Arendt R.H., Vanburen C.E. Method of preparing ferrites. US Patent 3810973. 1974.
42. Arendt R.H. Method of preparing ferrites. US Patent 3793443. 1974.
43. Chin T.-S., Hsu S.L., Deng M.C. Barium ferrite particulates prepared by a salt-melt method // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1993, Vol. 120, Is. 1-3, p. 64-68.
44. Mattei J.-L., Le C.N., Chevalier A., Maalouf A., Noutehou N., Queffelec P., Laur V. A simple process to obtain anisotropic self-biased magnets constituted of stacked barium ferrite single domain particles // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2018, Vol. 451, p. 208-213.

45. Park J., Hong Y.-K., Lee W., Kim C.-M., Choi K.-R., An S.-Y., Seo J.-W., Hur K.-H. Thermomagnetic stability of M-type strontium ferrite ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) particles with different shapes // *Electronic Materials Letter*, 2016, Vol. 12, Is. 1, p. 100-106.
46. Matijevic E. Uniform colloidal barium ferrite particles // *Journal of Colloid And Interface Science*, 1987, Vol. 117, Is. 2, p. 593-595.
47. Medarde M., Rodriguez J., Vallet M., Pernet M., Obradors X., Pannetier J. Synthesis of  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  small particles: A neutron thermodiffractometry study // *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 1989, Vol. 156-157, Is. C, p. 36-39.
48. Wang X., Li D., Lu L., Wang X. Synthesis of substituted M- and W-type barium ferrite nanostructured powders by stearic acid gel method // *Journal of Alloys and Compounds*, 1996, Vol. 237, Is. 1-2, p. 45-48.
49. Sankaranarayanan V.K., Pankhurst Q.A., Dickson D.P.E., Johnson C.E. An investigation of particle size effects in ultrafine barium ferrite // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1993, Vol. 125, Is. 1-2, p. 199-208.
50. Sankaranarayanan V.K., Pankhurst Q.A., Dickson D.P.E., Johnson C.E. Ultrafine particles of barium ferrite from a citrate precursor // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1993, Vol. 125, Is. 1-3, p. 73-75.
51. El Shater R.E., El-Ghazzawy E.H., El-Nimr M.K. Study of the sintering temperature and the sintering time period effects on the structural and magnetic properties of M-type hexaferrite  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  // *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, Vol. 739, p. 327-334.
52. Barrera V., Betancourt I. Hard magnetic properties of nanosized  $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Al})_{12}\text{O}_{19}$  hexaferrites obtained by Pechini method // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2016, Vol. 93, p. 1-6.
53. Bilovol V., Martinez-Garcia R. Phase transformation of strontium hexagonal ferrite // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2015, Vol. 86, p. 131-137.
54. B. Abraime, Ait Tamerd M., Mahmoud A., Boschini F., Benyoussef A., Hamedoun M., Xiao Y., El Kenz A., Mounkachi O. Experimental and theoretical investigation of  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  nanopowder for permanent magnet application // *Ceramics International*, 2017, Vol. 43, p. 15999-16006.

55. Ataie A., Piramoon m.R., Harris I.R., Ponton C.B. Effect of hydrothermal synthesis environment on the particle morphology, chemistry and magnetic properties of barium hexaferrite // *Journal of Materials Science*, 1995, Vol. 30, Is. 22, p. 5600-5606.
56. Lee J.-H., Byeon T.-B., Lee H.-J., Kim C.-G., Kim T.-O. Preparation of Single Crystallites of Barium Ferrite by Hydrothermal Synthesis // *J. Phys. IV*, 1997, Vol. 07, Is. C1, p. 751-752.
57. Drofenik M., Kristi M., Znidarsic A., Hanzel D., Lisjak D. Hydrothermal synthesis of Ba-hexaferrite nanoparticles // *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, Vol. 90, Is. 7, p. 2057-2061.
58. Primc D., Makovec D., Lisjak D., Drofenik M. Hydrothermal synthesis of ultrafine barium hexaferrite nanoparticles and the preparation of their stable suspensions // *Nanotechnology*, 2009, Vol. 20, Is. 31, N. 315605, 9 p.
59. Jean M., Nachbaur V., Bran J., Le Brenton J.-M. Synthesis and characterization of  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  powder obtained by hydrothermal process // *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, Vol. 496, Is. 1-2, p. 306-312.
60. Meng X., Xu S., Zhou J., Tang Q. Monodisperse hexagonal  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  nanoflake with enhanced magnetic properties // *Ceramics International*, 2016, Vol. 42, Is. 5, p. 6025-6032.
61. Saura-Muzquiz M., Granados-Miralles C., Stingaciu M., Bojesen E.D., Li Q., Song J., Dong M., Eikeland E., Christensen M. Improved performance of  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  bulk magnets through bottom-up nanostructuring // *Nanoscale*, 2016, Vol. 8, Is. 5, p. 2857-2866.
62. Li Y., Xia A., Jin C. Synthesis, structure and magnetic properties of hexagonal  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  ferrite obtained via a hydrothermal method // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, Vol. 27, Is. 10, p. 10864-10868.
63. Liu C., Liu X., Feng S., Rehman K.M.U., Li M., Zhang C., Li H., Meng X. Effect of the Fe/Ba Ratio and Sintering Temperature on Microstructure and Magnetic Properties of Barium Ferrites Prepared by Hydrothermal Method // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2018, Vol. 31, p. 933-937.

64. Zhong W., Ding W., Jiang Y., Zhang N., Zhang J., Du Y., Yan Q. Preparation and magnetic properties of barium hexaferrite nanoparticles produced by the citrate process // Journal of the American Ceramic Society, 1997, Vol. 80, Is. 12, p. 3258-3262.
65. Mishra S.K., Pathak L.C., Rao V. Synthesis of submicron Ba-hexaferrite powder by a self-propagating chemical decomposition process // Materials Letter, 1997, Vol. 32, Is. 2-3, p. 137-141.
66. Hong Y.S., Ho C.M., Hsu H.Y., Liu C.T. Synthesis of nanocrystalline  $\text{Ba}(\text{MnTi})_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$  powders by the sol-gel combustion method in citrate acid-metal nitrates system ( $x = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ ) // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2004, Vol. 279, Is. 2-3, p. 401-410.
67. Castro S., Gayoso M., Rivas J., Greneche J.M., Mira J., Rodriguez C. Structural and magnetic properties of barium hexaferrite nanostructured particles prepared by the combustion method // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1996, Vol. 152, Is. 1-2, p. 61-69.
68. Junliang L., Yanwei Z., Cuijing G., Wei Z., Xiaowei Y. One-step synthesis of barium hexaferrite nano-powders via microwave-assisted sol-gel auto-combustion // Journal of the European Ceramic Society, 2010, Vol. 30, Is. 4, p. 993-997.
69. Elwin G., Parkin I.P., Bui Q.T., Fernandez Barquin L., Pankhurst Q.A., Komarov A.V., Morozov Y.G. Self-propagating high-temperature synthesis of  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  from reactions of strontium superoxide, iron metal and iron oxide powders // Journal of Materials Science Letters, 1997, Vol. 16, Is. 15, p. 1237-1239.
70. Martirosyan K.S., Luss D. Carbon combustion synthesis of oxides. US Patent 7897135. 2011.
71. Martirosyan K.S., Galstyan E., Hossain S.M., Wang Y.-J., Litvinov D. Barium hexaferrite nanoparticles: Synthesis and magnetic properties // Materials Science and Engineering B, 2011, Vol. 176, Is. 1, p. 8-13.
72. Tang Z.X., Nafic S., Sorensen C.M., Hadjipanayis G.C., Klabunde K.J. Magnetic properties of aerosol synthesized barium ferrite particles // IEEE Transactions on Magnetics, 1989, Vol. 25, Is. 5, p. 4236-4238.

73. Kaczmarek W.A., Calka A., Ninham B.W. Preparation of fine, hollow, spherical  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  powders // *Materials Chemistry and Physics*, 1992, Vol. 32, Is. 1, p. 43-48.
74. Mendoza-Suarez G., Corral-Huacuz J.C., Contreras-Garcia M.E., Juarez-Medina H. Magnetic properties of  $\text{BaFe}_{11.6-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$  particles produced by sol-gel and spray-drying // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2001, Vol. 234, Is. 1, p. 73-79.
75. Pillai V., Kumar P., Hou M.J., Ayyub P., Shah D.O. Preparation of nanoparticles of silver halides, superconductors and magnetic materials using water-in-oil microemulsions as nano-reactors // *Advances in Colloid and Interface Science*, 1995, Vol. 55, Is. C, p. 241-269.
76. Rawlinson D.A., Sermon P.A. Nanoparticles of Barium Ferrite Synthesised Using a Water-in-Oil Microemulsion // *J. Phys. IV*, 1997, Vol. 07, Is. C1, p. 755-756.
77. Пятаков А.П., Звездин А.К. «Прогресс в исследовании мультиферроиков», ФКС-2010.
78. Астров Д.Н., ЖЭТФ, 1961, т. 40.
79. Kagaewa F., Horiuchi S., Tokunaga M., Fujioka J., Tokura Y. *Nat. Phys.* 2010, 6.
80. Jain P., Ramachandran V., Clan R.J., H.D., Toby B.H., Dalal N.S., Kroto H.W., Cheetham A.K. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131.
81. Ma J., Hu J., Li Z., Nan. C.-W. *Adv. Mater.*, 2011, 23.
82. Srinivasan G. *Annu. Rev. Mater.*, 2010, 40.
83. Nan C.-W., Bichurin M.I., Dong S., Viehland D. *J. Appl. Phys.*, 2008, 103.
84. Kadomtseva A.M. et al. *Phase Trans.* 2006, 79.
85. Suchtelen J. // *Philips Res. Rep.* 1972. 27. P. 28.
86. Schmid H *Ferroelectrics* 162 317 (1994).
87. Hill N A *J. Phys. Chem.* B104 6694 (2000).
88. Khomskii D *Physics* 2 20(2009).
89. Смоленский Г А, Чупис И Е *УФН* 137 415 (1982).



90. Пятаков А.П., Звездин А.К. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // УФН, 2012, т. 182, №6, с. 593-620
91. Choi Y J et al. Phys. Rev. Lett. 105 097201 (2010).
92. Головенчиц Е И, Санина В А Письма в ЖЭТФ 84 222 (2006).
93. Батуров Л Н, Альшин Б И, Ярмухамедов Ю Н ФТТ 20 2254 (1978).
94. Goto T et al. Phys. Rev. Lett. 92 257201 (2004).
95. Мухин А А и др. Письма в ЖЭТФ 93 305 (2011).
96. Mochizuki M, Nagaosa N Phys. Rev. Lett. 105 147202 (2010).
97. Wang J., Neaton J.B., Zheng H. et. al. Epitaxial BiFeO<sub>3</sub> multiferroic thin film heterostructures, Science, v. 299, p. 1719 (2003).
98. Eerenstein W. et al, Comment on «Epitaxial BiFeO<sub>3</sub> multiferroic thin film heterostructure», Science v.307, 1203a (2005).
99. Béa H., Bibes M., Barthélémy A. et al, Appl. Phys. Lett., 87, 072508 (2005).
100. Кадомцева А.М., Звездин А.К., Попов Ю.Ф., Пятаков А.П., Воробьев Г.П., Письма в ЖЭТФ, т. 79, с. 705-716 (2004).
101. Bai F., Wang J., Wuttig M., Li J.F., Wang N., Pyatakov A., Zvezdin A.K., Cross L.E., Viehland D., Appl. Phys. Lett., v. 86, 032511 (2005).
102. Dongeun Lee, Min G. Kim, Sangwoo Ryu, and Hyun M. Jang, Sang G. Lee, Epitaxially grown La-modified BiFeO<sub>3</sub> magnetoferroelectric thin films, Appl. Phys. Lett. 86, 222903 (2005).
103. Cheng J., Ruetter B., Dong S., Pyatakov A.P., Zvezdin A.K., Cross L. E. and Viehland D. Large Linear Magneto-electric Effect in Modified BiFeO<sub>3</sub>, Physical review B 72, 104434 (2005).
104. Yuan G. L. and Siu Wing Or, Enhanced piezoelectric and pyroelectric effects in single-phase multiferroic Bi<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> x=0–0.15 ceramics applied physics letters 88, 062905 (2006).
105. Zhang X.Y., Lai C.W., Zhao X., Wang D.Y. and Dai J.Y. Synthesis and ferroelectric properties of multiferroic BiFeO<sub>3</sub> nanotube Arrays, Appl. Phys. Lett. 87, 143102 (2005).

106. Murakami M., Fujino S., Lim S.-H. et al, Microstructure and phase control in Bi–Fe–O multiferroic nanocomposite thin films, applied physics letters 88, 112505 (2006).
107. Кричевцов Б.Б., Павлов В.В., Писарев Р.В. Гигантский линейный магнитоэлектрический эффект в пленках феррит гранатов, Письма в ЖЭТФ, т.49 (8), с.466-469.
108. Сыркин В.Г. CVD-метод. Химическое парофазное осаждение. М.: Наука, 2000. -496с.
109. Кауль А.Р., Химические методы нанесения пленок и покрытий ВТСП, Журн. Всес. о-ва им. Д.И. Менделеева, 1989, т.34, №4, с.492-503.
110. Калинин А.Н., Скориков В.М. Пленки и монокристаллы  $\text{BiFeO}_3$  как перспективный неорганический материал для спинтроники // ЖНХ. 2010. Т. 55. № 11. С. 1903–1919.
111. Воробьев Г.П. и др. ФТТ, 1995, вып 37; Троянчук И.О. и др, Письма в ЖЭТФ, 2004, 89,204.
112. Покатилов В.С., Сигов А.С., Коновалова А.О. Письма в ЖЭТФ, 2011, 94,757.
113. Мухортов В.М., Головки Ю.И., Юзик Ю.И., УФН, 2009,179,909.
114. Kitagawa Y et al. Nature Mater. 9 797 (2010).
115. Soda M et al. Phys. Rev. Lett. 106 087201 (2011).
116. Wang L et al. Sci. Rep. 2 223 (2012).
117. Popov Yu F et al. Ferroelectrics 204 269 (1997).
118. Gatalan G et al. Rev. Mod. Phys. 84 119 (2012).
119. O'Dell TH Philos. Mag. 16 487 (1967).
120. Кричевцов Б Б, Писарев Р В, Селицкий А Г Письма в ЖЭТФ 41 259 (1985).
121. Кричевцев Б Б, Павлов В В, Писарев Р В Письма в ЖЭТФ 49 466 (1989).
122. Барьяхтар В Г, Львов В А, Яблонский Д А Письма в ЖЭТФ 37 565 (1983).
123. Eliseev E A et al. Phys. Rev. B 84 174112 (2011).
124. Sparavigna A, Strigazzi A, Zvezdin A Phys. Rev. B 50 2953 (1994).
125. Dzyaloshinskii I Europhys. Lett. 83 67001 (2008).

126. Tanygin B M J. Magn. Magn. Mater. 323 1899 (2011).
127. Mostovoy M Phys. Rev. Lett. 96 067601 (2006).
128. Stefanovskii E P Ferroelectrics 161 245 (1994).
129. Khalfina A A, Shamsutdinov M A Ferroelectrics 279 19 (2002).
130. Tanygin B J. Magn. Magn. Mater. 323 616 (2011).
131. Шамсутдинов М А, Харистов А Т, Николаев Ю Е ФММ 111 472 (2011).
132. Герасимчук В С, Шитов А А ФТТ 54 79 (2012).
133. Логгинов А С, Мешков Г А, Николаев А В, Пятаков А П Письма в ЖЭТФ 86 124 (2007).
134. Logginov A S et al. Appl. Phys. Lett. 93 182510 (2008).
135. Pyatakov A P et al. Europhys. Lett. 93 17001 (2011).
136. Kimura, T., Lawes, G., & Ramirez, A. P. Electric Polarization Rotation in a Hexaferrite with Long-Wavelength Magnetic Structures. Phys. Rev. Lett. 94,137201 (2005).
137. Ishiwata, S., Taguchi, Y., Murakawa, H., Onose, Y., & Tokura Y. Low-Magnetic Field Control of Electric Polarization Vector in a Helimagnet. Science 319, 1643 – 1646 (2008).
138. Chun, S. H. et al. Realization of Giant Magnetoelectricity in Helimagnets. Phys. Rev. Lett. 104, 037204 (2010).
139. Kitagawa, Y. et al. Low-field magnetoelectric effect at room temperature. Nat. Mater. 9, 797–802 (2010).
140. Tokunaga, Y. et al. Multiferroic M-Type Hexaferrites with a Room-Temperature Conical State and Magnetically Controllable Spin Helicity. Phys. Rev. Lett. 105, 257201 (2010).
141. Lee, J. H. et al. A strong ferroelectric ferromagnet created by means of spin–lattice coupling. Nature 466, 954–959 (2010).
142. O' zgu'r, U'., Alivov, Y., & Morkoç, H. Microwave ferrites, part 1: fundamental properties. J. Mater. Sci.-Mater. Electron. 20, 789–834 (2009).
143. O.P. Aleshko-Ozhevskii et al., JETP28, 425 (1969).
144. O.P. Aleshko-Ozhevskii et al., JETP Lett.7, 158 (1968).

145. Ramesh R., Spaldin N.A. // Nature Materials. 2007. №6. -P. 21—29
146. Ryu J., Priya S., Uchino K., Kim H.E. // J. Electroceramics. 2002. 8,P. 107—119.
147. Bush A.A., Fetisov Y.K., Kamentsev K.E., Meshcheryakov V.F., Srinivasan G., Journal of Magnetism and Magnetic Materials vol. 258-259 March, 2003. p. 45-47
148. Rayen P., Swars K. Das System Wismutoxyd – Eisenoxyd im Bereich von 0 bis 55 mol. % Eisenoxyd // Angew. Chem. 1957. B. 69. № 24. S. 779.
149. Сперанская Е.И., Скориков В.М., Роде Е.Я., Терехова В.А. Фазовая диаграмма системы окись висмута – окись железа // Изв. АН СССР. Сер. Химическая. 1965. № 5. С. 905–906.
150. Калинин А.Н., Скориков В.М. Пленки и монокристаллы  $\text{BiFeO}_3$  как перспективный неорганический материал для спинтроники // ЖНХ. 2010. Т. 55. № 11 С. 1903–1919..
151. Филиппьев В.С., Смолянинов Н.П., Фесенко Е.Г. и др. Получение  $\text{BiFeO}_3$  и определение элементарной ячейки // Кристаллография. 1990. Т. 5. № 6. С. 958–959.
152. Smolenskii G., Isupov V., Agranovskaya A., al. e., Sov. Phys. Sol. Stat., S2 1961.
153. A.M.Kadomtseva et al., Phase Trans.2006, 79
154. Bichurin M.I., Petorv V.M., Srinivasan G., Kiliba Y.V. Magnetic and Magnetoelectric Susceptibilities of a Ferroelectric/Ferromagnetic Composite at Microwave Frequencies. // Phys. Rev. B, v. 66, 134404 2002;
155. Rado G.T., Ferrari J.M., Maisch W.G., Phys. Rev. B., 29, 4041-4048 (1984).
156. Bush A.A., Fetisov Y.K., Kamentsev K.E., Meshcheryakov V.F., Srinivasan G., J. Magnetism and Magnetic Materials 256-259 45 (2003).
157. Bichurin M.I., Petrov V.M., Kiliba Yu.V., Srinivasan G., Phys.Rev. B, 66 , 134404 (2002).
158. Laletin U., Paddubnaya N., Srinivasan G., Bichurin M.I., Magnetoelectric effects in ferromagnetic metal-piezoelectric layered structures, in Abstracts of

MEIPIC-5 (Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals), Sudak 21-24 September, 2003, p.22.

159. Kimura T. et al, Magnetic control of ferroelectric polarization, Nature, v.426, p. 55-58 (2003).

160. Бойко М.Е., Шарков М.Д., Бойко А.М. и др. Исследование атомной, кристаллической, доменной структуры материалов на основе анализа дифракционных и абсорбционных рентгеновских данных // Жур. техн. физ., 2015, т. 85, вып. 11, с. 1- 29.

161. Перов Н.С., Родионова В.В. и др. Вибрационный магнитометр. – М.: Физический факультет МГУ им. Ломоносова, 2010, 44 с.

162. Dodrill B.C. Measurements with a VSM // Magnetic Media. – 2007.

163. Власов А.И., Елсуков К.А., Косолапов И.А. Электронная микроскопия. – М.: Изд-во МГГУ им. Н.Э. Баумана, 2011, 168 с.

164. Костишин В.Г., Крупа Н.Н., Невдача В.В. и др. // Инженерный вестник Дона. 2013. № 3. С. 1–7.

165. Li. J., Wang J. et. al. // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 84. P. 5261.

166. Амиров А.А., Комилов И.К., Батдалов А.Б. и др. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. Вып. 17. С. 72–77.

167. Амиров А.А., Батдалов А.Б., Каллаев С.Н. и др. // ФТТ. 2009. Т. 51. Вып. 6. С. 1123–1126.

168. Дьяконица О.Ю., Шкуратов В.Я., Каменцев К.Е., Буш А.А. // Матер. Междунар. научно-техн. конф. INTERMATIC-2014. МИРЭА. 1–5 декабря 2014 г. Ч. 2. С. 7–10.

169. Katlakunta S., Raju P. et. al. // Physica. B. 2014. Vol. 448. P. 323–326.

170. Tan G., Chen X. // J. Magn. And Magn. Mat. 2013. Vol. 327. P. 87–90.

171. Tan G., Chen X. // J. Electronic Materials. 2013. Vol. 42. N 5. P. 906–911.

172. Tan G., Wang M. // J. Electrotram. 2011. Vol. 26. P. 170–174.

173. Пикин С.А., Любутин И.С. Увеличение электрической поляризации в мультиферроике, индуцированное флексоэлектрическим эффектом // Письма в ЖЭТФ. 2012. Т. 96. С. 257–261.

174. Костишин В.Г., Тимофеев А.В., Налогин А.Г., Кожитов Л.В., Козлов В.В. Способ получения наноразмерных частиц гексаферрита бария. Патент РФ № 2611442. Опубликовано 22.02.2017 г. Бюллетень № 6.
175. Костишин В.Г., Тимофеев А.В., Налогин А.Г., Панина Л.В. Способ получения наноразмерных частиц гексаферрита стронция. Патент РФ № 2612289. Опубликовано 06.03.2017 г. Бюллетень № 7.
176. Костишин В.Г., Тимофеев А.В., Читанов Д.Н. Особенности получения наноразмерных порошков гексаферрита бария  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  методом соосаждения прекурсоров в полимере // Химическая технология, 2018, № 1, с. 11-15.
177. Kostishyn V.G., Timofeev A.V., Chitanov D.N. Obtaining of nanostructured powders of barium and strontium hexaferrite by the polymer precursor method. Journal of Nano- and Electronic Physics, 2015, Vol. 7, Issue 4, 04066.
178. Тимофеев А.В., Читанов Д.Н., Костишин В.Г., Мезенцева М.П. Синтез наноразмерных порошков гексаферрита стронция типа М модифицированным методом соосаждения. Сборник тезисов II Международной научно-практической школы-конференции «Магнитные наноматериалы в биомедицине: получение, свойства, применение», г. Звенигород, 2017, с. 145.
179. Тимофеев А.В., Читанов Д.Н., Костишин В.Г., Мезенцева М.П. Синтез наноразмерных порошков гексаферрита бария М-типа модифицированным методом соосаждения. Сборник материалов Международной конференции со школой и мастер-классами для молодых ученых «Химическая технология функциональных материалов», Москва, 2017, с. 270-271.
180. Костишин В.Г., Тимофеев А.В., Налогин А.Г., Читанов Д.Н. Получение наноструктурных порошков гексаферритов М-типа методом прекурсоров в полимере. Тезисы докладов научно-технической

конференции АО «НПП «Исток» им. Шокина» «СВЧ-электроника – 2016», г. Фрязино, 2016, с. 70-71.

181. Костишин В.Г., Тимофеев А.В., Читанов Д.Н. Получение наноструктурных порошков гексаферрита  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  методом прекурсоров в полимере. Сборник научных статей 2-й Международной научно-практической конференции «Физика и технология наноматериалов и структур», Юго-Зап. гос. ун-т., ЗАО «Университетская книга», Курск, 2015, т. 1, с. 240-244.

182. Костишин В.Г., Тимофеев А.В., Читанов Д.Н. Получение наноструктурных порошков гексаферрита бария  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  методом прекурсоров в полимере. Сборник научных статей 2-й Международной научно-практической конференции «Физика и технология наноматериалов и структур», Юго-Зап. гос. ун-т., ЗАО «Университетская книга», Курск 2015, т. 1, с. 170-174.

183. Костишин В.Г., Панина Л.В., Кожитов Л.В., Тимофеев А.В., Зюзин А.К., Ковалев А.Н. Получение и мультиферроидные свойства гексаферритов  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$  типа М. Сборник тезисов Шестой Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», МИСиС, 2015, с. 176.

184. Костишин В.Г., Тимофеев А.В., Ковалев А.Н. Получение гексаферрита бария типа М с мультиферроидными свойствами. Материалы XII Международной научной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», «Казахстан–ВКО–Усть-Каменогорск–ВКГТУ им. Д. Серикбаева», ч. 2, 2015, с. 215-219.

185. Костишин В.Г., Андреев В.Г., Урсуляк Н.Д., Читанов Д.Н., Алексеев А.А., Тимофеев А.В., Адамцов А.Ю. Получение и исследование магнитных свойств гексаферритов типа М. Материалы XII Международной научной конференции «Перспективные технологии,

**оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», «Казахстан–ВКО–Усть-Каменогорск–ВКГТУ им. Д. Серикбаева», ч. 2, 2015, с. 200-208.**

**186. Свидетельство о регистрации ноу-хау: Костишин В.Г., Тимофеев А.В., Читанов Д.Н., Адамцов А.Ю. Способ получения гексагональных поликристаллических ферритов бария с мультиферроидными свойствами. Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС» № 63-219-2014 ОИС от “26” декабря 2014 г.**

**187. Свидетельство о регистрации ноу-хау: Костишин В.Г., Читанов Д.Н., Тимофеев А.В., Адамцов А.Ю., Комлев А.С. Способ получения барий-стронциевого гексаферрита с повышенными значениями эксплуатационных характеристик. Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС» № 62-219-2014 ОИС от “26” декабря 2014 г.**

**188. Свидетельство о регистрации ноу-хау: Костишин В.Г., Тимофеев А.В., Читанов Д.Н., Комлев А.С. Способ получения гексагональных ферритов свинца с мультиферроидными свойствами. Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС» № 64-219-2014 ОИС от “26” декабря 2014 г.**

**189. Свидетельство о регистрации ноу-хау: Костишин В.Г., Тимофеев А.В., Читанов Д.Н., Комлев А.С. Способ получения гексагональных ферритов стронция с мультиферроидными свойствами. Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС» № 65-219-2014 ОИС от “26” декабря 2014 г.**