

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»*

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва 2018

Работа выполнена в ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»» на кафедре Технологии Материалов Электроники

Научный руководитель: заведующий кафедрой ТМЭ НИТУ «МИСиС»
доктор физико-математических наук, профессор,
член-корр. Академии Инженерных Наук РФ
Костишин Владимир Григорьевич

Официальные оппоненты: заслуженный деятель науки и техники РФ,
доктор технических наук, профессор Ивановского
государственного энергетического университета,
Шипко Михаил Николаевич

кандидат технических наук, преподаватель ГАПОУ
Пензенской области «Кузнецкий колледж электронных
Технологий»
Меньшова Светлана Борисовна

Ведущая организация: АО «НПП «Исток им. Шокина» (г. Фрязино Московской области)

Защита состоится «27» июня 2018 г. в 16 час 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.132.06 НИТУ «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Крымский вал, д. 3, ауд. К-212

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС» и на сайте <http://www.misis.ru>.

Автореферат разослан «___» апреля 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
д.ф.-м.н., профессор

А.Н. Ковалев

Общая характеристика работы

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 позволят 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.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы проведенного исследования, определены основные цели, сформулированы конкретные задачи, отмечены научная новизна и практическая ценность, а также основные научные положения, выносимые на защиту, показана апробация работы.

В главе 1 диссертации проведен аналитический обзор литературы, в котором представлена кристаллическая и магнитная структура гексаферрита бария типа М, показаны магнитные свойства гексаферритов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. В обзоре были описаны технологии получения гексаферритов по исследованиям последних лет, среди которых подробно изложены: промышленная керамическая технология, метод химического соосаждения, золь-гель метод и гидротермальный синтез. Также в работе рассмотрены мультиферроики, их виды. Отдельно отмечены высокотемпературные мультиферроики и их свойства.

В главе 2 диссертации описаны методы получения и исследования экспериментальных образцов.

В модифицированной керамической технологии применялось особо чистое сырье, где исходными реактивами являлись: карбонат бария BaCO_3 ОСЧ 9-3 ТУ 6-09-351-76, карбонат стронция SrCO_3 ОСЧ 7-2 ТУ 6-09-01-659-91, оксид свинца PbO ОСЧ 22-3 ТУ 6-09-5282-86 и двуокись железа Fe_2O_3 ОСЧ 2-4 ТУ 6-09-1418-78; а добавкой была окись бора B_2O_3 ОСЧ ТУ 6-09-3558-78. Исходные реактивы смешивались в необходимой пропорции и брикетировались, после чего брикеты отжигались во вращающейся печи. По окончании отжига проводилась калка брикетов в деионизованной дистиллированной воде, а далее – дробление, грубое измельчение, сухой помол в вибромельницах. После операции сухого помола в шихту каждого вида получаемой ферритовой керамики добавлялась окись бора в количестве 0,5-1,5 мас. %. После чего проводилась операция сверхтонкого мокрого помола, которая завершалась по достижении частицами порошка среднего размера 0,3-0,5 мкм. Затем образцы прессовали в виде пластин $15 \times 15 \times 1$ мм, а также в виде кубов с ребром $a = 6$ мм. Удельное давление прессования составляло 350 кгс/см². Спрессованные образцы проходили сушку в сушильной камере при температуре 40 °С и нормальном атмосферном давлении в течение 12 ч, далее спекались в атмосфере кислорода при нормальном атмосферном давлении. Температурные режимы отжига и спекания, представленные в таблице 1. Было изготовлено по 10 штук образцов каждого состава.

Таблица 1 - Режимы отжига и спекания гексагональной ферритовой керамики

Образцы	Температура отжига, °C	Время отжига, ч	Температура спекания, °C	Время спекания, ч
BaO·6Fe ₂ O ₃	1300	1,5	1200	5
SrO·6Fe ₂ O ₃	1150	2	1100	6
PbO·6Fe ₂ O ₃	1000	2	900	4-5

В методике химического соосаждения прекурсорами являлись нитрат бария Ba(NO₃)₂, нитрат стронция Sr(NO₃)₂ и нонагидрат нитрата железа (III) Fe(NO₃)₃·9H₂O. В качестве растворителя использовали дистиллированную воду и смесь дистиллированной воды с глицерином для обеспечения безопасного процесса и хорошего выхода. В качестве полимера использовали полиэтиленгликоль-400 для равномерного смешивания компонентов, которые в обычных условиях не смешиваются либо смешиваются плохо и также для предотвращения расслоения продукта. Важно отметить, что полиэтиленгликоль разрушался под действием высокоскоростного перемешивания. Для создания восстановительной среды использовался водный аммиак, массовая доля в воде которого составляла 25 %. Атомарное соотношение с избытком Ba или Sr было необходимо для получения чистой фазы феррита.

Навески исходных реактивов нитрата бария Ba(NO₃)₂, нитрата стронция Sr(NO₃)₂ и нонагидрата нитрата железа (III) Fe(NO₃)₃·9H₂O растворяли в дистиллированной воде и в растворе глицерина C₃H₅(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 °C в течение 1 часа. После чего добавляли водный аммиак NH₃·H₂O и полиэтиленгликоль-400. Образованный коллоидный раствор непрерывно нагревали и перемешивали при 85 °C в течение 7 часов. Следующей операцией проводили центрифугирование коллоидной дисперсии при 11000 об/мин. Полученный осадок прокаливали в печи при 450 °C в течение 1,5 часов. Далее порошки измельчали в ступке и отжигали на воздухе: порошок с Ba при 1000 °C в течение 3 часов и порошок со Sr при 1100 °C в течение 3 часов. По данной технологии было изготовлено по пять образцов каждого состава.

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы образцов полученных модифицированной керамической технологией проводились на дифрактометрах «ДРОН-3М» (CuKα-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. 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.

Также образцы, полученные методом химического соосаждения, исследовались на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия) с CuK_α-излучением. Источником рентгеновского излучения являлась рентгеновская трубка с медным анодом (излучение CuK_α). 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°. Вторичный монохроматор не использовали. Режим измерения: схема 2θ-θ-сканирование. Качественный фазовый анализ выполняли с помощью программы EVA (Bruker-AXS) и базы данных ICDD в формате PDF-2.

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.

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

$$\alpha_{мэ} = \frac{dE}{dH} = \frac{dU}{hdH}, \quad (1)$$

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

$$\frac{\Delta\varepsilon(H)}{\varepsilon(0)} = \frac{\varepsilon(H) - \varepsilon(0)}{\varepsilon(0)}, \quad (2)$$

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. Использовалось переменное напряжение промышленной частоты 50 Гц, величина напряжения варьировалась в пределах $U = 0\text{--}2000$ В.

Удельное сопротивление измерялось методом вольтамперных характеристик и двухзондовым методом. В качестве измерителя малых токов применялся электрометр «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.

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.

В главе 3 представлены результаты исследований ферритовой керамики типа М, полученной по модифицированной керамической технологии.

Мультиферроидные свойства у 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 не проявлялись.

Характерная петля магнитного гистерезиса, полученных образцов поликристаллов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ по модифицированной керамической технологии, показана на рисунке 1.

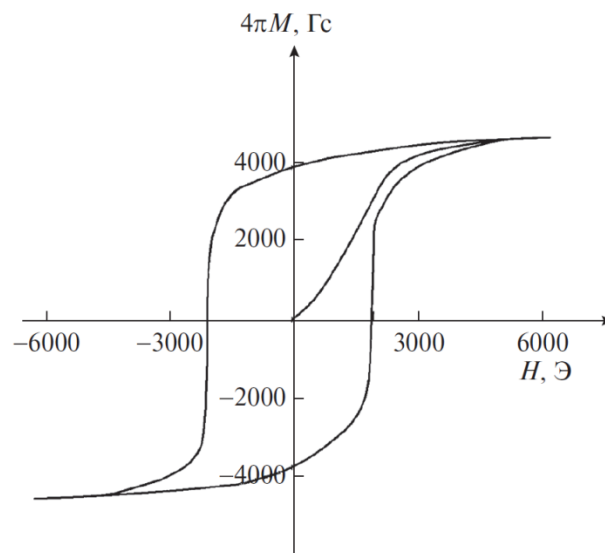


Рисунок 1 – Характерная петля магнитного гистерезиса полученных образцов гексагональной ферритовой керамики $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

Форма петли аналогична полученным по традиционной промышленной технологии и значения магнитных характеристик образцов гексаферритов, изготовленных по модифицированной керамической технологии, были выше. Такого же типа петлю гистерезиса имели синтезированные образцы гексаферритовой керамики $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$.

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, коэрцитивная сила по 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, коэрцитивная сила намагниченности $JH_c = 3400\text{--}3500$.

Основные характеристики экспериментальных образцов представлены в таблице 2.

Таблица 2 – 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 JH_c , Э	Плотность γ , г/см ³	Удельное сопротивление ρ , Ом·см	Температура Нееля T_N , °С	МЭ-коэффициент α_{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	$(9-9) \cdot 10^9$	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	-	-

Из проведенных сегнетоэлектрических исследований было получено, что максимальная поляризация P_m образцов керамики $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ составляла 48.0–49.5 мкКл/см², остаточная поляризация $P_r = 28.0\text{--}29.5$ мкКл/см² 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/см², остаточная поляризация $P_r = 22.5\text{--}24.5$ мкКл/см² и электрическое коэрцитивное поле $E_c = 210\text{--}216$ кВ/м.

Характерные для полученной керамики $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ сегнетоэлектрические петли гистерезиса показаны на рисунке 2.

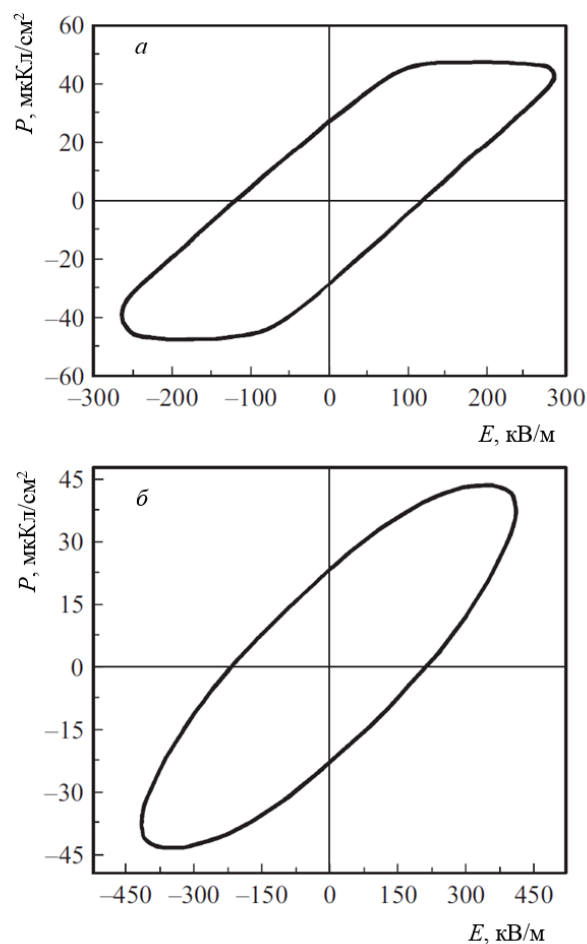


Рисунок 2 – Характерные петли сегнетоэлектрического гистерезиса полученных образцов гексагональной ферритовой керамики: а – $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, б – $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

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. 2), ρ образцов керамики $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ на три порядка и более меньше значения ρ 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. В пользу нестехиометрии полученной в настоящей работе ферритовой керамики $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ говорит существенный разброс удельного сопротивления, плотности, магнитных параметров (табл. 3) и параметра решетки.

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. 3.

Как видно из рис. 3, 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%.

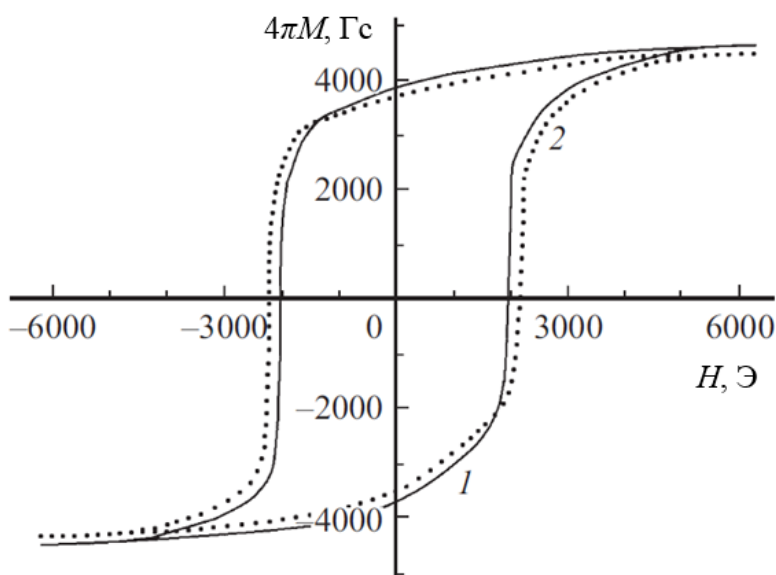


Рисунок 3 – Влияние приложенного электрического поля на петлю магнитного гистерезиса полученных образцов гексагональной ферритовой керамики $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$: 1 — исходная петля, 2 — петля после приложения к образцу электрического поля $E = 20$ кВ/см ($\vec{E} \perp \vec{H}$)

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. 3 сравнение мультиферроидных свойств $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и BiFeO_3 .

Таблица 3 – 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 BiFeO_3

Материал	Свойство			
	Остаточная намагниченность $4\pi M_r$, Гс	Максимальная поляризация P_m , мкКл/см ²	МЭ-коэффициент α_{ME} , В/А	Магнито-диэлектрический эффект, %
BiFeO_3	< 9,6 объемный образец 107 пленка	55-100	0,0038	1,0
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	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 BiFeO_3 связывают перспективы построения многих приборов на магнитоэлектрическом эффекте. Как видно из табл. 3, 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 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 BiFeO_3 , МЭ-коэффициент в 8,4 и в 7,8 раз выше, а магнитодиэлектрический 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 BiFeO_3 .

В полученных по модифицированной керамической технологии гексаферритах 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 параллельно 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.

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 FeO_6 в субэлементарной

ячейке, как показано на рисунке 4. В центре нормального октаэдра расположен небольшой катион Fe, имеющий прямые линии связи с кислородными анионами (например, в плоскости $(1\bar{1}0, 001)$ с O2, O4 на рис. 4). Ниже электрической температуры Кюри Fe-катион сдвигается вдоль оси b , а анионы кислорода в положениях 2 и 4 сдвигаются вдоль оси a в противоположных направлениях. Тогда связь O2-Fe-O4 больше не является прямой линией и образуется открытый угол, индуцирующий спонтанную поляризацию.

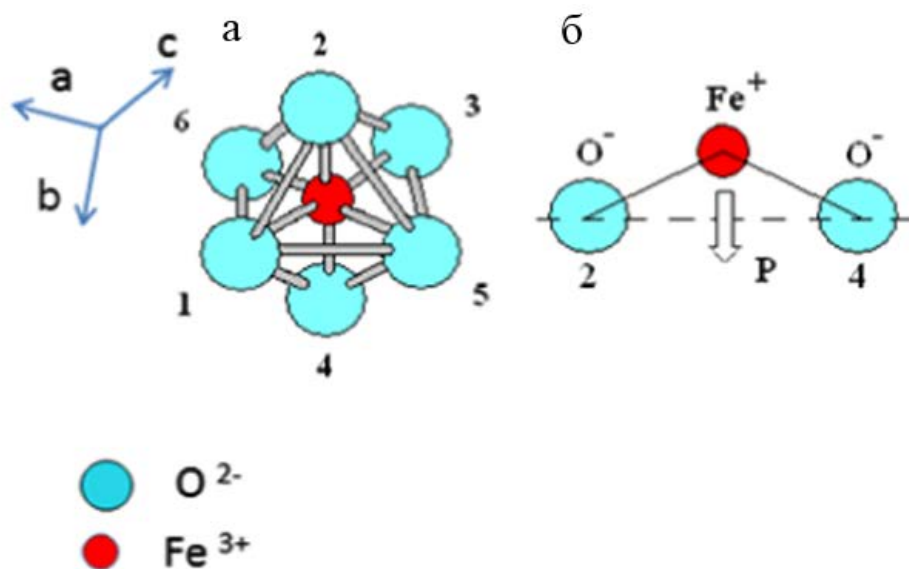


Рисунок 4 – Иллюстрация возникновения поляризации из-за искаженного октаэдра.

- (а) - нормальный октаэдр с небольшим Fe-катионом в центральном положении (Fe-катион и анионы кислорода в положениях 2 и 4 находятся в плоскости $(1\bar{1}0, 001)$);
 (б) - искаженная связь O-Fe-O с открытым углом

В главе 4 были получены методом химического соосаждения и изучены нанопорошки $BaFe_{12}O_{19}$ и $SrFe_{12}O_{19}$.

Для изучения механизма образования нанопорошков гексаферрита бария были проведены исследования исходного порошка до и после отжига. Мессбауэровский спектр прокаленного образца представлен на рис. 5. Он был разложен на 6 секстетов и дублет. Согласно изомерного сдвига секстет C1 отнесен к ионам Fe^{3+} тетраэдрической позиции, секстет C2, C3, C4 и C6 к ионам Fe^{3+} октаэдрических позиций, а секстет C5 к ионам Fe^{2+} и Fe^{3+} октаэдрических позиций, в которых они связаны электронным обменом. Дублет Д1 отнесен к ионам Fe^{2+} и Fe^{3+} октаэдрической позиции у которых оборваны магнитные связи. Образец имеет также неупорядоченную структуру. Результаты МС представлены в таблице 4. Дополнительные сведения были получены методом РФА. Анализ дифрактограммы, представленной на рис. 6, показал присутствие в образце фаз маггемита $\gamma-Fe_2O_3$ и виверита $BaCO_3$.

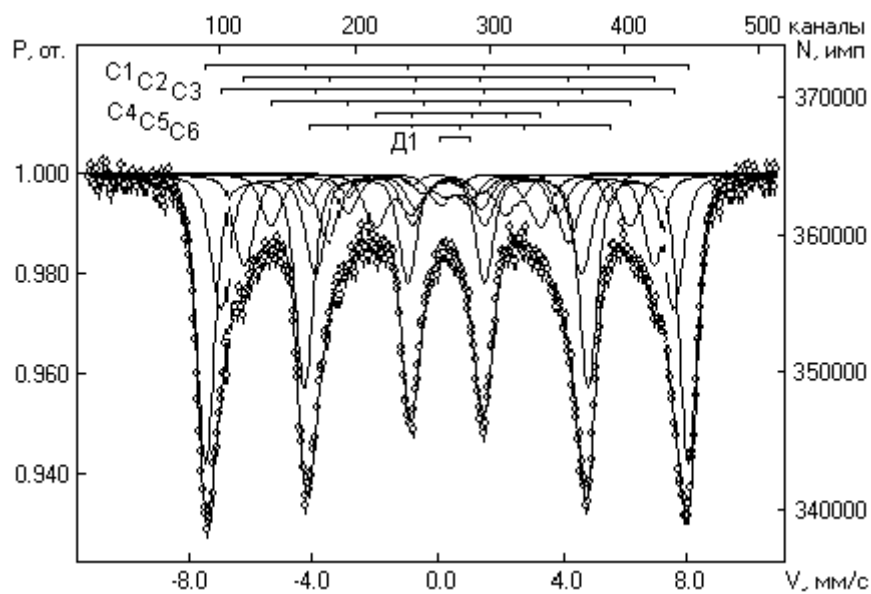


Рисунок 5 – Мессбауэровский спектр образца нанопорошка с Ва до отжига

Таблица 4 – Мессбауэровские параметры образца нанопорошка с Ва до отжига

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

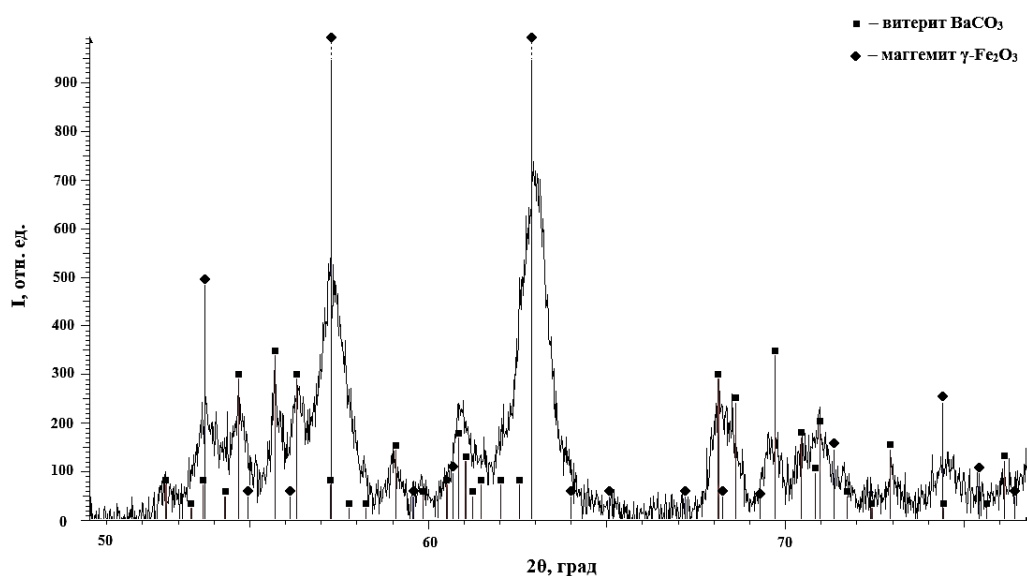


Рисунок 6 – Дифрактограмма образца нанопорошка с Ва до отжига

Анализируя полученные результаты, можно утверждать, что синтез наночастиц гексаферрита бария осуществляется через промежуточные соединения: магеммит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, виттерит BaCO_3 и Ва-шпинель.

Метод рентгеновской дифракции образцов после отжига при 1000°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. 7.

Результаты мессбауэровских измерений, которые также указывают на наличие двух фаз, представлены на рис. 8 и в табл. 5.

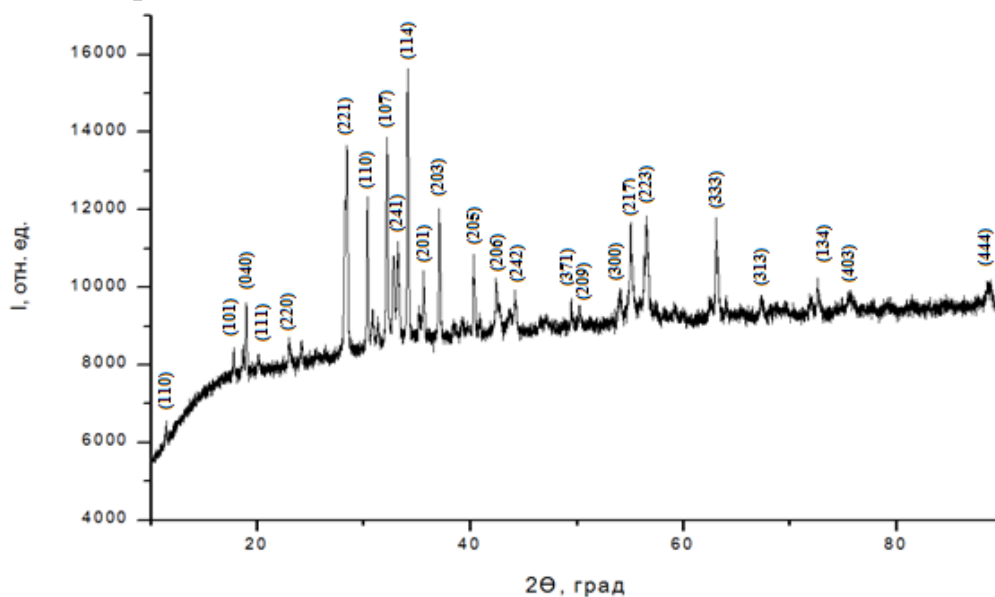


Рисунок 7 – Характерная рентгеновская дифрактограмма фаз гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

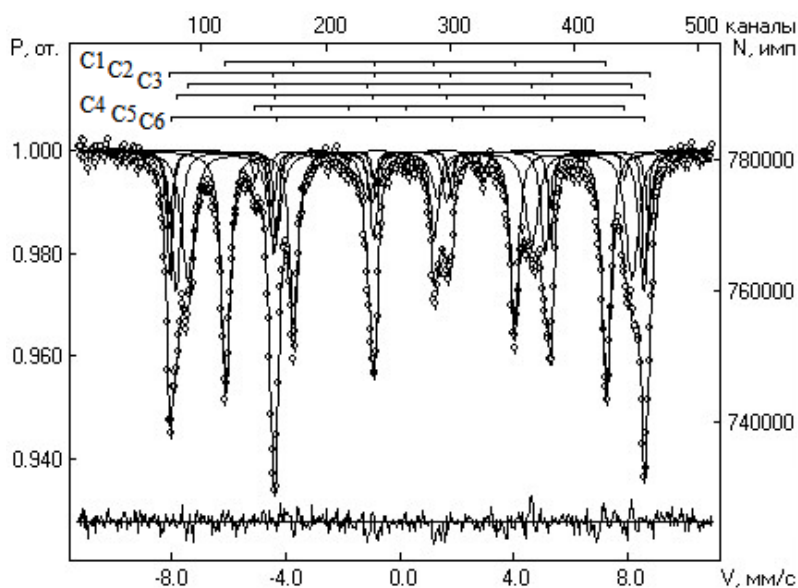


Рисунок 8 – Мессбауэровский спектр спеченного образца $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

Таблица 5 – Мессбауэровские параметры образца нанопорошка с Ва после отжига

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

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

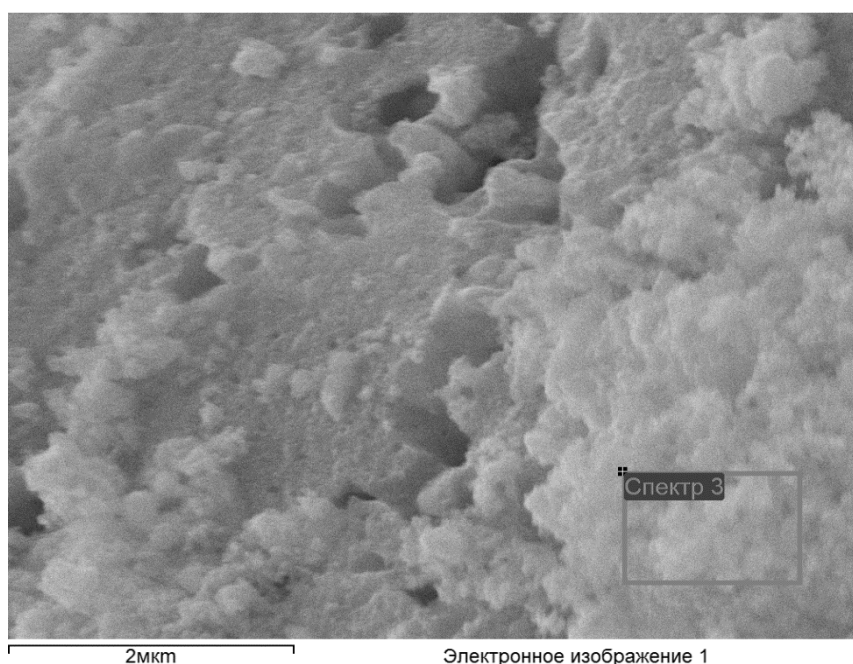


Рисунок 9 – Изображение образца с Ва до отжига. Увеличение в 20000 раз, ускоряющее напряжение 20 кВ

Анализ картинок после спекания показал, что произошло формирование произвольно ориентированных пластинчатых зерен. Зерна имели характерные размеры от 90 до 250 нм. Помимо наноразмерных частиц были 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. Причина присутствия этой фазы в порошке, возможно, объясняется недостаточными температурой и временем отжига. Спектральный анализ зерен показал наличие всех трех элементов, где атомное соотношение Ba к Fe соответствует химической формуле гексаферрита бария.

Высокотемпературный отжиг полученного нанопорошка с Ba в течение двух часов при температуре 1150-1200 °C позволяет получить полностью однофазные образцы $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Аналогичные исследования были проведены для образцов стронциевого гексаферрита. Отжиг полученного нанопорошка со Sr в течение трех часов при температуре 1150-1175 °C позволяет полностью избавиться от гематита и получить чистый гексаферрит стронция с параметрами решетки $a = 5,882 \text{ \AA}$, $c = 23,056 \text{ \AA}$.

Для повышения однородности размеров наночастиц гексаферритов типа M предложена модификация технологии. 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.

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 °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 °C 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 °C в течение 1,5 часов. Затем порошок отжигали на воздухе в течение 3 часов при 1000 °C.

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 были получены наноразмерные частицы гексаферрита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ размером 60-130 нм.

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

Степень магнитной текстуры заготовки гексаферрита после прессования определяется формой частиц порошка гексаферрита и однородностью их распределения по размерам, с одной стороны, а также 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.

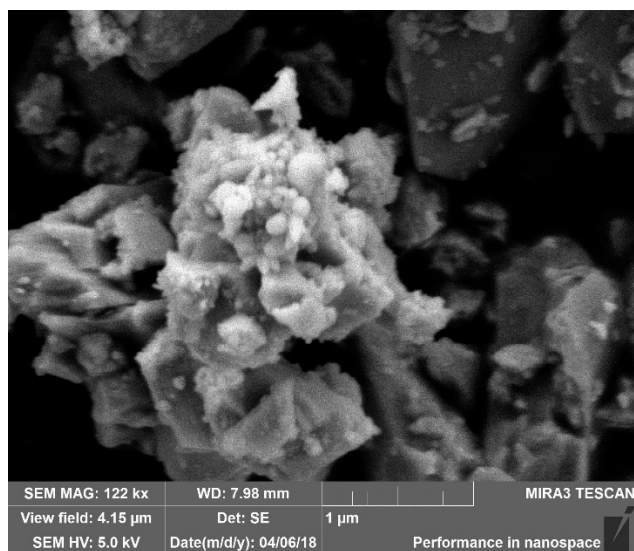
На рис. 10 представлены изображения порошков гексаферритов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, полученных при использовании разных технологий. Видно, что порошок, полученный по керамической технологии, обладает частицами неправильной формы, для размера частиц характерен большой разброс по значениям (рис. 10, а). В то же время, для порошков, полученных методом химического соосаждения, частицы характеризуются правильной пластинчатой формой и существенно меньшим разбросом по размеру (рис. 10, б и в).

Из имеющихся порошков гексаферритов были спрессованы по 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.

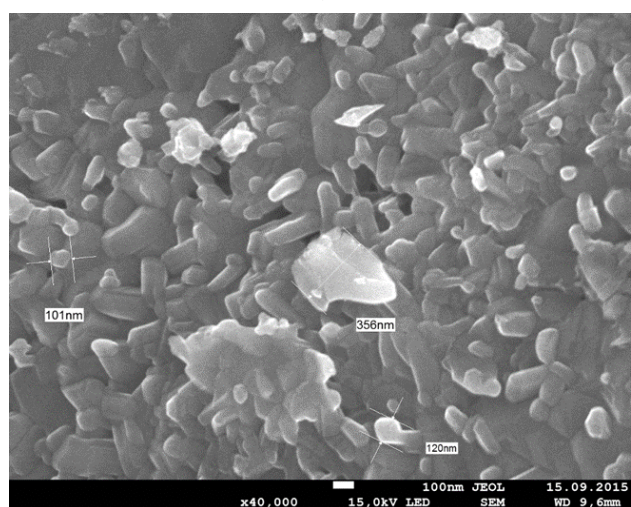
После прессования сырые заготовки сушились в естественных условиях в течение двух суток, после чего проводилась операция спекания в печи с резистивным нагревом при температуре 1200 °С в течение двух часов.

Степень магнитной текстуры образцов оценивалась по формуле:

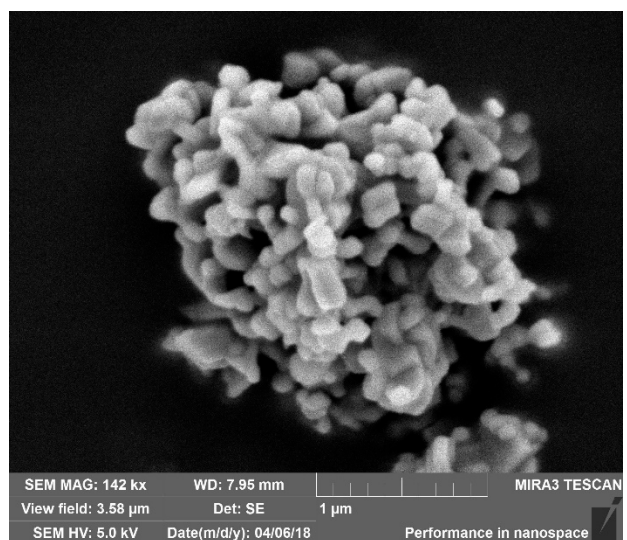
$$D = \left[1 - \frac{B_{r\perp}}{B_{r\parallel}} \right] \cdot 100, \quad (3)$$



а)



б)



в)

Рисунок 10 - Изображения порошков гексаферритов: $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (а – керамическая технология; б – технология хим. соосаждения); $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (в – технология хим. соосаждения)

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

В табл. 6 представлены определенные средние значения степени магнитной текстуры изученных порошков.

Таблица 6 – Значения степени магнитной текстуры пластин гексаферритов в зависимости от технологии получения ферритового порошка

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

Как видно из результатов табл. 6, 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.

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 BiFeO_3 .
4. Предполагается, что проявление сегнетоэлектрических свойств $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ обусловлено фиксацией 180° -х доменных стенок на границах зерен феррита,

образованных диэлектрической прослойкой B_2O_3 , и возникновением вследствие этого электрической поляризации, а также наличием в ячейках $BaFe_{12}O_{19}$ и $SrFe_{12}O_{19}$ нецентросимметричного искаженного октаэдра FeO_6 , являющегося электрическим диполем.

5. Полученные результаты открывают перспективы применения $BaFe_{12}O_{19}$ и $SrFe_{12}O_{19}$ 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 $BaFe_{12}O_{19}$, $SrFe_{12}O_{19}$. 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 $BaFe_{12}O_{19}$ он составил 70-140 нм (патент РФ № 2611442), для $SrFe_{12}O_{19}$ – 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.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Костишин В.Г., Тимофеев А.В., Читанов Д.Н. Особенности получения наноразмерных порошков гексаферрита бария $BaFe_{12}O_{19}$ методом соосаждения прекурсоров в полимере // Химическая технология, 2018, № 1, с. 11-15.
2. Костишин В.Г., Тимофеев А.В., Ковалев А.Н. Мультиферроидные свойства гексагональных бариевых ферритов // Журнал неорганической химии, 2016, Т. 61, № 2, с. 234-237.
3. Костишин В.Г., Андреев В.Г., Тимофеев А.В. Исследование мультиферроидных свойств поликристаллического гексаферрита бария // Неорганические материалы, 2016, Т. 52, № 1, с. 9-12.
4. Костишин В.Г., Панина Л.В., Кожитов Л.В., Тимофеев А.В., Зюзин А.К., Ковалев А.Н. О возможности синтеза гексагональной ферритовой керамики $BaFe_{12}O_{19}$, $SrFe_{12}O_{19}$ и $PbFe_{12}O_{19}$ с мультиферроидальными свойствами // Журнал технической физики, 2015, Т. 85, № 8, с. 85-90.

5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. 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.

14. 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.

15. 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.

16. 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.

17. 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.

18. 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.

19. 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.

20. 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.

21. 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.

22. 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.

23. 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.