

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МАРГАНЕЦ-ЗАМЕЩЕННОГО ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ М И W ТИПА

С.А. Гудкова¹, В.Е. Живулин³, Г.М. Зирник¹, Д.А. Винник^{1,2,3}

¹ Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия

³ Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Аннотация. Статья посвящена синтезу и изучению структуры гексаферрита стронция и гексаферрита стронция, легированного марганцем. Образцы получены при различных температурах в диапазоне 1100–1300 °С методом твердофазного синтеза. Проведен рентген-фазовый анализ, установлены зависимости параметров решетки основных фаз от температуры синтеза. Обнаружено, что при температуре 1300 °С из карбоната стронция и оксида железа (III) образуется однофазный гексаферрит стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ М типа, однако при той же температуре, но добавлении в шихту оксида марганца приводит к изменению типа феррита с М на W.

Ключевые слова: гексаферрит стронция, легирование марганцем, кристаллическая структура

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-15-2023-448).

Для цитирования: Синтез и кристаллическая структура марганец-замещенного гексаферрита стронция М и W типа / С.А. Гудкова, В.Е. Живулин, Г.М. Зирник, Д.А. Винник // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 1. С. 186–190. DOI: 10.14529/chem250118

Original article
DOI: 10.14529/chem250118

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF M- AND W-TYPE MANGANESE-SUBSTITUTED STRONTIUM HEXAFERRITE

S.A. Gudkova¹, V.E. Zhivulin³, G.M. Zirnik¹, D.A. Vinnik^{1,2,3}

¹ Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Russia

² St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

³ South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

Abstract. The article is devoted to the synthesis and study of the structure of strontium hexaferrite and manganese doped strontium hexaferrite. The samples were obtained at various temperatures in the range of 1100–1300 °C by solid-state reaction. An X-ray diffraction (XRD) analysis was carried out and the dependence of the lattice parameters of the main phases on the synthesis temperature was determined. It was found that at 1300 °C strontium carbonate and iron (III) oxide form a pure M-type strontium hexaferrite $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, however, at the same temperature, but the addition of manganese (III) oxide to the charge leads to a change in the type of ferrite from M- to W-type.

Keywords: strontium hexaferrite, manganese doping, crystal structure

Acknowledgments. The work was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (agreement No. 075-15-2023-448).

For citation: Gudkova S.A., Zhivulin V.E., Zirnik G.M., Vinnik D.A. Synthesis and crystal structure of M- and W-type manganese-substituted strontium hexaferrite. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(1):186–190. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250118

Введение

Гексагональные ферриты M типа $AFe_{12-x}Me_xO_{19}$ известны своими неординарными магнитными свойствами, способностью модифицировать свойства материала благодаря вытянутой вдоль оси с кристаллической решетки и возможностью замещения ионов железа в пяти неэквивалентных по кислородному окружению позициях, которые в свою очередь определяют магнитную подрешетку материала. Магнитный момент иона-заместителя и позиция, в которой произошло замещение, определяет суммарный магнитный момент системы, увеличивая ее либо уменьшая. Наиболее изученный гексаферрит по части замещения является гексаферрит бария. Известны процессы замещения такими элементами как Mn [1, 2], Co [3, 4], Ti [5], Al [6], Zr [7], Ni, Cu [8] и др., причем максимальная степень замещения определяется условиями синтеза гомогенного образца. Также замещение проводят и по центральному иону, в этом случае к примеру барий частично удаётся заместить на Ca, Sr, Pb [9–11]. Замещение центрального иона создает условия для образования электрических диполей, что, как следствие, может влиять на механизм проводимости в материале. Большинство работ посвященных механизму замещения в гексаферритах нацелены на изменение электро-физических характеристик, магнитных свойств или регулирования частоты ферромагнитного резонанса. При этом публикаций, посвященных изучению условий перехода одного типа кристаллической решетки в другой, смене типа магнитной подрешетки не обнаружено. Данная статья направлена на изучение условий синтеза гексагональных ферритов стронция, осуществляющих переход от кристаллической решетки M типа к W.

Экспериментальная часть

Для получения серии образцов с общей формулой $SrFe_{12-x}Mn_xO_{19}$ ($x = 0; 2$) были использованы порошки оксидов железа (Fe_2O_3) и марганца (Mn_2O_3), а также карбоната бария ($BaCO_3$). Все используемые химические реактивы имели квалификацию ЧДА. Синтез проводили при температурах 1100, 1200, 1250 и 1300 °C.

Исходные вещества были взяты в заданных стехиометрических отношениях. Шихта компонентов была приготовлена путём смешения индивидуальных оксидов и их тщательного перетирания в течение 30 минут в агатовой ступе. В табл. 1 представлен расчет массовой доли исходных веществ, необходимых для синтеза образцов из смеси исходных компонентов. Далее полученная шихта была спрессована в таблетки размером около 20 мм в диаметре. Спекание образцов было произведено в трубчатой печи (SiC нагреватели) с программируемым терморегулятором. В качестве инертной подложки был использован платиновый лист. Скорость нагрева печи составляла 400 °C/ч. Скорость охлаждения печи до 900 °C составляла 100 °C/ч, при меньших температурах скорость охлаждения не контролировали. Образцы были охлаждены с печью.

Таблица 1

Расчет массовой доли компонентов

№	Количество молей вещества			Расчет массы навески на 15 г, г			Хим. формула
	$SrCO_3$	Fe_2O_3	Mn_2O_3	$SrCO_3$	Fe_2O_3	Mn_2O_3	
1	1	6	0	2,003	12,997	0,000	$SrFe_{12}O_{19}$
2	1	5,5	1	1,871	11,129	2,000	$SrFe_{10}Mn_2O_{19}$

С использованием вышеописанного метода синтеза было получено восемь керамических образцов гексаферрита стронция и гексаферрита стронция с степенью замещения марганца равного двум.

Данные о фазовом составе образцов была получены при помощи порошкового рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV (излучение Cu K α , скорость регистрации 5 °/мин) в геометрии Брэгг – Брентано.

Обсуждение результатов

На рис. 1 изображены спектры рентгеновской дифракции образцов, полученные для порошков гексаферрита стронция, синтезированных при температуре 1100, 1200, 1250 и 1300 °C. Литературные данные для $SrFe_{12}O_{19}$ и Fe_2O_3 также представлены в виде штрихграмм. Из рис. 1 видно, что до температуры спекания в 1300 °C образуется двухфазная смесь, основной фазой которой является гексаферрит стронция $SrFe_{12}O_{19}$, а примесной – гематит α - Fe_2O_3 . Следует отметить,

что с ростом температуры содержание примесной фазы постепенно снижается, при достижении температуры в 1300 °С наличия примесной фазы зафиксировано не было. Расчет параметров кристаллической решетки был выполнен с использованием метода полнопрофильного анализа по Ритвельду. Расчет был проведён в автоматическом режиме с использованием программного комплекса Match. Результаты расчёта представлены в табл. 2. Присутствие примесной фазы при 1100 °С приводит к значительному снижению параметра c элементарной ячейки, в то время как в диапазоне температур 1200–1300 °С параметры кристаллической решетки гексаферрита стронция изменяются в пределах погрешности и соотношение c/a остается постоянным.

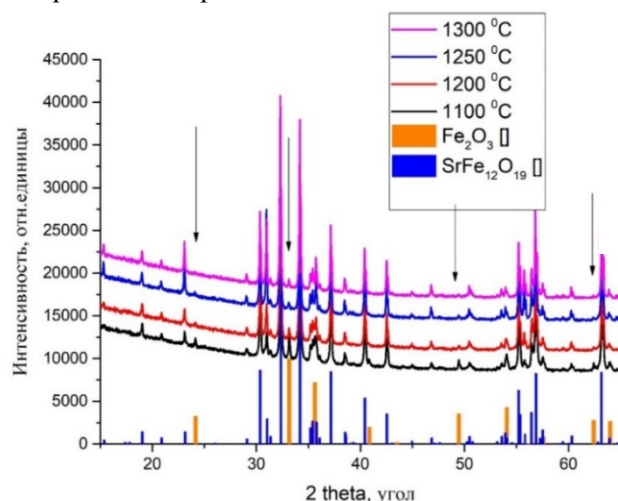


Рис. 1. Дифрактограммы образцов гексаферрита стронция, полученных при температуре $T = 1100$ °С, $T = 1200$ °С, $T = 1250$ °С, $T = 1300$ °С. Штрихами обозначены литературные данные [12–13]

Феррит SrFe₁₂O₁₉ относится к гексагональным ферритам М типа, легирование которого удаётся успешно провести путём добавления оксидов или карбонатов соответствующих ионов в качестве компонентов шихты. В табл. 1 представлен расчет шихты для легирования гексаферрита стронция ионами марганца. На рис. 2 отображены полученные от гексаферрита стронция дифрактограммы для образцов, синтезированных при разных температурах. Следует отметить, что уже при 1100 °С образуется однофазный легированный марганцем гексаферрит стронция. В то же время в образце чистого гексаферрита стронция в отличие от нелегированного образца при температуре 1100 °С зафиксировано наличие примесной фазы гематита α -Fe₂O₃. Таким образом, диапазон температур получения не содержащего посторонних фаз гексагонального феррита при легировании снизился до 1100–1250 °С.

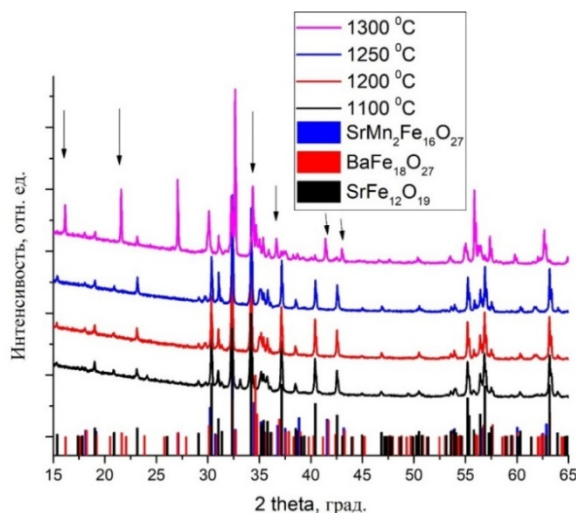


Рис. 2. Дифрактограммы образцов гексаферрита стронция, замещенных марганцем, полученных при температуре $T = 1100$ °С, $T = 1200$ °С, $T = 1250$ °С, $T = 1300$ °С. Штрихами обозначены литературные данные [13–15]

При температуре спекания в 1300 °С протекающая химическая реакция твердофазного синтеза отличается от предполагаемой реакции (в ходе которой предположительно должен был образовываться гексаферрит М типа), согласно схеме



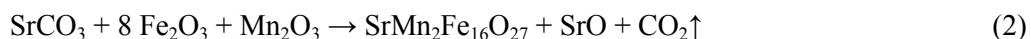
Установлено, что в ходе реакции образуется гексагональный феррит W типа. Полученная фаза идентифицируется как $\text{SrMn}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$, то есть гексагональный феррит стронция, у которого параметр a кристаллической решетки практически совпадает с М типом, а параметр c в полтора раза больше. Рассчитанные по методу Ритвельда параметры решетки гексаферрита стронция М и W типа представлены в табл. 2.

Таблица 2

Параметры кристаллической решетки

№	Брутто	$T, ^\circ\text{C}$	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	c/a	$V, \text{\AA}^3$
1	$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	1100	5,8873	22,8289	3,88	685,248
2		1200	5,8808	23,0661	3,92	690,844
3		1250	5,88545	23,0593	3,92	691,731
4		1300	5,88506	23,0504	3,92	691,372
5	$\text{SrFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$	1100	5,8886	22,926	3,89	688,481
6		1200	5,8852	23,0475	3,92	691,316
7		1250	5,8760	22,9474	3,91	686,166
8		1300	5,9150	32,8422	5,55	995,119

Таким образом, предполагаемая схема реакции получения феррита W типа из шихты аналогичного состава, но в температурной области около 1300 °С (см. табл. 1), будет выглядеть как реакция с дефицитом стронция:



Важно отметить, что в реакции (2) как побочный продукт может образовываться не только SrO, но и, предположительно, нестехиометрический SrO_x [16]. Однако использование данной формулы усложняет представление записи протекающей реакции с точки зрения материального баланса. По данной причине, мы представили схему (2) только для случая получения SrO. Согласно данным дифракции при 1300 °С образуется гомогенный феррит. Предположение о присутствии аморфного оксида стронция SrO_x основано на выводах авторов публикации [17] о сегрегации оксида бария на поверхности гексаферрита бария при легировании марганцем.

Закключение

С помощью методов рентгеновской дифракции установлено, что легирование марганцем гексаферрита стронция приводит к снижению диапазона температур получения гомогенного образца с 1200–1300 °С до 1100–1250 °С. При температуре 1100 °С образуется примесная фаза гематита при получении гексаферрита стронция. При замещении марганцем при температуре синтеза выше 1250 °С происходит образование W типа феррита $\text{SrMn}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$.

Список источников

1. Adeela N., Khan U., Iqbal M. // J. Alloys Compd. 2016. V. 686, P. 1017. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.06.239.
2. Thang P.D., Tiep N.H., Ho T.A. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 867, P. 158794. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.158794
3. Liu Y., Drew M.G.B., Liu Y. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2010. V. 322, No. 7. P. 814. DOI: 10.1016/j.jmmm.2009.11.009.
4. Chawla S.K., Mudsainiyan R.K., Meena S.S. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2014. V. 350, P. 23. DOI: 10.1016/j.jmmm.2013.09.007
5. Kai Huang, Jiangying Yu, Li Zhang et al. // J. Alloy Compd. 2020. V. 825, P. 154072. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.154072.

6. Rapljenović Ž., Novosel N., Dominko D. et al. // J. Alloy Compd. 2022. V. 895, No. 2. 162660. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.162660.
7. Liu C., Xu Q., Tang Y. et al. // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4, P. 9532. DOI: 10.1039/C6TC03430F.
8. Sözeri H., Deligöz H., Kavas H. et al. // Ceram. Int. 2014 V. 40, No. 6. P. 8645. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.01.082.
9. Pullar R.C. // Prog. Mater. Sci. 2012. V. 57, No. 7. P. 1191. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2012.04.001.
10. Chauhan C., Gor A.A., Gupta T. et al. // Ceram. Int. 2022. V. 48, No. 14. P. 20134. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.03.292.
11. Chen X., Wang S., Gao H. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2024. V. 110, P. 578. DOI: 10.1007/s10971-022-05937-3.
12. Morris M.C., McMurdie H.F., Evans E.H. et al. Standard X-ray Diffraction Powder Patterns Section 18 – Data for 58 Substances. Monogr. 25. Washington: Natl. Bur. Stand., 1981. P. 37.
13. Morris M.C., McMurdie H.F., Evans E.H. et al. Standard X-ray Diffraction Powder Patterns Section 18 – Data for 58 Substances. Monogr. 25. Washington: Natl. Bur. Stand., 1981. P. 69.
14. Leccabue F., Muzio A.O., Safei Eldin Kany et al. // J. Magn. Magn. Mater. 1987. V. 68, No. 2. P. 201. DOI: 10.1016/0304-8853(87)90275-7.
15. Braun P.B. // Philips Res. Rep. 1957. V. 12, P. 491.
16. Kuniaki T., Kenji M., Hiroaki U. // Appl. Phys. Lett. V. 81, No. 20. P. 3882. DOI: 10.1063/1.1520706
17. Pesin L.A., Gudkova S.A., Zhivulin V.E. et al. // J. Struct. Chem. 2023. V. 64, P. 2358. DOI:10.1134/S0022476623120077

Гудкова Светлана Александровна – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник – заместитель заведующего лабораторией, Московский физико-технический институт, Москва, Россия. E-mail: svetlanagudkova@yandex.ru

Живулин Владимир Евгеньевич – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории роста кристаллов НОЦ «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: zhivulinve@mail.ru

Зирник Глеб Михайлович – аспирант, младший научный сотрудник, Московский физико-технический институт, Москва, Россия. E-mail: zirnik.gm@mipt.ru

Винник Денис Александрович – доктор химических наук; ведущий научный сотрудник, Московский физико-технический институт, Москва, Россия; профессор, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия; доцент, заведующий кафедрой материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: vinnikda@susu.ru

Статья поступила в редакцию 25 октября 2024 г.

The article was submitted 25 October 2024.