

# Физическая химия и физика металлургических систем

УДК 548.55

DOI: 10.14529/met160101

## ПОЛУЧЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ СВИНЦА ИЗ РАСТВОРА

Д.А. Винник

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск

Представлены результаты проведенного исследования возможности получения монокристаллических структур гексагонального феррита бария свинца из высокотемпературного раствора на основе оксида свинца методом спонтанной кристаллизации на воздухе. Для проведения экспериментов использовали резистивную печь в прецизионных ПИД регулятором температуры. Выращенные монокристаллы состава  $Ba_{1-x}Pb_xFe_{12}O_{19}$  при  $x = 0,2; 0,45; 0,8$  имели характерную гексагональную огранку, размер до 3 мм. Полученные образцы исследовали с помощью растрового электронного микроскопа. Проведен также рентгенофазовый анализ полученных образцов, рассчитаны параметры ячейки. Образцы исследованы с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии. Проведена оценка влияния замещения свинцом бария на структуру и свойства материала. Для состава  $Ba_{0,2}Pb_{0,8}Fe_{12}O_{19}$  параметры решетки равны:  $a = 5,8917(12) \text{ \AA}$ ,  $c = 23,173(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 696,60(19) \text{ \AA}^3$ . Влияния замещения бария свинцом на свойства матрицы гексаферрита бария незначительны, что позволяет применять данную методику для получения частично замещенных по железу монокристаллических структур на основе гексаферрита бария свинца.

*Ключевые слова:* феррит бария свинца; монокристаллы; магнитные материалы.

### Введение

Первый простейший вид феррита – магнетит (магнитный железняк) известен человечеству более 2500 лет. В середине XIX века П. Лист определил химический состав магнитных окислов –  $MeO$  ( $Me$  – Mg, Mn, Zn, Ni, Cu) и  $Fe_2O_3$ . М.Т. Вейс измерил магнитные свойства магнетита: определил величину магнитного насыщения и температуры точки Кюри. В начале XX века Гильперт зарегистрировал первый объект интеллектуальной собственности – патент – на применение этих материалов для высокочастотных сердечников [1].

К настоящему времени известен ряд ферритомангнитных структур: шпинели, гексагональные ферриты (магнетоплюмбиты), гранаты, перовскиты (ортоферриты). В таких структурах анионом является кислород. При описании их кристаллической решетки можно использовать принцип плотнейшей упаковки анионов, так как размеры кислорода в большинстве случаев значительно больше катионов. Анионы могут образовывать плотнейшую упаковку по одному из возможных типов. Катионы располагаются в образованных анионами пустотах [2].

*Ферриты со структурой шпинели.* Формула шпинели в общем виде имеет вид  $MeFe_2O_4$  (где  $Me$  – это  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  или комбинация  $Li^+ + Fe^{3+}$  в равных атомных долях. Эти феррита кристаллизуются в кубической кристаллической решетке, пространственная группа  $Fd\bar{3}m$ .

*Ферриты со структурой граната.* Формула ферритов с кристаллической решеткой, изотропной гранату  $Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$  или  $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2$ , имеет вид  $Me_3Fe_2(FeO_4)_3$ , где  $Me$  – ион иттрия  $3+$  или одного из лантаноидов. Ферриты со структурой граната имеют кубическую кристаллическую решетку, пространственную группу  $Ia\bar{3}d$ .

*Ферриты со структурой перовскита.* Формула этого типа ферритов  $RFeO_3$ , где  $R$  – PЗЭ. Их также называют ортоферритами. Они имеют ромбическую структуру типа искаженной структуры минерала перовскита  $CaTiO_3$ . Пространственная группа  $R\bar{3}m$ . Структура ферритов типа перовскита, как и другие ферриты других структур, позволяет создавать изоморфные замещения в достаточно широких диапазонах концентраций. Ортоферриты – антиферромагнетики и только при очень низких температурах (несколько градусов К и ниже) становятся ферримангнетиками.

*Ферриты со структурой магнетоплюмбита.* Природный магнетоплюмбит имеет формулу  $PbFe_{7,5}Mn_{3,5}Al_{0,5}Ti_{0,5}O_{19}$ . Структуру такого типа имеет только один гексагональный феррит – гексаферрит бария/стронция, химическая формула которого в общем виде имеет вид  $MeFe_{12}O_{19}$ , где  $Me$  – Ba, Sr. Ферриты со структурой магнетоплюмбита имеют гексагональную кристаллическую решетку, пространственную группу  $P63/mmc$ .

Гексагональные ферриты были открыты в 50-х годах XX века. Интерес к этим материалам остае-

ся высоким и особенно возрос в последние годы. Усилия ученых направлены на разработку новых методов получения магнитных материалов и на модифицирование структур известных кристаллических матриц. Установлено, что функциональные свойства ферритов бария могут быть значительно изменены путем частичного или полного замещения катионов примесными атомами. Такое изменение структуры позволяет значительно варьировать свойства ферритов бария, в частности изменить степень одноосной магнитной анизотропии, величину коэрцитивной силы, температуру точки Кюри [3–16].

Ферриты бария нашли применение в различных отраслях науки и техники в качестве магнитотвердых материалов для постоянных магнитов и магнитных композитов, устройств хранения информации, магнитооптических устройств [17–19]. В последние годы гексагональные ферриты все чаще находят применение в устройствах миллиметрового, суб-терагерцового диапазонов частот. Такими устройствами являются, например, перестраиваемые резонаторы [7, 20–25], изоляторы [25] и радиопоглощающие покрытия, в которых гексаферриты бария применяют как в виде пленок, так и в виде объемных материалов [7].

К настоящему времени разработано множество способов, обеспечивающих получение ферритов бария в разной форме. Например, для получения тонких пленок применяют жидкофазную эпитаксию [26], импульсное лазерное осаждение [27–28], трафаретную печать [29], осаждение металлоорганических соединений [5]. Основными способами получения нано- и микрочастиц являются методы химического соосаждения [30], гидротермальный [31], золь-гель [32], метод окисления в расплаве [4], спекание [33], механотермическая обработка [34] и метод микроэмульсии [35]. Объемные монокристаллы получают методами зонной плавки [36] или из раствора [37–38]. Наиболее подробно гексагональные ферриты рассмотрены в обзорной статье [39].

Автором данной публикации ранее была проведена серия экспериментов по росту монокристаллов гексагональных ферритов – гексаферрита бария и структур на их основе – из растворов на основе оксида натрия; в составе авторских коллективов опубликован ряд работ [40–47]. Поиск альтернативных и более эффективных растворителей обусловлен в первую очередь необходимостью создания в процессе роста кристаллов физико-

химических условий, обеспечивающих достижение максимальной степени замещения при выращивании легированных монокристаллических матриц. Результаты работы по получению монокристаллической матрицы гексаферрита бария свинца представлены в данной работе.

## Экспериментальная часть

Для проведения экспериментальной работы по получению монокристаллов гексаферрита бария свинца использовали резистивную печь с прецизионный ПИД-регулятором температуры. Максимальная рабочая температура составляла 1300 °С. Печь позволяла использовать тигли объемом до 30 мл. Более подробная информация об установке приведена в [48].

Для выращивания монокристаллов гексаферрита бария свинца  $Ba_{1-x}Pb_xFe_{12}O_{19}$  в качестве исходных компонентов использовали оксиды свинца, железа и карбонат бария. Вещества были предварительно просушены в сушильном шкафу при температуре 400 °С в течение 6 ч. Затем шихту перетирала в агатовой ступе и засыпали в платиновый тигель объемом 30 мл. Вес шихты составлял 20 г. Затем тигель помещали в резистивную печь и нагревали до температуры 1260 °С при скорости 200 °С/ч. Для гомогенизации раствора систему выдерживали в течение 3 ч. При реализации спонтанной кристаллизации включали охлаждение со скоростью 4,5 °С/ч. При температуре 900 °С печь отключали. Полученные кристаллы отделяли от растворителя кипячением в азотной кислоте. Состав исходной шихты приведен в табл. 1.

В результате проведенных экспериментов были получены черные кристаллы с характерной гексагональной огранкой размером до 3 мм. Для проведения исследования порошковых образцов отбирали единичные наиболее ограненные монокристаллы (не более пяти из каждого эксперимента), перетирала в агатовой ступе.

Порошковые образцы исследовали методами:

1) растровой электронной микроскопии (Jeol JSM7001F с энергодисперсионным спектрометром Oxford INCA X-max 80 для элементного анализа);

2) порошковой дифрактометрии (Rigaku Ultima IV; измерения проводили в диапазоне углов от 10 до 80° со скоростью до 2 °/мин с использованием излучения  $CuK\alpha$ );

3) дифференциального термического анализа (Netzsch 449C Jupiter; образцы в платиновом тигле нагревали на воздухе со скоростью 2 °С/мин

Таблица 1

Состав исходной шихты

№	Состав, ат. %			Состав, мас. %		
	BaCO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	BaCO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO
1	5,714	34,286	60	5,640	27,383	66,977
2	4,286	25,714	70	4,110	19,957	75,933
3	2,857	17,143	80	2,665	12,939	84,396

Таблица 2

Данные о структуре и свойствах образцов  $Ba_{1-x}Pb_xFeO_{19}$ 

№	$x$	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$V/\text{Å}^3$	$T_C/^\circ\text{C}$
[40]	0	5,8929(4)	23,1943(1)	697,54(7)	455
1	0,23	5,8962(4)	23,1927(1)	698,28(6)	448
2	0,44	5,8948(3)	23,1780(8)	697,51(4)	449
3	0,80	5,8917(12)	23,173(3)	696,60(19)	451

от 25 до 600 °С; температуры Кюри определяли как среднее арифметическое температур пиков на кривой нагрева и охлаждения).

В табл. 2 приведены значения параметров решетки порошковых образцов выращенных монокристаллов, а также значение температуры Кюри. Из приведенных данных видно, что увеличение концентрации свинца в кристаллах не оказывает существенного влияния на магнитные свойства – температуру Кюри. Значения же параметров решетки снижаются с ростом концентрации свинца, что можно объяснить отличием радиусов свинца и бария (для случая КЧ = 6,  $r(\text{Ba}^{2+}) = 1,35 \text{ Å}$ ;  $r(\text{Pb}^{2+}) = 1,19 \text{ Å}$  [49]).

С помощью энергодисперсионного спектрометра установлен химический состав полученных кристаллов. Определены химические формулы образцов –  $Ba_{0,20(3)}Pb_{0,80}Fe_{12}O_{19}$ ,  $Ba_{0,56(2)}Pb_{0,44}Fe_{12}O_{19}$ ,  $Ba_{0,77(2)}Pb_{0,23}Fe_{12}O_{19}$ . Видно, что при увеличении концентрации оксида свинца в растворе происходит увеличение его содержания в кристаллах, так как гексаферрит бария М-типа имеет структуру Pb-содержащего минерала магнетоплюмбит [50]. Атомы свинца распределены по шести расщеплен-

ным позициям  $12j$  с заполнением 1/6. Эти позиции находятся в плоскости  $ab$  и не оказывают влияния на симметрию [51].

### Выводы

В результате проведенной экспериментальной работы установлен комплекс физико-химических параметров, обеспечивающий стабильное образование фазы гексаферрита бария  $Ba_{1-x}Pb_xFe_{12}O_{19}$  со степенью замещения  $x$  до 0,8. Установлено влияние замещения на параметры решетки состава. Так, для состава  $Ba_{0,2}Pb_{0,8}Fe_{12}O_{19}$  параметры решетки равны:  $a = 5,8917(12) \text{ Å}$ ,  $c = 23,173(3) \text{ Å}$ ,  $V = 696,60(19) \text{ Å}^3$ . Проведены исследования полученных образцов с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии. Значительного влияния замещения бария свинцом на свойства матрицы гексаферрита бария не обнаружено. Таким образом данная методика может быть использована для получения частично замещенных по железу монокристаллических структур на основе гексаферрита бария свинца.

Исследование поддержано Российским фондом фундаментальных исследований, проект N 16-08-01043.

### Литература/References

1. Ситидзе Ю., Сато Х. Ферриты. М.: Мир, 1964. 408 с. [Shichize Yu., Sato H. *Feraito* [Ferrites]. Nichihan Kogyo Shinbunsha Publ., 1960. (in Jap.)]
2. Журавлев Г.И. Химия и технология ферритов. Л.: Химия, 1970. 193 с. [Zhuravlev G.I. *Khimiya i tekhnologiya ferritov* (Chemistry and Technology of Ferrites). Leningrad, Khimiya Publ., 1970. 193 p.]
3. Chen D., Liu Y., Li Y., Yang K., Zhang H. Microstructure and Magnetic Properties of Al-Doped Barium Ferrite With Sodium Citrate as Chelate Agent. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2013, vol. 337, pp. 65–69. DOI: 10.1016/j.jmmm.2013.02.036
4. Dhage V.N., Mane M.L., Keche A.P., Birajdar C.T., Jadhav K.M. Structural and Magnetic Behaviour of Aluminium Doped Barium Hexaferrite Nanoparticles Synthesized by Solution Combustion Technique. *Physica B*, 2011, vol. 406, pp. 789–793. DOI: 10.1016/j.physb.2010.11.094
5. Harward I., Nie Y., Chen D., Baptist J., Shaw M.J., Liskova E.J., Visnovsky S., Siroky P., Lesnak M., Pistora J., Celinski Z. Physical Properties of Al Doped Ba Hexagonal Ferrite Thin Films. *Journal of Applied Physics*, 2013, no. 113, 043903. DOI: 10.1063/1.4788699
6. Pieper M.W., Morel A., Kools F. NMR Analysis of La+Co Doped M-Type Ferrites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2002, vol. 242–245, pp. 1408–1410. DOI: 10.1016/S0304-8853(01)00963-5
7. Marino-Castellanos P.A., Anglada-Rivera J., Cruz-Fuentes A., Lora-Serrano R. Magnetic and Microstructural Properties of the  $Ti^{4+}$ -Doped Barium Hexaferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2004, no. 280, pp. 214–220. DOI: 10.1016/j.jmmm.2004.03.015
8. Zhang H., Liu Zh., Ma Ch., Yao X., Zhang L., Wu M. Preparation and Microwave Properties of Co- and Ti-Doped Barium Ferrite by Citrate Sol-Gel Process. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, vol. 80, pp. 129–134. DOI: 10.1016/S0254-0584(02)00457-1
9. Grusková A., Sláma J., Dosoudil R., Kevická D., Jančárik V., Tóth I. Influence of Co–Ti Substitution on Coercivity in Ba Ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2002, vol. 242–245, pp. 423–425. DOI: 10.1016/S0304-8853(01)01139-8

10. Tsutaoka T., Koga N. Magnetic Phase Transitions in Substituted Barium Ferrites  $\text{BaFe}_{12-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0-5$ ). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2013, vol. 325, pp. 36–41. DOI: 10.1016/j.jmmm.2012.07.050
11. Teh G.B., Saravanan N. A Study of Magnetoplumbite-Type (M-T) Cobalt-Titanium-Substituted Barium Ferrite,  $\text{BaTi}_x\text{Co}_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$  ( $x = 1-6$ ). *Materials Chemistry and Physics*, 2007, vol. 105, pp. 253–259. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2007.04.054
12. Sláma J., Grusková A., Pápanová M., Kevická D., Jančárik V., Dosoudil R., Mendoza-Suárez G., González-Angeles A. Properties of M-type Barium Ferrite Doped by Selected Ions. *Journal of Electrical Engineering*, 2005, vol. 56, no. 1–2, pp. 21–25.
13. Marino-Castellanos P.A., Moreno-Borges A.C., Oronzo-Melgar G., Garcia J.A., Govea-Alcade E. Structural and Magnetic Study of the  $\text{Ti}^{4+}$ -Doped Barium Hexaferrite Ceramic Samples: Theoretical and Experimental Results. *Physica B.*, 2011, vol. 406, pp. 3130–3136. DOI: 10.1016/j.physb.2011.03.084
14. Mallick K.K., Shepherd P., Green R.J. Magnetic Properties of Cobalt Substituted M-Type Barium Hexaferrite Prepared by Co-Precipitation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, vol. 312, pp. 418–429. DOI: 10.1016/j.jmmm.2006.11.130
15. Rane M.V., Bahadur D., Kulkarni S.D., Date S.K. Magnetic Properties of NiZr Substituted Barium Ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, vol. 195, pp. 256–260. DOI: 10.1016/S0304-8853(99)00041-4
16. Vinnik D.A., Ustinov A.B., Zhrebtsov D.A., Vitko V.V., Gudkova S.A., Zakharchuk I., Lähderanta E., Niewa R. Structural and Millimeter-Wave Characterization of Flux Grown Al Substituted Barium Hexaferrite Single Crystals. *Ceramics International*, 2015, no. 41 (10), pp. 12728–12733. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.06.105
17. Geok B.T., Nagalingam S., Jefferson D. A. Preparation and Studies of Co(II) and Co(III)-Substituted Barium Ferrite Prepared by Sol-Gel Method. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, no. 101, pp. 158–162. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2006.03.008
18. Zhang W., Peng B., Zhang W., Zhou S., Schmidt H. Ultra Large Coercivity in Barium Ferrite Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2010, no. 322, pp. 1859–1862. DOI: 10.1016/j.jmmm.2009.12.041
19. Xu H., Zhang W., Peng B., Zhang W. Properties of Barium Hexa-Ferrite Thin Films Dependent on Sputtering Pressure. *Applied Surface Science*, 2011, no. 257, pp. 2689–2693. DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.10.045
20. Ustinov A.B., Tatarenko A. S., Srinivasan G., Balbashov A. M. Al Substituted Ba-Hexaferrite Single-Crystal Films for Millimeter-Wave Devices. *Journal of Applied Physics*, 2009, no. 105, pp. 105–108. DOI: 10.1063/1.3067759
21. Ustinov A.B., Srinivasan G. Subterahertz Excitations and Magnetoelectric Effects in Hexaferrite-Piezoelectric Bilayers. *Applied Physics Letters*, 2008, no. 93, 142503. DOI: 10.1063/1.2996585
22. Popov M., Zavislyak I., Ustinov A., Srinivasan G. Sub-Terahertz Magnetic and Dielectric Excitations in Hexagonal Ferrites. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2011, no. 47, pp. 289–294. DOI: 10.1109/TMAG.2010.2091677
23. Popov M.A., Zavislyak I.V., Srinivasan G. Sub-THz Dielectric Resonance in Single Crystal Yttrium Iron Garnet and Magnetic Field Tuning of the Modes. *Journal of Applied Physics*, 2011, vol. 110, 024112. DOI: 10.1063/1.3607873
24. Song Y.-Y., Ordóñez-Romero C. L., Wu. M. Millimeter Wave Notch Filters Based on Ferromagnetic Resonance in Hexagonal Barium Ferrites. *Applied Physics Letters*, 2009, no. 95, 142506. DOI: 10.1063/1.3246170
25. Harris V.G. Modern Microwave Ferrites. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2012, vol. 48, pp. 1075–1104. DOI: 10.1109/TMAG.2011.2180732
26. Wang S.G., Yoon S.D., Vittoria C. Microwave and Magnetic Properties of Double-Sided Hexaferrite Films on (111) Magnesium Oxide Substrates. *Journal of Applied Physics*, 2002, vol. 92, pp. 6728–6732. DOI: 10.1063/1.1517749
27. Lebedev S.V., Patton C.E., Wittenauer M.A., Saraf L.V., Ramesh R. Frequency and Temperature Dependence of the Ferromagnetic Resonance Linewidth in Single Crystal Platelets and Pulsed Laser Deposited Films of Barium Ferrite. *Journal of Applied Physics*, 2002, vol. 91, pp. 4426–4431. DOI: 10.1063/1.1450057
28. Song Y.-Y., Das J., Wang Z., Tong W., Patton C.E. In-Plane  $c$ -Axis Oriented Barium Ferrite Films With Self-Bias and Low Microwave Loss. *Applied Physics Letter*, 2008, vol. 93, 172503. DOI: 10.1063/1.3010374
29. Chen Y., Smith I., Geiler A.L., Vittoria C., Zagorodnii V., Celinski Z., Harris V.G. Realization of Hexagonal Barium Ferrite Thick Films on Si Substrates Using a Screen Printing Technique. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2008, vol. 41, 095006. DOI: 10.1088/0022-3727/41/9/095006
30. Junliang L., Ping L., Xingkai Z., Dongjun P., Peng Z., Ming Z. Synthesis and Properties of Single Domain Sphere-Shaped Barium Hexa-Ferrite Nano Powders Via an Ultrasonic-Assisted Co-Precipitation Route. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2015, vol. 23, pp. 46–52. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2014.08.001
31. Yamauchi T., Tsukahara Y., Sakata T., Mori H., Chikata T., Katoh S., Wada Y. Barium Ferrite Powders Prepared by Microwave-Induced Hydrothermal Reaction and Magnetic Property. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009, vol. 321, pp. 8–11. DOI: 10.1016/j.jmmm.2008.07.005

32. Meng Y.Y., He M.H., Zeng Q., Jiao D.L., Shukla S., Ramanujan R.V., Liu Z.W. Synthesis of Barium Ferrite Ultrafine Powders by a Sol-Gel Combustion Method Using Glycine Gels. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, vol. 583, pp. 220–225. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.08.156
33. Almeida R.M., Paraguassu W., Pires D.S., Corre R.R., Araujo Paschoal C.W. Impedance Spectroscopy Analysis of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> M-Type Hexaferrite Obtained by Ceramic Method. *Ceramics International*, 2009, vol. 35, pp. 2443–2447. DOI: 10.1016/j.ceramint.2009.02.020
34. Molaei M.J., Ataie A., Raygan S., Rahimpour M.R., Picken S.J., Tichelaar F.D., Legarra E., Plazaola F. Magnetic Property Enhancement and Characterization of Nano-Structured Barium Ferrite by Mechano-Thermal Treatment. *Materials Characterization*, 2012, vol. 63, pp. 83–89. DOI: 10.1016/j.matchar.2011.11.004
35. Gao X. Du Y., Liu X., Xu P., Han X. Synthesis and Characterization of Co–Sn Substituted Barium Ferrite Particles by a Reverse Microemulsion Technique. *Materials Research Bulletin*, 2011, vol. 46, pp. 643–648. DOI: 10.1016/j.materresbull.2011.02.002
36. Balbashov A.M., Egorov S.K. Apparatus for Growth of Single Crystals of Oxide Compounds by Floating Zone Melting With Radiation Heating. *Journal of Crystal Growth*, 1981, no. 52, pp. 498–504. DOI: 10.1016/0022-0248(81)90328-6
37. Gambino R.J., Leonhard F. Growth of Barium Ferrite Single Crystals. *Journal of American Ceramic Society*, 1961, no. 44, pp. 221–224. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1961.tb15364.x
38. Bugaris D.E., Loye H.-C. Materials Discovery by Flux Crystal Growth: Quaternary and Higher Order Oxides. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, vol. 51, pp. 3780–3811. DOI: 10.1002/anie.201102676
39. Pullar R.C. Hexagonal Ferrites: A Review of the Synthesis, Properties and Applications of Hexaferrite Ceramics. *Progress in Materials Science*, 2012, vol. 57, pp. 1191–1334. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2012.04.001
40. Винник Д.А., Жеребцов Д.А., Машковцева Л.С. Выращивание легированных монокристаллов феррита бария из флюса. Доклады академии наук. 2013. Т. 449, № 2. С. 1–2. [Vinnik D.A., Zherebtsov D.A., Mashkovtseva L.S. (Growing Doped Barium Ferrite Single Crystals Using the Flux Method). *Doklady Physical Chemistry*, 2013, no. 449, pp. 39–40. DOI: 10.1134/S0012501613030044]
41. Vinnik D.A., Zherebtsov D.A., Mashkovtseva L.S., Nemrava S., Bischoff M., Perov N.S., Semisalova A.S., Krivtsov I.V., Isayenko L.I., Mikhailov G.G., Niewa R. Growth, Structural and Magnetic Characterization of Al-Substituted Barium Hexaferrite Single Crystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, no. 615, pp. 1043–1046. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.07.126
42. Vinnik D.A., Zherebtsov D.A., Mashkovtseva L.S., Nemrava S., Perov N.S., Semisalova A.S., Krivtsov I.V., Isaenko L.I., Mikhailov G.G., Niewa R. Ti-Substituted BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> Single Crystal Growth and Characterization. *Crystal Growth and Design*, 2014, no. 14, pp. 5834–5839. DOI: 10.1021/cg501075c
43. Vinnik D.A., Zherebtsov D.A., Mashkovtseva L.S., Nemrava S., Semisalova A.S., Galimov D.M., Isaenko L.I., Niewa R. Structural and Magnetic Characterization of Co- and Ni-substituted Barium Hexaferrite Single Crystals Growth. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, no. 628, pp. 480–484. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.12.124
44. Vinnik D.A., Tarasova A., Zherebtsov D.A., Mashkovtseva L.S., Gudkova S.A., Nemrava S., Yakushechkina A.K., Semisalova A.S., Isaenko L.I., Niewa R. Cu-Substituted Barium Hexaferrite Crystal Growth and Characterization. *Ceramics International*, 2015, no. 41, pp. 9172–9176. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.03.051
45. Vinnik D.A., Zherebtsov D.A., Mashkovtseva L.S., Nemrava S., Yakushechkina A.K., Semisalova A.S., Gudkova S.A., Anikeev A.N., Perov N.S., Isaenko L.I., Niewa R. Tungsten Substituted BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> Single Crystal Growth and Characterization. *Materials Chemistry and Physics*, 2015, no. 155, pp. 99–103. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2015.02.005
46. Shlyk L., Vinnik D.A., Zherebtsov D.A., Hu Z., Kuo C.-Y., Chang C.-F., Lin H.-J., Yang L.-Y., Semisalova A.S., Perov N.S., Langer T., Pottgen R., Nemrava S., Niewa R. Single Crystal Growth, Structural Characteristics and Magnetic Properties of Chromium Substituted M-Type Ferrites. *Solid State Sciences*, 2015, vol. 50, pp. 23–31. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2015.10.005
47. Vinnik D.A., Semisalova A.S., Yakushechkina A.K., Nemrava S., Gudkova S.A., Zherebtsov D.A., Perov N.S., Isaenko L.I., Niewa R. Growth, Structural and Magnetic Characterization of Zn-Substituted Barium Hexaferrite Single Crystals. *Materials Chemistry and Physics*, 2015, no. 163, pp. 416–420. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2015.07.059
48. Винник Д.А. Резистивная печь для выращивания монокристаллов. Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 9. – С. 153–154. [Vinnik D.A. [Resistive furnace for the single crystal growth]. *Butlerov Communications*, 2014, vol. 39, pp. 153–154. (in Russ.)]
49. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica*, 1976, vol. 32, pp. 751–767. DOI: 10.1107/S0567739476001551
50. Adelsköld V. X-ray Studies on Magneto-Plumbite, PbO·6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Other Substances Resembling “Beta-Alumina”, Na<sub>2</sub>O·11Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Arkiv for Kemi Mineralogioch Geologi*, 1938, vol. 12A, pp. 1–9.
51. Aidelberg J., Flicstein J., Schieber M. Cellular Growth in BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> Crystals Solidified from Flux Solvent. *J. Crystal Growth*, 1974, vol. 21, pp. 195–202. DOI: 10.1016/0022-0248(74)90005-0

Винник Денис Александрович, канд. техн. наук, доцент кафедры физической химии, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; vinnikda@susu.ru.

Поступила в редакцию 30 ноября 2015 г.

---

DOI: 10.14529/met160101

### PRODUCTION OF BARIUM LEAD HEXAFERRITE SINGLE CRYSTALS FROM THE FLUX

D.A. Vinnik, vinnikda@susu.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The results of the research of the hexaferrite single crystal growth from the PbO barium lead flux by spontaneous crystallization are presented. For the growth experiments the resistive furnace with the PID temperature controller was used. Single crystals of the  $Ba_{1-x}Pb_xFe_{12}O_{19}$  composition at  $x = 0.2; 0.45; 0.8$  have typical hexagonal shape and sizes up to 3 mm. The grown crystals were tested with the scanning electron microscopy. An X-ray analysis of the samples was done and cell parameters were calculated. The differential scanning calorimeter was used to obtain the temperature of the phase transformation. The influence of the Pb substitution on the structure and properties was detected. For the  $Ba_{0.2}Pb_{0.8}Fe_{12}O_{19}$  composition cell parameters are  $a = 5.8917(12) \text{ \AA}$ ,  $c = 23.173(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 696.60(19) \text{ \AA}^3$ . The influence of lead substitution on the barium ferrite properties is not high. According to these results the presented method can be used for the growth of partially substituted single crystalline materials based on  $Ba_{1-x}Pb_xFe_{12-y}Me_yO_{19}$ .

*Keywords: barium ferrite; single crystal growth; magnetic materials.*

Received 30 November 2015

---

#### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Винник, Д.А. Получение монокристаллов гексаферрита бария свинца из раствора / Д.А. Винник // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2016. – Т. 16, № 1. – С. 7–12. DOI: 10.14529/met160101

#### FOR CITATION

Vinnik D.A. Production of Barium Lead Hexaferrite Single Crystals from the Flux. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2016, vol. 16, no. 1, pp. 7–12. (in Russ.) DOI: 10.14529/met160101