

ПОЛУЧЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{BaFe}_{10,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_{19}$ ИЗ РАСТВОРАД.А. Винник¹, И. Захарчук², Э. Ляхдеранта²¹ Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск,² Лаппеенрантский технологический университет, г. Лаппеенранта, Финляндия

Представлены результаты выращивания монокристаллов, исследования кристаллической структуры и магнитных свойств частично замещенного марганцем гексаферрита бария состава $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$. Монокристаллы были выращены из раствора на основе Na_2O методом спонтанной кристаллизации на воздухе с применением резистивной печи с прецизионным ПИД регулятором. Были получены черные непрозрачные гексагонально ограненные кристаллы $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ со степенью замещения $x = 1,5$ размером до 8 мм.

Полученные кристаллы исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (Jeol JSM7001F с энергодисперсионным спектрометром Oxford INCA X-max 80 для элементного анализа); порошковой дифрактометрии (Rigaku Ultima IV; измерения проводили в диапазоне углов от 10 до 80° со скоростью до 2 °/мин с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$); дифференциального термического анализа (Netzsch 449C Jupiter; образцы в платиновом тигле нагревали на воздухе со скоростью 2 °C/мин от 25 до 600 °C; температуры Кюри определяли как среднее арифметическое температур пиков плавления и кристаллизации); магнитометрии (Quantum Design, MPMS XL).

По полученным дифрактограммам были рассчитаны параметры решетки. Так, для состава $\text{BaFe}_{10,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_{19}$ параметры решетки равны $a = 5,8946(2) \text{ \AA}$, $c = 23,1870(6) \text{ \AA}$, $V = 697,73(3) \text{ \AA}^3$.

Проведена оценка влияния марганца на значение температуры Кюри. Для степени замещения 1,5 установлено снижение от 455 до 380 °C.

По полученным петлям гистерезиса рассчитаны значения намагниченности насыщения и коэрцитивной силы. Для монокристаллических образцов состава $\text{BaFe}_{10,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_{19}$ намагниченность насыщения составила 237,3 кА/м, коэрцитивная сила – 1 Э при комнатной температуре.

Ключевые слова: феррит бария свинца; легирование марганцем; монокристаллы; магнитные материалы.

Введение

Гексаферрит бария традиционно используется в качестве постоянных магнитов, например, для двигателей, а также в СВЧ-генераторах [1]. Ферриты М-типа являются в настоящее время наиболее важными поглощающими материалами из-за их диэлектрических и магнитных потерь в полосе частот миллиметрового диапазона. Частичная замена железа и бария различными элементами в кристаллической структуре матрицы $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ со структурой магнетоплюмбита является эффективным методом для модификации и оптимизации этих диэлектрических и магнитных характеристик, а также физических свойств в целом. Наиболее эффективным с точки зрения варьирования свойств исходной матрицы является замещение железа различными количествами различных металлов, что приводит к значительному изменению магнитных характеристик, например, понижению коэрцитивной силы и/или изменению формы петли гистерезиса.

Так, в работе [2] представлены результаты комплексного легирования феррита бария составов $\text{BaCo}_{0,8}\text{Ti}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Fe}_{10,27}\text{O}_{19}$ и $\text{BaMn}_{1,6}\text{Ti}_{1,6}\text{Fe}_{8,8}\text{O}_{19}$ в целях достижения широкополосного характера поглощения в диапазоне частот 8,5–11,8 ГГц. Комплексное замещение титаном и кобальтом или марганцем снижает значение коэрцитивной силы

гексаферрита бария уже при низких степенях замещения. Образцы с высокими характеристиками магнитной восприимчивости, коэрцитивной силой и петлей гистерезиса позволяют достигать большее поглощение микроволновых волн [3].

Проведенный анализ литературы показал, что практически все опубликованные материалы содержат результаты исследования влияния именно комплексного легирования на свойства исходной матрицы гексаферрита бария. Было найдено лишь несколько научных работ, посвященных получению и исследованию структуры и свойств монозамещенных марганцем структур на основе $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [4–5]. В данной статье представлены результаты выращивания монокристаллов состава $\text{BaFe}_{10,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_{19}$, а также исследования его структуры и свойств.

Экспериментальная часть

Методом спонтанной кристаллизации были получены монокристаллы частично замещенного марганцем гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ размером до 8 мм со степенью замещения x , равной 1,5. В качестве исходных компонентов использовали оксиды железа (Fe_2O_3) и марганца (MnO), а также карбонаты натрия и бария. В качестве растворителя использовали карбонат натрия. Оптимальное соотношение кристалл/растворитель

было выбрано на основе ранее опубликованных литературных данных [6]. Состав исходной шихты представлен в табл. 1.

Предварительно прокаленные при температуре 500 °С компоненты взвешивали в заданном соотношении, перетирали в агатовой ступе и помещали в платиновый тигель. Выращивание монокристаллов проводили в резистивной фехральной печи с прецизионным регулированием температуры. Более подробно конструкция установки рассмотрена в работе [7].

Порошковые и монокристаллические образцы исследовали следующими 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 CuKα);

3) дифференциального термического анализа (Netzsch 449C Jupiter; образцы в платиновом тигле нагревали на воздухе со скоростью 2 °С/мин от 25 до 600 °С; температуры Кюри определяли как среднее арифметическое температур пиков плавления и кристаллизации);

4) магнитометрии (Quantum Design, MPMS XL).

Применяемая методика роста кристаллов из раствора позволяет снизить температуру процесса до уровня ниже 1300 °С, что значительно ниже, чем в расплавных методах. Например, в работах [8–9] представлены результаты роста гексаферрита бария при температуре 2500 °С в газовом потоке и 1650 °С при повышенном давлении. Снижение температуры роста кристаллов позволяет лучше контролировать химический состав питающего расплава, так как снижает его испарение. Химиче-

ский состав полученных образцов представлен в табл. 2.

Параметры элементарной ячейки, полученные из порошковых дифрактограмм, приведены в табл. 3. В сравнении с литературными данными для чистого гексаферрита бария, замена Fe на марганец приводит только к незначительным изменениям параметров элементарной ячейки: уменьшению параметра *c* и увеличению параметра *a*. Это приводит к небольшому изменению объема, который может указывать на изовалентную замену Fe³⁺ на Mn³⁺ с практически тем же ионным радиусом [10]. При изовалентном замещении следует ожидать достижения большей степени замещения, чем при гетеровалентном, так как оно не требует образования дефектов для восстановления баланса заряда [11]. Качественно подобная зависимость параметров элементарной ячейки BaFe_{12-x}Mn_xO₁₉ была ранее представлена в работе [5].

Температурная зависимость намагниченности (рис. 1) была измерена в диапазоне температур 3–400 К в двух режимах: охлаждение в нулевом внешнем магнитном поле (ZFC) и охлаждение в магнитном поле *B* = 0,002 Тл (FC). В режиме ZFC образец охлаждали от комнатной температуры до 3 К в нулевом магнитном поле, затем включали заданное магнитное поле *B* = 0,002 Тл, и измеряли значения магнитного момента образца при постепенном увеличении температуры. Измерения температурной кривой FC проводили при охлаждении образца от 400 К в магнитном поле *B* = 0,002 Тл. Изотермы намагниченности были получены в диапазоне магнитных полей ±1 Тл при температурах 3, 100, 300 К (рис. 2). Измерения температурной зависимости намагниченности насыщения проводили при охлаждении образца во внешнем магнитном поле 0,8 Тл (рис. 3).

Таблица 1

Состав исходной шихты

MnO	Fe ₂ O ₃	BaCO ₃	Na ₂ CO ₃
14,674	49,552	13,607	22,166

Таблица 2

Химические формула и состав выращенных монокристаллов

Химическая формула	Состав, мол. %			
	Mn	Fe	Ba	(Fe+Mn)/Ba
BaFe _{10,5} Mn _{1,5} O ₁₉	4,64	32,51	3,14	11,83

Таблица 3

Параметры ячейки, температура Кюри, намагниченность насыщения BaFe_{10,5}Mn_{1,5}O₁₉ в сравнении с литературными данными для BaFe₁₂O₁₉ [12–15]

Источник	Формула	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³	<i>T</i> _С , °С	<i>M</i> _с , кА/м	<i>H</i> _с , Э
[12]	BaFe ₁₂ O ₁₉	5,893	23,194	697,5	–	–	–
[13]	BaFe ₁₂ O ₁₉	–	–	–	457	–	–
[14]	BaFe ₁₂ O ₁₉	–	–	–	–	269	6700
[15]	BaFe ₁₂ O ₁₉	–	–	–	–	–	360
Данная работа	BaFe _{10,5} Mn _{1,5} O ₁₉	5,8946(2)	23,1870(6)	697,73(3)	380	237,3	1

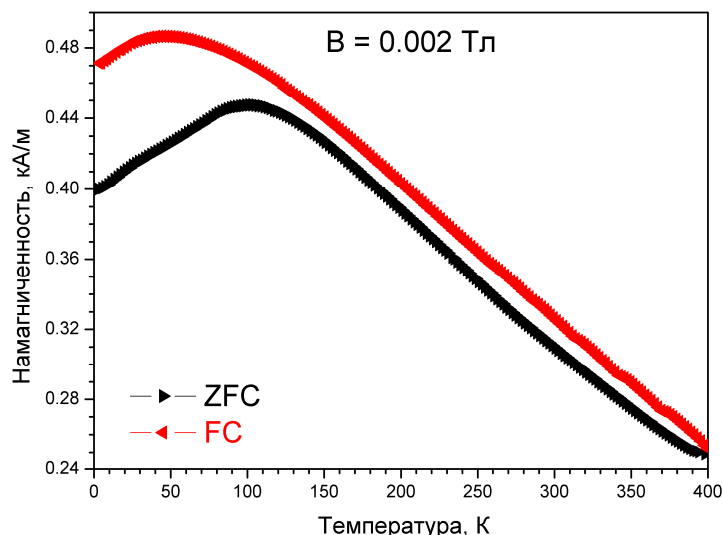


Рис. 1. Температурная зависимость намагниченности $\text{BaFe}_{10.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{19}$, измеренная во внешнем магнитном поле $B = 0,002$ Тл

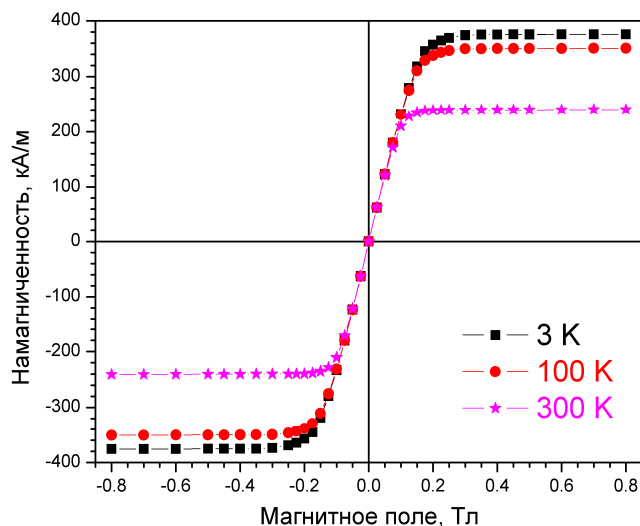


Рис. 2. Изотермы намагниченности при температурах $T = 3, 100, 300$ К

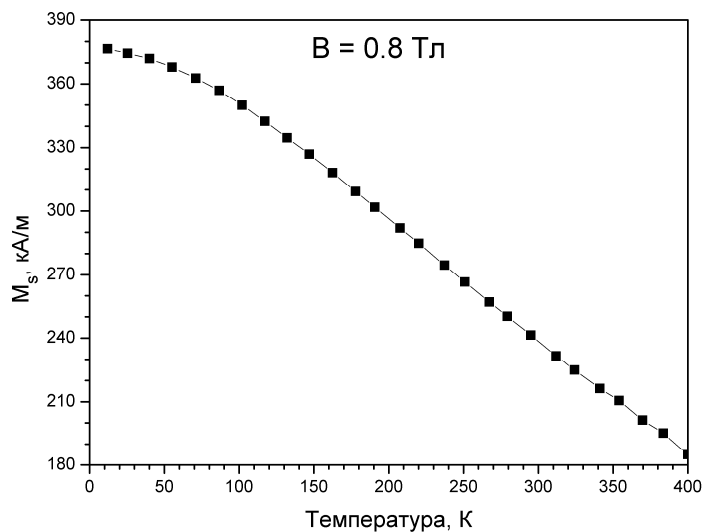


Рис. 3. Температурная зависимость намагниченности насыщения, измеренная в магнитном поле $B = 0,8$ Тл

Магнитные и структурные характеристики замещенных гексаферритов бария зависят от относительного количества магнитных ионов (железо и марганец) в материале, а также их степени окисления (Fe^{2+}/Fe^{3+} , $Mn^{2+}/Mn^{3+}/Mn^{4+}$). Магнитная структура замещенных марганцем бариевых гексаферритов была исследована в статье [5]. Фу и др. [16] определили, что валентность марганца в поликристаллическом $BaFe_{12-x}Mn_xO_{19}$ была в основном $3+$. Также в работе о степенях окисления Mn и Fe в разных оксидах [17] было показано, что в бариевых гексаферритах катионы железа и марганца окислены до трехвалентного состояния. Кристаллизация образцов на воздухе должна привести к более высокой степени окисления Mn.

Температурная зависимость намагниченности в слабом магнитном поле, представленная на рис. 1, демонстрирует необратимое поведение и небольшую спиновую фрустрацию. Данное поведение может быть объяснено дефектами кристаллической структуры, вследствие встраивания атомов марганца в кристаллическую решетку. Снижение значения намагниченности FC при температурах ниже 50 К повторяет поведение кривой ZFC, и может быть следствием эффекта памяти, который не полностью разрушен слабым внешним магнитным полем при температуре 400 К. Магнитные параметры, такие как намагниченность насыщения M_s , коэрцитивная сила H_c , остаточная намагниченность M_r , могут быть получены из изотерм намагниченности $M(H)$, представленных на рис. 2. По сравнению с литературными данными для $BaFe_{12}O_{19}$ [14] намагниченность насыщения при комнатной температуре уменьшилась до 237,3 кА/м при добавлении марганца для указанной степени замещения 1,5.

Изменение намагниченности насыщения с температурой $M_s(T)$ представлено на рис. 3. Намагниченность насыщения увеличивается линейно по мере уменьшения температуры и насыщается при низких температурах. Данное поведение намагниченности насыщения типично для ферритов с магнетопломбитной структурой. Уменьшение намагниченности насыщения по сравнению со стехиометрическим гексаферритом бария [17] связано с замещением атомов железа атомами марганца. Замещение атомов железа ослабляет суперобменное взаимодействие между подрешетками железа $Fe_A^{3+} - O - Fe_B^{3+}$, разрушая коллинеарность магнитной решетки материала. Похожее снижение магнитных свойств наблюдалось авторами и в других замещенных гексаферритах бария [17–20].

Выводы

В результате проведенного исследования были выращены монокристаллы марганца замещены бария гексаферрита $BaFe_{10,5}Mn_{1,5}O_{19}$. Замена марганцем приводит к искажению кристаллической решетки, что изменяет магнитные характери-

сти. Намагниченности насыщения монокристаллических образцов $BaFe_{10,5}Mn_{1,5}O_{19}$ уменьшается от 269 до 237,3 кА/м при комнатной температуре. Температура Кюри уменьшается в широком диапазоне от 455 до 380 °С.

Исследование поддержано Российским фондом фундаментальных исследований, проект № 16-08-01043.

Литература/References

1. Coey J.M.D. Permanent Magnets: Plugging the Gap. *Scripta Materialia*, 2012, vol. 67, pp. 524–529. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2012.04.036
2. Meshram M.R., Agrawal N.K., Sinha B., Misra P.S. Characterization of M-Type Barium Hexagonal Ferrite-Based wide Band Microwave Absorber. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2004, vol. 271, pp. 207–214. DOI: 10.1016/j.jmmm.2003.09.045
3. Ghasemi A., Morisako A. Static and High Frequency Magnetic Properties of Mn-Co-Zr Substituted Ba-Ferrite. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, vol. 456, pp. 485–491. DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.02.101
4. Sharma P., Rocha R.A., Medeiros S.N., Hallouche B., Paesano Jr. A. Structural and Magnetic Studies on Mechano-synthesized $BaFe_{12-x}Mn_xO_{19}$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, vol. 316, pp. 29–33. DOI: 10.1016/j.jmmm.2007.03.207
5. Sharma P., Rocha R.A., Medeiros S.N., Paesano Jr.A., Hallouche B. Structural, Mössbauer and Magnetic Studies on Mn-Substituted Barium Hexaferrites Prepared by High Energy Ball Milling. *Hyperfine Interactions*, 2007, vol. 175, pp. 77–84. DOI: 10.1007/978-3-540-85559-0_12
6. Gambino R.J., Leonhard F. Growth of Barium Ferrite Single Crystals. *Journal of American Ceramic Society*, 1961, vol. 44, no. 5, pp. 221–224. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1961.tb15364.x
7. Винник Д.А. Резистивная печь для выращивания монокристаллов. Буглеровские 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.)]
8. 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, vol. 52, pt. 2, pp. 498–504. DOI: 10.1016/0022-0248(81)90328-6
9. Bugaris D.E., Loye H.-C. Materials Discovery by Flux Crystal Growth: Quaternary and Higher Order Oxides. *Angewandte Chemie, International Edition*, 2012, vol. 51, no. 6, pp. 3780–3811. DOI: 10.1002/anie.201102676
10. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica*, 1976, vol. A32, pp. 751–767. DOI: 10.1107/S0567739476001551

11. 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, vol. 449, no. 1, pp. 39–40. DOI: 10.1134/S0012501613030044]
12. Townes W.D., Fang J.H., Perrotta A.J. The Crystal Structure and Refinement of Ferromagnetic Barium Ferrite, BaFe₁₂O₁₉. *Zeitschrift für Kristallographie*, 1967, vol. 125, pp. 437–449. DOI: 10.1524/zkri.1967.125.125.437
13. Mou F.-Z., Guan J.-G., Sun Z.-G., Fan X.-A., Tong G.-X. In Situ Generated Dense Shell-Engaged Ostwald Ripening: A Facile Controlled-Preparation for BaFe₁₂O₁₉ Hierarchical Hollow Fiber Arrays. *Journal of Solid State Chemistry*, 2010, vol. 183, no. 3, pp. 736–743. DOI: 10.1016/j.jssc.2010.01.016
14. Pillai V., Kumar P., Multani M.S., Shah D.O. Structure and Magnetic Properties of Nanoparticles of Barium Ferrite Synthesized Using Microemulsion Processing. *Colloids and Surfaces A*, 1993, vol. 80, no. 1, pp. 69–75. DOI: 10.1016/0927-7757(93)80225-4
15. Watanabe K. Growth of Minute Barium Ferrite Single Crystals from a Na₂O–B₂O₃ Flux System. *Journal of Crystal Growth*, 1996, vol. 169, pp. 509–518. DOI: 10.1016/S0022-0248(96)00436-8
16. Fu H., Zhai H.R., Zhang Y.C., Gu B.X., Li J.Y. Magnetic Properties of Mn Substituted Barium Ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1986, vol. 54–57, pp. 905–906. DOI: 10.1016/0304-8853(86)90307-0
17. Vinnik D.A., Zherebtsov D.A., Mashkovtseva L.S., Nemrava S., Semisalova A.S., Galimov D.M., Isaenko L.I., Niew R. Growth, Structural and Magnetic Characterization of Co- and Ni-substituted Barium Hexaferrite Single Crystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 628, pp. 480–484. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.12.124
18. Vinnik D.A., Semisalova A.S., Yakushechkina A.K., Nemrava S., Gudkova S.A., Zherebtsov D.A., Perov N.S., Isaenko L.I., Niew R. Growth, Structural and Magnetic Characterization of Zn-substituted Barium Hexaferrite Single Crystals. *Materials Chemistry and Physics*, 2015, vol. 163, pp. 416–420. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2015.07.059
19. 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., Niew 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
20. 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., Niew R. Tungsten Substituted BaFe₁₂O₁₉ Single Crystal Growth and Characterization. *Materials Chemistry and Physics*, 2015, vol. 155, pp. 99–103. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2015.02.005

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

Захарчук Иван, PhD, научный сотрудник кафедры физики, Лаппеенрантский технологический университет, г. Лаппеенранта, Финляндия; ivan.zakharchuk@lut.fi.

Ляхдеранта Эрkki, профессор, зав. кафедрой физики, Лаппеенрантский технологический университет, г. Лаппеенранта, Финляндия; Erkki.Lahderanta@lut.fi.

Поступила в редакцию 4 января 2016 г.

DOI: 10.14529/met160204

BaFe_{10.5}Mn_{1.5}O₁₉ SINGLE CRYSTAL GROWTH

D.A. Vinnik¹, vinnikda@susu.ru,

I. Zakharchuk², ivan.zakharchuk@lut.fi,

E. Lähderanta², Erkki.Lahderanta@lut.fi

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation,

² Lappeenranta University of Technology, Lappeenranta, Finland

This paper presents the results of single crystal growth and research of the crystal structure of magnetic properties of manganese substituted barium hexaferrite BaFe_{12-x}Mn_xO₁₉ single crystals. Single crystals were grown from Na₂O using the method of spontaneous crystallization. Crystals of BaFe_{12-x}Mn_xO₁₉ with x up to 1.5

and sizes up to 8 mm were obtained. The influence of Fe substitution by Mn on magnetic properties was investigated.

The grown crystals were tested with SEM/EDX. An X-ray analysis of the samples was performed, and lattice parameters were obtained. For the composition $BaFe_{10.5}Mn_{1.5}O_{19}$ lattice parameters were equal to $a = 5.8946(2) \text{ \AA}$, $c = 23.1870(6) \text{ \AA}$, $V = 697.73(3) \text{ \AA}^3$.

The differential scanning calorimeter was used to obtain the temperature of phase transformation. For $x = 1.5$ the Curie temperature decreased from 455 to 380 °C.

For $BaFe_{10.5}Mn_{1.5}O_{19}$ magnetic properties were measured. For single crystal samples saturation magnetization reduced from 269 to 237.3 kA/m, and the coercive force was 1 Oe at room temperature.

Keywords: barium ferrite; Mn doped barium ferrite; single crystal growth; magnetic materials.

Received 4 January 2016

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Винник, Д.А. Получение монокристаллов $BaFe_{10.5}Mn_{1.5}O_{19}$ из раствора / Д.А. Винник, И. Захарчук, Э. Ляхдеранта // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2016. – Т. 16, № 2. – С. 28–33. DOI: 10.14529/met160204

FOR CITATION

Vinnik D.A., Zakharchuk I., Lähderanta E. $BaFe_{10.5}Mn_{1.5}O_{19}$ Single Crystal Growth. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2016, vol. 16, no. 2, pp. 28–33. (in Russ.) DOI: 10.14529/met160204
