

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ФЕРРИТА СТРОНЦИЯ ИЗ РАСТВОРА

Д.А. Винник¹, Л.С. Машковцева¹, С.А. Гудкова^{1, 2}, Д.А. Жеребцов¹

¹ Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск,

² Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный

Представлены результаты эксперимента по получению гексаферрита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ из раствора методом спонтанной кристаллизации на воздухе с применением резистивной печи с прецизионным ПИД регулятором. В качестве основных материалов были применены оксид железа Fe_2O_3 и карбонат стронция SrCO_3 . В качестве растворителя использован расплав карбоната натрия Na_2CO_3 . В результате серии экспериментов получены черные непрозрачные гексагонально ограненные кристаллы размером 2–5 мм и порошки $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Рентгенографическое исследование проводили в диапазоне углов 2θ от 10 до 90° со скоростью 1°/мин на порошковом рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV. Рентгенограммы полученных образцов монокристаллов совпадают с рентгенограммами гексаферрита бария из базы данных. По полученным дифрактограммам были рассчитаны параметры кристаллической решетки: $a = 5,8832(4) \text{ \AA}$, $c = 23,0361(14) \text{ \AA}$, $V = 690,51(6) \text{ \AA}^3$. Эти данные согласуются с литературными источниками. Проведено рентгенографическое исследование закристаллизовавшегося раствора, по результатам которого установлены дополнительные фазы. Исследование полученных кристаллов при помощи электронного микроскопа Jeol JSM-7001F с энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным спектрометром Oxford INCA X-max 80 выявило равномерное распределение ионов железа и стронция. Картирование показало, что монокристаллы являются однофазными и содержат ионы кислорода, железа и стронция.

Ключевые слова: феррит стронция; монокристаллы; растворы; магнитные материалы.

Введение

Ферриты *M*-типа имеют гексагональную структуру и уникальные магнитные свойства. Функциональные свойства ферритов, такие как большая коэрцитивная сила, высокая температура Кюри, химическая и коррозионная стойкость, делают их востребованными для решения многих технических задач. Их применяют не только в катушках индуктивности, но и в качестве сырья для носителей информации [1–3], в магнитооптических устройствах [4]. Известно, что мультиферроидные слоистые структуры феррит-сегнетоэлектрик обеспечивают возможность одновременной широкополосной магнитной и быстродействующей электрической перестройки рабочих характеристик приборов на их основе [5]. Помимо этого, гексаферрит стронция применяют в микроволновых устройствах [6, 7], в том числе в энергосберегающих СВЧ-устройствах с двойным электронным управлением [8] и многослойных сложноструктурированных материалах [9, 10], а также для создания биомаркеров и биосенсоров [11].

Современная технология предоставляет возможность получения магнитных материалов в различной форме: в виде керамики [3, 7, 12], плёнок [13, 14] или монокристаллов [15, 16]. Существует множество методов создания ферритов стронция. Так, например, авторы статей [2, 11, 17, 18] получают наноразмерные кристаллы золь-гель методом. Метод соосаждения популярен благодаря своей простоте и возможности контролировать

размер кристаллов [19]. Предложен метод измельчения и нагревания в шаровой мельнице [20]. Авторы работы [21] применяют поэтапно золь-гель технологию и гидротермальную обработку для создания композитов на основе феррита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Особенностью керамических методов получения материалов является невозможность получить монокристаллы достаточно больших размеров. Для получения материалов в монокристаллическом виде макроразмеров применяют раствор-расплавные методы. В работе [15] представлены результаты получения ферритов стронция в виде объемных монокристаллов из раствора в расплаве на основе NaCl-KCl . Авторы статей [22–24] в качестве растворителя использовали оксид бора B_2O_3 .

Целью данной работы является изучение возможности применения раствора на основе оксида натрия для получения объемных монокристаллов феррита стронция методом спонтанной кристаллизации.

Экспериментальная часть

Для получения кристаллов феррита стронция в качестве исходных компонентов использовали оксид железа (III) Fe_2O_3 , карбонат стронция SrCO_3 , карбонат натрия Na_2CO_3 . Доля растворителя составляла 27,3 мол.%. Выбор раствора на основе оксида натрия обусловлен тем, что он хорошо себя зарекомендовал при выращивании гексаферрита

Таблица 1

Соотношение компонентов в исходной шихте

Компонент	Масса, г	Содержание, мас. %
Fe ₂ O ₃	17,330	70,73
SrCO ₃	2,670	10,90
Na ₂ CO ₃	4,500	18,37

бария [16, 25] Перед взвешиванием все материалы были предварительно прокалены при температуре 500 °С в течение 5 часов. Соотношение компонентов в исходной шихте приведено в табл. 1.

Навеска, общая масса которой составила 24,5 г, была перетёрта в шаровой мельнице до однородного состояния и засыпана в платиновый тигель объёмом 30 мл. Эксперимент проводили в резистивной печи. Для измерения температуры использовали термопару ПР-30/6. В работе [26] представлено детальное описание работы печи.

Вначале проводили гомогенизацию расплава в течение 3 часов при температуре 1260 °С. После этого начинали охлаждение со скоростью 4 °С/ч до температуры 900 °С. Затем печь выключалась и охлаждалась в течение суток до комнатной температуры.

В результате серии экспериментов были получены чёрные гексагональные непрозрачные кристаллы, а также чёрный непрозрачный порошок. Отделение кристаллов от флюса проводили кипячением в 30%-ном водном растворе азотной кислоты.

Рентгенофазовое исследование полученных образцов проводилось на порошковом рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV, а обработка рентгенограмм – с помощью PDXL Integrated X-ray powder diffraction software. Для определения параметров кристаллической решетки полученного материала было отобрано 8 кристаллов, которые были перетёрты в порошок. Рентгенографическое исследование проводили в диапазоне углов 2θ от 10 до 90° со скоростью 1 °/мин.

Исследование морфологии и состава полученных кристаллов проводилось при помощи электронного микроскопа Jeol JSM-7001F с энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным спектрометром Oxford INCA X-max 80 для элементного анализа.

Результаты и обсуждения

В результате рентгенографического исследования образцов было получено 8 рентгенограмм. На рис. 1 приведена рентгенограмма одного из образцов, а также литературная штрих-диаграмма, соответствующая соединению SrFe₁₂O₁₉ [27]. Рентгенограмма подтверждает однофазность полученного материала.

Отдельно на рис. 2 представлен участок в диапазоне углов от 25 до 40°, из которого видно, что пики рентгенограммы полученного материала полностью совпадают с пиками рентгенограммы из работы [27].

Анализ рентгенографических данных позволил определить параметры ячеек образцов, два из которых представлены ниже. Для сравнения приведены параметры кристаллической решетки для гексаферрита стронция из работы [27] (табл. 2).

Для более детального анализа условий эксперимента и его оптимизации было проведено рентгенографическое исследование остатков раствора. Полученная рентгенограмма приведена на рис. 3.

Очевидно, на рентгенограмме присутствуют пики, соответствующие трём соединениям: SrFe₁₂O₁₉, FeNaO₂ и Sr₂Fe₂O₅. Такой набор фаз показывает

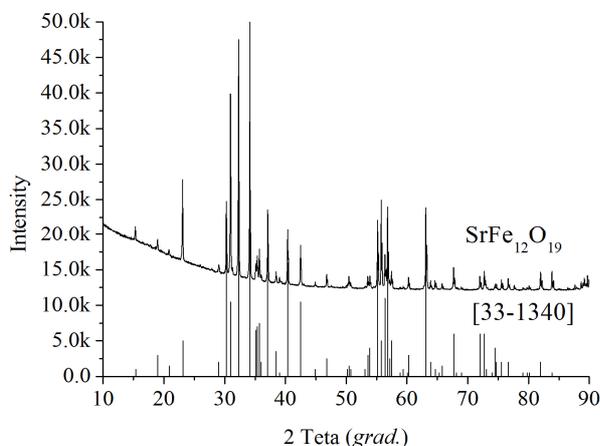


Рис. 1. Рентгенограмма полученного в эксперименте материала (вверху) и данные [27] (внизу)

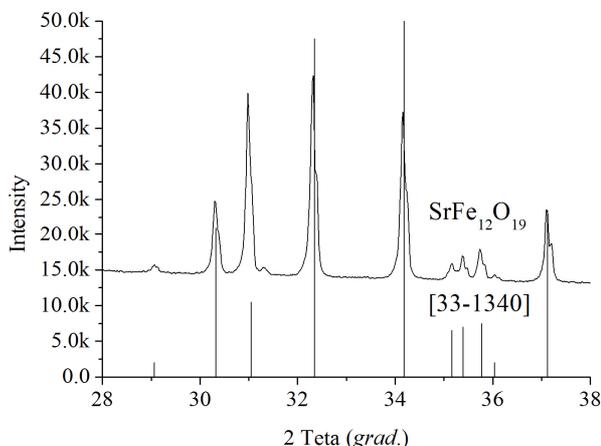


Рис. 2. Увеличенный участок рентгенограммы полученного материала (вверху) и данные [27] (внизу)

Таблица 2

Параметры кристаллической ячейки

Параметр решётки	SrFe ₁₂ O ₁₉		SrFe ₁₂ O ₁₉ [28]
a, Å	5,8832(4)	5,8833(3)	5,8824(7)
c, Å	23,0361(14)	23,0379(11)	23,155(3)
V, Å ³	690,51(6)	690,59(5)	693,87(13)

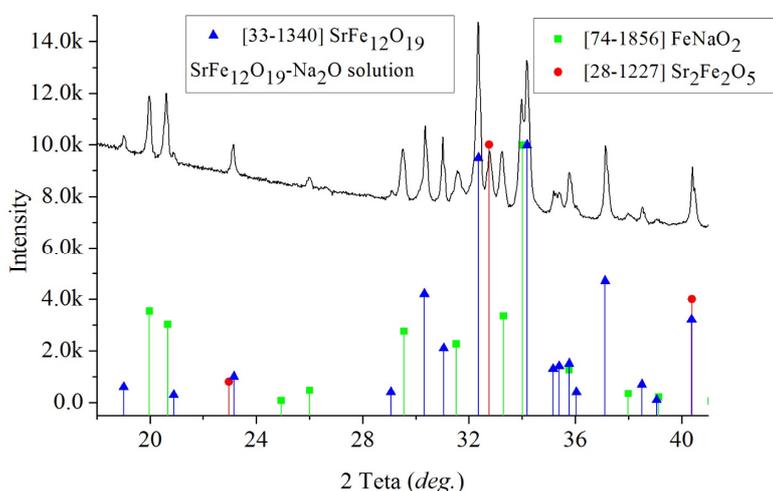


Рис. 3. Рентгенограмма раствора (вверху) и штрих-диаграммы трех найденных фаз: треугольники – SrFe₁₂O₁₉ [27], квадраты – FeNaO₂ [28] и круги – Sr₂Fe₂O₅ [29]

Таблица 3

Усреднённый состав образца SrFe₁₂O₁₉

	O	Fe	Sr
Ат. %	58,83	38,87	2,31

отсутствие карбонатов в расплаве и в целом хорошо соответствует отношению натрия, стронция и железа в шихте.

Исследование элементного состава полученных монокристаллов феррита стронция подтвердило присутствие трёх элементов: O, Fe и Sr. Усреднённое значение количества катионов одного из образцов приведено в табл. 3. Картирование по элементам показало равномерное распределение стронция по всей поверхности, а также наличие только одной фазы в образцах. Как видно из формулы SrFe₁₂O₁₉, соотношение Sr и Fe должно составлять 1/12, в то время как в полученных образцах оно составляет 1/17. Это можно объяснить, вероятно, ограничениями используемого метода определения химического состава. Детальное изучение структуры будет представлено в последующих работах.

Заключение

В работе представлены результаты по получению монокристаллов феррита стронция из раствора на основе оксида натрия методом спонтанной кристаллизации. Проведён рентгенофазовый анализ полученных кристаллов и растворителя. Вычислены значения параметров кристаллической

решётки, которые согласуются с ранее опубликованными данными. Таким образом, можно сделать вывод, что карбонат натрия может быть использован в качестве растворителя для выращивания объемных монокристаллов феррита стронция.

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

Литература/References

- Muller J., Collomb A. A New Representation of the Bipyramidal Site in the SrFe₁₂O₁₉ M-Type Hexagonal Ferrite Between 4.6 and 295 K. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1992, vol. 103, no. 1–2, pp. 194–203. DOI: 10.1016/0304-8853(92)90253-K
- Rezlescu N., Doroftei C., Rezlescu E., Popa P.D. The Influence of Heat-Treatment on Microstructure and Magnetic Properties of Rare-Earth Substituted SrFe₁₂O₁₉. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, vol. 451, no. 1–2, pp. 492–496. DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.04.102
- Guo Z.-B., Ding W.-P., Zhong W., Zhang J.-R., Du Y.-W. Preparation and Magnetic Properties of SrFe₁₂O₁₉ Particles Prepared by the Salt-Melt Method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1997,

vol. 175, pp. 333–336. DOI: 10.1016/S0304-8853(97)00206-0

4. Silva W.M.S., Ferreira N.S., Soares J.M., da Silva R.B., Macêdo M.A. Investigation of Structural and Magnetic Properties of Nanocrystalline Mn-Doped $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ Prepared by Sol-Gel Process. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2015, vol. 395, pp. 263–270. DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.07.085

5. Султанов Р.А., Григорьева Н.Ю., Калинин Б.А. Исследование двойной электронной управляемости дисперсионных характеристик электромагнитно-спиновых волн в сильно анизотропных слоистых мультиферроидных структурах. *Журнал технической физики*. 2014. Т. 84, вып. 11. С. 112–116. [Sultanov R.A., Grigoryeva N.Yu., Kalinikos B.A. Dual Electronic Tunability of the Dispersion Characteristics of Electromagnetic-Spin Waves in High-Anisotropic Layered Multiferroic Structures. *Technical Physics*, 2014, vol. 59, no. 11, pp. 1689–1693. DOI: 10.1134/S1063784214110243]

6. Luo H., Rai B.K., Mishra S.R., Nguyen V.V., Liu J.P. Physical and Magnetic Properties of Highly Aluminum Doped Strontium Ferrite Nanoparticles Prepared by Auto-Combustion Route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2012, vol. 324, pp. 2602–2608. DOI: 10.1016/j.jmmm.2012.02.106

7. Kostishyn V.G., Panina L.V., Kozhitov, 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, pp. 297–300. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.05.024

8. Григорьева Н.Ю., Султанов Р.А., Калинин Б.А. Фазовращатель миллиметрового диапазона длин волн на основе слоистой мультиферроидной структуры гексаферрит-сегнетоэлектрик. *Микроэлектроника СВЧ*. Санкт-Петербург, 2012. С. 313–316. [Grigor'yeva N.Yu., Sultanov R.A., Kalinikos B.A. (Millimeter Wavelength Phase Shifter Based on Multiferroic Layered Structure Hexaferrite-Ferroelectric). *Mikroelektronika SVCh* [RF Microelectronics]. St. Petersburg, 2012, pp. 313–316. (in Russ.)]

9. Султанов Р.А., Григорьева Н.Ю., Калинин Б.А. Управляемые слоистые мультиферроидные структуры для микро- и наноэлектроники терагерцового диапазона частот. *Микроэлектроника СВЧ*. Санкт-Петербург, 2012. С. 72–74. [Grigor'yeva N.Yu., Sultanov R.A., Kalinikos B.A. [Managed Multiferroic Layered Structures for Micro- and Nanoelectronics Terahertz Frequency Range]. *Mikroelektronika SVCh* [RF Microelectronics]. St. Petersburg, 2012, pp. 72–74.]

10. Yasukawa Y., Liu X., Morisako A. Observation of Magnetic/Electric Domains and Control of Electric Polarization by Magnetic Field in $\text{BiFeO}_3/\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ Bilayers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2013, vol. 327, pp. 95–102. DOI: 10.1016/j.jmmm.2012.09.049

11. Wong Y.C., Wang J., Teh G.T. Structural and

Magnetic Studies of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ by Sol-Gel Method. *Procedia Engineering*, 2014, vol. 76, pp. 45–52. DOI: 10.1016/j.proeng.2013.09.246

12. 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*, 2015, vol. 400, pp. 327–332. DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.09.011

13. Kang Y.-M., Park J.-B., Kang Y. J., Ahn K. Magnetic Properties of M-Type Sr Hexaferrite/Fe Bilayers. *Thin Solid Films*, 2015, vol. 594, pt. A, pp. 40–44. DOI: 10.1016/j.tsf.2015.10.009

14. Masoudpanah S.M., Ebrahimi S.A. Influence of Metal Precursor on the Synthesis and Magnetic Properties of Nanocrystalline $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ Thin Films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2013, vol. 343, pp. 276–280. DOI: 10.1016/j.jmmm.2013.05.016

15. Arendt R.H. The Molten Salt Synthesis of Single Magnetic Domain $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ Crystals. *Journal of Solid State Chemistry*, 1973, vol. 8, no. 4, pp. 339–347. DOI: 10.1016/S0022-4596(73)80031-3

16. Gambino R.J., Leonhard F. Growth of Barium Ferrite Single Crystals. *Journal of the American Ceramic Society*, 1961, vol. 5, no. 44, pp. 221–224. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1961.tb15364.x

17. Rakshit S.K., Parida S.C., Dash S., Singh Z., Prasad R., Venugopal V. Thermochemical Studies on $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}(\text{s})$. *Materials Research Bulletin*, 2005, vol. 40, no. 2, pp. 323–332. DOI: 10.1016/j.materresbull.2004.10.015

18. Rakshit S.K., Parida S.C., Dash S., Singh Z., Sen B.K., Venugopal V. Thermodynamic Studies on $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}(\text{s})$, $\text{SrFe}_2\text{O}_4(\text{s})$, $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5(\text{s})$ and $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_6(\text{s})$. *Journal of Solid State Chemistry*, 2007, no. 180, pp. 523–532. DOI: 10.1016/j.jssc.2006.11.012

19. Zi Z.F., Sun Y.P., Zhu X.B., Yang Z.R., Dai J.M., Song W.H. Structural and Magnetic Properties of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ Hexaferrite Synthesized by a Modified Chemical Co-Precipitation Method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2008, vol. 320, pp. 2746–2751. DOI: 10.1016/j.jmmm.2008.06.009

20. Sánchez-De Jesús F., Bolarín-Miró A.M., Cortés-Escobedo C.A., Valenzuela R., Ammar S. Mechano-synthesis, Crystal Structure and Magnetic Characterization of M-Type $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. *Ceramics International*, 2014, vol. 40, no. 3, pp. 4033–4038. DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.08.056

21. Lampen-Kelley P., Kamzin A.S., Romachevsky K.E., Hue D.T.M., Chinh H.D., Srikanth H., Phan M.H. Mössbauer Spectroscopy Studies of Phase Evolution in $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 636, pp. 323–328. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.02.172

22. Menushenkov V.P., Shubakov V.P., Kudakov D.Yu. [Structure and Magnetic Properties of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ Hexaferrite Prepared from Submicron-Sized Powders]. *Metal*. Brno, Czech Republic, 2013.

23. Hu Y.-B., Tu X.-Q., Guo C., Long P. Preparation and Magnetic Properties of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ Ferrites Suitable for Use in Self-Biased LTCC Circulators. *Chinese Physics Letters*, 2015, vol. 1, no. 32, 017502. DOI: 10.1088/0256-307X/32/1/017502
24. Menushenkov V.P., Shubakov V.P., Ketov S., Ribin P. [Strontium Ferrite Permanent Magnets Prepared from Submicron-Sized $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ Powders]. *Metal*. Brno, Czech Republic, 2011.
25. Vinnik D.A., Mashkovtseva L.S., Zhrebtsov D.A. 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
26. Винник Д.А. Резистивная печь для выращивания монокристаллов. *Бутлеровские сообщения*. 2014, Т 39, № 9. С. 153–154. [Vinnik D.A. (Resistive Furnace for Single Crystals Growth). *Butlerov Communications*, 2014, vol. 39, no. 9, pp. 153–154. (in Russ.)]
27. Adelskold V. X-ray Studies on Magneto-Plumbite, $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, and Other Substances Resembling “Beta-Alumina”, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$. *Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi*, ser. A-12, no. 29, pp. 1–9.
28. Bertaut F., Delapalme A., Bassi G. Structure magnétique de $\beta\text{-FeNaO}_2$. Raffinement des paramètres atomiques. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences*, 1963, t. 257, part 1, pp. 421–424.
29. Beretka J., Brown T. Studies on the Reaction Between Calcium Carbonate and Iron (III) Oxide in a Vacuum. *Australian Journal of Chemistry*, 1971, vol. 24, no. 9, pp. 1957–1961. DOI: 10.1071/CH9711957

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

Машковцева Любовь Сергеевна, инженер-исследователь кафедры физической химии, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; liubov.mash@gmail.com.

Гудкова Светлана Александровна, канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный; Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; svetlanagudkova@ya.ru.

Жребцов Дмитрий Анатольевич, инженер-исследователь кафедры физической химии, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; zhrebtcovda@susu.ru.

Поступила в редакцию 29 марта 2016 г.

DOI: 10.14529/met160205

STRONTIUM HEXAFERRITE FLUX SINGLE CRYSTAL GROWTH

D.A. Vinnik¹, vinnikda@susu.ru,

L.S. Mashkovtseva¹, liubov.mash@gmail.com,

S.A. Gudkova^{1, 2}, svetlanagudkova@ya.ru,

D.A. Zhrebtsov¹, zhrebtcovda@susu.ru

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation,

² Moscow Institute of Physics and Technology (State University), Dolgoprudny, Russian Federation

The results of the growth of strontium ferrite single crystals from the Na_2O based flux using the method of spontaneous crystallization are presented. For the growth experiments the resistive furnace with the PID temperature controller was used. Iron oxide Fe_2O_3 and strontium carbonate SrCO_3 were used as basic materials. Black single crystals with a typical hexagonal shape and sizes of 2–5 mm were obtained. Also black powders were obtained.

The structural and morphological characterization of the grown hexaferrites was performed by X-ray diffraction and the scanning electron microscopy (SEM), respectively. An X-ray analysis of the grown samples was measured with the scan speed $1^\circ/\text{min}$ from 10 to 90° . For this aim the powder X-ray diffractometer Rigaku Ultima IV was used. Cell parameters were obtained: $a = 5.8832(4) \text{ \AA}$, $c = 23.0361(14) \text{ \AA}$, $V = 690.51(6) \text{ \AA}^3$.

These data are in a good agreement with the previously published data. An X-ray analysis of the Na_2CO_3 solution revealed additional phases. The grown crystals were tested with the scanning electron microscopy Jeol JSM-7001F. Uniform distribution of Fe and Sr ions was proved. Element distribution detected that the material had a single phase structure.

Keywords: strontium ferrite; single crystals; solutions; magnetic materials.

Received 29 March 2016

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Выращивание монокристаллов феррита стронция из раствора / Д.А. Винник, Л.С. Машковцева, С.А. Гудкова, Д.А. Жеребцов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2016. – Т. 16, № 2. – С. 34–39. DOI: 10.14529/met160205

FOR CITATION

Vinnik D.A., Mashkovtseva L.S., Gudkova S.A., Zherebtsov D.A. Strontium Hexaferrite Flux Single Crystal Growth. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2016, vol. 16, no. 2, pp. 34–39. (in Russ.) DOI: 10.14529/met160205
