

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-9-39-47>

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ И СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ФЕРРИТОВ $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА

© Андрей Юрьевич Миронович^{1*}, Владимир Григорьевич Костишин¹,
Хусам Имад Аль-Хафаджи¹, Елена Сергеевна Савченко¹, Василий
Андреевич Астахов¹, Алексей Игоревич Риль²

¹ НИТУ «МИСиС», Россия, 117409, Москва, Ленинский просп., д. 4; *e-mail: mironovich.ai@misis.ru

² Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, Россия, 119991, Москва, Ленинский просп., д. 31.

*Статья поступила 2 апреля 2024 г. Поступила после доработки 5 апреля 2024 г.
Принята к публикации 26 июня 2024 г.*

Гексагональные ферриты *M*-типа (в частности, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) — магнитные материалы, на функциональные характеристики которых влияют как химический состав, так и технология изготовления. В работе представлены результаты исследования магнитных и структурных свойств гексаферритов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4$), полученных методом гидротермального синтеза, при частичном замещении железа медью. Состав синтезированных образцов анализировали с помощью рентгенофазового анализа, магнитные характеристики измеряли с помощью вибрационного магнитометра. Установлено, что коэрцитивная сила исследуемых порошков зависит от концентрации меди немонотонно и принимает максимальное (5629 Э) и минимальное (4698 Э) значения при $x = 0$ и $x = 0,2$. То есть присутствие меди принципиально снижает коэрцитивную силу, но при этом ее значения остаются довольно высокими относительно результатов аналогичных исследований. С ростом x намагниченность насыщения полученных ферритов постепенно снижается (с 65,88 до 60,75 А · м²/кг при $x = 0$ и $x = 0,4$ соответственно). Распределение Cu по подрешеткам феррита исследовали с использованием мессбауэровской спектроскопии. Показано, что в структуре гексаферрита ионы меди предпочтительно занимают позиции $12k$ и $4f_1$. Из этого следует, что снижение намагниченности насыщения с ростом x скорее всего обусловлено наличием побочных немагнитных фаз, наблюдаемых на рентгеновских дифрактограммах. Выявлено также, что в процессе синтеза медь участвует в образовании на поверхности зерен гексаферрита легкоплавких фаз, способствующих агломерации частиц. Это значит, что полученные порошки потенциально можно спекать при пониженных температурах и, следовательно, без существенного увеличения размеров кристаллитов. Коэрцитивная сила при этом сохраняет исходные высокие значения. Полученные результаты могут быть использованы при создании ферритовых постоянных магнитов с улучшенными характеристиками.

Ключевые слова: гексаферрит бария; гидротермальный синтез; мессбауэровская спектроскопия; магнитные измерения; рентгенофазовый анализ.

STUDY OF THE MAGNETIC AND STRUCTURAL PROPERTIES OF $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ FERRITES OBTAINED BY HYDROTHERMAL SYNTHESIS

© Andrey Yu. Mironovich,^{1*} Vladimir G. Kostishin,¹ Husam I. Al-Khafaji,¹
Elena S. Savchenko,¹ Vasily A. Astakhov,¹ Alexey I. Ril²

¹ NUST “MISIS”, 4, Leninsky prosp., Moscow, 117409, Russia; *e-mail: mironovich.ai@misis.ru

² Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS, 31, Leninsky prosp., Moscow, 119991, Russia.

Received April 2, 2024. Revised April 5, 2024. Accepted June 26, 2024.

Hexagonal ferrites of *M*-type (in particular, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) are magnetic materials with functional characteristics affected both by chemical composition and technology of their synthesis. We present the results of studying the magnetic and structural properties of $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ hexaferrites ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) obtained by hydrothermal synthesis with partial substitution of copper for iron. The composition of the synthesized samples was analyzed using X-ray diffraction, and the magnetic characteristics were measured using a vibration magnetometer. It has been revealed that the coercivity of the ferrite powders depends non-monotonically on the copper concentration and reaches the maximum (5629 Oe) and minimum

(4698 Oe) values at $x = 0$ and $x = 0.2$. The presence of copper reduces the coercive force, but at the same time the values remain rather high compared to the results of similar studies. The saturation magnetization of the obtained ferrites gradually decreases (from 65.88 to 60.75 A · m²/kg at $x = 0$ and $x = 0.4$, respectively) with increasing. The distribution of Cu over ferrite sublattices was studied using Mössbauer spectroscopy. It is shown that in the hexaferrite structure, copper ions preferentially occupy 12*k* and 4*f*₁ sites. Hence, a decrease in the saturation magnetization with increasing x is most likely attributed to the presence of side non-magnetic phases observed on X-ray diffraction patterns. It is also revealed that during synthesis, copper participates in the formation of low-melting phases on the surface of hexaferrite grains which promotes agglomeration of the particles. Thus, the resulting powders can potentially be sintered at lower temperatures and, therefore, without a significant increase in the size of crystallites. Herewith, the coercivity retains its original high values. The results obtained can be used in developing ferrite permanent magnets with improved characteristics.

Keywords: barium hexaferrite; hydrothermal synthesis; Mössbauer spectroscopy; magnetic measurements; X-ray diffraction.

Введение

Гексаферрит бария (BaFe₁₂O₁₉) *M*-типа (BaM) имеет структуру, изоморфную магнетоплюмбиту — минералу состава PbFe₁₂O₁₉ [1]. Вследствие своих уникальных свойств BaM имеет огромное практическое значение. Так, в виде керамики его применяют в качестве активной среды в СВЧ-устройствах, при производстве недорогих постоянных магнитов, в качестве носителя информации в технологии магнитной записи и др. [2 – 4]. Рассматриваются также перспективы изготовления планарных СВЧ-устройств на основе пленок гексаферрита бария [5, 6]. В последние годы возобновляется интерес к наноструктурным материалам, в том числе и к наночастицам BaM, которые могут использоваться в медицине для проведения магнитной гипертермии [7 – 9].

Свойства гексаферрита можно менять посредством регулирования химического состава и условий синтеза (например, при замещении ионов железа другими катионами) [10, 28]. При этом не редко для одних и тех же составов некоторые параметры могут значительно отличаться, что объясняется применением различных методов и условий синтеза [29, 30].

Микроструктура (размеры и форма кристаллитов, наличие кристаллических дефектов и включений сторонних фаз) и катионное распределение влияют на магнитные, диэлектрические и механические свойства материала. В решетке BaM ионы железа занимают пять неэквивалентных кристаллографических позиций: 12*k*, 4*f*₁, 4*f*₂, 2*a*, 2*b*. Замещающие катионы могут распределяться по этим позициям равновероятно, а могут иметь предрасположенность к определенным узлам. Подобные предпочтения обусловлены как типом катиона (его электронной конфигурацией и размерами), так и особенностями синтеза.

Существенное влияние катионное распределение оказывает на магнитные свойства ферритов. Гексаферрит бария, как и большинство ферритов, — ферримagnetик. Общепринято, что спины ионов железа в позициях 12*k*, 2*a* и 2*b* направ-

лены «вверх», а в позициях 4*f*₁ и 4*f*₂ — «вниз». Таким образом, замена железа на ионы, не обладающие магнитным моментом и занимающие определенные позиции, может приводить к уменьшению и к увеличению магнитного момента кристаллической решетки.

Цель работы — исследование магнитных и структурных свойств Cu-замещенных гексаферритов, полученных методом гидротермального синтеза.

Материалы, методика, оборудование

Применяемый метод гидротермального синтеза для получения ферритов может обеспечить улучшение некоторых свойств. Прежде по этой технологии получали ферриты состава BaFe_{12–x}Ni_xO₁₉ ($x = 0, 0,1, 0,3, 0,5$) [31]. Хотя легирование никелем не приводило к повышению магнитных характеристик, было показано, что синтезированные ферриты по коэрцитивной силе превосходили образцы аналогичного состава (в том числе нанодисперсные порошки), полученные альтернативными методами.

Исследовали порошки BaFe_{12–x}Cu_xO₁₉ ($x = 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4$). В качестве прекурсора использовали смесь водного раствора нитрата железа (Fe(NO₃)₃ · 9H₂O), нитрата бария (Ba(NO₃)₂) и сульфата меди (CuSO₄ · 5H₂O) с водным раствором гидроксида натрия (NaOH) в соотношении 60 мл/20 мл соответственно. Растворы изготавливали с расчетом на то, что в конечном объеме (80 мл) концентрация ионов железа составит 0,25 моль/л, соотношения (Fe³⁺ + Cu²⁺)/Ba²⁺ и OH[–]/(NO₃[–] + SO₄^{2–}) — 9 и 2,5. Полученные растворы смешивали в тефлоновом стакане объемом 100 мл, который загружался в автоклав. Автоклав помещали в муфельную печь, нагревали до 180 °C в течение 2 ч и выдерживали при этой температуре 4 ч. Разделение полученного осадка и жидкой фазы осуществляли посредством последовательных операций декантации и добавления дистиллированной воды до тех пор, пока pH декантата не достигал 7. Далее осадок высушивали

в термостате при 90 °C в течение 8 ч. Сухой остаток перемалывали в агатовой ступке и отжигали на воздухе в течение 1 ч при 900 °C (скорость нагрева — 15 °C/мин). Полученный порошок промывали 10 %-ным раствором HCl для очистки феррита от примесей возможных сторонних фаз (например, BaCO₃ или BaFe₂O₄).

Для исследования порошков использовали рентгенофазовый анализ, мессбауэровскую спектроскопию и магнитометрию. Мессбауэровские спектры снимали на установке Ms-1104 Em (ускорение постоянное, число точек — 512, источник γ -излучения — ⁵⁷Co в матрице Rh) при комнатной температуре. Изомерный (химический) сдвиг рассчитывали относительно α -Fe. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK α -излучение, λ = 0,154 нм, U = 40 кВ, I = 40 мА). Съемку производили с шагом 0,02° в диапазоне 2 θ 15 – 100°. Дифрактограммы обрабатывали по методу Ритвельда с помощью программного пакета Profex [32]. Магнитные параметры образцов измеряли на вибромагнитометре JDAW-2000D при комнатной температуре.

Обсуждение результатов

Методику получения образцов условно можно разделить на два этапа: гидротермальную обработку и отжиг. С одной стороны, предпочтительнее получать гексаферрит непосредственно после гидротермальной обработки (это сокращает число операций, необходимых для синтеза), с другой — подбор условий, необходимых для реализации такого подхода, достаточно трудоемок. Так, гексаферрит бария может быть получен после гидротермальной обработки исходного раствора при 160 °C [33]. Однако, возможно, что для этого потребуются значительно большие температуры и существенно больше времени [34]. К сожалению, такая неоднозначность приводит к необходимости проведения собственных предварительных исследований.

Перед синтезом и исследованием образцов замещенных ферритов анализировали возможность получения BaM непосредственно в результате гидротермальной обработки прекурсоров. На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы порошков, синтезированных при 180 °C в течение 4 ч и при 230 °C в течение 12 ч. Видно, что образования гексаферрита не произошло ни в одном из случаев (как и при использовании промежуточных значений времени и температуры).

Высокотемпературная обработка подобных порошков способна привести к образованию BaM [33]. Поскольку спекание частиц начинается при 1100 °C, нагрев до меньших температур (напри-

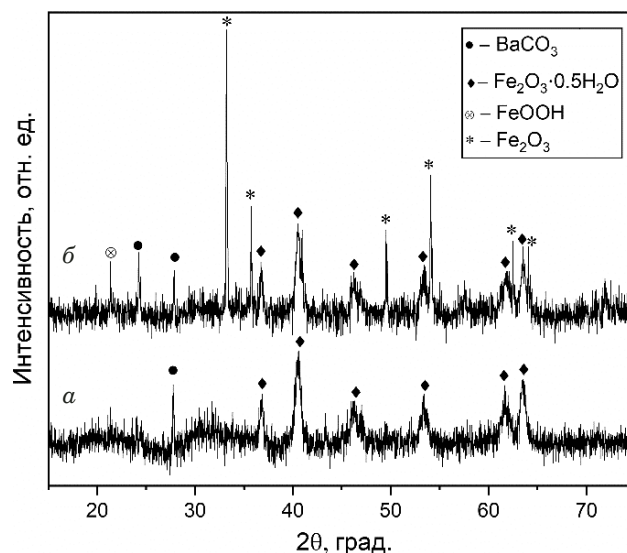


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков BaFe₁₂O₁₉ до высокотемпературной обработки, полученных при следующих гидротермальных условиях: *a* — 180 °C, 4 ч; *b* — 230 °C, 12 ч

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of BaFe₁₂O₁₉ powders before high-temperature treatment, obtained under hydrothermal conditions: *a* — 180 °C, 4 h; *b* — 230 °C, 12 h

мер, до 1000 °C) позволяет получить феррит и при этом сохранить дисперсность порошка [34].

Отметим, что с помощью такого подхода успешно синтезировали нанодисперсные порошки BaM, BaFe_{12-x}Ni_xO₁₉ и BaFe_{12-x}Co_xO₁₉ [31, 35, 36]. Однако для Cu-замещенных ферритов признаки спекания визуально наблюдались после термообработки при 900 °C в течение 1 ч. Так, порошки BaM и BaFe_{12-x}Ni_xO₁₉ после температурной обработки сохраняли сыпучесть, образцы же BaFe_{12-x}Cu_xO₁₉ формировали единый агломерат. Полученные агломераты были крайне хрупки и после промывки в кислоте разрушались до состояния порошка.

Оксид меди можно использовать в качестве добавки, повышающей эффективность спекания BaM за счет образования в системе CuO – BaO фаз с относительно низкой температурой плавления [37]. Добавка CuO повышает плотность спекаемого BaM [38]. Хотя при 900 °C плотность феррита с добавкой CuO составляет всего около 65 % от теоретической, это на 15 % больше, чем у образца чистого BaM. Исследования показали: в первой серии Cu-замещенных образцов гексаферритов, которые готовили по стандартной керамической технологии (CuO добавляли на стадии приготовления шихты), медь локализовалась непосредственно в зернах феррита, а во второй, в которой CuO добавляли к порошку феррита только на стадии спекания (в качестве легкоплавкой добавки), — в межзеренных границах [39]. Можно предположить, что в процессе гидротермаль-

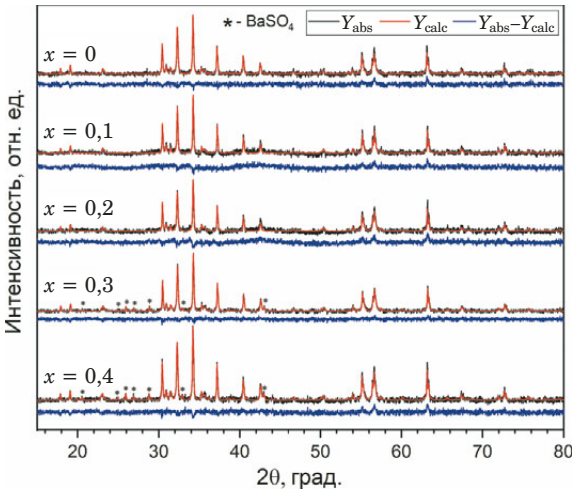


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы полученных порошков $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ (Y_{obs} , Y_{calc} — рентгеновские дифрактограммы, полученные экспериментально и рассчитанные по методу Ритвельда)

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ powders (Y_{exp} , Y_{calc} — experimental and calculated by the Rietveld method X-ray diffraction patterns)

ного синтеза образуются отдельные фазы с большим содержанием меди, в процессе отжига образующие с компонентами феррита легкоплавкие соединения, способствующие агломерации частиц. Это может обеспечить более эффективное спекание получаемых порошков, но в таком случае в решетку гексаферрита войдет меньше меди, что исказит результаты эксперимента и негативно отразится на воспроизводимости данных.

Рентгеновские дифрактограммы порошков $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ представлены на рис. 2, результаты их обработки — в табл. 1. Во всех образцах основная фаза — ВаМ. При повышении концентрации меди ($x = 0,3, 0,4$) в пробах присутствует барит (BaSO_4).

В «мокрых» методах синтеза гексаферрита бария принято использовать соотношения Fe/Ba,

заниженные по сравнению со значением, соответствующим стехиометрии. Это обусловлено тем, что образующиеся промежуточные соединения бария (часто это $\text{Ba}(\text{OH})_2$) характеризуются большей растворимостью, чем соединения железа ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). Формирующийся вследствие этого в твердых прекурсорах избыток Fe приводит к тому, что в конечном продукте — феррите бария — наблюдается примесь гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), поэтому для получения чистой фазы ВаМ прекурсоры готовят с избытком бария.

В применяемых условиях синтеза оптимальное соотношение Fe/Ba, при котором в образцах наблюдается наименьшее количество вторичных фаз, равняется 9 [35]. При этом избыточные ионы бария могут реагировать с углекислым газом, растворенным в воде, и образовывать нерастворимый осадок BaCO_3 . В таких случаях карбонат бария удаляют промывкой в растворах кислот (как правило, уксусной или соляной). Очевидно, в данном случае ионы бария вступили в реакцию с сульфат-анионами растворенного CuSO_4 . Сульфат бария не разлагается при 900°C и не растворяется в соляной кислоте, поэтому остается в образцах после отжига и промывки.

По данным рентгеноструктурного анализа объем кристаллической решетки образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ меньше, чем у незамещенного феррита (см. табл. 1). При этом ионы меди (Cu^{2+}) имеют больший радиус по сравнению с ионами железа (Fe^{3+}) [40]. Данное противоречие можно разрешить, допустив образование кислородных вакансий, обеспечивающих электронейтральность в случае гетеровалентных замещений. Аналогичное уменьшение решетки фиксировали в $\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ni}_x\text{O}_{19}$, а также в Cu-замещенных гексаферритах, полученных другими исследователями [31, 36, 38, 41].

На рис. 3 представлены петли магнитного гистерезиса порошков $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$, основные магнитные параметры — в табл. 2. Видно, что

Таблица 1. Результаты обработки рентгеновских дифрактограмм $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ по методу Ритвельда

Table 1. Results of Rietveld refinement of X-ray diffraction patterns of $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$

Параметр	Содержание Cu x, форм. ед.				
	0	0,1	0,2	0,3	0,4
R_{wp} , %	1,97	2,15	2,10	1,59	1,78
R_{exp} , %	1,74	1,67	1,63	1,42	1,54
χ^2	1,28	1,68	1,66	1,25	1,34
a, Å	5,8939	5,8886	5,8878	5,8874	5,8880
c, Å	23,2139	23,2135	23,2177	23,2125	23,2089
V, Å ³	698,34	697,07	697,03	696,76	696,81
Размер ОКР [001], нм	60	78	57	62	63
Размер ОКР [100], нм	99	152	138	121	116
Количество BaSO_4 , %	—	—	—	4,84	7,56

внедрение меди приводит к резкому снижению коэрцитивной силы H_c . При этом зависимость $H_c(x)$ нелинейна. Возможно, рост H_c , наблюдаемый при переходе от $x = 0,2$ к $x = 0,4$, обусловлен наличием немагнитной фазы BaSO_4 , препятствующей взаимодействию частиц. Намагниченность насыщения M_s снижается при увеличении x , что может быть вызвано замещениями железа ионами Cu^{2+} в позициях со спином «вверх». Вместе с тем с повышением концентрации меди растет и количество немагнитной фазы BaSO_4 , уменьшающей M_s .

Для более точного установления причины снижения намагниченности использовали мессбауэровскую спектроскопию. Мессбауэровские спектры синтезированных ферритов и их параметры представлены на рис. 4 и в табл. 3. Обычно спектр гексаферрита представляет собой суперпозицию пяти секстетов, соответствующих кристаллографическим позициям железа $12k$, $2a$, $2b$, $4f_1$ и $4f_2$. При замещении Fe^{3+} на другие катионы возникают дополнительные секстеты, обусловленные наличием железа с уменьшенным магнитным полем на ядре вследствие обрыва обменных связей Fe-O-Fe . Анализ параметров таких секстетов в совокупности с интерпретацией всего спектра помогает установить особенности катионного распределения в решетке феррита.

Мессбауэровские спектры $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ разлагали на восемь секстетов. Три дополнительных секстета обозначали как $12k^-$, $12k^+$ и НЭП (неэквивалентные положения). Секстеты $12k^-$ и $12k^+$ относили к неэквивалентным положениям железа в позиции $12k$, поскольку их параметры довольно близки ($\delta = 0,35 - 0,38$ мм/с; $\Delta = 0,33 - 0,44$ мм/с; $H_{\text{eff}} \approx 422, 412$ и 390 кЭ для $12k^+$, $12k$ и $12k^-$ соответственно). Секстет НЭП из-за его параметров трудно отнести к какой-либо конкретной позиции. Вероятно, данная компонента спектра — суперпозиция нескольких секстетов, в пользу чего свидетельствует ее большая ширина линии ($0,53 - 0,71$ мм/с).

Среди основных пяти позиций существенное уменьшение площадей компонент при замещениях Fe на Cu фиксировали у секстетов $12k$ и $4f_1$, что может быть связано с вхождением ионов меди непосредственно в эти позиции. Медь также может занимать узлы, смежные с $12k$ и $4f_1$, но при этом на спектрах должны наблюдаться дополнительные секстеты, соответствующие положениям $\text{Fe}_{12k}\text{-O-Cu}$ и $\text{Fe}_{4f_1}\text{-O-Cu}$. Действительно, для позиции $12k$ наблюдается несколько неэквивалентных положений: $12k$, $12k^-$ и $12k^+$. Тогда можно предположить, что ионы меди входят в позиции $4f_1$, суперобменные связи $\text{Fe}_{12k}\text{-O-Fe}_{4f_1}$ обрываются и образуются неэквивалентные положения $\text{Fe}_{12k}\text{-O-Cu}_{4f_1}$. Однако при суммировании площадей секстетов $12k$, $12k^-$ и $12k^+$ вклад этих

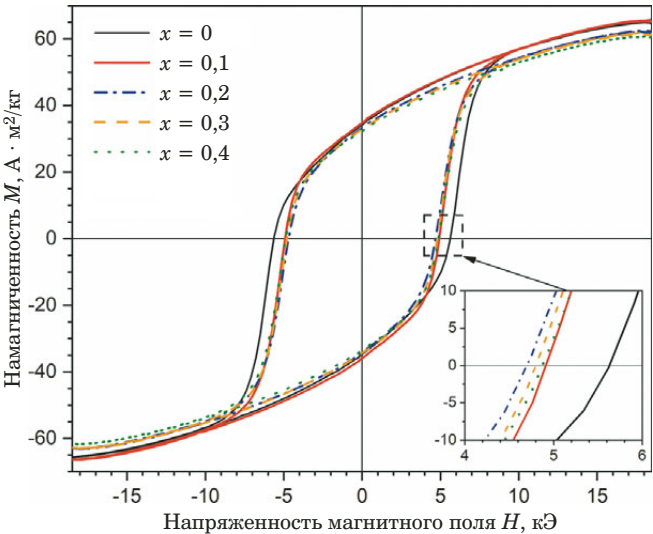


Рис. 3. Петли магнитного гистерезиса образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$

Fig. 3. Magnetic hysteresis loops of $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ samples

позиций составляет 44 – 47 %, что меньше, чем у незамещенного феррита (~49 %). С одной стороны, секстет НЭП можно отнести к позиции $12k$, но в этом случае суммарная площадь данных секстетов составит 51 – 54 %, что также не согласуется с ожидаемым значением. Кроме того, невозможно объяснить наличие четырех неэквивалентных положений $12k$ посредством замещений только в $4f_1$. С другой стороны, можно допустить, что замещения имеют место как в позиции $12k$, так и в $4f_1$. В таком случае можно дать следующую интерпретацию дополнительных секстетов: 1) $12k^-$ соответствует ионам железа в положениях $\text{Fe}_{12k}\text{-O-Cu}_{4f_1}$; 2) $12k^+$ соответствует ионам железа в положениях $\text{Fe}_{12k}\text{-O-Cu}_{12k}$; 3) НЭП соответствует суперпозиции положений $\text{Fe}_{4f_1}\text{-O-Cu}_{12k}$ и $\text{Fe}_{12k}\text{-O-Cu}_{12k}$.

Заметим, что значение магнитного поля на ядрах железа H_{eff} в положении $\text{Fe}_{12k}\text{-O-Cu}_{12k}$ (секстет $12k^+$) больше, чем в положении $\text{Fe}_{12k}\text{-O-Fe}$. Это явление можно объяснить сле-

Таблица 2. Магнитные параметры образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$

Table 2. Magnetic parameters of $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ samples

Содержание Cu x, форм. ед.	Намагниченность насыщения M_s , А · м²/кг	Остаточная намагниченность M_r , А · м²/кг	Коэрцитивная сила H_c , Э
0	65,88	34,25	5629
0,1	65,51	34,75	4913
0,2	62,45	33,22	4698
0,3	61,81	32,87	4799
0,4	60,75	32,36	4874

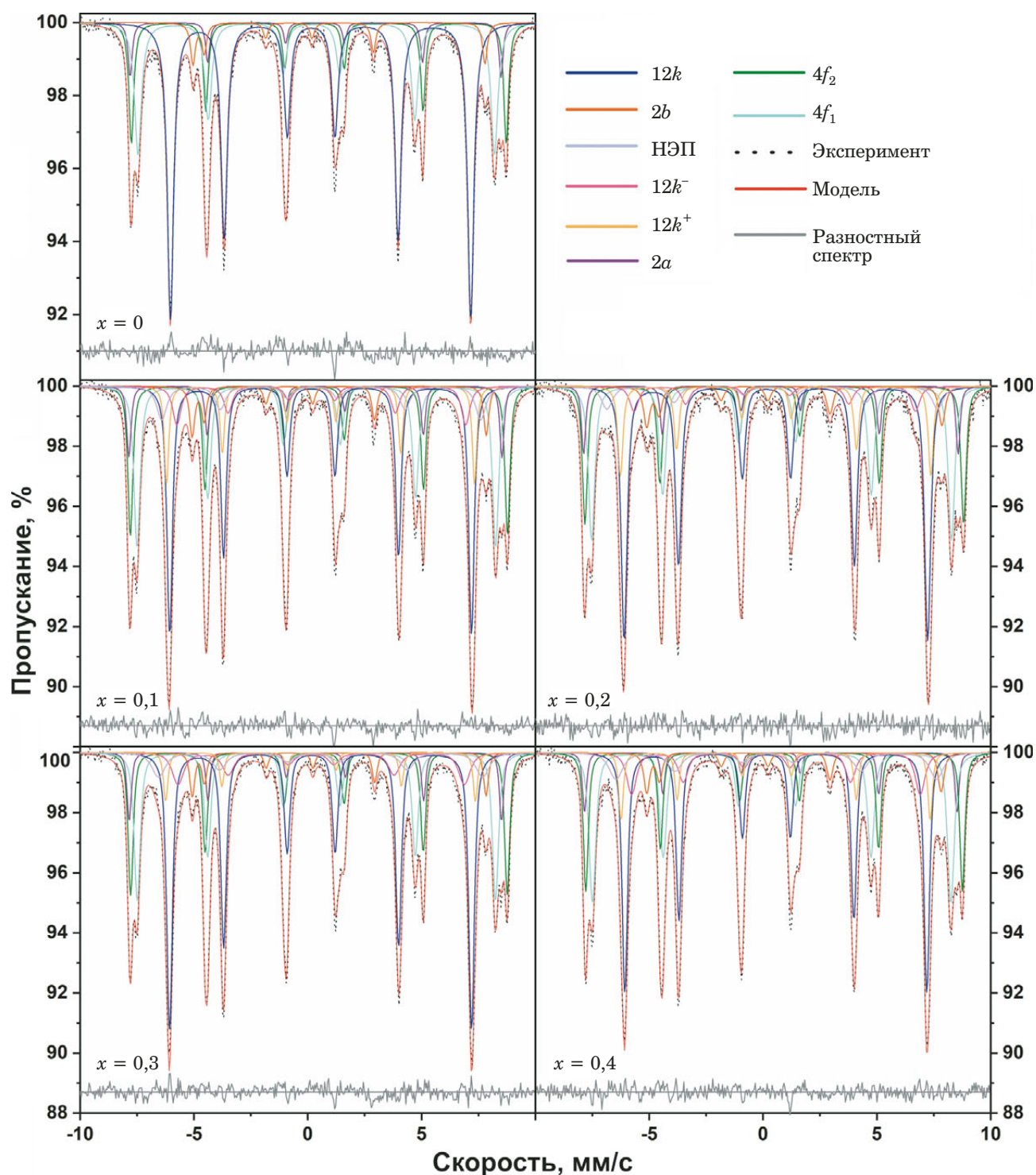


Рис. 4. Мессбауэровские спектры образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$

Fig. 4. Mössbauer spectra of $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ samples

дующим. Увеличение магнитного поля на ядрах железа фиксировали в феррите $\text{MnFe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ при замещении железа на диамагнитный галлий [42]. Рост H_{eff} был обусловлен сокращением межъядерных расстояний вследствие замещений Fe^{3+} на Ga^{3+} с меньшим ионным радиусом. Повышение H_{eff} на ядрах железа также выявляли в $\gamma\text{-Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{N}$ при замещении железа на ни-

кель, который характеризуется меньшим магнитным моментом [43]. Это объяснялось изменением электронной структуры Fe и локальными неоднородностями, вызванными присутствием Ni.

Увеличение H_{eff} на ядрах Fe в неэквивалентном положении $12k^+$ можно интерпретировать аналогичным образом: при внедрении меди в позиции $12k$ (а также сопутствующем

Таблица 3. Мессбауэровские параметры спектров BaFe_{12-x}Cu_xO₁₉
Table 3. Mössbauer parameters of BaFe_{12-x}Cu_xO₁₉ spectra

Содержание Cu <i>x</i> , форм. ед.	Компонента спектра	Изомерный сдвиг δ , мм/с	Квадрупольное расщепление Δ , мм/с	Магнитное поле на ядре $H_{\text{эф}}$, кЭ	Площадь компонент <i>S</i> , %	Ширина линии Γ , мм/с
0	4 <i>f</i> ₂	0,39	0,19	511	15,4	0,25
	2 <i>a</i>	0,34	0,02	506	5,8	0,21
	4 <i>f</i> ₁	0,27	0,21	486	24,3	0,37
	12 <i>k</i>	0,36	0,42	410	49,3	0,33
	2 <i>b</i>	0,27	2,2	398	5,2	0,25
0,1	4 <i>f</i> ₂	0,39	0,2	514	15,5	0,26
	2 <i>a</i>	0,33	0,01	509	6,4	0,23
	4 <i>f</i> ₁	0,28	0,2	489	21,3	0,33
	12 <i>k</i>	0,35	0,42	412	28,6	0,29
	2 <i>b</i>	0,29	2,19	401	5,3	0,27
	НЭП	0,4	0,38	435	7,1	0,54
	12 <i>k</i> ⁻	0,38	0,42	394	6,7	0,44
0,2	12 <i>k</i> ⁺	0,36	0,40	420	9,1	0,23
	4 <i>f</i> ₂	0,39	0,21	517	15,2	0,27
	2 <i>a</i>	0,34	0	511	6	0,22
	4 <i>f</i> ₁	0,27	0,2	491	21	0,34
	12 <i>k</i>	0,36	0,42	414	32,8	0,32
	2 <i>b</i>	0,28	2,19	403	5,3	0,33
	НЭП	0,35	0,11	451	5,3	0,58
	12 <i>k</i> ⁻	0,35	0,33	384	4,6	0,45
0,3	12 <i>k</i> ⁺	0,35	0,4	423	9,8	0,27
	4 <i>f</i> ₂	0,39	0,21	514	15,6	0,27
	2 <i>a</i>	0,35	-0,02	508	6,3	0,22
	4 <i>f</i> ₁	0,27	0,21	487	19,8	0,33
	12 <i>k</i>	0,36	0,41	412	34,2	0,30
	2 <i>b</i>	0,29	2,18	401	4,6	0,26
	НЭП	0,40	0,32	442	7	0,7
	12 <i>k</i> ⁻	0,37	0,44	391	7,8	0,6
0,4	12 <i>k</i> ⁺	0,37	0,39	422	4,7	0,24
	4 <i>f</i> ₂	0,39	0,2	514	15,1	0,26
	2 <i>a</i>	0,34	0	508	5,3	0,21
	4 <i>f</i> ₁	0,28	0,2	489	22,2	0,36
	12 <i>k</i>	0,35	0,41	412	28,9	0,29
	2 <i>b</i>	0,27	2,17	401	5,1	0,31
	НЭП	0,39	0,37	437	7,8	0,71
	12 <i>k</i> ⁻	0,37	0,4	394	8,8	0,5
	12 <i>k</i> ⁺	0,36	0,39	422	6,8	0,24

образовании кислородных вакансий), вероятно, меняется электронная структура ионов железа в смежных позициях 12*k*, а также в целом меняются междядерные расстояния между Fe, в пользу чего свидетельствует уменьшение объема решетки. Кроме того, суперобменные взаимодействия Fe_{12*k*}-O-Fe_{12*k*} относительно слабые [44, 45], поэтому обрыв этих связей не должен существенно снижать значение $H_{\text{эф}}$ позиции 12*k*. Вместе с тем при вхождении меди в позиции 12*k* и 4*f*₁ обрываются сильные связи Fe_{12*k*}-O-Fe_{4*f*2} и Fe_{2*a*}-O-Fe_{4*f*1}, что должно на спектрах приводить к уменьшению площадей секстетов 2*a* и 4*f*₂ и появлению дополнительных компонент, соответствующих неэквивалентным положениям 2*a* и 4*f*₂. Эти эффекты не наблюдаются, вероятно, вследствие малого

количества железа в данных неэквивалентных положениях из-за низкой концентрации меди в решетке. Отметим, что теоретически на медь замещается не более 3 % ионов железа (при $x = 0,4$), практически эта величина еще меньше, так как часть меди не входит в структуру гексаферрита. При этом уменьшение площадей секстетов $12k$ и $4f_1$ проявляется на спектре, поскольку оно обусловлено одновременно и образованием неэквивалентных положений, и замещениями железа на медь. Кроме того, площади секстетов $12k$ и $4f_1$ в принципе больше, чем у остальных компонент, поэтому отследить их изменения существенно проще. Можно заключить, что в полученных ферритах $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ ионы меди предпочтительно занимают позиции $12k$ и $4f_1$.

Заключение

Методом гидротермального синтеза были получены порошки Cu-замещенных гексаферритов бария $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4$). Отжиг порошков после гидротермальной обработки, необходимый для формирования кристаллической структуры магнетоплюмбита, приводил к агломерации частиц вследствие плавления медьсодержащих фаз. По данным рентгенофазового анализа, в порошках, помимо гексаферрита, присутствовало небольшое количество барита, образованного в результате взаимодействия катионов бария с сульфат-анионами в прекурсор. Из характера зависимости изменения объема решетки от концентрации меди сделан вывод о том, что сохранение зарядового баланса при замещениях Fe^{3+} на Cu^{2+} достигается за счет образования кислородных вакансий. С помощью мессбауэровской спектроскопии установлен характер распределения меди по подрешеткам гексаферрита — их предпочтение к позициям $12k$ и $4f_1$. Установлен характер изменения магнитных параметров $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ в зависимости от x . Намагниченность насыщения снижается с ростом x , что в большей степени обуславливается увеличением концентрации немагнитного барита. Наличие меди в образцах приводит к резкому снижению коэрцитивной силы (с 5629 до 4913 Э) при переходе от $x = 0$ к $x = 0,1$. При дальнейшем увеличении x коэрцитивная сила немонотонно меняется в пределах 4698 – 4874 Э.

Финансирование, благодарности

Работа выполнена за счет средств проекта К6-2022-043 (тема № B523004) программы развития НИТУ «МИСИС» на 2021 – 2030 гг. при участии в программе стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. Townes W. D., Fang J. H., Perrotta A. J. The crystal structure and refinement of ferrimagnetic barium ferrite, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ / *Z. Kristallogr. Krist.* 1967. Vol. 125. N 1 – 6. P. 437 – 449. DOI: 10.1524/zkri.1967.125.16.437
2. Chao L., Fu E., Koomson V., Afsar M. Millimeter wave complementary metal-oxide-semiconductor on-chip hexagonal ferrite circulator / *J. Appl. Phys.* 2014. Vol. 115. N 17. P. 17E511. DOI: 10.1063/1.4864136
3. Akkapanthula S., Kagita S., Voma U. Microstrip-line-based K-band isolator and Ku-band phase shifter with barium hexa ferrite disc / *Microw. Opt. Technol. Lett.* 2024. Vol. 66. N 1. P. e33974. DOI: 10.1002/mop.33974
4. Tahanian H., Aliahmadi M., Faiz J. Ferrite permanent magnets in electrical machines: Opportunities and challenges of a non-rare-earth alternative / *IEEE Trans. Magn.* 2020. Vol. 56. N 3. P. 1 – 20. DOI: 10.1109/TMAG.2019.2957468
5. Pullar R. C. Hexagonal ferrites: a review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics / *Prog. Mater. Sci.* 2012. Vol. 57. N 7. P. 1191 – 1334. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2012.04.001
6. Wang Z., Song Y., Sun Y., et al. Millimeter wave phase shifter based on ferromagnetic resonance in a hexagonal barium ferrite thin film / *Appl. Phys. Lett.* 2010. Vol. 97. N 7. P. 072509. DOI: 10.1063/1.3481086
7. Muratov D. G., Kozhitov L. V., Popkova A. V., et al. Study of the radar absorption of metal-carbon nanocomposites (review) / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2023. Vol. 89. N 1. P. 35 – 45 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-1-35-45
8. Yakovleva N. M., Kokatev A. N., Oskin K. I., et al. Study of black protective-decorative nanocomposite anodic coatings on the surface of AMg5 aluminum alloy / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2023. V. 89. N 7. P. 34 – 44 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-7-34-44
9. Zahn D., Diegel M., Valitova A., et al. Magnetic Barium Hexaferrite Nanoparticles with Tunable Coercivity as Potential Magnetic Heating Agents / *Nanomaterials*. 2024. Vol. 14. N 12. P. 992 – 1011. DOI: 10.3390/nano14120992
10. Kostishin V. G., Korovushkin V. V., Pokholok K. V., et al. Cation Distribution and Magnetic Properties of Polycrystalline Hexagonal $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ Ferrites / *Phys. Solid State*. 2021. Vol. 63. N 11. P. 1680 – 1689. DOI: 10.1134/S1063783421100176
11. Sharma M., Kashyap S. Improvement in magnetic parameters of polycrystalline barium hexaferrite by nonmagnetic cation substitution and microwave processing / *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45. N 9. P. 11226 – 11232. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.02.136
12. Jasrotia R., Prakash J., Verma R., et al. Synthesis, characterization, and applications of doped barium hexaferrites: a review / *Phys. B: Condens.* 2023. Vol. 667. P. 415202. DOI: 10.1016/j.physb.2023.415202
13. Satyapal H. K., Singh R. K., Kumar S. S., Das S. B. Tuning the structural, magnetic and multiferroic properties of Sm^{3+} substituted barium hexaferrites $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sm}_x\text{O}_{19}$ nanoceramics / *Mater. Today: Proc.* 2021. Vol. 44. P. 1833 – 1840. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.12.011
14. Sözeri H., Deligöz H., Kavas H., Baykal A. Magnetic, dielectric and microwave properties of M-Ti substituted barium hexaferrites ($M = \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) / *Ceram. Int.* 2014. Vol. 40. N 6. P. 8645 – 8657. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.01.082
15. Vakhitov M. G., Klygach D. S., Vinnik D. A., et al. Microwave properties of aluminum-substituted barium hexaferrite $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ceramics in the frequency range of 32 – 50 GHz / *J. Alloys Compd.* 2020. Vol. 816. P. 152682. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.152682

16. **Vinnik D. A., Starikov A. Y., Zhivulin V. E., et al.** Structure and magnetodielectric properties of titanium substituted barium hexaferrites / *Ceram. Int.* 2021. Vol. 47. N 12. P 17293 – 17306. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.03.041
17. **Lu S., Liu Y., Yin Q., et al.** Effects of Ce-Zn co-substitution on the structural and magnetic properties of M-type barium hexaferrites / *J. Magn. Magn. Mater.* 2022. Vol. 564. P 170068. DOI: 10.1016/j.jmmm.2022.170068
18. **Kostishin V. G., Korovushkin V. V., Isaev I. M., et al.** Features of the Cation Distribution and Magnetic Properties of $\text{BaFe}_{12-x}\text{Y}_x\text{O}_{19}$ Hexaferrites / *Phys. Solid State.* 2021. Vol. 63. P 253 – 260. DOI: 10.1134/S106378342102013X
19. **Mahadevan S., Sankar A., Singh S., Sharma P.** Enhanced X-band absorption and shielding performance of Gd-substituted barium hexaferrite / *J. Alloys Compd.* 2023. Vol. 959. P 170456. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.170456
20. **Fasate S. K., Salunke P. S., Rode S. A., et al.** Electrical, dielectric and magnetic properties of Mn^{2+} substitution in barium hexaferrites nanoparticles / *Mater. Today: Proc.* 2023. Vol. 92. P 980 – 985. DOI: 10.1016/j.matpr.2023.04.590
21. **Dhage V. N., Mane M. L., Rathod S. B., et al.** Electric, dielectric and AC electrical conductivity study of Al^{3+} substituted barium hexaferrite nanoparticles synthesized by Sol-gel auto-combustion technique / *Mater. Today: Proc.* 2021. Vol. 47. P 1982 – 1987. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.04.119
22. **Chokprasombat K., Lohmaah A., Pinitsoontorn S., Sirisathitkul C.** Effects of bismuth and bismuth-copper substitutions on structure, morphology, and magnetic properties of sol-gel derived barium hexaferrites / *J. King Saud Univ. Sci.* 2022. Vol. 34. N 1. P 101682. DOI: 10.1016/j.jksus.2021.101682
23. **Sharma S., Satyapal H., Kumar S., et al.** Effect of Gd^{3+} substitution on the structural and magnetic properties of barium hexaferrite nanomaterials / *Mater. Today: Proc.* 2021. Vol. 44. P 2587 – 2592. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.12.650
24. **Godara S., Kaur V., Malhi P., et al.** Sol-gel auto-combustion synthesis of double metal-doped barium hexaferrite nanoparticles for permanent magnet applications / *J. Solid State Chem.* 2022. Vol. 312. P 123215. DOI: 10.1016/j.jssc.2022.123215
25. **Korovushkin V. V., Trukhanov A. V., Kostishin V. G., et al.** Correlation between the Chemical Composition, Crystal Structure, and Magnetic Properties of Hexagonal Barium Ferrite with Zn^{2+} Heterovalent Substitution / *Inorg. Mater.* 2020. Vol. 56. P 707 – 715. DOI: 10.1134/S0020168520070080
26. **Rana K., Thakur P., Tomar M., et al.** Investigation of cobalt substituted M-type barium ferrite synthesized via co-precipitation method for radar absorbing material in Ku-band (12 – 18 GHz) / *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44. N 6. P 6370 – 6375. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.01.028
27. **Khaliq N., Bibi I., Majid F., et al.** Zn and Mn doped $\text{Ba}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Mn}_y\text{O}_{19}$ as highly photoactive under visible light with enhanced electrochemical and dielectric properties / *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2022. Vol. 139. P 106324. DOI: 10.1016/j.mssp.2021.106324
28. **Muhiuddin G., Bibi I., Nazeer Z., et al.** Synthesis of Ni doped barium hexaferrite by microemulsion route to enhance the visible light-driven photocatalytic degradation of crystal violet dye / *Ceram. Int.* 2023. Vol. 49. N 3. P 4342 – 4355. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.09.319
29. **Wang M., Xu Q., Wang S., et al.** Formation of $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ni}_x\text{O}_{19}$ ceramics with considerably high dielectric and magnetic property coexistence / *J. Alloys Compd.* 2018. Vol. 765. P 951 – 960. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.06.221
30. **Waqar M., Rafiq M., Mirza T., et al.** Synthesis and properties of nickel-doped nanocrystalline barium hexaferrite ceramic materials / *Appl. Phys. A.* 2018. Vol. 124. P 1 – 7. DOI: 10.1007/s00339-018-1717-z
31. **Mironovich A. Y., Kostishin V. G., Al-Khafaji H. I., et al.** Study of structure, cation distribution and magnetic properties of Ni substituted M-type barium hexaferrite / *Materialia.* 2023. Vol. 32. P 101898. DOI: 10.1016/j.mtla.2023.101898
32. **Döbelin N., Kleeberg R.** Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN / *J. Appl. Crystallogr.* 2015. Vol. 48. P 1573 – 1580. DOI: 10.1107/S1600576715014685
33. **Makovec D., Belec B., Goršak T., et al.** Discrete evolution of the crystal structure during the growth of Ba-hexaferrite nanoplatelets / *Nanoscale.* 2018. Vol. 10. N 30. P 14480 – 14491. DOI: 10.1039/C8NR03815E
34. **Liu X., Wang J., Gan L., Ng S.** Improving the magnetic properties of hydrothermally synthesized barium ferrite / *J. Magn. Magn. Mater.* 1999. Vol. 195. N 2. P 452 – 459. DOI: 10.1016/S0304-8853(99)00123-7
35. **Mironovich A. Y., Kostishin V. G., Shakirzyanov R. I., et al.** Effect of the Fe/Ba and Fe/Sr ratios on the phase composition, dielectric properties and magnetic characteristics of M-type hexaferrites prepared by the hydrothermal method / *J. Solid State Chem.* 2022. Vol. 316. P 123625. DOI: 10.1016/j.jssc.2022.123625
36. **Mironovich A. Y., Kostishin V. G., Al-Khafaji H. I., et al.** Magnetic and structural properties of Co-substituted barium hexaferrite synthesized by hydrothermal method / *J. Magn. Magn. Mater.* 2023. Vol. 588. P 171469. DOI: 10.1016/j.jmmm.2023.171469
37. **Lisjak D.** The low-temperature sintering of M-type hexaferrites / *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 32. N 12. P 3351 – 3360. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.003
38. **Vu H., Nguyen D., Fisher J., et al.** CuO-based sintering aids for low temperature sintering of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ceramics / *J. Asian Ceram. Soc.* 2013. Vol. 1. N 2. P 170 – 177. DOI: 10.1016/j.jascer.2013.05.002
39. **Wu C., Wang W., Li Q., et al.** Barium hexaferrites with narrow ferrimagnetic resonance linewidth tailored by site-controlled Cu doping / *J. Am. Ceram. Soc.* 2022. Vol. 105. N 12. P 7492 – 7501. DOI: 10.1111/jace.18702
40. **Shannon R. T., Prewitt C. T.** Effective ionic radii in oxides and fluorides / *Acta Crystallogr. B.* 1969. Vol. 25. N 5. P 925 – 946. DOI: 10.1107/S0567740869003220
41. **Lohmaah A., Chokprasombat K., Pinitsoontorn S., Sirisathitkul C.** Magnetic properties and morphology copper-substituted barium hexaferrites from sol-gel auto-combustion synthesis / *Materials.* 2021. N 14(19). P 5873. DOI: 10.3390/ma14195873
42. **Mahmoud M. H.** Low temperature Mössbauer study of gallium substitution for iron in manganese — ferrite / *Solid State Ion.* 2005. Vol. 176. N 13 – 14. P 1333 – 1336. DOI: 10.1016/j.ssi.2005.02.017
43. **Panda R., Balaji G., Gajbhiye N.** Enhancement of Hyperfine Fields for Iron Atoms in $\gamma\text{-Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{N}$ ($0.2 \leq x \leq 0.8$) Compounds / *Hyperfine interact.* 2002. Vol. 141. P 187 – 191. DOI: 10.1023/A:1021278709080
44. **Novák P., Idland K., Zaleskij A., et al.** Magnons and sublattice magnetisations in hexagonal Ba ferrite / *J. Phys. Condens. Matter.* 1989. Vol. 1. N 43. P 8171. DOI: 10.1088/0953-8984/1/43/017
45. **Novák P., Ruzs J.** Exchange interactions in barium hexaferrite / *Phys. Rev. B.* 2005. Vol. 71. N 18. P 184433. DOI: 10.1103/PhysRevB.71.184433