

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

На правах рукописи

Салем Мохамед Мостафа Элшиштави

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ С
УПРАВЛЯЕМЫМИ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

01.04.07 Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

Панина Лариса Владимировна
доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник, кафедры
технология материалов электроники, НИТУ
«МИСиС»

Научный консультант:

Труханов Алексей Валентинович
кандидат физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник, кафедры
технология материалов электроники, НИТУ
«МИСиС»

Москва - 2018

Содержание

Введение	5
ГЛАВА 1	ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР
1.1 Гексагональные ферриты М-типа	15
1.1.1 Общая характеристика ферритов	15
1.1.2 Особенности кристаллической структуры гексагональных ферритов М-типа	18
1.1.3 Особенности магнитных и электрических свойств гексагональных ферритов М-типа	21
1.2 Сегнетоэлектрические оксидные материалы	26
1.2.1 Общая характеристика сегнетоэлектрических оксидных материалов	26
1.2.2 Особенности кристаллической структуры титаната бария	28
1.2.3 Особенности электрических свойств титаната бария	29
1.2.4 Композиционные материалы на основе титаната бария	30
1.3 Магнитные микропровода	34
1.3.1 Структурные особенности аморфных микропроводов	37
1.3.2 Влияние механических напряжений на магнитные свойства микропроводов.	39
ГЛАВА 2	МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА
2.1 Методика синтеза образцов	43
2.1.1 Методика синтеза образцов твердых растворов $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ ($0 \leq x \leq 1.2$)	43
2.1.2 Методика синтеза образцов композиционных материалов $(BaFe_{11.9}Al_{0.1}O_{19})_{1-x}(BaTiO_3)_x$ ($0 \leq x \leq 1$)	46
2.1.3 Методика получения образцов микропроводов	47
2.2 Методика исследований фазового анализа и структурных характеристик образцов	48
2.2.1 Методика исследования структурных характеристик методом дифракции рентгеновских лучей и нейтронного излучения	48
2.2.2 Методика исследования и анализ микроструктуры	49
2.3 Методики исследований физических свойств образцов	52
2.3.1 Методика исследований магнитных свойств образцы твердых растворов $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ ($0 < x < 1.2$) и композиционных материалов $(BaFe_{11.9}Al_{0.1}O_{19})_{1-x}(BaTiO_3)_x$	52

ГЛАВА 3 КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МУЛЬТИФЕРРОИДНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 1.2$)

3.1 Структурные особенности образцов твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 1.2$)	63
3.1.1 Кристаллическая структура образцов твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 1.2$)	63
3.1.2 Микроструктура образцов твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 1.2$)	75
3.1.3 Магнитная структура образцов твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 1.2$)	77
3.2 Физические свойства образцов твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 1.2$)	86
3.2.1 Магнитные свойства образцов твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 1.2$)	86
3.2.2 Электрические и мультиферроидные свойства образцов твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 1.2$) и объяснение природы их формирования	89

ГЛАВА 4 СТРУКТУРНЫЕ, МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ $(\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19})_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ ($0 \leq x \leq 1$) И ФЕРРОМАГНИТНЫХ МИКРОПРОВОДОВ

4.1 Структурные параметры, магнитные и электрические свойства композиционных материалов $(\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19})_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ ($0 \leq x \leq 1$)	98
4.1.1 Фазовый состав и кристаллическая структура композиционных материалов $(\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19})_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ ($0 \leq x \leq 1$).	98
4.1.2 Микроструктура композиционных материалов $(\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19})_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ ($0 \leq x \leq 1$)	107
4.1.3 Магнитные свойства композиционных материалов $(\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19})_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ ($0 \leq x \leq 1$)	111
4.1.4 Электрические свойства композиционных материалов $(\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19})_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ ($0 \leq x \leq 1$)	118
4.2 Структурные особенности, магнитные и электрические свойства ферромагнитных микропроводов	121
4.2.1 Структурные особенности и магнитные свойства ферромагнитных микропроводов	122
4.2.1.1 Структурные особенности.	122
4.2.1.2 Магнитные свойства.	123
4.2.1.3 Скорость распространения доменной стенки.	127

4.2.1.4 <i>Вычисление амплитуды гармоник как функции приложенного напряжения.</i>	128
4.2.2 Влияние механических напряжений на электрические свойства ферромагнитных микропроводов	130
Заключение	134
Список публикаций по теме диссертационной работы	137
Список литературы	140

Введение

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Как правило, функциональными называются материалы, которые обладают несколькими функциями и перспективны для ряда приложений. Например, композитные материалы характеризуются повышенной прочностью, при этом могут иметь в своем составе компоненты, обеспечивающие сенсорные и радиопоглощающие свойства. Особое значение имеют материалы, многофункциональные свойства которых могут изменяться под действием внешних факторов. Материалы с управляемыми электромагнитными свойствами являются важным классом функциональных материалов, при этом особый интерес представляет возможность изменения электрических (магнитных) свойств посредством воздействия магнитных (электрических) полей. Такая ситуация реализуется в материалах с двойным типом упорядочения (магнитное и электрическое упорядочение) и сильными магнитоэлектрическими взаимодействиями между двумя подсистемами. Иначе такие материалы называют мультиферроидными материалами или мультиферроиками [1,2]. Существует несколько видов мультиферроидных материалов с сильной магнитоэлектрической связью: однофазные и композиционные материалы. В композиционных материалах, содержащих ферроэлектрические и ферро-(ферри)-магнитные фазы [3,4], а также в искусственных диэлектриках с ферромагнитными проводящими включениями [5,6] могут наблюдаться значительные по величине магнитоэлектрические эффекты за счет взаимного влияния нескольких фаз (магнитная и сегнетоэлектрическая) друг на друга. Композиционные материалы крайне интересны с практической точки зрения. Однако, с фундаментальной точки зрения, наибольший интерес представляют однофазные мультиферроики. В данном

виде материалов сосуществование магнитного и электрического упорядочения может быть обусловлено несколькими механизмами: механизм спиновых токов (обратное взаимодействие Дзялошинского-Мория); спин-стрикционный механизм и механизм p-d-гибридизации.

Проведение комплексных исследований таких материалов с двойным типом упорядочения является крайне актуальной задачей, как с фундаментальной точки зрения, так и для практических приложений. Так, в материалах с мультиферроидными свойствами возможно контролировать магнитную поляризацию с помощью электрического поля и электрическую поляризацию с помощью магнитного поля. Это открывает широкие возможности для многочисленных применений, например, для создания новых технологий памяти [7-8]. Интересны перспективы использования мультиферроиков для высокочастотных приложений, например, для управляемого согласования импедансов и поглощения [9]. С фундаментальной точки зрения, крайне актуальным является формулирование модели, объясняющей механизм формирования магнитоэлектрического взаимодействия в однофазных материалах и усиление мультиферроидных свойств в композиционных материалах.

Усиленная магнитоэлектрическая связь возможна в магнито-индуцированных мультиферроиках [10-12], а также в композитных материалах, включающих ферроэлектрическую и ферро – (ферри)-магнитную фазы, связь между которыми осуществляется стрикционными взаимодействиями [13,14]. Высокочастотная магнитоэлектрическая связь возможна при использовании ферромагнитных проводящих включений, индуцированный электрический дипольный момент которых зависит от локальной магнитной структуры.

Цель работы

Целью данной работы было разработка и исследование нескольких новых типов магнитоэлектрических функциональных материалов, с температурами упорядочения выше комнатной:

- поликристаллические образцы гексаферритов бария М-типа (структура типа магнетоплюмбита) с диамагнитным замещением ионами Al^{3+} - $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$, в которых реализуются мультиферроидные свойства при комнатной температуре;

- композитные керамические материалы на основе двухкомпонентной системы, содержащей сегнетоэлектрическую ($BaTiO_3$) и ферромагнитную ($BaFe_{11,9}Al_{0,1}O_{19}$) фазы;

- аморфные микропровода $Co_{71}Fe_5V_{11}Si_{10}Cr_3$ с магнитострикционными свойствами.

Основные задачи:

В рамках диссертационной работы были решены следующие конкретные задачи:

1. Исследованы кристаллическая и магнитная структуры образцов гексаферрита бария $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$, где $x=0,1-1,2$ (в том числе методами дифракции нейтронов);
2. Исследованы электрические и магнитные свойства образцов гексаферрита бария $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$, где $x=0,1-1,2$, выявлена корреляция между степенью диамагнитного замещения ионами Al^{3+} и зависимостями электрических и магнитных свойств;
3. Определен механизм формирования ненулевого дипольного момента (спонтанная поляризация) в магнито-коллинеарных структурах замещенных гексаферритов, выявлена роль диамагнитного замещения;
4. Исследованы особенности структурных характеристик, электрических и магнитных свойств композитных мультиферроидных материалов,

содержащих сегнетоэлектрическую (BaTiO_3) ферримагнитную ($\text{BaFe}_{11,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_{19}$) фазы.

5. Исследована корреляция между механическими напряжениями, изменениями магнитной структуры и гармонического спектра в образцах аморфных микропроводов $\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{V}_{11}\text{Si}_{10}\text{Cr}_3$.

Научная новизна

Сложные неколлинеарные магнитные структуры способны индуцировать электрическую поляризацию согласно обратному взаимодействию Дзялошинского-Мория [15]. Как правило, сложная магнитная структура (отклонение от строгой коллинеарности в направлениях векторов магнитных моментов) возникает при низких температурах в материалах с фрустрированной магнитной структурой. Как правило, в многокомпонентных магнитных оксидах фрустрация магнитной структуры отмечена при замещении магнитных ионов на диамагнитные. Однако, в некоторых замещенных гексаферритах возможно реализовать мультиферроидное состояние (сосуществование магнитного и электрического порядка) и значительный магнитоэлектрический эффект при комнатных температурах [10,16-17], что вызвало огромный интерес к этим материалам. С другой стороны, спонтанная электрическая поляризация в однофазных гексаферритах, полученных по стандартной керамической технологии, была обнаружена в работах [18-19]. Более интенсивные мультиферроидные свойства и значительные магнитоэлектрические эффекты в подобных системах, но полученных с помощью модифицированной керамической технологии, были реализованы в работе [20]. Однако, результаты структурных исследований многих авторов показывают, что отклонения от строгой коллинеарности в направлениях векторов магнитных моментов в замещенных гексагональных ферритах М-типа не выявлено. Это подтверждает предположение, что формирование ненулевого дипольного момента

в этих соединениях не является следствием реализации механизма обратного взаимодействия Дзялошинского-Мория, и их магнитная структура описывается коллинеарным упорядочением. В случае коллинеарных магнетиков, возможный механизм спонтанной электрической поляризации связан с симметричным обменом (или спин-стрикционный обмен). Это может приводить к изменению длин связей Fe-O в первой координационной сфере за счет нецентросимметричного смещения иона железа в анионных полиэдрах.

Однако, на сегодняшний день нет универсального ответа о природе формирования зарядового упорядочения (спонтанная поляризация) в этих составах. Для однозначного представления о природе формирования ненулевого дипольного момента на сегодняшний день нет достаточной структурной информации, т.к. с момента открытия гексагональных ферритов М-типа (50-е годы XX столетия) и до этого момента данный класс материалов описывается центросимметричной пространственной группой. Противоречие экспериментальных данных и теоретических предпосылок вызывает диссонанс у многих ученых. Для однозначной интерпретации природы формирования двойного типа упорядочения в гексаферритах М-типа требуется проведение систематических исследований особенностей кристаллической структуры и их магнитных и электрических свойств.

Теоретически показано, что структурная релаксация в $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ может приводить к возникновению сегнетоэлектрической (FE) и антиферроэлектрической фаз (AFE) в более стабильных состояниях, чем центросимметричное параэлектрическое состояние (PE) [21]. Исследования также предсказали, что FE и PE состояния в $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ имеют аналогичные ферромагнитные температуры Кюри. Однако состояние FE для незамещенного гексаферрита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ стабильно только при низких температурах. Степень стабильности сегнетоэлектрического состояния может быть увеличена путем диамагнитного замещения (химическое замещение части ионов железа диамагнитными ионами), которое будет способствовать

возникновению внутренних напряжений и увеличению локального искажения кислородных полиэдров. Так же было отмечено, что в настоящий момент нет модели, объясняющей взаимное влияние магнитной и сегнетоэлектрической фаз в композиционных материалах, в то время как получение двухфазных композитов «магнетик-сегнетоэлектрик» способно привести к увеличению функциональных свойств за счет синергетических эффектов межфазного взаимодействия.

В данной работе впервые продемонстрировано наличие локальных структурных искажений в Al-замещенных гексаферритах. Данные искажения обуславливают формирование спонтанной поляризации за счет нецентросимметричного смещения ионов железа в кислородных октаэдрах позиции 12k. Проведены точные исследования кристаллической и магнитной структуры твердых растворов гексагональных ферритов бария M-типа с диамагнитным замещением $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$, где $x=0.1-1.2$ методом высокоразрешающей нейтроннографии. Была выявлена корреляция между уровнем концентрационного диамагнитного замещения и особенностями изменения кристаллической и магнитной структур.

Показано, что в композиционных материалах $(\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19})_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$, где $x=0-1$, обе фазы обладают электрической спонтанной поляризацией. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости обнаруживают два пика, которые соответствуют двум структурным фазовым переходам в каждой фазе. Однако фазовый переход из сегнетоэлектрического состояния в параэлектрическое обусловлен различной природой. Исследования температурных зависимостей диэлектрической проницаемости позволили определить связь магнитного упорядочения и кристаллографических искажений для объяснения возникновения спонтанной поляризации в коллинеарных магнитных структурах.

В качестве перспективных материалов для формирования композиционных материалов с мультиферроидными свойствами были предложены аморфные микропровода $\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{B}_{11}\text{Si}_{10}\text{Cr}_3$, которые имеют малую константу

магнитострикции. Поскольку конкурирующее магнитокристаллическое взаимодействие отсутствует, магнитострикция определяет магнитную анизотропию, что обеспечивает сильную зависимость магнитной структуры от внутренних механических напряжений. Это контрастирует с классическими представлениями, что хорошие магнитострикционные материалы должны обладать высокими значениями константы магнитострикции. Например, известный магнитострикционный материал Terfenol-D ($Tb_xDy_{1-x}Fe_{2-y}$, $x \approx 0.3, 0 < y < 0.2$) имеет константу магнитострикции на несколько порядков выше $\lambda \approx 1.6 \cdot 10^{-3}$ [21]. В данной диссертационной работе также проведены исследования влияния внешних механических напряжений на магнитные свойства аморфных микропроводов.

Практическая значимость работы

Функциональные материалы с двойным типом упорядочения при температурах выше комнатной, имеют широкий спектр применений. Результаты исследования образцов гексаферрита бария $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$, где $x=0,1-1,2$, представляют интерес прежде всего для разработки сенсоров внешних магнитных/электрических полей с двойным типом контроля. Также результаты работы могут быть актуальны для создания элементов хранения информации с высокой плотностью записи. Замещенные гексаферриты и материалы на их основе, также могут быть использованы для формирования СВЧ-устройств. Композиционные материалы с ферромагнитными микропроводами могут найти применение как сенсорные материалы для реализации неразрушающего контроля и мониторинга.

Основные положения и результаты, выносимые на защиту:

1. Механизмом формирования сегнетоэлектрического состояния в коллинеарных гексаферритах $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ является сосуществование двух пространственных групп: centrosymmetric nonpolar phase с пространственной группой $R6_3/mmc$ и noncentrosymmetric polar phase с

пространственной группой $R\bar{3}m$, что подтверждается нейтронографическими исследованиями.

2. Электрическая поляризация и магнитоэлектрический эффект замещенных гексаферритов $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ возрастают с увеличением концентрации замещения, что объясняется увеличением степени поляризации локальных спинов Fe^{3+} при добавлении в систему энергии электрического поля, при этом намагниченность насыщения уменьшается.
3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости композиционных материалов $(BaFe_{11.9}Al_{0.1}O_{19})_{1-x} - (BaTiO_3)_x$ имеет два пика, которые соответствуют структурным переходам в неполярные фазы $BaTiO_3$ и $BaFe_{11.9}Al_{0.1}O_{19}$, при этом морфология и микроструктура композитов влияет на величины диэлектрической проницаемости и магнитной анизотропии.
4. Ферромагнитные аморфные микропровода с низкой константой магнитострикции обнаруживают резкое изменение типа магнитного гистерезиса, подвижности доменных границ и амплитуд гармонического спектра, что является перспективным для использования их как элементов магнитоэлектрических мультиферроидных композитных материалов с передаточным механизмом посредством пьезоэлектрического эффекта.

Достоверность результатов работы:

Результаты получены с использованием современного измерительного и аналитического оборудования. Структурные исследования выполнялись с помощью методов рентгеновской дифракции (Дрон-3М, $Co-K_{\alpha}$ -излучение), нейтронной дифракции (Фурье-дифрактометр высокого разрешения), дифференциальной сканирующей калориметрией (DSC 204 F1 Netzsch). Микроструктура исследовалась с использованием сканирующего электронного микроскопа (Carl Zeiss ULTRA 55, FE-SEM), химический состав подтверждался методом энергодисперсионного рентгеновского анализа. Магнитные

характеристики измерялись на вибрационном магнетометре (Liquid Helium Free High Field Measurement System, UK) в широком диапазоне внешних магнитных полей и температур. Электрические параметры измерялись с помощью LRC-meter (E7-20). Магнитный гистерезис, подвижность аксиальных доменных границ и магнитострикция микропроводов измерялись известными индуктивными методами (Sixtus–Tonks-метод, методика малого углового вращения намагниченности). Гармонический спектр измерялся с помощью селективного синхронного дифференциального усилителя (Signal Recovery 5210). Результаты работы опубликованы в международных рецензируемых журналах, а также прошли апробацию на Российских и Международных научных конференциях.

ГЛАВА 1
ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

ГЛАВА 1

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Гексагональные ферриты М-типа

1.1.1 Общая характеристика ферритов

Ферриты – представляют собой класс сложных оксидов на основе оксида железа Fe_2O_3 с оксидами других металлов. Большинство ферритов имеют коллинеарное магнитное упорядочение с двумя и более противонаправленными подрешетками и являются ферримагнетиками, проявляющие свойства высокоомных полупроводников. На сегодняшний день ферриты широко распространены в нашем мире и применяются в радиотехнике, электронике, автоматизации, в технологиях со сверхвысокими частотами (СВЧ). Такой интерес обусловлен рядом факторов, включая высокие значения намагниченности насыщения, остаточной намагниченности, коэрцитивной силы, магнитной анизотропии, температуры Кюри, а также относительно высокому электросопротивлению. В состав ферритов входят анионы кислорода, между которыми располагаются катионы железа. Часть катионов железа может замещаться другими металлами для изменения магнитных свойств. На сегодняшний день хорошо распространены и изучены такие ферриты как: ферриты-шпинели, ферриты-гранаты, гексаферриты и ортоферриты. Существуют и другие виды: ферриты-гусманиты, литиевые ферриты со структурой хлорида натрия, ферриты кальция и бария с орторомбической структурой [22-28].

Существуют множество известных гексагональных ферритов, общей формулой которых является $[(Ba + Me)_k + O_{k2}]_{m/2} (Fe_2O_3)_n$, где $k = 2$, m изменяется от 1 до 10 в зависимости от состава, n – от 6 до 14, а Me представляет собой катионы двухвалентных металлов Mn, Fe, Ni, Co, Zn и Mg. Наиболее важными являются следующие типы: M – $BaFe_{12}O_{19}$ или $Ba_{0.6}Fe_2O_3$; W – $BaMe_2Fe_{16}O_{27}$ или $Ba_{0.2}Me_{0.8}Fe_2O_3$; Y – $Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$ или $2Ba_{0.2}Me_{0.6}Fe_2O_3$; Z – $Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41}$, или

$3\text{Ba}_{0.2}\text{Me}_{0.12}\text{Fe}_2\text{O}_3$; X – $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$ или $2\text{Ba}_{0.2}\text{Me}_{0.14}\text{Fe}_2\text{O}_3$; U – $\text{Ba}_{40}\text{Me}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$ или $4\text{Ba}_{0.2}\text{Me}_{0.18}\text{Fe}_2\text{O}_3$. Простейшая структура наблюдается у гексаферрита М-типа, которая аналогична структуре минерала магнетоплюмбита [29-35].

Гексаферриты получили широкое использование на практике как коммерчески доступные и технологически выгодные материалы с огромной магнитной энергией. Один только гексаферрит бария ВаМ, составляющий 50% от общего рынка постоянных магнитов, производимых в глобальном масштабе, ежегодно производится в количестве 300 000 т в год. Как можно видеть из рисунка 1.1, с момента их открытия (в 1950-х годах 20 века) экспоненциально возрастает интерес к гексагональным ферритам, который все еще растет и сегодня.



Рисунок 1.1 – Ежегодное количество публикаций по гексаферритам с 1959 по 2011 годов (по данным Scopus).

На рисунке 1.2 представлены тематика и количество соответствующих публикаций, связанных с областью научного и практического интереса к гексаферритам.

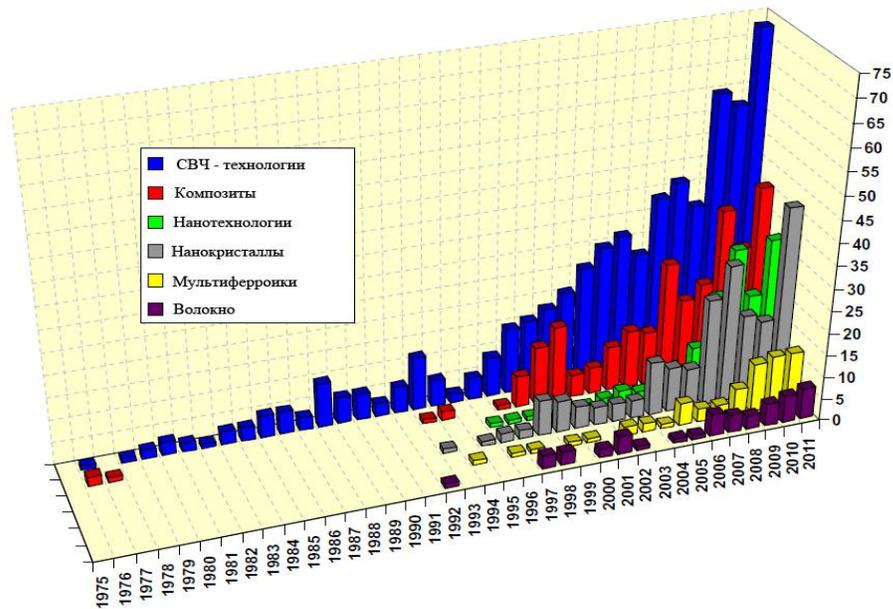


Рисунок 1.2 – Тематика и количество публикаций по теме гексаферритов бария с 1975 года (по данным Scopus)

До недавнего времени феррит бария с гексагональной структурой магнетоплюмбита (М-тип) $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ широко использовался только в качестве постоянных магнитов [36] и в магнитных носителях записи информации высокой плотности с перпендикулярным намагничиванием [37]. Однако в последнее время гексаферрит бария М-типа получает свое новое, третье по счету, рождение как мультиферроик или сегнетомагнетик – материал, проявляющий существенную взаимосвязь магнитных и диэлектрических свойств [38-39] б что схематически представлено на рисунке 1.3. Такие материалы найдут свое интенсивное применение в новом направлении микроэлектроники – спинтронике [40].

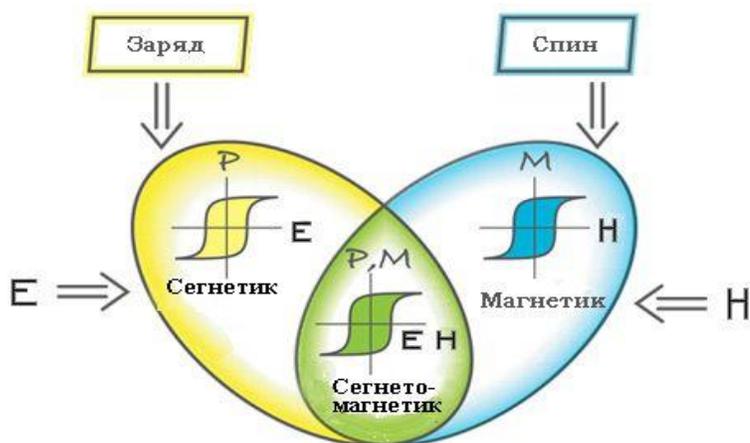


Рисунок 1.3 – Структурная схема, демонстрирующая корреляционную зависимость магнитных (магнитное упорядочение) и электрических (зарядовое упорядочение) свойств в мультиферроиках (сегнетомагнетиках).

1.1.2 Особенности кристаллической структуры гексагональных ферритов М-типа

Известно, что соединение ВаМ (М-тип гексагональных ферритов), $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ с температурой плавления 1390°C изоструктурна природному минералу – магнетоплюмбиту ($\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$). Достоверно структура гексаферритов М-типа была подтверждена в начале 1950-х годов компанией Philips. Особенности кристаллической структуры представлены на рисунке 1.4.

Первоначально ВаМ называли феррохсдюр (ferroxdure), чтобы отличить его от шпинелевого феррита, который был назван феррохскуб (ferroxcube). В то время он считался необычным ферритом, так как в нем не содержалось кобальта или никеля, но он был магнитно твердым, с коэрцитивной силой $160 \div 255$ кА/м. Он имел более низкую намагниченность насыщения, чем существующие магниты из сплавов металлов группы железа. Гексаферрит намного дешевле в производстве, имеет высокое электрическое удельное сопротивление 10^8 Ом·см и высокую магнитную одноосную анизотропию вдоль оси *c*. Молекулярная масса ВаМ составляет 1112 г, а максимальная плотность равна $5,295$ г/см³, хотя в действительности керамический

материал часто имеет плотность до 90% от теоретической плотности. Расчет микротвердости ВаМ в c -оси составил 5,9 - 6,0 ГПа.

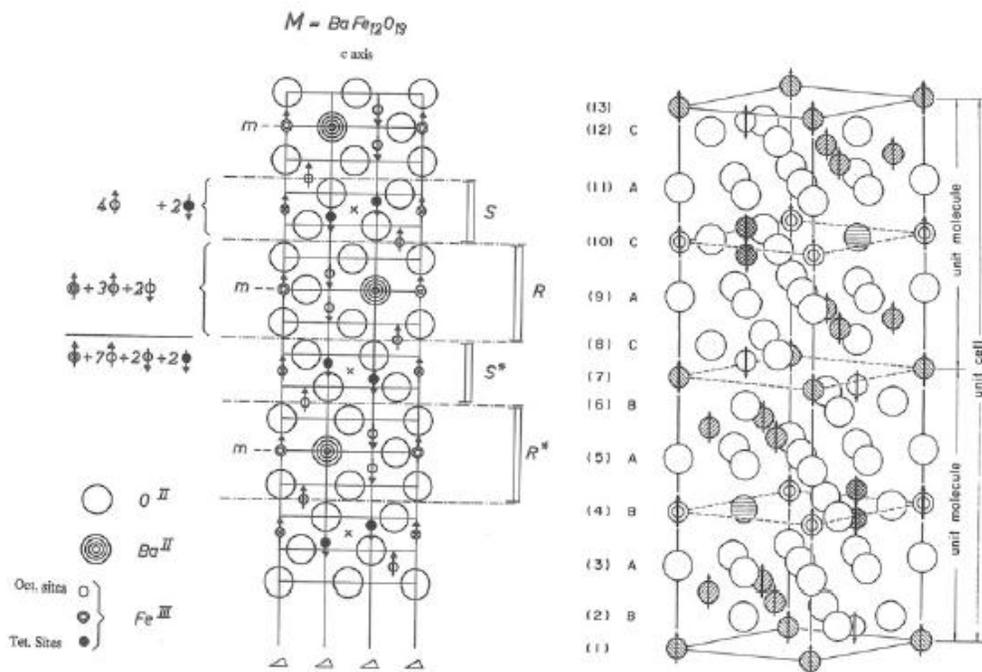


Рисунок 1.4 – Кристаллическая структура гексаферрита М – типа ($BaFe_{12}O_{19}$).

Гексаферрит стронция - SrM , в котором барий был заменен меньшим по радиусу атомом стронция, имеет плотность $5,01 \text{ г/см}^3$ и молекулярную массу 1062 г, но в большинстве других физических свойств напоминает ВаМ. Ион Pb^{2+} имеет размер между Ва и Sr, но свинец является гораздо более тяжелым атомом, чем барий, и поэтому PbM имеет молекулярную массу 1181 г и плотность $5,708 \text{ г/см}^3$. Нелегированный CaM никогда не рассматривался как чистая фаза, но он был сформирован в стекле методом кристаллизации стекла.

Гексаферриты обладают довольно сложной кристаллической структурой, которая представляется в виде некоторой последовательности шпинельных (S и S^*) и гексагональных (R и R^*) блоков, чередующихся вдоль оси c , и содержащих довольно большое число катионов железа [24-26] (см. рисунок 1.5).

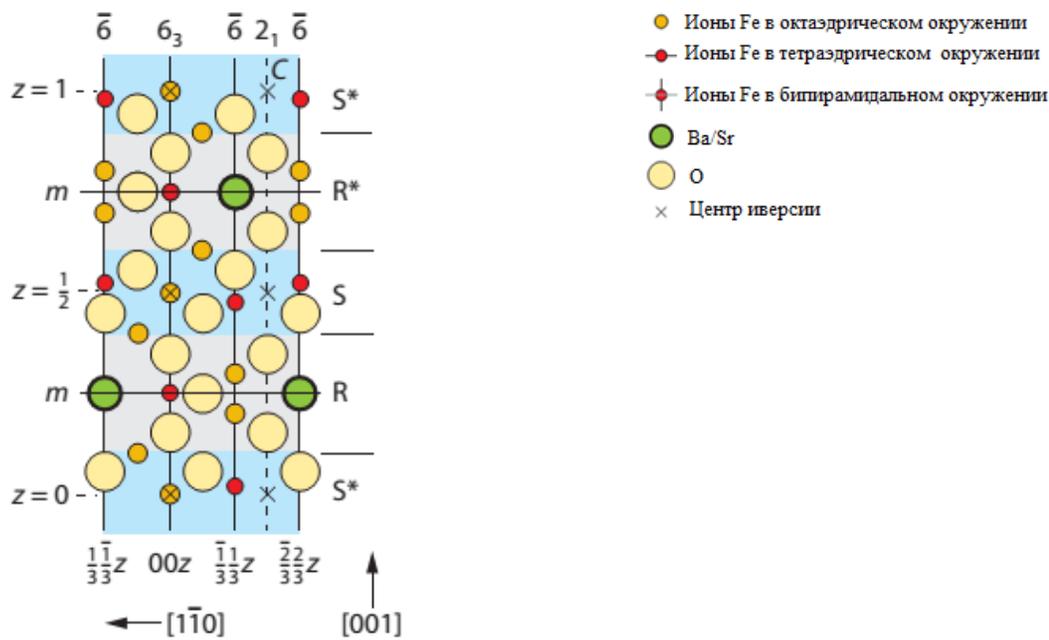


Рисунок 1.5 – Схематическое изображение элементарной ячейки гексаферритов М-типа, состоящей из последовательности шпинельных (S и S*) и гексагональных (R и R*) блоков чередующихся вдоль оси *c*.

Твердые растворы на основе бариевых ферритов $\text{BaFe}_{12-x}\text{D}_x\text{O}_{19}$ (где D= диамагнитный трехвалентный ион) обладают уникальными физическими свойствами: значительной кристаллической и магнитной анизотропией, высокими значениями температуры фазового перехода ферри-парамагнетик (~ 740 К) [22, 23], большими удельным электрическим сопротивлением ($\sim 10^5 \div 10^9$ Ом·см) и намагниченностью насыщения (~ 6.7 кЭ).

Модель структуры гексаферритов М-типа, предложенная Гортером [27], предполагает, что для одной формульной единицы магнитоактивные катионы Fe^{3+} расположены в 5-и неэквивалентных кристаллографических позициях, которые имеют октаэдрическое (Fe1 – 2a, Fe4 – 4f_{VI} и Fe5 – 12k), пентаэдрическое (бипирамидальное) (Fe2 – 2b) и тетраэдрическое (Fe3 – 4f_{IV}) кислородное окружение (рисунок 1.6).

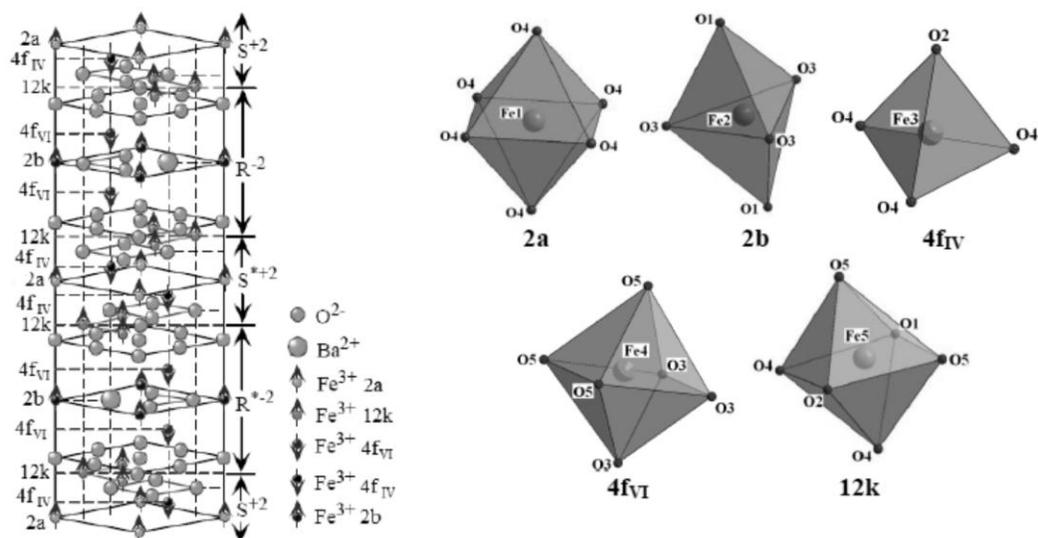


Рисунок 1.6 – Типы анионного окружения в гексаферритах:
 октаэдрической окружение (2a, 4f_{VI}, 12k); тетраэдрическое окружение (4f_{IV});
 пентаэдрическое или бипирамидальное окружение (2b)

1.1.3 Особенности магнитных и электрических свойств гексагональных ферритов М-типа

Магнитные свойства гексагональных ферритом М-типа являются результатом косвенного обмена (сверхобменные взаимодействия) между ионами железа через немагнитный лиганд (анион кислорода) – рисунок 1.7. Между ионами железа посредством аниона кислорода преобладает косвенный обмен Крамерса–Андерсона. При данном типе косвенного обмена формируется антипараллельная коллинеарная магнитная структура – результат отрицательного межрешеточного обмена. За счет неэквивалентных значений магнитных моментов различных анионных координациях, а также различия в числе противоположенных магнитных подрешеток формируется ферримагнитное упорядочение.

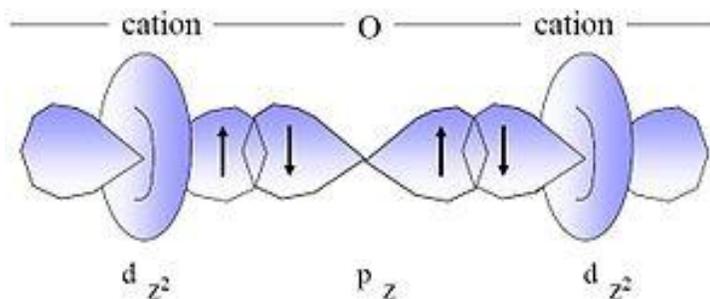


Рисунок 1.7 – Принципиальная схема косвенного обмена между магнитными d-ионами и немагнитным лигандом (кислород).

Ниже температуры Кюри 740 К (температура магнитного фазового перехода «ферромагнетик-парамагнетик») 12 ионов Fe^{3+} , входящие в формульную единицу, образуют 5 магнитных подрешеток (соответствующих анионным координациям). За счет отрицательного межрешеточного обменного взаимодействия, вектора магнитных моментов упорядочиваются антипараллельно ($1*\text{Fe}1\uparrow$, $2*\text{Fe}2\downarrow$, $1*\text{Fe}3\uparrow$, $2*\text{Fe}4\downarrow$, $6*\text{Fe}5\uparrow$) и при 0 К дают суммарный магнитный момент равный $20 \mu_B$ на одну формульную единицу [28].

Управлять магнитными и электрическими свойствами гексаферритов М-типа удастся посредством изменения числа магнитных связей ионов железа (Fe-O) при целенаправленном замещении ионов железа в определенных кристаллографических позициях при сохранении магнитной матрицы феррита. Так, например, ионы Sc в основном замещают железо в 2b-позициях структуры магнетоплюмбита [29, 30], тогда как Ti^{4+} и Co^{2+} , в зависимости от их концентрации, замещают ионы Fe^{3+} преимущественно в позициях $4f_{IV}$ и $4f_{VI}$ [31]. В зависимости от степени замещения и температуры синтеза, образующиеся твердые растворы претерпевают спин-переориентационные фазовые переходы [32-35]. Константа энергии анизотропии гексаферритов на два порядка больше, чем у ферритов-гранатов, что уже создало предпосылки для их практического применения: постоянные магниты, устройства магнитной записи информации и микроволновой

техники. Гексаферриты успешно применяются в дециметровой и сантиметровой области поглощения электромагнитного излучения.

Для практических задач спинтроники, в частности для создания электрически управляемых магнитов, требуются мультиферроики с большими значениями намагниченности и коэрцитивной силы в области комнатных температур. Характерно, что известные на сегодняшний день высокотемпературные мультиферроики обладают слабыми магнитными свойствами. Так, один из интенсивно исследуемых на текущий момент мультиферроиков, перовскитный феррит висмута BiFeO_3 , обладает серьезным недостатком. Он характеризуется несоразмерной пространственно модулированной магнитной структурой циклоидного типа, из-за чего линейный магнитоэлектрический эффект отсутствует, а проявляется только менее интенсивный квадратичный [40]. Поэтому претендентами на роль комнатно-температурных мультиферроиков могут быть соединения, созданные на базе гексагональных ферритов.

Впервые спонтанная поляризация в исходных поликристаллических ферритах $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ (рисунок 1.8а) и $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (рисунок 1.8б) при комнатной температуре была зафиксирована недавно в работе [39].

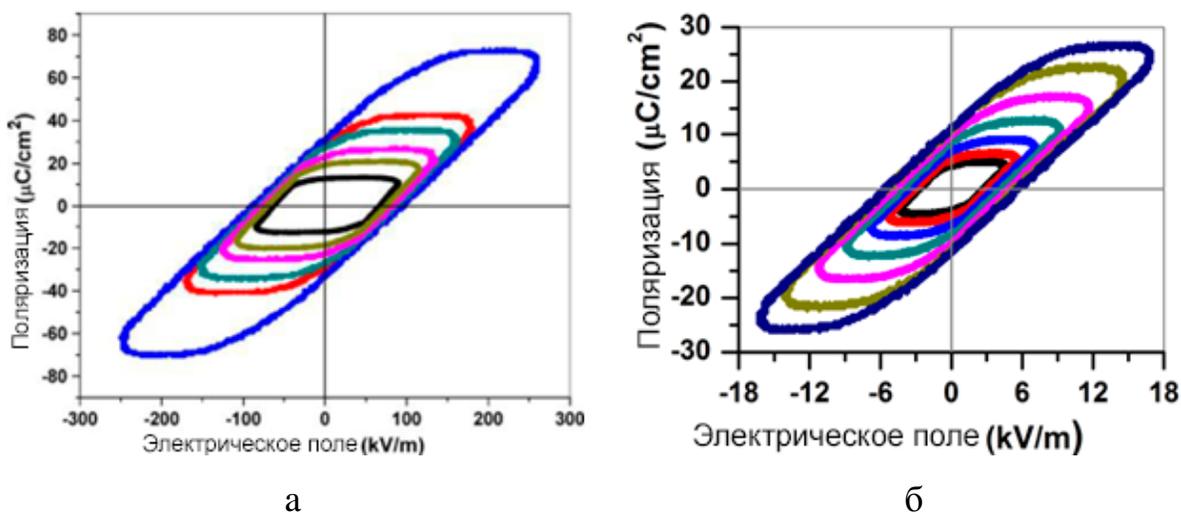


Рисунок 1.8 – Петли ферроэлектрического гистерезиса (спонтанная поляризация) для $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ (а) и $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (б), согласно [39].

Более интенсивные мультиферроидные свойства были обнаружены чуть позже в образцах, полученных по модифицированной керамической технологии в работах [41, 42] (рисунок 1.9).

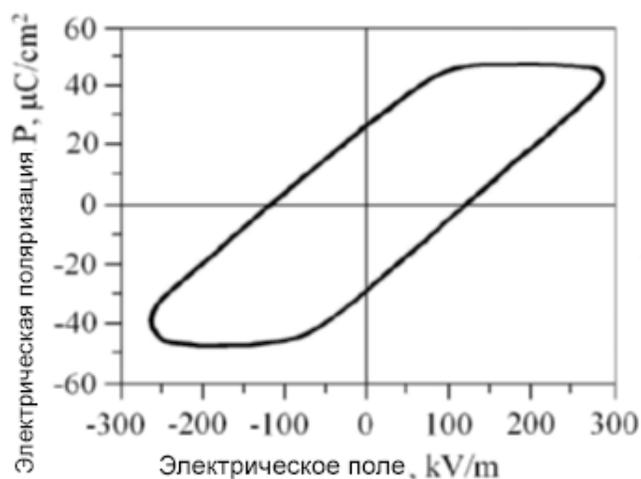


Рисунок 1.9 – Петли ферроэлектрического гистерезиса (спонтанная поляризация) для $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, согласно работам [41, 42].

Еще раньше магнитоэлектрический эффект (хотя и более слабый) при комнатной температуре был обнаружен в Sc-замещенных монокристаллах $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{Mg}_\delta\text{O}_{19}$ ($x = 1.6, 1.7; \delta = 0.05$) – рисунок 1.10 [38] и ($x = 1.3-1.7; \delta = 0$) [43]. Хотя замещенные и исходные образцы имеют почти идентичные химический состав и кристаллическую структуру, наличие спонтанной поляризации было интерпретировано для них по-разному. Все мультиферроидные материалы, на основе магнитных оксидных систем можно представить в виде двух больших классов: мультиферроики I- и II-типа. К мультиферроикам I-типа можно отнести магнитные многокомпонентные оксиды, в которых магнетизм и сегнетоэлектричество возникают независимо друг от друга (т.е. за сегнетоэлектричество и ферромагнетизм отвечают различные подсистемы – например в BiFeO_3 за ферромагнетизм отвечают ионы Fe^{3+} , а за сегнетоэлектричество – ионы Bi^{3+}). К мультиферроикам II-типа можно отнести многокомпонентные магнитные оксиды, в которых появление

сегнетоэлектрического упорядочения является следствием существования магнитного упорядочения (т.е. за сегнетоэлектричество и ферромагнетизм отвечают одна подсистема – т.е. внешнее магнитное/электрическое поле воздействует на одну и ту же подсистему – что влечет за собой возможность управления двумя свойствами (намагниченность и электрическая поляризация) одновременно.

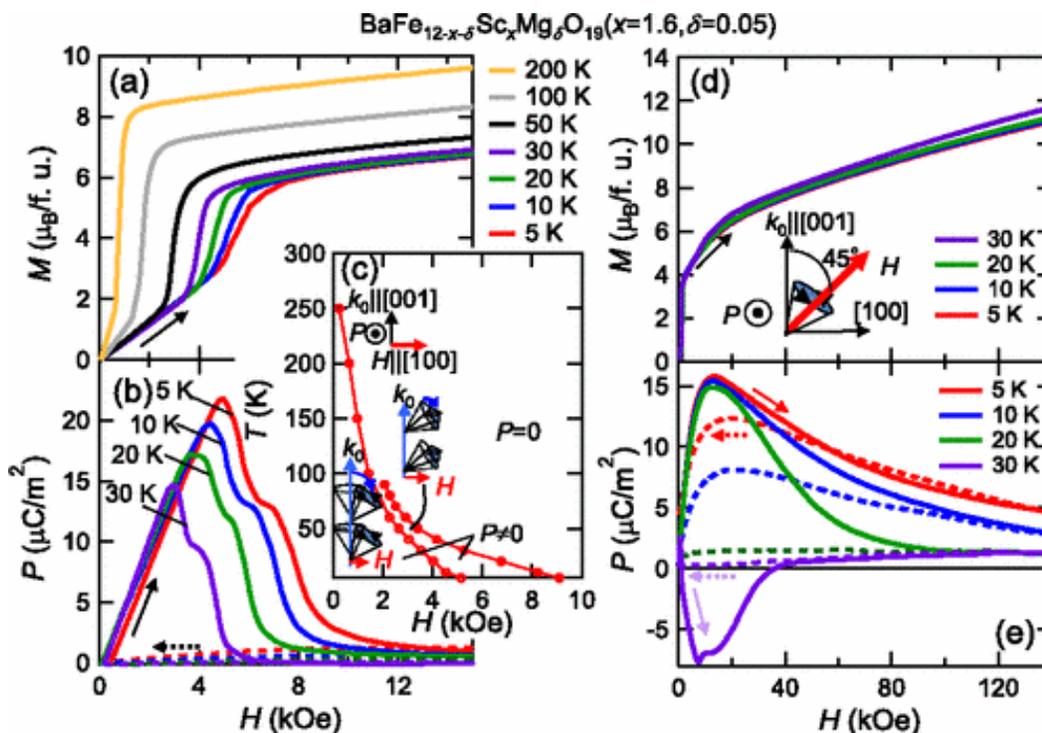


Рисунок 1.10 – Магнитные (полевые зависимости магнитного момента) и диэлектрические (полевые зависимости спонтанной поляризации) для $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{Mg}_\delta\text{O}_{19}$ ($x = 1.6, 1.7; \delta = 0.05$) согласно работе [38]

Обе вышеописанные группы гексаферритов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{Mg}_\delta\text{O}_{19}$ ($x = 1.6, 1.7; \delta = 0.05$), ($x = 1.3-1.7; \delta = 0$) относятся к мультиферроикам II-типа, т.е. зарядовое упорядочение ионов O^{2-} и Fe^{3+} является следствием существования магнитного упорядочения [44]. И если для замещенных гексаферритов поляризация объясняется спонтанным переходом из коллинеарной ферромагнитной одноосной фазы в конусную структуру при понижении температуры [38, 43], то для исходных образцов такое объяснение невозможно. Для последних объяснение найдено в

искажении кислородного октаэдра [39, 41, 42], однако подробной структурной информации не приведено.

Замещение ионов железа диамагнитными ионами может приводить к увеличению спонтанной намагниченности, в зависимости от предпочтения занимаемых ими кристаллографических позиций, и к увеличению спонтанной поляризации, в случае образования сильной ковалентной связи пустыми d-оболочками с окружающими анионами кислорода. Такое замещение также может приводить к конкуренции обменных взаимодействий и возникновению конусных магнитных структур. Кроме этого, замещение малыми количествами диамагнитных катионов способно значительно повысить удельное электросопротивление гексаферрита [38, 43]. Существенная роль величины удельного электросопротивления при регистрации магнитоэлектрического эффекта в магнитных материалах отмечается во многих работах [45].

Проведение комплексных исследований кристаллической и магнитной структур гексагональных ферритов бария с фундаментальной точки зрения способно внести ясность в природу магнитных и магнитоэлектрических явлений, имеющих место в многокомпонентных твердых растворах бариевых ферритов.

1.2 Сегнетоэлектрические оксидные материалы

1.2.1 Общая характеристика сегнетоэлектрических оксидных материалов

Сегнетоэлектрические материалы – это материалы, характеризующиеся наличием ненулевого дипольного момента в отсутствие внешних электрических полей - спонтанная электрическая поляризация. Всплеск активности ученых в изучении данного класса материалов отмечен более века назад, когда наблюдались большие пьезоэлектрические константы в соли Рошеля [46]. За последние несколько десятилетий сегнетоэлектрические материалы получили большое количество внимания исследователей из-за возможности их применений на практике (преобразователи и приводы, конденсаторы и элементы памяти).

Сегнетоэлектрический материал обладает двумя равновесными ориентациями вектора спонтанной поляризации в отсутствие внешнего электрического поля, а спонтанная поляризация может переключаться электрическим полем [47]. Полярный характер состояний ориентации должен быть абсолютно стабильным. Сегнетоэлектрический кристалл имеет петлю гистерезиса, как показано на рисунке 1.11, что является обязательным для сегнетоэлектрического состояния.

Когда приложенное внешнее электрическое поле выключено, сохраняется спонтанная поляризация P . Обратное поле $-E$, называемое коэрцитивным полем, должно быть приложено, чтобы вернуть поляризацию кристалла к нулю. Если снова увеличить обратное поле, то поляризация кристалла будет увеличиваться. Это одна из важных особенностей сегнетоэлектриков применительно к практическим приложениям. Сегнетоэлектричество кристалла исчезает, когда он нагревается до температуры Кюри (T_c) – температура электрического фазового перехода из сегнетоэлектрического состояния в параэлектрическое. При температурах выше T_c в кристалле отсутствует спонтанная поляризация.

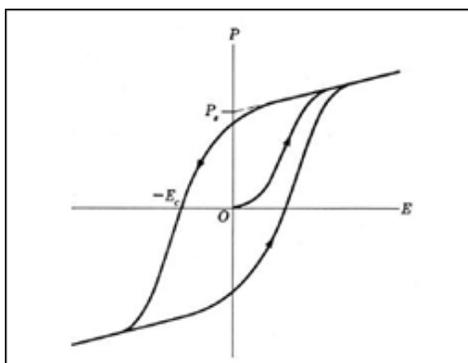


Рисунок 1.11 - Петля электрического гистерезиса в сегнетоэлектрических материалах

Хорошо известно, что любой кристалл можно описать одной из 32 точечных групп в соответствии с элементами симметрии, которыми он обладает. Изучение этих тридцати двух типов точечной симметрии показывает, что одиннадцать из них характеризуются наличием центра симметрии, и называются centrosymmetric. Centrosymmetric crystal cannot have

никакими полярными свойствами (наличие спонтанной поляризации). Оставшиеся двадцать один класс точечных групп не имеет центра симметрии; и не являются centrosymmetric. Отсутствие центра симметрии позволяет кристаллам в этих классах иметь одну или несколько полярных осей и демонстрировать векторные или тензорные свойства дипольного момента.

Величина спонтанной поляризации зависит от температуры; таким образом, при изменении температуры в кристалле происходит изменение поляризации, и на этих гранях кристалла, перпендикулярных полярной оси, может наблюдаться наличие связанных электрических зарядов. Это пьезоэлектрический эффект. Сегнетоэлектрические кристаллы относятся к пьезоэлектрическому семейству, но они являются подклассом, в котором направление спонтанной поляризации может быть изменено внешним электрическим полем [48]. Как уже было отмечено выше, сегнетоэлектрические материалы нашли широкое применение на практике в качестве функциональных материалов электрических и электротехнических устройств (конденсаторы, энергонезависимая память, пьезоэлектрики для ультразвуковой визуализации и приводов, электрооптические материалы для приложений хранения данных, термисторы, трансиверы или трансполяризаторы, осцилляторы и фильтры).

1.2.2 Особенности кристаллической структуры титаната бария

Титанат бария или $BaTiO_3$ описывается общей формулой ABO_3 . Эта формула соответствует структуре типа природного минерала - перовскита рисунок 1.12.

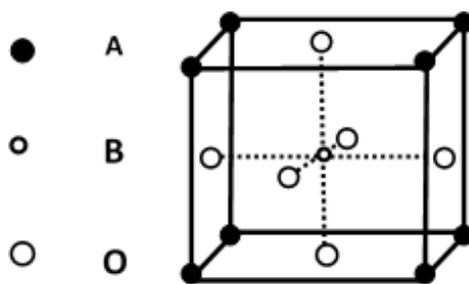


Рисунок 1.12 – Кристаллическая структура типа перовскита

Атомное расположение в этой структуре соответствует структуре природного минерала перовскита - CaTiO_3 . Считается, что элементарная ячейка CaTiO_3 представлена ионами кальция в углах куба с ионами титана в центре куба и ионами кислорода в центре граней.

Кристаллическая структура BaTiO_3 представлена на рисунке 1.13. Это первая обнаруженная пьезоэлектрическая керамика [49].

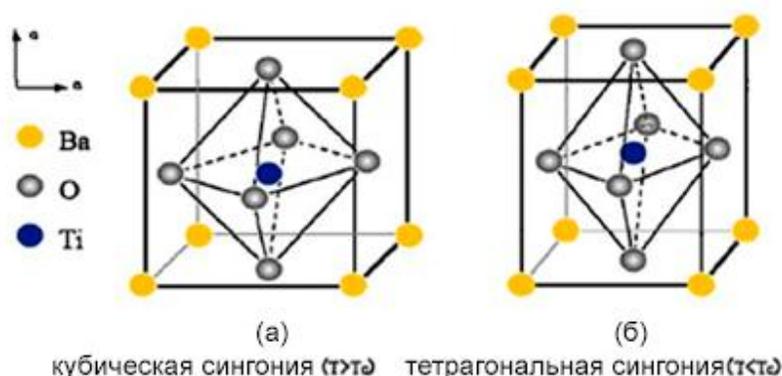


Рисунок 1.13 – Кристаллическая структура титаната бария в двух структурных модификациях: а) кубическая неполярная или параэлектрическая (пр. гр. $Rm3m$) и б) тетрагональная полярная или сегнетоэлектрическая (пр. гр. $P4mm$)

BaTiO_3 характеризуется кубической фазой (пр. гр. $Rm3m$) при температурах выше температуры Кюри ($\sim 120^\circ\text{C}$). Кубическая неполярная фаза BaTiO_3 не является сегнетоэлектриком, поскольку центры положительных и отрицательных зарядов перекрываются, и ионы симметрично расположены в элементарной ячейке. При температурах, ниже T_c ($>120^\circ\text{C}$) титанат бария характеризуется тетрагональной фазой (пр. гр. $P4mm$). В этой полярной фазе взаимно противоположное смещение ионов кислорода и ионов титана приводит к формированию ненулевого дипольного момента (вдоль оси c).

1.2.3 Особенности электрических свойств титаната бария

Диэлектрические свойства BaTiO_3 изучались Сауэртлом и др. [50]. Было показано, что диэлектрические свойства (величина электросопротивления, диэлектрическая проницаемость и др.) в значительной мере зависят от химического

состава титаната бария. Даже незначительное количество примесной фазы может оказывать существенное влияние на диэлектрические свойства. Также было отмечено, что особенности микроструктуры BaTiO_3 также оказывают значительные влияния на диэлектрические свойства. Однако, основным фактором, влияющим на диэлектрические свойства BaTiO_3 является температура. На рисунке 1.14 представлены температурная зависимость диэлектрической проницаемости для титаната бария.

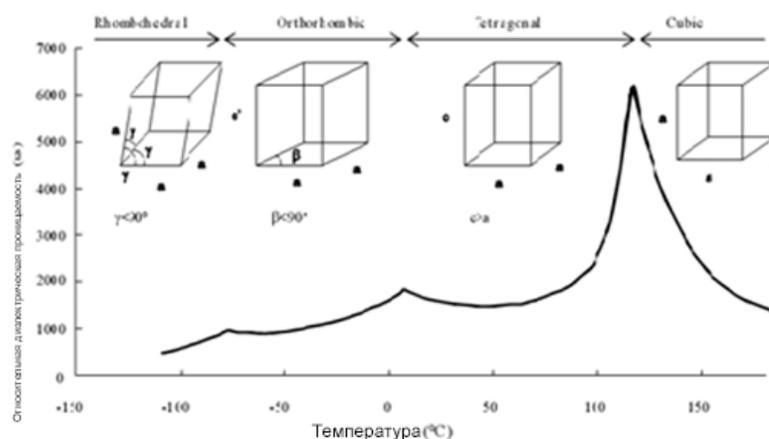


Рисунок 1.14 – Температурная зависимость относительной диэлектрической проницаемости для BaTiO_3

Из рисунка 1.14 можно сделать вывод, что температурно-индуцированные изменения электрических характеристик отлично коррелируют со структурными фазовыми изменениями данного соединения. Характерной особенностью данного типа материалов является тот факт, что относительная диэлектрическая проницаемость вблизи температур электрического фазового перехода, обусловленного структурным фазовым переходом, резко увеличивается с последующим резким спадом. Данное поведение характерно для сегнетоэлектрических материалов в области температуры Кюри.

1.2.4 Композиционные материалы на основе титаната бария

Использование BaTiO_3 в качестве сегнетоэлектрической фазы в бинарных композиционных материалах типа «ферритмагнетик-сегнетоэлектрик» является

актуальным и обоснованным. Приготовление композиционных материалов данного класса способно совместить высокие магнитные характеристики магнитной фазы и сегнетоэлектрические свойства титаната бария. Более того, существуют теоретические предпосылки ожидать усиления магнитоэлектрического взаимодействия за счет межкристаллитного взаимодействия двух фаз. В работе [51] представлены результаты синтеза и исследований магнитных и электрических свойств композиционных материалов на основе титаната бария и гексаферрита стронция - $\text{BaTiO}_3\text{-SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Из анализа данных рисунка 1.15 можно сделать вывод, что магнитная ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) и сегнетоэлектрическая (BaTiO_3) фазы характеризуются значительным различием микроструктурных параметров (средний размер зерна, пористость, плотность и т.д.).

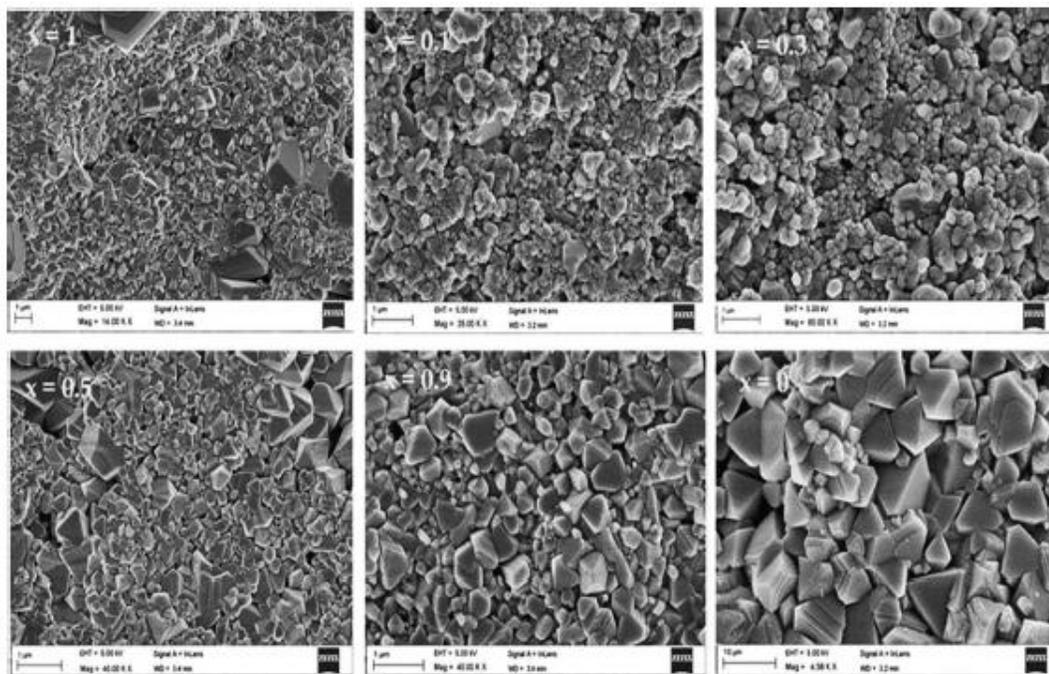


Рисунок 1.15 – Изображения сканирующей электронной микроскопии композиционных материалов $(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}\text{-BaTiO}_3$ где $x=0; 0.1; \text{ и } 0.3$ (верхний ряд с лева на право) и $x=0.5; 0.9; \text{ и } 1$ (нижний ряд с лева на право)

Отчетливо видно, что кристаллиты сегнетоэлектрической фазы (тетрагональной формы) гораздо крупнее, чем кристаллиты ферритмагнитной фазы

(гексагональная форма). Средний размер кристаллитов для $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ составляет 400-600 нм. В то время, как средний размер кристаллитов BaTiO_3 составляет 3-5 мкм.

На рисунке 1.16 представлены полевые зависимости удельной намагниченности для композиционных материалов $\text{BaTiO}_3\text{--SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Измерения были выполнены методом вибрационной магнитометрии при комнатной температуре в широком диапазоне внешних магнитных полей. На вставке рисунка 1.16 представлены концентрационные зависимости основных магнитных параметров – спонтанной намагниченности и коэрцитивной силы.

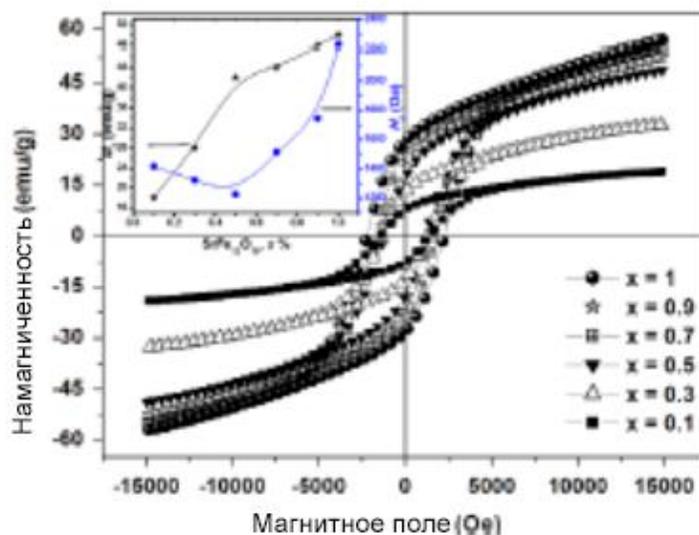


Рисунок 1.16 – Полевые зависимости удельной намагниченности композиционных материалов $x\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}\text{--}(1-x)\text{BaTiO}_3$ где $x=0; 0.1; 0.3; 0.5; 0.9; \text{ и } 1$ (на вставке показаны концентрационные зависимости спонтанной намагниченности и коэрцитивной силы)

Анализируя данные рисунка 1.16 можно сделать вывод, что при увеличении концентрации сегнетоэлектрической фазы, значение спонтанной намагниченности уменьшается. Наиболее резкое снижение намагниченности отмечено для образцов с $x \leq 0.5$. Это может быть результатом формирования примесных фаз на границе зерен при синтезе композиционных материалов, а также результатом ослабления

межкристаллитного взаимодействия магнитной фазы. Анализируя поведение коэрцитивной силы можно отметить, что она также уменьшается с ростом концентрации сегнетоэлектрической фазы. Однако измерения носят нелинейный характер. Значение коэрцитивной силы проходит через локальный минимум в области $x=0.5$. Авторы данной работы объясняют нелинейное изменение коэрцитивной силы параметрами микроструктуры и корреляцией удельной доли поверхности ферритовых зерен в исходном композиционном образце.

На рисунке 1.17 представлены полевые зависимости спонтанной поляризации для композиционных материалов $x\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}-(1-x)\text{BaTiO}_3$ где $x= 0.1; 0.3; 0.5; 0.7$. Можно сделать вывод, что с ростом концентрации сегнетоэлектрической фазы в композите, максимальное значение спонтанной поляризации увеличивается. Изменение в электрических характеристиках исследуемых объектов авторы связывают не только с влиянием сегнетоэлектрической фазы, но и с уменьшением локальных напряжений на поверхности зерен титаната бария.

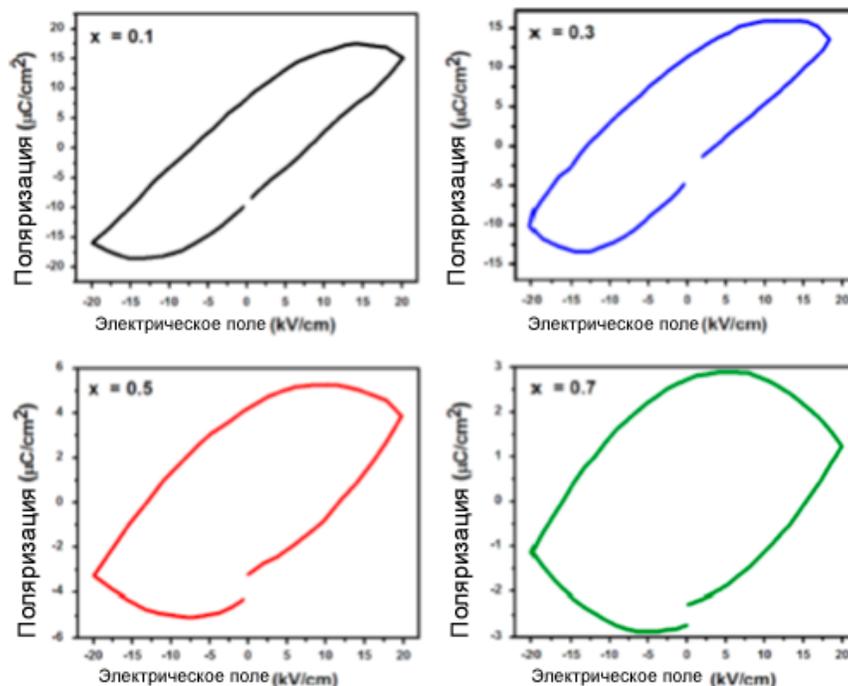


Рисунок 1.17 – Полевые зависимости спонтанной поляризации композиционных материалов $x\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}-(1-x)\text{BaTiO}_3$ где $x=0.1; 0.3; 0.5; 0.7$

1.3 Магнитные микропровода

Аморфные материалы, изготовленные в виде микропроводов в стеклянной оболочке, представляют особый интерес для исследования. Одной из особенностей данных микропроводов является наличие неоднородности распределения остаточных механических напряжений внутри металлической сердцевины, происходящие в процессе их производства. Эти аморфные микропровода в стеклянной оболочке и с разными композиционными материалами получают методом Тейлора-Улитовского [52-53], как показано на рисунке 1.18. Суть метода заключается в следующем: определенное количество сплава с нужным составом помещается в стеклянную трубку, потом с помощью высокочастотного индуктора нагревается трубка и происходит расплавление металла при температурах более чем 10^3 градусов Цельсия. Следовательно, трубка размягчается и после достижения необходимой вязкости размягченный металл в стеклянной оболочке вытягивается через струю охлаждающей жидкости (быстрая закалка) и сматывается вокруг крутящихся бобины. Скоростью вращения этой бобины управляется диаметр получаемых микропроводов и соотношение толщины стеклянного покрытия к металлической жиле. С помощью данного метода можно получать микропровода с диаметром металлической жилы от 1 до 50 микрон, толщиной стеклянной оболочки от 1 до 20 микрон, непрерывной длиной до 10 км. Так же, управляя скоростью вращения бобины, можно получать микропровода в аморфном или нанокристаллическом состоянии. В процессе изготовления микропроводов методом Тейлора-Улитовского создается высокий уровень внутренних механических напряжений в металлической жиле. Природу появления внутренних напряжений можно отнести к трем основным факторам: 1- закалка, 2- вытягивание и 3-разница в коэффициенте термического расширения металлической части и стеклянной оболочки.



Рисунок 1.18 – Метод Тейлора-Улитовского

Стремительно возрастающий интерес к аморфным микропроводам связан с целым рядом факторов, имеющих как самостоятельное научное, так и прикладное значение. К таким факторам относятся: специфические магнитные свойства, такие как бистабильность [54-57], магнитный импеданс (МИ), гигантский магнитный импеданс ГМИ [58-61], естественный ферромагнитный резонанс (ЕФМР) [62-65], влияние механических напряжений на МИ [66], а также возможность контроля и управления физическими свойствами и микроструктурой с помощью термических обработок.

В настоящее время огромная количества работ посвящено исследованию магнитных свойств аморфных и нанокристаллических микропроводов, что обусловлено выше упомянутыми эффектами.

Из-за своих специфических свойств данные микропровода могут использоваться для создания ряда различных сенсоров и датчиков [67], а также могут быть внедрены в композитные материалы для контроля целостности конструкции. С точки зрения практических приложений важно, чтобы магнитные и структурные свойства провода можно было бы регулировать с помощью специальных обработок. Магнитные свойства аморфных ферромагнитных микропроводов со стеклянным покрытием сильно зависят от соотношения толщины стекла и диаметра металлического сердечника, а также от приложенных

механических нагрузок. Существует два основных типа магнитных микропроводов. Первый тип, обычно присущий составам, богатым железом, характеризуется практически прямоугольной петлей магнитного гистерезиса, измеренной в магнитном поле вдоль оси микропровода. При перемагничивании генерируется узкий сигнал напряжения, имеющий в спектре гармоники высоких порядков. Выявление высоких гармоник возможно благодаря хорошему отношению сигнал/шум, т.к. обычный шум и $1/f$ шум существенно подавляются на высоких частотах. Амплитуда гармоник зависит от внешних параметров, таких как деформация, механическое напряжение, температура. Следовательно, подобные провода могут использоваться в качестве беспроводных датчиков с дистанционным опросом, будучи установленными на поверхности изделий либо размещенными внутри материалов. Второй тип микропроводов характеризуется практически линейной наклонной петлей гистерезиса с насыщением.

В данной работе предложено использование проводов первого типа в качестве встроенных магнитострикционных элементов внутри композитных материалов. Такие элементы могут управляться внешними факторами: магнитным полем, механическим напряжением или электрическим полем (если установлены на пьезоэлектрической подложке). Такие элементы (встроенные датчики) могут быть перспективны для контроля целостности конструкции и выявления внутренних деформаций композитных материалов.

В технологиях внедренных сенсоров в качестве чувствительных элементов обычно используются особые частицы или волокна, которые выступают посредниками между внутренними параметрами среды и считывающим устройством (детектором). В зависимости от физического принципа, используемого для реализации данной передаточной функции, возможен выбор и различных физических величин в качестве измеряемых параметров. Последние включают в себя, например, ток, напряжение, сопротивление или импеданс, электрические или магнитные поля, магнитную или электрическую проницаемость,

амплитуду и фазу отраженных или проходящих электромагнитных волн и т.д. Метод мониторинга внутренних растягивающих напряжений, разработанный в настоящей работе, заключается во встраивании бистабильного микропровода в композитную матрицу и регистрации гармонического спектра отклика получившейся системы при ее опросе.

1.3.1 Структурные особенности аморфных микропроводов

Исходя из экспериментальных исследований процессов намагничивания аморфных ферромагнитных микропроводов [67-69] и существующих на данный момент теоретических представлений, они имеют сложную магнитную структуру. На поверхности металлической жилы имеются тонкие слои с мелкими доменами, направление намагниченности в которых зависит от знака магнитострикции [70] провода. Во внутренней части микропровода образуются длинные цилиндрические домены, намагниченность которых направлена вдоль оси микропровода (рис. 1.19 а, б) из-за анизотропии формы. Параметры поверхностных и внутренних доменов в основном зависят от состава, геометрии и магнитоупругой анизотропии [71]. Для проводов с отрицательной магнитострикцией характерна структура с кольцевыми доменами с циркулярной ориентацией намагниченности. А в случае с положительной магнитострикции образуются поверхностные домены с радиальными направлениями намагниченности (рис. 1.19 б) [71].

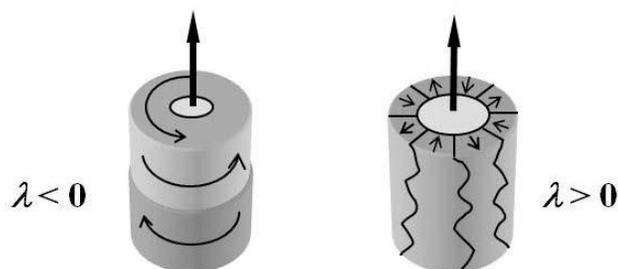


Рис. 1.19. Магнитная структура аморфного ферромагнитного микропровода в стеклянной оболочке **а)** с положительной и **б)** с отрицательной магнитострикцией.

Для положительно магнитострикционного провода предполагается [72], что поверхностный слой состоит из кольцевых доменов (рис. 1.20) каждый из которых

имеет противоположно направленные по радиусу намагниченности. Также в других работах [73,74] предполагается, что каждое кольцо представляет один домен и моменты в них распределяются по радиусу непрерывно. Более наглядное представление магнитной структуры в зависимости от знака магнитострикции дано на рисунках 1.21. и 1.22.

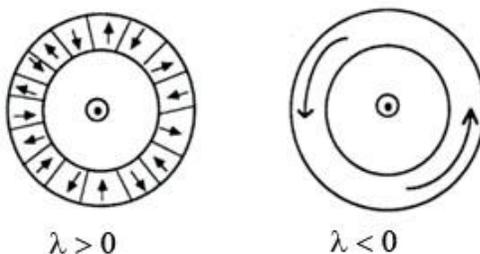


Рис. 1.20. Модель доменной структуры микропровода, изображенная для поперечного сечения [75].

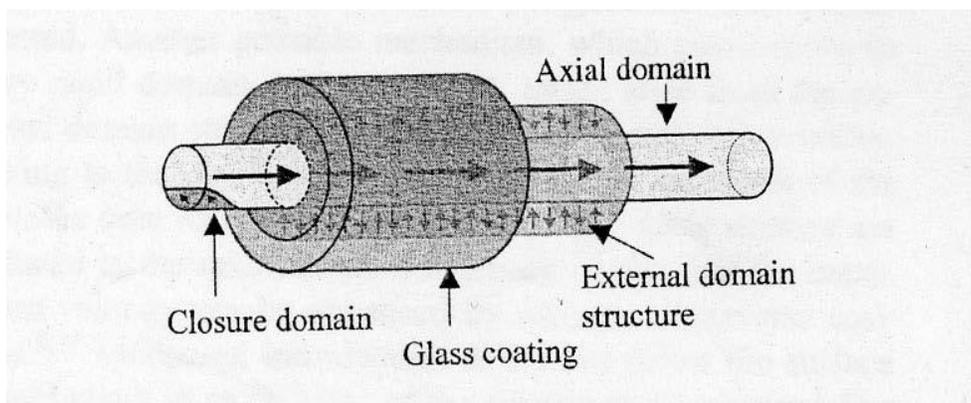


Рис. 1.21. Модель доменной структуры микропровода для положительной магнитострикции [76]

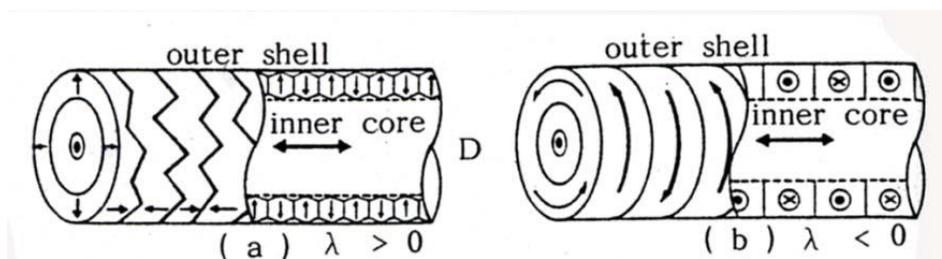


Рис. 1.22. Модель доменной структуры микропровода для отрицательной магнитострикции [77].

Ферромагнетизм АММ обусловлен присутствием в них ферромагнитных переходных металлов (железа, кобальта и никеля) с незаполненной 3d-оболочкой. 3d-электроны этих металлов являются носителями локальных магнитных моментов в атоме. Обменное взаимодействие между локальными магнитными моментами приводит к появлению спонтанной намагниченности. При удалении локальных магнитных моментов атомов на достаточно большое расстояние друг от друга, что обычно реализуется в «разбавленных» сплавах, взаимодействие между ними отсутствует и сплав становится парамагнитным.

Одними из важнейших физических параметров, определяющих различные магнитные свойства ферромагнетиков, являются средний атомный магнитный момент и температура Кюри T_c . Уменьшение среднего значения атомного магнитного момента и T_c аморфного материала можно определить из сравнения этих величин для кристаллических и аморфных сплавов. Как известно, для аморфного вещества свойственны химический и структурный беспорядок, и это приводит к возникновению флуктуации обменного взаимодействия, магнитного момента и одноионной анизотропии. Подобные флуктуации являются следствием сильной зависимости интеграла обмена от расстояния между атомами и от конфигурации связей. Делокализация неспаренных электронов в аморфном веществе оказывает наибольшее влияние на магнитные моменты 3d-металлов. В таких случаях локальный магнитный момент вещества определяется не только положением, но и типом и числом ближайших к нему соседних атомов. Эффект флуктуации локальных магнитных моментов можно уменьшить, если в состав композита добавить редкоземельные элементы, у которых 4f-электроны экранированы сильнее.

1.3.2 Влияние механических напряжений на магнитные свойства микропроводов

Физические свойства аморфных сплавов, изготовленных методом быстрой закалки, в значительной степени изменяются в процессе термической обработки при температуре ниже, чем температура кристаллизации и точка Кюри, так как при

этом происходит релаксация механических напряжений, наведенных во время изготовления. Поэтому в аморфных ферромагнитных сплавах с помощью термообработки можно управлять направлением магнитной анизотропии, значением константы магнитострикции, распределением внутренних напряжений и температурой Кюри [78]. Аморфные сплавы имеют хорошие магнитомягкие характеристики [79], так как энергия магнитокристаллической анизотропии в них незначительна из-за отсутствия кристаллической структуры. Ферромагнитные микропровода на основе таких аморфных сплавов отличаются высокой мобильностью доменов, гигантским магнитным импедансом (МИ) [80-85] и бистабильностью процесса намагничивания. Явление магнитной бистабильности, сопровождающееся быстрым распространением одиночных доменов вдоль оси провода, наблюдается в микропроводах из сплавов, богатых содержанием железа. Для них характерна положительная магнитострикция, которая в сочетании с растягивающими напряжениями, образующимися в процессе быстрого затвердевания и вытягивания из расплава, и приводит к осевой магнитной анизотропии. При перемагничивании таких проводов осевым магнитным полем наблюдается почти прямоугольная петля гистерезиса и генерируется узкий сигнал электрического напряжения, имеющий в спектре гармоники высоких порядков. Так как на высоких частотах подавляется обычный шум и $1/f$ шум, следовательно, детектирование высоких гармоник возможно с высокой точностью и может использоваться в различных сенсорных системах [86-89]. При отсутствии магнитокристаллической анизотропии в аморфном состоянии, основной вклад в формирование магнитной структуры дают магнитострикционные взаимодействия. Это приводит к тому, что все указанные эффекты могут зависеть от внешних механических напряжений и использоваться для создания различных механических сенсоров [90-92]. Кроме того, магнитные и структурные свойства проводов можно регулировать с помощью специальных тепловых обработок, в результате которых происходит или релаксация внутренних напряжений, или индуцирование

напряжений в определенном направлении, или частичная кристаллизация [93-97]. Как правило, усилия направлены на достижение определенного максимального эффекта путем совершенствования данной магнитной структуры. Например, в работе [94] с помощью отжига электрическим током микропроводов на основе Co с отрицательной магнитострикцией достигается циркулярная магнитная анизотропия с малым разбросом осей анизотропии и небольшой константой анизотропии, что привело к рекордным изменениям МИ (порядка 600% на частоте 15 МГц).

В данной работе исследуется влияние внешних механических напряжений на магнитную структуру микропроводов на основе CoFe , имеющих небольшую положительную магнитострикцию и осевую магнитную анизотропию. Под действием внешних напряжений константа магнитострикции может изменять знак, что сопровождается скачкообразным изменением типа анизотропии, кривой намагничивания и МИ. Это приводит к усилению зависимости амплитуд гармонического спектра и МИ от механических напряжений. Исследуемые явления могут быть перспективными для разработки миниатюрных сенсоров механических напряжений и для возможности управления магнитными параметрами с помощью электрического поля посредством сочетания магнитострикционного и пьезоэлектрического эффектов.

ГЛАВА 2
МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

ГЛАВА 2

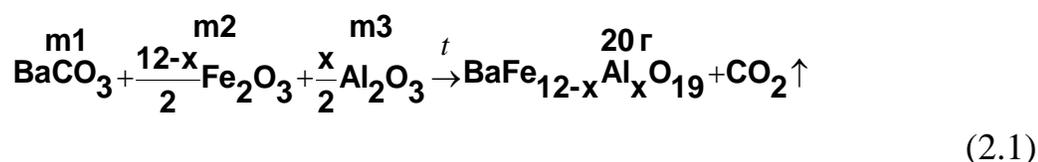
МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1 Методика синтеза образцов

2.1.1 Методика синтеза образцов твердых растворов $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$

($0 < x < 1.2$)

Керамические образцы твердых растворов $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ ($0 \leq x \leq 1.2$) были получены из оксидов Fe_2O_3 , Al_2O_3 и карбоната $BaCO_3$ (все квалификации ОСЧ), взятых в строго стехиометрическом соотношении, соответственно. Расчёты масс составных компонентов образцов и формирование навесок производились в соответствии со стехиометрическим соотношением общего уравнения реакции:



Где m_1 – масса $BaCO_3$ в исходной навеске; m_2 – масса Fe_2O_3 в исходной навеске; m_3 – масса Al_2O_3 в исходной навеске.

Расчет молекулярных масс действующих реагентов и продуктов реакции для составления пропорций и расчета масс для навесок:

$M_r(BaCO_3) = 197,338$ а.е.м. (атомная единица массы);

$M_r(Al_2O_3) = 101,962$ а.е.м.;

$M_r(Fe_2O_3) = 159,690$ а.е.м.;

$M_r(BaFe_{12}O_{19}) = 1111,448$ а.е.м.;

$M_r(BaFe_{11,9}Al_{0,1}O_{19}) = 1108,581$ а.е.м.;

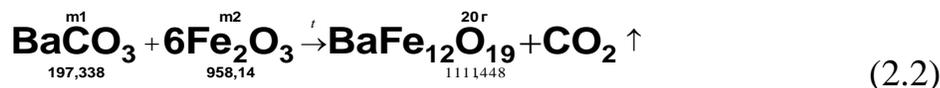
$M_r(BaFe_{11,7}Al_{0,3}O_{19}) = 1102,808$ а.е.м.;

$M_r(BaFe_{11,4}Al_{0,6}O_{19}) = 1094,149$ а.е.м.;

$M_r(BaFe_{11,1}Al_{0,9}O_{19}) = 1085,489$ а.е.м.;

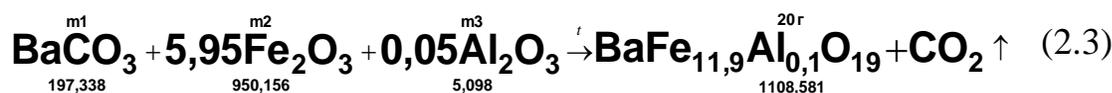
$M_r(BaFe_{10,8}Al_{1,2}O_{19}) = 1076,83$ а.е.м.

Для образца с $x = 0$



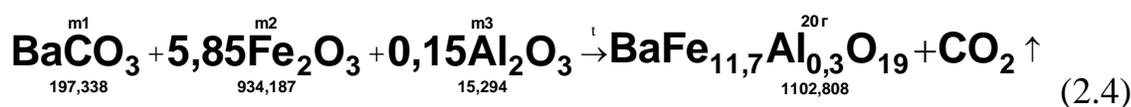
$$m_1=3,551 \text{ г} \quad m_2=17.241 \text{ г}$$

Для образца с $x = 0.1$



$$m_1=3.560 \text{ г} \quad m_2=17.142 \text{ г} \quad m_3=0,092 \text{ г}$$

Для образца с $x = 0.3$



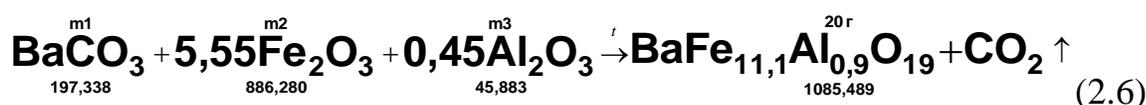
$$m_1=3,579 \text{ г} \quad m_2=19,942 \text{ г} \quad m_3=0,277 \text{ г}$$

Для образца с $x = 0.6$



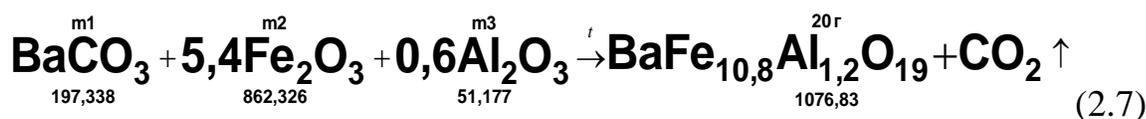
$$m_1=3,607 \text{ г} \quad m_2=16,638 \text{ г} \quad m_3=0,559 \text{ г}$$

Для образца с $x = 0.9$



$$m_1=3,636 \text{ г} \quad m_2=16,330 \text{ г} \quad m_3=0,845 \text{ г}$$

Для образца с $x = 1.2$



$$m_1=3,665 \text{ г} \quad m_2=16,016 \text{ г} \quad m_3=1,136 \text{ г}$$

Таблица 2.1 – Масса навесок действующих реагентов из расчета синтеза 20 г. твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$

	$m_1(\text{BaCO}_3)$, гр.	$m_2(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, гр.	$m_3(\text{Al}_2\text{O}_3)$, гр.	m, гр. ($\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$)	Σ m навески, гр.
x=0	3,551	17,241	0	20	20,792
x=0,1	3,560	17,142	0,092	20	20,794
x=0,3	3,579	16,942	0,277	20	20,798
x=0,6	3,607	16,638	0,559	20	20,804
x=0,9	3,636	16,330	0,845	20	20,811
x=1,2	3,665	16,016	1,136	20	20,817

Смешанные в стехиометрическом соотношении порошки подвергались мокрому помолу (с содержанием этилового спирта) на шаровой мельнице в течение 30 минут. После помола и сушки исходные смеси порошков прессовались на гидравлическом прессе в форме таблеток (диаметр 10 мм, высота 5 мм). Исходные составы (компактированные) подвергались синтезирующему обжигу на воздухе при 1200°C (6 ч), а затем после промежуточного помола, образцы вновь компактировались и спекались при 1300°C (6 ч), после спекания образцы медленно охлаждались ($\sim 100^\circ\text{C}/\text{ч}$). На рисунке 2.1 представлен внешний вид синтезированных керамических образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$.

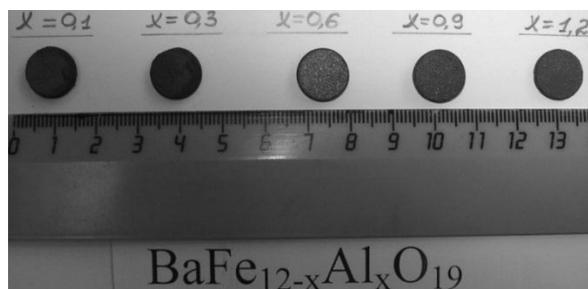
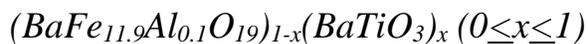


Рисунок 2.1 – Изображение керамических образцов твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$.

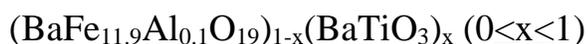
2.1.2 Методика синтеза образцов композиционных материалов



Поликристаллические образцы композиционных материалов на основе Al-замещенного гексаферрита ($\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}$ или ВФО) и титаната бария (BaTiO_3 или ВТ) были получены методом твердофазного синтеза (спекание смеси исходных порошков – замещенного гексаферрита бария $\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}$ и титаната бария BaTiO_3 с различным соотношением фаз). Исходные соединения были получены также методом твердофазного синтеза из оксидов и карбонатов (все квалификации ОСЧ) Fe_2O_3 , Al_2O_3 , BaCO_3 (для $\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}$) и TiO_2 , BaCO_3 для BaTiO_3 , взятых в строго стехиометрических пропорциях. Исходные компактированные составы ВФО и ВТ подвергались синтезирующему обжигу на воздухе при 1100°C (6 ч). После спекания образцы медленно охлаждались ($\sim 100^\circ\text{C}/\text{ч}$). Спекание проводилось с целью получения керамических образцов хорошего качества при отсутствии химического взаимодействия между фазами ВФО и ВТ. Образцы композиционных материалов $(\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19})_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ имели варьируемое соотношение фаз: $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ и 1 (рисунок 2.2).



Рисунок 2.2 – Изображение образцов композиционных материалов



2.1.3 Методика получения образцов микропроводов

Образцы аморфных микропроводов состава $\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{B}_{11}\text{Si}_{10}\text{Cr}_3$ с покрытием из стекла с малой константой магнитострикции были изготовлены по модифицированной технологии Тейлора-Улитовского [98,99] на основе прямого литья из расплава (MFTI). Провода, изготовленные по этой методике, обычно состоят из металлического сердечника (в нашем случае, ферромагнитный сплав на основе FeCo) и стеклянной оболочки [100]. Скорость вытяжки из расплава и скорость охлаждения определяют физическое состояние (аморфное, частично кристаллизованное, нанокристаллизованное) и геометрию провода- диаметр сердечника и толщину стекла. В аморфном состоянии, ферромагнитные параметры, такие как намагниченность насыщения, магнитострикция и температура Кюри, зависят от химического состава [101, 102]. На рисунке 2.3 предствалена схематическая диаграмма изготовления микропровода методом Тейлора-Улитовского.

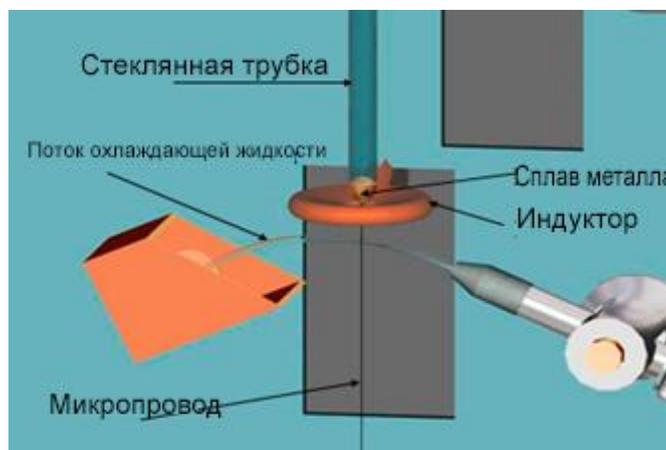


Рисунок 2.3 - Схематическая диаграмма изготовления микропроводов методом Тейлора-Улитовского [102].

Аморфные микропровода, получаемые по этой технологии, имеют замороженные механические напряжения, которые существенно влияют на магнитную структуру. Отмечаются три источника образования этих напряжений: а) процессы быстрого охлаждения, неоднородные по радиусу; б) различие в

тепловых коэффициентах расширения стекла и металла; и в) процесс вытяжки [103]. Детали состава и размеров, исследованных в рамках диссертационной работа микропроводов, представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Состав сплава и геометрия микропроводов

Состав сплава	Внутренний диаметр (мкм)	Внешний диаметр (мкм)	Обозначение
$\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{B}_{11}\text{Si}_{10}\text{Cr}_3$	36,5	41,5	№1
$\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{B}_{11}\text{Si}_{10}\text{Cr}_3$	23,9	29,5	№2

2.2 Методика исследований фазового анализа и структурных характеристик образцов

2.2.1 Методика исследования структурных характеристик методом дифракции рентгеновских лучей и нейтронного излучения

Химический состав керамических образцов твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($0 < x < 1.2$) и композиционных материалов $(\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19})_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ контролировался методом энергодисперсионного анализа (EDX-анализ) на установке BrukerXFlash 6 30 SDD EDS (с SDS-детектором).

Первичный структурный и фазовый анализ полученных образцов, был проведен при комнатной температуре методом дифракции рентгеновских лучей на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в $\text{Cu-K}\alpha$ и $\text{Co-K}\alpha$ излучениях. Обработка рентгеновских дифракционных данных осуществлялась с помощью программы FullProf по методу Ритвельда.

Параметры решетки образцов с гексагональной структурой были рассчитаны с использованием соотношения:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.8)$$

Где d - межплоскостное расстояние и (h, k, l) - индексы Миллера. Параметры решетки a и c для тетрагональной фазы BaTiO_3 рассчитаны по соотношению.

$$d_{hkl}^2 = \frac{1}{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}} \quad (2.9)$$

Прецизионное исследование кристаллической и магнитной структур было выполнено в широком диапазоне температур от 300 К до 760 К на Фурье дифрактометре высокого разрешения (ФДВР). ФДВР представляет собой времяпролетный дифрактометр на импульсном реакторе ИБР-2М в Дубне с относительно большой (~ 21.131 м) пролетной базой от замедлителя до детектора и обладает исключительно высокой разрешающей способностью ($\Delta d/d \approx 0.001$), которая к тому же практически не зависит от межплоскостного расстояния в широком интервале d_{hkl} . Нейтронограммы высокого разрешения измерялись детекторами, расположенными при средних углах рассеяния $\pm 152^\circ$, в интервале межплоскостных расстояний от 0.6 до 3.6 Å. Расчет экспериментальных времяпролетных нейтронограмм выполняли методом полнопрофильного анализа Ритвельда с помощью программных пакетов MRiA и FullProf, с использованием встроенных таблиц для длин когерентного рассеяния и магнитных формфакторов. Разрешение ФДВР определяли в ходе отдельного эксперимента по эталону Al_2O_3 . Параметры микроструктуры определяли по уширению отдельных дифракционных пиков. Обработка нейтронографических данных осуществлялась методом полнопрофильного анализа с помощью программы FullProf.

2.2.2 Методика исследования и анализ микроструктуры

Средний размер частиц оценивали по отраженным линиям на рентгенограммах с использованием соотношения [104]:

$$t = \frac{k \lambda}{h_{1/2} \cos \theta} \quad (2.10)$$

Где k – функция формы (принято 0.89), $h_{1/2}$ - ширина дифракционного пика на полувысоте, λ - длина волны рентгеновского излучения.

Объемную плотность (D) образцов рассчитывали по соотношению Архимеда. Плотность рентгеновских лучей (теоретическая плотность) D_x для образцов на основе гексагональных ферритов была рассчитана из соотношения :

$$D_x = \frac{2M}{Na^2c} \text{ кг/м}^3 \quad (2.11)$$

Где M – молекулярная масса, N – число Авогадро (6.022×10^{23} моль⁻¹) и a – постоянная решетки. Рентгеновская плотность (теоретическая плотность) D_x для тетрагональной фазы BaTiO_3 была рассчитана по формуле:

$$D_x = \frac{1M}{Na^2c} \quad (2.12)$$

Пористость (P) рассчитывалась с использованием соотношения:

$$P = 1 - \frac{D}{D_x} \quad (2.13)$$

Где D и D_x - объемная и теоретическая (рентгеновская) плотности соответственно.

Микроструктура керамических образцов твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 1.2$) и композиционных материалов $(\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19})_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ ($0 \leq x \leq 1$) исследовали с помощью полевой эмиссионной сканирующей электронной микроскопии – СЭМ (Carl Zeiss ULTRA 55, FE-SEM – рисунок 2.4).



Рисунок 2.4 – Изображение сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss ULTRA 55, FE-SEM.

Анализ данных СЭМ (распределение размера зерен, пористость, плотность и т. д.) проводился с использованием стандартного метода статистического приближения. Доля площади зерна S_i с эквивалентным размером зерна D_i рассчитывается по формуле:

$$S_i = 0.25\pi D_i^2 \frac{n_i}{N} \quad (2.14)$$

Где n_i - количество зерен размера D_i , N - общее количество зерен. Значение S_i характеризует размер проецируемой плоской площади, занимаемой зернами заданного размера. Степень пористости была определена как проектируемая плоская площадь пор. Плоскость проекции была на уровне 15% ниже, чем максимальная.

Для исследования структурных характеристик образцов микропроводов применяли измерения методом дифференциального сканирующего калориметра (ДСК) с использованием (DSC 204 F1 Netzsch) калориметра в атмосфере аргона при

скорости нагрева 10 К/мин. Масса образцов составляла 10-15 мг. Степень кристаллизации и температура кристаллизации были оценены из кривых ДСК с использованием стандартного IT-приложения [105]. На рисунке 2.5 представлен внешний вид DSC 204 F1 Netzsch



Рисунок 2.5 – DSC салориметр (DSC 204 F1 Phoenix - Netzsch Instruments)

2.3 Методики исследований физических свойств образцов

2.3.1 Методика исследований магнитных свойств образцы твердых растворов $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ ($0 < x < 1.2$) и композиционных материалов $(BaFe_{11.9}Al_{0.1}O_{19})_{1-x}(BaTiO_3)_x$

Для измерения магнитных характеристик образцов использовалась универсальная измерительная система (автоматизированный вибрационный магнитометр) «Liquid Helium Free High Field Measurement System (фирмы “Cryogenic LTD”, London, UK)». Измерения выполнялись индукционным методом путем измерения электродвижущей силы индукции в сигнальных катушках, наведенной колеблющимся с определенной частотой образцом, намагниченным внешним магнитным полем при заданной температуре. Данный метод обеспечивает погрешность результата измерения намагниченности не хуже 1.5% при измеряемой величине намагниченности не ниже $\pm 10^{-6} \text{ A}\cdot\text{m}^2$. При измерении намагниченности индукционным методом измерительная ячейка представляет

собой две совмещенные катушки, намотанные в противоположных направлениях и несколько разнесенные в пространстве вдоль общей оси. Измеряемый образец помещается между катушками и колеблется вдоль оси с определенной частотой. В катушках при таком колебании намагниченного образца наводится переменное напряжение (электродвижущая сила индукции), пропорциональное намагниченности образца и частоте его колебаний:

$$E \sim \frac{\partial M}{\partial z} \cdot v_z \quad (2.15)$$

где E – ЭДС индукции;

M – намагниченность образца;

z – условное направление оси катушек и оси колебания образца;

v_z – частота колебания образца вдоль оси катушек.

Величина переменного напряжения фиксируется фазочувствительным вольтметром, который посредством цифрового канала связи передает измеренную величину напряжения в программу управления «VSM Software-v081018» на управляющий персональный компьютер.

Магнитные свойства (температурные и полевые зависимости намагниченности) исследовались в широком диапазоне температур (4-800К) и полей (± 2 Тл). Температура магнитного фазового перехода «ферромагнетик-парамагнетик» была определена как точка перегиба кривой на температурной зависимости удельной намагниченности. Спонтанную намагниченность определяли по полевой зависимости линейной экстраполяцией к нулевому полю.

Образцы микропроводов

Определение температуры Кюри для образцов микропроводов проводили методом дифференциального сканирующего калориметра (ДСК) с использованием (DSC 204 F1 Netzsch) при скорости нагрева 10 К / мин.

Процессы намагничивания магнитомягких проводов под воздействием растягивающей нагрузки до 50 г (что соответствует механическому напряжению 693 МПа для диаметра проволоки около 30 мкм) были исследованы с использованием индукционного метода и переменного намагничивания с двумя дифференциальными катушками, имеющими внутренний диаметр 3 мм. Частота тока возбуждающей катушки была 500 Гц, амплитуда намагничивающего поля составляла 1000А/м. Нагрузка прикладывалась с одного конца микропровода. Для построения петли гистерезиса индуцированный электрический сигнал численно интегрировался как функция от магнитного поля.

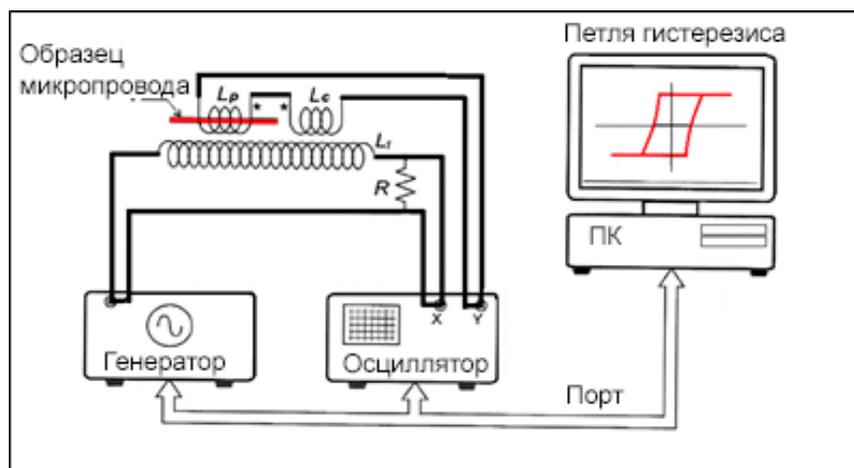


Рисунок 2.6 – Принципиальная схема для измерения петель гистерезиса образцов микропроводов.

Методика исследования магнитных характеристик методом малоуглового вращения намагниченности (SAMR) была впервые описана Нарита и др.. в 1980-е годы [9]. Данный метод основан на изменении направления намагниченности на малый угол θ относительно оси намагничивания. В случае цилиндрической геометрии, образец намагничивается до насыщения вдоль оси постоянным полем

H_{dc} . Далее прикладывается малое переменное поле H_c частоты ω в перпендикулярном направлении, которое индуцируется электрическим током. Это приводит к обратимому вращению намагниченности и генерации сигнала напряжения $V(2\omega)$ с частотой 2ω , которое детектируется катушкой. Поле анизотропии измеряется как изменение продольного поля, которое необходимо для снятия эффекта индуцированного поля анизотропии. Схема показана на рисунке 2.7. Поле анизотропии определяется как:

$$H_K = -\Delta H_{dc} |_{V(2\omega)=const} \quad (2.16)$$

Например, магнитострикция насыщения λ_s может быть определена, рассматривая изменение генерируемого напряжения при воздействии внешних механических напряжений σ :

$$\lambda_s = -\left(\frac{\mu_0 M_s}{3}\right) \frac{\Delta H_{dc}}{\Delta \sigma} \Big|_{V(2\omega)=const}$$

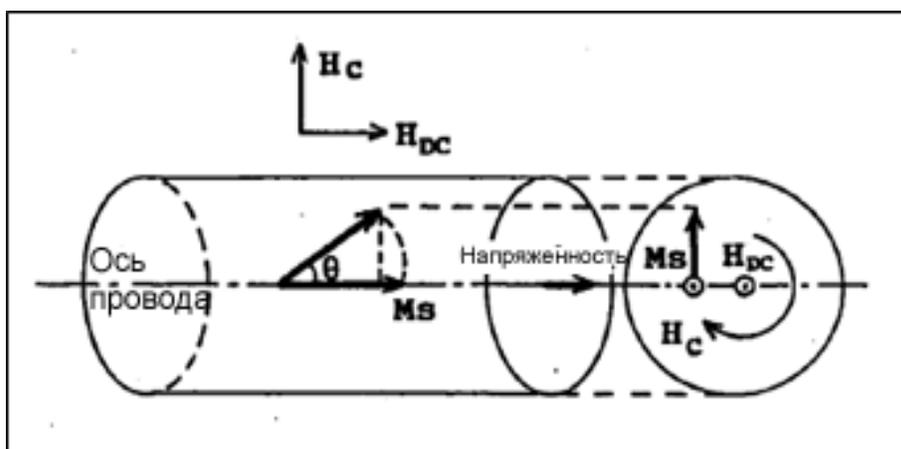


Рисунок 2.7 - Схема измерения методом SAMR

Динамика смещения продольного домена исследовалась с помощью определения скорости смещения доменной стенки (ДС) вдоль оси провода под действием магнитного поля и механических напряжений в установке с

намагничивающим соленоидом и тремя катушками [108], разделенных расстоянием $d = 27$ мм, как показано на рисунке 2.8. Скорость распространения ДС оценивается как:

$$v = d/\Delta t \quad (2.17)$$

где Δt - разность во времени между импульсами индуцированного напряжения в разных катушках. Для измерения влияния механического напряжения на скорости распространения ДС, нагрузка прикладывалась к концу провода, который находился вне соленоида.

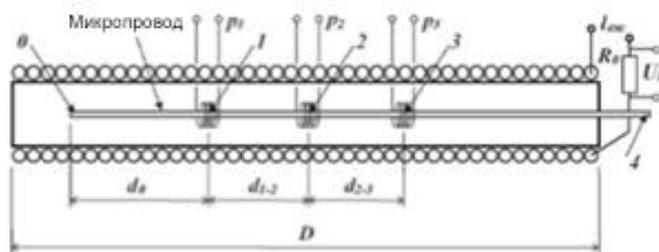


Рисунок 2.8 - Схематическое изображение метода измерения скорости распространения доменной стенки.

Кроме того, часть провода, который помещался вне соленоида, использовался для того, чтобы всегда активировать распространение доменной стенки с заданного конца. В данном эксперименте использовались провода длиной в 10 сантиметров.

2.3.1 Методика исследований электрических свойств образцов

Образцы твердых растворов $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ ($0 < x < 1.2$) и композиционных материалов $(BaFe_{11.9}Al_{0.1}O_{19})_{1-x}(BaTiO_3)_x$

В качестве электрических свойств исследовались частотные и температурные зависимости реальной части диэлектрической проницаемости и электросопротивления, которые были измерены с использованием LRC-метра. Для измерения электрических характеристик контактные поверхности образцов

покрыты серебряной пастой до образования однородного слоя. Удельное электрическое сопротивление постоянного тока (ρ) рассчитывалось по формуле:

$$\rho = R \frac{A}{d} \quad (2.18)$$

где

A - площадь поперечного сечения образца в см²;

d - толщина образца в см;

R - сопротивление образца, выраженное в Ом;

Энергия активации носителей заряда оценивалась с использованием соотношения:

$$\rho = \rho_o e^{\frac{-E}{KT}} \quad (2.19)$$

Где ρ_o : удельное электросопротивление при 0К ,

K – постоянная Больцмана (8.625×10^{-5} эВ/К);

T – температура;

E – энергия активации.

Измерения электрических характеристик были проведены в широком температурном интервале (от 300К до 800К) и при частотах 500 Гц, 1 кГц и 10 кГц.

Диэлектрическая проницаемость была рассчитана из следующего соотношения:

$$\varepsilon = \frac{11.3 C d}{A} \quad (2.20)$$

C – емкость образца, выраженная в пФ;

d – толщина образца, выраженная в см;

A – площадь поверхности образца в см².

Электрические потери ($\tan\delta$) рассчитаны в соответствии со следующим уравнением:

$$\tan \delta = \frac{1}{\omega RC} \quad (2.21)$$

Схематическое изображение печи, используемой для нагрева образцов, показано на рисунке 2.9.

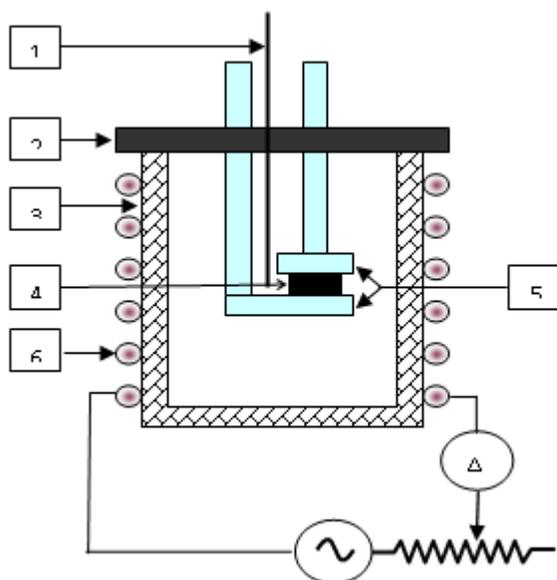


Рисунок 2.9 – Схема нагревательного элемента для измерения температурных зависимостей электрических характеристик

1 – термопара; 2 – керамический изолятор; 3 – теплоизоляционная стенка нагревательного элемента; 4 – образец; 5 – контакты; 6 – обмотка из высокорезистивного нагревательного элемента

Высоковольтную электрическую поляризацию измеряли при температуре 300 К с помощью установки, детали которой описаны в работе [104]. Измерения электрической поляризации проводилось конденсаторным методом (модифицированным методом *Sawyer-Tower*; схема показана на рисунке 2.10) с подачей биполярных импульсов во внешних электрических полях до 110 кВ/м.

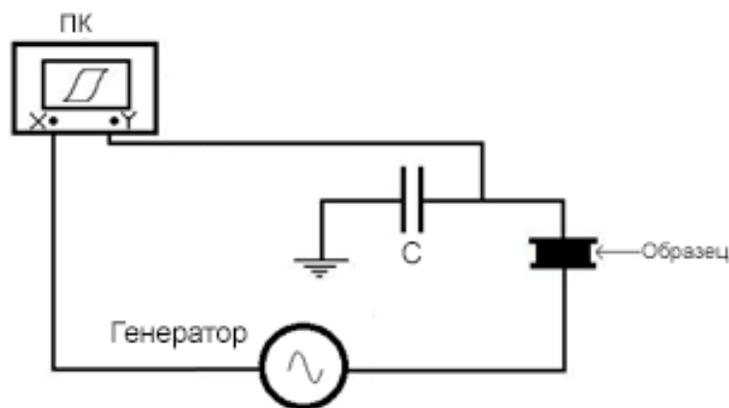


Рисунок 2.10 - Схематическое изображение метода измерения электрической поляризации.

Измерения магнитоэлектрического эффекта проводилось при комнатной температуре при исследовании магнитолевых зависимостей удельной намагниченности во внешнем электрическом поле (60 кВ/м) и в нулевом магнитном поле. Конфигурацию электрического поля использовали в виде биполярных импульсов (пилообразного биполярного напряжения), подаваемых на измеряемый конденсатор. Для проведения измерения электрической поляризации использовались электроды на основе серебряной пасты. Электрический отклик регистрировали с помощью высокоомного операционного усилителя, данные с которого через АЦП регистрировали с помощью персонального компьютера. Перед измерением образцы подвергали закорачиванию. Для проведения измерения удельной намагниченности в постоянном электрическом поле использовались электроды на основе серебряной пасты. В качестве источника тока использовался 'Source Meter Keithley 2400'. Направление электрического поля было перпендикулярно магнитному $E \perp B$.

Образцы микропроводов

Частотные зависимости комплексного сопротивления (импеданса) образцов микропроводов проведены с использованием векторного анализатора цепей –VNA Hewlett-Packard 8753E. Проведены исследования частотных зависимостей

импеданса как функции приложенного магнитного поля в диапазоне частот от 1 МГц до 100 МГц путем измерения параметров S_{12} , имеющих коэффициент прямой передачи для специально разработанной микроволновой полосковой ячейки с образцом микропровода. Длина исследуемых образцов - 6 мм. Образец помещался в микрополосковый держатель, который размещался в длинном соленоиде. Соленоид создавал однородное магнитное поле до 15кА/м вдоль оси микропровода. На рисунке 2.11 представлена принципиальная схема измерения частотных характеристик импеданса во внешнем магнитном поле.

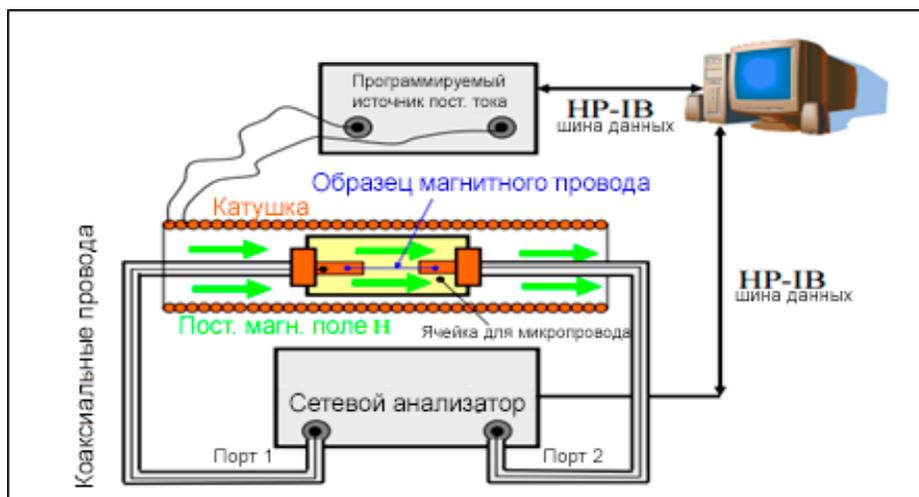


Рисунок 2.11 - Схема измерения частотных зависимостей импеданса в однородном магнитном поле.

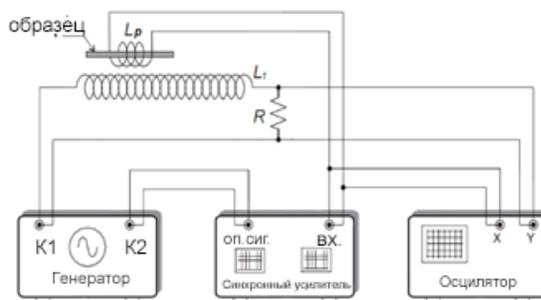


Рисунок 2.12 - Схематическое изображение метода измерения высокочастотные гармоники электрического сигнала.

Высшие гармоники электрического сигнала, возникающего при перемагничивании, определялись численным методом с применением Фурье-преобразования измеряемого импульса напряжения в некотором временном интервале и с помощью блокировки усилителя (Signal Recovery 5210) и функциональных генераторов. На рисунке 2.12 представлено схематическое изображение метода измерения высокочастотных гармоник электрического сигнала напряжения при перемагничивании микропровода.

ГЛАВА 3
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ,
ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МУЛЬТИФЕРРОИДНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ
РАСТВОРОВ $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 1.2$)

ГЛАВА 3

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МУЛЬТИФЕРРОИДНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 1.2$)

3.1 Структурные особенности образцов твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 1.2$)

3.1.1 Кристаллическая структура образцов твердых растворов

$\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 1.2$)

Среди большого числа типов гексаферритов с различными кристаллическими структурами простейшим является М-тип. Гексаферриты М-типа обладают довольно сложной кристаллической структурой, которая представляется в виде некоторой последовательности шпинельных (S) и гексагональных (R) блоков чередующихся вдоль оси c (рисунок 1,6) и содержащих довольно большое число катионов железа, окруженных анионами кислорода (локальное анионное окружение – или неэквивалентные кристаллографические позиции) [109, 110].

Модель магнитной структуры бариевых гексаферритов М-типа, предложенная Гортером [111], предполагает, что для одной формульной единицы магнитоактивные катионы Fe^{3+} расположены в 5-и неэквивалентных кристаллографических позициях, которые имеют октаэдрическое ($\text{Fe1} - 2a$, $\text{Fe4} - 4f_{\text{VI}}$ и $\text{Fe5} - 12k$), пентаэдрическое (бипирамидальное) ($\text{Fe2} - 2b$) и тетраэдрическое ($\text{Fe3} - 4f_{\text{IV}}$) кислородное окружение (рисунок 3.1) [112, 113]. Кристаллическое строение гексаферритов со структурой типа магнетоплюмбита удовлетворительно описывается гексагональной структурой с пространственной группой $R\bar{6}_3/mmc$ (№194). Элементарная ячейка состоит из двух молекул ($Z = 2$) [114-116].

На рисунке 3.1 представлены спектры рентгеновской дифракции для образцов твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0,1; 0,3; 0,6; 0,9$ и $1,2$). Результаты получены для Cu-K_α излучения.

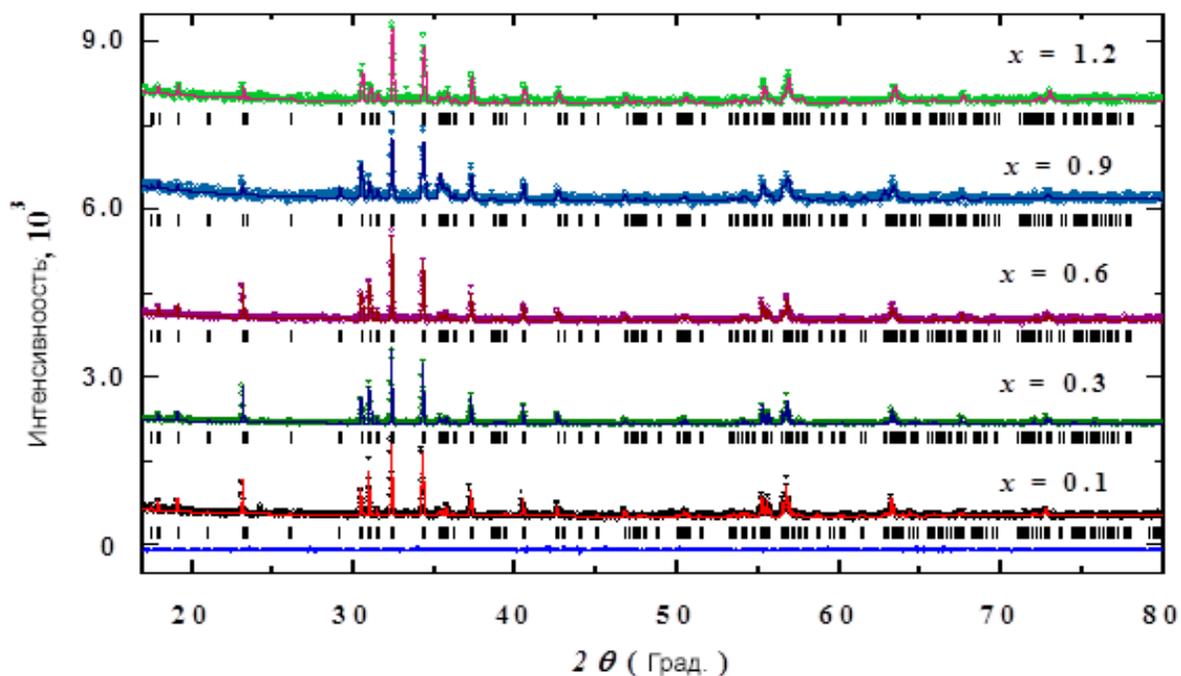


Рисунок 3.1 – Спектры рентгеновской дифракции для образцов твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($0,1 \leq x \leq 1,2$).

На спектрах отмечены пики, соответствующие системе атомных плоскостей пространственной группы $R\bar{6}_3/mmc$ (Пр.Гр. №194) [117, 120]. Отсутствие дополнительных пиков означает удовлетворительную степень однофазности исследуемых составов (степень ферритизации $>98\%$). Концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки приведена на рисунке 3.2. С увеличением содержания ионов алюминия наблюдается монотонное уменьшение параметров и объема элементарной ячейки. Такое поведение объясняется замещением ионов Fe^{3+} с большим ионным радиусом ($r = 0.645 \text{ \AA}$) ионами Al^{3+} , ионный радиус которых меньше ($r = 0.535 \text{ \AA}$) [116].

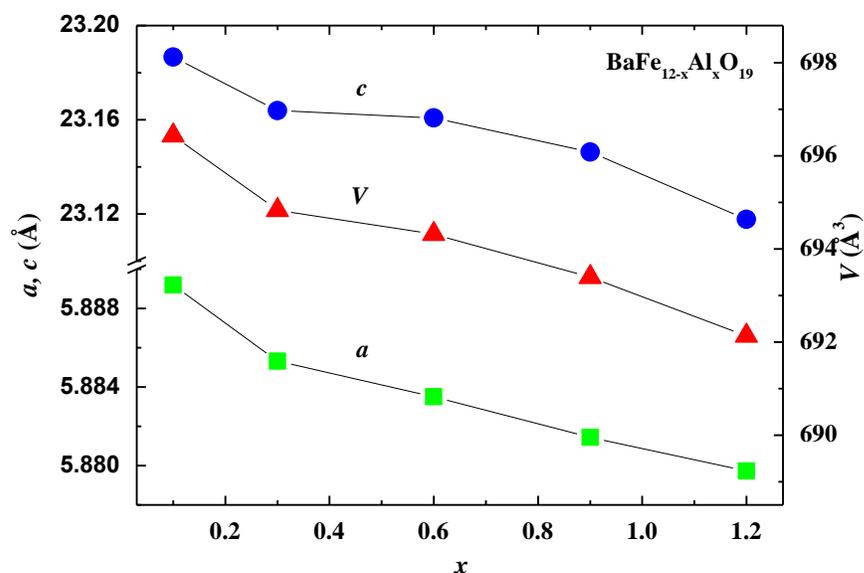


Рисунок 3.2 – Концентрационные зависимости параметров (a, c) и объема элементарной ячейки твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($0,1 \leq x \leq 1,2$), рассчитанных по данным рентгеновской дифракции ($\text{Cu-K}\alpha$ излучение)

Численные значения параметров и объема элементарной ячейки, полученные методом обработки спектров рентгеновской дифракции для каждого образца твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($0,1 \leq x \leq 1,2$) приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Значения параметров элементарной ячейки образцов твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($0,1 \leq x \leq 1,2$), полученные методом обработки спектров рентгеновской дифракции.

Состав	a, Å	c, Å	V, Å ³
$\text{BaFe}_{11,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_{19}$	5,8892	23,1867	696,4330
$\text{BaFe}_{11,7}\text{Al}_{0,3}\text{O}_{19}$	5,8853	23,1638	694,8318
$\text{BaFe}_{11,4}\text{Al}_{0,6}\text{O}_{19}$	5,8835	23,1608	694,3160
$\text{BaFe}_{11,1}\text{Al}_{0,9}\text{O}_{19}$	5,8814	23,1462	693,3921
$\text{BaFe}_{10,9}\text{Al}_{1,2}\text{O}_{19}$	5,8797	23,1177	692,1324

Следует отметить, что данные о кристаллической структуре исследуемых образцов, полученные различными методами (дифракция рентгеновских лучей и

дифракция нейтронов) могут в значительной мере различаться [109, 119]. Этому факту может быть дано следующее объяснение – при дифракции рентгеновских лучей рассеяние в основном происходит на электронных оболочках. В то время как рассеяние нейтронов происходит на центрах ионных остовов (центры масс ионов). В данном случае определение атомных координат и расчет параметров элементарной ячейки будет носить более точный характер [120, 121], т.к. будет исключен такой фактор, как нецентросимметричное искажение электронных орбиталей. В связи с необходимостью уточнения кристаллических параметров на атомном уровне и проведении прецизионных исследований, объясняющих природу формирования ненулевого дипольного момента в гексаферритах М-типа, были проведены эксперименты по нейтронной дифракции на Фурье-дифрактометре высокого разрешения [122]. На рисунке 3.4 представлены спектры порошковой нейтронной дифракции для исследуемых образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($0.1 \leq x \leq 1.2$), снятые при комнатной температуре.

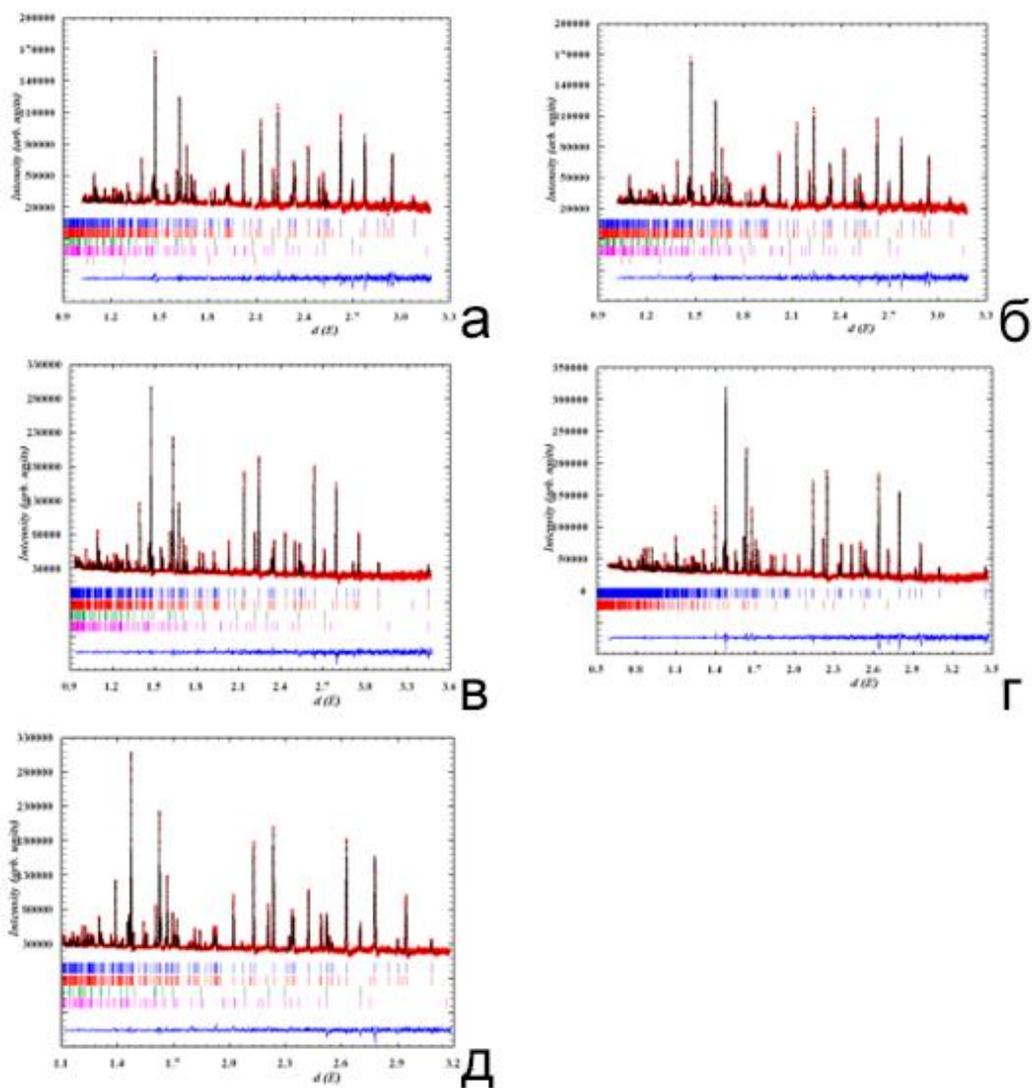


Рисунок 3.3 – Спектры дифракции нейтронов твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($0.1 \leq x \leq 1.2$) при комнатной температуре
 а) – $x=0.1$; б) – $x=0.3$; в) – $x=0.6$; г) – $x=0.9$; д) – $x=1.2$.

Данные нейтронной дифракции подтверждают результаты исследований методом дифракции рентгеновских лучей о типе пространственной группы ($R\bar{6}_3/mmc$) и наличии двух молекул в элементарной ячейке ($Z = 2$) [116, 123, 124]. Было также отмечено наличие незначительного количества (менее 2 масс.%) примесной фазы. Примесная фаза представлена оксидом железа - гематитом (Fe_2O_3) с пространственной группой ($R\bar{3}c$) и шестью молекулами в элементарной ячейке ($Z = 6$). Появление примесной фазы может быть обусловлено незначительным

растворением $\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (с тетрагональной решеткой) в структуре гексаферрита М-типа [116, 123, 124]. Интенсивность формирования второй фазы (гематита) может быть снижена введением незначительного объема (0.4 мол.%) оксида бария BaO сверхстехиометрии в смесь порошков перед спеканием. Концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки образцов твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($0,1 \leq x \leq 1,2$), полученная в результате обработки данных нейтронной дифракции, представлена на рисунке 3.4.

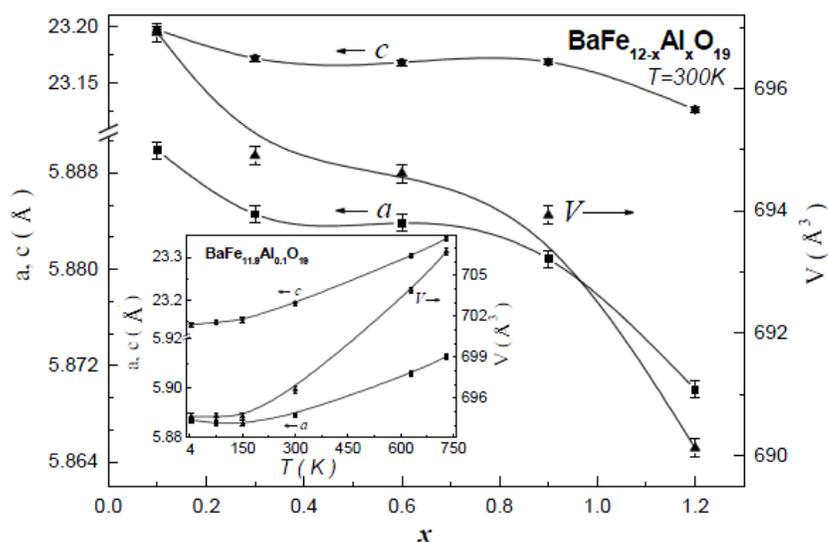


Рисунок 3.4 – Концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки образцов твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($0,1 \leq x \leq 1,2$), полученная в результате обработки данных нейтронной дифракции при 300К.

В таблице 3.2 представлены основные структурные характеристики (атомные координаты, параметры элементарной ячейки, объем элементарной ячейки) и факторы соответствия (R_{wp} , R_{exp} , R_{B} , R_{Mag} и χ^2), полученные в рамках обработки спектров нейтронной дифракции при 300К. Низкие значения факторов соответствия подгонки параметров предполагают, что исследованные образцы хорошего качества и обработка спектров проведена на хорошем уровне, а результаты релевантные и заслуживающие доверия.

Таблица 3.2 - Параметры кристаллической решетки, стандартные факторы соответствия расчета и эксперимента и координаты атомов в твердых растворах бариевых ферритов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0.1 - 1.2$), определенные при комнатной температуре методом Ритвельда в рамках пр. гр. $\text{R}\bar{6}_3/\text{mmc}$ (№194). Атомы находятся в позициях: Ba (2d) (2/3, 1/3, 1/4), (Fe/Al)1 (2a) (0, 0, 0); (Fe/Al)2 (2b) (0, 0, 1/4); (Fe/Al)3 (4f_{IV}*) (1/3, 2/3, z); (Fe/Al)4 (4f_{VI}*) (1/3, 2/3, z); (Fe/Al)5 (12k) (x, 2x, z); O1 (4e) (0, 0, z); O2 (4f) (1/3, 2/3, z); O3 (6h) (x, 2x, 1/4); O4 (12k) (x, 2x, z); O5 (12k) (x, 2x, z). * для кристаллографических позиций (Fe/Al): f_{IV} – в четырехкратном окружении ионов кислорода, f_{VI} – в шестикратном окружении ионов кислорода.

Параметры атомов	0.1	0.3	0.6	0.9	1.2
a, (Å)	5.8899(2)	5.8854(1)	5.8846(1)	5.8809(2)	5.8700(2)
c, (Å)	23.1972(6)	23.1756(5)	23.1719(3)	23.1686(9)	23.1268(9)
V, (Å ³)	696.91(3)	695.21(2)	694.91(2)	693.93(5)	690.12(4)
Fe3/Al3 (4f_{IV})					
Z	0.02741(16)	0.02717(17)	0.02771(17)	0.02780(24)	0.02815(30)
Fe4/Al4 (4f_{VI})					
Z	0.18898(12)	0.18996(13)	0.19008(13)	0.18908(18)	0.19005(24)
Fe5/Al5 (12k)					
X	0.16689(43)	0.16768(49)	0.16715(42)	0.16724(62)	0.16893(84)
Z	-0.10829(5)	-0.10812(5)	-0.10805(6)	-0.10762(8)	-0.10727(12)
O1 (4e)					
Z	0.15016(17)	0.15050(18)	0.14930(19)	0.14871(31)	0.14882(38)
O2 (4f)					
Z	-0.05512(20)	-0.05586(22)	-0.05437(23)	-0.05481(33)	-0.05474(45)
O3 (6h)					
X	0.18875(89)	0.18568(110)	0.18268(104)	0.18262(118)	0.18194(187)
O4 (12k)					
X	0.15559(70)	0.15385(76)	0.15384(69)	0.15407(109)	0.15050(125)
Z	0.05182(11)	0.05139(11)	0.05152(11)	0.05230(19)	0.05178(24)
O5 (12k)					
X	0.50339(92)	0.50423(100)	0.50556(89)	0.50557(151)	0.50839(164)
Z	0.14909(8)	0.14891(8)	0.14848(9)	0.14801(14)	0.14784(19)
R _{wp} , %	9.08	8.55	11.1	15.2	23.5
R _{exp} , %	5.54	6.79	8.81	11.05	16.21
R _B , %	4.24	4.51	4.15	6.87	9.82
R _{Mag} , %	6.24	5.10	8.87	10.2	17.7
χ^2	2.69	1.59	1.60	1.88	2.11

Для определения влияния температуры на параметры кристаллической решетки были проведены эксперименты по дифракции нейтронов в широком диапазоне температур (4-730К) для образца $\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}$. На рисунке 3.5 представлены спектры дифракции нейтронов при 4К (рисунок 3.6а) и при 730К (рисунок 3.5б).

В результате обработки спектров нейтронной дифракции для образца $\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}$, выполненных при разных температурах, было также установлено наличие примесной фазы гематита (ПГ: R-3c) в количестве 0,97 масс.%. В таблице 3.3 представлены основные структурные характеристики (атомные координаты, параметры элементарной ячейки, объем элементарной ячейки) и факторы соответствия (R_{wp} , R_{exp} , R_B , R_{Mag} и χ^2), полученные в рамках обработки спектров нейтронной дифракции для образца $\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}$ в широком диапазоне температур (4-730 К). На рисунке 3.6 представлены температурные зависимости параметров элементарной ячейки для образца $\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}$.

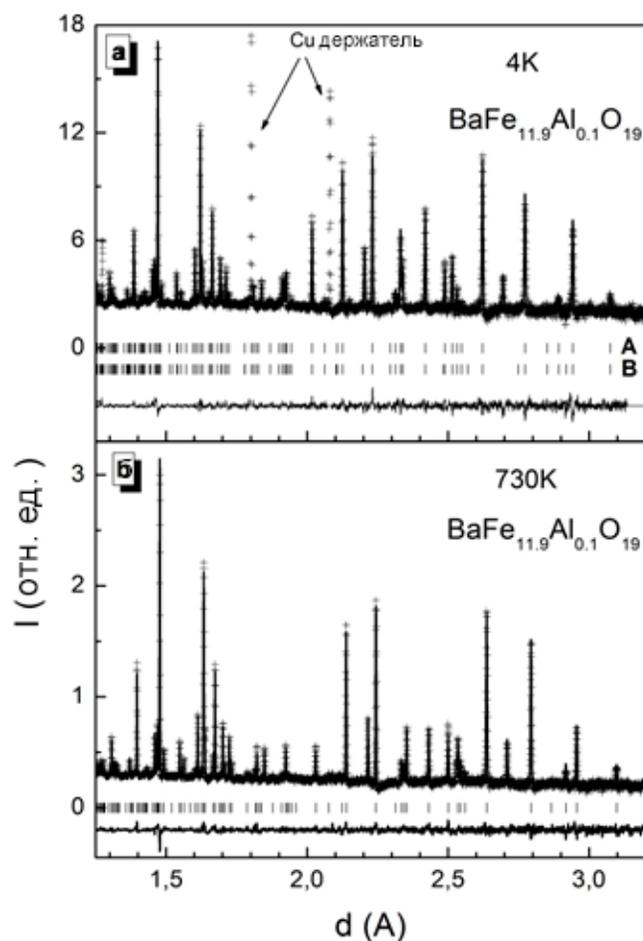


Рисунок 3.5 – Спектры нейтронной дифракции для образца $\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}$ при 4К (а) и при 730К (б).

Таблица 3.3 - Параметры кристаллической решетки, стандартные факторы соответствия расчета и эксперимента и координаты атомов в твердых растворах бариевых ферритов $\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}$, определенные в рамках пр. гр. $\text{P6}_3/\text{mmc}$ (№194) в широком температурном интервале

Атомные параметры	Температура				
	4.2 К	150 К	300 К	630 К	730 К
a , (Å)	5.88695(18)	5.88559(2)	5.88989(15)	5.90586(2)	5.91262(3)
c , (Å)	23.14423(70)	23.15473(17)	23.19712(58)	23.30320(10)	23.34328(10)
V , (Å ³)	694.632(36)	694.625(6)	696.913(30)	703.902(10)	706.728(10)

Продолжение таблицы 3.3					
Атомные параметры	4.2 К	150 К	300 К	630 К	730 К
Fe3/Al3 (4f_{IV})					
<i>z</i>	0.02736(22)	0.02819(23)	0.02741(16)	0.02760(14)	0.02762(10)
Fe4/Al4 (4f_{VI})					
<i>z</i>	0.18947(19)	0.18970(18)	0.18898(12)	0.18930(10)	0.18876(10)
Fe5/Al5 (12k)					
<i>x</i>	0.16718(68)	0.16752(69)	0.16689(42)	0.16720(35)	0.16798(10)
<i>z</i>	-0.10859(8)	-0.10855(9)	-0.10829(5)	-0.10820(5)	-0.10840(0)
<i>B_{iso}</i>	0.101(15)	0.200(10)	0.283(45)	0.599(25)	0.699(29)
O1 (4e)					
<i>z</i>	0.15002(29)	0.15020(26)	0.15016(17)	0.15035(16)	0.15081(10)
O2 (4f)					
<i>z</i>	-0.05616(31)	-0.05584(8)	-0.05512(20)	-0.05520(18)	-0.05485(10)
O3 (6h)					
<i>x</i>	0.18846(121)	0.18958(127)	0.18875(89)	0.18426(84)	0.18358(0)
O4 (12k)					
<i>x</i>	0.15370(85)	0.15592(100)	0.15559(70)	0.15412(66)	0.15363(10)
<i>z</i>	0.05248(17)	0.05246(17)	0.05182(11)	0.05195(10)	0.05214(10)
O5 (12k)					
<i>x</i>	0.50991(149)	0.50774(168)	0.50339(92)	0.50598(76)	0.50599(10)
<i>z</i>	0.14941(12)	0.14911(13)	0.14909(8)	0.14866(7)	0.14804(10)
<i>B_{iso}</i>	0.105(18)	0.200(20)	0.295(55)	0.603(35)	0.705(39)
<i>R_{wp}</i> , %	11.51	12.50	9.08	9.39	9.76
<i>R_{exp}</i> , %	8.56	9.20	5.54	5.80	5.95
<i>R_B</i> , %	5.81	7.40	4.24	5.67	7.47
<i>R_{Mag}</i> , %	5.84	12.60	6.24	13.61	15.62
χ^2	1.80	1.84	2.69	2.62	2.70

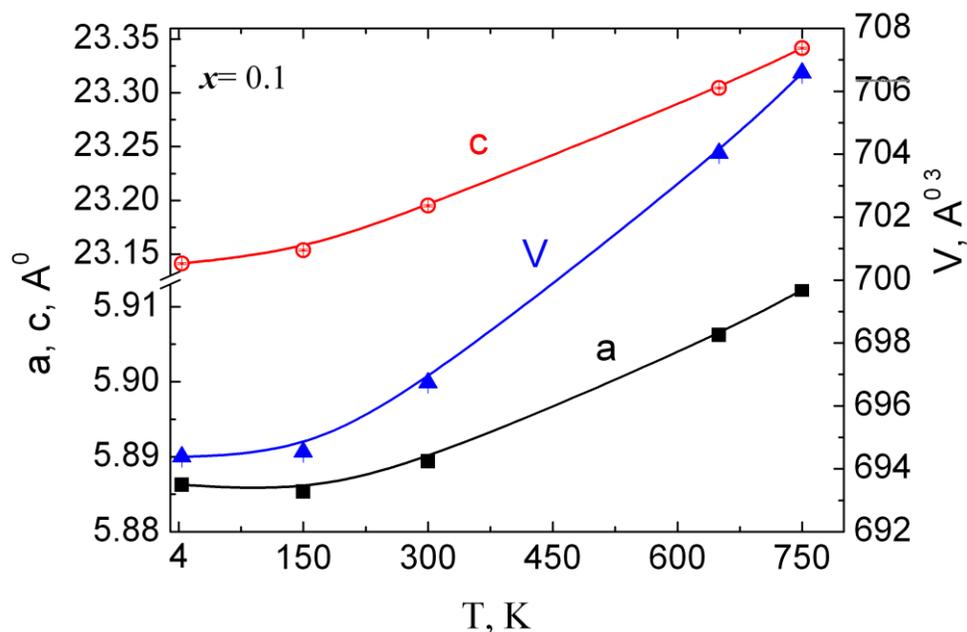


Рисунок 3.6 – Температурные зависимости параметров и объема элементарной ячейки для $\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}$, полученные методом дифракции нейтронов.

Для установления влияния температуры на параметры кристаллической структуры были проведены исследования методом дифракции нейтронов в широком диапазоне температур для составов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ с $x=0.1$ и $x=0.9$. На рисунке 3.8 представлены спектры дифракции нейтронов, полученные при 300К и 730К (выше температуры магнитного фазового перехода «ферримагнетик-парамагнетик»).

Исследования для всех образцов были проведены при комнатной температуре (300К) и выше температуры Кюри (730К). Для незамещенного гексаферрита бария температура Кюри составляет 740К [126, 127]. При увеличении концентрации температура магнитного фазового перехода значительно снижается. Результаты измерений показывают, что выше температуры Кюри все дифракционные пики сохраняются, однако уменьшается их относительная интенсивность. Это подтверждает факт о коллинеарной магнитной структуре (параллельном

противонаправленном расположении векторов магнитных моментов подрешеток) без отклонения от k -вектора, расположенного вдоль оси C .

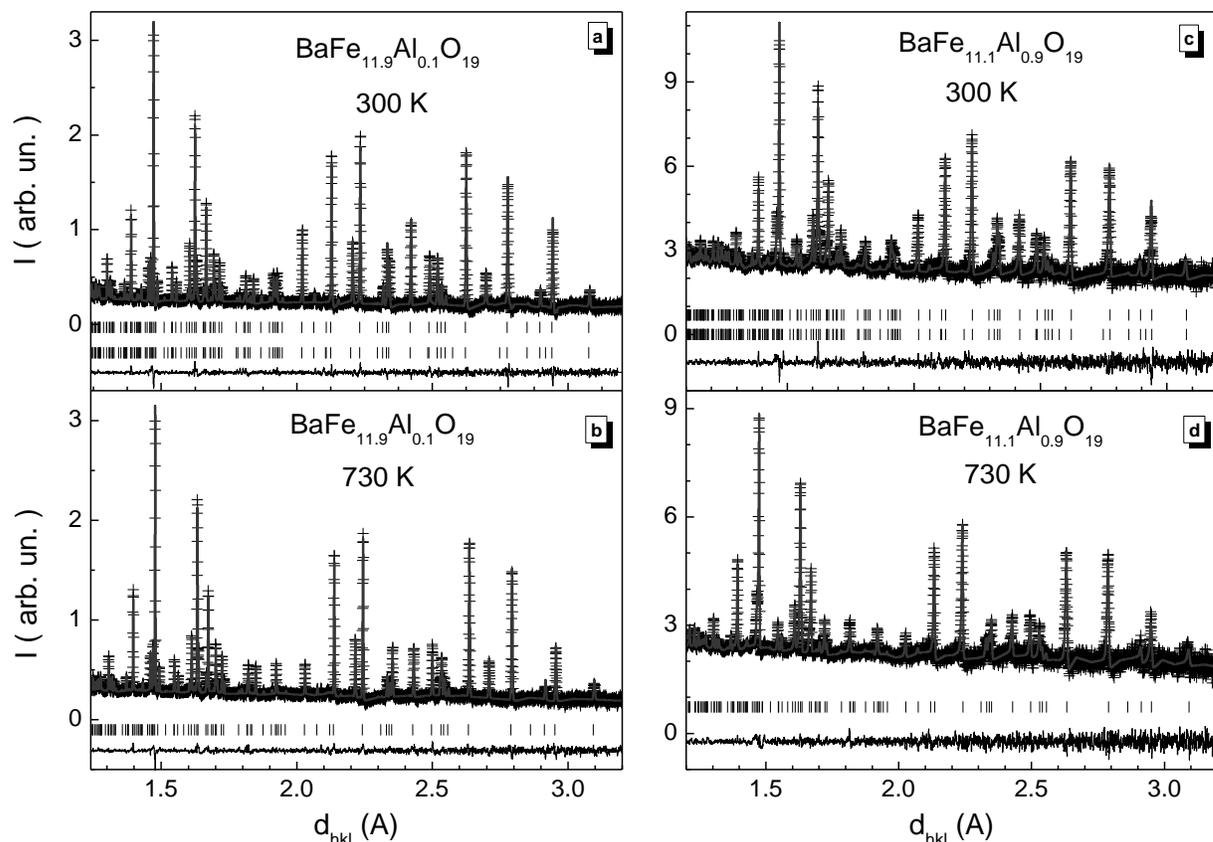


Рисунок 3.7 – Общий вид нейтронограмм гексаферрита $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ с $x = 0.1$ (левая колонка) и 0.9 (правая колонка), измеренные на ФДВР при комнатной (300 K) (a, c) и высокой (730 K) (b, d) температурах и обработанные по методу Ритвельда. Показаны экспериментальные точки (+), расчетная кривая (верхняя линия) и разностная функция (нижняя линия), нормированная на статистическую ошибку. Вертикальными штрихами обозначены рассчитанные положения дифракционных пиков для кристаллической и магнитной структур бариевого гексаферрита. На нейтронограмме, измеренной при 730 K, магнитной фазы нет.

Установлено, что с ростом температуры параметры элементарной ячейки и объем элементарной ячейки увеличиваются (таблица 3.3 и рисунок 3.6). Это можно

объяснить термическим расширением элементарной ячейки. Коэффициент линейного термического расширения (КТР) можно вычислить по формуле:

$$\alpha_v = (1/L_0)(dL/dT) \quad (3.1)$$

Где L и L_0 – длины при температуре T и эталонной температуре T_0 , соответственно. Высокая анизотропия кристаллической структуры гексаферритов М-типа должна приводить к различным коэффициентам температурного расширения. Для образца $\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}$ КТР вдоль оси a составляет $\alpha_a \sim 9.32 \cdot 10^{-6}$ /К, а вдоль оси c составляет $\alpha_c \sim 1.5 \cdot 10^{-5}$ /К. В области низких температур от 150К до 4К был зафиксирован Инварный эффект (отрицательный КТР). Отмечено, что при понижении температуры значения параметра c и объема элементарной ячейки снижаются, в то время как значение параметра a незначительно возрастает. Такое же поведение было зафиксировано для некоторых сталей, оксидных систем и инварных сплавов. Хорошо известно, что температурное расширение определяется структурным (решеточным), электронным и магнитным вкладами. Структурный вклад наиболее заметен при более высоких температурах. А в области низких температур лимитирующими являются электронный и магнитный вклады. Анализ низкотемпературных нейтронных рефлексов подтверждает отсутствие изменений магнитной структуры в отличие от инварных сплавов вблизи температуры фазового перехода. Это может означать, что Инварный эффект в Al-замещенных гексаферритах может быть обусловлен ангармонизмом низкоэнергетической фононной моды.

3.1.2 Микроструктура образцов твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 1.2$)

На рисунке 3.9 представлены изображения, полученные методом электронной микроскопии, микроструктуры исследуемых образцов [116]. Образцы представляют собой плотноупакованную поликристаллическую керамику (плотность выше 95%). Средний размер кристаллитов составляет 400-

500 нм. Разброс размеров зерен незначителен. Корреляция между средним размером зерна и концентрацией ионов алюминия отсутствует, что свидетельствует о незначительном влиянии ионов-заместителей на параметры микроструктуры. В таблице 3.4 показаны результаты топографического анализа микроструктуры, полученные по данным РЭМ для образца $\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}$.

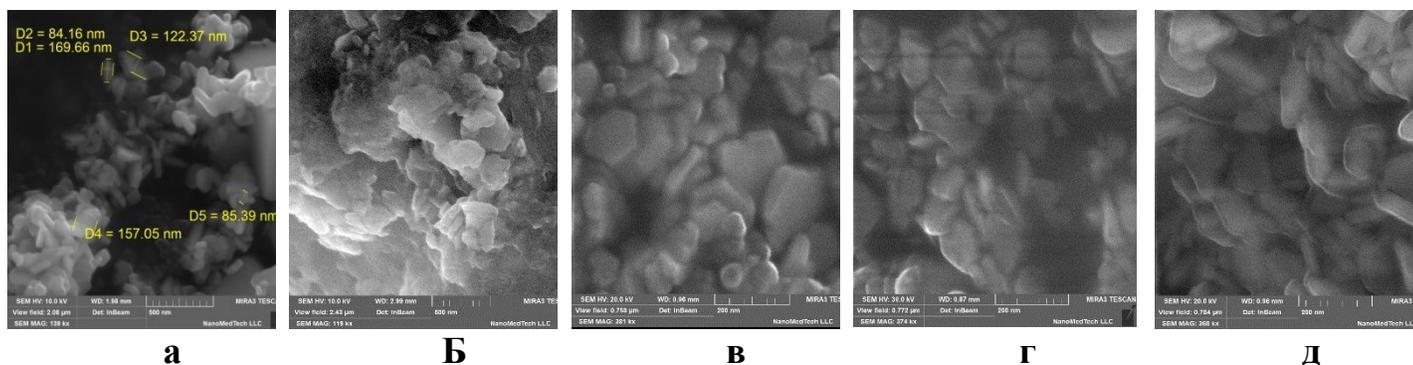


Рисунок 3.8 – Изображения электронной микроскопии образцов твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ а) $x = 0,1$; б) $x=0,3$; в) $x=0,6$; г) $x=0.9$ и д) $x=1,2$.

Как можно заметить из рисунка 3.8, зерна объединяются, образуя мозаичную структуру, охватывающую весь объем керамического образца. Интервал размера зерен для образца $\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}$ составляет от 0,195 мкм до 2,071 мкм. Размер более 70% всех кристаллитов варьируется от 0,510 мкм до 0,860 мкм. Зерна с размером менее 0,120 мкм и более 1,200 мкм составляют менее 4%.

Исходя из данных нейтронной дифракции, была проведена оценка изменения микроскопических напряжений (микродеформаций). Рост величины микроскопических напряжений при увеличении концентрации ионов алюминия связан с возрастающим беспорядком системы, в результате статистического распределения ионов алюминия по магнитным подрешеткам, которые могут вносить различный вклад в общую деформацию. Необходимо отметить, что расчет величины микронапряжений был проведен для изотропного приближения. Для

образцов в парамагнитном состоянии (при температурах свыше 700 К) величина микронапряжений минимальна. По мере понижения температуры (ниже 680 К), возмущающее действие тепловых колебаний преодолевается возрастающими силами обменного взаимодействия, стремящимися упорядочить (ферромагнитно) магнитные моменты атомов Fe^{3+} . Когда магнитные моменты упорядочены, т.е. имеется спонтанная намагниченность, отдельные микроскопические напряжения коррелируют друг с другом и вызывают, в зависимости от направления намагниченности, спонтанную деформацию кристаллитов, что отражается в увеличении уширения дифракционных пиков.

Таблица 3.4 – Результаты топографического анализа микроструктуры, полученные по данным РЭМ для образца $BaFe_{11.9}Al_{0.1}O_{19}$

Параметр	Значение
Максимальный размер, (мкм)	2.071
Минимальный размер, (мкм)	0.195
Пористость, (%)	4.15
Средний размер кристаллита, (мкм)	0.531
Относительная ошибка	0.049
Ассиметрия	1.052

3.1.3 Магнитная структура образцов твердых растворов $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ ($0 \leq x \leq 1.2$)

В гексаферритах магнитные ионы Fe^{3+} расположены в положениях с октаэдрической ($Fe1-2a$, $Fe4-4f_{VI}$ и $Fe5-12k$), тетраэдрической ($Fe3-4f_{IV}$) и бипирамидальной ($Fe2-2b$) кислородных координациях. Для определения характера распределения ионов-заместителей (Al^{3+}) в структуре гексаферрита и анализе влияния занятых диамагнитными ионами позиций на интенсивность обменных

взаимодействий была использована Мессбауэровская спектроскопия. На рисунке 3.9 представлены Мессбауэровские спектры для твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ (где $x=0,1$ и $1,2$). Особенности параметров Мессбауэровской спектроскопии приведены в таблице 3.5. Незамещенный гексаферрит бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ имеет 5 секстетов в соответствии с позициями Fe^{3+} (координации кислорода): октаэдрические 12k, 4f₂, 2a, тетраэдрический 4f₁ и бипирамидальный 2b [128-130]. Магнитные поля в ядрах Fe^{57} для всех положений различаются и имеет следующий порядок: $B_{\text{eff}}\text{Fe}(4f_2) > B_{\text{eff}}\text{Fe}(2a) > B_{\text{eff}}\text{Fe}(4f_1) > B_{\text{eff}}\text{Fe}(12k) > B_{\text{eff}}\text{Fe}(2b)$.

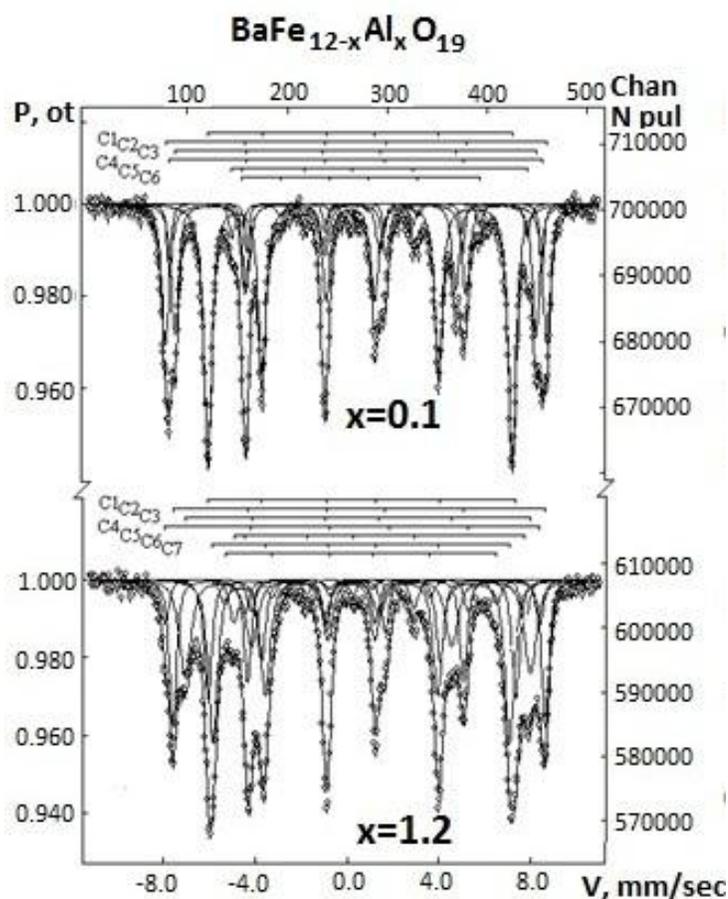


Рисунок 3.9 – Спектры Мессбауэровских исследований для образцов твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ где $x = 0.1$ и 1.2

При замещении ионов железа ионами алюминия с малой концентрацией ($x = 0,1$) наблюдалось появление нового 6-го секстета. Появление дополнительного

секстета, обозначенного как $12k^l$, соответствует искаженному типу подрешетки $12k$. Можно предположить, что диамагнитные ионы алюминия при малых концентрациях распределяются в $2b$ -позиции, что приводит к ослаблению обменных связей $Fe^{3+}(2b)-O-Fe^{3+}(12k)$ и $Fe^{3+}(2b)-O-Fe^{3+}(2a)$ (за счет фрустрации магнитной структуры при ослаблении дальнего порядка обменных взаимодействий). В результате этого появляются неэквивалентные положения Fe^{3+} (для $12k$ -позиций) с более низким полем (B_{eff}) в ядрах Fe^{57} . Это соответствует секстету S_6 в спектрах для $Fe^{3+}(12k_l)$.

Таблица 3.5 – Особенности параметров Мессбауэровской спектроскопии для незамещенного гексаферрита бария ($BaFe_{12}O_{19}$) и образцов твердых растворов $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$, где $x = 0,1$ и $1,2$.

Образец	Компонента спектра	Изомерный сдвиг δ , мм/с	Квадрупольное расщепление Δ , мм/с	Магнитные поля В, Т	Площади компонент S, %
Незамещенный гексаферрит бария					
$BaFe_{12}O_{19}$	C1-12k(Fe^{3+}) _{VI}	0.36	0.41	41.2	50.4
	C2-4f ₂ (Fe^{3+}) _{VI}	0.37	0.17	51.6	19.2
	C3-4f ₁ (Fe^{3+}) _{IV}	0.27	0.2	49.0	18.3
	C4-2a(Fe^{3+}) _{VI}	0.33	0	50.5	7
	C5-2b(Fe^{3+}) _V	0.29	2.21	40.1	5.1
Al-замещенный гексаферрит бария					
$BaFe_{11.9}Al_{0.1}O_{19}$ x=0.1	C1-12k(Fe^{3+}) _{VI}	0.35	0.41	41.3	45.9
	C2-4f ₂ (Fe^{3+}) _{VI}	0.38	0.18	51.4	15.8
	C3-4f ₁ (Fe^{3+}) _{IV}	0.27	0.21	48.9	23
	C4-2a(Fe^{3+}) _{VI}	0.35	0.03	50.6	5.5
	C5-2b(Fe^{3+}) _{IV}	0.29	2.16	40.0	5.9
	C6-12k(Fe^{3+}) _V	0.29	0.36	39.8	3.9
$BaFe_{10.8}Al_{1.2}O_{19}$ x=1.2	C1-12k(Fe^{3+}) _{VI}	0.34	0.47	41.5	16.5
	C2-4f ₂ (Fe^{3+}) _{VI}	0.39	0.16	50.3	19.3
	C3-4f ₁ (Fe^{3+}) _{IV}	0.27	0.26	46.6	20.3
	C4-2a(Fe^{3+}) _{VI}	0.33	-0.32	50.6	6.3
	C5-2b(Fe^{3+}) _{IV}	0.26	2.15	38.3	6
	C6-12k ^l (Fe^{3+}) _V	0.34	0.42	40.0	27.6
	C7-12k ^l (Fe^{3+}) _{VI}	0.32	0.43	36.7	4

Теоретически, формирование состояния $12k^l$ могло бы быть возможным в результате распределения катионов D^{3+} в $12k$ -положении, поскольку он строит триады, но общая площадь секстета для $C1$ ($12k$) и $C6$ ($12k^l$) не подтверждает это предположение. В то же время площадь секстета, соответствующего позиции $4f_1$, увеличивается. Увеличение площади этого секстета может быть результатом суперпозиции с секстетом $2a$. Распределение катионов в $2b$ -позиции, как было отмечено выше, приводит к ослаблению обменных взаимодействий внутри связи $Fe^{3+}(2b) - O - Fe^{3+}(2a)$, что приводит к неэквивалентному состоянию Fe^{3+} для $2a$ -положения с более низким эффективным полем на ядрах Fe^{57} и с параметрами, аналогичными положению $4f_1$. Частичное совпадение перекрывающихся секстетов подтверждает увеличение ширины линии $Fe^{3+}(4f_1)$. Значения поля (V_{eff}) на ядрах Fe^{57} в образце с малым уровнем замещения ($x=0.1$) аналогичны значениям в незамещенном гексаферрите при добавлении одного нового значения V_{eff} для $12k^l$. Таким образом, поле в ядрах Fe^{57} при $x = 0,1$ имеет следующий порядок: $V_{eff}Fe(4f_2) > V_{eff}Fe(2a) > V_{eff}Fe(4f_1) > V_{eff}Fe(12k) > V_{eff}Fe(2b) > V_{eff}Fe(12k^l)$.

Но для образца с максимальной концентрацией $x = 1,2$ отмечена совсем другая картина. Наблюдалось появление нового 7-го секстета. Можно предположить, что этот 7-й секстет следует отнести к формированию нового неэквивалентного положения $12k^2$ (также искаженной неэквивалентной подрешетки $12k$ с разной энергией связи). Это достаточно сложный случай для однозначной интерпретации распределения катионов, но, скорее всего, можно предложить следующее объяснение. Для Al-замещенных образцов ($x = 1,2$) диамагнитные ионы предпочтительно занимают $2b$ - и $12k$ -положения, что приводит к ослаблению и даже разрыву обменных связей $Fe^{3+}(2b) - O - Fe^{3+}(12k)$ и $Fe^{3+}(2a) - O - Fe^{3+}(12k)$. Эффективные магнитные поля на ядрах Fe^{57} для $BaFe_{10.8}Al_{1.2}O_{19}$ имеет следующий порядок:

$$V_{eff}Fe(2a) > V_{eff}Fe(4f_2) > V_{eff}Fe(4f_1) > V_{eff}Fe(12k) > V_{eff}Fe(12k^l) > V_{eff}Fe(2b) > V_{eff}Fe(12k^2).$$

В результате частичного замещения ионов железа диамагнитными ионами алюминия, которые распределены статистически эквивалентно для всех положений магнитной решетки, можно ожидать изменения в значениях магнитных моментов в соответствующих положениях. Данные, необходимые для расчета магнитной структуры, были получены из обработанных нейтронограм при комнатной температуре (значительно ниже температуры фазового перехода). Модель магнитной структуры исследованных образцов в диапазоне концентраций от $x = 0,1$ до $1,2$ полностью соответствует модели, предложенной Гортером (рисунок 3.10) [111], согласно которой все магнитные моменты ионов Fe^{3+} ориентированы вдоль легкой оси, которая совпадает с гексагональной осью c .

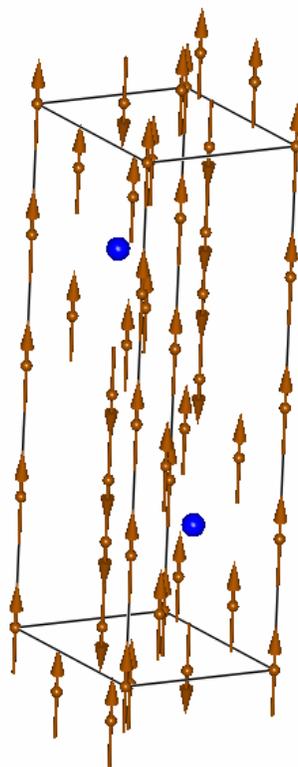


Рисунок 3.10 – Изображение магнитной структуры исследованных образцов твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($0,1 \leq x \leq 1,2$) согласно модели Гортера.

В таблице 3.6 и на рисунке 3.11 приведены значения концентрационной зависимости магнитных моментов ионов Fe^{3+} в разных кристаллографических положениях: 2a, 2b, $4f_{\text{IV}}$, $4f_{\text{VI}}$ и 12k.

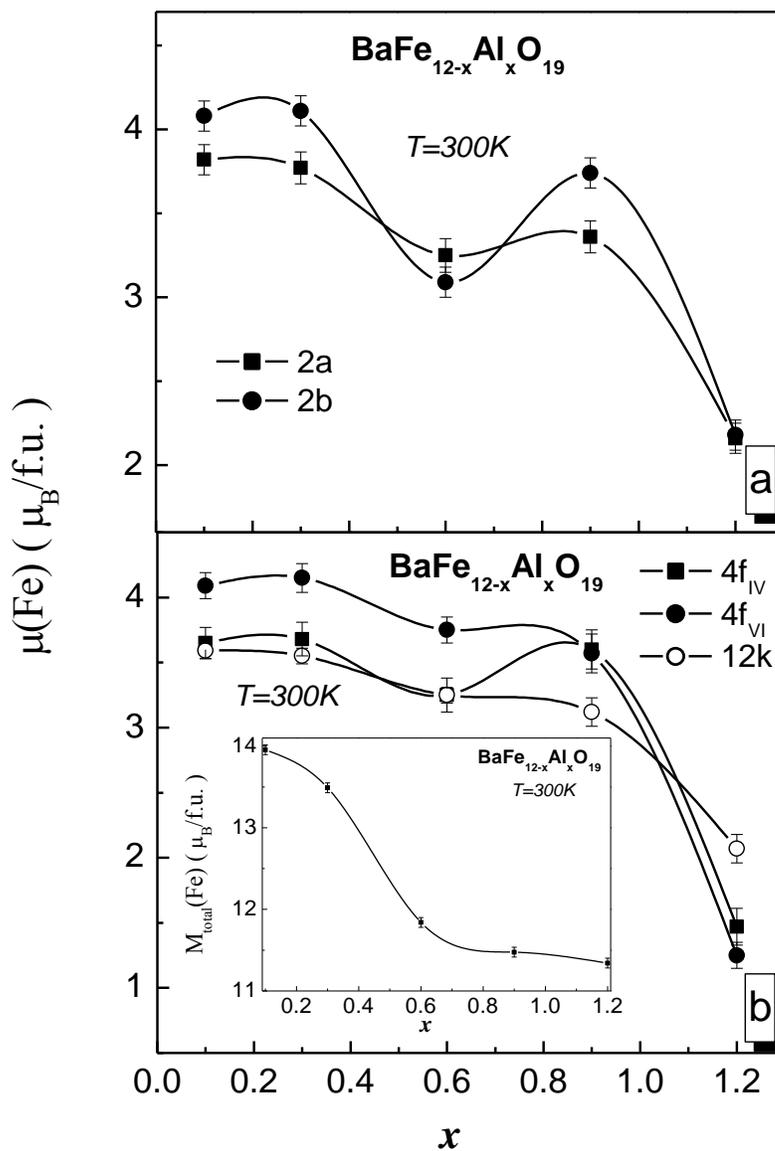


Рисунок 3.11 – Концентрационные зависимости магнитного момента ионов Fe^{3+} в разных кристаллографических положениях: 2a, 2b (a) $4f_{\text{IV}}$, $4f_{\text{VI}}$ и 12k (b) для образцов твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($0,1 \leq x \leq 1,2$) при комнатной температуре (на вставке показан результирующий полный магнитный момент для формульной единицы).

На комнатно-температурных нейтронограммах наблюдалось только увеличение интенсивности существующих ядерных рефлексов и отсутствие дополнительных рефлексов. Такая картина указывает на наличие коллинеарной магнитной структуры при комнатной температуре. Низкие значения величины $\chi^2 = (1.61-1.92)$ и других параметров соответствия $R_{wp} = (10.92-13.56)$, $R_{exp} = (4.56-8.63)$, $R_{Mag} = (17.31-19.52)$ указывают на хорошее соответствие расчетной модели и эксперимента. Следует особо отметить, что использование модели с неколлинеарной магнитной структурой не привело к уменьшению параметров соответствия по сравнению с коллинеарной моделью. На этом основании можно утверждать, что синтезированные образцы гексаферрита бария замещенные катионами алюминия $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ ($0.1 \leq x \leq 1.2$), обладают коллинеарной магнитной структурой.

Таблица 3.6 – Значения магнитного момента ионов Fe^{3+} в разных кристаллографических положениях: 2a, 2b, 4f_{IV}, 4f_{VI} и 12k образцов твердых растворов $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ ($0,1 \leq x \leq 1,2$) при комнатной температуре.

X	0.1	0.3	0.6	0.9	1.2
Fe1 (2a)	3.82	3.77	3.25(0.03)	3.36	2.16
Fe2 (2b)	4.08(0.13)	4.11(0.15)	3.09	3.74	2.18(0.19)
Fe3 (4f _{IV})	3.65(0.09)	3.68(0.10)	3.25(0.11)	3.60(0.18)	1.47(0.08)
Fe4 (4f _{VI})	4.09(0.09)	4.15(0.11)	3.75(0.03)	3.57(0.19)	1.25(0.09)
Fe5 (12k)	3.59	3.55(0.05)	3.25(0.03)	3.12(0.08)	2.07

Отмечено, что при замещении ионов железа ионами алюминия нарушается интенсивность обменных взаимодействий как между магнитными подрешетками (межрешеточные обменные взаимодействия), так и внутри подрешеток. Конкуренция двух факторов (межрешеточное взаимодействие и внутриврешеточное

взаимодействие) может приводить к изменению макроскопических параметров магнитных свойств. Значительное отклонение величины магнитного момента для образца $x = 0,6$, по-видимому, обусловлено ослаблением косвенных обменных взаимодействий внутри подрешеток 2a и 2b, что может быть обусловлено неоднородностями распределения ионов алюминия в кристаллографических положениях при получении образцов.

Результирующий или полный магнитный момент на формульную единицу для гексаферрита бария ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) при температуре T можно рассчитать согласно формуле:

$$M_{total}(T) = 1[m_{2a}(T)] + 1[m_{2b}(T)] - 2[m_{4fIV}(T)] - 2[m_{4fVI}(T)] + 6[m_{12k}(T)]$$

Если принять, что магнитный момент иона Fe^{3+} при 0K равен $5\mu_B$, то полный магнитный момент чистого феррита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ должен быть равен $20\mu_B$ на формульную единицу. Полный магнитный момент (M_{total}) для твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ показан на вставке рисунка 3.11. Такие низкие значения полного магнитного момента объясняются влиянием диамагнитных ионов Al^{3+} и термическим фактором (температурные флуктуации ионов в узлах кристаллической решетки), вызывающими фрустрацию магнитной структуры.

Для оценки влияния температуры на магнитную структуру были проведены нейтронографические исследования для образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ $x=0.1$ и $x=0.9$ (рисунок 3.12). Для рассматриваемых гексаферритов при переходе через T_c магнитные пики накладываются на структурные. Несмотря на ферромагнитную структуру в данном случае волновой вектор $k = [0, 0, 0]$, что и указывает на совпадение кристаллической и магнитной структур. Поэтому магнитная составляющая влияет только на интенсивность пиков. Причем, магнитные пики сильнее проявляются для больших d_{hkl} , а при уменьшении значений d_{hkl} их вклад существенно уменьшается. Если бы наблюдалось отклонение от коллинеарной одноосной ферромагнитной структуры, то на нейтронограммах появлялись бы

дополнительные пики, не связанные со структурными, при переходе в магнитоупорядоченное состояние. Однако никаких дополнительных пиков не наблюдается.

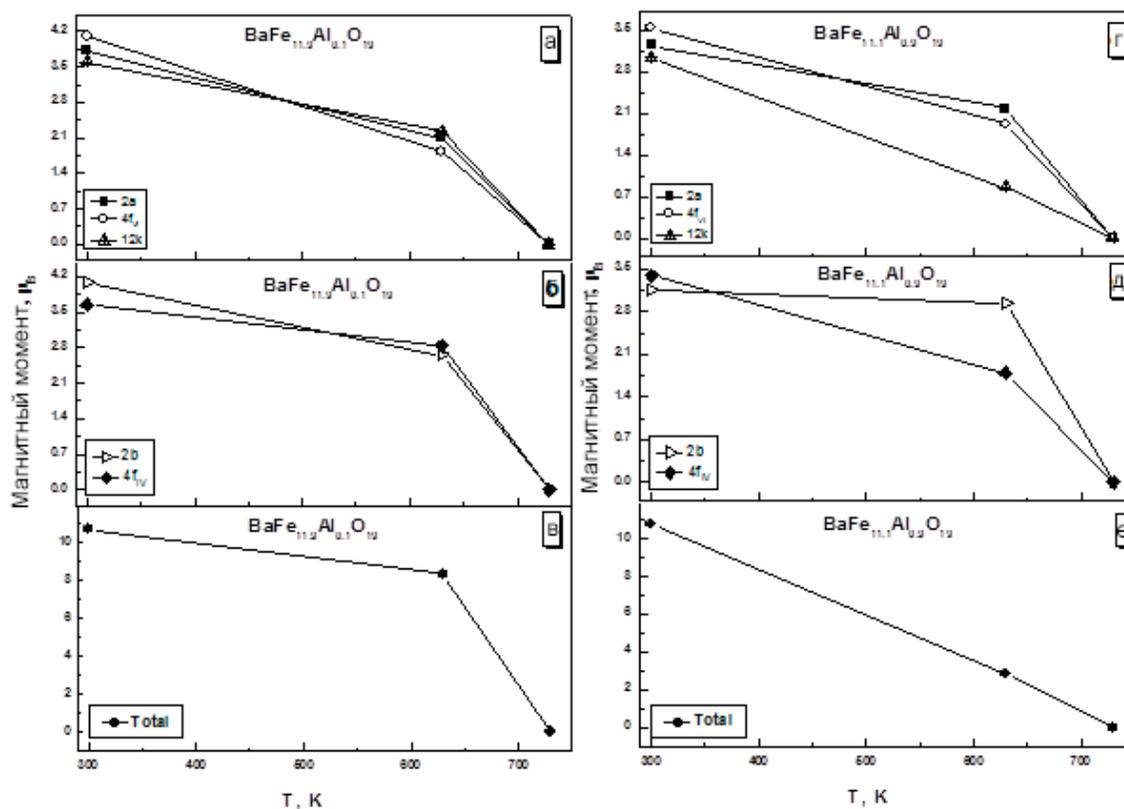


Рисунок 3.12 - Температурные зависимости магнитных моментов (μ_B) ионов железа в различных кристаллографических позициях: 2a, 2b, 4f_{IV}, 4f_{VI}, 12k и суммарный магнитный момент - total, рассчитанные в программе FullProf для образцов BaFe_{11.9}Al_{0.1}O₁₉ (а-в) и BaFe_{11.1}Al_{0.9}O₁₉ (г-е).

При 300К для образца с $x = 0.1$ магнитный момент равен : для Fe1 (2a) - 3.822 μ_B , для Fe2 (2b) - 4.072 μ_B , для Fe3 (4f_{IV}) - 3.654 μ_B , для Fe4 (4f_{VI}) - 4.092 μ_B , для Fe5 (12k) - 3.590 μ_B . Для образца с $x = 0.9$ магнитный момент равен : для Fe1 (2a) - 3.244 μ_B , для Fe2 (2b) - 3.144 μ_B , для Fe3 (4f_{IV}) - 3.389 μ_B , для Fe4 (4f_{VI}) - 3.530 μ_B , для Fe5 (12k) - 3.036 μ_B . Отсюда следует, что диамагнитное замещение

осуществляется в октаэдрическую позицию Fe5 (12k). Суммарный магнитный момент всех пяти неэквивалентных позиций железа с учетом их ферромагнитного упорядочения при 300 К составляет $10.713 \mu_B$ ($x = 0.1$) и $10.766 \mu_B$ ($x = 0.9$). Следует отметить, что соответствующие магнитные моменты при одинаковых температурах уменьшаются с ростом концентрации катионов алюминия. Это указывает на ослабление внутрислоевого обменного взаимодействия.

3.2 Физические свойства образцов твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 1.2$)

3.2.1 Магнитные свойства образцов твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 1.2$)

На рисунке 3.13 показаны температурные зависимости удельной намагниченности для образцов твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($0.1 \leq x \leq 1.2$), полученных методом вибрационной магнитометрии в диапазоне температур 300–800 К и внешнем магнитном поле 0,86 Тл.

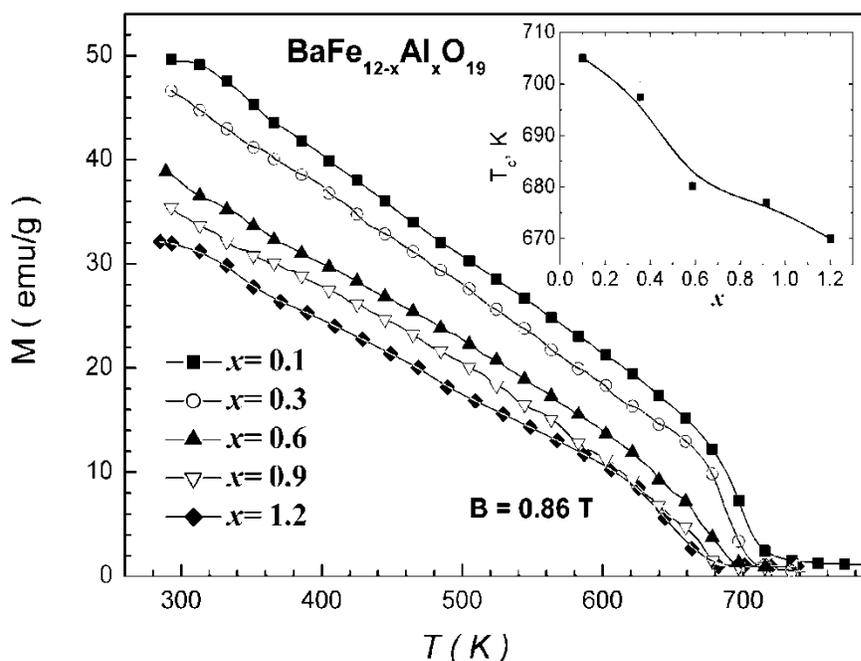


Рисунок 3.13 – Температурные зависимости удельной намагниченности для образцов твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($0.1 \leq x \leq 1.2$)

Вставка рисунка 3.13 демонстрирует концентрационные зависимости температуры Кюри для всех образцов. По данным магнитных исследований температура фазового перехода «ферритмагнетик-парамагнетик» или T_c для образцов твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($0.1 \leq x \leq 1.2$) отмечена в диапазоне температур 705-670 К. Для незамещенного $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ температура Кюри равна 740К [123, 125]. По мере увеличения концентрации диамагнитных ионов Al в твердых растворах гексаферрита бария число соседних ионов железа уменьшается таким образом, что дальний магнитный порядок (косвенное обменное взаимодействие ионов железа через немагнитный лиганд) разрушается при более низких температурах.

На рисунке 3.14 представлены полевые зависимости удельной намагниченности для образцов твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($0.1 \leq x \leq 1.2$).

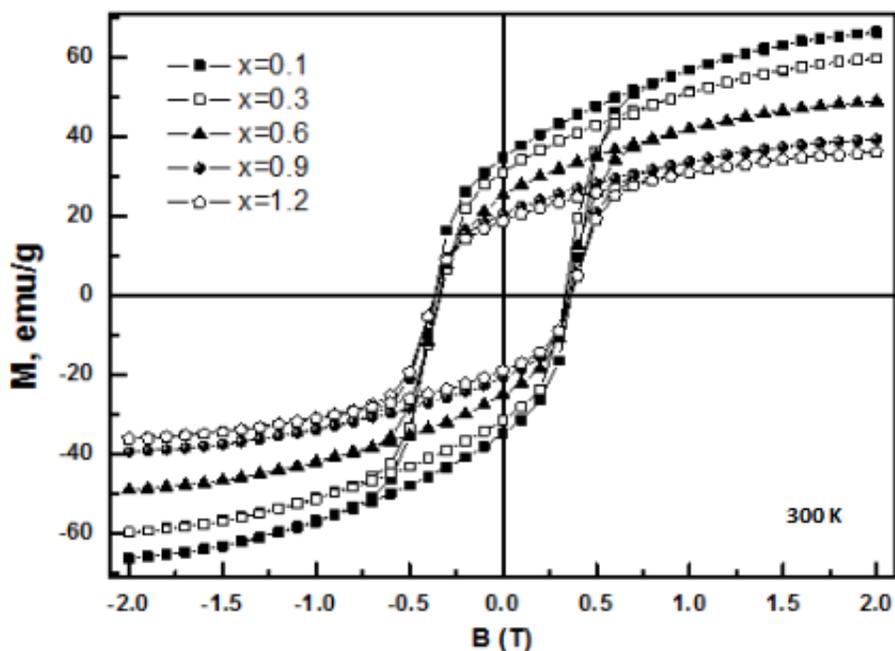


Рисунок 3.14 – Полевые зависимости удельной намагниченности для образцов твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($0.1 \leq x \leq 1.2$)

Увеличение концентрации ионов алюминия приводит к снижению удельной намагниченности с 49,6 эме/г ($x = 0,1$) до 32 эме/г ($x = 1,2$) при комнатной температуре. Снижение магнитных параметров (намагниченность насыщения, температура магнитного фазового перехода) при увеличении уровня концентрационного замещения можно объяснить фрустрацией магнитной структуры за счет обрыва магнитных связей Fe-O-Fe при дальнем порядке обменных взаимодействий.

На рисунке 3.15 представлены результаты исследований полевых зависимостей удельного магнитного момента для образца $\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}$ в широком температурном интервале (4-730 К).

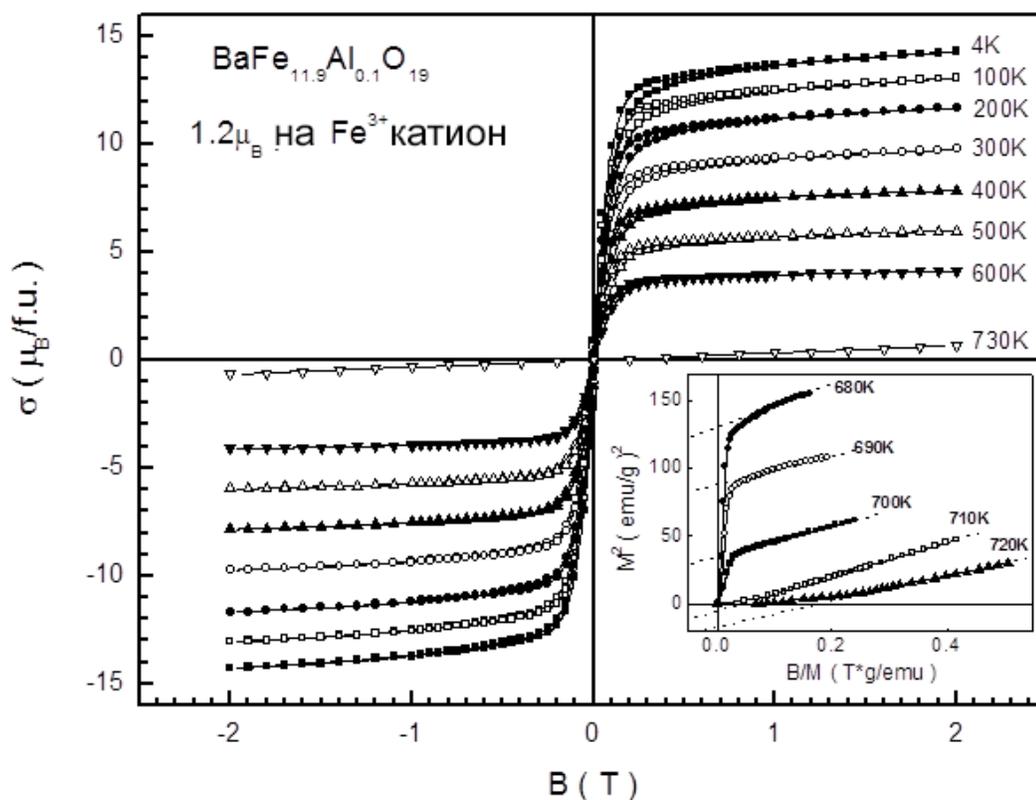


Рисунок 3.15 – Полевые зависимости удельного магнитного момента для керамического образца $\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}$ в широком температурном интервале (4-730 К)

На вставке рисунка 3.15 представлены графики Аррота, построенные в соответствии с критерием Банерджи. Исследования подтверждают, что магнитный фазовый переход является фазовым переходом второго рода.

3.2.2 *Электрические и мультиферроидные свойства образцов твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 1.2$) и объяснение природы их формирования*

Диэлектрическая поляризация

На рисунке 3.16 представлены петли электрического гистерезиса поляризации при комнатной температуре для образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0.1$ и 0.9).

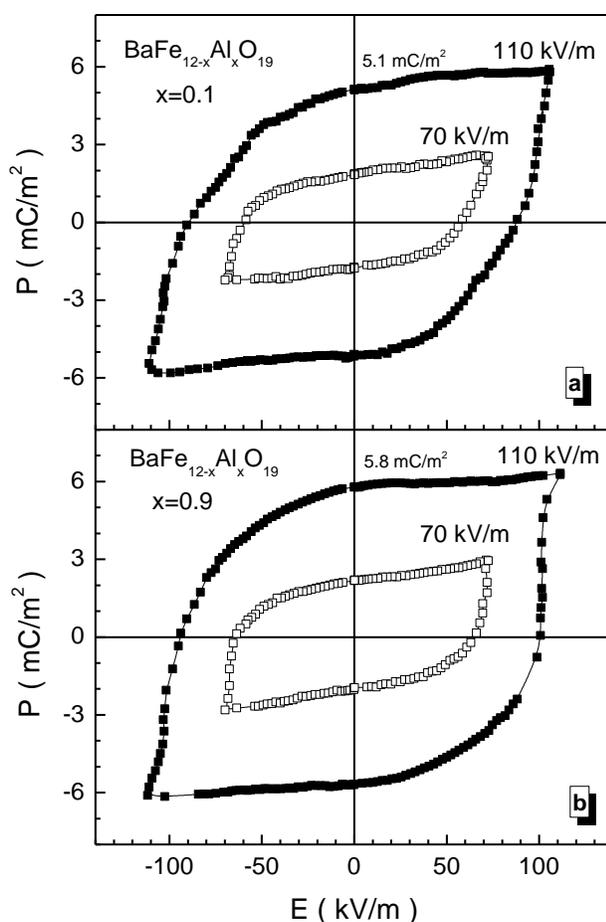


Рисунок 3.16 – Полевая зависимость диэлектрической поляризации измеренная для различных максимальных значений электрического поля 70 кВ/м (\square) и 110 кВ/м (\blacksquare) при комнатной температуре (300 К) для гексаферрита $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ с $x = 0.1$ (a) и 0.9 (b).

Максимальное значение электрического поля, которого удалось достичь без возникновения электрического пробоя, составило 110 кВ/м. В этом поле спонтанная поляризация для образца с $x = 0.9$ равнялась 5.8 мКл/м². Это значение спонтанной поляризации приблизительно на 2 порядка меньше значения полученного в работах [131-133] и на 3 порядка больше чем в работах [134, 135]. Причиной такого результата являлись существенные токи утечки, имеющие место из-за низкого удельного электросопротивления образцов. В работах [132, 133] достигались максимальные электрические поля приблизительно в три раза большие. Так как при регистрации поляризации в магнитных материалах существенную роль играет величина удельного электросопротивления, то модификацией технологии получения образцов возможно добиться в будущем ее значительного увеличения [132]. В поле 110 кВ/м спонтанная поляризация для образца с $x = 0.1$ равнялась 5.1 мКл/м². С возрастанием уровня замещения x от 0.1 до 1.2 величина спонтанной поляризации увеличивалась приблизительно на 10 %.

Следует согласиться с авторами работы [132], что существованию спонтанной поляризации содействует фиксация 180⁰-ных доменных стенок на границах зерен гексаферрита, образованных диэлектрической прослойкой В₂О₃, и возникновением электрической поляризации в направлении, перпендикулярном поверхности искривленной стенки. Тем не менее, принципиальным результатом настоящего исследования является наличие ненулевой спонтанной поляризации.

С увеличением концентрации замещения катионами алюминия спонтанная поляризация немного (до 10 %) возрастает. Это связано с возрастанием концентрации пустых d-оболочек и образованием сильных несимметричных ковалентных связей в кристаллографической позиции 12k. Кроме того, так как катион Al³⁺ имеет ионный радиус меньше, чем катион Fe³⁺, то увеличение концентрации замещения вызывает локальные искажения и микронапряжения кристаллической решетки. Это также способствует увеличению спонтанной поляризации. Говорить что-либо о величинах диэлектрической постоянной и

тангенсе угла потерь, а также об их концентрационной, температурной и частотной зависимости, пока рано. Но, как следует из работы [141], с возрастанием концентрации замещения алюминием x от 0.5 до 3.5 при комнатной температуре диэлектрическая постоянная и тангенс угла потерь убывают для одной и той же частоты переменного тока.

Магнитоэлектрический эффект

На рисунке 3.17 представлена полевая зависимость удельной намагниченности при комнатной температуре.

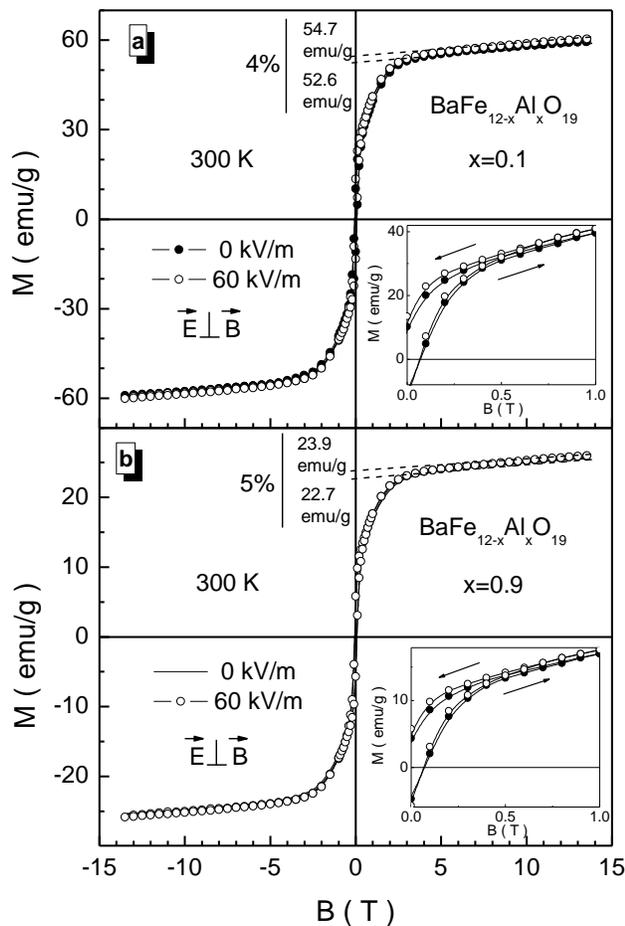


Рисунок 3.17 - Полевая зависимость удельной намагниченности измеренная во внешнем электрическом поле 60 кВ/м (○) и без поля (●) при комнатной температуре (300 К) для гексаферрита $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ с $x = 0.1$ (a) и 0.9 (b). Вставка демонстрирует изменение удельной намагниченности в увеличенном масштабе.

Исследуемые образцы характеризуются полем насыщения приблизительно равным 2 Тл. Для образца с $x = 0.9$ спонтанная намагниченность составила 22.7 эме/Г, что соответствует спонтанному атомному магнитному моменту 4.4 μ_B /ф.е. При наложении внешнего электрического поля 60 кВ/м спонтанная намагниченность возрастает примерно на 5 % до 23.9 эме/Г (4.8 μ_B /ф.е.). Эта величина магнитоэлектрического эффекта практически совпадает с величиной, полученной в работах [132, 133, 136]. Этот эффект может быть объяснен увеличением степени поляризации локальных спинов Fe^{3+} при добавлении в систему энергии электрического поля. Интересно заметить, что поликристалл на основе незамещенного $SrFe_{12}O_{19}$, полученного по аналогичной технологии, обладает примерной такой же величиной магнитоэлектрического эффекта [137]. Для образца с $x = 0.1$ спонтанная намагниченность была больше и составила 52.6 эме/Г, что соответствует спонтанному атомному магнитному моменту 10.4 μ_B /ф.е. Во внешнем электрическом поле 60 кВ/м спонтанная намагниченность также возрастает примерно на 4 % до 54.7 эме/Г (11.1 μ_B /ф.е.).

Концентрационная зависимость спонтанной поляризации и намагниченности, а также магнитоэлектрического коэффициента при комнатной температуре для образцов $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ ($0.1 \leq x \leq 1.2$) представлена на рисунке 3.18. Видно, что с ростом уровня замещения катионами алюминия спонтанная поляризация и магнитоэлектрический коэффициент немного возрастают, в то время как спонтанная намагниченность уменьшается. Это можно объяснить возрастанием концентрации пустых d-оболочек и образованием сильных несимметричных ковалентных связей в кристаллографической позиции 12k.

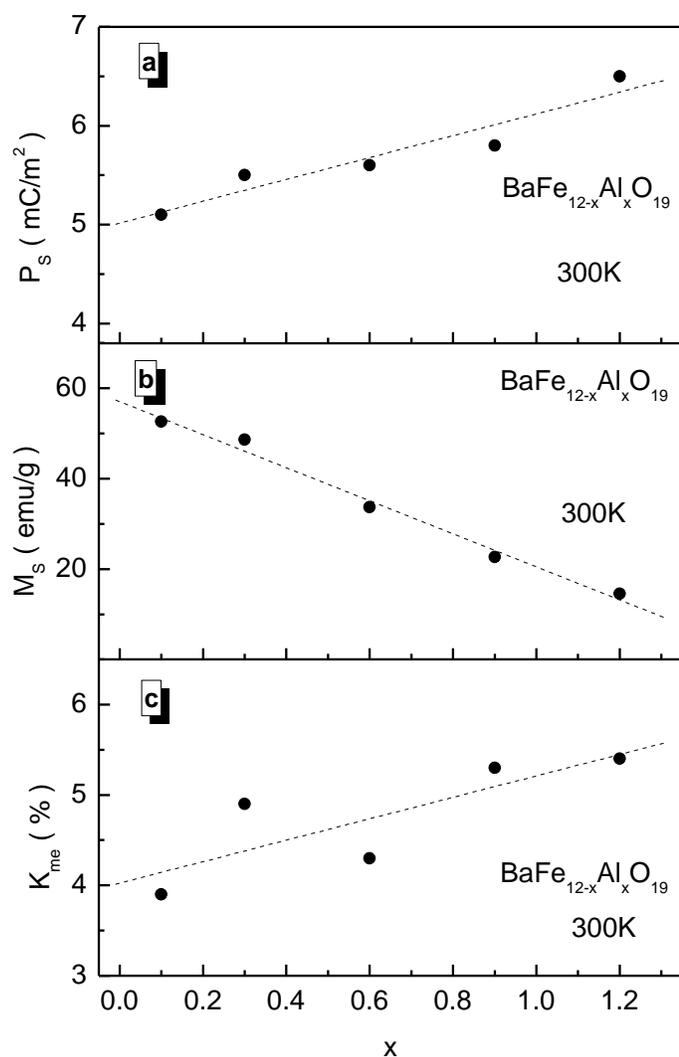


Рисунок 3.18 - Концентрационная зависимость спонтанной поляризации (a), спонтанной намагниченности (b) и магнитоэлектрического эффекта (c) при комнатной температуре (300 К) для гексаферритов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($0.1 \leq x \leq 1.2$).

Без всякого сомнения, величина спонтанной поляризации, зависящая от величины электросопротивления образца, влияет на величину и точность измерения магнитоэлектрического эффекта. Величина поля пробоя ограничивает величину спонтанной поляризации, а также величину магнитоэлектрического эффекта в ненасыщенном состоянии. При достижении поляризации насыщения величина магнитоэлектрического эффекта не должна возрастать. Так как величина магнитоэлектрического эффекта, полученная в настоящей работе, практически

совпадает с величиной, полученной в работах [132, 133], то, скорее всего, взаимосвязь спонтанной поляризации и магнитоэлектрического эффекта нелинейная.

Механизм формирования мультиферроидных свойств

Объяснить механизм возникновения спонтанной поляризации в замещенных гексаферритах $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($0.1 \leq x \leq 1.2$) с помощью формирования неколлинеарной магнитной структуры невозможно, так как такая структура не подтверждается данными рентгеновской и нейтронной дифракции. Такое объяснение следует искать в зарядовом упорядочении. Идеальный centrosymmetric кислородный октаэдр с малым катионом железа в центре характеризуется нулевым вектором поляризации. Нецентросимметричное, полярное искажение этого октаэдра, возникающее при смещении катиона железа к одному из анионов кислорода, приводит к появлению ненулевого дипольного электрического момента и, как следствие, к спонтанной поляризации.

Интересные особенности можно обнаружить при тщательном анализе изменения ближайших длин связи $\text{Fe}_i - \text{O}_j$ ($1 \leq i, j \leq 5$), представленных на рисунке 3.19. Для большинства неэквивалентных кристаллографических позиций длины связи между катионами железа и анионами кислорода возрастают с увеличением температуры, что ожидаемо в связи с увеличением энергии теплового колебания ионов. Однако можно выделить ряд характерных особенностей. Так для фиксированного значения уровня замещения $x = 0.9$ для тетраэдрической позиции $4f_{\text{IV}}$, пентаэдрической - $2b$ и октаэдрической - $12k$ наблюдается уменьшение некоторых длин связи. Причем, если для тетраэдрической позиции $4f_{\text{IV}}$ обе длины связи $\text{Fe}_3 - \text{O}_2$ и $\text{Fe}_3 - \text{O}_4$ уменьшаются с ростом температуры (позиция уплотняется), то для пентаэдрической - $2b$ и октаэдрической - $12k$ наблюдается разнонаправленный характер изменения длин связи. Это указывает на нецентросимметричное, полярное, искажение полиэдров. Так для октаэдрической позиции $12k$ с ростом температуры наблюдается увеличение длин связи $\text{Fe}_5 - \text{O}_1$,

Fe5 – O2 и Fe5 – O4, в то время как длина связи Fe5 – O5 уменьшается [140]. При меньшем уровне замещения $x = 0.1$ число уменьшающихся с ростом температуры длин связей меньше. Изменения в основном касаются пентаэдрической позиции 2b – Fe2 – O1 и Fe2 – O3. Эти две длины связи меняют тип температурной зависимости на противоположный с ростом уровня замещения. Этот факт указывает на существенное влияние уровня замещения на полярное искажение полиэдров.

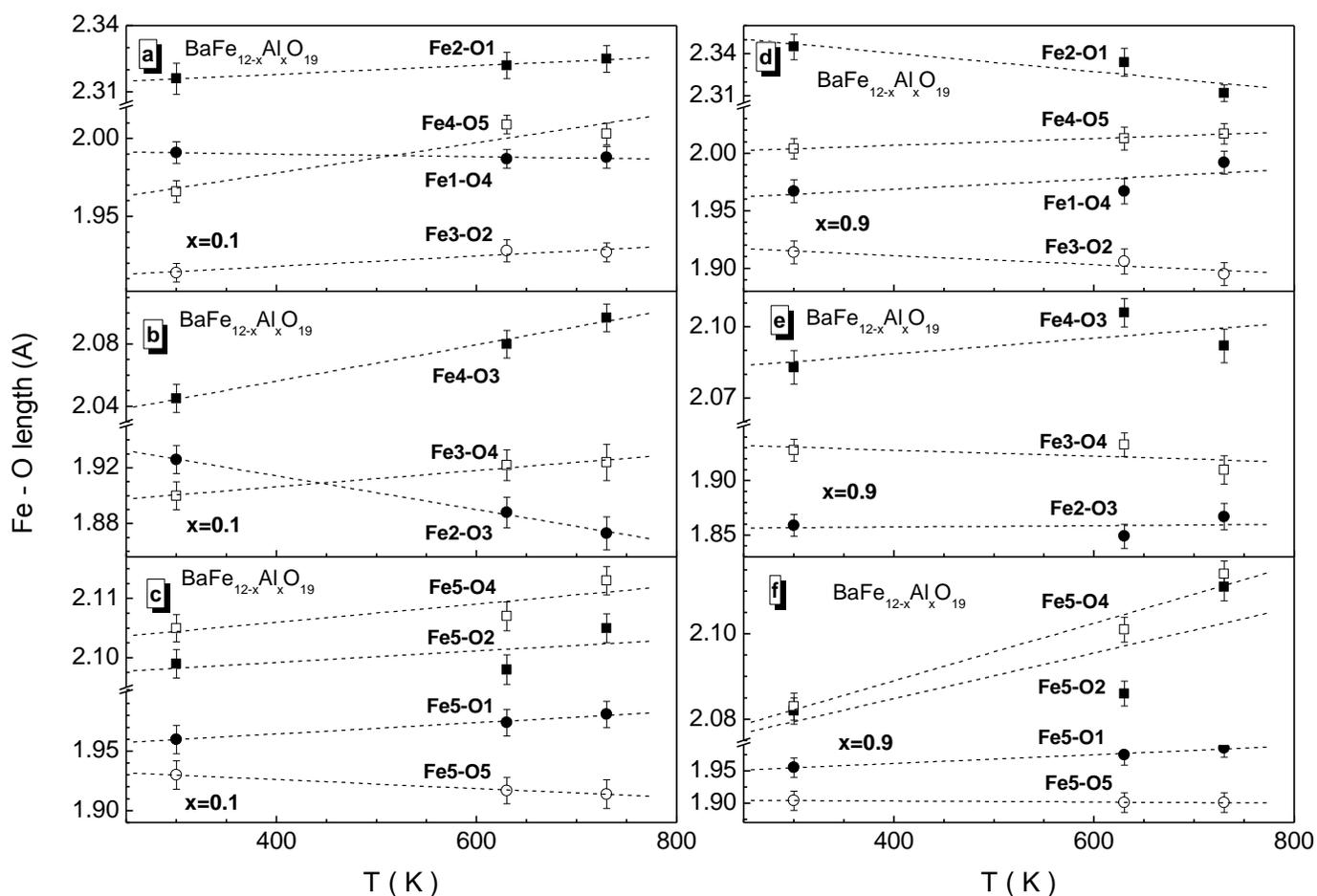


Рисунок 3.19 - Температурная зависимость ближайших длин связи $Fe_i - O_j$ ($1 \leq i, j \leq 5$) для гексаферрита $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ с $x = 0.1$ (левая колонка) и 0.9 (правая колонка).

Таким образом, результаты нейтронографических исследований указывают на наличие в структуре замещенных гексаферритов М-типа $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($0.1 \leq x \leq 1.2$) нецентросимметрично-искаженного, полярного октаэдра вокруг позиции Fe5 - 12k. На рисунке 3.20 представлено схематическое изображение нецентросимметричного искажения кислородного октаэдра за счет нецентросимметричного смещения катиона железа в позиции 12k.

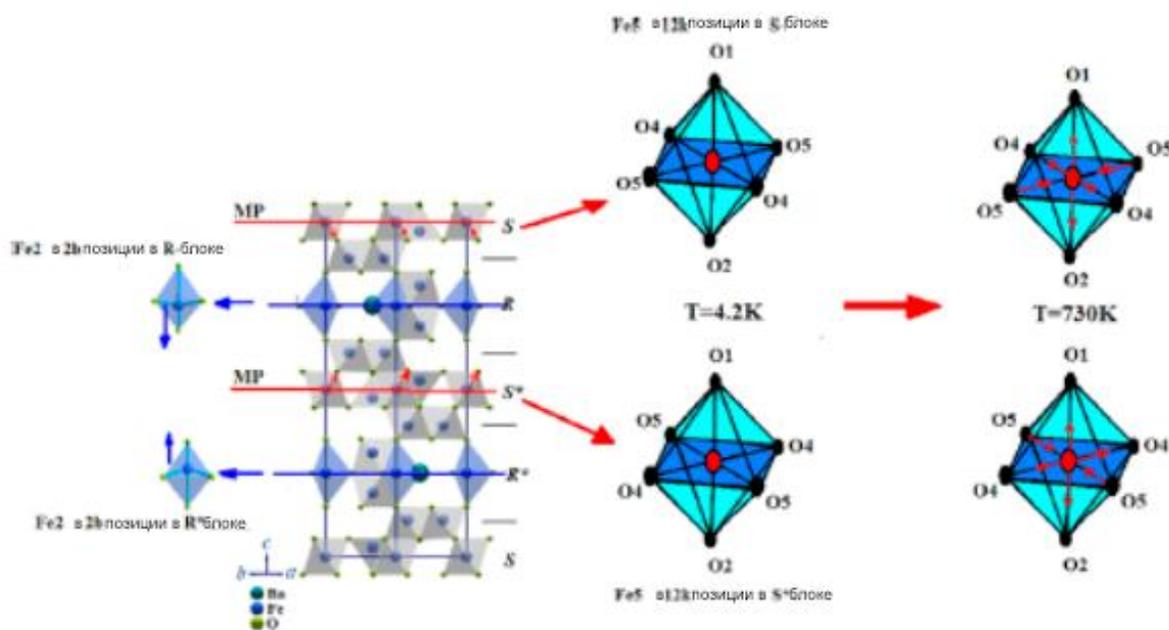


Рисунок 3.20 – Схематическое изображение нецентросимметричного искажения кислородного октаэдра за счет смещения катиона железа в позиции 12k.

Этот факт может быть как следствием существования коллинеарной ферромагнитной структуры, так и образования сильной несимметричной ковалентной связи пустыми d-оболочками катиона Al^{3+} с окружающими анионами кислорода.

ГЛАВА 4
СТРУКТУРНЫЕ, МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ $(\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19})_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ ($0 \leq x \leq 1$) И
ФЕРРОМАГНИТНЫХ МИКРОПРОВОДОВ

ГЛАВА 4

СТРУКТУРНЫЕ. МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ $(\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19})_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ ($0 \leq x \leq 1$) И ФЕРРОМАГНИТНЫХ МИКРОПРОВОДОВ

В данной главе обсуждаются композиционные материалы BaTiO_3 - $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$, которые интересны тем, что обе фазы обладают электрической спонтанной поляризацией. Также, в качестве элементов композиционного материала с мультиферроидными свойствами были предложены аморфные микропровода на основе Co , которые имеют малую константу магнитострикции. Поскольку конкурирующее магнитокристаллическое взаимодействие отсутствует, магнитострикция определяет магнитную анизотропию, что обеспечивает сильную зависимость магнитной структуры от внутренних механических напряжений.

4.1 Структурные параметры, магнитные и электрические свойства композиционных материалов $(\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19})_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ ($0 \leq x \leq 1$)

4.1.1 Фазовый состав и кристаллическая структура композиционных материалов $(\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19})_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ ($0 \leq x \leq 1$).

В этой части представлены результаты исследований структурных особенностей, магнитных и электрических свойства композиционных материалов $(\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19})_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ ($0 \leq x \leq 1$) в зависимости от концентрации фаз ($x = 0; 0.25; 0.5; 0.75$ и 1). В качестве магнитной компоненты бинарного композиционного материала BF-VT был выбран Al-замещенный гексаферрит бария $\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}$ (BF) [138-140]. Низкая степень концентрационного замещения (0.1) была выбрана исходя из необходимости сохранения высоких магнитных характеристик (остаточная намагниченность, коэрцитивная сила, высокая температура магнитного фазового перехода). Необходимость использования диамагнитного замещения ионами алюминия была обусловлена усилением локальных искажений кристаллической структуры, что приводит к увеличению ненулевого дипольного

момента и увеличивает удельное электрическое сопротивление материала [142,143]. В качестве сегнетоэлектрической компоненты был выбран хорошо исследованный титанат бария BaTiO_3 (BT). Исследования бинарных композитов данного типа обусловлены необходимостью объяснения корреляции между структурными особенностями, магнитными и электрическими свойствами, а также для более глубокого понимания взаимного влияния магнитной и сегнетоэлектрической фаз на функциональные свойства композиционных материалов типа BF-BT.

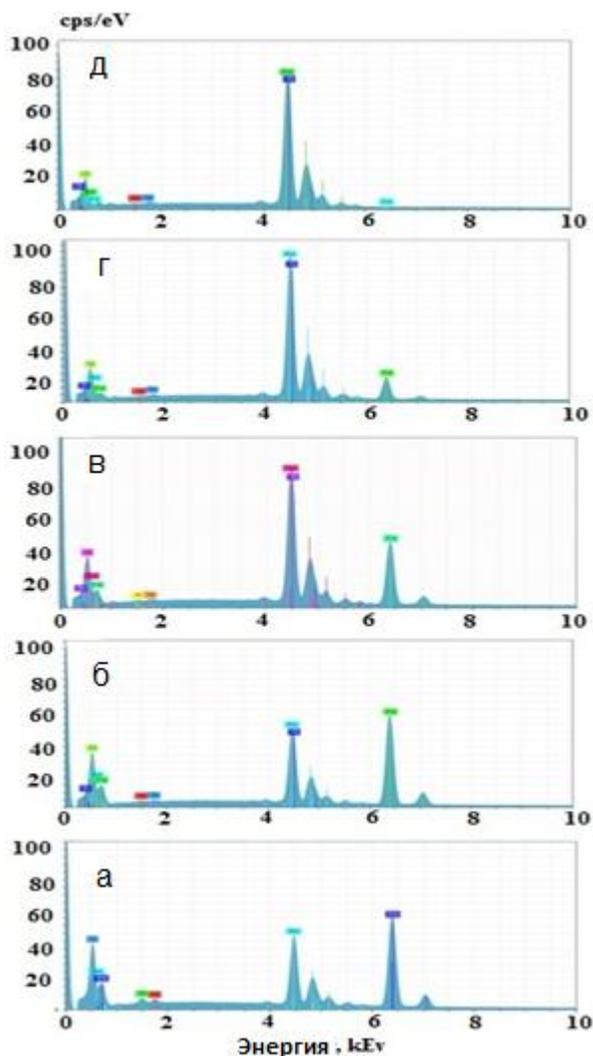


Рисунок 4.1 - Номинальный химический состав для образцов композиционных материалов $(\text{BFO})_{1-x}(\text{BT})_x$ с $x = 0$ (а), 0.25 (б), 0.5 (в), 0.75 (г) и 1 (д), полученных EDX.

На рисунке 4.1 представлены данные о номинальном химическом составе (атомное соотношение), полученные методом энергодисперсионного анализа рентгеновского излучения для образцов исследованных композиционных материалов. Характерно, что для исходных фаз бинарных композитов – BF ($x = 0$, рисунок 4.1а) и BT ($x = 1$, рисунок 4.1д) не отмечено присутствие химических элементов, кроме тех, что входят в состав соответствующих фаз (Ba; Fe, O и Al для $BaFe_{11.9}Al_{0.1}O_{19}$ и Ba; Ti и O для $BaTiO_3$). Это подтверждает постоянство химического состава исходных материалов и отсутствие отклонения от катионной стехиометрии. Отмечено также и отсутствие иных химических элементов кроме тех, что входят в состав исходных материалов и для образцов $(BaFe_{11.9}Al_{0.1}O_{19})_{1-x}(BaTiO_3)_x$ ($x = 0.25; 0.5; 0.75$) – рисунок 4.1б-г. Изменение атомного соотношения химических элементов, входящих в состав композитов, соответствует среднему фазовому составу и заданной стехиометрии для образцов композиционных материалов $(BaFe_{11.9}Al_{0.1}O_{19})_{1-x}(BaTiO_3)_x$ ($x = 0; 0.25; 0.5; 0.75$ и 1).

Для подтверждения фазового состава исследованных образцов и отсутствия химического взаимодействия между магнитной и сегнетоэлектрической фазами были проведены исследования методом дифракции рентгеновского излучения. Рентгеновские дифрактограммы образцов $(BaFe_{11.9}Al_{0.1}O_{19})_{1-x}(BaTiO_3)_x$ показаны на рисунке 4.2.

Нижний и верхний графики на рисунке 4.2 соответствуют теоретическим спектрам или эталонным спектрам $BaTiO_3$ (тетрагональная структура – пространственная группа № 99 или P_4/m) и $BaFe_{11.9}Al_{0.1}O_{19}$ (гексагональная структура – пространственная группа №194 или P_6_3/mmc) соответственно. Результаты исследований подтверждают однофазное состояние исходных компонент бинарного композиционного материала - $BaFe_{11.9}Al_{0.1}O_{19}$ ($x = 0$). $BaTiO_3$ ($x = 1$) без примесных фаз.

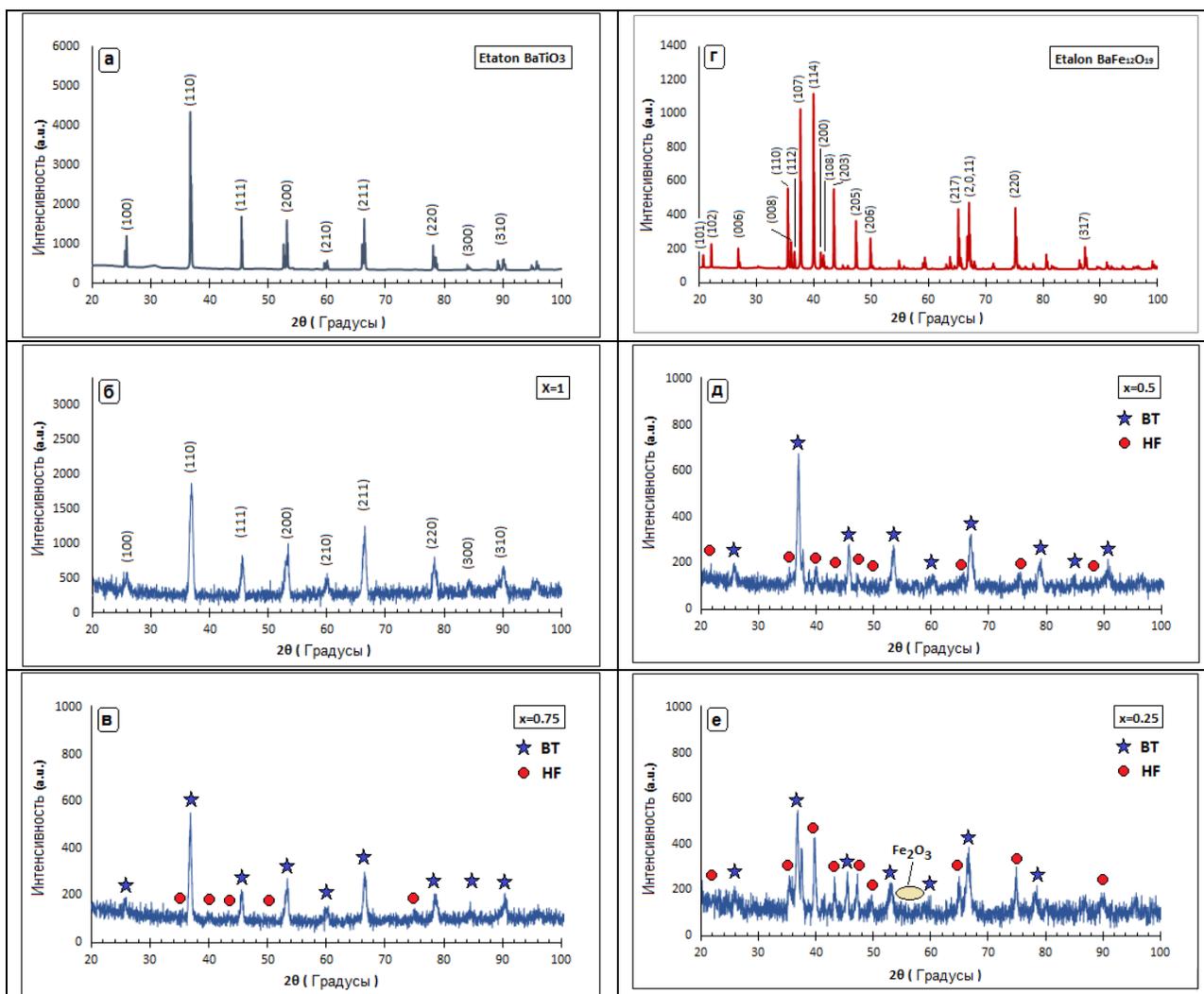


Рисунок 4.2 – Спектры рентгеновской дифракции для образцов композиционных материалов $(\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19})_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ ($x = 0; 0.25; 0.5; 0.75$ и 1).

Для образцов композиционных материалов $\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19})_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ ($x = 0.25; 0.5$ и 0.75) наблюдалось сосуществование только двух основных фаз с разной концентрацией (различное соотношение фаз в композите). Это подтверждается изменением интенсивности дифракционных пиков. Интенсивность пиков магнитной фазы уменьшается за счет увеличения содержания сегнетоэлектрической фазы с ростом значения x . Из дифракционной картины всех образцов подтверждается успешная подготовка двухфазной композитной керамики без формирования новых фаз. Можно отметить, что химическое взаимодействие

между магнитной и сегнетоэлектрической фазами отсутствует. Параметры элементарной ячейки и особенности микроструктуры (теоретическая плотность, пористость) для каждой фазы в конкретном образце представлены в таблице 4.1. Результаты получены с помощью обработки спектров рентгеновской дифракции. Было отмечено, что основные параметры элементарной ячейки (a , c/a и V) для образцов композиционных материалов ($0.25 \leq x \leq 0.75$) изменяются незначительно по сравнению с исходными компонентами ($x=0$ и $x=1$). Это подтверждает отсутствие взаимного влияния фаз на параметры кристаллической структуры исследуемых образцов.

Теоретическая плотность (рентгеновская плотность D_x) для $BaFe_{11.9}Al_{0.1}O_{19}$ была принята, исходя из значений объема элементарной ячейки и величины молекулярной массы. Рассчитанная теоретическая плотность для образца $x=0$ составляет 5.23 г/см^3 . Объемная плотность D_b была рассчитана исходя из значений массы образца и его объема. Соотношение значений объёмной плотности и теоретической позволяют оценить среднюю пористость образца ($P=1 - D_b/D_x$). На основании микроструктурных параметров (пористость и плотность) можно сформулировать модель, объясняющую магнитные и электрические характеристики образцов бинарных композиционных материалов.

Таблица 4.1 - Основные структурные параметры для образцов $(BaFe_{11.9}Al_{0.1}O_{19})_{1-x}(BaTiO_3)_x$ ($x = 0; 0.25; 0.5; 0.75$ и 1), полученных с помощью данных рентгеновской дифракции.

Образец	Параметры кристаллической структуры							Параметры микроструктуры		
	Магнитная фаза $BaFe_{11.9}Al_{0.1}O_{19}$			Сегнетоэлектрическая фаза $BaTiO_3$				D_b г/см ³	D_x г/см ³	пористость %
	$a \text{ \AA}$	$c \text{ \AA}$	$v \text{ \AA}^3$	$a \text{ \AA}$	$c \text{ \AA}$	c/a	$v \text{ \AA}^3$			
$x=0$	5.8961 ± 0.0195	23.2154 ± 0.043	698.9345 ± 0.00001	-	-	-	-	4.91	5.27	6.75
$x=0.25$	5.8963 ± 0.0195	23.2151 ± 0.043	698.9729 ± 0.00001	3.9893 ± 0.025	4.0184 ± 0.024	1.009	63.95089 ± 0.00002	5.20	5.47	4.84
$x=0.50$	5.8963 ± 0.0195	23.2154 ± 0.043	698.9819 ± 0.00001	3.9881 ± 0.025	4.0176 ± 0.024	1.007	63.89969 ± 0.00002	5.08	5.66	10.29
$x=0.75$	5.8968 ± 0.0195	23.2133 ± 0.043	699.0372 ± 0.00001	3.9998 ± 0.025	4.018 ± 0.024	1.007	64.28157 ± 0.00002	5.00	5.86	14.65
$x=1$	-	-	-	3.9832 ± 0.025	4.0181 ± 0.024	1.005	63.7507 ± 0.00002	4.76	6.02	21.05

Очевидно, что сегнетоэлектрическая фаза BaTiO_3 для всех образцов ($x=0.25$; 0.5 ; 0.75 и 1) сохраняет свою тетрагональную структуру (при комнатной температуре), описываемую пространственной группой $R_4/m\bar{m}$ и параметрами решетки ($a = b = 3.9832\text{Å} \pm 0.025\text{Å}$, $c = 4.0181\text{Å} \pm 0.024\text{Å}$). Магнитная фаза $\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}$ для всех образцов ($x=0$; 0.25 ; 0.5 и 0.75) характеризуется гексагональной структурой, которая удовлетворительно может быть описана пространственной группой $R\bar{6}_3/mmc$ [142] с параметрами решетки ($a = b = 5.8961\text{Å} \pm 0.0195\text{Å}$; $c = 23.2154\text{Å} \pm 0.043\text{Å}$). Следует отметить, что данная пространственная группа является центросимметричной. Формирование ненулевого дипольного момента (спонтанной поляризации) в данной пространственной группе теоретически невозможно из-за наличия центросимметрии. Однако в Главе 3 было продемонстрировано сосуществование диэлектрической поляризации и ферромагнитного упорядочения. Более того, была показана сильная корреляционная зависимость между магнитной и электрической подсистемами (магнитоэлектрический эффект). В предыдущей главе было представлено объяснение, что источником формирования спонтанной поляризации является несимметрично-искаженный кислородный октаэдр, где катион железа в позиции $12k$ смещается из центра октаэдра. Однако очевидно, что в данном случае невозможно объяснить сосуществование сегнетоэлектричества и магнетизма в многокомпонентных оксидах с центросимметричной пространственной группой $R\bar{6}_3/mmc$ (№194). Для устранения противоречий между теоретическими предпосылками и экспериментальными данными была предпринята попытка описания кристаллической структуры Al-замещенных гексаферритов иной нецентросимметричной пространственной группой. На примере образца с низким уровнем замещения катионами железа $\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}$ (магнитная фаза в бинарных композиционных материалах) были заново обработаны спектры нейтронной дифракции. Обработка экспериментального спектра нейтронной дифракции для образца $\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}$ ($x=0$) была проведена методом полнопрофильного анализа

(метод Ритвельда) с использованием пакета программ FullProf. В качестве пространственной группы при подгонке нейтронограммы была предложена гексагональная нецентросимметричная группа $R\bar{3}m$ (№186) [144,145].

На рисунке 4.3 представлены схематические изображения, отражающие основные особенности двух пространственных групп $R\bar{3}/m$ (4.3a) и $R\bar{3}m$ (4.3b) с соответствующими операторами симметрии. Из рисунка можно сделать вывод, что в результате отсутствия центра симметрии для пространственной группы $R\bar{3}m$ набор операторов симметрии в 2 раза меньше, чем для центросимметричной пространственной группы $R\bar{3}/m$. Следует также отметить, что и ПГ: $R\bar{3}m$ и ПГ: $R\bar{3}/m$ со структурной точки зрения очень схожи и удовлетворительно подходят для описания структуры типа магнитоплюмбита (М-тип гексаферритов).

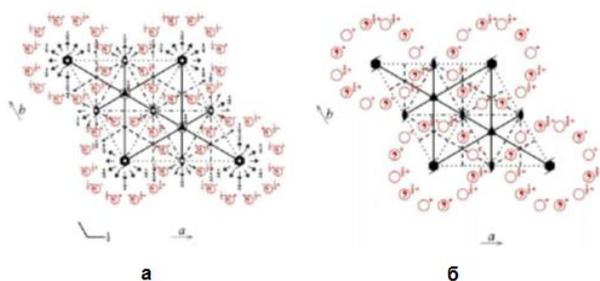


Рисунок 4.3 – Кристаллоструктурные особенности пространственных групп $R\bar{3}/m$ (a) и $R\bar{3}m$ (б) с изображением возможных операторов симметрии.

В результате обработки спектра нейтронной дифракции для образца $BaFe_{11.9}Al_{0.1}O_{19}$ в приближении пространственной группы №186 $R\bar{3}m$ отмечено, что структура исследованного образца может быть удовлетворительно описана и нецентросимметричной пространственной группой. Данный факт открывает возможность для объяснения природы формирования ненулевого дипольного момента в образцах, до этого описываемых только центросимметричной пространственной группой $R\bar{3}/m$. В силу близости особенностей двух вышеупомянутых пространственных групп на данный момент нельзя однозначно интерпретировать данные исследований кристаллической структуры. В таблице 4.2 представлены

результаты обработки спектра нейтронной дифракции для образца $\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}$ в приближении пространственной группы №186 $\text{P6}_3\text{mc}$.

Таблица 4.2 – Результаты подгонки спектров нейтронной дифракции для $\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}$ в приближении пространственной группы №186 $\text{P6}_3\text{mc}$

Ba (2b)	
Z	0.25
Fe1 (2a)	
Z	0
Fe2 (2a)	
Z	0.25
Fe3 (2b)	
Z	0.0275(7)
Fe33 (2b)	
Z	0.4710(7)
Fe4 (2b)	
Z	0.1888(2)
Fe44 (2b)	
Z	0.3108(0)
Fe5 (6c)	
X	0.1682(7)
Z	-0.1074(0)
Fe55 (6c)	
X	0.1680(0)
Z	0.6088(1)
O1 (2a)	
Z	0.1527(3)
O11 (2a)	
Z	0.3531(0)
O2 (2b)	
Z	0.9406(0)
O22 (2b)	
Z	0.5505(0)
O3 (6c)	
X	0.1853(8)
Z	0.25
O4 (6c)	
X	0.1504(0)
Z	0.0496(2)
O44 (6c)	
X	0.1614 (14)
Z	0.4449(0)
O5 (6c)	
X	0.5097(16)
Z	0.1506(2)
O55 (6c)	
X	0.4938(16)
Z	0.3530(0)
R _{wp} . %	10.5
R _{exp} . %	8.28
R _B . %	5.32
R _{Mag} . %	6.71
χ^2	1.60

Низкое значение фактора соответствия (χ_2) подтверждает предположение, что структуру Al-замещенного гексаферрита бария $\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}$ можно удовлетворительно описать двумя типами ПГ. Однако, проявление спонтанной поляризации возможно только для №186 $\text{P6}_3\text{mc}$. Это подразумевает теоретическую возможность сосуществования двух фаз: нецентросимметричной полярной фазы (№186 $\text{P6}_3\text{mc}$) и центросимметричной неполярной фазы (№194 $\text{P6}_3/\text{mmc}$). Факт отсутствия спонтанной поляризации при повышении температуры можно объяснить фазовым переходом материала из полярной фазы в неполярную.

Исследованы температурные зависимости параметров решетки для образцов исходных составов $\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}$ ($x = 0$) и BaTiO_3 ($x = 1$). Результаты приведены на рисунке 4.4.

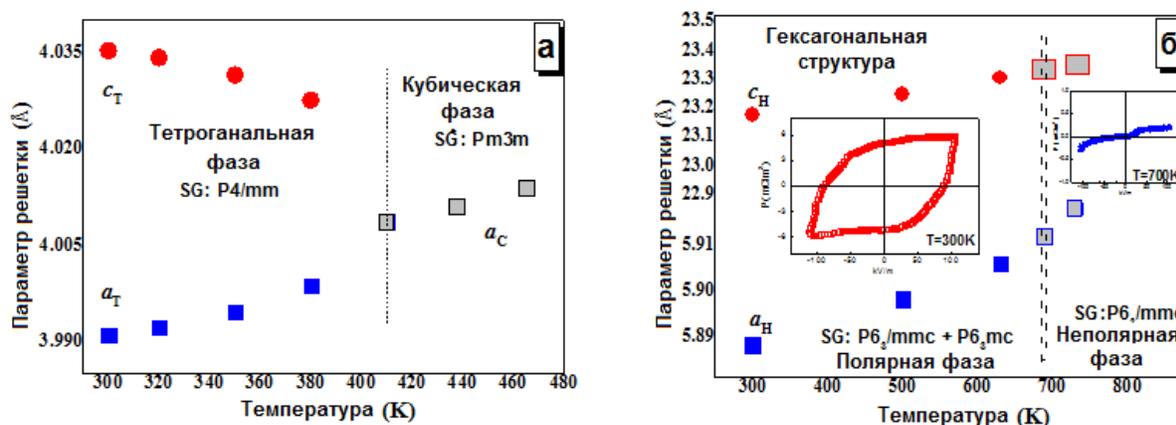


Рисунок 4.4 – Температурные зависимости параметров элементарной ячейки для сегнетоэлектрической фазы BaTiO_3 (а) и магнитной фазы $\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}$ (б)

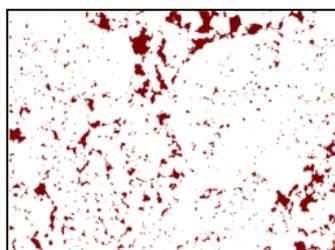
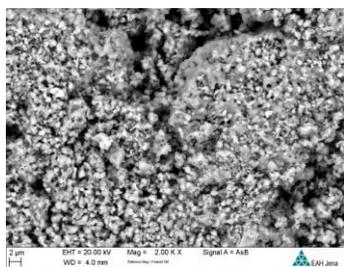
Для сегнетоэлектрической фазы BaTiO_3 стандартный фазовый переход от тетрагональной фазы (ПГ: $\text{P4}/\text{mm}$) к кубической фазе (ПГ: $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) отмечен при 410 К (рисунок 4.4а). Спонтанная поляризация для BaTiO_3 возможна только при температурах ниже температуры фазового перехода (410 К). Отсутствие спонтанной поляризации при температурах выше структурного фазового перехода связано с изменением симметрии от нецентросимметричной тетрагональной сингонии до центросимметричной кубической сингонии. Причина формирования поляризации в образце $\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}$ ($x = 0$) была описана выше. Во всем температурном диапазоне

наблюдалось существование гексагональной сингонии (рисунок 4.4b). При температурах ниже 690 К наиболее вероятно сосуществование двух гексагональных фаз (центросимметричная неполярная ПГ: $R\bar{3}m$ и нецентросимметричная полярная $R\bar{3}m$). Это хорошо согласуется с электрическими свойствами, когда спонтанная поляризация обнаруживается ниже 690К, а параэлектрическое поведение отмечено при более высоких температурах. Таким образом, в образцах композиционных материалов $(\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19})_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ ($0.25 \leq x \leq 0.75$) имеются два основных механизма спонтанной поляризации. Первый механизм с сильной поляризацией ниже 410 К обусловлен проявлением ненулевого дипольного момента в тетрагональной сингонии сегнетоэлектрической фазы BaTiO_3 . А второй механизм со слабой поляризацией при температурах до 690К обусловлен нецентросимметричным искажением кислородного октаэдра для полярной фазой $\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}$. Повышение температуры приводит к фазовому переходу в центросимметричную фазу для $\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}$ [145-147].

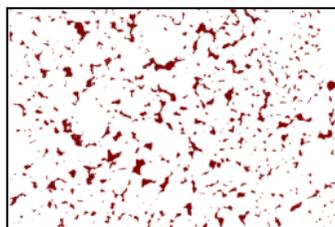
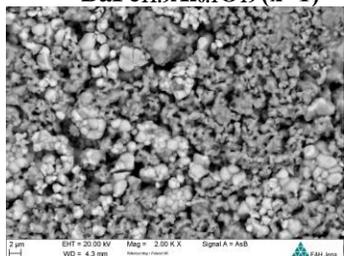
4.1.2 Микроструктура композиционных материалов $(\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19})_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ ($0 \leq x \leq 1$)

На рисунке 4.5 показаны изображения, полученные с помощью электронной микроскопии (левая колонка), и контрастные изображения (правая колонка) для всех образцов композиционных материалов. Контрастные изображения использовались для анализа данных сканирующей электронной микроскопии (распределение размеров зерен, пористость, плотность и т. д.) стандартным методом статистического приближения. Исходя из изображений рисунка 4.5, можно сделать вывод, что магнитная фаза $\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}$ характеризуется более мелкозернистой и более плотной микроструктурой. Размер и форма зерен близки к унимодальному распределению с минимальной дисперсией по размеру.

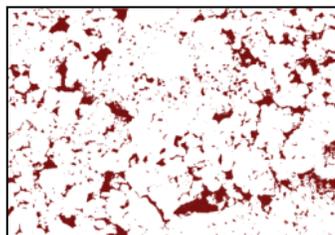
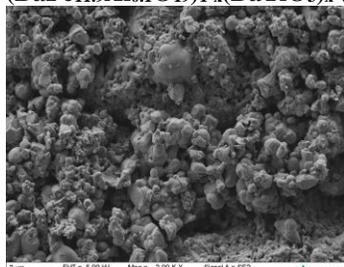
В то время как микроструктура сегнетоэлектрической фазы BaTiO_3 характеризуется более значительным размером зерна и большей пористостью по сравнению с образцом $x=0$ ($\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}$). Это отчетливо видно из нижнего и верхнего изображений на рисунке 4.5.



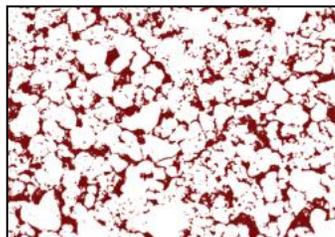
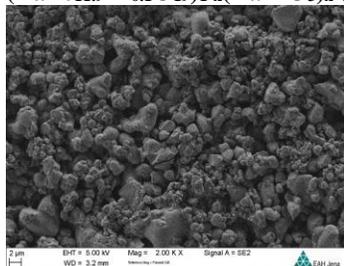
BaFe_{11.9}Al_{0.1}O₁₉ (x=1)



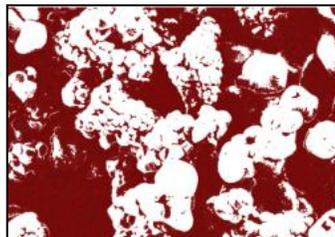
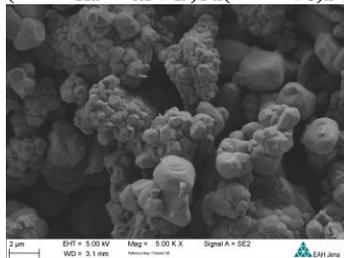
(BaFe_{11.9}Al_{0.1}O₁₉)_{1-x}(BaTiO₃)_x (x=0.25)



(BaFe_{11.9}Al_{0.1}O₁₉)_{1-x}(BaTiO₃)_x (x=0.5)



(BaFe_{11.9}Al_{0.1}O₁₉)_{1-x}(BaTiO₃)_x (x=0.75)



BaTiO₃ (x=1)

Рисунок 4.5 – Изображения электронной микроскопии (левая колонка) и контрастные изображения (правая колонка) для всех образцов композиционных материалов $(\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19})_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ ($0 \leq x \leq 1$)

Графики распределения размеров зерна приведены на рисунке 4.6. Было установлено, что наиболее вероятный средний размер зерна увеличивается с увеличением x .

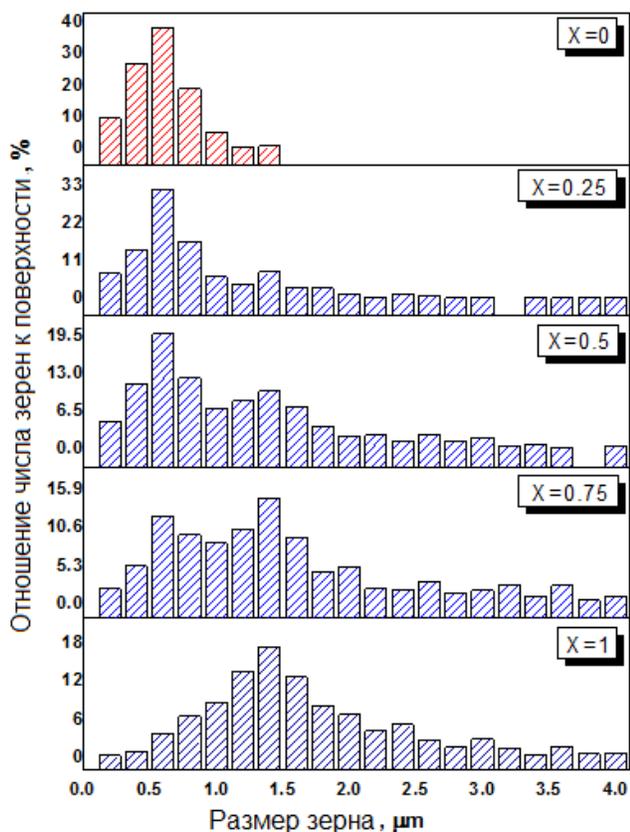


Рисунок 4.6 – Данные дисперсии среднего размера зерна для всех образцов композиционных материалов $(\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19})_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ ($0 \leq x \leq 1$), полученные обработкой изображений электронной микроскопии методом статистического приближения

Средний размер зерна для исходных материалов сегнетоэлектрической BaTiO_3 ($x = 1$) и магнитной фаз $\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}$ ($x = 0$) составляет 1.64 мкм и 0.57 мкм соответственно. Интересным фактом является то, что дисперсия размера зерна для чистых образцов BaTiO_3 ($x = 1$) и $\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}$ ($x = 0$) имеет унимодальное поведение и хорошо описывается однопиковой гауссовой функцией. Для $(\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19})_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ с $0.25 \leq x \leq 0.75$ наблюдаются два пика разной

интенсивности на кривой дисперсии (рисунок 4.6). Причем интенсивность пиков изменяется. Пик в область малых размеров зерна увеличивается при уменьшении значения x .

На рисунке 4.7 представлена концентрационная зависимость параметров микроструктуры (пористость, плотность, средний размер зерна) для образцов $(\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19})_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ ($0 \leq x \leq 1$). Отмечено, что для образцов с более крупными зернами ($x=1$ и $x = 0.75$) пористость намного выше (38.29% и 20.59%, соответственно) - Рисунок 4.7.

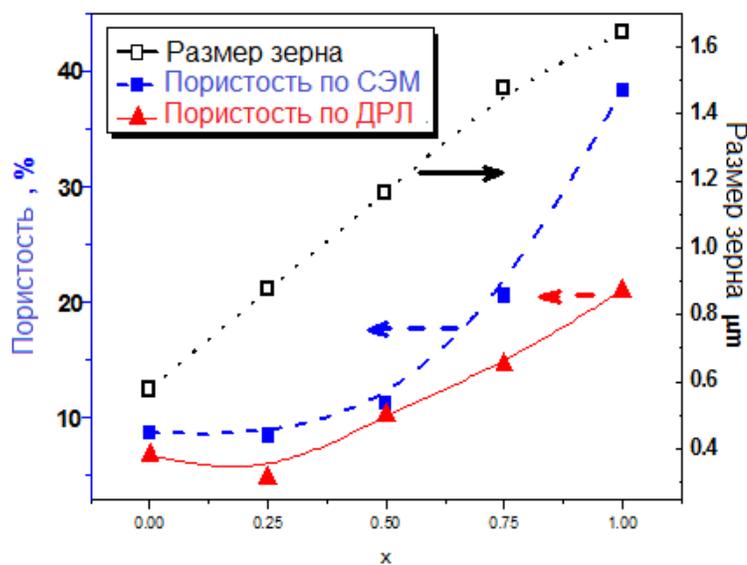


Рисунок 4.7 - Концентрационные зависимости (x) пористости (левая шкала) и средний размер зерна (правая шкала) для образцов композиционных материалов $(\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19})_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ ($0 \leq x \leq 1$).

Это связано с образованием больших пор и полостей при разрыве больших зерен нерегулярной формы. Наименьшие значения пористости наблюдались для образцов с небольшими зернами $x = 0$ и 0.25 . Было отмечено, что минимальное значение пористости обнаружено при $x = 0.25$. Данный факт обусловлен наибольшей степенью заполнения мелкими зернами магнитной фазы крупных пор, образованных зернами сегнетоэлектрической фазы.

Данные обработки изображений электронной микроскопии хорошо коррелируют с данными, полученными из расчетов рентгеновской дифракции. Различия в абсолютных значениях пористости, полученных различными методами (SEM и XRD), обусловлены различными подходами в расчетах. Данные параметров микроструктуры будут полезны для интерпретации электрических и магнитных свойств исследуемых композиционных материалов.

4.1.3 Магнитные свойства композиционных материалов $(\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19})_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ ($0 \leq x \leq 1$)

В качестве магнитных свойств при исследовании композиционных материалов были определены следующие параметры: полевые и температурные зависимости удельной намагниченности (определение остаточной намагниченности, коэрцитивной силы, намагниченности насыщения и температуры магнитного фазового перехода – температуры Кюри) и концентрационные зависимости магнитокристаллической анизотропии. Для исследования были определены образцы $(\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19})_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ ($x=0; 0.25; 0.5$ и 0.75). Образец, состоящий полностью из сегнетоэлектрической фазы BaTiO_3 ($x=0$), не исследовался по причине отсутствия магнитных ионов в составе.

На рисунке 4.8 представлены результаты исследований полевых зависимостей удельной намагниченности в полях до 2 Тл при температуре 300К. Петли магнитного гистерезиса для образцов $(\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19})_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ ($x=0; 0.25; 0.5$ и 0.75), измеренными при комнатной температуре, демонстрируют типичное поведение во внешнем магнитном поле. Значения намагниченности насыщения (M_s) и остаточной намагниченности (M_r) уменьшались с увеличением x (концентрации сегнетоэлектрической фазы), что вполне логично, учитывая уменьшение массы магнитного материала и увеличение расстояние между зернами магнитной фазы.

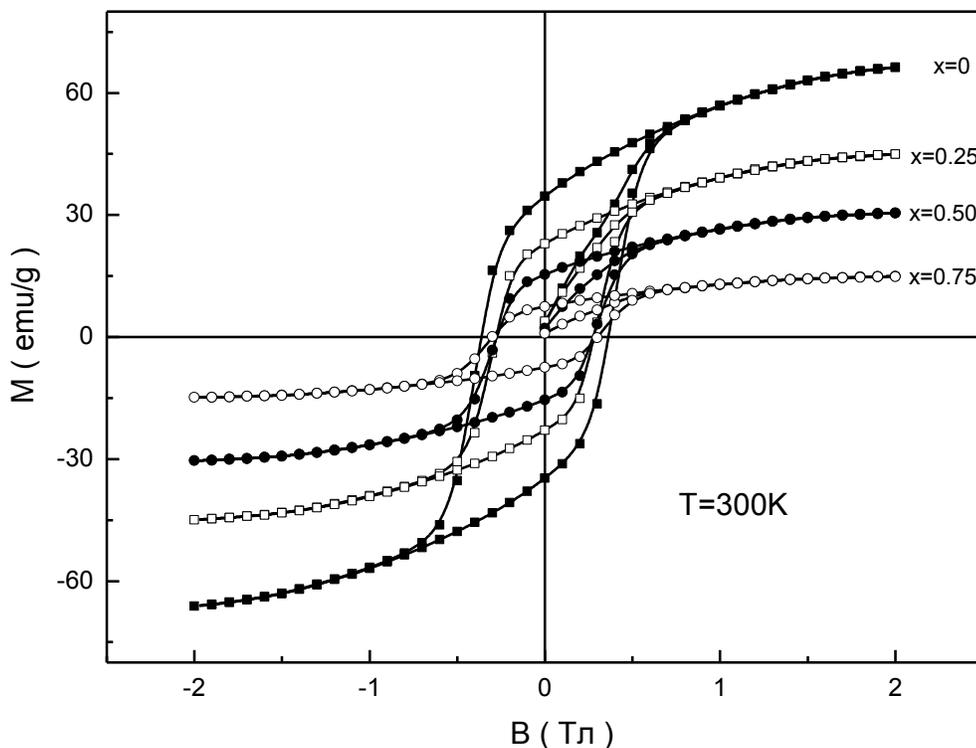


Рисунок 4.8 - Полевые зависимости удельной намагниченности для образцов композиционных материалов $(\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19})_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ ($0 \leq x \leq 0.75$) при 300К.

Можно сделать вывод, что максимальные значения основных магнитных параметров (M_r - остаточная намагниченность, M_s - намагниченность насыщения и H_c - коэрцитивная сила) наблюдались для образца, состоящего только из магнитной фазы $\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}$ ($x=0$). В то время как минимальные значения магнитных параметров отмечены для образца композиционного материала, содержащего максимальное количество сегнетоэлектрической фазы - $(\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19})_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ ($x=0.75$). Намагниченность насыщения монотонно снижается с 65.25 emu/g до 15.05 emu/g при увеличении x от 0 до 0.75 соответственно. Поведение остаточной намагниченности имеет схожий характер – уменьшается от 34.6 emu/g до 6.92 emu/g при увеличении x от 0 до 0.75. Изменение коэрцитивной силы имеет нелинейный характер и будет обсуждаться ниже.

На рисунке 4.9 представлены результаты исследований полевых зависимостей удельной намагниченности в полях до 2 Тл при температуре 5К.

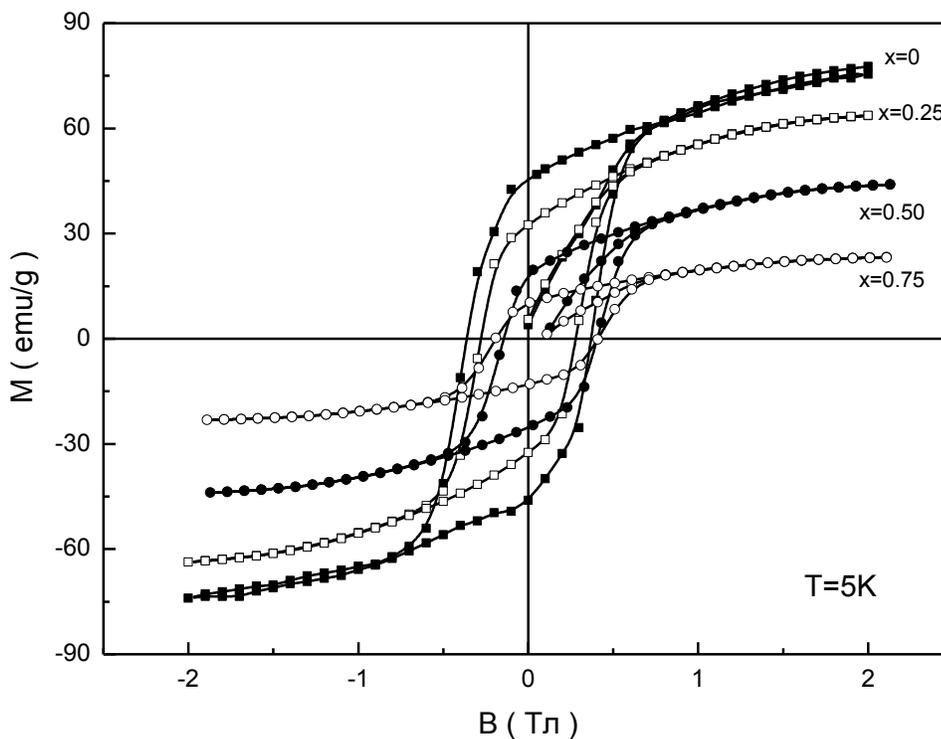


Рисунок 4.9 - Полевые зависимости удельной намагниченности для образцов композиционных материалов $(\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19})_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ ($0 \leq x \leq 0.75$) при 5К

При сопоставлении данных рисунков 4.8 и 4.9 можно сделать вывод, что снижение температуры увеличивает основные магнитные характеристики. К примеру, при понижении температуры с 300К до 5К значение намагниченности насыщения для образца $x=0$ увеличивается с 65.25 emu/g до 78.5 emu/g , а значение остаточной намагниченности увеличивается с 34.6 emu/g до 45.15 emu/g , соответственно. Схожее поведение демонстрируют все образцы композиционных материалов. Для образца с максимальным количеством сегнетоэлектрической фазы $x=0.75$ также отмечено увеличение намагниченности насыщения с 15.05 emu/g до 25.28 emu/g , и значения остаточной намагниченности с 6.92 emu/g до 7.28 emu/g при понижении температуры с 300К до 5 К соответственно. Причина увеличения основных магнитных параметров за счет усиления обменных взаимодействий при

понижении температуры может быть связана с рядом факторов. Одним из них может быть снижение амплитуды тепловых флуктуаций ионов в узлах кристаллической решетки при охлаждении. Вторым фактором может быть увеличение степени перекрытия электронных орбиталей магнитных ионов железа и немагнитных лигандов (ионов кислорода) за счет уменьшения длины связи Fe-O (при охлаждении уменьшаются параметры элементарной ячейки).

На графике 4.10 представлены концентрационные зависимости основных магнитных параметров для образцов композиционных материалов $(\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19})_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ ($0 \leq x \leq 0.75$).

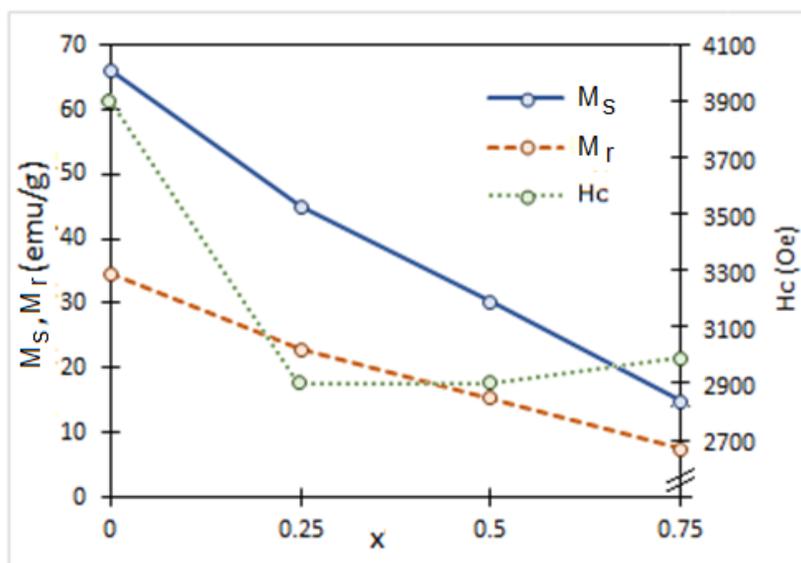


Рисунок 4.10 - Концентрационные зависимости основных магнитных параметров (удельные значения намагниченности насыщения и остаточной намагниченности, коэрцитивная сила) для образцов композиционных материалов $(\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19})_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ ($0 \leq x \leq 0.75$) при 300K

Таким образом, увеличение количества сегнетоэлектрической фазы в виде немагнитного включения в композиционных материалах снижает значение удельной намагниченности (насыщения и остаточной) за счет уменьшения эффективной массы магнитного материала. Это означает, что увеличение

концентрационного соотношения $\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}/\text{BaTiO}_3$ при той же постоянной массе образцов приводит к усилению магнитного сигнала за счет увеличения объема магнитной фазы. Исходя из данных рисунка 4.10, можно сделать вывод, что значения намагниченности уменьшаются монотонно и практически линейно при увеличении x от 0 до 0.75. Как было отмечено выше, значение коэрцитивной силы убывает нелинейно [148,149], проходя через минимум в области концентрации $x=0.25$. H_c резко уменьшается на 26% при увеличении x от 0 до 0.25. Следует признать тот факт, что минимальное значение коэрцитивной силы характерно для образца с минимальной степенью пористости ($x=0.25$), что подтверждает корреляцию коэрцитивности с микроструктурными особенностями (в то время как для намагниченности такая корреляция отсутствует)[150,151].

При комнатной температуре, все образцы выходят в состояние магнитного насыщения в полях до 2 Тл [152-154]. Эффективную магнитную анизотропию можно оценить, используя уравнение, задающее изменение намагниченности M (за счет вращения) от внешнего магнитного поля H при подходе к насыщению:

$$M = M_s \left(1 - \frac{A}{H} - \frac{B}{H^2} \right) \quad (4.1)$$

Где A и B - константы, первая связана с эффектами включений и микронапряжений, а вторая - с вкладом магнитокристаллической анизотропии. Вклады включений и микронапряжений малы в области, близкой к насыщению [155]. Вклад магнитокристаллической анизотропии для кристаллитов гексагональной формы определяется как:

$$B = 4K_1^2/15M_s^2 \quad (4.2)$$

$$H_a = 2K_1/M_s \quad (4.3)$$

Как показано на рисунке 4.11, первая константа анизотропии K_1 и поле анизотропии H_a могут быть определены с использованием приведенных выше уравнений и оценки угла наклона касательной к кривой намагниченности M и $1/H^2$ в диапазоне полей ($1.5 \text{ Тл} < H < 2 \text{ Тл}$) вблизи поля насыщения. Как показано на

рисунке 4.11a, значение магнитокристаллической анизотропии уменьшается с увеличением концентрации фазы ВТ, при этом отмечается достаточно резкое уменьшение K_1 при $x=0.25$. Поле анизотропии ведет себя немонотонно с увеличением концентрации, что обусловлено уменьшением намагниченности насыщения. Уменьшение анизотропии хорошо коррелирует с данными изменения коэрцитивной силы и особенностями микроструктуры (пористость).

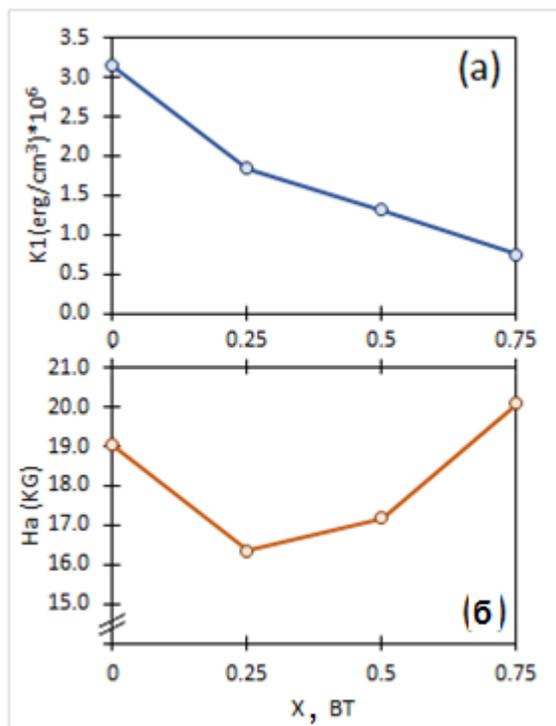


Рисунок 4.11 - Концентрационные зависимости константы анизотропии K_1 (а) и поля анизотропии H_a (б) для образцов композиционных материалов $(BaFe_{11.9}Al_{0.1}O_{19})_{1-x}(BaTiO_3)_x$ ($0 \leq x \leq 0.75$) при 300К

На рисунке 4.12 представлены температурные зависимости удельной намагниченности для образцов композиционных материалов $(BaFe_{11.9}Al_{0.1}O_{19})_{1-x}(BaTiO_3)_x$ ($0 \leq x \leq 0.75$). Хорошо известно, что для незамещенного гексаферрита бария $BaFe_{12}O_{19}$ температура магнитного фазового перехода «ферромагнетик-парамагнетик» или температура Кюри (T_C) составляет 740 К. Диамагнитное замещение ионами Al^{3+} приводит к уменьшению энергии обменного взаимодействия и вызывает фрустрацию магнитной структуры. Нарушение связей

и разрушение дальнего магнитного порядка приводит к уменьшению температуры магнитного фазового перехода. В Главе 3 было продемонстрировано, что температура магнитного фазового перехода для материала $\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}$ ($x=0$) составляет 705К [156]. Исходя из данных рисунка 4.12 можно отметить, что температура Кюри для всех исследованных составов практически не изменяется и близка к температуре Кюри магнитной фазы. При увеличении x от 0 до 0.75 значение T_C было в пределах 701 -705 К. Это можно объяснить тем, что температура магнитного фазового перехода определяется температурой Кюри для магнитной фазы, а также можно отметить, что никаких изменений в составе магнитной фазы $\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}$ в ряду образцов $(\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19})_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ ($0 \leq x \leq 0.75$) нет. T_C ограничивается интенсивностью обменного взаимодействия внутри зерен и практически не зависит от параметров микроструктуры (пористость и размер зерна). Для образцов композиционных материалов количество сегнетоэлектрической фазы влияет только на величину удельной намагниченности и не влияет на энергию обменного взаимодействия внутри зерен магнитной фазы.

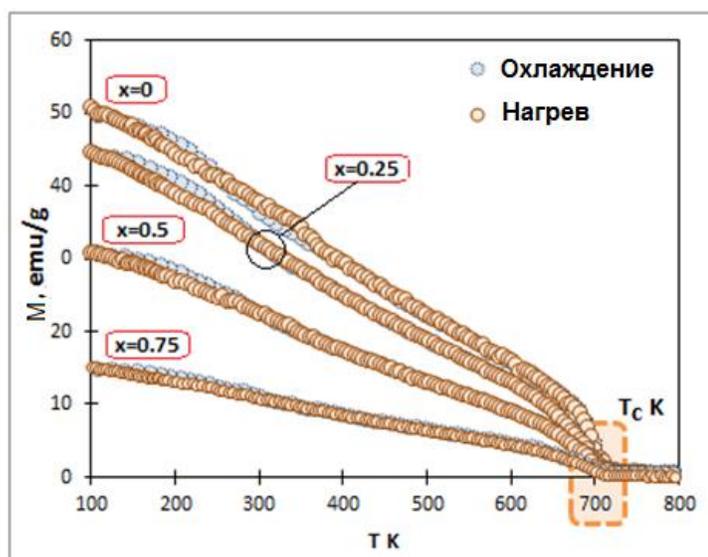


Рисунок 4.12 - Температурные зависимости удельной намагниченности, полученные в поле 0.86 Тл в диапазоне температур 100-800 К для образцов композиционных материалов $(\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19})_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ ($0 \leq x \leq 0.75$)

4.1.4 Электрические свойства композиционных материалов $(\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19})_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ ($0 \leq x \leq 1$)

На рисунке 4.13 представлены результаты исследований температурных зависимостей (в координатах – натуральный логарифм удельного электросопротивления от обратной температуры) удельного электросопротивления для образцов композиционных материалов $(\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19})_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ ($0 \leq x \leq 0.75$) при частоте 500 Гц. Отмечено, что величина удельного электросопротивления исследуемых образцов снижается при увеличении температуры. Это является логичным следствием увеличения вклада прыжкового механизма электротранспорта за счет термоактивации, а также увеличением степени зернограничного электропереноса. Максимальное значение удельного электросопротивления имеет образец, содержащий в своем составе максимальное количество сегнетоэлектрической фазы ($x=0.75$).

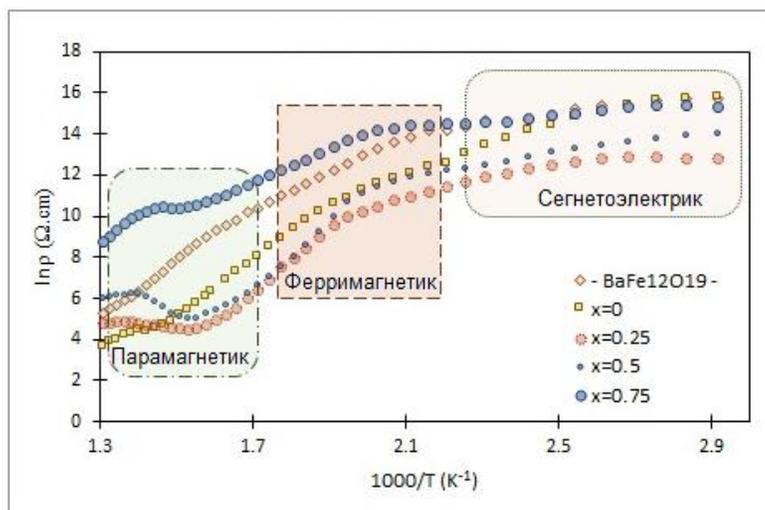


Рисунок 4.13 - Температурные зависимости удельного электросопротивления для образцов композиционных материалов $(\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19})_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ ($0 \leq x \leq 0.75$) на частоте 500 Гц

На кривых температурных зависимостей удельного сопротивления можно выделить три температурных диапазона, в которых реализуются различные механизмы проводимости. Особенности электросопротивления в первой области

обусловлены закономерностями зонной теории сегнетоэлектрической фазы. Температурный диапазон перехода из первой области во вторую обусловлен структурным фазовым переходом из тетрагональной сингонии в кубическую для BaTiO_3 . Особенности электросопротивления второй зоны обусловлены преобладанием механизма прыжковой проводимости в магнитной фазе $\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}$ (при температурах выше, чем реализуется сегнетоэлектрическое упорядочение фазы BaTiO_3). Температурный диапазон перехода из второй области в третью соответствует температурам магнитного фазового перехода для $\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}$. Третья зона характеризуется разупорядочением как сегнетоэлектрического, так и ферромагнитного упорядочения.

На рисунке 4.14 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости (действительная часть) для образцов композиционных материалов $(\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19})_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ ($0 \leq x \leq 1$).

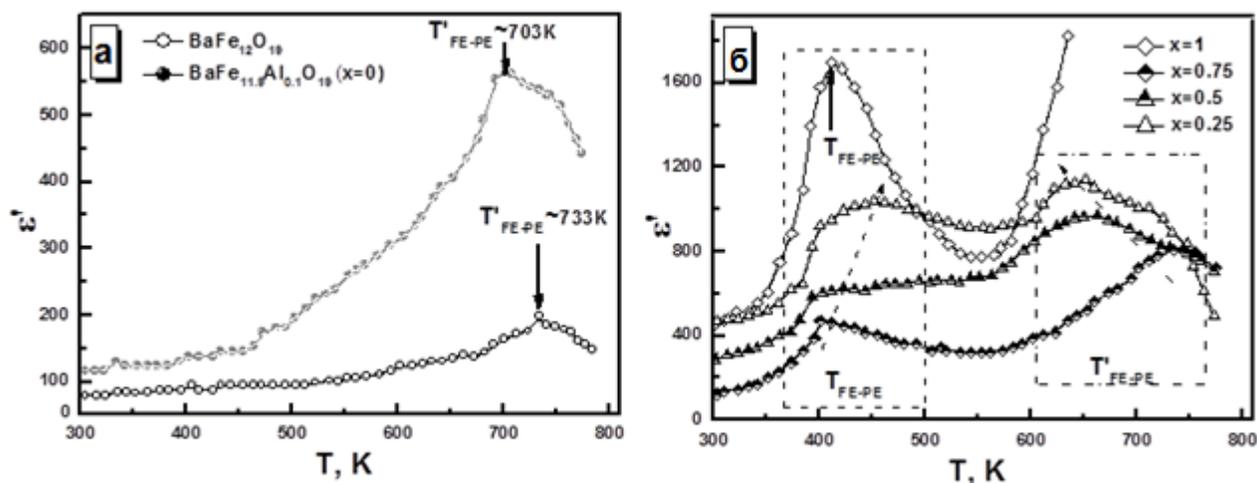


Рисунок 4.14 - Температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости для образцов композиционных материалов:

а) $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}$; б) $(\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19})_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$ ($0.25 \leq x \leq 1$)

На кривых температурных зависимостей действительной части диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ для незамещенного гексаферрита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}$ (рисунок 4.14а) отмечены высокотемпературные пики (733 К и

703 К. соответственно. определенные из условия $\frac{d\varepsilon'}{dT} = 0$) вблизи температур магнитного фазового перехода (740 К и 705 К. соответственно). Такое поведение (пики на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости) указывает на возможный фазовый переход из полярной фазы в неполярную фазу (электрический фазовый переход) и на наличие сегнетоэлектрического состояния в замещенных гексаферритах ниже температуры электрического фазового перехода. Эти пики могут косвенно свидетельствовать о структурно-фазовых трансформациях (переход из ПГ:R63/mmc в ПГ: R63mc) и могут рассматриваются как переход сегнетоэлектрик- параэлектрик.

Объяснить формирование сегнетоэлектрического состояния в коллинеарных гексаферритах, как уже было отмечено выше, можно исходя из сосуществования двух пространственных групп: centrosymmetric неполярной фазы с ПГ: R63/mmc и неcentrosymmetric полярной фазы ПГ: R63mc. что подтверждается нейтронографическими исследованиями. Тот факт, что значение T_{FE-PE} немного ниже, чем T_c , подтверждает предположение, что за зарядовое и магнитное упорядочение отвечает одна подсистема – упорядочение ионов железа. Природа сегнетоэлектрического состояния в замещенных гексаферритах и композиционных материалах на их основе может быть объяснена неcentrosymmetric смещением ионов Fe^{3+} из центров кислородных координаций, что обуславливает формирование ненулевого дипольного момента и, как следствие, спонтанной поляризации. Замещение ионами Al^{3+} в структуре гексаферрита способствует формированию полярных областей за счет привнесения локального искажения структуры.

Действительная часть диэлектрической проницаемости в исходной сегнетоэлектрической фазе $BaTiO_3$ ($x=1$ на рисунке 4.14б) также демонстрирует одиночный пик, характерный для фазового перехода сегнетоэлектрик-параэлектрик при температуре ~ 415 К. Ниже этой температуры образцы $BaTiO_3$ сохраняют

тетрагональную структуру с ПГ: $P4/mn$. а при T_{FE-PE} происходит структурный переход в ПГ: $Rm\bar{3}m$ с кубической симметрией. Образцы композиционных материалов с $0.25 \leq x \leq 0.75$ демонстрируют два пика на графиках $\epsilon'(T)$ при температурах T_{FE1} и T_{FE2} . Фазовый переход при более низких температурах T_{FE1} связан со структурным фазовым переходом в $BaTiO_3$, а более высокотемпературный переход при T_{FE2} соответствует структурному преобразованию в $BaFe_{11.9}Al_{0.1}O_{19}$. Для образцов $x=0.75$ и 0.5 значение T_{FE1} почти такое же, как для $BaTiO_3$. но для $x=0.25$ значение температуры перехода выше (около 460 К). В этом случае пик очень размыт, поэтому корректное определение T_{FE1} затруднительно. Второй переход также характеризуется довольно широкими пиками и T_{FE2} находится в диапазоне 640-745 К (745 К для $x=0.75$ и 640 К для $x=0.25$). То есть переход к слабой сегнетоэлектрической фазе можно наблюдать при температурах выше T_c .

Таким образом, можно сделать вывод, что для исследованных образцов композиционных материалов $(BaFe_{11.9}Al_{0.1}O_{19})_{1-x}(BaTiO_3)_x$ ($0 \leq x \leq 1$), которые характеризуются значительным различием в параметрах микроструктуры (средний размер зерна. Пористость, плотность) магнитные свойства в значительной степени обусловлены параметрами обменного взаимодействия в магнитной фазе $BaFe_{11.9}Al_{0.1}O_{19}$ и незначительно зависят от особенностей микроструктуры [157-159]. В то время, как электрические свойства находятся в сильной корреляционной зависимости с параметрами микроструктуры.

4.2 Структурные особенности, магнитные и электрические свойства ферромагнитных микропроводов

Композитные материалы с мультиферроидными свойствами часто формируются путем соединения двух фаз- магнитной и электрической, а связь между ними осуществляется за счет стрикционных взаимодействий. В этой секции мы рассмотрим магнестрикционные свойства аморфных микропроводов с малой

константой магнитострикции, которые могут быть использованы в составе мультиферроидного композита. С этой точки зрения нас интересуют условия, при которых магнитная структура и связанные с ней явления оказываются высокочувствительными к механическим напряжениям.

Нами были изучены аморфные провода со стеклянным покрытием состава $\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{B}_{11}\text{Si}_{10}\text{Cr}_3$, имеющего низкое положительное значение константы магнитострикции (порядка 10^{-7}). В экспериментах использовались два типа проводов с различной геометрией: общим диаметром 29.5 и 41.5 мкм и диаметром металлического сердечника 23.9 и 36.3 мкм, соответственно, обозначенных как образец № 1 и образец № 2. Были рассмотрены процессы намагничивания проводов под воздействием растягивающей нагрузки.

4.2.1 Структурные особенности и магнитные свойства ферромагнитных микропроводов

4.2.1.1 Структурные особенности.

На рисунке 4.15 представлены результаты исследований микропроводов методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Данные ДСК свидетельствуют, что кристаллизация микропроводов проходит в два этапа для обоих типов образцов, однако для образца №2 (образец микропровода с меньшим диаметром) основной пик значительно уже.

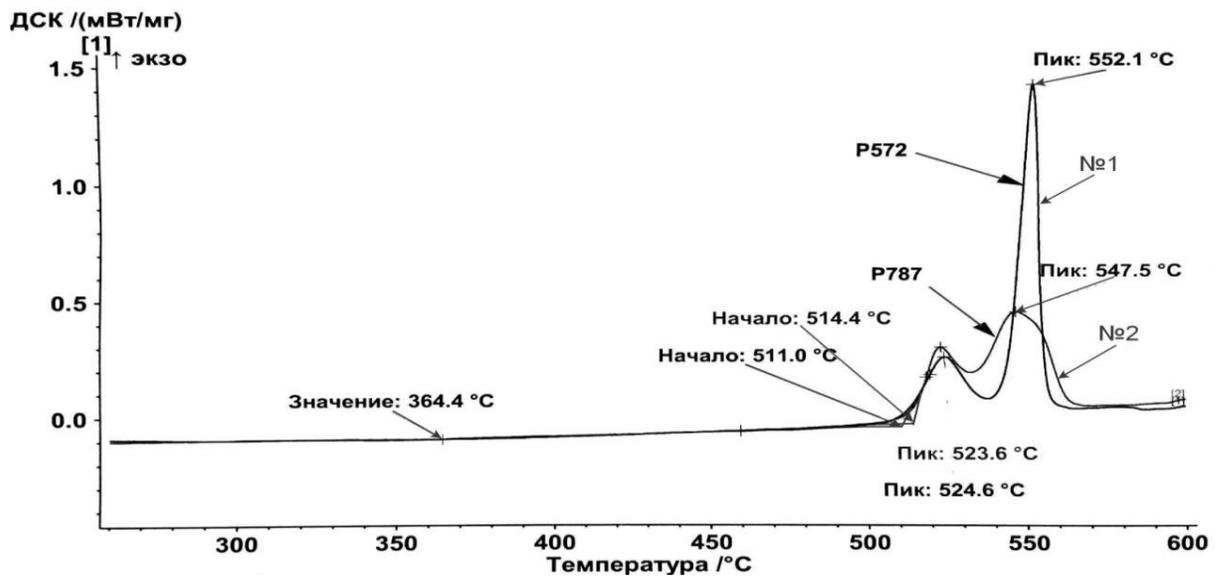


Рисунок 4. 15 – Результаты исследований микропроводов (образец №1 и №2) методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Результаты исследований указывают на частичную кристаллизацию образца микропровода № 1. Основываясь на отношении площадей пиков можно вычислить долю кристаллической фазы. Для образца №1 доля кристаллической фазы составляет 12.5%. Температура Кюри определяется из положения точки перегиба, которая хорошо видна для образца №2 при 364.4 С. Для образца №1 точка перегиба не отмечена, что также подтверждает вывод о его частичной кристаллизации. Причиной частичной кристаллизации образца № 1 можно считать его относительно большой диаметр, и соответственно, более низкую скорость охлаждения.

4.2.1.2 Магнитные свойства.

Направление намагниченности внутри доменов определяется минимумом энергии (U):

$$U = -K(\mathbf{n}_K \cdot \mathbf{n}_m)^2 - \frac{3}{2}\lambda_s \sigma (\mathbf{n}_\sigma \cdot \mathbf{n}_m)^2 \quad (4.4)$$

Где K – величина усредненной локальной магнитной анизотропии, σ – величина механических напряжений, которая включает в себя остаточное внутреннее напряжение σ_i и внешнее механическое напряжение σ_{ex} , $\mathbf{n}_K, \mathbf{n}_m, \mathbf{n}_\sigma$ –

единичные вектора вдоль оси анизотропии, намагниченности и механического напряжения, соответственно. Из уравнения (4.4) следует, что для положительных K и λ_s растягивающее напряжение вдоль провода будет усиливать осевую магнитную анизотропию. В этом случае влияние внешнего механического напряжения не приведет к существенному изменению процесса намагничивания проводов. Ситуация изменяется, если λ_s зависит от σ_{ex} и может изменять знак с положительного на отрицательный при увеличении σ_{ex} , что приведет к резкому изменению кривой намагничивания из-за изменения легкой оси анизотропии: от почти осевой до циркулярной [160,161]. Такая ситуация может реализоваться в аморфных сплавах на основе Co , имеющих малую константу магнитострикции λ_s порядка 10^{-8} - 10^{-7} .

Были проведены измерения константы магнитострикции как функции внешних растягивающих напряжений. Результаты представлены на рисунке 4.16. Для аморфных микропроводов характерна зависимость типа:

$$\lambda_s(\sigma_{ex}) = \lambda_s(0) - V\lambda_s(\sigma_{ex}) \quad (4.5)$$

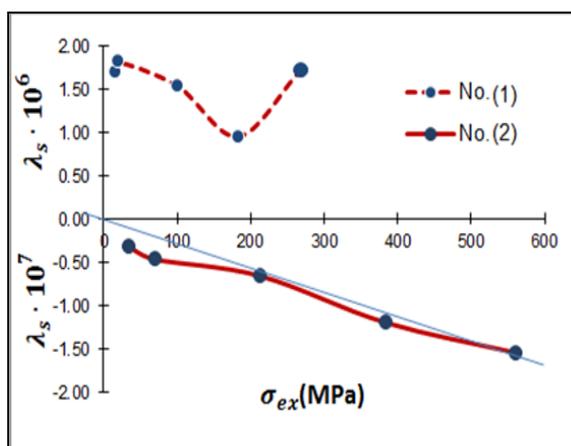


Рисунок 4.16 – Константа магнитострикции как функция внешних растягивающих напряжений в аморфном и частично кристаллизованном микропроводах. Линейная экстраполяция (показано синей линией) для аморфного образца (№2) указывает на практически нулевую магнитострикцию ($\sim 10^{-8}$) при $\sigma_{ex} = 0$.

С другой стороны, для образца №1 значение λ_s положительное и на порядок больше из-за частичной кристаллизации. В образце № 2 магнитострикция отрицательная и абсолютное значение возрастает с увеличением внешнего напряжения σ_{ex} . Для линейной части градиент этого увеличения составляет $2.7 \cdot 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$ [162,163], что согласуется с ранее опубликованными результатами. Точное определение магнитострикции вблизи $\sigma_{ex}=0$ затруднительно, но можно предположить, учитывая характер кривых намагничивания, что λ_s положителен при $\sigma_{ex} = 0$.

На рисунках 4.17 и 4.18 приведены кривые намагничивания для двух образцов при различных значениях внешних напряжений. Напряжения создавались путем подвешивания грузиков к свободному концу провода. Как видно, изменения петель гистерезиса совершенно различны для двух типов проводов. При отсутствии растягивающего напряжения петли гистерезиса проводов обоих типов практически идентичны, имея небольшую коэрцитивность около 25 А/м. Значение остаточной намагниченности, близкое к насыщению, также подтверждает существование осевой анизотропии практически во всем объеме провода. Преобразование петель гистерезиса под действием растягивающего напряжения в изученных типах проводов разительно отличается [161]. Образец № 2 теряет свойство бистабильности, демонстрируя наклонную петлю гистерезиса с резко уменьшенной восприимчивостью. Данное преобразование происходит по причине индуцированной магнитострикционной анизотропии циркулярного типа. Природа изменения анизотропии связана со сменой знака магнитострикции под действием растяжения (см, рис. 4.16). В образце № 1 характер воздействия растягивающего напряжения на петлю гистерезиса существенно отличается. По мере роста нагрузки коэрцитивность провода увеличивается, а петля приобретает все более и более ярко выраженное свойство бистабильности. Следовательно, в данном случае знак магнитострикции остается положительным. Как будет показано ниже, именно

резкое изменение типа анизотропии и кривых намагничивания приводит к значительным изменениям в измеряемых величинах.

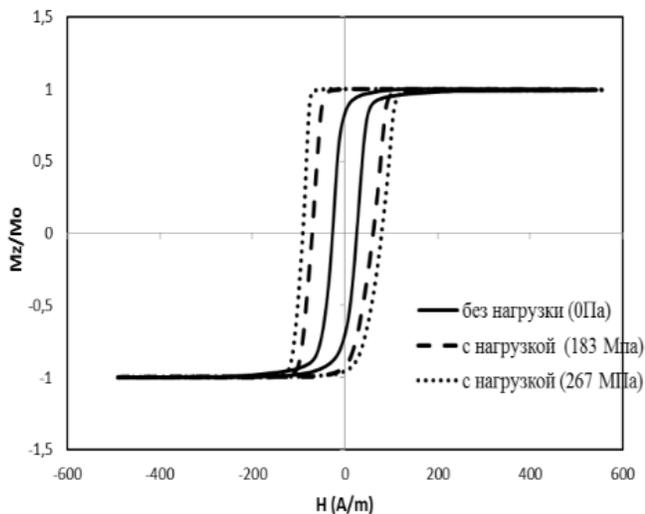


Рисунок 4.17 - Влияние растягивающих напряжений на осевые петли гистерезиса для частично кристаллизованных микропроводов со стеклянным покрытием (образец № 1).

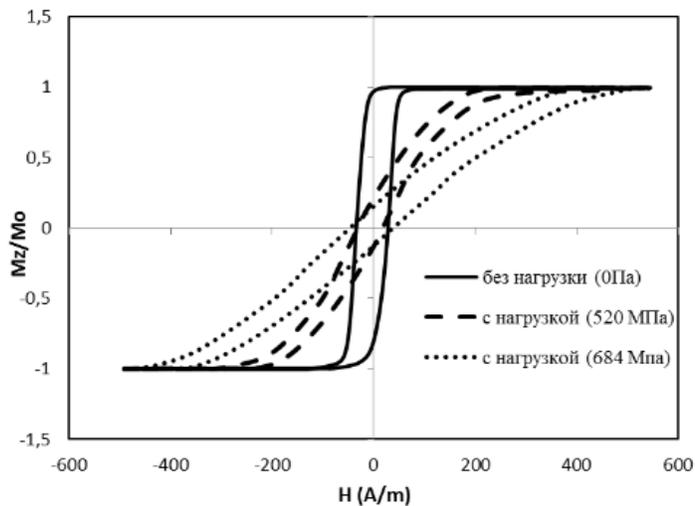


Рисунок 4.18 - Влияние растягивающих напряжений на осевые петли гистерезиса для аморфных микропроводов со стеклянным покрытием (образец № 2).

Процесс намагничивания микропроводов также реагирует на другие типы напряжений, такие как напряжение кручения, как показано на рисунке 4.19. При этом

кривая гистерезиса имеет два четко выраженных участка, относящихся соответственно к движению доменных границ (путем больших скачков Баркхаузена) и вращению намагниченности в более высоких полях. Такое поведение согласуется с предположением, что изменение знака магнитострикции происходит под воздействием механических напряжений. Напряжение кручения, являющееся комбинацией напряжений растяжения и сжатия, велико в поверхностной области микропровода, и способствует росту вклада участка вращения намагниченности на кривой намагничивания. Центральная область жилы провода сохраняет аксиальную анизотропию, и механизм ее намагничивания ограничивается процессами смещения доменных стенок.

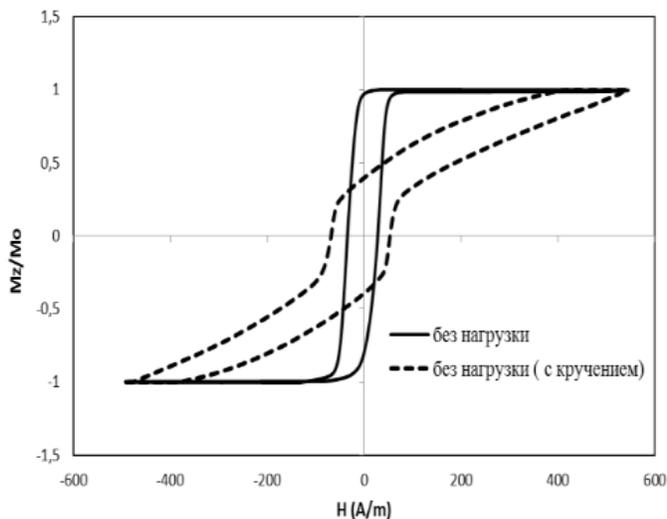


Рисунок 4.19 - Влияние напряжение кручения на осевые петли гистерезиса в аморфных микропроводах со стеклянным покрытием (образец № 2).

4.2.1.3 Скорость распространения доменной стенки.

Рассматриваемые аморфные микропровода характеризуются би-стабильной петлей гистерезиса и осевой анизотропией в отсутствие внешних напряжений. Соответственно, в них можно реализовать распространение уединенного домена вдоль микропровода. Это представляет интерес для многих приложений [164,165]. Результаты исследования скорости распространения доменной стенки (ДС) вдоль провода представлены на рисунке 4. 20. Видно, что подвижность доменной стенки

при воздействии внешних напряжений увеличивается, что указывает на уменьшение эффективной осевой анизотропии [167]. Максимальная скорость, наблюдаемая в этом образце, составляла около 3.4 км/с, при этом подвижность достигает значения около 110 м²/А·с.

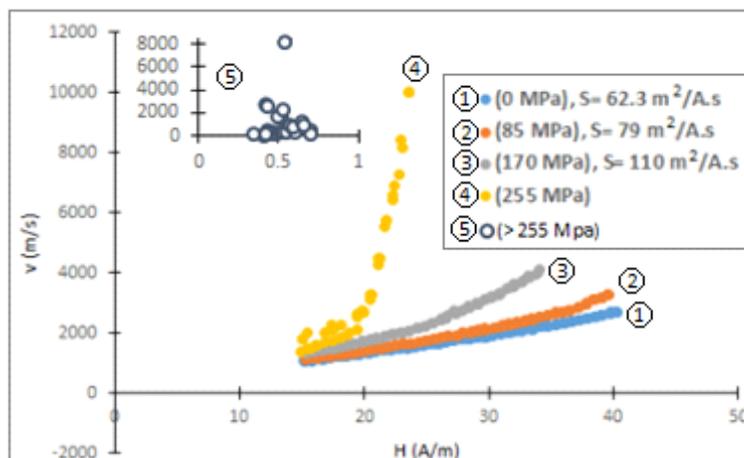


Рисунок 4. 20- Зависимость скорости распространения ДС от магнитного поля $v(H)$ и расчетная подвижность ДС для аморфного $Co_{71}Fe_5V_{11}Si_{10}Cr_3$ микропровода при различных значениях растягивающего напряжения.

При определенном значении напряжения, который составляет около 255 МПа, анизотропия становится циркулярной во всем объеме провода, и осевая доменная структура исчезает. При этом распространение уединенной ДС вдоль провода становится невозможным. Таким образом, продемонстрировано, что доменные процессы в микропроводах могут управляться механическими напряжениями. То есть, если использовать микропровода на подложке из сегнетоэлектрика, то будет возможно изменять движение доменов электрическим полем посредством пьезоэлектрического и магнитострикционного эффектов.

4.2.1.4 Амплитуды высших гармоник как функции приложенного напряжения.

Наиболее практически важное применение магнитных систем с бистабильным гистерезисом является генерация высших гармоник в сигнале электрического напряжения, индуцированного при перемагничивании. В обоих типах проводов

напряжение, индуцируемое при перемагничивании провода, характеризуется генерацией высших гармоник, амплитуда которых чувствительно изменяется под действием механических напряжений, как показано на рисунках 4.21 и 4.22. Однако в случае аморфных проводов (образец №2) амплитуды гармоник монотонно снижаются под воздействием механических напряжений, порог чувствительности составляет 500-700 МПа (в зависимости от количества гармоник). Для частично кристаллизованного провода амплитуды гармоник обнаруживают минимум, который приходится на напряжение около 300 МПа.

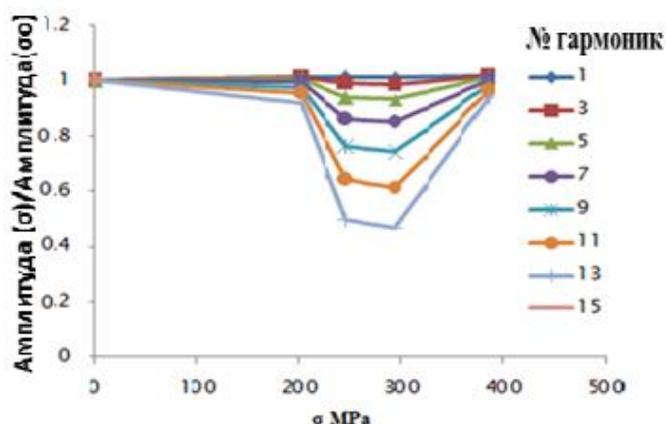


Рисунок 4.21 – Амплитуды высших гармоник для частично кристаллизованного провода(№ 1) в зависимости от внешних напряжений (нормированные на их значение при $\sigma_{ex} = 0$).

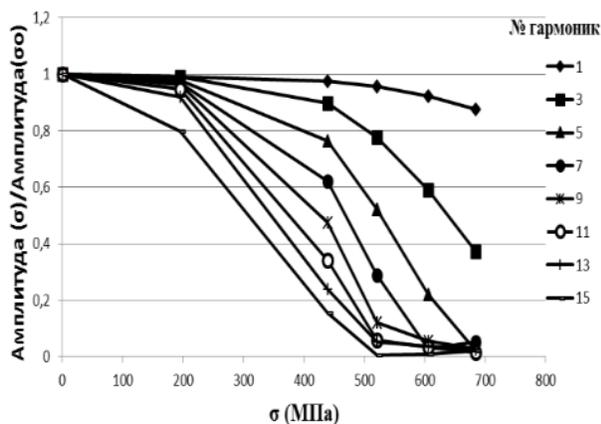


Рисунок 4. 22 - Амплитуды высших гармоник для аморфного провода(№ 2) в зависимости от внешних напряжений (нормированные на их значение при $\sigma_{ex} = 0$).

С точки зрения практических применений очень привлекательно исследовать поведение отношения амплитуд гармоник, поскольку этот параметр может слабо зависеть от конкретной схемы измерения. Амплитуды гармоник были нормированы на амплитуду третьей гармоники, а их зависимости от напряжения показаны на рисунке 4.23 (а, б). Для аморфного микропровода (№2) это соотношение оказывается также очень чувствительным к механическим нагрузкам на уровне 10-15%/100 МПа, в зависимости от номера гармоники. Для частично кристаллизованного провода отношение амплитуд гармоник практически не зависит от механических нагрузок. Поэтому измерение гармонических спектров встроенных микропроводов может дать информацию о напряжениях в материалах, которые, в противном случае, очень трудно измерить.

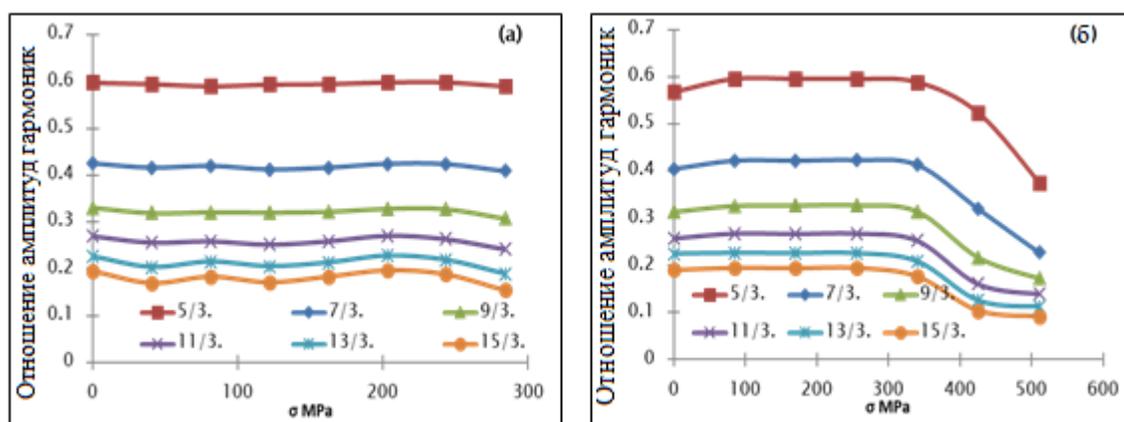


Рисунок 4.23 (а, б) - Отношение амплитуд гармоник к амплитуде третьей гармоники как функция приложенного напряжения в обоих проводах.

4.2.2 Влияние механических напряжений на электрические свойства ферромагнитных микропроводов

На рисунках 4.24 и 4.25 приведены результаты измерения высокочастотного импеданса для двух типов проводов в присутствии внешнего магнитного поля (МИ эффект). В отсутствие внешних механических нагрузок МИ характеристики имеют один центральный максимум на всех частотах, что типично для систем с осевой анизотропией (магнитное поле, электрический ток и магнитная анизотропия

параллельны) [167,168]. Однако МИ аморфного образца (№ 2) имеет большую чувствительность: 4.5% на А/м при 100 МГц, тогда как чувствительность МИ для частично кристаллизованного провода составляет 1.7% на А/м. Такое поведение импеданса соответствует кривым намагничивания.

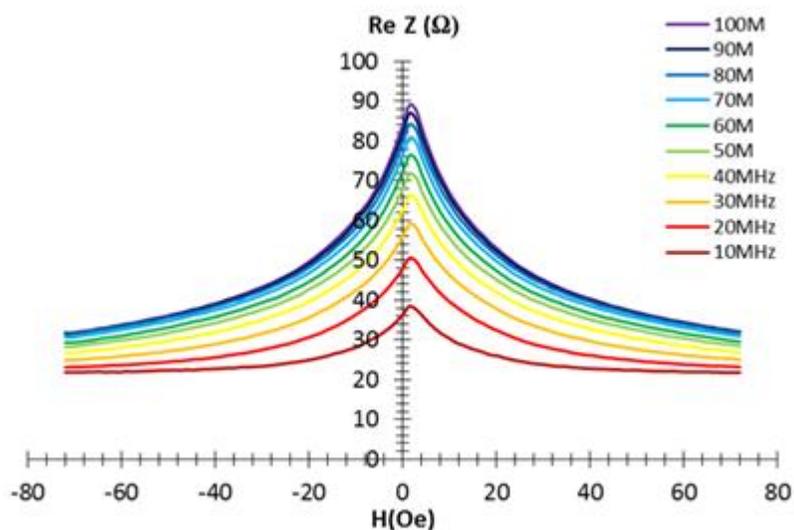


Рисунок 4.24 - Реальная часть импеданса как функция внешнего магнитного поля на разных частотах для частично кристаллизованного провода (образец № 1).

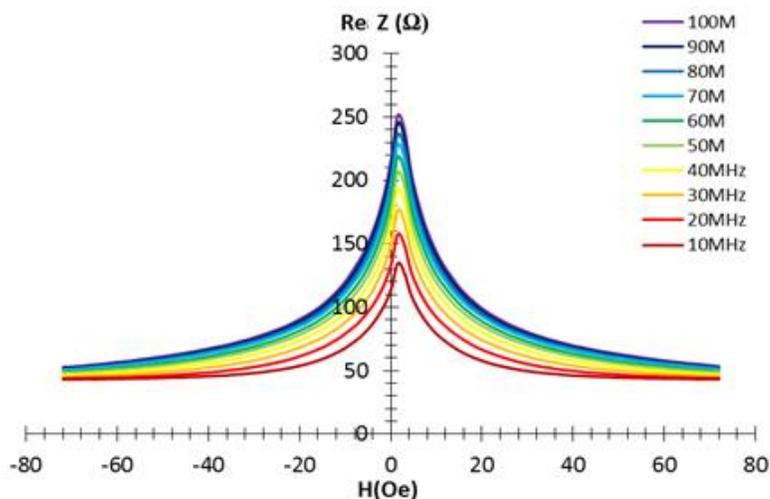


Рисунок 4.25 - Реальная часть импеданса как функция внешнего магнитного поля на разных частотах для аморфного провода (образец № 2).

На рисунках 4.26 и 4.27 представлены МИ характеристики при различных значениях растягивающих напряжений на частоте 80 МГц. Видно, что для двух

типов проводов характер изменения поведения импеданса совершенно различный. Образец №1 сохраняют форму МИ характеристик, но с меньшей чувствительностью, что соответствует увеличению осевой анизотропии под действием σ_{ex} в частично кристаллизованном проводе (ср. с Рис. 4.18).

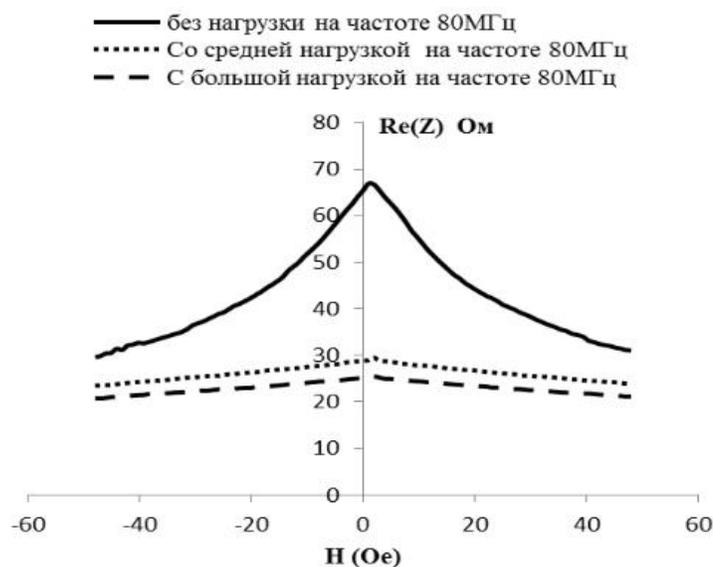


Рисунок 4. 26 - Реальная часть импеданса как функция внешнего поля для образца № 1 при различных значениях растягивающих напряжений. Величины напряжений были определены только качественно. Частота измерений- 50 МГц.

В образце №2 меняется форма кривых МИ: появляются два симметричных пика, что характерно для круговой или геликоидальной анизотропии (ср. с Рис. 4.19), Таким образом, поведение высокочастотного импеданса также свидетельствует, что внешние напряжения могут изменять тип магнитной анизотропии, и связано это с изменением знака константы магнитострикции. в проводах второго типа меняется характер магнитной анизотропии, Это повышает чувствительность процессов намагничивания по отношению к механическим воздействиям,

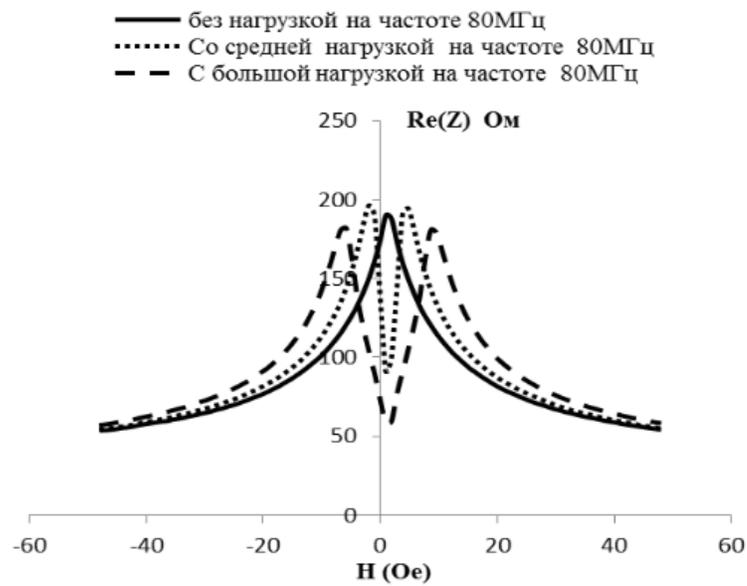


Рисунок 4. 27 - Реальная часть импеданса как функция внешнего поля для образца № 2 при различных значениях растягивающих напряжений. Величины напряжений были определены только качественно. Частота измерений- 50 МГц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленная диссертационная работа развивает существующие представления о структурных, электрических и магнитных свойствах сложных оксидов на основе гексаферрита бария с точки зрения формирования мультиферроидных свойств- сосуществования электрического и магнитного порядков - и сильного взаимодействия между ними. В работе также исследуются магнитострикционные свойства аморфных микропроводов на основе Co, которые также могут использоваться в составе функциональных композитных материалов, в которых возможно управление магнитными свойствами с помощью электрического.

Основные результаты, полученные в работе, заключаются в следующем.

1. Проведены детальные структурные исследования керамических образцов гексаферрита бария с диамагнитным замещением $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($0,1 \leq x \leq 1,2$), полученные с помощью рентгеноструктурного и нейтронографического анализов, которые позволили определить температурные зависимости параметров кристаллической решетки и сделать вывод о возможности описания объектов исследований нецентросимметричной полярной пр. гр. $R\bar{6}_3m\bar{c}$.
2. С помощью нейтронографических исследований было установлено, что формирование сегнетоэлектрического состояния в коллинеарных гексаферритах Ba обусловлено сосуществованием двух пространственных групп: центросимметричной неполярной фазы с пространственной группой $R\bar{6}_3/m\bar{c}$ и нецентросимметричной полярной фазы с пространственной группой $R\bar{6}_3m\bar{c}$. Наличие полярной фазы обусловлено нецентросимметричным смещением ионов Fe^{3+} в кислородных

октаэдрах - 12k, что было установлено с помощью расчетов длин связей Fe-O.

3. Магнитная структура исследовалась с помощью Мессбауэровской спектроскопии и было установлено, что диамагнитные ионы алюминия при малых концентрациях распределяются в 2b-позиции, что приводит к ослаблению обменных связей $\text{Fe}^{3+}(2b)\text{-O-Fe}^{3+}(12k)$ и $\text{Fe}^{3+}(2b)\text{-O-Fe}^{3+}(2a)$ за счет фрустрации магнитной структуры при ослаблении дальнего порядка обменных взаимодействий. При увеличении концентрации ионов алюминия отмечено распределение диамагнитных ионов в позиции 12k.
4. Было установлено, что электрическая поляризация в замещенных гексаферритах $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ возрастает с увеличением концентрации катионов Al, а намагниченность насыщения- уменьшается. При этом происходит усиление магнитоэлектрического эффекта, что выражается в увеличении намагниченности насыщения и остаточной намагниченности в присутствии электрического поля. Это объясняется увеличением степени поляризации локальных спинов Fe^{3+} при добавлении в систему энергии электрического поля.
5. Было исследовано температурное поведение диэлектрической проницаемости композиционных материалов $(\text{BaTiO}_3)_x\text{-}(\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19})_{1-x}$ ($x=0; 0.25; 0.5; 0.75$ и 1). Эта зависимость характеризуется двумя пиками, которые соответствуют структурным переходам в неполярные фазы. Пики при более низкой температуре (410-430 К) соответствуют структурному переходу фазы BaTiO_3 , а пики при высокой температуре (640-745 К)- $\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}$.
6. Было продемонстрировано, что морфология и микроструктура композиционных материалов $(\text{BaTiO}_3)_x\text{-}(\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19})_{1-x}$ ($x=0; 0.25; 0.5;$

0,75 и 1) влияют на величины диэлектрической проницаемости, коэрцитивности и магнитной анизотропии.

7. Было исследовано влияние механических напряжений на процессы намагничивания и динамику доменных границ в аморфных микропроводах состава $\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{B}_{11}\text{Si}_{10}\text{Cr}_3$ с малой положительной константой магнитострикции. В таких системах возможно изменение знака магнитострикции под действием напряжений, в силу чего происходит резкое изменение типа магнитного гистерезиса (с прямоугольного на наклонный) и подвижности доменных границ. Амплитуды высших гармоник сигнала электрического напряжения, возникающего при перемагничивании микропроводов, оказываются также очень чувствительны к воздействию механических напряжений. Стресс-чувствительные ферромагнитные микропровода предложены для использования в качестве элементов магнитоэлектрических мультиферроидных композитных материалов с передаточным механизмом посредством пьезоэлектрического эффекта.

Список публикаций по теме диссертационной работы

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ и входящих в базу данных WOS

- 1- А.В. Труханов, С.В. Труханов, В.Г. Костишин, Л.В. Панина, **М.М. Салем**, И.С. Казакевич, В.А. Турченко, В.В. Кочервинский, Мультиферроидные свойства и структурные особенности al-замещенных гексаферритов бария m-типа // Физика твердого тела, 2017, том 59, вып. 4, 721
- 2- **М.М. Salem**, M.G. Nematov, A. Uddin, L.V. Panina, M.N. Churyukanova and A. T. Marchenko. CoFe-microwires with stress-dependent magnetostriction as embedded sensing elements // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series, 2017, v.903, p.012007.
- 3- A. V. Trukhanov, S. V. Trukhanov, V. G. Kostishin, L. V. Panina, **M. M. Salem**, I. S. Kazakevich, V. A. Turchenko, V. V. Kochervinskii, and D. A. Krivchenya, Multiferroic properties and structural features of m-type al-substituted barium hexaferrites// Physics of the Solid State, 2017, v.59, No.4, p.99–107.
- 4- A. V. Trukhanov, L. V. Panina, S. V. Trukhanov, V. O. Turchenko, I. S. Kazakevich, **M. M. Salem**, Features of crystal structure and magnetic properties of M-type Ba-hexaferrites with diamagnetic substitution// International Journal of Materials Chemistry and Physics, 2015, v.1, No.3, p. 286-294.
- 5- **Mohamed M. Salem**, Alexander T. Morchenko, Larissa V. Panina, Vladimir G. Kostishyn, Valery G. Andreev, Sergey B. Bibikov, and Alexey N. Nikolaev, Dielectric and magnetic properties of two-phase composite system: Mn-Zn or Ni-Zn ferrites in dielectric matrices // Physics Procedia, 2015, v.75, p.1360–1369.
- 6- Alex Trukhanov, Larisa Panina, Sergei Trukhanov, Vitalii Turchenko, **Mohamed Salem** Evolution of structure and physical properties in Al-substituted Ba-hexaferrites // Chin. Phys. B, 2016, v.25, No.1, p.016102.
- 7- A.V. Trukhanov, S.V. Trukhanov, L.V. Panina, V.G. Kostishyn, I.S. Kazakevich, An.V. Trukhanov, E.L. Trukhanova, V.O. Natarov, V.A. Turchenko, **M.M. Salem**, A.M. Balagurov. Evolution of structure and magnetic properties for

BaFe_{11.9}Al_{0.1}O₁₉ hexaferrite in a wide temperature range // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2017, v.426, p.487–496.

- 8- O.M. Hemeda, K.R. Mahmoud, T. Sharshar, **M. Elsheshtawy**, Mahmoud A. Hamad, ESR, thermoelectrical and positron annihilation doppler broadening studies of CuZnFe₂O₄-BaTiO₃ composite // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2017, v.429, p.124–128.
- 9- Alex V. Trukhanov, Sergei V. Trukhanov, Larisa V. Panina, Vladimir G. Kostishyn, Denis N. Chitanov, Il'ya S. Kazakevich, Andrei V. Trukhanov, Vitalii A. Turchenko, **Mohamed M. Salem**, Strong correlation between magnetic and electrical subsystems in diamagnetically substituted hexaferrites ceramics // Ceramics International, 2017, v.43, p.5635–5641.
- 10- Trukhanov, S.V., Trukhanov, A. V., Turchenko, V.A., Trukhanov, An V., Trukhanova, E.L., Tishkevich, D.I., Ivanov, V.M., Zubar, T.I., **Salem, M.**, Kostishyn, V.G., Panina, L.V., Vinnik, D.A., Gudkova, S.A.,. Polarization origin and iron positions in indium doped barium hexaferrites // Ceramics International, 2018, v.44, p.290–300.
- 11- S.V. Trukhanov, A.V. Trukhanov, **M.M. Salem**, E.L. Trukhanova, L.V. Panina, V.G. Kostishyn, M.A. Darwish, An.V. Trukhanov, T.I. Zubar, D.I. Tishkevich, V. Sivakov, D.A. Vinnik, S.A. Gudkova, Charanjeet Singh, Preparation and investigation of structure, magnetic and dielectric properties of (BaFe_{11.9}Al_{0.1}O₁₉)_{1-x} - (BaTiO₃)_x bicomponent ceramics// Ceramics International, 2018, in press, corrected proof

Публикации в других изданиях и сборниках трудов научных конференций

- 1- **Салем Мохамед Мостафа**, Нематов Максудшо Гайратович, Уддин Азим, Подгорная Светлана Владимировна, Панина Лариса Владимировна, Морченко Александр Тимофеевич, Использование аморфных ферромагнитных микропроводов в качестве встроенных сенсоров механических напряжений в функциональных материалах // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия физико-технических наук; № 3 (2016); 98-104

- 2- **M. M. Salem**, M. G. Nematov, A. Udin, L. V. Panina, A. T. Morchenko, Stress-sensitive magnetization process in amorphous glass-coated microwires for embedded sensor applications //Advances in Functional Materials International Conference 2016 ICC, Jeju Island, S. Korea from 8th to 11th August, 2016. Pages 61-62
- 3- **M.M. Salem**, M.G. Nematov, A. Uddin, M.N.Churyukanova, L.V. Panina and A. T. Marchenko, CoFe-microwires with stress-dependent magnetostriction as embedded sensing elements // The 8th Joint European Magnetic Symposia (JEMS 2016) 21 – 26 August 2016, Glasgow, UK. Page 549
- 4- Морченко А.Т., Костишин В.Г., Панина Л.В., **Салем М.М.Э.**, Андреев В.Г., Бибиков С.Б., Вергазов Р.М., Астахов В.А., Шакирзянов Р.И., Применение моделей эффективной среды к композиционным материалам на основе ферритовых порошков и диэлектриков: теория и эксперимент // Шестая Международная Конференция Кристаллофизика И Деформационное Поведение Перспективных МАТЕРИАЛОВ 26 – 28 мая 2015 г. Москва с. 218
- 5- **Salem Mohamed Mostafa**, Nematov Makhsudsho Gayratovich, Udin Azim, Podgornaya Svetlana Vladimirovna, Panina Larissa Vladimirovna, Morchenko Alexander Timofeevich
Magnetic amorphous microwires as embedded stress sensors in functional materials// XII Международной научной конференции молодых ученых Молодежь в науке 1-4 декабря - 2015 Page 29
- 6- А.В. Труханов, В.А. Турченко, **М.М. Салем**, Л.В. Панина, И.С. Казакевич., Гексаферриты $\text{BaFe}_{12-x}\text{D}_x\text{O}_{19}$ (D-диамагнитный ион) как перспективные материалы с мультиферроидными свойствами // Young Eurasian Scientist Forum Minsk, 1-4 December 2015 page 8.

Список литературы

1. N. Hill., Why are there so few magnetic ferroelectrics // J. Phys. Chem. B., 2000, v.104, p.6694-6709.
2. Y. Tokunaga, Y. Kaneko, D. Okuyama, S. Ishiwata, T. Arima, S. Wakimoto, K. Kakurai, Y. Taguchi, Y. Tokura. Multiferroic M-type hexaferrites with room-temperature conical state and magnetically controllable spin helicity // Phys. Rev. Lett., 2010, v.105, p.257201.
3. C. W. Nan, M. I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, and G. Srinivasan. Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions // J. Appl. Phys., 2008, v. 103, p.031101.
4. H. F. Zhang, S. W. Or, and H. L. W. Chan. Multiferroic properties of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ ceramic composites // J. Appl. Phys., 2008, v.104, p.104109.
5. Makhnovskiy D.P, Panina L.V., Field dependent permittivity of composite materials containing ferromagnetic wires // J. Appl. Phys., 2003, v.93, p.4120.
6. D. Makhnovskiy, V. Zamorovskii, J. Summerscales. Embedded ferromagnetic microwires for monitoring tensile stress in polymeric materials // Composites A, 2014, v.61, p.216.
7. M. Bibes, A. Barthelemy. Multiferroics: Towards a magnetoelectric memory // Nat. Mater., 2008, v.7, p.425.
8. M. Bichurin, V. Petrov, S. Priya, A. Bhalla. Multiferroic Magnetoelectric Composites and Their Applications // Advances in Condensed Matter Physics 2012, Article ID 129794.

9. X Wang, Q Li, Z Su, W Gong, R Gong, Y Chen, VG Harris. Enhanced microwave absorption of multiferroic Co_2Z hexaferrite– BaTiO_3 composites with tunable impedance matching // *J. Alloys and Compounds*, 2015, v.643, p.111.
10. T. Kimura. Annu. Spiral Magnets as Magnetoelectrics // *Rev. Mater. Res.*, 2007, v.37, p.387.
11. P. Novák, K. Knizek. Magnetism in the magnetoelectric hexaferrite system $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ // *J. Rusz. Phys. Rev. B*, 2007, v.76, p.024432.
12. T. Kimura. Magnetoelectric Hexaferrites // *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 2012, v.3, p.93.
13. J. Ma, J. Hu, Z. Li, Ce-Wen Nan. Recent Progress in Multiferroic Magnetoelectric Composites: from Bulk to Thin Films // *Adv. Mater.*, 2011, v.23, p.1062.
14. D. V. Karpinsky, R. C. Pullar, Y. K. Fetisov, K. E. Kamentsev, A. L. Kholkin. Local probing of magnetoelectric coupling in multiferroic composites of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ – BaTiO_3 // *J. Appl. Phys.*, 2010, v.108, p.042012.
15. H. Katsura, N. Nagaosa, A. V. Balatsky. Spin Current and Magnetoelectric Effect in Noncollinear Magnets // *Phys. Rev. Lett.*, 2005, v.95, p.057205.
16. S. Ishiwata, Y. Taguchi, H. Murakawa, Y. Onose, Y. Tokura. Low-magnetic-field control of electric polarization vector in a helimagnet // *Science*, 2008, v.319, p.1643.
17. Y. Kitagawa, Y. Hiraoka, T. Honda, T. Ishikura, H. Nakamura, T. Kimura. Low-field magnetoelectric effect at room temperature // *Nat. Mater.*, 2010, v.9, p.797-802.
18. G. Tan, X. Chen, Structure and multiferroic properties of barium hexaferrite ceramics // *J. Magn. Magn. Mater.*, 2013, v.327, p.87-90.
19. G.-L. Tan, W. Li, Ferroelectricity and ferromagnetism of M-type lead hexaferrite // *J. Am. Ceram. Soc.*, 2015, v.98, p.1812-1817.
20. V.G. Kostishyn, L.V. Panina, A.V. Timofeev, L.V. Kozhitov, A.N. Kovalev, A.K. Zyuzin, Dual ferroic properties of hexagonal ferrite ceramics $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ // *J. Magn. Magn. Mater.*, 2016, v.400, p.327-332.

21. Wang P., Xiang H., Room-Temperature Ferrimagnet with Frustrated Antiferroelectricity: Promising Candidate Toward Multiple-State Memory // *Phys. Rev.*, 2014, X4, p.011035.
22. T. Tsutaoka, N. Koga, Magnetic phase transitions in substituted barium ferrites $\text{BaFe}_{12-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_x\text{O}_{19}$ ($x=0-5$) // *JMMM*. 2013, V. 325. P.36.
23. B.T. Shirk, W.R. Buessem, Temperature Dependence of M_s and K_1 of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ Single Crystals // *J. Appl. Phys.* 1969, V. 40. P. 1294.
24. V. Adelskold, X-ray studies on magneto-plumbite, $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, and other substances resembling "beta-alumina", $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ // *Avk. Miner* 1938, V. 12A. № 29. P. 1.
25. O. V. Yakubovich, A. M. Kadomtseva, G. P. Vorob'ev, G.P.; Kadomtseva, A.M.; Tegranchi, M.M.; Timofeeva, V.A. Gallium-substituted magnetoplumbite $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{1.4})\text{O}_{19}$: crystal structure and magnetic properties // *Crystallography Reports*. 1999, Vol. 44. P. 554.
26. R.C. Pullar, Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics // *Prog. Mat. Sci.* 2012. Vol. 57, P. 1191.
27. E.W. Gorter, Crystal structure of M-type *hexaferrites* // *Proc. IEEE Suppl.* 1957, Vol. 104 B, P. 225.
28. J. Smit, H.P.J. Wijn, *Ferrites* // Hume Press Ltd. 1959, p. 142.
29. А.С. Камзин, Л.П. Ольховик, В.Л. Розенбаум, Мессбауэровские исследования магнитной структуры поверхности и объема скандий-замещенных гексаферритов типа Ва--М // *ФТТ*. 1999, Т. 41. С. 483.
30. Ш. Ш. Башкиров, А. Б. Либерман, В.И.Синявский / Магнитная микроструктура феррито. // Изд-во Казан. Ун-та, 1978, 181 с.
31. E. Kreber, U. Gonser, The Problem of Texture in Mössbauer Spectroscopy // *Applied Physics*. 1974, Vol. 10. P. 175.
32. Ю.А. Мамалуй, А.А. Мураховский, Энергия анизотропии в системе твердых растворов гексаферритов 2- CoNi уу W на основе бария и стронция// *УФЖ*. 1972, Т. 17. С. 393.

33. T.D. Duczmal, S.P. Kuntsevich, V.P. Palekhin and J. Pietrzak, Temperature Dependence of Magnetocrystalline Anisotropy Constant of $\text{BaCo}_2\text{Ti}_2\text{Fe}_8\text{O}_{19}$ Single Crystals // *Phys. Status Solidi A*. 1982, Vol. 67. P. K125.
34. F.Z. Mou, J.G. Guan, Z.G. Sun, F. Mou, J. Guan, W. Shi, Z. Sun, S. Wang, Oriented contraction: a facile nonequilibrium heat-treatment approach for fabrication of maghemite fiber-in-tube and tube-in-tube nanostructures// *J. Solid State Chem.* 2010, Vol. 183. P. 736.
35. J. Hankiewicz, Z. Pajak and A. Murachovskii, Nuclear magnetic resonance in $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ferrite // *JMMM*. 1991, Vol. 101. P. 134-136.
36. E. Richter, T.J.E. Miller, T.W. Neumann, T.L. Hudson, The ferrite permanent magnet ac motor-a technical and economical assessment // *IEEE Transactions on Industry Applications* 1985, Vol. 21. P. 644.
37. Q.A. Pankhurst, R.S. Pollard, Fine-particle magnetic oxides // *J. Phys.: Condens. Mater.* 1993, Vol. 5, P. 8487.
38. Tokunaga, Y., Y. Kaneko, D. Okuyama, S. Ishiwata, T. Arima, S. Wakimoto, K. Kakurai, Y. Taguchi, and Y. Tokura Multiferroic -Type Hexaferrites with a Room-Temperature Conical State and Magnetically Controllable Spin Helicity//*Phys. Rev. Lett.* 2010. Vol. 105, P. 257201.
39. G. Tan, X. Chen Structure and multiferroic properties of barium hexaferrite ceramics // *JMMM*. 2013, Vol. 327, P. 87.
40. А.К. Звездин, А.П. Пятаков Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках // *УФН* 2004, № 174, С. 465.
41. Костишин, В. Г., Панина, Л. В., Кожитов, Л. В., Тимофеев, А. В., Зюзин, А. К., & Ковалев, А. Н. (2015). О возможности синтеза гексагональной ферритовой керамики $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ с мультиферроидальными свойствами.// *ЖТФ*. 2015, Т. 85, С. 85.
42. Kostishyn, V. G., L. V. Panina, A. V. Timofeev, L. V. Kozhitov, A. N. Kovalev, and A. K. Zyuzin. "Dual ferroic properties of hexagonal ferrite ceramics $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ // *JMMM*. 2016, v.400, p.327-332.
43. Балбашов, А. М., Всеволод Юрьевич Иванов, Александр Алексеевич Мухин, Людмила Дмитриевна Исхакова, Юрий Федорович Попов, Геннадий Петрович

- Воробьев, and М. Е. Ворончихина. "Магнитные и магнитоэлектрические свойства замещенных гексаферритов М-типа $TSc_xFe_{12-x}O_{19}$ (T= Ba, Sr) // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики 101, 2015 v.101, no. 7 p.542-549.
44. D.I. Khomskii, Khomskii, D. Trend: Classifying multiferroics: Mechanisms and effects. // Physics, 2009. v. 2, P. 20.
 45. S. Katlakunta, P. Raju, S.S Meena, S. Srinath, R. Sandhya, P. Kuruva, S. R. Murthy, Multiferroic properties of microwave sintered $BaTiO_3-SrFe_{12}O_{19}$ composites // Physica. B, 2014. v. 448, P. 323.
 46. K. Aizu, Symmetries in the Paraelectric Phase-Transformations of Ferroelectric Crystals // J. Phys. Soc. Jpn. 1964, v.19, p.918.
 47. D. Berlincourt, Piezoelectric ceramics: Characteristics and applications // J. Acoust. Soc. Am. 1981, v.70 (6), p.1586.
 48. H. A. Sauer and S. S. Flaschen, Oxide Thermistors with Large Positive Temperature Coefficients of Resistance // Ceram. Indust, 1956 v.66, p.95.
 49. J. P. Remeika, A Method for Growing Barium Titanate Single // J. Am. Chem. Soc. 1954, v.76, p.940.
 50. C. B. Sharpe and C. G. Broukus, Method for Measuring the Dielectric Constant of Ferroelectric Ceramics at S-Band Frequencies // J. Am. Ceram. Soc. 1960, v.43, p.302.
 51. Katlakunta, S., Raju, P., Meena, S.S., Srinath, S., Sandhya, R., Kuruva, P. and Murthy, S.R. Multiferroic properties of microwave sintered $BaTiO_3-SrFe_{12}O_{19}$ composites // Physica B, 2014, v.448, p.323–326.
 52. H. Chiriac and T.-A. Ovari Amorphous “Glass-Covered Magnetic Wires: Preparation, Properties, Applications // Progr. Mater. Sci. 1996, v, 40, p. 333-407.
 53. V.S. Larina, A.V. Torcunova, A.Zhukov J.Gonz alezd, M.Vazquez, L.Panina, Preparation and properties of glass-coated microwires // JMMM, 2002, v. 249, p. 39–45.

54. J. J. Freijo, M. Vazquez, and A. Hernando, A. Mendez and V. R. Ramanan Matteucci and inverse Wiedemann effects in amorphous wires with enhanced circumferential domains // *Journal of Applied Physics*. 1999, v.85, 8, p. 5450-5452.
55. M., Gomez-Polo C., Chen D.-X., Hernando A., Magnetic bistability of amorphous wires and sensor applications // *Magnetics, IEEE Transactions on*. 1994, v.30, p.907-912.
56. M. Vazquez, A. Zhukov, K.R. Pirota, R. Varga, K.L. Garcia, C. Luna, M. Provencio, D. Navas, J.L. Martinez, M. Hernández-Vélez, Temperature dependence of remagnetization process in bistable magnetic microwires // *Journal of NonCrystalline Solids*. 2003, v.329, p.123–130.
57. R. Varga, K. L. García, M. Vázquez, A. Zhukov, and P. Vojtanik, Switching-field distribution in amorphous magnetic bistable microwires // *Physical Review B*. 2004, v.70, p. 024402(1-5).
58. H. Chiriac, D.D Herea, S. Corodeanu, Microwire array for giant magneto-impedance detection of magnetic particles for biosensor prototype // *JMMM*. 2007, v.311, p. 425–428.
59. C. García, A. Zhukov, J. Gonzalez, V. Zhukova, J.M. Blanco, High –frequency GMI effect in glass-coated amorphous wires // *Proceedings of the Third Moscow International Symposium on Magnetism*. 2005, p. 50-54.
60. Panina L.V., Makhnovskiy D. P., Mohri K, Magnetoimpedance in amorphous wires and multifunctional applications: From sensors to tunable artificial microwave materials // *JMMM*. 2004, v.272/276(2), p. 1452–1459.
61. J. Wiggins, H. Srikanth, K.-Y. Wang, L. Spinu, and J. Tang, Magneto-impedance of glass-coated Fe–Ni–Cu microwires // *Journal of Applied Physics*. 2000, v.87, 9, p. 4810-4812.
62. DI Yong-jiang, JIANG Jian-jun, DU Gang, TIAN Bin, BIE Shao-wei, HE Hua-hui, Magnetic and microwave properties of glass-coated amorphous ferromagnetic microwires // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2007, v.17, p.1352-1357.
63. Baranov S A., Use of a microconductor with natural ferromagnetic resonance for radioabsorbing materials // *Technical Physics Letters*, 1998, v.24, 7, p. 549–550.

64. Marin P., Cortina D., Hernando A., High-frequency behavior of amorphous microwires and its applications // JMMM. 2005, v.290/291(2), p. 1597–1600.
65. M. Vazquez, A.-L. Andenote-Engelvin, Glass-coated amorphous ferromagnetic microwires at microwave frequencies // JMMM, 2009, v.321, p. 2066–2073.
66. M.G. Nematov, A.M. Adam, L.V. Panina, N.A. Yudanov, A. Dzhumazoda, A.T. Morchenko and D.P. Makhnovskiy, Magnetic anisotropy and stress-magnetoimpedance (S-MI) in current-annealed Co-rich glass-coated microwires with positive magnetostriction// JMMM 2018 (accepted)
67. K. Mohri, T. Uchiyama, L.V. Panina, M. Yamamoto, K. Bushida, Recent Advances of Amorphous Wire CMOS IC Magneto-Impedance Sensors: Innovative High-Performance Micromagnetic Sensor Chip // Journal of Sensors, 2015 Article ID 718069.
68. K. Mohry, F.B. Humphrey, K.Kawashima, K. Kimura and M. Mizutani, Large Barkhausen and Matteucci effects in FeCoSiB, FeCrSiB and FeNiSiB amorphous wires // IEEE Transactions on Magnetics. 1990, v.26, 5, p. 1789-1791.
69. J. Velazquez, M. Vazquez, and A. P. Zhukov Magnetoelastic anisotropy distribution in glass-coated microwire // Journal of Materials Research. 1996, v.11, 10, p.2499-2505.
70. K. Richter, Y.Kostyk, R. Varga, Domain Wall Dynamics in Amorphous Microwires // Acta Physica Polonica A. 2008, v.113, 1, p. 7-10.
71. K. Mohry, F.B. Humphrey, K.Kawashima, K. Kimura and M. Mizutani, Large Barkhausen and Matteucci effects in FeCoSiB, FeCrSiB and FeNiSiB amorphous wires // IEEE Transactions on Magnetics. 1990, v.26, 5, p. 1789-1791.
72. С.А. Баранов, С.К. Зотов, В.С. Ларин, А.В. Торкунов, Структура и свойства аморфного микропровода, Металловедение и термическая обработка металлов // 1992, 9, стр. 26-28.
73. J. Yamasaki, F. B. Humphrey, K. Mohri, H. Kawamura, and H. Takamura, R. Mälhmäll, Large Barkhausen discontinuities in Co-based amorphous wires with negative magnetostriction // Journal of Applied Physics. 1988, v.63, 8, p. 3949-3951.

74. M. Vazquez and A. Hernando, A soft magnetic wire for sensor applications // Journal of Physics D: Applied Physics. 1996, v.29, p. 939-949.
75. K. Mohry, F.B. Humphrey, K.Kawashima, K. Kimura and M. Mizutani, Large Barkhausen and Matteucci effects in FeCoSiB, FeCrSiB and FeNiSiB amorphous wires // IEEE Transactions on Magnetics. 1990, v.26, 5, p. 1789-1791.
76. R. Varga, A. Zhukov, J.M. Blanco, and M. Ipatov, Fast magnetic domain wall in magnetic microwires // Physical Review B. 2006, v.74, p. 212405-1 – 212405-4.
77. M. Vazquez and A. Hernando, A soft magnetic wire for sensor applications // Journal of Physics D: Applied Physics. 1996, v.29, p. 939-949.
78. R. Varga, A. Zhukov, J.M. Blanco, and M. Ipatov, Fast magnetic domain wall in magnetic microwires // Physical Review B., 2006, v.74, p. 212405-1 – 212405-4.
79. J. Yamasaki, F. B. Humphrey, K. Mohri, H. Kawamura, and H. Takamura, R. Malmö, Large Barkhausen discontinuities in Co-based amorphous wires with negative magnetostriction // Journal of Applied Physics., 1988, v.63, 8, p. 3949-3951.
80. Talaat A., Zhukova V., Ipatov M., Blanco J.M., Gonzalez-Legarreta L., Hernando B., del Val J.J., Gonzalez J., Zhukov A. Tailoring of magnetic properties and GMI effect of Co-rich amorphous microwires by heat treatment // J. Appl. Phys., 2014, p.115.
81. Valentina Zhukova, Mihail Ipatov and Arcady Zhukov, Thin Magnetically Soft Wires for Magnetic Microsensors // Sensors, 2009, v.9, p.9216-9240.
82. M. Vazquez, H. Chiriac, A. Zhukov, L. Panina, T. Uchiyama. On the state-of-the-art in magnetic microwires and expected trends for scientific and technological studies// Phys. Status Solidi A, 2011, v.208, p. 493-501. \
83. A. Zhukov and V. Zhukova. Magnetic properties and applications of ferromagnetic microwires with amorphous and nanocrystalline structure // Nova Science Publishers, New York (2009).
84. R. Varga, K.L. Garcia, M. Vazques. Single-domain wall propagation and damping mechanism during magnetic switching of bistable amorphous microwires// Phys. Rev. Let. 2005, v.94, p.017201-4.

85. M. Ipatov, N. A. Usov, A. Zhukov, J. González. Local nucleation fields of Fe-rich microwires and their dependence on applied stresses // *Physica B*, 2008, v.403, p.379–381.
86. L. Panina and K. Mohri. Magneto-impedance effect in amorphous wires // *Appl. Phys. Lett.*, 1994, v.65, P.1189-1191.
87. D.P. Makhnovskiy, L.V. Panina and D.J. Mapps. Field-dependent surface impedance tensor in amorphous wires with two types of magnetic anisotropy: Helical and circumferential // *Phys Rev B*, 2001, v.63, P.144424-144441.
88. K.G. Ong, M. Paulose, C.A. Grimes. A Wireless, Passive, Magnetically-soft Harmonic Sensor for Monitoring Sodium Hypochlorite Concentrations in Water // *Sensors*, 2003, v.3, P.11-18.
89. D. Makhnovskiy, N. Fry, A. Zhukov. On different tag reader architectures for bistable microwires // *Sensor and Actuators A*, 2011, v.166, P.133-140.
90. S.A. Baranov. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2013, v.49, P.189-193.
91. Mohri, K., Honkura, Y., Panina, L. and Uchiyama Super MI sensor: recent advances of amorphous wire and CMOS-IC magneto-impedance sensor // *J. Nanoscience and Nanotechnology*. 2012, v.12. P.7491-7495.
92. K.Mohri, T.Uchiyama, L.P.Shen,C.M. Cai, L.V. Panina. Sensitive micro magnetic sensor family utilizing magneto-impedance (MI) and stress-impedance (SI) effects for intelligent measurements and controls // *Sensors and Actuators*. 2001, v.91,1-2. P.85-90.
93. N. Bayri, S. Atalay, Giant stress-impedance effect in $\text{Fe}_{71}\text{Cr}_7\text{Si}_9\text{B}_{13}$ amorphous wires // *J. Alloy and Compounds*. 2004, v.381, 1-2, P.245-249.
94. C. Appino, C. Beatrice, P. Tiberto, F. Vinai. Giant magnetoimpedance and induced anisotropy in Joule-heated and conventionally annealed Co-based amorphous materials // *J. Magn. Magn. Mat.* 2000, v.215-216, 6, P.349-351.
95. L. Kraus, Z. Frait, K. R. Pirota, H. Chiriac. Giant magnetoimpedance in glass covered amorphous microwires // *J. Magn. Magn. Mat.* 2003, V.254-255, 1, p.399-403.

96. J. Liu, F. Qin, D. Chen, H. Shen, H. Wang, D. Xing, M.-H. Phan and J. Sun. Combined current-modulation annealing induced enhancement of giant magnetoimpedance effect of Co-rich amorphous microwires // *J. Appl. Phys.* 2014, v.115, 17, p. 17A326.
97. V. Zhukova, A. Talaat, M. Ipatov, A. Zhukov. Tailoring of magnetic properties and GMI effect of Co-rich amorphous microwires by heat treatment // *IEEE Transactions on Magnetics*, 2014, v.50, P.1-4.
98. A.V. Ulitovski, 1950, Author certification, USSR patent, No. 128427, 3.9.
99. Baranov, S. A., V. N. Berzhanski, S. K. Zotov, V. L. Kokoz, V. S. Larin, and A. V. Torkunov. *Izvestia Metall* // 1989 *Phys. Met. Metall.* 1989, V 67, p.73.
100. HX Peng, FX Qin, MH Phan, Jie Tang, LV Panina, M Ipatov, V Zhukova, A Zhukov, and J Gonzalez, Co-based magnetic microwire and field-tunable multifunctional macro-composites // *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2009, v.355 (24), p.1380.
101. Praslička, D., Blažek, J., Šmelko, M., Hudák, J., Čverha, A., Mikita, I., Varga, R., Zhukov, A.; Possibilities of Measuring Stress and Health Monitoring in Materials Using Contact-Less Sensor Based on Magnetic Microwires // *IEEE Transactions on Magnetics* 2013, v.49, p.1
102. Larin, V.S., Torcunov, A.V., Zhukov, A., González, J., Vazquez, M., Panina, L. Preparation and Properties of Glass-Coated Microwires // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2002, v.249 p.39–45.
103. A. Zhukov, J. Gonzalez, M. Vazquez, V. Larin, A. Torcunov; Nanocrystalline and amorphous magnetic microwires // In: H. S. Nalwa *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology* 2004, v.6, p.365-387
104. V.G. Kostishyn, L.V. Panina, A.V. Timofeev, L.V. Kozhitov, A.N. Kovalev, A.K. Zyuzin, Dual ferroic properties of hexagonal ferrite ceramics $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ // *J. Magn. Magn. Mater.*, 2016, v.400, p.327-332.
105. <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/products-solutions/differential-scanning-calorimetry/dsc-204-f1-phoenix/>
106. K. Narita, J. Yamasaki, H. Fukunaga. Measurements of saturation magnetostriction of a thin amorphous ribbon by means of small-angle-magnetization-rotation. *IEEE Trans. Magn.* 1980, v.16, p.435-439.
107. Agilent Network Analyzer Basics, Agilent Technologies Online PDF source.

108. A. Zhukov, J. Gonzalez, J. M. Blanco, M. J. Prieto, E. Pina, and M.Vázquez, Induced magnetic anisotropy in Co-Mn-Si-B amorphous mi-crowires // *J. Appl. Phys.*, 2000, v.87, p.1402–1408.
109. А.В. Труханов, В.Г. Костишин, В.В. Коровушкин, Л.В. Панина, С.В. Труханов, В.А. Турченко, И.С. Поляков, Р.Х. Рахматуллин, Г.А. Филатов, Т.И. Зубарь, В.В. Олейник, Е.С. Яковенко, Л.Ю. Мацуй, Л.Л. Вовченко, В.Л. Лаунец, Е.Л. Труханова, Мессбауэровские исследования и микроволновые свойства гексаферритов бария с замещением ионами Al^{3+} и In^{3+} // *ФТТ*, 2018, Т.60, вып. 9, С. 1723-1732.
110. A.V. Trukhanov, S.V. Trukhanov, V.G. Kostishyn, L.V. Panina, V.V. Korovushkin, V.A. Turchenko, D.A. Vinnik, E.S. Yakovenko, V.V. Zagorodnii, V.L. Launetz, V.V. Oliynyk, T.I. Zubar, D.I. Tishkevich, E.L. Trukhanova, correlation of the atomic structure, magnetic properties and microwave characteristics in substituted hexagonal ferrites // *Journ. of Magn. And Magn. Matterials*, 2018, v.462, p.127-135.
111. E.W. Gorter, Saturation magnetization of some ferrimagnetic oxides with hexagonal crystal structures // *Proc. IEEE Suppl.* 1957. v.104 B, p.225.
112. A.V. Trukhanov, S.V. Trukhanov, L.V. Panina, V.G. Kostishyn, I.S. Kazakevich, An.V. Trukhanov, E.L. Trukhanova, V.O. Natarov, V.A. Turchenko, M.M. Salem, A.M. Balagurov, Evolution of structure and magnetic properties for $BaFe_{11.9}Al_{0.1}O_{19}$ hexaferrite in a wide temperature range // *Journ. of Magn. And Magn. Matterials*, 2017, v.426, p.487–496.
113. Alex V. Trukhanov, Sergei V. Trukhanov, Larisa V. Panina, Vladimir G. Kostishyn, Denis N. Chitanov, Il'ya S. Kazakevich, Andrei V. Trukhanov, Vitalii A. Turchenko, Mohamed M. Salem Strong corelation between magnetic and electrical subsystems in diamagnetically substituted hexaferrites ceramics // *Ceramics International*, 2017, v.43, p.5635-5641.
114. А.В. Труханов, В.А. Турченко, И.А. Бобриков, С.В. Труханов, А.М. балагуров исследование кристаллической и магнитной структуры твердых растворов $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ ($x= 0.1 - 1.2$) // *Кристаллография*, 2015, Т.60, №5, с.693-699.
115. Trukhanov A.V., Turchenko V.O. Bobrikov I.A., Trukhanov S.V., Balagurov A.I., Kazakevich I.S. Crystal structure and magnetic properties of $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ ($x= 0.1 - 1.2$) // *Journ. of Magn. And Magn. Matterials*, 2015, v.393, p.253-259.

116. Alex Trukhanov, Larisa Panina, Sergei Trukhanov, Vitalii Turchenko, and Mohamed Salem, Evolution of structure and physical properties in Al-substituted Ba-hexaferrites // *Chin. Phys. B*, 2016, v.25, No.1, p.016102.
117. S. H. Jabarov, A. V. Trukhanov, S. V. Trukhanov, A. I. Mammadov, V. A. Turchenko, R. Z. Mehdiyeva, R. E. Huseynov, XRD, DTA and TGA investigations of the $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x=0.3, 0.9$ and 1.2) solid solutions Optoelectronics and advanced materials // *rapid communications*, 2015, v.9, 3-4, p.468 – 470.
118. A.V. Trukhanov, L.V. Panina, S.V. Trukhanov, V. O. Turchenko, I.S. Kazakevich, M.M. Salem Features of Crystal Structure and Magnetic Properties of M-type Ba-hexaferrites with Diamagnetic Substitution // *International Journal of Materials Chemistry and Physics*, 2015, v.1, 3, p.286-294
119. A.V. Trukhanov, V.G. Kostishyn, L.V. Panina, V.V. Korovushkin, V.A. Turchenko, P. Thakur, A. Thakur, Y. Yang, D.A. Vinnik, E.S. Yakovenko, L.Yu. Macuy, E.L. Trukhanova, S.V. Trukhanov, Control of electromagnetic properties in substituted m-type hexagonal ferrites // *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, v.754, p.247-256.
120. S.V. Trukhanov, A.V. Trukhanov, V.G. Kostishin, L.V. Panina, V.A. Turchenko, I.S. Kazakevich, E.L. Trukhanova, V.O. Natarov, A.M. Balagurov Thermal evolution of exchange interactions in lightly doped barium hexaferrites // *Journ. of Magn. And Magn. Matterials*, 2017, v.426, p.554-562.
121. S.V. Trukhanov, A.V. Trukhanov, V.A. Turchenko, An.V. Trukhanov, D.I. Tishkevich, E.L. Trukhanova, T.I. Zubar, D.V. Karpinsky, V.G. Kostishyn, L.V. Panina, D.A. Vinnik, S.A. Gudkova, E.A. Trofimov, P. Thakur, A. Thakur, Y. Yang Magnetic and dipole moments in indium doped barium hexaferrites // *Journ. of Magn. And Magn. Matterials*, 2018, v.457, p.83-96.
122. A.M. Balagurov, Scientific Reviews: High-resolution Fourier diffraction at the IBR-2 reactor // *Neutron News*. 2005, v.16, p.8.
123. A.V. Trukhanov, L.V. Panina, S.V. Trukhanov, V. O. Turchenko, I.S. Kazakevich, M.M. Salem Features of Crystal Structure and Magnetic Properties of M-type Ba-hexaferrites with Diamagnetic Substitution // *International Journal of Materials Chemistry and Physics*, 2015, v.1, 3, p.286-294.
124. A.V. Trukhanov, S.V. Trukhanov, L.V. Panina, V.G. Kostishyn, I.S. Kazakevich, An.V. Trukhanov, E.L. Trukhanova, V.O. Natarov, V.A. Turchenko, M.M. Salem, A.M. Balagurov Evolution of structure and magnetic properties for $\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}$ hexaferrite in a wide temperature range // *Journ. of Magn. And Magn. Matterials*, 2017, v.426, P.487–496.

125. V. Kostishyn, V. Korovushkin, I. Isaev, A. Trukhanov Study of the features of the magnetic and crystal structures of the $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ and $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$ substituted hexagonal ferrites // Eastern-European Journ. of Enterprise Tech., 2017, v.1, 5, p.85.
126. S.V. Trukhanov, A.V. Trukhanov V.G. Kostishyn, L.V. Panina, An.V. Trukhanov, V.A. Turchenko, D.I. Tishkevich, E.L. Trukhanova, E.S. Yakovenko, L. Yu. Matzui, Investigation of structure features and microwave absorption by doped barium hexaferrites // Dalton Transactions, 2017 v.46, p.9010-9021.
127. R.C. Pullar, Hexagonal ferrites: a review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics // Prog. Mat. Sci, 2012, v.57, P.1191.
128. A.V. Trukhanov, S.V. Trukhanov, V.G. Kostishyn, L.V. Panina, V.V. Korovushkin, V.A. Turchenko, D.A. Vinnik, E.S. Yakovenko, V.V. Zagorodnii, V.L. Launetz, V.V. Oliylyuk, T.I. Zubar, D.I. Tishkevich, E.L. Trukhanova Correlation of the atomic structure, magnetic properties and microwave characteristics in substituted hexagonal ferrites // Journ. of Magn. And Magn. Materials, 2018, v.462, p.127-135.
129. A.V. Trukhanov, V.G. Kostishyn, L.V. Panina, V.V. Korovushkin, V.A. Turchenko, P. Thakur, A. Thakur, Y. Yang, D.A. Vinnik, E.S. Yakovenko, L.Yu. Macuy, E.L. Trukhanova, S.V. Trukhanov, Control of electromagnetic properties in substituted m-type hexagonal ferrites // Journal of Alloys and Compounds, 2018, v.754, p.247-256.
130. A.V. Trukhanov, L.V. Panina, S.V. Trukhanov, V.G. Kostishyn, V.A. Turchenko, D.A. Vinnik, T.I. Zubar, E.S. Yakovenko, L.Yu. Macuy, E.L. Trukhanova Critical influence of different diamagnetic ions on electromagnetic properties of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ // Ceramics International, 2018, v.44, p.13520–13529.
131. G. Tan, X. Chen, Structure and multiferroic properties of barium hexaferrite ceramics // J. Magn. Magn. Mater. 2013, v.327, p.87.
132. Костишин, В. Г., Л. В. Панина, Л. В. Кожитов, А. В. Тимофеев, А. К. Зюзин, and А. Н. Ковалев., О возможности синтеза гексагональной ферритовой керамики $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ с мультиферроидальными свойствами // ЖТФ, 2015, v.85, p.85.
133. Kostishyn, V.G., Panina, L.V., Timofeev, A.V., Kozhitov, L.V., Kovalev, A.N. and Zyuzin, A.K., Dual ferroic properties of hexagonal ferrite ceramics $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ // J. Magn. Magn. Mater, 2016, v.400, p.327.

134. Tokunaga, Y., Kaneko, Y., Okuyama, D., Ishiwata, S., Arima, T., Wakimoto, S., Kakurai, K., Taguchi, Y. and Tokura, Y., Multiferroic -Type Hexaferrites with a Room-Temperature Conical State and Magnetically Controllable Spin Helicity // *Phys. Rev. Lett.* 2010, v.105, p.257201.
135. Балбашов, А.М., Иванов, В.Ю., Мухин, А.А., Исхакова, Л.Д., Попов, Ю.Ф., Воробьев, Г.П. and Ворончихина, М.Е., Магнитные и магнитоэлектрические свойства замещенных гексаферритов М-типа TScFeO (T = Ba, Sr) // *Письма в ЖЭТФ*, 2015, v.101, p.542.
136. С.В. Труханов, А.В. Труханов, Л.В. Панина и др., магнитные и поглощающие свойства замещенных гексаферритов М-типа $BaFe_{12-x}Ga_xO_{19}$ ($0.1 < x < 1.2$) // *Письма в ЖЭТФ* 2016, v.103, (2016)
137. V.G. Kostishyn, L.V. Panina, L.V. Kozhitov et al., Synthesis and multiferroic properties of M-type $SrFe_{12}O_{19}$ hexaferrite ceramics // *J. Alloy Compd.*, 2015, v.645, p.297.
138. R.C. Alange, Pankaj P. Khirade, Shankar D. Birajdar, Ashok V. Humbe, K.M. Jadhav, Structural, Magnetic and Dielectrical Properties of Al-Cr Co-substituted M-Type Barium Hexaferrite Nanoparticles// *journal of molecular structure*, 2016, v.1106, p.460-467.
139. D.V. Karpinsky, R.C. Pullar, Y.K. Fetisov, K.E. Kamentsev, A.L. Kholkin, Local probing of magnetoelectric coupling in multiferroic composites of $BaFe_{12}O_{19}$ - $BaTiO_3$ // *J. Appl. Phys.* 2010, v.108, p.042012-4.
140. Ghulam Abbas Ashraf, Lanting Zhang, Waseem Abbas, G. Murtaza, Synthesis and characterizations of Al-Sm substituted Ba-Sr M-type hexagonal ferrite nanoparticles via sol-gel route// *Ceram. Int.* 2018, v.44, p.18678–18685.
141. V.A. Turchenko, A.V. Trukhanov, S.V. Trukhanov, I.A. Bobrikov, A.M. Balagurov, Features of crystal and magnetic structures of solid solutions $BaFe_{12-x}D_xO_{19}$ ($D = Al^{3+}, In^{3+}; x=0.1$) in a wide temperature range// *Eur. Phys. J. Plus.* 2016, v.131, p.82-5.
142. Heng Wu, Lei Li, Li-Zhi Liang, Shuang Liang, Ying-Ying Zhu, Xin-Hua Zhu, Recent progress on the structural characterizations of domain structures in ferroic and multiferroic perovskite oxides // A review, *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, v.35, p.411-441.

143. Ranjit Pattanayak , Sourav Kuila , Subhajit Raut , Surya Prakash Ghosh , Satyanarayan Dhal ,Simanchalo Panigrahi , Observation of grain size effect on multiferroism and magnetoelectric coupling of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3 - \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ novel composite system // *J. Magn. Magn. Mat.* 2017, v.444, p.401–409.
144. A.V. Trukhanov, S.V. Trukhanov, L.V. Panina, V.G. Kostishyn, D.N. Chitanov, I.S. Kazakevich, An.V. Trukhanov, V.A. Turchenko, M. Salem, Strong correlation between magnetic and electrical subsystems in diamagnetically substituted hexaferrites ceramics // *Ceram. Int.* 2017, v.43, p.5635-5641.
145. A.V. Trukhanov, L.V. Panina, S.V. Trukhanov, V.A. Turchenko, M. Salem, Evolution of structure and physical properties in Al-substituted Ba-hexaferrites // *Chin. Phys. B*, 2016, v.25, p.016102-6.
146. Y. Bakış, I.A. Auwal, B. Ünal, A. Baykal, Conductivity and dielectric properties of $\text{SrLa}_x\text{Bi}_x\text{Y}_x\text{Fe}_{12-3x}\text{O}_{19}$ ($0.0 \leq x \leq 0.33$) hexaferrites // *Ceram. Int.* 2016, v.42, p.11780-11795.
147. V.A. Turchenko , S.V. Trukhanov , A.M. Balagurov , V.G. Kostishyn , A.V. Trukhanov , L.V. Panina , E.L. Trukhanova, Features of crystal structure and dual ferroic properties of $\text{BaFe}_{12-x}\text{Me}_x\text{O}_{19}$ ($\text{Me} = \text{In}^{3+}$ and G^{3+} ; $x = 0.1-1.2$) // *J. Magn. Magn. Mat.* 2018, v.464, p.139–147.
148. G. Liu, C.W. Nan, Z.K. Xu, H.D. Chen, Coupling interaction in multiferroic $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ nanostructures // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2005, v.38, p.2321-2326.
149. K. Ban, M. Gomi, T. Shundo, N. Nishimura, Giant M-E effect of multiferroic $\text{BaTiO}_3\text{-LaMnO}_3$ ceramic composites // *IEEE Trans. Magn.* 2005, v.41, p.2793-2799.
150. A.V. Trukhanov, S.V. Trukhanov, V.G. Kostishyn, L.V. Panina, V.V. Korovushkin, V.A. Turchenko, D.A. Vinnik, E.S. Yakovenko, V.V. Zagorodnii, V.L. Launetz, V.V. Oliynyk, T.I. Zubar, D.I. Tishkevich, E.L. Trukhanova, Correlation of the atomic structure, magnetic properties and microwave characteristics in substituted hexagonal ferrites // *J. Magn. Magn. Mater.* 2018, v.462, p.127-135.
151. S.V. Trukhanov, A.V. Trukhanov, V.O. Turchenko, V.G. Kostishin, L.V. Panina, I.S. Kazakevich, A.M. Balagurov, Crystal structure and magnetic

- properties of the $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ ($x=0.1-1.2$) solid solutions // *J. Magn. Magn. Mater.* 2016, V.417, p.130-136.
152. A. Goldman, *Modern ferrite technology* // Marcel Dekker, Inc., New York, (1993).
153. J. Yu, S. Tang, L. Zhai, Y. Shi, Y. Du, Synthesis and magnetic properties of singlecrystalline $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ nanoparticles, *Physica B*, 2009, v.404, p.4253–4256.
154. F. Songa, X. Shena, J. Xiang, Y. Zhu, Characterization and magnetic properties of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x = 0-1$) ferrite hollow fibers via gel-precursor transformation process// *J. All. Compd.*, 2010, v.507, p.297–301.
155. M. Awawdeh, I. Bsoul, S. H. Mahmood, Magnetic properties and Mössbauer spectroscopy on Ga, Al, and Cr substituted hexaferrites// *J. All. Compd.*, 2014, v.585, p.465–473.
156. V.A. Turchenko, A.V. Trukhanov, I.A. Bobrikov, S.V. Trukhanov, A.M. Balagurov, Investigation of the Crystal and Magnetic Structures of $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ Solid Solutions ($x = 0.1-1.2$) // *Crystallogr. Rep.*, 2015, v.60, p.629-635.
157. S.R. Saeedi Afshar, M. Hasheminasari, S.M. Masoudpanah, Structural, magnetic and microwave absorption properties of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ composites prepared by one-pot solution combustion Method // *J. Magn. Magn. Mat.* 2018, v.466, p.1–6.
158. Adly H.El-Sayed, O.M.Hemeda, A.Tawfik, Mahmoud A.Hamad, Greatly enhanced magnetic properties of electrodeposited $\text{Ni-Co-P-BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ composites // *J. Magn. Magn. Mat.* 2016, v.402, p.105–109.
159. M.A.Ahmed, S.F.Mansour, H.Ismael, A comparative study on the magnetic and electrical properties of $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($\text{M}=\text{Ba}$ and Sr)/ BiFeO_3 nanocomposites // *J. Magn. Magn. Mat.*, 2015, v.378, p.376–388.
160. V. Zhukova, M. Ipatov, A. Zhukov, Thin Magnetically Soft Wires for Magnetic Microsensors // *Sensors*, 2009, v.9, p.9216-9240.
161. A. Zhukov, M. Churyukanova, S. Kaloshkin, V. Sudarchikova, S. Gudoshnikov, M. Ipatov, A. Talaat, J. M. Blanco, V. Zhukova,

Magnetostriction of Co–Fe-Based Amorphous Soft Magnetic Microwires // Journal of Electronic Materials, 2015 v.44, p.1-9.

162. V Zhukova, J.M Blanco, A Zhukov, J Gonzalez, A Torcunov, V Larin, Magnetostriction of glass-coated Co-rich amorphous microwires and its dependence on current annealing // J. Magn. Magn. Mat. 2003, V.254–255 p.94–96.
163. Zhukov, A., Blanco, J.M., Gonzalez, J., Garcia Prieto, M.J., Pina, E. and Vazquez, M. Induced magnetic anisotropy in Co–Mn–Si–B amorphous microwires //J. Appl. Phys., 2000 V.87, p. 1402-1408.
164. R. Varga, A. Zhukov, J. M. Blanco, M. Ipatov, V. Zhukova, J. Gonzalez, P. Vojtaník, Fast magnetic domain wall in magnetic microwires // Phys. Rev. B, 2006, v.74, p.212405-1-5.
165. M. Ipatov, V. Zhukova, A. K. Zvezdin, A. Zhukov, Mechanisms of the ultrafast magnetization switching in bistable amorphous microwires // J. Appl. Phys. 2009, v.106, p.103902:1-5.
166. A. Zhukov, A. Chizhik, M. Ipatov, A. Talaat, J. M. Blanco, A. Stupakiewicz, V. Zhukova. Giant magnetoimpedance effect and domain wall dynamics in Co-rich amorphous microwires // J. Appl. Phys. 2015, v.117(4), p.043904: 1-7.
167. S. Sandacci, D.P. Makhnovskiy, L.V. Panina, V. Larin. Valve-like behaviour of the magnetoimpedance in the GHz range // J. Magn. Magn. Mat. 2004. V. 272-276, P. 1855-1857 .
168. L. V. Panina, S. I. Sandacci, D. P. Maknovskiy. Stress effect on magnetoimpedance (MI) in amorphous wires at GHz frequencies and application to stress-tuneable microwave composite materials //J. Appl. Phys. 2005. V. 97, P. 013701-013703.