## МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М. В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

### Горбачев Евгений Андреевич

# Однодоменные частицы $SrFe_{12-x}M_xO_{19}$ (M = Al, Ga, Cr): синтез, магнитные свойства, особенности кристаллической структуры

02.00.21 – химия твердого тела

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Москва – 2022

Работа выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Научные руководители:	Казин Павел Евгеньевич
	доктор химических наук
	Трусов Лев Артемович
	кандидат химических наук
Официальные оппоненты:	Устинов Алексей Борисович доктор физико-математических наук профессор, кафедра физической электроники и технологий, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» имени В.И. Ульянова (Ленина)
	Яценко Александр Васильевич доктор химических наук профессор, кафедра общей химии, химический факультет, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова»
	Соколов Пётр Сергеевич

кандидат химических наук старший научный сотрудник, НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА

Защита состоится «20» мая 2022 года в 15 ч 00 мин на заседании диссертационного совета МГУ.02.09 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, строение 3, аудитория 337

E-mail: ev.a.gorbachev@gmail.com (Горбачев Е.А., соискатель), ea\_er@mail.ru, (Еремина Е.А., ученый секретарь диссертационного совета МГУ.02.09).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский проспект д.27) и на сайте ИАС «ИСТИНА» https://istina.msu.ru/dissertations/445109241/

Автореферат разослан «18» апреля 2022 года

Ученый секретарь

Диссертационного совета МГУ.02.09,

кандидат химических наук

Chemina

Е.А. Еремина

#### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Магнитными материалами в классическом понимании принято считать такие вещества, которые могут создавать магнитное поле. Постоянные магниты способны создавать собственное магнитное поле без внешнего воздействия, а также сопротивляться внешнему магнитному полю до определенной степени, которая определяется так называемой коэрцитивной силой. Коэрцитивная сила – это модуль напряжённости магнитного поля, которое необходимо приложить к магнитному материалу, ранее намагниченному до насыщения, чтобы полностью размагнитить его. Материалы с достаточно большой коэрцитивной силой называют магнитотвердыми. Среди магнитотвердых материалов при комнатной температуре можно выделить несколько классов веществ, каждый из которых характеризуется наборов свойств, определяющих нишу их использования: материалы на основе редкоземельных элементов (Nd-Fe-B, Sm-Co), сплавы со структурой L10 (Pt-Fe, Pt-Co, MnBi, MnGa, MnAl) и ферриты. Последний класс магнитотвердых материалов является малочисленным – он представлен всего тремя соединениями — это феррит кобальта (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), эпсилон-оксид железа ( $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и гексаферриты М-типа (MFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, M = Pb<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>). Ферриты отличаются от других магнитотвердых материалов тем, что они являются диэлектриками, из-за чего проявляют ряд особенных свойств, например, так называемый, естественный (то есть в нулевом магнитном поле) ферромагнитный резонанс, который может использоваться для избирательного поглощения миллиметрового излучения. Также ферриты состоят только из широкодоступных и дешёвых элементов, в основном, железа и кислорода, и поэтому обычно их себестоимость крайне низка. Кроме этого, ферриты проявляют высокую химическую (не деградируют в кислородной атмосфере и проявляют высокую биосовместимость) и термическую устойчивость. Все это делает их востребованными для использования в качестве постоянных магнитов, в том числе наномагнитов, магнитных нанокомпозитов, наноструктур и магнитных жидкостей, материалов для высокочастотных устройств и сред для магнитной записи.

Магнитные свойства гексаферритов М-типа могут быть прецизионно настроены путём варьирования химического состава. В частности, известно, что коэрцитивная сила данных материалов может существенно увеличиваться при частичном замещении атомов железа атомами алюминия. Однако, это наблюдается только в случае однодоменных частиц, то есть, когда в кристаллите нет доменных стенок, а весь он представляет из себя равномерно намагниченных объем. Основная проблема тонкой настройки магнитных свойств гексаферритов состоит в том, что при синтезе одновременно необходимо добиться и однодоменного состояния материала, и протекания твердофазной химической реакции до конца. Последнее требует высоких температур отжига. В свою очередь, высокие температуры,

1

как правило, приводят к росту крупных многодоменных частиц с низкой коэрцитивной силой. Таким образом, до сих пор не были разработаны методики синтеза однодоменных частиц гексаферритов с высокой степенью замещения железа на другие катионы. Одним из перспективных подходов получения таких материалов мог бы стать отжиг пористого прекурсора, полученного цитратно-нитратным методом. Данный подход зарекомендовал себя, как простой в исполнении, при этом возможно получение субмикронных частиц даже при относительно высоких температурах из-за высокой пористости исходного прекурсора.

#### Цели и задачи работы

Таким образом, **целью данной работы** является получение субмикронных частиц гексаферрита стронция, замещённого ионами алюминия, галлия и хрома, и изучение взаимосвязи между их химическим составом, микроструктурой, особенностями кристаллической структуры и магнитными свойствами.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

- 1. Разработка методики синтеза замещённых гексаферритов М-типа с использованием термолиза цитратно-нитратных смесей и последующей термообработки пористых прекурсоров.
- 2. Установление фазового состава и микроструктуры образцов для оптимизации условий синтеза и получения субмикронных частиц замещённых гексаферритов.
- Изучение особенностей кристаллической структуры замещённых гексаферритов методами порошковой рентгеновской дифракции.
- 4. Получение плотной керамики на основе однодоменных зёрен замещённого гексаферрита стронция путём спекания субмикронных частиц.
- 5. Исследование магнитных свойств и поглощения субтерагерцового электромагнитного излучения образцов гексаферритов в зависимости от состава и микроструктуры.

#### Научная новизна работы

В результате данной работы:

Впервые были синтезированы ансамбли однодоменных частиц гексаферритов с высокой степенью замещения железа на алюминий, галлий, хром;

Впервые была детально изучена кристаллическая структура и микроструктура данных материалов;

Впервые были изучены полевые зависимости намагниченности и спектры естественного ферромагнитного резонанса данных соединений, в том числе при охлаждении до 5 К;

Впервые была получена керамика на основе замещённых гексаферритов М-типа, проявляющая коэрцитивную силу более 10 кЭ;

2

Впервые были изучены полевые зависимости намагниченности и спектры естественного ферромагнитного резонанса высококоэрцитивной керамики;

Впервые был обнаружен эффект скачкообразного изменения частоты ферромагнитного резонанса при спекании керамики.

#### Практическая и теоретическая значимость

В работе заложены теоретические основы получения однодоменных гексаферритов путём частичного замещения атомов железа на диамагнитные (A1<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>) и парамагнитные катионы (Cr<sup>3+</sup>), а также варьирования их магнитных свойств. Полученные в работе однодоменные частицы с высокими коэрцитивными силами могут использоваться для создания сред для магнитной записи информации, поглощения и преобразования электромагнитного излучения в беспроводных устройствах, создания магнитотвердых зондов для магнитно-силовой микроскопии. Высококоэрцитивная керамика может быть использована для создания постоянных магнитов и деталей для высокочастотных устройств.

Работа выполнена в рамках проектов РНФ № 20-73-10129, 21-79-10184, РФФИ № 21-53-12002, 20-33-90206, 20-02-00887.

#### Положения, выносимые на защиту:

1. Разработана методика получения однодоменных частиц замещённого гексаферрита стронция SrFe<sub>12-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>19</sub> (M = Al<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, x = 0 - 6). Показано, что при термолизе смесей цитратов и нитратов металлов (Sr, Fe, Al, Cr, Ga) образуются пористые оксидные прекурсоры. Термообработка таких прекурсоров при 1200 °C в течение 24 часов приводит к формированию однофазных гексаферритов с субмикронным размером частиц.

2. Показано, что ионы алюминия преимущественно замещают ионы железа в октаэдрических узлах 12k и 2a, в то время как ионы Ga<sup>3+</sup> заселяют позиции 4f<sub>1</sub>, 2a и 12k, а ионы Cr<sup>3+</sup> – позиции 2a, 12k и 4f<sub>2</sub>. Намагниченность насыщения, так же, как и температура Кюри, образцов монотонно снижается с увеличением содержания замещающего иона. Наибольшее падение намагниченности насыщения наблюдается в случае легирования алюминием, в то время как, она падает практически одинаково с *x* при легировании галлием, в то время как, она падает практически одинаково с *x* при легирования галлием, в то время как, она падает практически одинаково с *x* при легирования галлием.

3. Показано, что увеличение содержания алюминия (до степени замещения x = 5.5), галлия (до степени замещения x = 4) и хрома (до степени замещения x = 5.5) приводит к росту коэрцитивной силы и частоты естественного ферромагнитного резонанса материала: до 36 кЭ и 250 ГГц для алюминия, до 6.4 кЭ и 57 ГГц для галлия, до 15 кЭ и 129 ГГц для хрома. Полученные значения коэрцитивной силы 36 кЭ и частоты ЕФМР 250 ГГц являются рекордными среди ферритов при комнатной температуре. На основе этих частиц состава Sr<sub>0.54</sub>Ca<sub>0.46</sub>Fe<sub>6.5</sub>Al<sub>5.5</sub>O<sub>19</sub> получен композит с полимером, текстурированный в магнитном поле, коэрцитивная сила которого составила 40 кЭ при комнатной температуре.

4. Показано, что коэрцитивная сила и частота ферромагнитного резонанса для однодоменных частиц гексаферритов  $Sr_{1-x/12}Ca_{x/12}Fe_{12-x}Al_xO_{19}$  (x = 1.5-5.5) проходит через максимум при температуре, которая составляет около 0.4 от температуры Кюри. Для образца x = 5.5 коэрцитивная сила достигает 42 кЭ, а частота естественного ферромагнитного резонанса составляет 295 ГГц при 180 К.

5. Получена высококоэрцитивная керамика на основе однодоменных зёрен гексаферрита состава Sr<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>Fe<sub>8</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>19</sub>. Полученная керамика при плотности 70% обладает коэрцитивной силой 22.5 кЭ, а при плотности 95% – 18.2 кЭ. Обнаружен эффект скачкообразного роста частоты естественного ферромагнитного резонанса с 160 до 200 ГГц, который происходит при повышении температуры спекания керамики.

Достоверность результатов работы обеспечена комплексом признанных мировым научным сообществом физико-химических методов исследования и диагностики материалов. Анализ микроструктуры материалов проводили с помощью растровой и просвечивающей электронной микроскопии. Фазовый анализ образов приводили и далее везде при помощи рентгенофазового анализа, в частности, с использованием синхротронного рентгеновского излучения. Анализ особенностей кристаллического структуры, в частности распределения ионов в структуре гексаферрита, проводился путём моделирования дифрактограмм по методу Ритвельда. Измерение магнитных свойств проводилось с помощью СКВИД- и вибрационной магнитометрии. Определение температур Кюри образцов проводилось путём термогравиметрического анализа во внешнем магнитном поле. Измерение спектров поглощения образцов в миллиметровом диапазоне волн проводилось с помощью терагерцевой спектроскопии.

#### Публикации и апробация работы

По теме диссертационной работы было опубликовано 5 научных статей в международных журналах, индексируемых поисковыми системами Web of Science и Scopus. Результаты работы были представлены на 21 всероссийских и международных конференциях в виде устных и стендовых докладов, в том числе: «Современные тенденции развития функциональных материалов» (Сочи, Россия, 2021), 5th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering (Chisinau, Republic of Moldova, 2021), VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование» Молодёжная школа по радиоэкологии (Владивосток, Россия, 2021), The 3nd European conference on Novel Photonic, Орtoelectronic and Electronic Materials SPb-POEM2021 (Санкт-Петербург, Россия, 2021), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, Россия, 2016 – 2021), XI Конференция молодых учёных по общей и неорганической химии (Москва, Россия, 2021), 65th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials (Florida, USA, 2020), Всероссийская конференция с международным участием «Актуальные проблемы неорганической химии. К 150-летию Периодического закона Д.И. Менделеева» (Звенигород, Россия, 2019), VIII Конференция молодых учёных по общей и неорганической химии (Москва, Россия, 2018), 52-ая Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния ФКС-2018 (Сестрорецк, Россия, 2018), International Conference "Condensed Matter Research at the IBR-2 (Дубна, Россия, 2017), International Baltic Conference on Magnetism 2017 (Светлогорск, Россия, 2017), Moscow International Symposium on Magnetism (Москва, Россия, 2017), MSU-IFW-ILTPE Joint Workshop. Synthesis, Theoretical Examination and Experimental Investigation of Emergent Materials (Москва, Россия, 2017), VII Конференция Молодых Учёных по Общей и Неорганической Химии ИОНХ имени Курнакова РАН (Москва, Россия, 2017), VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодёжи (НАНО 2016) (Москва, Россия, 2016).

#### Личный вклад соискателя.

Личный вклад Горбачева Е.А. заключается в постановке цели и задач исследования, синтезе объектов исследования, планировании, подготовке и проведению части экспериментов по термогравиметрии во внешнем магнитном поле и рентгеновской дифракции, проведении уточнения структуры по методу Ритвельда, проведении части магнитных измерений, анализе и обработке данных магнитных измерений, рентгеновской дифракции, растровой и просвечивающей электронной микроскопии, построении графиков, написании текстов статей и их публикации, участии в научно-исследовательских конференциях.

#### Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, выводов и списка литературы. Работа изложена на 143 страницах, содержит 61 рисунок, 11 таблиц и 346 ссылок на литературные источники.

5

#### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

#### Введение

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулирована цель исследований, показана научная новизна и практическая значимость работы.

#### Обзор литературы

Обзор литературы разделён на четыре основные главы, первая из которых посвящена основам магнетизма материалов, вторая – высококоэрцитивным материалам, их структуре, методам синтеза, третья – методам синтеза гексаферритов М-типа, а в четвертой главе указываются выводы, которые можно сделать на основе анализа литературного обзора. В главе 2.1. рассматриваются основные физические характеристики магнитных материалов, в том числе присущие магнитотвердым материалам. В главе 2.2. представлены основные магнитотвердые материалы, такие как, основные редкоземельные магниты, на пример соединений на основе NdFeB и SmCo, интерметаллиды со структурой L10, ферриты (к данному классу относятся гексаферриты, которым и посвящена данная работа), а также экзотические магнитотвердые соединения. В главе 2.3 описаны основные методы синтеза гексаферритов М-типа, в частности однодоменных частиц. Особое внимание уделено цитратно-нитратному методу, который используется в данной работе для получения соответствующих материалов.

#### Экспериментальная часть

В экспериментальной части описаны методы синтеза исследуемых образцов (в частности, методика синтеза однодоменных частиц гексаферритов на основе цитратно-нитратного метода гомогенизации, текстурированного образца в полимере и высококоэрцитивной керамики, полученной путём спекания однодоменных частиц гексаферрита состава Sr<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>Fe<sub>8</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>19</sub>). Описана методика исследования кристаллической структуры образцов в том числе с помощью уточнения структуры по методу Ритвельда. Дифрактограммы образцов были получены на источниках синхротронного излучения: НИЦ КИСИ на станции «РСА» (Москва, Россия,  $\lambda = 0.7400$  Å), PSI SLS на станции «MS - X04SA» (Филлиген, Швейцария,  $\lambda$ = 0.5691 Å). Diamond Light Source (Англия) на станции «I12-JEEP» ( $\lambda$  = 0.2112 Å). Рентгенограммы образцов, содержащих хром были получены с использованием трех длин волн – одной нейтральной ( $\lambda = 0.5691$  Å) и двух, соответствующих краям поглощения хрома и железа: CrK ( $\lambda = 2.0798$  Å) и FeK ( $\lambda = 1.7485$  Å). Микроструктура образцов была изучена с помощью растровой электронной микроскопии на растровых электронных микроскопах: HeliosG4 CX Dual Beam FIB SEM (ThermoFisher), LEO Supra 50 VP и Carl Zeiss NVision 40. Химический анализ образцов был подтверждён с помощью растровой электронной микроскопии (РСМА). Магнитные гистерезисы были получены с помощью магнитометров: Quantum Design MPMS 7XL и Quantum Design PPMS 9T, в том силе при температурах ниже 300 К. Температуры Кюри были установлены путём термогравиметрии в постоянном магнитном поле на приборе Pyris Diamond TG/DTA (PerkinElmer). Спектры терагерцовой спектроскопии были получены с использованием прибора Menlo Systems TERA K15, в том числе при температурах ниже 300 К. Мессбауэровские спектры <sup>57</sup>Fe получали с использованием стандартного спектрометра, работающего в режиме с постоянным ускорением и оснащённым высокотемпературной печью.

#### Обсуждение результатов

Глава 4.1.1. Варьирование времени отжига при синтезе  $SrFe_8Al_4O_{19}$  посвящена влиянию времени отжига на микроструктуру, химический состав, магнитостатические и магнитодинамические свойства гексаферрита с номинальным составом  $SrFe_8Al_4O_{19}$ . Именно такой состав гексаферрита был выбран для изучения, поскольку, исходя из обзора литературы, данный состав имеет максимальную коэрцитивную силу [1]. Для синтеза однодоменных частиц легированных гексаферритов стехиометрические количества нитратов металлов и карбонатов растворяли далее везде в 50 мл дистиллированной воды. Затем лимонная кислота была добавлена к раствору так, чтобы ее количество моль превышало суммарное количество моль металлов в три раза. Полученный раствор нейтрализовался 25% раствором  $NH_3 \cdot H_2O$  при перемешивании. Затем раствор нагревали на песчаной бане для испарения воды и образования вязкого цитратного расплава, который сгорал до образования коричневого пористого порошка. Далее порошок помещали в платиновый тигель и производили нагрев от комнатной до конечной температуры (900–1400 °C) со скоростью 10 °/мин, и производили выдержку при этой температуре в течение 0–24 часов, после чего производилась закалка порошка на воздух.



**Рисунок 1.** а) Петли гистерезиса; б) зависимость коэрцитивной силы, частоты естественного ферромагнитного резонанса и среднего размера частиц от времени выдержки при 1200 °C.

В итоге было показано, что при временах выдержки 0–0.5 ч при температуре 1200 °С, образующийся гексаферрит имеет существенно большие параметры кристаллической решётки, чем описано в литературе для гексаферрита стронция с содержанием алюминия x = 4 [2]. Данный факт говорит о том, что данного времени недостаточно для протекания твердофазной реакции до конца. Но при этом при времени выдержки 0 часов образуются наночастицы со средним диаметром 100 нм, которые проявляют коэрцитивную силу в 14.5 кЭ и частоту естественного (то есть без приложения внешнего магнитного поля) ферромагнитного резонанса в 149 ГГц, что является рекордными на сегодняшний день показателями, зафиксированными для наночастиц гексаферритов. Далее с увеличением времени выдержки (t) 2–24 часа параметры кристаллической решётки соответствуют гексаферриту состава SrFe<sub>8</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>19</sub>. Средний размер частиц увеличивается до 460 нм с увеличением t, при этом коэрцитивная сила монотонно возрастает до 18.4 кЭ, а частота ЕФМР не изменяется и составляет 164 ГГц (рис. 1). Таким образом, подобрано оптимальное время получения гексаферритов, которое составило 24 часа при температуре 1200 °С.

Глава 4.1.2. Исследование твёрдого раствора  $Sr_{1-x/12}Ca_{x/12}Fe_{12-x}Al_xO_{19}$  (x = 0 - 6) посвящена синтезу однодоменных частиц гексаферритов стронция-кальция с частичным замещением железа на алюминий  $Sr_{1-x/12}Ca_{x/12}Fe_{12-x}Al_xO_{19}$  (x = 0-6), а также исследованию микроструктуры, кристаллической структуры, магнитостатических и магнитодинамических свойств данных материалов. Важным аспектом является тот факт, что было решено синтезировать гексаферриты из твёрдых растворов системы гексаалюминат кальция ( $CaAl_{12}O_{19}$ ) – гексаферрит стронция ( $SrFe_{12}O_{19}$ ). Это решение было принято на основании того, что в литературе отсутствуют удачные попытки получения высококоэрцитивных гексаферритов с содержанием алюминия больше 4. Из чего было выдвинута гипотеза о возможной трудности внедрения алюминия в гексаферрит из-за большой разницы ионных радиусов железа и алюминия. В свою же очередь кальций должен компенсировать искажения кристаллической решётки гексаферрита при внедрении алюминия, что должно приводить к образованию более термодинамически равновесного твёрдого раствора с более узким распределением частиц по химическому составу.

Синтез приводит к формированию однодоменных частиц гексаферрита со средними размерами 300–750 нм. Внедрение ионов  $Al^{3+}$  в структуру гексаферрита до x = 5.5 включительно приводит к росту коэрцитивной силы до 36 кЭ (рис. 2). Дальше увеличить коэрцитивную силу до 40 кЭ удаётся путём магнитного ориентирования данного образца (рис. 2). Ориентированный образец был изготовлен на основе однодоменных частиц гексаферрита состава x = 5.5, которые были предварительно перемолоты на шаровой мельнице. Частицы были диспергированы в нитроцеллюлозном лаке, разбавленном ацетоном, затем данную смесь

оставляли на сутки затвердевать в поле 6 Тл при комнатной температуре. Дальнейшее увеличение концентрации алюминия снижает коэрцитивную силу, в то время как намагниченность насыщения монотонно снижается на протяжении всего увеличения концентрации алюминия (рис. 2). Ионы  $Al^{3+}$  преимущественно заселяют октаэдрические позиции железа 2*a*, и 12*k*, например, для x = 6 доля алюминия в данных позициях составляет 90 и 65 %, соответственно, что приводит к существенному снижению намагниченности насыщения (рис. 1). Частота естественного ферромагнитного резонанса достигает максимального значения 250 ГГц для образца с x = 5.5, до этого с увеличением содержания алюминия она монотонно увеличивается.



**Рисунок 2.** а) Рентгенограммы образцов гексаферритов  $Sr_{1-x/12}Ca_{x/12}Fe_{12-x}Al_xO_{19}$ ; б) Параметры кристаллической решётки в зависимости от *x*; в) Объем кристаллической решётки в зависимости от *x*; г) Содержание алюминия в позициях железа в зависимости от *x*.



**Рисунок 3.** Петли магнитных гистерезисов для гексаферритов состава  $Sr_{1-x/12}Ca_{x/12}Fe_{12-x}Al_xO_{19}$ (x = 0-5) (a), x = 5.75 и 6 (г); б) Зависимость коэрцитивной силы и намагниченности насыщения в зависимости от x; в) Петли магнитных гистерезисов для однодоменных частиц гексаферрита состава x = 5.5 и для данных частиц, ориентированных в магнитном поле.

Глава 4.1.3. Температурные зависимости магнитных свойств посвящена исследованию магнитостатических и магнитодинамических свойств однодоменных частиц гексаферритов стронция-кальция, легированных алюминием.

Согласно магнитным измерениям петли гистерезисов всех образцов имеют форму характерную для ансамбля Стонер-Вольфартовских частиц с  $M_R/M_S \approx 0.5$  [3] во всем температурном интервале 5–390 К (рис. 4а-е). Намагниченность насыщения ( $M_S$ ) монотонно увеличивается со снижением температуры в случае всех образцов (рис. 4ж), тогда как зависимость коэрцитивной силы ( $H_C$ ) от температуры носит более сложный характер. Только

для образца x = 1.5 коэрцитивная сила монотонно снижается с уменьшением температуры (рис. 4ё), тогда как для образцов с более высокой концентрацией алюминия x = 3-5.5 зависимости  $H_C(T)$  проходят через максимумы при определенных температурах (рис. 4.6ё). Стоит отметить, что поле анизотропии (то есть и коэрцитивная сила) для чистого гексаферрита проходит через максимум при температуре около 500 К. Из рисунка 4 отчётливо видно, что с увеличением x максимум зависимости  $H_C(T)$  сдвигается в более низкие температуры. Максимумы коэрцитивных сил составляют: 9 (x = 1.5), 16.3 (x = 3), 21 (x = 4), 27 (x = 4.5), 31 (x = 5), и 42 кЭ (x = 5.5) при 390, 350, 300, 250, 200, и 180 К, соответственно. Последнее значение является рекордом для разориентированных однодоменных частиц ферритов.



Рисунок 4. Петли магнитных гистерезисов (а–е) для однодоменных частиц гексаферритов состава  $Sr_{1-x/12}Ca_{x/12}Fe_{12-x}O_{19}$  (x = 1.5-5.5), зависимости коэрцитивной силы ( $H_C$ ) (ё) и намагниченности насыщения ( $M_S$ ) (ж) от температуры.

Высокое поле анизотропии ( $H_A$ ) означает не только высокие коэрцитивные силы, но и высокие частоты естественного ферромагнитного резонанса. Таким образом, с помощью терагерцовой спектроскопии были исследованы спектры поглощения образцов в диапазоне частот 50–1000 ГГц. Было показано, что поведение частоты ЕФМР с температурой коррелирует с зависимостью  $H_C(T)$  (рис. 5). Максимальная частота наблюдается для образца x= 5.5 и составляет 292 ГГц при температуре 180 К. На данный момент это является наивысшей частотой ЕФМР.



**Рисунок 5.** а) Зависимость частоты естественного ферромагнитного резонанса от температуры для образцов гексаферритов  $Sr_{1-x/12}Ca_{x/12}Fe_{12-x}Al_xO_{19}$ ; б) Сравнение зависимостей коэрцитивных сил от температуры для образцов на основе эпсилон-оксида железа и гексаферрита x = 5.5, полученного в данной работе. Данные по фазе  $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были взяты из статей [4–6].

Максимумы коэрцитивных сил и частот ЕФМР на зависимостях  $H_C(T)$  и  $f_r(T)$  связаны с поведением зависимостей константы магнитокристаллической анизотропии и намагниченности насыщения от температуры, как и  $f_r(T) \sim H_C(T) \sim H_A(T) \sim K_1(T)/M_S(T)$ . Поскольку на зависимости  $H_A(T)$  для чистого гексаферрита [7] существует максимум примерно на 60% от температуры Кюри гексаферрита, то, так как  $M_S(T)$  и  $K_1(T)$  являются убывающими с T функциями, от  $T_C$  до  $0.4T_C K_1(T)$  возрастает быстрее, чем  $M_S(T)$ . При  $T \approx 0.4T_C$ они меняются местами. С увеличением содержания алюминия температура Кюри образцов уменьшается, следовательно, также уменьшается и температура максимума  $H_C(T)$ .

На рисунке 56 приведено сравнение зависимости коэрцитивной силы от температуры для эпсилон-оксида железа, для ориентированных частиц эпсилон-оксида железа, легированных

родием и гексаферрита состава x = 5.5, полученного в данной работе. Как видно из рисунка, коэрцитивные силы для разориентированного порошка гексаферрита сопоставимы с коэрцитивными силами для ориентированного порошка эпсилон-оксида железа, легированного алюминием, однако с понижением температуры эксперимента коэрцитивная для гексаферрита слабо изменяется, тогда как из-за серии магнитных сила переориентационных переходов коэрцитивная сила эпсилон-оксида железа снижается более чем в 4 раза.

Глава 4.4. Однодоменные частицы гексаферритов, легированных галлием посвящена синтезу однодоменных частиц гексаферритов стронция с частичным замещением железа на галлий, а также исследованию микроструктуры, кристаллической структуры, магнитостатических и магнитодинамических свойств данных материалов. Галлий является ближайшим аналогом алюминия [8], легирование которым, как было показано в предыдущей главе приводит к рекордному увеличению коэрцитивной силы для гексаферритов.



**Рисунок 6.** а) Петли магнитных гистерезисов образцов  $SrFe_{12-x}Ga_xO_{19}$  (x = 0-6); б) Зависимость коэрцитивной силы ( $H_C$ ) и намагниченности насыщения ( $M_S$ ) от концентрации галлия (x).

Синтез приводит к формированию однодоменных частиц гексаферрита со средними размерами 360–560 нм. Внедрение ионов Ga<sup>3+</sup> в структуру гексаферрита до x = 4 приводит к росту коэрцитивной силы до 6.4 кЭ; дальнейшее увеличение концентрации галлия снижает коэрцитивную силу, в то время как намагниченность насыщения монотонно снижается на протяжении всего увеличения концентрации галлия. Ионы Ga<sup>3+</sup> преимущественно заселяют позиции железа 2*a*, 4*f*<sub>1</sub>, 12*k* и 2*b*, например, для x = 6 доля галлия в данных позициях составляет 70, 64, 52 и 43 %, соответственно, что приводит к снижению магнитной анизотропии и умеренному снижению намагниченности насыщения. Частота естественного ферромагнитного резонанса достигает максимального значения 57 ГГц для образца с x = 3.

Глава 4.5. Однодоменные частицы гексаферритов, легированных хромом посвящена синтезу однодоменных частиц гексаферритов стронция с частичным замещением железа на хром, а также исследованию микроструктуры, кристаллической структуры, магнитостатических и магнитодинамических свойств данных материалов. Теоретически внедрение Cr<sup>3+</sup>, как парамагнитного иона с меньшим магнитным моментов, чем у Fe<sup>3+</sup>, должно приводить к понижению намагниченности насыщения и увеличению коэрцитивной силы.



**Рисунок 7.** а) Дифрактограммы образцов гексаферритов; зависимость параметров кристаллической решётки фазы гексаферрита от содержания хрома (x) (б,в); г) распределение хрома по позициям железа в зависимости от x.

Синтез приводит к формированию однодоменных частиц гексаферрита со средними размерами 400–700 нм. Внедрение ионов  $Cr^{3+}$  в структуру гексаферрита до x = 5.5 приводит к росту коэрцитивной силы до 14.5 кЭ (рис. 8). Дальнейшее увеличение концентрации хрома снижает коэрцитивную силу, в то время как намагниченность насыщения монотонно снижается на протяжении всего увеличения концентрации хрома. Ионы  $Cr^{3+}$ 

преимущественно заселяют позиции железа 2a, 12k и  $4f_2$ , например, для x = 6 доля хрома в данных позициях составляет 80, 64 и 56 % (рис. 7), соответственно, что приводит к умеренному снижению намагниченности насыщения. Частота естественного ферромагнитного резонанса монотонно возрастает с увеличением содержания хрома и достигает максимального значения 129 ГГц для образца с x = 5.5, при x = 6 резонансного поглощения в исследуемом диапазоне не наблюдается.



**Рисунок 8.** а) Петли магнитных гистерезисов образцов  $SrFe_{12-x}Cr_xO_{19}$  (x = 0-6); б) Зависимость коэрцитивной силы ( $H_C$ ) и намагниченности насыщения ( $M_S$ ) от концентрации хрома (x).

*Глава* 4.6. *Сравнение замещений различными трёхвалентными катионами* посвящена сравнению особенностей кристаллической структуры, а также магнитных свойств однодоменных частиц гексаферритов, легированных алюминием, галлием и хромом.

Легирование каждым ионом из триады приводит к падению температуры Кюри гексаферрита (рис. 9а). Это связанно с тем, что в каждом случае уменьшается количество электронов в соединении, которые могут принять участие в обменном взаимодействии. Поскольку на величину температуры Кюри влияют также и расстояния между ионами, то, чтобы нивелировать влияние объёмов, температура Кюри была приведена на объем элементарной ячейки (9б). Практически одинаковая скорость падения  $T_{\rm C}$  с x в случае легирования хромом и алюминием связана с тем, что алюминий сжимает элементарную ячейку сильнее, чем хром, а хром по сравнению с алюминием вносит неспаренные электроны в обменное взаимодействие в гексаферрите. В случае галлия падание температуры Кюри наибольшее так как: уменьшается количество электронов, участвующих в обменном взаимодействии; галлий существенно входит в позицию 4f<sub>1</sub> со скомпенсированным магнитным моментом (рис. 10).

Из рисунка 4.18а видно, что внедрение алюминия приводит наибольшему росту коэрцитивной силы, который заканчивается при x = 5.5. Это связано с тем, что намагниченность насыщения гексаферрита падает сильнее в случае легирования алюминием (11б). Обуславливается это тем, что остальные катионы, в отличие от алюминия, в значительной степени идут в позиции железа с магнитным моментом, противоположным моменту ячейки (4f<sub>1</sub> и 4f<sub>2</sub>) (рис. 10). Однако, при сравнении галлия и хрома, в случае хрома коэрцитивная силы все же возрастает, тогда как в случае галлия возрастает незначительно. По всей видимости это связано с тремя факторами. Во-первых, существенная часть галлия идёт в позицию 2b (рис. 10), которые вносят наибольший вклад в магнитокристаллическую анизотропию гексаферрита. Во-вторых, галлий, имея наибольший радиус из этой тройки, меньше всего сжимает ячейку (рис. 4.14а), что приводит к ослаблению диполь-дипольного и обменного взаимодействий между атомами железа, что приводит к большему падению температуры Кюри и, скорее всего, константы магнитокристаллической анизотропии. Втретьих, Cr<sup>3+</sup> имеет три неспаренных электрона, которые могут участвовать в обменном и диполь-дипольном взаимодействиях, что должно повышать магнитную анизотропию по сравнению с легированием диамагнитными ионами.



**Рисунок 9.** Зависимость температуры Кюри (а) и температуры Кюри, приведённой на объем элементарной ячейки, (б) от содержания легирующего иона.



**Рисунок 10.** Содержание легирующего иона в позициях железа в гексаферритах  $SrFe_{12-x}A_xO_{19}$ , x = 6.

Частицы переходят в полидоменное состояние, когда отношение  $M_R/M_S$  становится существенно ниже 0.5. В случае алюминия это происходит при x = 5.75, галлия – x = 5.5, хрома – x = 6 (рис. 11в).



**Рисунок 11.** Зависимость коэрцитивной силы (а), намагниченности насыщения (б) и прямоугольности петли гистерезиса (б) от содержания и природы легирующего иона.

Глава 4.7. Высококоэрцитивная керамика на основе Sr<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>Fe<sub>8</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>19</sub> посвящена разработке методики получения высококоэрцитивной керамики на основе однодоменных частиц гексаферрита М-типа.

Для получения высококоэрцитивной керамики сначала был синтезирован порошок гексаферрита состава Sr<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>Fe<sub>8</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>19</sub>, состоящий из однодоменных частиц. Затем порошок однодоменных частиц подвергался прессованию при давлении 5 атмосфер с дальнейшем спеканием на воздухе при 1200–1500 °C в течение 30 минут (рис. 9). Далее производилась закалка образца на воздух.



**Рисунок 9.** Схема синтеза керамики на основе однодоменных частиц  $Sr_{0.67}Ca_{0.33}Fe_8Al_4O_{19}$ . (i) Приготовление и нейтрализация цитратно-нитратного раствора; (ii) получение цитратного расплава путём упаривания цитратно-нитратного раствора, самовозгорание расплава с образованием пористого прекурсора. (iii) Отжиг пористого прекурсора для получения порошка однодоменных частиц гексаферрита; (iv) формование порошка в таблетки, после чего производится отжиг таблеток для получения керамики.

В данной работе впервые была разработана методика получения плотной керамики без редкоземельных элементов, проявляющая гигантские значения коэрцитивной силы при комнатной температуре. Данный подход является простым в реализации и масштабируемым, и основан на спекании однодоменных частиц гексаферрита Sr<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>Fe<sub>8</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>19</sub>, имеющих большой критический диаметр, что является ключевым фактором сохранения магнитотвердых свойств материала после спекания. Показано, что до 1400 °С фазовый состав образцов не изменяется и соответствует замещённому гексаферриту. Выше 1400 °С происходит образование примесных фаз: магнетита и второго гексаферрита, при этом параметры решётки основной фазы гексаферрита начинают снижаться (рис. 11а,б). Средний размер кристаллитов монотонно увеличивается с увеличением температуры термической обработки керамики (рис. 11в,г,д). При температуре 1425 °С и выше образуются области вторичной кристаллизации, соответствующие монокристаллам гексаферрита (рис. 11е). Максимальная коэрцитивная сила 22.5 кЭ получена для образца с относительной плотностью 67% со спеканием при 1300 °С, тогда как при 1400 °C образец керамики имеет относительную плотность 95% и коэрцитивную силу 18.2 кЭ (рис. 11). Частота естественного ферромагнитного резонанса для образцов, полученных при температуре 1300 °С и ниже, составляет 160 ГГц, а при увеличении температуры спекания на 50 градусов и выше она меняется скачком до 200 ГГц (рис. 12). Такой эффект повышения частоты ЕФМР при повышении плотности материала был обнаружен впервые. Были проверены гипотезы возникновения скачка ЕФМР. В частности, с помощью

Мессбауэровской спектроскопии не было обнаружено  $Fe^{2+}$  в образцах после скачка, полученного при 1400 °C (с пределом обнаружения 0.5 атомных %). Наличие  $Fe^{2+}$  в структуре гексаферрита должно приводить к повышению магнитной анизотропии из-за ненулевого орбитального момента  $Fe^{2+}$ .



**Рисунок 10.** a - 6) Параметры элементарной ячейки фаз гексаферрита и фазовый состав керамики в зависимости от температуры отжига ( $T_s$ ) (HF1, HF2 – фазы со структурой гексаферрита М-типа, m – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, h –  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); в – е) Изображения РЭМ высокодисперсного порошка гексаферрита, полученного при 1200 °C, и керамик, полученных при 1300 °C, 1400 °C и 1450 °C, соответственно.



**Рисунок 11.** а) Петли магнитных гистерезисов образцов керамик, полученных при различных температурах спекания ( $T_s$ ); б) Зависимость параметров петель гистерезиса от температуры спекания: коэрцитивная сила ( $H_C$ ), намагниченность насыщения ( $M_s$ ), остаточная намагниченность ( $M_r$ ).



Рисунок 12. а) Спектры действительной ( $\mu$ ') и мнимой ( $\mu$ ") частей магнитной проницаемости  $\mu^* = \mu' + i\mu''$  образцов керамики состава Sr<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>Fe<sub>8</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>19</sub>, полученной при различных температурах спекания. б) Зависимость параметров линии ферромагнитного резонанса, аппроксимированной уравнением Лоренциана  $\mu^*(f) = \Delta \mu f_r^2 (f_r^2 - f^2 + ifT)^{-1}$  в зависимости от температуры отжига: частота резонанса ( $f_r$ ), магнитный вклад ( $\Delta \mu$ ), фактор затухания ( $\Gamma$ ). Экспериментальная ошибка определения положения частоты ферромагнитного резонанса меньше ±3 ГГц.

Также была проверена гипотеза о многодоменности частиц, что должно приводить к существенному вкладу размагничивающего поля в эффективное поле материала. Однако было показано, что величина размагничивающего поля при имеющейся намагниченности материала не превышает 2% от поля анизотропии гексаферрита. Таким образом, данное явление не должно влиять на положение линии ЕФМР.

Данное явление интересно тем, что при нем происходит рост частоты EФMP, но при этом не снижается добротность линии поглощения, что обычно происходит при легировании алюминием для повышения частоты. Данный эффект также интересен для создания устройств с перенастраиваемой частотой EФMP. А объяснение природы данного явления может стать ключом для создания таких устройств из других материалов, проявляющих ферромагнитный резонанс.

#### Выводы

1. Разработана методика получения замещённого гексаферрита стронция  $SrFe_{12-x}M_xO_{19}$  (M =  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ , x = 0-6) в виде субмикронных монокристаллических частиц, образующих слабопечёные агрегаты. Уточнены кристаллические структуры соединений, определено распределение легирующих катионов по кристаллографическим позициям, исследованы магнитные свойства образцов. Полученные магнитные характеристики свидетельствуют об однодоменной природе частиц.

2. Ионы алюминия преимущественно замещают железо в октаэдрических позициях 12k и 2a. Увеличение содержания алюминия в структуре гексаферрита приводит к монотонному падению как намагниченности насыщения, так и температуры Кюри. Коэрцитивная сила монотонно увеличивается от 4.4 кЭ (x = 0) до 36 кЭ для (x = 5.5), а частота естественного ферромагнитного резонанса при этом возрастает от 51 до 250 ГГц. У ориентированной магнитной плёнки на основе однодоменных частиц гексаферрита состава Sr<sub>0.56</sub>Ca<sub>0.44</sub>Fe<sub>6.5</sub>Al<sub>5.5</sub>O<sub>19</sub> коэрцитивная сила возрастает до 40 кЭ при прямоугольности петли гистерезиса равной 0.85.

3. Ионы галлия преимущественно замещают железо в октаэдрических позициях 12k, 2a и тетраэдрических позициях 4f<sub>1</sub>. Увеличение содержания галлия в структуре гексаферрита приводит к монотонному падению намагниченности насыщения и температуры Кюри. Коэрцитивная сила проходит через максимум 6.4 кЭ при x = 4 и далее уменьшается. Максимум частоты естественного ферромагнитного резонанса 57 ГГц наблюдается при x = 3.

4. Ионы хрома преимущественно внедряются в октаэдрические позиции атомов железа 12k, 2a и 4f<sub>2</sub>. Увеличение содержания хрома в структуре гексаферрита приводит к монотонному падению намагниченности насыщения и температуры Кюри. Коэрцитивная сила увеличивается до 15 кЭ (при x = 5.5), а частота естественного ферромагнитного резонанса при этом составляет 129 ГГц.

5. Коэрцитивная сила и частота ферромагнитного резонанса для однодоменных частиц гексаферритов  $Sr_{1-x/12}Ca_{x/12}Fe_{12-x}Al_xO_{19}$  (x = 1.5-5.5) проходит через максимум при температуре, которая составляет около 0.4 от температуры Кюри. Максимальные характеристики достигаются для образца x = 5.5 при температуре 180 К. Коэрцитивная сила при этой температуре составляет 42 кЭ, а частота естественного ферромагнитного резонанса – 295 ГГц.

6. Разработана методика получения высококоэрцитивной керамики на основе однодоменных зёрен гексаферрита состава Sr<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>Fe<sub>8</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>19</sub>. Полученная керамика при плотности 70% обладает коэрцитивной силой 22.5 кЭ, а при плотности 95% – 18.2 кЭ. Обнаружен эффект скачкообразного роста частоты естественного ферромагнитного резонанса с 160 до 200 ГГц, который происходит при повышении температуры спекания керамики.

#### ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Научные статьи, опубликованные в журналах Scopus, WoS, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:

- Gorbachev E.A., Trusov L.A., Alyabyeva L.N., Roslyakov I.V., Lebedev V.A., Kozlyakova E.S., Magdysyuk O.V., Sobolev A.V., Glazkova I.S., Beloshapkin S.A., Gorshunov B.P., Kazin P.E. High-coercivity hexaferrite ceramics featuring sub-terahertz ferromagnetic resonance // *Materials Horizons*. 2022. DOI: 10.1039/D1MH01797G. Импакт-фактор Web of Science 13.266. (50%)
- Gorbachev E.A., Trusov L.A., Wu M., Vasiliev A.V., Svetogorov R., Alyabyeva L.N., Lebedev V.A., Sleptsova A.E., Karpov M.A., Mozharov Ya., Gorshunov B.P., Kazin P.E. Submicron particles of Ga-substituted strontium hexaferrite obtained by citrate autocombustion method // *Journal of Materials Chemistry C*. 2021. Vol. 9. P. 6173-6179. DOI: 10.1039/D1TC03381F. Импакт-фактор Web of Science - 7.393. (50%)
- Sleptsova A.E., Alyabyeva L.N., Gorbachev E.A., Kozlyakova E.S., Karpov M.A., Xinming C., Vasiliev A.V., Gorshunov B.P., Prokhorov A.S., Kazin P.E., Trusov L.A. Tuning the morphology and magnetic properties of single-domain SrFe<sub>8</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>19</sub> particles prepared by citrate auto-combustion route // Mendeleev Communications. 2021. Vol. 31. P. 221–223. Импакт-фактор Web of Science 1.786. (30%)
- Gorbachev E.A., Trusov L.A., Sleptsova A.E., Kozlyakova E.S., Alyabyeva L.N., Yegiyan S.R., Prokhorov A.S., Lebedev V.A., Roslyakov I.V., Vasiliev A.V., Kazin P.E. Hexaferrite materials displaying ultra-high coercivity and sub-terahertz ferromagnetic resonance frequencies // Materials Today. 2020. Vol. 32. P. 13 – 18. Импакт-фактор Web of Science -31.040. (50%)
- Trusov L.A., Gorbachev E.A., Lebedev V.A., Sleptsova A.E., Roslyakov I.V., Kozlyakova E.S., Vasiliev A.V., Dinnebier R.E., Jansen M., Kazin P.E. Ca-Al double substituted strontium hexaferrites with giant coercivity // Chemical Communications. 2018. Vol. 54. P. 479-482. Импакт-фактор Web of Science 6.222. (40%)

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность своим научным руководителям младшему научному сотруднику Трусову Л.А. и профессору Казину П.Е., а также коллективу лаборатории неорганического материаловедения под руководством Гудилина Е.А., в частности сотруднику Васильеву А.В. за помощь в магнитометрических измерениях, обучению работы на установках и за оказание технической поддержки состоянию лаборатории, сотруднику Елисееву А.А. за дачу ценных советов и обучению работе на установке для индукционной магнитометрии, аспирантам Слепцовой А.Е. и Карпову М.А. за помощь в синтезе и подготовке существенной части образцов к измерениям. Старшему научному сотруднику Рослякову И.В. за проведение сканирующей электронной микроскопии образцов и ДОЭ анализа образцов. Сотруднице физического факультета МГУ Козляковой Е.С. количества измерений за проведение колоссального образцов на СКВИД-И вибромагнитометре. Научному сотруднику Лимерикского университета (Ирландия) Лебедеву В.А. за проведение съёмки микрофотографий сканирующий и просвечивающей электронной микроскопий для части образов. Научному коллективу лаборатории терагерцовой спектроскопии МФТИ (г. Долгопрудный) и лично Горшунову Б.П. и Алябьевой Л.Н. за исследование образцов с помощью терагерцовой спектроскопии и обработку спектров. Автор также особо благодарен всем родным и близким за веру в него и поддержку на протяжении всего этого долгого и нелёгкого пути.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Luo H. et al. Physical and magnetic properties of highly aluminum doped strontium ferrite nanoparticles prepared by auto-combustion route // J. Magn. Magn. Mater. Elsevier, 2012. Vol. 324, № 17. P. 2602–2608.
- Wang H.Z. et al. Tailoring structure and magnetic characteristics of strontium hexaferrite via Al doping engineering // J. Magn. Magn. Mater. 2017. Vol. 422. P. 204–208.
- Stoner E.C., Wohlfarth E.P. A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys // Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A. Math. Phys. Sci. 1948. Vol. 240. P. 599–642.
- Tseng Y.C. et al. Nonzero orbital moment in high coercivity ε-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and low-temperature collapse of the magnetocrystalline anisotropy // Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys. 2009.
- Ohkoshi S.I. et al. Large Coercive Field of 45 kOe in a Magnetic Film Based on Metal-Substituted ϵ-Iron Oxide // J. Am. Chem. Soc. 2017. Vol. 139, № 38. P. 13268–13271.
- 6. Namai A. et al. Hard magnetic ferrite with a gigantic coercivity and high frequency millimetre wave rotation // Nat. Commun. Nature Publishing Group, 2012. Vol. 3, № 1. P. 1035.
- Kojima K. Handbook of Magnetic Materials Vol. 3 // Handbook of Ferromagnetic Materials / ed. Wohlfarth E.P. North-Holland Publishing Company, 1982. Vol. 3.
- 8. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallogr. Sect. A. 1976. Vol. 32, № 5. P. 751–767.