

УДК 537.622.6:53.06

РАДИАЦИОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ

© 2025 г. Е. Д. Шипкова^{1,*}, Н. С. Перов¹, Р. А. Макарьин¹, А. Ю. Пунда²,
В. Е. Живулин², Д. А. Винник^{2,3,4}, М. К. Салахитдинова⁵,
Э. М. Ибрагимова⁶, А. Б. Грановский^{1,5,7}

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», Москва, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский
государственный университет (Национальный исследовательский университет)», Челябинск, Россия

³Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский
физико-технический институт (Национальный исследовательский университет)», Москва, Россия

⁴Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный университет», Санкт-Петербург, Россия

⁵Самаркандский государственный университет имени Шарофа Рашидова, Самарканд, Узбекистан

⁶Институт ядерной физики Академии наук Республики Узбекистан, Ташкент, Узбекистан

⁷Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт теоретической и прикладной
электродинамики Российской академии наук», Москва, Россия

*E-mail: Shipkova_liza@mail.ru

Поступила в редакцию 15.11.2024 г.

После доработки 14.12.2024 г.

Принята к публикации 30.12.2024 г.

Изучено влияние гамма-облучения и электронного облучения на кристаллическую структуру и магнитные свойства гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (твердофазный синтез). Облучения вызвали изменения соотношения кристаллических фаз и размеров кристаллитов, в результате чего изменились основные параметры петли гистерезиса: коэрцитивная сила, остаточная намагниченность, намагниченность насыщения. Эти изменения носили немонотонный характер в зависимости от дозы особенно сразу после облучения. В частности, измеренная при 300 К намагниченность насыщения после γ -облучения образца дозой $2.1 \cdot 10^7$ Р снизилась от исходной величины 52.5 эме/г до ≈ 40.2 эме/г.

Ключевые слова: гексаферрит бария, гамма-облучение, электронное облучение, кристаллическая структура, магнитные свойства.

DOI: 10.31857/S0367676525040145, EDN: GTPZCA

ВВЕДЕНИЕ

Для практических целей одним из наиболее интересных классов материалов с точки зрения магнитных свойств являются ферриты [1]. В зависимости от кристаллической структуры ферриты делят на 4 основных типа: ферриты-шпинели, ферриты-гранаты, гексаферриты и ортоферриты [2]. Каждый из типов структуры обладает своими характерными преимуществами. Сочетание целого ряда уникальных характеристик дает возможность применять их во множестве областей. Так, ферриты широко используются в магнитной записи информации и системах экранирования магнитных полей [3]. В нашей работе мы использовали гексагональные ферриты бария со структурой магнетоплюмбита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

С практической точки зрения привлекательность гексаферрита бария обусловлена высокими значениями температуры Кюри, намагниченности насыщения и магнитной проницаемости. Большая величина электрического сопротивления в совокупности с превосходными коррозионной и химической стойкостями делает эти материалы перспективными для применений в различных устройствах СВЧ электроники [4]. Техническое исполнение ферритовых устройств определяет принцип действия, назначение, диапазон частот и допустимый уровень мощности, а также конструкцию и размер элементов в микроволновых устройствах в диапазоне частот от 1 до 100 ГГц [5, 6].

Исследования гексаферритов бария показали также наличие у них высокой термической ста-

бильности. Благодаря этому свойству еще одной потенциальной областью их приложений является биомедицина. Из перспективных для исследования направлений можно выделить протезирование, магнитную терапию раковых опухолей и точечную доставку лекарств [7, 8].

Новые возможности открываются при использовании ферритов при разработке композитных материалов нового класса — мультиферроиков, обладающих одновременно несколькими типами упорядоченной структуры, как магнитной, так и электрической [9, 10].

Известно, что магнитные характеристики материала определяются на этапе синтеза [11, 12]. Поскольку те или иные свойства могут быть в зависимости от предполагаемой области применения как преимуществами, так и недостатками, очень важно синтезировать магнитный материал правильным образом. Гексагональные ферриты бария можно получить рядом разработанных методов, среди которых наиболее популярными являются твердофазный синтез [13], автогорение [14], механическое легирование и активация [15], а также керамический метод [16]. В настоящей работе образцы были получены путем твердофазного синтеза.

Востребованность гексаферритов бария обуславливает необходимость исследования их магнитных свойств в различных условиях. Одним из новых направлений является исследование изменения магнитных свойств гексагональных ферритов бария в результате воздействия радиации. Хорошо известно, что облучение электронами, ионами, ионизирующими частицами, гамма-квантами может существенно изменить структурные, механические и магнитные свойства облучаемого материала. Для магнитных материалов такие исследования немногочисленны (см. [17, 18, 19] и ссылки в этих работах), а для ферритов нам известна лишь единичная попытка облучения нейтронами [20] и работа по исследованию поглощательной способности γ -облучения [21]. Основным механизмом влияния облучения является возникновение радиационных дефектов, но кроме этого важную роль играет нагрев до высоких температур, а для гамма-облучения фотоэффект и рассеяние Комптона. При этом облучение может инициировать возникновение дальнего магнитного порядка за счет возникновения магнитных моментов на дефектах или разорванных связях, перехода из антиферромагнитного состояния в ферромагнитное за счет раскомпенсации магнитных моментов подрешеток при дефектообразовании [22], либо изменения магнитных свойств ферритов при ионизации ионов железа в состояниях Fe^{2+} и Fe^{3+} , обладающих разными магнитными моментами, или изменения магнитного момента подрешеток при хаотизации распределения ионов Fe. Перспективность исследований влияния различных типов радиаци-

онного воздействия на свойства ферритов обусловлена тем, что радиационное воздействие может целенаправленно изменять их структурные и магнитные свойства как в процессе, так и после изготовления, оптимизируя их под конкретную задачу.

С другой стороны, важность этого исследования определяется бурным развитием космической промышленности [23, 24]. В околоземное пространство с повышенным уровнем радиации запускается все больше космических аппаратов, станций и спутников, оснащенных сложными и чувствительными приборами. Обеспечение корректной работы устройств при таких условиях требует детального понимания влияния космической и солнечной радиации на структурные и магнитные свойства материалов. Поскольку гамма и электронное облучение являются доминирующими на околоземных орбитах и более доступными для проведения безопасных экспериментов с ферритами, то целью настоящей работы является изучение влияния этих типов облучения на кристаллическую структуру и магнитные свойства ферритов со сложной гексагональной структурой на основе бария.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА

Методом твердофазного синтеза были изготовлены 10 образцов одного состава. В качестве исходных компонентов для синтеза использовали порошки BaCO_3 , Fe_2O_3 с квалификацией ЧДА (чистый для анализа). Вещества смешивали в стехиометрических отношениях и перетирали в агатовой ступе до гомогенного состояния. После перетирания смесь прессовали в таблетки в металлической пресс-форме диаметром 20 мм в лабораторном гидравлическом прессе с усилием в 5 т/см^2 . Полученные таблетки помещали в высокотемпературную печь на платиновой подложке для исключения химического взаимодействия синтезируемых веществ с элементами. Синтез проводили при 1350°C в течении 5 часов, с последующим охлаждением в печи до полного остывания. Из полученных заготовок одного состава вырезали 10 пластин с близкими размерами $10 \times 5 \times 2 \text{ мм}^3$, подходящими для исследований.

Магнитные свойства образцов были измерены сразу после облучения (через час) с помощью Гауссметра (Gaussmeter Model GM2). Повторные измерения проводили после 6-месячной релаксации кристаллической решетки образцов после образования изначально нестабильных дефектов при комнатной температуре на вибрационном магнитометре VSM серии LakeShore 7407 (США) в полях до 16 кЭ. Для измерений от каждой пластины был отделен небольшой фрагмент с размерами $1 \times 5 \times 2 \text{ мм}^3$. Образцы взвешивали на электронных весах и крепили на держателе магнитометра с помощью тефлоновой ленты.

Структуру исследовали до и после облучения используя рентгеновский дифрактометр Rigaku Ultima IV (Cu K α , 40 кВ, 30 мА; $\lambda = 0.1542$ нм) при скорости записи 2° в минуту в интервале углов $2\theta = 5-90^\circ$.

Образцы площадью 1 см^2 облучались на воздухе в γ -поле ^{60}Co с изотропной 4π -геометрией при мощности дозы 84 Р/с ($0.8 \cdot 10^{12}$ квант/ см^2) при температуре 323 К (Институт ядерной физики АН Узбекистана, ИЯФ). Облучение гамма-квантами с энергией 1.17 и 1.33 МэВ достаточно, чтобы инициировать вторичную ионизацию и, кроме того, возбудить колебания ядер Ba, Fe, O, тем самым вызывая смещения атомов из узлов решетки. Облучение электронами проводилось на ускорителе при энергии электронов 5 МэВ и плотности тока пучка 1 мкА/см^2 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные данные

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) при облучении представлены на рис. 1а и 1б. Исходный необлученный образец (черная линия) представляет собой однофазную структуру, соответствующую контрольному спектру (набор вертикальных линий на оси абсцисс) гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. В результате облучения, как гамма-квантами, так и электронами, наблюдается возникновение дополнительных фаз, на рис. 1а,б они помечены звездочками и кружочками.

При облучении сходящимся на образец γ -пучком (рис. 1б) достигается наибольшая плотность облучения внутри пластинок ферритов, в результате кристаллическая решетка повреждается и нагревается, что достаточно для

структурно-фазовых переходов. Анализ рентгеноструктурных спектров гексаферрита бария показывает, что γ -облучение дозой $2.1 \cdot 10^7 \text{ Р}$ вызвало увеличение объема основной структурной фазы $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ за счет уменьшения фазы $\text{Ba}_2\text{Fe}_{30}\text{O}_{46}$. При этом объемное содержание фаз Fe_2O_3 и $\text{Fe}_{2.957}\text{O}_4$ практически не изменилось.

Магнитные свойства

На рис. 2–4 представлены основные магнитные характеристики гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ до и после облучения. Для всех образцов после облучения были измерены петли гистерезиса при комнатной температуре в полях до 16 кЭ , из которых были определены основные магнитные параметры – намагниченность насы-

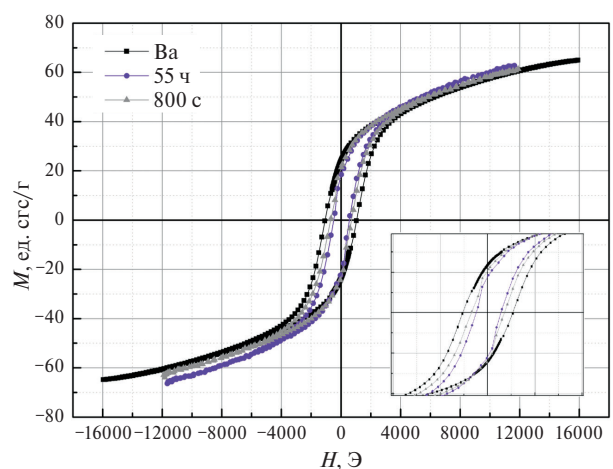


Рис. 2. Магнитные петли гистерезиса исходного необлученного образца (Ba), гамма-облученного (55 ч) и электронно-облученного (800 с) образцов гексаферрита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

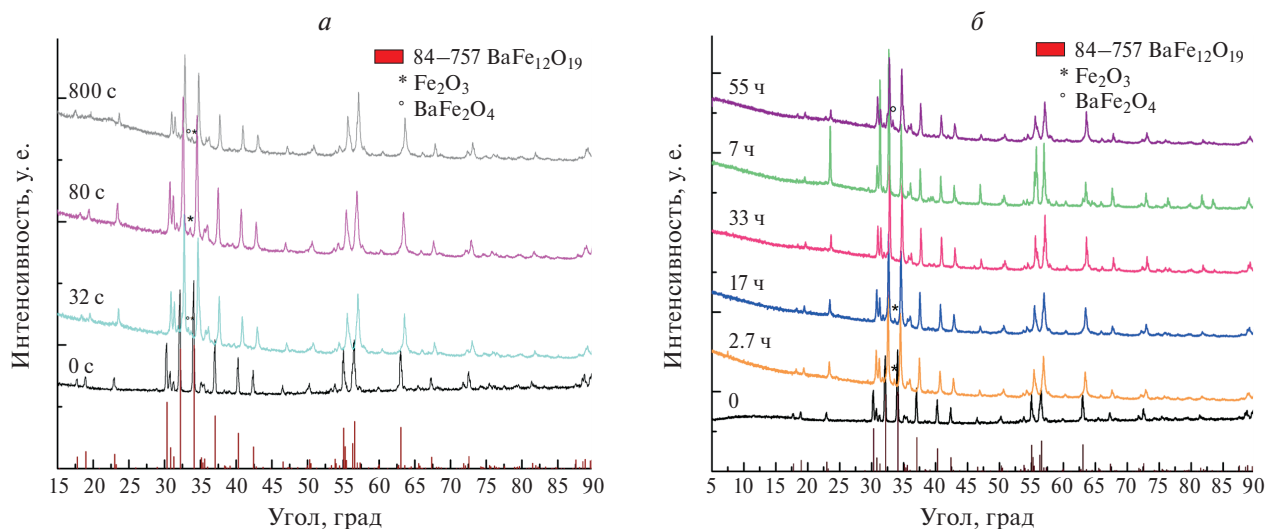


Рис. 1. Результаты РФА анализа для электронно-облученных образцов при энергии электронов 5 МэВ и плотности тока пучка 1 мкА/см^2 (а); для гамма-облученных образцов при мощности дозы 84 Р/с и $T = 323 \text{ К}$ (б).

Таблица 1. Основные магнитные параметры образцов гексаферритов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, облученных электронами и гамма-квантами

Доза	время	m , мг	Гаусс-метрия сразу после облучения $H\parallel H_{\text{Земли}}$, Гс Гс/г, ($\times 10^{-4}$)	$H = 12$ кЭ, $H = 16$ кЭ через 6 месяцев после облучения		
				M_s , эме/г	M_r , эме/г	H_c , Э
0	—	70.65	2.6	52.5	23.8	1060
Электронное облучение дозой ($\times 10^{14}$, см^{-2})						
2.0	32 с	138.9	1.2	53.9	25.7	1008
5.0	80 с	68.7	2.9	50.3	28.1	958
50	800 с	115	1.3	47.3	22.2	699
Гамма-облучение дозой ($\times 10^6$, Р)						
0.8	2.7 ч	62.2	2.6	40.2	24.5	794
2.1	7 ч	71.2	1.7	44.5	19	420
5.0	17 ч	79	2.7	47.4	23.4	663
10	33 ч	104.7	55	49.6	18.8	451
17	55 ч	74.7	2.2	48.9	19.8	523

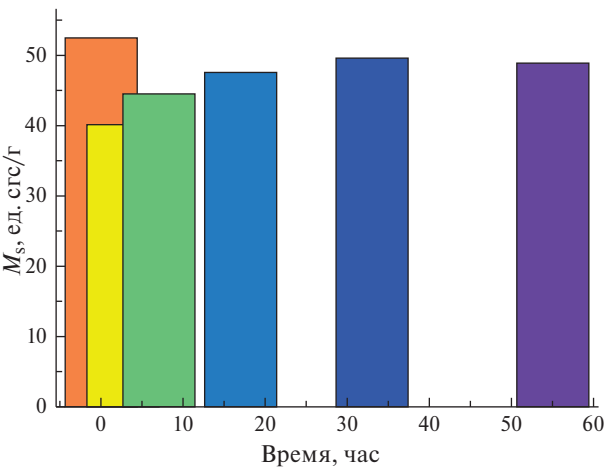


Рис. 3. Изменение намагниченности гексаферрита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в зависимости от времени облучения для гамма-облученных образцов.

щения (M_s), за которую мы условно принимаем намагниченность в поле 16 кЭ, так как полного насыщения в этом поле не достигается, остаточная намагниченность (M_r) и коэрцитивная сила (H_c), представленные в табл. 1. При расчете было учтено влияние размагничивающего фактора N , принятого, исходя из параметров образцов, равным 0.255. Первая строка в таблице соответствует свойствам необлученных образцов, ниже представлена информация для облученных образцов. В зависимости от дозы облучения можно наблюдать значительные изменения основных магнитных параметров.

При малых дозах облучения электронами наблюдается незначительный (до 3%) рост намагниченности насыщения (табл. 1), а при боль-

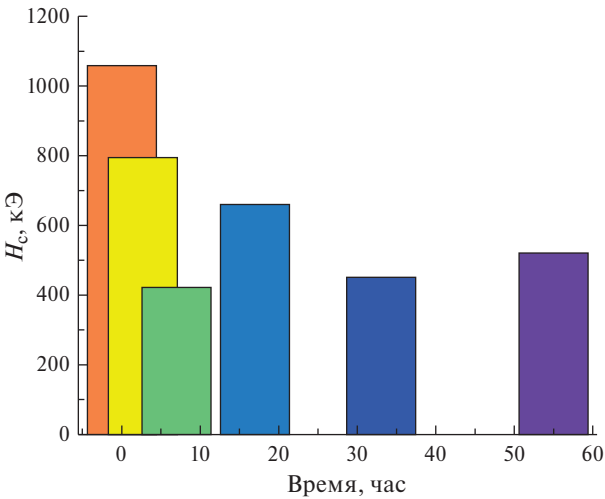


Рис. 4. Изменение коэрцитивной силы гексаферрита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в зависимости от времени облучения для гамма-облученных образцов.

ших — заметное уменьшение, вплоть до 10%. При этом коэрцитивная сила монотонно уменьшается (табл. 1). По-видимому, на начальной стадии, когда нагрев образцов незначителен, образование дефектов приводит к возникновению дополнительных магнитных моментов на разорванных связях, но, как и следовало ожидать, этот эффект незначителен, находится на уровне погрешности эксперимента. Сильное же уменьшение намагниченности при длительном облучении связано с увеличением концентрации радиационных дефектов. В магнитно-твердых ферромагнетиках коэрцитивная сила во многом определяется величиной константы магнитной анизотропии. Малейшие смещения магнитных ионов от

равновесных позиций, либо изменение их окружения за счет дефектообразования уменьшают магнитную анизотропию и, как следствие, коэрцитивную силу. Немонотонность (уменьшение и увеличение) дозовой зависимости коэрцитивной силы может быть связана с конкуренцией между магнитножесткими и магнитномягкими фазами в исследованных образцах ферритов, которая продолжается в процессе релаксации после облучения. Механизм этой аномалии требует дальнейшего исследования путем уплотнения экспериментальных точек на дозовых и релаксационных зависимостях.

До облучения гамма-квантами намагниченность гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ составляла 52.5 эме/г, а после γ -облучения образца дозой $2.1 \cdot 10^7$ Р (или времени облучения 2.7 ч) намагниченность уменьшилась до ≈ 40.2 эме/г (рис. 3).

В чем же причина уменьшения намагниченности при малой дозе γ -облучения? Мы предполагаем следующий сценарий. При малой дозе γ -облучения генерируются электронно-дырочные пары. Импульс, переданный ионам, вызывает их смещения из равновесных позиций, причем температура образцов увеличивается незначительно. Первый процесс не может быть ответственен за изменение намагниченности, так как измерения были проведены после длительной релаксации, а процессы рекомбинации быстропротекающие. В свою очередь, смещения ионов в отсутствие нагрева могут существовать довольно долго, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа. Они могут привести к уменьшению обменного взаимодействия между ионами железа, и как следствие, к уменьшению намагниченности. При увеличении дозы облучения этот механизм нивелируется как за счет сильного нагрева, так и значительного дефектообразования. Величина коэрцитивной силы в процессе облучения гамма-квантами (рис. 4) имеет немонотонную зависимость. Поскольку в большей степени ее характер определяется величиной магнитной анизотропии можно предположить, что изменение коэрцитивной силы при облучении является следствием ее модификации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Облучение гамма-квантами и электронами оказывают значительное и разное влияние на структурные и магнитные свойства ферритов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. При облучении сходящимся на образец γ -пучком достигается наибольшая плотность γ -облучения, в результате кристаллическая решетка повреждается и нагревается, что достаточно для структурно-фазовых переходов. Анализ рентгеноструктурных изменений гексаферрита бария показывает, что γ -облучение дозой $2.1 \cdot 10^7$ Р вызывало увеличение основной структурной фазы $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ за счет уменьшения

количества фазы $\text{Ba}_2\text{Fe}_{30}\text{O}_{46}$. При этом объемное содержание фаз Fe_2O_3 и $\text{Fe}_{2.957}\text{O}_4$ практически не изменилось. Исследования магнитных свойств Ва-гексаферрита при 300 К показали, что до облучения их намагниченность составляла 52.5 эме/г, а после γ -облучения образца дозой $2.1 \cdot 10^7$ Р намагниченность насыщения уменьшилась до ≈ 40.2 эме/г. При дальнейшем увеличении дозы намагниченность монотонно возрастает, но не достигает своего первоначального значения. При малых дозах облучения электронами, намагниченность насыщения увеличивается, а при дальнейшем росте дозы облучения уменьшается до 47.3 эме/г.

Е. Д. Шипкова является стипендиатом Фонда развития теоретической физики и математики «Базис» (грант № 24-2-2-15-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Локк Э.Г., Герус С.В., Анненков А.Ю., Луговской А.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 9. С. 1235; Lokk E.H., Gerus S.V., Annenkov A.Yu., Lugovskoi A.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 9. P. 1023.
2. Ahmad S.I. // J. Magn. Magn. Mater. 2022. V. 562. Art. No. 169840.
3. Shlyk L., Vinnik D.A., Zhrebtsov D.A. et al. // Solid State Sci. 2015. V. 50. P. 23.
4. Гомин Л., Захаров П.Н., Королев А.Ф. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 10. С. 1473; Guoming Lu., Zakharov P.N., Korolev A.F. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 10. P. 1502.
5. Song Y.Y., Ordóñez-Romero C.L., Wu M. // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 95. Art. No. 142506.
6. Vinnik D.A., Chernukha A.S., Gudkova S.A. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2018. V. 459. P. 131.
7. Bhatia N., Kumari A., Sharma K., Sharma R. // In: Engineered Ferrites and Their Applications. Singapore: Springer, 2023. P. 199.
8. Kwiatkowski A.L., Shvets P.V., Timchenko I.S. et al. // Nanomaterials. 2024. V. 14. No. 6. P. 541.
9. Harris V.G. // IEEE Trans. Magn. 2011. V. 48. No. 3. P. 1075.
10. Li Y., Xia A., Jin C. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2016. V. 27. P. 10864.
11. Gudkova S.A., Vinnik D.A., Zhivulin V.E. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 470. P. 101.
12. Зеленов Ф.В., Тарасенко Т.Н., Ковалев О.Е. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 3. С. 373; Zelenov F.V., Tarasenko T.N., Kovalev O.E. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 3. P. 322.
13. Vinnik D.A., Sherstyuk D.P., Zhivulin V.E. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2024. V. 605. Art. No. 172344.
14. Auwal I.A., Baykal A., Guner S., Sözeri H. // Ceram. Int. 2017. V. 43. No. 1. P. 1303.
15. Godara S.K., Kaur V., Chuchra K. et al. // Results Phys. 2021. V. 22. Art. No. 103892.
16. Shafie M.S.E., Hashim M., Ismail I. et al. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2014. V. 25. P. 3787.
17. Грибов И.В., Данилов С.Е., Дубинин С.С. и др. // Междунар. журн. прикл. и фундам. иссл. 2017. № 12-2. С. 242.
18. Krashenninnikov A.V., Nordlund K. // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. No. 7. Art. No. 071301.

19. Chiriac H., Rusu F. // J. Magn. Magn. Mater. 1999. V. 196–197. P. 156.
20. Омеляновская Н.М. // Атомн. энергия. 1959. Т. 7. № 1. С. 66.
21. Lokhande R.M., Vinayak V., Mukhamale S.V., Khirade P.P. // RSC Advances. 2021. V. 11. No. 14. P. 7925.
22. Грановский А.Б., Навалихин Л.В., Роде В.Е. и др. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 8. С. 2479.
23. Борог В.В., Дмитриева А.Н., Мишутина Ю.Н. // Изв. РАН. Сер. физ. 2024. Т. 88. № 2. С. 302; Borog V.V., Dmitrieva A.N., Mishutina Y.N. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2024. V. 88. No. 2. P. 260.
24. Зверев А.С., Стародубцев С.А., Григорьев В.Г., Голлобов П.Ю. // Изв. РАН. Сер. физ. 2024. Т. 88. № 2. С. 311; Zverev A.S., Starodubtsev S.A., Grigoryev V.G., Gololobov P.Y. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2024. V. 88. No. 2. P. 268.

Radiation changes of structure and magnetic properties of barium hexaferrite

**E. D. Shipkova^{a,*}, N. S. Perov^a, R. A. Makaryin^a, A. Yu. Punda^b, V. E. Zhivulin^b,
D. A. Vinnik^{b,c,d}, M. K. Salakhitdinova^e, E. M. Ibragimova^g, A. B. Granovsky^{a,e,g}**

^aLomonosov Moscow State University, Moscow, 119333, Russia

^bSouth Ural State University (National Research University), Chelyabinsk, 454080, Russia

^cMoscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Dolgoprudny, 117303, Russia

^dSaint Petersburg State University, Saint Petersburg, 119034, Russia

^eInstitute of Engineering Physics, Sharof Rashidov Samarkand State University,
Samarkand, 140104, Uzbekistan

^fInstitute of Nuclear Physics of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Tashkent, 100214, Uzbekistan

^gInstitute of Theoretical and Applied Electrodynamics of the Russian Academy of Sciences,
Moscow, 125412, Russia

*e-mail: Shipkova_liza@mail.ru

The effect of gamma irradiation and electron irradiation on the crystal structure and magnetic properties of barium hexaferrite BaFe₁₂O₁₉ (solid-phase synthesis) was studied. Irradiations caused changes in the ratio of crystalline phases and crystallite sizes, which resulted in changes in the main parameters of the hysteresis loop: coercive force, residual magnetization, saturation magnetization. These changes were non-monotonic depending on the dose, especially immediately after irradiation. In particular, the saturation magnetization measured at 300 K after γ -irradiation of the sample with a dose of $2.1 \cdot 10^7$ P decreased from the initial value of 52.5 to ~ 40.2 emu/g.

Keywords: barium hexaferrite, gamma irradiation, electron irradiation, crystal structure, magnetic properties.