

12,05

## Мессбауэровские и магнитные исследования фазового состояния композитов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$

© А.С. Камзин<sup>1</sup>, Р. Lampen-Kelley<sup>2</sup>, М.Н. Phan<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Department of Physics, University of South Florida, Tampa, USA

E-mail: kamzin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 24 сентября 2015 г.)

Впервые показано формирование в композитах  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$  промежуточной фазы, что оказалось возможным только с использованием мессбауэровской спектроскопии. Композит  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$  получен методом двухэтапного (золь-гель и гидротермального) синтеза с варьированием исходных условий. Рентгеновские исследования показали, что композит состоит из двух фаз: хорошо сформированных структур манганита  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$  и гексагонального феррита  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Установлено, что в композитах на поверхности кристаллитов  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , имеющих форму пластинок, формируются нанокристаллические частицы  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$  размером  $d \lesssim 150$  nm. Мессбауэровские исследования показали, что в композитах присутствует дополнительная (промежуточная) фаза, а именно  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Mn}(\text{Fe})\text{O}_3$ , которая формируется на границе раздела фаз  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ . Концентрация промежуточной фазы возрастает с увеличением молярного содержания  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ , при этом растет доля поверхности кристаллитов  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , покрытой  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ , что приводит к увеличению общей площади поверхности раздела и концентрации промежуточной фазы.

### 1. Введение

Композиты, созданные с помощью современных технологий с использованием магнитных оксидных материалов, находят широкое применение, например, в качестве мультиферроиков, топливных элементов, в холодильных устройствах и постоянных магнитах (см. работы [1–4] и ссылки в них). Высокоанизотропные магнитотвердые гексагональные ферриты *M*-типа (ГФМ) с химической формулой  $A\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  (где  $A = \text{Ba}, \text{Sr}$ ), используемые в качестве одного из компонентов, придают новые уникальные свойства таким композитам [1–4]. Структура ГФМ образуется чередующимися шпинельными ( $\text{Fe}_6\text{O}^{2+}$ ) и гексагональными ( $A\text{Fe}_6\text{O}_{11}$ ) слоями [5]. Ионы железа распределены в промежуточных пространствах плотноупакованных слоев в трех октаэдрических, одном тетраэдрическом и одном бипирамидальном положениях. Вклад от спинов пятикоординатных бипирамидальных атомов Fe создает большую одноосную анизотропию. ГФМ  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  (SFO) при температурах ниже  $460^\circ\text{C}$  обладает гексагональной сингонией и является диэлектриком с ферромагнитными магнитотвердыми свойствами, сочетающим высокую намагниченность насыщения ( $> 90$  emu/g), большую одноосную анизотропию  $K_1 = 3.5 \cdot 10^6$  erg  $\cdot$  cm<sup>-3</sup> [4–6], большую коэрцитивность [7], высокую температуру Кюри [8]. Такие свойства ГФМ широко используются в различных устройствах, для которых требуются магнитотвердые материалы [9]. SFO — идеальный материал для создания композитов, в котором одной из фаз является магнитотвердый материал, а другой — магнитомягкий. Так, для повыше-

ния поглощения СВЧ-излучения был синтезирован SFO вместе с магнитомягким гематитом  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и Co–P в виде нанопроволок и порошков [10,11], а также вместе с FeCo для создания обменно-связанных нановолокон типа ядро/оболочка с улучшенными магнитными свойствами [12].

Другим важным классом магнитных оксидов являются перовскитоподобные структуры манганитов вида  $RE_{1-x}AE_x\text{MnO}_3$  ( $RE$  — редкоземельные,  $AE$  — щелочно-земельные ионы), хорошо известные „гигантскими“ эффектами, такими как, например, колоссальное магнитосопротивление (КМС), и в связи с этим возможностью их технологического применения для различных функциональных устройств [13–15]. Однако эффект КМС в этих материалах срабатывает только при больших внешних магнитных полях (несколько тесла), что серьезно ограничивает их практическое применение, поскольку необходимы материалы с КМС при малых полях. В последнее время опубликованы работы, в которых показано, что магнитосопротивление материала можно повысить созданием композита, состоящего из материала с эффектом магнитосопротивления и изолирующего материала. Усиление эффекта магнитосопротивления при низких полях объясняется туннелированием спинполяризованных электронов проводимости через границы, отделяющие материал с магнитосопротивлением от изолирующего материала [16]. Исходя из изложенного выше можно предположить, что сочетание магнитотвердых ГФМ и магнитомягких манганитов, свойства которых можно широко варьировать, может привести к созданию новых оксидных композитов с уникальными

функциональными возможностями. Однако созданию и исследованиям таких композитов, как манганиты/гексаферриты, посвящено всего несколько работ [1,2,15,16].

В [1,2] с использованием комбинированного метода (золь-гель и гидротермальный) был синтезирован новый композит  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  (SFO/LCMO) при  $x = 0.1$  и  $0.5$ . Исследования полученного композита SFO/LCMO показали [1,2], что он состоит из пластинок гексагонального феррита SFO микронных размеров, на поверхности которых осаждены наноразмерные частицы LCMO. Намагниченность насыщения и коэрцитивность этих композитов ниже, чем для чистых SFO. Однако измерения петель гистерезиса при низких температурах (10 К) после охлаждения в магнитном поле показали отсутствие межфазного обмена в композитах SFO/LCMO, что исключает возможность значительного магнитного взаимодействия на границе раздела фаз SFO и LCMO. Аналогичные данные были получены при изучении границ окислов, а также химически различных промежуточных фаз [1,2,17–19].

Для получения данных о свойствах границы раздела фаз SFO и LCMO в одном из композитов  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ , полученных в работе [1], весьма полезным было использование мессбауэровской спектроскопии [2]. Мессбауэровская спектроскопия является эффективным инструментом, позволяющим получить информацию о взаимосвязях между структурой и магнитными свойствами материалов, а также об изменениях, связанных с замещениями ионов в магнитных материалах. В том случае, когда замещающие элементы встраиваются в материнскую структуру, соответствующие изменения в мессбауэровских спектрах позволяют определить положения этих ионов в структуре вещества.

В настоящей работе представлены результаты мессбауэровских исследований и экспериментальные данные о магнитных свойствах синтезированных гибридных материалов гексаферрит/манганит  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$  (SFO/L0.9C0.1), взятых в соотношениях 1:1 и 1:2. Условия синтеза варьировались с целью изучения влияния начальных молярных соотношений и температуры отжига на морфологию, фазовый состав и магнитные свойства системы SFO/L0.9C0.1. Полученные результаты указывают на формирование промежуточной фазы  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Mn}(\text{Fe})\text{O}_3$  на границе раздела структур SFO и L0.9C0.1. Образованием промежуточной фазы можно объяснить отсутствие обменного смещения петель гистерезиса в композитах SFO/L0.9C0.1, наблюдаемое в [1]. В настоящей работе предлагаются объяснения влияния межфазных состояний на свойства комбинированных и многослойных систем, исследованных в [16,18].

## 2. Методика экспериментов

Синтез композитов  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$  проводился в два этапа [1,2]. На первом этапе синтезировались

ГФМ  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  и манганит  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ . Наночастицы  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$  были синтезированы с помощью комбинированной золь-гельной и гидротермальной технологии [1,2]. Металлический нитрат (МН) с прекурсорами  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и комплексобразующую лимонную кислоту (ЛК) растворяли по отдельности в деионизированной воде. Полученные растворы смешивались в стехиометрическом соотношении МН:ЛК, равном 3:1. Полученная смесь доводилась до  $\text{pH} \approx 3$  добавлением аммиака при постоянном перемешивании раствора при температуре  $65\text{--}70^\circ\text{C}$  в течение нескольких часов. Раствор переносился в автоклав и выпаривался при  $160^\circ\text{C}$  в течение 5 ч. Полученный гель сушился при  $80\text{--}100^\circ\text{C}$  в течение ночи и прокаливался при  $250^\circ\text{C}$ . Для получения хорошо кристаллизованного манганита  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$  синтезированный пористый черный порошок окончательно отжигался в течение 2 ч при  $1050^\circ\text{C}$ .

Гексагональный феррит  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  синтезировался аналогичным комбинированным золь-гель/гидротермальным способом. В качестве исходных материалов использовались  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ . Смесь растворов перемешивалась при  $75\text{--}80^\circ\text{C}$ , прогревалась в автоклаве при  $180^\circ\text{C}$ , а затем сушилась и прокаливалась так же, как описано выше для манганита. В [20] было установлено, что ГФМ SFO с малым содержанием фазы  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  получается при температурах отжига выше  $750^\circ\text{C}$ .

Для синтеза композитов SFO/L0.9C0.1 полученный порошок SFO был диспергирован в этанол, обработан ультразвуком в течение 10 min, затем отделен центрифугированием и добавлен к приготовленному раствору исходных материалов LCMO и лимонной кислоты, растворенных в деионизированной воде. Относительные количества порошка SFO и исходного раствора L0.9C0.1 в молярных соотношениях 1:1 и 1:2 подвергались старению и тепловой обработке в два этапа, как было описано выше, при температурах отжига  $850$  или  $1050^\circ\text{C}$ . В результате получены композиты  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$  с молярными соотношениями 1:1 и 1:2.

Для определения размеров зерен и морфологии композитов применялись сканирующий и трансмиссионный электронные микроскопы (СЭМ и ТЭМ). Для исследований магнитных свойств в области от 10 до 300 К был использован магнитометр с вибрирующим образцом с максимальным внешним магнитным полем 50 kOe.

Измерения эффекта Мессбауэра проводились на изотопе  $^{57}\text{Fe}$  при комнатной температуре в геометрии на пропускание с помощью спектрометра с источником  $\gamma$ -излучения  $^{57}\text{Co}$  в матрице родия. Движение источника относительно поглотителя осуществлялось в режиме постоянных ускорений с треугольной формой изменения доплеровской скорости. Для калибровки скоростной шкалы доплеровского модулятора использовалась фольга Fe толщиной  $10\ \mu\text{m}$ . Величины изомерных химических сдвигов определялись относительно Fe. Для мессбауэровских исследований образцы были подготов-

**Таблица 1.** Параметры структуры и весовые соотношения фаз для композита  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ , рассчитанные на основе рентгеновских дифрактограмм

| Фаза 1: $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ( $P6_3/mmc$ ) |                   |               | Фаза 2: $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ ( $Pnma$ ) |               |               |               |
|--|-------------------|---------------|---|---------------|---------------|---------------|
| Доля, wt.%   | $a = b, \text{Å}$ | $c, \text{Å}$ | Доля, wt.%  | $a, \text{Å}$ | $b, \text{Å}$ | $c, \text{Å}$ |
| 53.9   | 5.8902(1)         | 23.060        | 46.1  | 5.5085(3)     | 7.8077(9)     | 5.5297(5)     |

лены таким образом, чтобы содержание Fe составляло  $\sim 10 \text{ mg/cm}^2$ .

Математический анализ мессбауэровских спектров (МС) проводился с помощью метода наименьших квадратов с использованием специальной программы [21]. Предполагалось, что спектры состоят из вкладов фазы  $M$ -типа (пять секстиплетов, соответствующих пяти положениям ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в узлах кристаллической структуры  $M$ -типа, т.е. в положениях  $12k$ ,  $4f1$ ,  $4f2$ ,  $2a$  и  $2b$ ) и при необходимости вкладов Fe-содержащих дополнительных фаз. Параметры сверхтонких взаимодействий обозначены следующим образом: IS [mm/s] — изомерный сдвиг, QS [mm/s] — квадрупольный сдвиг (или расщепление в случае дублетов),  $H_{\text{eff}}$  [Т] — эффективное магнитное поле на ядрах ионов Fe. Расхождение теоретических значений параметров сверхтонких взаимодействий определялось по стандартным отклонениям статистических ошибок, рассчитанных с помощью программы математической обработки [21].

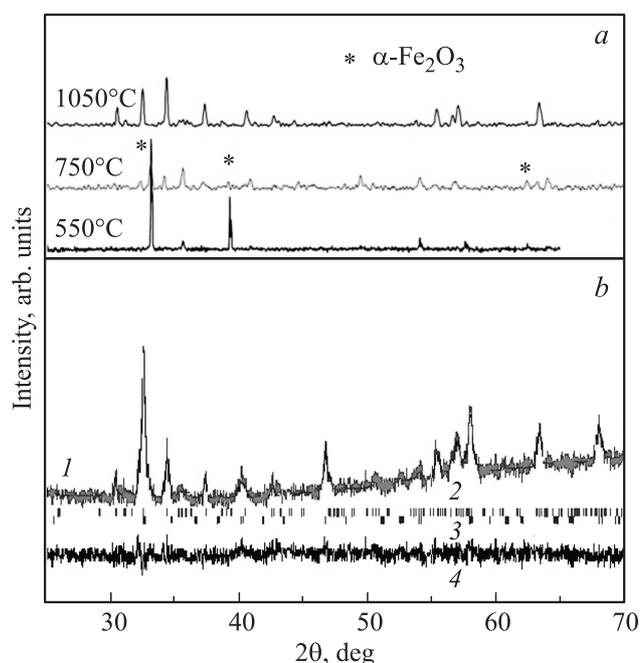
### 3. Результаты эксперимента

На рис. 1, *a* показаны рентгеновские дифрактограммы (РД) образцов SFO, синтезированных при различных температурах. Синтез при  $550^\circ\text{C}$  не позволяет получить чистый ГФМ SFO, так как на РД (рис. 1, *a*) наблюдаются характерные для  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  линии. Повышение температуры кальцинирования до  $750^\circ\text{C}$  приводит к формированию кристаллитов фазы SFO, в которой присутствует небольшое количество  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Однофазное соединение SFO, в котором отсутствуют примеси, как это видно из рис. 1, *a*, было получено при температурах кальцинирования  $1050^\circ\text{C}$ . В случае  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$  чистая (без примесей) кристаллическая фаза формируется при температурах  $650^\circ\text{C}$  или выше [13].

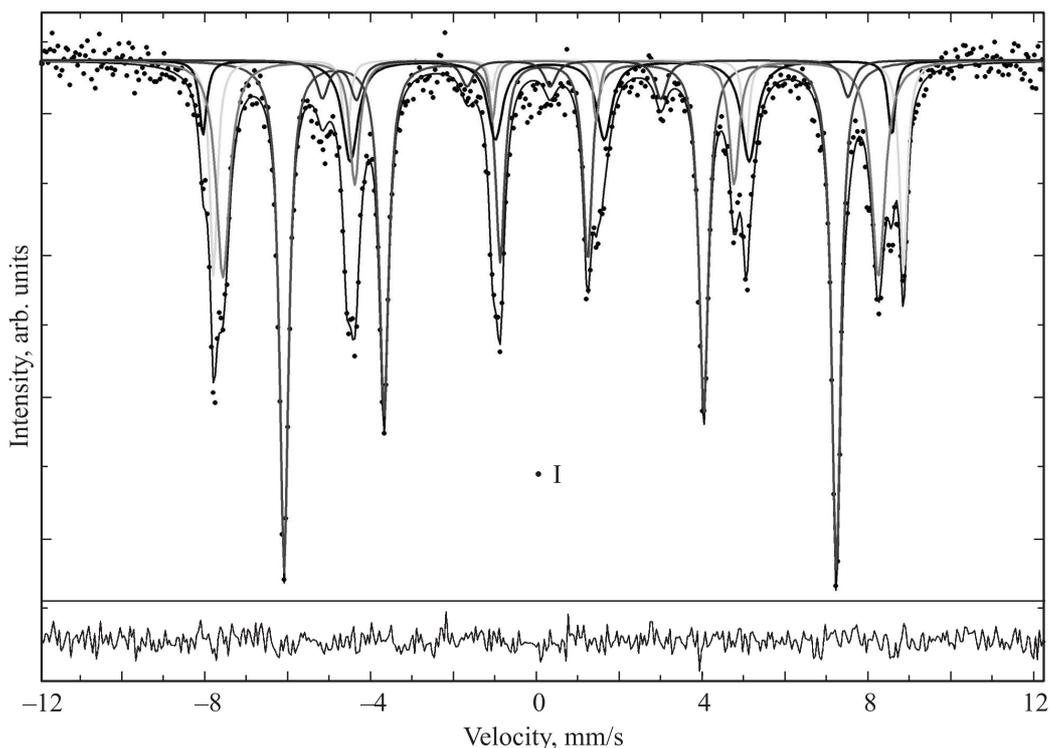
На рис. 1, *b* представлены РД отожженного при  $1050^\circ\text{C}$  композита  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$  с указанием положений рассчитанных рефлексов для фаз  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ . Из рис. 1, *b* видно, что РД композита SFO/L0.9C0.1 соответствуют системе, состоящей из двух фаз, принадлежащих пространственным группам  $P6_3/mmc$  и  $Pnma$  гексагональной и орторомбической структур SFO и L0.9C0.1 соответственно. Рассчитанные из РД параметры структуры и весовые соотношения фаз приведены в табл. 1. Доля фазы  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$  в SFO/L0.9C0.1 составляет  $\sim 46\%$ , что несколько меньше ожидаемой доли  $50\%$  в пересчете для

исходного состава композита SFO/L0.9C0.1, взятого с соотношением 1:1.

Для подтверждения фазовой чистоты SFO при комнатной температуре были измерены МС  $^{57}\text{Fe}$  порошков SFO, отожженных при различных температурах в течение 2 h. На рис. 2 показан МС SFO, отожженного при  $1050^\circ\text{C}$ . Как видно из рис. 2, это сложный спектр, состоящий из пяти секстиплетов, соответствующих пяти кристаллографически неэквивалентным позициям ионов железа в структуре гексагонального феррита  $M$ -типа. В мессбауэровском спектре порошка ГФМ SFO, отожженного при  $1050^\circ\text{C}$ , не наблюдается линий, принадлежащих другим веществам, что подтверждает отсутствие в данном порошке посторонних фаз. К сожалению, в литературе существуют значительные противоречия, касающиеся описания зеемановских секстиплетов в ГФМ и распределения ионов по подрешеткам. Полученные нами из экспериментального спектра величины изомерных



**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы образцов гексагонального феррита  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , синтезированного при различных температурах (*a*), и композита  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ , отожженного при  $1050^\circ\text{C}$  (кривая 1) (*b*). 2 и 3 на части *b* — рассчитанные положения рефлексов  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$  соответственно, 4 — разностная кривая между экспериментальными и расчетными данными.



**Рис. 2.** Полученный при комнатной температуре мессбауэровский спектр  $^{57}\text{Fe}$  феррита  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , синтезированного при  $1050^\circ\text{C}$ . I — экспериментальные точки, модельные линии относятся к подрешеткам  $12k$ ,  $4f1$ ,  $4f2$ ,  $2a$ ,  $2b$  гексагонального феррита  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Под спектром показана разностная кривая между экспериментальным спектром и теоретической моделью.

сдвигов и сверхтонких полей хорошо согласуются с результатами работ [22–25], но отличаются от данных, приведенных в [26]; для краткости здесь они не перечисляются и не обсуждаются. Следует отметить, что данные обработки мессбауэровских спектров  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  показали расхождение относительных интенсивностей линий распределения ионов по кристаллографическим положениям. Такие отклонения обычно наблюдаются для гексаферритов  $M$ -типа и могут быть отнесены к анизотропии  $f$ -фактора, дефектов упаковки или анизотропии  $2b$ -позиций. Параметры сверхтонких взаимодействий, полученные при математической обработке МС SFO, представлены в табл. 2.

Полученные с помощью ТЭМ снимки наночастиц L0.9C0.1, отожженных при  $1050^\circ\text{C}$ , показаны на рис. 3. Распределения частиц по размерам и по форме, а также формирование агломерата с образованием кластеров размером до  $\sim 1\ \mu\text{m}$  (рис. 3) характерны для частиц, полученных методом золь-гель. Средний диаметр частиц в порошке L0.9C0.1, определенный исходя из снимков (рис. 3), составляет 128 nm.

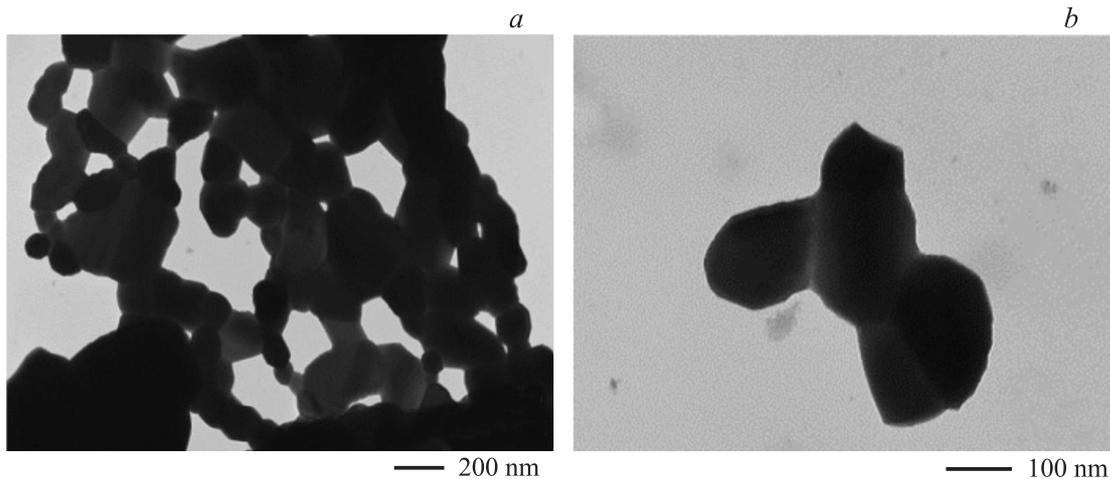
На рис. 4 показаны примеры снимков композитных образцов SFO/L0.9C0.1, полученных с помощью СЭМ. В отличие от частиц L0.9C0.1 кристаллиты SFO формируются в виде гексагональных пластинок, как это наблюдалось ранее в [27,28]. Средний размер пластинок составляет  $\sim 1\text{--}2\ \mu\text{m}$ , что больше расчетной величины  $0.5\text{--}1\ \mu\text{m}$  одного домена в SFO [29]. Небольшие

удлиненные частицы (слабоконтрастные), наблюдаемые на снимках СЭМ (рис. 4), идентифицируются как фаза L0.9C0.1. Нанокристаллиты L0.9C0.1 закрепляются на поверхности пластинок SFO, играющих на втором этапе синтеза роль подложек, на которые осаждаются частицы L0.9C0.1, при этом площадь покрытия меньше площади частиц SFO. На снимках СЭМ также наблюдаются не связанные с пластинками SFO независимые кластеры агломерированных частиц L0.9C0.1. Морфология фазы SFO практически не зависит от температуры отжига

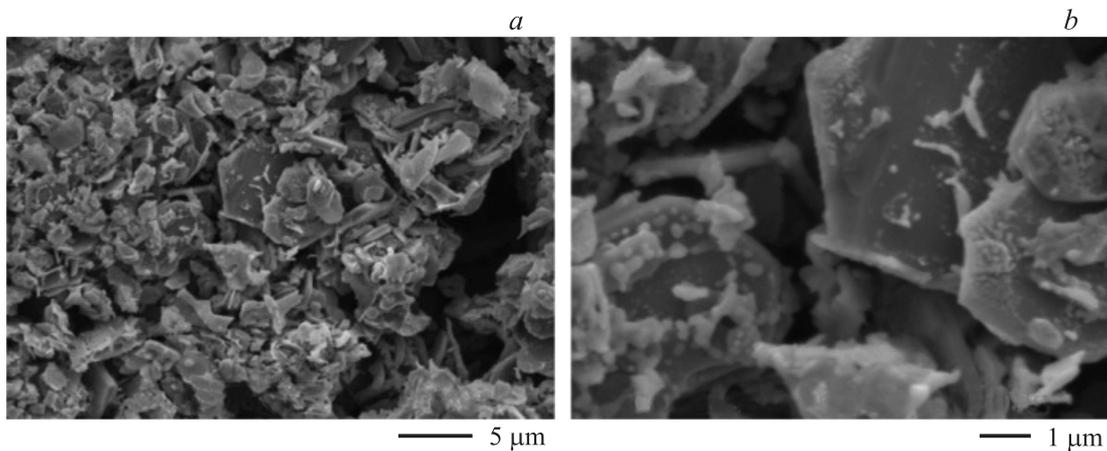
**Таблица 2.** Параметры сверхтонких взаимодействий, полученные при математической обработке мессбауэровских спектров гексагонального феррита  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , синтезированного при  $1050^\circ\text{C}$

|     | IS, mm/s        | QS, mm/s         | $H_{\text{eff}}$ , Т | $S$ , %<br>( $\pm 0.5$ ) |
|-----|-----------------|------------------|----------------------|--------------------------|
| 12k | $0.35 \pm 0.01$ | $-0.39 \pm 0.03$ | $41.40 \pm 0.01$     | 46                       |
| 4f1 | $0.36 \pm 0.05$ | $-0.30 \pm 0.01$ | $51.73 \pm 0.02$     | 11                       |
| 4f2 | $0.27 \pm 0.02$ | $-0.06 \pm 0.02$ | $51.65 \pm 0.07$     | 16                       |
| 2a  | $0.24 \pm 0.05$ | $-0.15 \pm 0.01$ | $49.13 \pm 0.04$     | 21                       |
| 2b  | $0.23 \pm 0.02$ | $-1.85 \pm 0.04$ | $39.41 \pm 0.06$     | 6                        |

Примечание. IS — изомерный химический сдвиг относительно металлического железа, QS — квадрупольное расщепление,  $H_{\text{eff}}$  — эффективные магнитные поля на ядрах ионов железа,  $S$  — относительная площадь компоненты в спектре.



**Рис. 3.** Полученные с помощью электронного микроскопа на пропускание снимки частиц  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ , отожженных при  $1050^\circ\text{C}$  (*a* и *b* соответствуют разным масштабам).

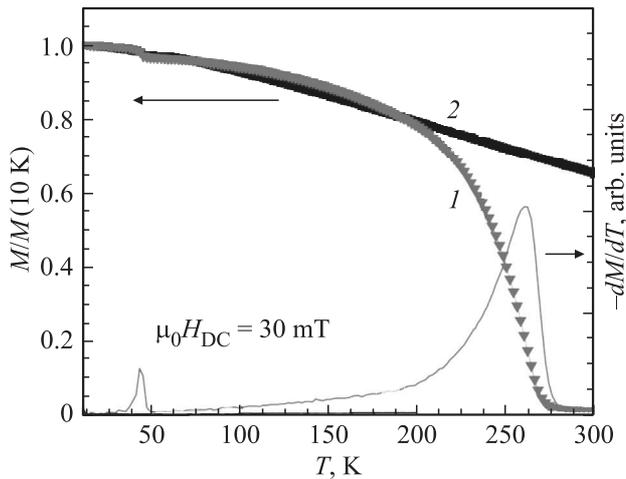


**Рис. 4.** Полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа снимки композита  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ , отожженного при  $1050^\circ\text{C}$  (*a* и *b* соответствуют разным масштабам).

композита, тогда как фаза  $\text{L0.9C0.1}$  более чувствительна к температуре прокаливания. Так, при температуре отжига  $850^\circ\text{C}$  формируются ультрамалые кристаллиты  $\text{L0.9C0.1}$  (размеры отдельных частиц ниже величины разрешения прибора), тогда как при отжиге при температуре  $1050^\circ\text{C}$  отдельные частицы с характерным размером  $\sim 150\text{ nm}$  наблюдаются более четко. Поэтому комбинирование золь-гель и гидротермального методов позволяет получить композиты  $\text{SFO}/\text{L0.9C0.1}$ , состоящие частично из химически связанных компонентов и частично из физически смешанных морфологически независимых компонентов. При увеличении молярного соотношения  $\text{SFO}:\text{L0.9C0.1}$  и последующей фильтрации автономных кластеров, состоящих из наночастиц  $\text{L0.9C0.1}$ , по-видимому, можно получить пластинки  $\text{SFO}$ , более равномерно покрытые слоем частиц  $\text{L0.9C0.1}$ , т.е. композиты с морфологией типа ядро/оболочка.

С учетом наблюдаемой морфологии можно ожидать, что магнитные свойства фазы  $\text{L0.9C0.1}$  в композите

ближе к свойствам нанокристаллических ансамблей, чем объемных манганитов  $\text{LCMO}$ . На рис. 5 представлены температурные зависимости намагниченности для манганита  $\text{L0.9C0.1}$  и композита  $\text{SFO}/\text{L0.9C0.1}$ , полученные в поле  $30\text{ mT}$  и нормированные на величину намагниченности при  $10\text{ K}$ , а также температурные зависимости первой производной намагниченности. Как видно из рис. 5, в области ниже комнатной температурная зависимость намагниченности композита  $\text{SFO}/\text{L0.9C0.1}$  аналогична зависимости нанокристаллического манганита  $\text{L0.9C0.1}$ . С повышением температуры намагниченность композита плавно уменьшается, что согласуется с поведением  $\text{SFO}$ , ферримагнитно упорядоченного при температурах ниже  $773\text{ K}$  [1]. В то же время намагниченность  $\text{L0.9C0.1}$  падает до нуля выше температуры перехода ( $\sim 260\text{ K}$ ). Однако явление увеличения нестабильности антиферромагнитной фазы в  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  с уменьшением размера частиц манганита диаметром менее  $\sim 150\text{ nm}$  — переход из парамагнитного в ферромагнит-



**Рис. 5.** Температурные зависимости намагниченности, полученные в поле 30 мТ для манганита  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$  (1) и композита  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$  (2), нормированные на величину намагниченности при 10 К. Показана также температурная зависимость первой производной намагниченности.

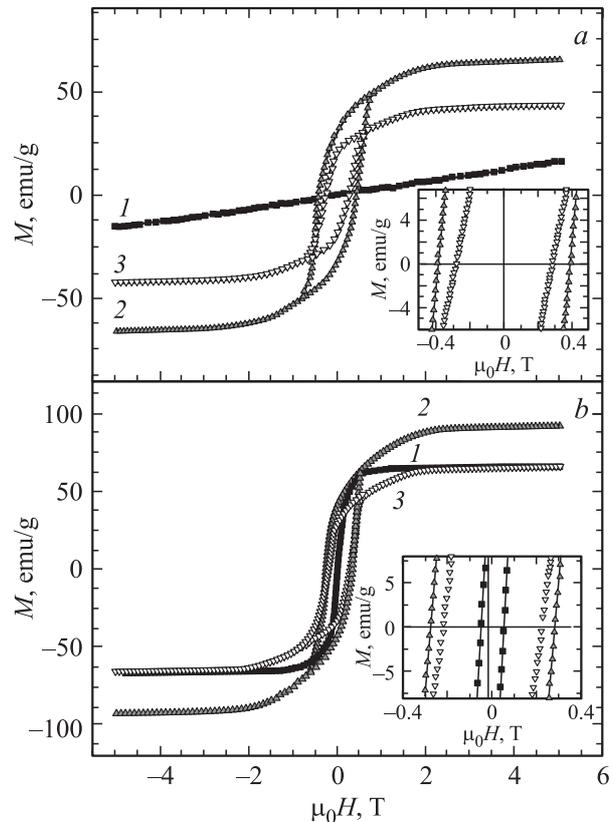
ное состояние — было обнаружено при  $\sim 250\text{ K}$  [30]. Поведение синтезированных наночастиц L0.9C0.1 согласуется с литературными данными. Скошенное антиферромагнитное состояние в объемном кристалле L0.9C0.1 модулируется малыми ( $< 2\text{ nm}$ ) ферромагнитно упорядоченными кластерами [31]. Рост намагниченности в области ниже 260 К в нанокристаллах L0.9C0.1 (рис. 5) показывает, что ферромагнитный порядок является доминирующим. Микронные размеры пластинок SFO позволяют использовать для объяснения механизм, аналогичный магнитному упорядочению в объемном кристалле, доминирующем по отношению к частицам L0.9C0.1, имеющим существенно меньшие размеры.

На рис. 6 показаны полевые зависимости намагниченности композитов при температурах 300 и 10 К. При 300 К (рис. 6, а) намагниченность насыщения  $M_S$  в SFO/L0.9C0.1 достигает 42.2 emu/g. Поскольку частицы L0.9C0.1 находятся в парамагнитном состоянии и не вносят вклада в суммарную намагниченность композитов при комнатной температуре, целесообразно масштабировать намагниченность в соответствии с относительной массой и долей фазы, определенной для SFO с помощью РД-измерений.

Величина намагниченности 52.3 emu/g композита SFO/L0.9C0.1 при комнатной температуре находится в хорошем согласии с данными, ранее полученными для пластинок SFO, синтезированных гидротермальным методом [1,4]. Плавное изменение намагниченности композита указывает на независимое упорядочение в нем компонентов SFO и LCMO. Коэрцитивность  $H_C$  для SFO/L0.9C0.1 составляет 2.83 кОе. Величины намагниченности насыщения и коэрцитивной силы (65 emu/g и 3.9 кОе) чистой фазы SFO выше значений для композитов. Кристаллиты L0.9C0.1, осажденные на поверхности

пластинок SFO, могут создавать дефекты и вакансии, приводящие к разупорядочению или фрустрации спинов в поверхностном слое, причем в количествах, достаточных для понижения намагниченности. Это также влияет на коэрцитивность, а микроструктурные неоднородности могут способствовать быстрому зарождению и распространению обратных доменов и, таким образом, понижать  $H_C$  на порядок величины по сравнению с расчетным [32]. Действительно, коэрцитивность в SFO, как известно, существенно зависит от условий получения и морфологии, поэтому были получены величины в диапазоне от 1.1 до 3.8 кОе при комнатной температуре [4,15]. При 10 К коэрцитивность образца SFO понижается и составляет  $\sim 75\%$  от значения при комнатной температуре (рис. 6, б). В целом поведение  $H_C(T)$  определяется температурной зависимостью спонтанной намагниченности и обменной константы [33]. Коэрцитивность гексаферритов уменьшается с температурой [33–35], что согласуется с уменьшением  $H_C$  при низких температурах в пластинках SFO.

Кристаллы L0.9C0.1 проявляют магнитомягкие свойства при 10 К с небольшой величиной  $H_C$ , составляющей 0.51 кОе. Несколько большие значения коэрцитив-



**Рис. 6.** Магнитные петли гистерезиса, полученные при 300 (а) и 10 К (б) для нанокристаллов  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$  (1) и  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  (2), а также для композита  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$  (3). На вставке показаны в увеличенном масштабе зависимости в области  $\mu_0 H$  от  $-0.4$  до 0.4 Т.

**Таблица 3.** Магнитные параметры гексагонального феррита  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , манганита  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$  и композита  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$

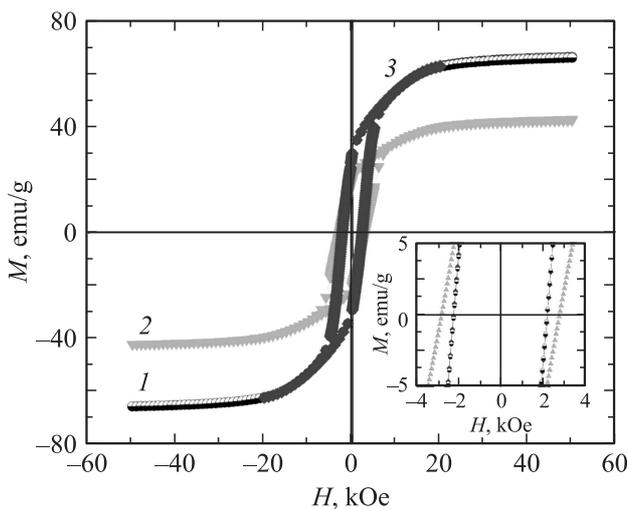
| Образец  | $H_C$ (300 K),<br>kOe | $H_C$ (10 K),<br>kOe | $M_S$ (300 K),<br>emu/g | $M_S$ (10 K),<br>emu/g |
|--|-----------------------|----------------------|-------------------------|------------------------|
| $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  | 3.90                  | 2.78                 | 65                      | 92.1                   |
| $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$                               | ...                   | 0.51                 | ...                     | 65.0                   |
| $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ | 2.83                  | 2.23                 | 42.2                    | 76.6                   |

ности в  $\text{L0.9C0.1}$  (по сравнению с коэрцитивностью для  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  [2]) и слабая зависимость от температуры (рис. 5) находятся в хорошем согласии друг с другом, и в диапазоне от комнатной температуры намагниченности, показанные на рис. 6, согласуются с конкурирующим магнитным упорядочением от неполного размерно-модулированного скошенного антиферромагнитного к ферромагнитному. В композитных образцах при низкой температуре  $M_S$  возрастает по сравнению с величиной при 300 K, тогда как  $H_C$  уменьшается, как это видно из табл. 3, в которой приведены магнитные параметры гексаферрита SFO, манганита  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$  и композита  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ . Тем не менее коэрцитивность композитных образцов уменьшается при понижении температуры аналогично уменьшению коэрцитивной силы чистой фазы SFO. Таким образом, более правдоподобным является предположение о связи наблюдаемого изменения величины  $H_C$  в SFO/LCMO с поведением фазы SFO, а не с межфазным взаимодействием.

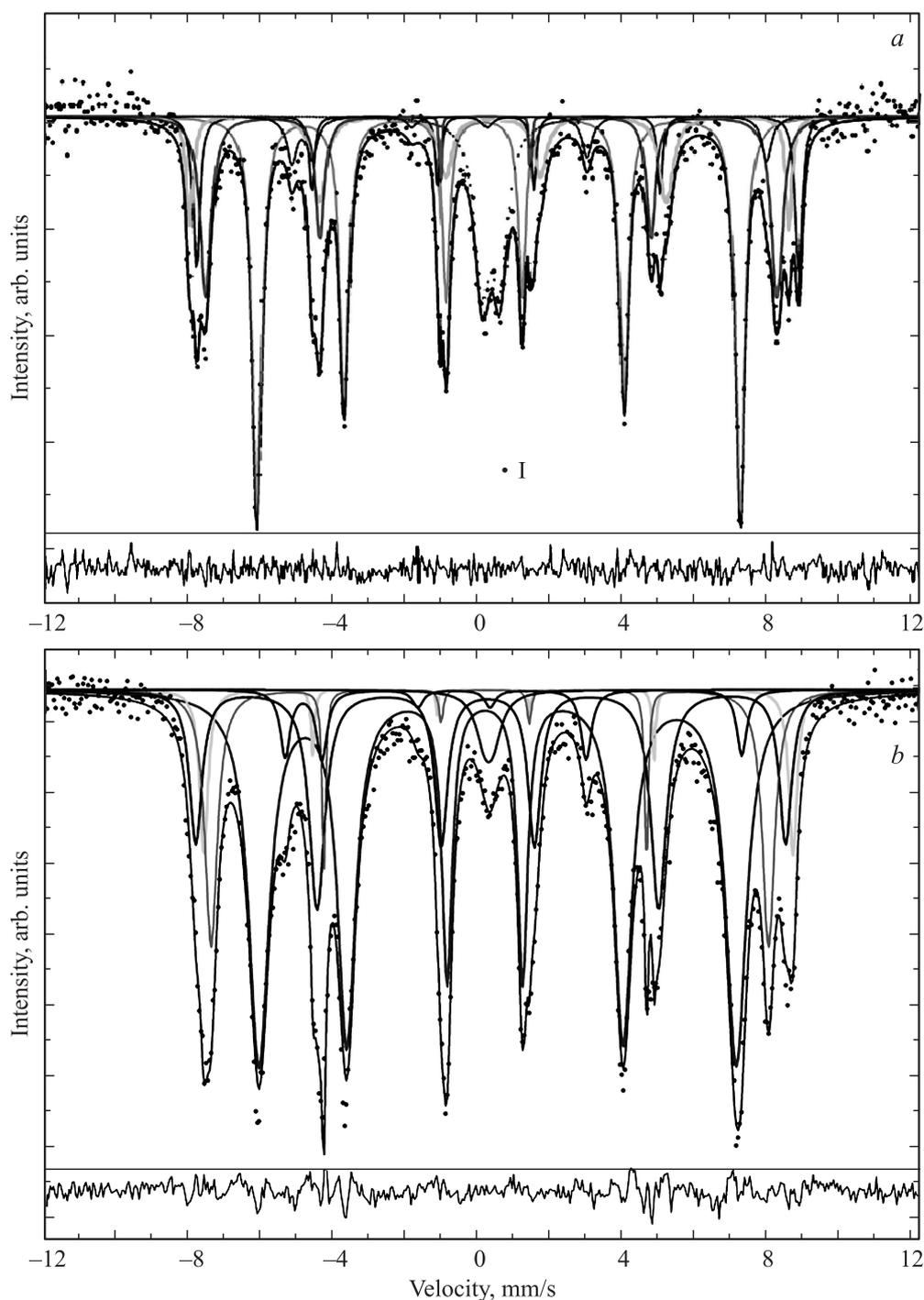
С целью изучения возможности магнитного взаимодействия фаз SFO и  $\text{L0.9C0.1}$  в синтезированных ком-

позитах исследовалось обменное смещение. Обменное смещение на границе раздела между магнитотвердой и магнитомягкой фазами проявляется в виде сдвига петли гистерезиса от начала координат после охлаждения в приложенном внешнем магнитном поле. Дополнительное поле, приложенное в направлении, противоположном полю при охлаждении, необходимое для переворота межфазных спинов, и определяет силу взаимодействия между магнитотвердыми и магнитомягкими слоями. Обменное смещение наблюдается в гетероструктурных тонких пленках ферромагнетик/антиферромагнетик, а также в наночастицах типа ядро/оболочка [36], интерфейсах ферромагнетик/спиновое стекло [37] и ферромагнетик/ферримагнетик [38]. На рис. 7 показаны петли гистерезиса композита  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ , полученные при 10 K при охлаждении без внешнего магнитного поля и в поле напряженностью 2 Т. Сравнение приведенных на рис. 7 данных показывает, что отсутствует сдвиг петель гистерезиса как в область отрицательных полей (случай ферромагнитной связи), так и в область положительных величин поля (антиферромагнитная связь). Следовательно, существенное межфазное магнитное взаимодействие в рассматриваемых композитах отсутствует.

Полученные при комнатной температуре МС композитных образцов SFO/ $\text{L0.9C0.1}$ , синтезированных в молярном соотношении 1:1 и 1:2 при температурах отжига 850 и 1050°C, показаны на рис. 8 и 9. Как видно, на МС композитов (рис. 8 и 9) в области нуля скоростей наблюдается дублет, отсутствующий в спектрах SFO (рис. 2). Поэтому математическая обработка МС, показанных на рис. 8 и 9, проводилась в предположении вкладов: 1) пяти секстиплетов зеемановского расщепления, по одному секстиплету для каждого кристаллографического положения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в ГФМ; 2) парамагнитного дублета. Параметры сверхтонких взаимодействий пяти подрешеток ионов Fe, полученные из МС, приведены в табл. 2, 4, 5. Относительные величины сверхтонких полей  $H_{\text{eff}}$  согласуются с данными работ [22–25] и располагаются следующим образом:  $H_{\text{eff}}(2b) < H_{\text{eff}}(12k) < H_{\text{eff}}(2a) < H_{\text{eff}}(4f2) < H_{\text{eff}}(4f1)$ . Изомерные сдвиги, рассчитанные относительно металлического  $\alpha\text{-Fe}$ , находятся в диапазоне 0.10–0.40 mm/s и указывают на то, что ионы Fe, занимающие в SFO пять неэквивалентных позиций, находятся в высокоспиновом состоянии  $\text{Fe}^{3+}$ . Величины



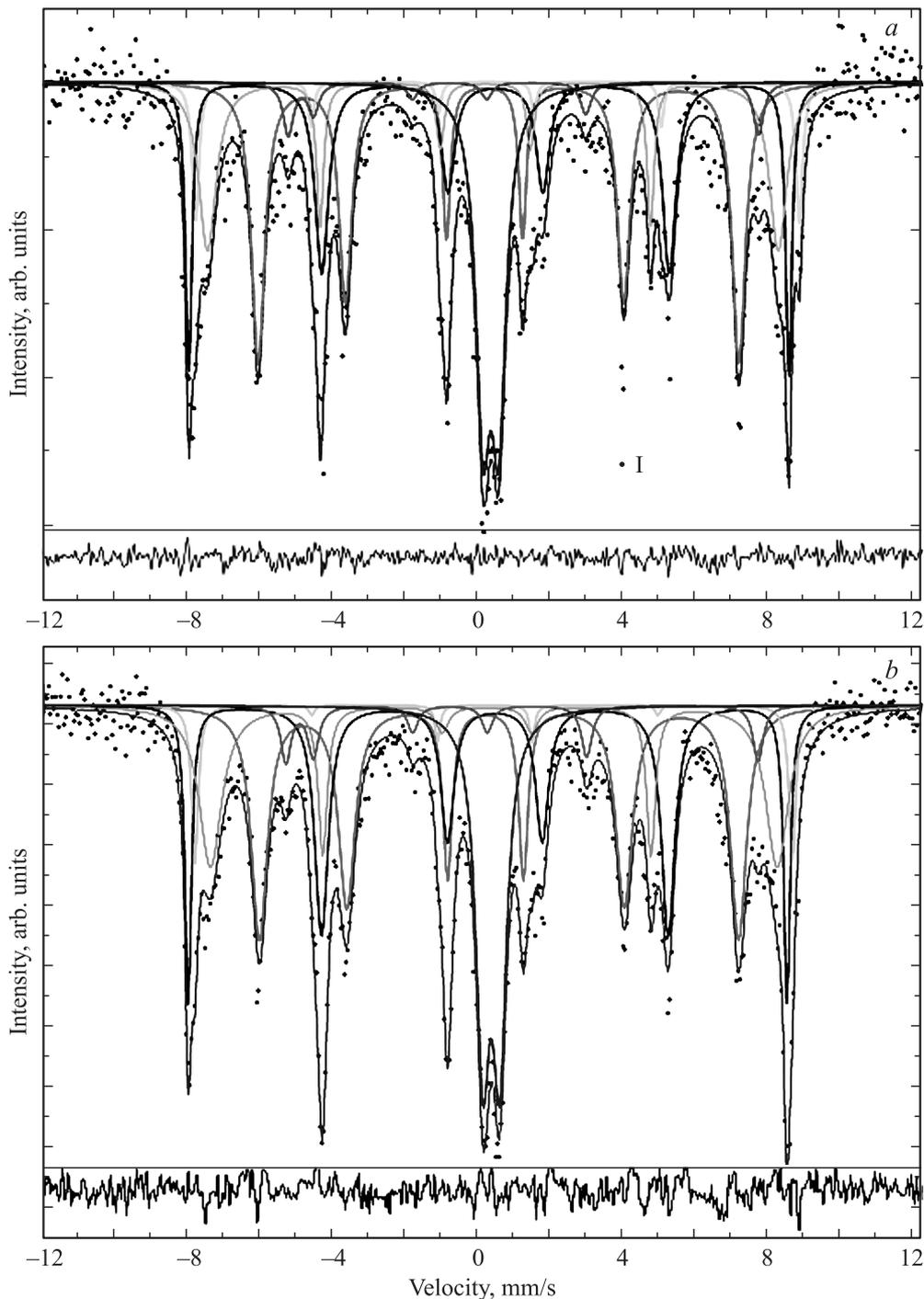
**Рис. 7.** Магнитные петли гистерезиса композита  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ , полученные после охлаждения до 10 K во внешнем магнитном поле напряженностью 2 Т (1) и в отсутствие внешнего магнитного поля (2), а также при комнатной температуре (3). На вставке показаны в увеличенном масштабе зависимости в области полей  $H$  от  $-4$  до 4 kOe.



**Рис. 8.** Мессбауэровские спектры композита  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ , синтезированного в соотношении 1:1 при температурах 850 (a) и 1050°C (b). I — экспериментальные точки; модельные линии относятся к подрешеткам 12k, 4f1, 4f2, 2a, 2b гексагонального феррита  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  и дублета парамагнитной фазы  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Mn}(\text{Fe})\text{O}_3$ . Под каждым спектром показана разностная кривая между экспериментальным спектром и теоретической моделью.

изомерных сдвигов располагаются в последовательности  $\text{IS}(2b) < \text{IS}(2a) < \text{IS}(4f2) < \text{IS}(12k) < \text{IS}(f1)$ . Значения квадрупольного сдвига ионов железа, занимающих положения 2b, велики из-за сильно искаженного окружения. Что касается парамагнитных дублетов, то с помощью математического анализа спектров установлено, что для

этих дублетов величина изомерного сдвига меняется в диапазоне от 0.30 до 0.33 mm/s, а квадрупольного расщепления — от 0.33 до 0.49 mm/s. Полученные параметры соответствуют дублету парамагнитного состояния  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Mn}(\text{Fe})\text{O}_3$  (LCMFO) при комнатной температуре [39–44]. Следует отметить, что экспери-



**Рис. 9.** Мессбауэровские спектры композита  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$  синтезированного в соотношении 1:2 при температурах 850 (a) и 1050°C (b). I — экспериментальные точки; модельные линии относятся к подрешеткам 12k, 4f1, 4f2, 2a, 2b гексагонального феррита  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  и дублета парамагнитной фазы  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Mn}(\text{Fe})\text{O}_3$ . Под каждым спектром показана разностная кривая между экспериментальным спектром и теоретической моделью.

ментальные МС наблюдаемой фазы LCMFO аналогичны полученным для манганитов с небольшим количеством ионов Fe (см., например, работу [44] и ссылки в ней).

Наличие в композите SFO/L0.9C0.1 при комнатной температуре магнитоупорядоченного и парамагнитного компонентов можно объяснить следующим образом. На

поверхности пластинок SFO в процессе синтеза композита формируются кристаллиты манганита. При этом в структуру манганита внедряются ионы Fe из SFO, образуя между пластинками SFO и кристаллитами L0.9C0.1 промежуточную фазу LCMFO. Ионы железа сохраняют при этом свое высокоспиновое состояние  $\text{Fe}^{3+}$ .

**Таблица 4.** Параметры сверхтонких взаимодействий, полученные при математической обработке мессбауэровских спектров композита  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ , синтезированного в соотношении 1:1 при температурах 850 и 1050°C

|                   | IS, mm/s         | QS, mm/s         | $H_{\text{eff}}$ , Т | S, % ( $\pm 0.5$ ) |
|-------------------|------------------|------------------|----------------------|--------------------|
| Синтез при 850°C  |                  |                  |                      |                    |
| 12k               | $0.35 \pm 0.02$  | $-0.40 \pm 0.03$ | $41.49 \pm 0.02$     | 41                 |
| 4f1               | $0.36 \pm 0.05$  | $-0.32 \pm 0.01$ | $51.74 \pm 0.03$     | 10                 |
| 4f2               | $0.35 \pm 0.01$  | $-0.10 \pm 0.02$ | $51.46 \pm 0.04$     | 14                 |
| 2a                | $0.27 \pm 0.003$ | $-0.16 \pm 0.02$ | $49.08 \pm 0.04$     | 17                 |
| 2b                | $0.30 \pm 0.02$  | $-2.20 \pm 0.03$ | $40.79 \pm 0.12$     | 5                  |
| Дублет            | $0.34 \pm 0.09$  | $0.49 \pm 0.02$  | 0                    | 12                 |
| Синтез при 1050°C |                  |                  |                      |                    |
| 12k               | $0.36 \pm 0.02$  | $-0.35 \pm 0.04$ | $41.10 \pm 0.02$     | 53                 |
| 4f1               | $0.35 \pm 0.01$  | $-0.41 \pm 0.01$ | $50.79 \pm 0.03$     | 5                  |
| 4f2               | $0.31 \pm 0.01$  | $-0.08 \pm 0.02$ | $50.73 \pm 0.04$     | 23                 |
| 2a                | $0.26 \pm 0.02$  | $-0.13 \pm 0.01$ | $47.99 \pm 0.02$     | 12                 |
| 2b                | $0.15 \pm 0.01$  | $-1.65 \pm 0.02$ | $39.31 \pm 0.08$     | 5                  |
| Дублет            | $0.29 \pm 0.02$  | $0.33 \pm 0.13$  | 0                    | 2                  |

**Таблица 5.** Параметры сверхтонких взаимодействий, полученные при математической обработке мессбауэровских спектров композита  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ , синтезированного в соотношении 1:2 при температурах 850 и 1050°C.

|                   | IS, mm/s        | QS, mm/s         | $H_{\text{eff}}$ , Т | S, % ( $\pm 0.5$ ) |
|-------------------|-----------------|------------------|----------------------|--------------------|
| Синтез при 850°C  |                 |                  |                      |                    |
| 12k               | $0.37 \pm 0.03$ | $-0.38 \pm 0.01$ | $41.08 \pm 0.03$     | 31                 |
| 4f1               | $0.36 \pm 0.01$ | $-0.31 \pm 0.02$ | $51.60 \pm 0.05$     | 5                  |
| 4f2               | $0.35 \pm 0.01$ | $0.19 \pm 0.01$  | $51.28 \pm 0.028$    | 23                 |
| 2a                | $0.29 \pm 0.01$ | $-0.21 \pm 0.01$ | $48.76 \pm 0.06$     | 18                 |
| 2b                | $0.21 \pm 0.02$ | $-2.03 \pm 0.05$ | $40.18 \pm 0.14$     | 4                  |
| Дублет            | $0.33 \pm 0.01$ | $0.43 \pm 0.01$  | 0                    | 18                 |
| Синтез при 1050°C |                 |                  |                      |                    |
| 12k               | $0.37 \pm 0.01$ | $-0.38 \pm 0.01$ | $41.01 \pm 0.04$     | 31                 |
| 4f1               | $0.35 \pm 0.02$ | $-0.24 \pm 0.03$ | $51.25 \pm 0.04$     | 4                  |
| 4f2               | $0.34 \pm 0.01$ | $0.20 \pm 0.01$  | $51.14 \pm 0.02$     | 24                 |
| 2a                | $0.32 \pm 0.01$ | $-0.19 \pm 0.02$ | $48.51 \pm 0.09$     | 19                 |
| 2b                | $0.20 \pm 0.02$ | $-1.98 \pm 0.04$ | $40.41 \pm 0.14$     | 5                  |
| Дублет            | $0.34 \pm 0.01$ | $0.46 \pm 0.01$  | 0                    | 17                 |

#### 4. Обсуждение результатов

В [45,46] авторы предположили, что замещение в структуре ГФМ SFO ионов  $\text{Sr}^{2+}$  ионами  $\text{La}^{3+}$  приводит к появлению двухвалентного железа вместо трехвалентного для компенсации избытка положительного заряда. Это изменение валентности Fe происходит с ионами, занимающими кристаллографические положения 2a [47]. В таком случае лучшие результаты математической обработки МС должны быть получены в предположении наличия небольшого количества  $\text{Fe}^{2+}$  в кристаллографических положениях 2a [48]. Однако следует отметить, что в результате математического анализа экспериментальных МС, представленных на рис. 2, 8 и 9, присутствие  $\text{Fe}^{2+}$  в спектрах не было

установлено. Следовательно, ионы  $\text{Sr}^{2+}$  в структуре  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  при синтезе совместно с  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$  не замещаются ионами  $\text{La}^{3+}$ . С другой стороны, небольшое количество Fe внедряется в B-позиции структуры манганита, образуя дополнительную фазу LCMFO. Как видно из табл. 4 и 5, относительный вклад в мессбауэровские спектры дублета парамагнитной фазы LCMFO составляет 12% (отжиг при 850°C) и 2% (отжиг при 1050°C) в композитах с молярным соотношением 1:1 и 18% (отжиг при 850°C) и 17% (отжиг при 1050°C) в композитах с молярным соотношением 1:2. Если в процессе синтеза содержание L0.9C0.1 находится в избытке, то осаждаемыми частицами L0.9C0.1 покрывается большая площадь поверхности пластинок SFO, что наблюдается на снимках СЭМ (рис. 4). Следова-

тельно, в полученном композите формируется большее количество промежуточной фазы LCMFO, что и следует из мессбауэровских данных (табл. 4 и 5). Это наблюдение в сочетании с тем фактом, что ионы  $\text{La}^{3+}$  не входят в кристаллическую структуру SFO, позволяет утверждать, что взаимная диффузия ионов металлов между структурами SFO и  $\text{L0.9C0.1}$  при отжиге не является существенным фактором при формировании промежуточной фазы LCMFO. Скорее всего, ионы железа, расположенные в поверхностном слое пластинок SFO, входят в структуру частиц перовскита  $\text{L0.9C0.1}$  при их кристаллизации. Формирование промежуточной фазы LCMFO на границе между магнитомягким  $\text{L0.9C0.1}$  и магнитотвердым SFO позволяет подтвердить выдвинутое в [1] предположение об отсутствии обменного смещения в композитах SFO/ $\text{L0.9C0.1}$ .

Уменьшение коэрцитивной силы в композитах по сравнению с коэрцитивностью в SFO (рис. 5 и 6) можно объяснить модификацией поверхностных свойств SFO. В общем случае коэрцитивность уменьшается, когда число дефектов, способствующих зародышеобразованию обратных доменов, увеличивается. Такие дефекты включают неровности поверхности с большими размагничивающими полями и в меньшей степени физические и химические дефекты, подавляющие локальную кристаллографическую анизотропию [45]. Магнитомягкую фазу в магнитотвердых/магнитомягких системах можно рассматривать как растянутый дефект, и доменные стенки с большей легкостью зарождаются в магнитомягкой области с малой анизотропией и могут распространяться через магнитотвердую фазу. Таким образом, частицы  $\text{L0.9C0.1}$ , выращенные на поверхности SFO, служат магнитомягкой фазой и источником неровностей поверхности и точечных дефектов, приводящих к глобальному понижению коэрцитивного поля в композитных материалах. Следовательно, причиной понижения  $H_C$  является слой фазы  $\text{L0.9C0.1}$  на пластинках SFO. Тем не менее в случае композитов с молярным соотношением 1:2 частицы манганита, осаждаемые на SFO, формируются при синтезе в тесном контакте друг с другом, создавая области из  $\text{L0.9C0.1}$ , покрывающие SFO более или менее равномерным слоем. Более вероятным является то, что уменьшение размагничивающих полей происходит в непосредственной близости от отдельных сфероидов  $\text{L0.9C0.1}$  на поверхности SFO, наблюдаемых на рис. 3, а. С другой стороны, данные обработки мессбауэровской спектров указывают на то, что количество промежуточной фазы LCMFO в композитах возрастает с увеличением исходного молярного содержания  $\text{L0.9C0.1}$ . Поскольку фаза LCMFO, вероятно, формируется с произвольным распределением магнитных спинов, увеличение количества LCMFO на границе раздела SFO и  $\text{L0.9C0.1}$  также может привести к повышению величины  $H_C$  в композитах SFO/ $\text{L0.9C0.1}$  с соотношением 1:2 по сравнению с  $H_C$  композитов с соотношением 1:1.

Наконец, интересно отметить, что коэрцитивная сила композитов, отожженных при  $1050^\circ\text{C}$ , возрастает с

температурой быстрее, чем в случае композитов, отожженных при  $850^\circ\text{C}$ , причем независимо от исходного молярного соотношения. В дополнение к термической активации вкладами в  $H_C(E)$  в магнитном материале являются изменения анизотропии и намагниченности насыщения в зависимости от температуры. Поскольку в наночастицах манганита, полученных по технологии золь-гель, величина намагниченности, а также резкость зависимости  $M(T)$  весьма чувствительны к температуре отжига [46], незначительные различия в виде  $H_C(T)$  в композитах SFO/ $\text{L0.9C0.1}$ , скорее всего, обусловлены зависимостью  $M_S(T)$  фазы  $\text{L0.9C0.1}$ .

## 5. Заключение

Таким образом, объединение золь-гельной и гидротермальной методик с использованием различных исходных молярных соотношений и температур отжига позволило синтезировать композиты  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ . Установлено, что композиты состоят из пластинок ферритов  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  микронного размера, на поверхности которых формируются нанокристаллиты  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$  размерами  $d \leq 150 \text{ nm}$ . Чистота используемого для синтеза композитов  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$  гексагонального феррита  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , подтверждена мессбауэровскими данными. Мессбауэровские исследования, проведенные при комнатной температуре, показали, что в композитах  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$  присутствует дополнительная фаза, соответствующая  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Mn}(\text{Fe})\text{O}_3$ . Эта дополнительная (или промежуточная) фаза формируется на границах раздела пластинок  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  и осаждаемых на эти пластинки наночастиц  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ . Относительный вклад промежуточной фазы увеличивается с повышением исходного молярного содержания  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$  в композитах, что согласуется с увеличением концентрации осажденных частиц  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$  на поверхности  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Эта промежуточная фаза существенно влияет на магнитные свойства полученного композита.

Таким образом, впервые показано, что в композитах  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$  на границах раздела фаз  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$  формируется промежуточная фаза  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Mn}(\text{Fe})\text{O}_3$ . Обнаружение этой промежуточной фазы оказалось возможным только с использованием мессбауэровской спектроскопии.

## Список литературы

- [1] D.T.M. Hue, P. Lampen, T.V. Manh, V.D. Viet, H.D. Chinh, H. Srikanth, M.H. Phan. *J. Appl. Phys.* **114**, 123 901 (2013).
- [2] P. Lampen-Kelley, A.S. Kamzin, K.E. Romachevsky, D.T.M. Hue, H.D. Chinh, H. Srikanth, M.H. Phan. *J. Alloys Comp.* **636**, 323 (2015).
- [3] M.A. Radmanesh, S.A. Seyyed Ebrahimi. *J. Magn. Mater.* **324**, 3094 (2012).
- [4] R.C. Pullar, *Prog. Mater. Sci.* **57**, 1191 (2012).
- [5] G.K. Thompson, B.J. Evans. *J. Appl. Phys.* **73**, 6295 (1993).

- [6] J.F. Wang, C.B. Ponton, I.R. Harris. *J. Magn. Magn. Mater.* **234**, 233 (2001).
- [7] M.M. Hessian, M.M. Rashad, K. El-Barawy. *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, 336 (2008).
- [8] K.J. Sixtus, K.J. Kronenberg, R.K. Tenzer. *J. Appl. Phys.* **27**, 1051 (1956).
- [9] Y. Huang, Y.Q. Li, Y. Wang. *J. Magn. Magn. Mater.* **368**, 133 (2014).
- [10] X.Q. Shen, F.Z. Song, X.C. Yang, Z. Wang, M.X. Jing, Y.D. Wang. *J. Alloys Comp.* **621**, 146 (2015).
- [11] X.F. Pan, G.H. Mu, N. Chen, K.K. Gan, K. Yang, M.Y. Gu. *Mater. Sci. Technol.* **23**, 723 (2007).
- [12] J. Dong, Y. Zhang, X.L. Zhang, Q.F. Liu, J.B. Wang. *Mater. Lett.* **120**, 9 (2014).
- [13] Y. Tokura. *Colossal magnetoresistive oxides*. Gordon and Breach Sci. Publ., Amsterdam (2000). 383 p.
- [14] K. Dorr. *J. Phys. D* **39**, R125 (2006).
- [15] Z.F. Zi, Y.P. Sun, X.B. Zhu, C.Y. Hao, X. Luo, Z.R. Yang, J.M. Dai, W.H. Song. *J. Alloys Comp.* **477**, 414 (2009).
- [16] Z.F. Zi, Y.K. Fu, Q.C. Liu, J.M. Dai, Y.P. Sun. *J. Magn. Magn. Mater.* **324**, 1117 (2012).
- [17] Y. Fan, K.J. Smith, G. Lupke, A.T. Hanbicki, R. Goswami, C.H. Li, H.B. Zhao, B.T. Jonker. *Nature Nanotechnol.* **8**, 438 (2013).
- [18] A.E. Berkowitz, J.I. Hong, S.K. McCall, E. Shipton, K.T. Chan, T. Leo, D.J. Smith. *Phys. Rev. B* **81**, 134404 (2010).
- [19] S.G. Wang, G. Han, G.H. Yu, Y. Jiang, C. Wang, A. Kohn, R.C.C. Ward. *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, 1935 (2007).
- [20] J. Chakhalian, J.W. Freeland, A.J. Millis, C. Panagopoulos, J.M. Rondinelli. *Rev. Mod. Phys.* **86**, 1189 (2014).
- [21] В.Г.Семенов, В.В.Панчук. Программа обработки мессбауэровских спектров MossFit. Частное сообщение.
- [22] B.J. Evans, F. Grandjean, A.P. Lilot, R.H. Vogel, A. Gerard. *J. Magn. Magn. Mater.* **67**, 123 (1987).
- [23] J.H. de Araujo, J.M. Soares, M.F. Ginani, F.L.A. Machado, J.B.M. da Cunha. *J. Magn. Magn. Mater.* **343**, 203 (2013).
- [24] A. Ghasemi, V. Sepelak. *J. Magn. Magn. Mater.* **323**, 1727 (2011).
- [25] S.K. Chawla, R.K. Mudsainiyan, S.S. Meena, S.M. Yusuf. *J. Magn. Magn. Mater.* **350**, 23 (2014).
- [26] N. Chen, K. Yang, M.Y. Gu. *J. Alloys Comp.* **490**, 609 (2010).
- [27] Н.М. Борисова, В.П.Дьяков, А.С.Камзин, Л.П.Ольховик, О.Г.Фисенко. Способ изготовления порошка феррита бария. Патент RU 2089349. Подача заявки: 22.03.1994. Публикация: 10.09.1997.
- [28] Л.П. Ольховик, З.И. Сизова, Е.В. Шуринова, А.С. Камзин. *ФТТ* **52**, 2, 290 (2010).
- [29] Л.П. Ольховик, Н.М. Борисова, З.В. Голубенко, З.И. Сизова, А.С. Камзин. *Письма в ЖТФ* **36**, 16, 41 (2010).
- [30] T. Sarkar, B. Ghosh, A. K. Raychaudhuri, T. Chatterji. *Phys. Rev. B* **77**, 235 112 (2008).
- [31] G. Biotteau, M. Hennion, F. Moussa, J. Rodríguez-Carvajal, L. Pinsard, A. Revcolevschi, Y.M. Mukovskii, D. Shulyatev. *Phys. Rev. B* **64**, 104 421 (2001).
- [32] I. Betancourt, H.A. Davies. *Mater. Sci. Technol.* **26**, 5 (2010).
- [33] D. Givord, M. Rossignol, V.M.T.S. Barthem. *J. Magn. Magn. Mater.* **258**, 1 (2003).
- [34] V.T.M.S. Barthem, D. Givord, M.F. Rossignol, P. Tenaud. *Physica B* **319**, 127 (2002).
- [35] D. Givord, P. Tenaud, T. Viadieu. *IEEE Trans. Magn.* **24**, 1921 (1988).
- [36] S. Chandra, H. Khurshid, W.F. Li, G.C. Hadjipanayis, M.H. Phan, H. Srikanth. *Phys. Rev. B* **86**, 014 426 (2012).
- [37] M. Ali, P. Adie, C.H. Marrows, D. Greig, B.J. Hickey, R.L. Stamps. *Nature Mater.* **6**, 70 (2007).
- [38] F. Canet, S. Mangin, C. Bellouard, M. Piecuch. *Europhys. Lett.* **52**, 594 (2000).
- [39] U. Chandra, M. Kumar, P. Mudgal. *Thin Solid Films* **505**, 103 (2006).
- [40] T. Suominen, J. Raittila, T. Salminen, K. Schlesier, J. Linden, P. Paturi. *J. Magn. Magn. Mater.* **309**, 278 (2007).
- [41] C.S. Kim, I.B. Shim, S.B. Kim, S.R. Yoon, G.Y. Ahn. *J. Magn. Magn. Mater.* **254–255**, 568 (2003).
- [42] Z. Klencsar, Z. Nemeth, E. Kuzmann, Z. Homonnay, A. Vertes, J. Hakl, K. Vad, S. Meszaros, A. Simopoulos, E. Devlin, G. Kallias, J.M. Greneche, A. Cziraki, S.K. De. *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, 651 (2008).
- [43] X.J. Liu, Z.Q. Li, A. Yu, M.L. Liu, W.R. Li, B.L. Li, P. Wu, H.L. Bai, E.Y. Jiang. *J. Magn. Magn. Mater.* **313**, 354 (2007).
- [44] J. Hak, F.P. de Chate, S. Meszaros, K. Vad, Z. Klencsar, Z. Nemeth, E. Kuzmann, Z. Homonnay, A. Vertes, A. Simopoulos, E. Devlin, Y. Aoki, H. Konno, S.K. De. *Solid State Sci.* **11**, 852 (2009).
- [45] F.K. Lotgering. *J. Phys. Chem. Solids* **35**, 1633 (1974).
- [46] M. Kupferling, R. Grossinger, M.W. Pieper, G. Wiesinger, H. Michor, C. Ritter, F. Kubel. *Phys. Rev. B* **73**, 144 408 (2006).
- [47] C. Sauer, U. Kobler, W. Zinn, H. Stablein. *J. Phys. Chem. Solids* **39**, 1197 (1978).
- [48] D. Seifert, J. Topfer, F. Langenhorst, J.M. Le Breton, H. Chiron, L. Lechevallier. *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 4045 (2009).