



На правах рукописи

Пунда Александр Юрьевич

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ  
ФОРМИРОВАНИЯ ЗАМЕЩЕННОГО  
ИНДИЕМ ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ**

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени кандидата  
химических наук

Челябинск – 2026

Работа выполнена на кафедре «Материаловедение и физико-химия материалов» и в лаборатории «Роста кристаллов» НИИ «Перспективные материалы и технологии ресурсосбережения» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»

**Научный руководитель:**

Винник Денис Александрович, доктор химических наук, профессор, профессор РАН, директор НИИ перспективных материалов и технологий ресурсосбережения федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)».

**Официальные оппоненты:**

Соколовский Владимир Владимирович, доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры физики конденсированного состояния, федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Челябинский государственный университет».

Вербенко Илья Александрович, доктор физико-математических наук, директор научно-исследовательского института физики федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет».

**Ведущая организация**

федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, ИХТТ УрО РАН.

Защита состоится «16» сентября 2026 года в 13:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.437.03 при ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)», 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, в аудитории 1001.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Южно-Уральского государственного университета и на сайте: <https://www.susu.ru/ru/dissertation/24243703-d-21229804/punda-aleksandr-yurevich>

Отзыв на автореферат, заверенный печатью организации, просьба направлять по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, ЮУрГУ, Ученый совет университета.

Тел.: +7-904-810-35-71, email: sozykinsa@susu.ru

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2026 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета  
к.ф.-м.н., доцент



Созыкин Сергей Анатольевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

Актуальной задачей современного материаловедения является разработка функциональных материалов, обеспечивающих возможность варьирования и оптимизации рабочих характеристик под требования конкретных приложений (так называемые «настраиваемые материалы»). Среди материалов, активно применяемых в современных электронных устройствах, особое значение имеют ферриты, в частности, ферриты со структурой магнетоплюмбита (наиболее распространенным из которых является гексаферрит бария). В последние пятнадцать лет интерес к гексаферритам возрос благодаря возможности их использования в электронике в виде материалов – в магнитооптике, в качестве сфер и полосковых резонаторов для устройств диапазона сверхвысоких частот. С точки зрения возможности оптимизации кристаллических матриц под конкретные задачи за счёт модификации структуры гексаферриты представляют особые возможности. Модификация структуры гексаферритов, создание твёрдых растворов на их основе, предоставляет уникальные возможности для оптимизации их кристаллических матриц в соответствии с конкретными требованиями приложений. Значительное замещение части атомов железа другими атомами (как изовалентное, так и гетеровалентное) может приводить к появлению новых каркасных кристаллических структур, образованных характерными для гексаферритов кристаллическими блоками, но отличающихся от известных типов ферритов последовательностью расположения этих блоков и их количеством в элементарной ячейке. Для таких материалов можно ожидать более высоких уровней электрофизических характеристик и при этом электрофизические параметры также могут быть «настроены» благодаря введению различных легирующих элементов. В связи с вышесказанным особую актуальность приобретает исследование влияния легирующих элементов на кристаллическую структуру, изучение возможности целенаправленного изменения состава и структуры гексаферритов с целью управляемого воздействия на их физические характеристики и исследование свойств, полученных таким образом материалов.

Замещения атомов в ферритах обычно изучают с целью варьирования магнитными свойствами материалов. В настоящее время наиболее важным и наиболее часто изучаемым материалом является гексаферрит бария ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ), ферромагнитный материал, в котором атомы железа могут занимать пять различных кристаллографических узлов: один тетраэдрический, один тригонально-бипирамидальный и три октаэдрически скоординированных позиции. Последние три октаэдрически окруженных места различаются в их взаимосвязи с дополнительными многогранниками, окружающими атомы железа. Естественно, что любая замена Fe приводит к изменениям основных магнитных характеристик вещества (таких как температура Кюри, намагничённость насыщения и пр.). Этот подход способен сформировать новый тренд создания новых ферритов. Можно ожидать, что такие материалы будут

обладать улучшенными электрофизическими характеристиками, которые также смогут быть настроены путём введения различных легирующих элементов.

Создание твёрдых растворов, имеющих гексаферритную структуру, с возможностью значительного замещения железных атомов, позволит настраивать свойства (в том числе ферроэлектрические, магнитные и пьезоэлектрические) получаемых материалов путём изменения их состава, чтобы соответствовать специфическим потребностям производителей электроники.

**Цель** диссертационного исследования – определить физико-химические закономерности образования легированного индием гексаферрита бария М типа –  $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$  – с последующей характеристикой состава, структуры и свойств полученных материалов.

Для реализации данной цели сформулированы следующие исследовательские задачи:

1) проанализировать механизмы формирования фаз в системе на основе бариевого гексаферрита М-типа и твёрдых растворов с замещением железа индием –  $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$  – при температурах от 1000 до 1400 °С;

2) разработать методику синтеза и реализовать получение однофазных ферритов с монозамещением железа индием –  $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ , – установив максимально возможную в данных условиях и методе получения степень замещения;

3) исследовать элементный состав созданных образцов соединений состава  $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ ;

4) изучить фазовый состав полученных материалов, определив закономерности влияния содержания замещающего элемента на параметры элементарной ячейки;

5) определить функциональные характеристики синтезированных образцов соединений состава  $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ , установив закономерности влияния содержания замещающего элемента на свойства материала.

#### **Научная новизна:**

1) впервые проведено комплексное исследование фазообразования полного концентрационного ряда соединений состава  $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0 - 12$ ), полученных методом твёрдофазного синтеза в интервале температур 1000–1400 °С;

2) впервые твёрдофазным методом получены монофазные твёрдые растворы на основе бариевого гексаферрита соединений состава  $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ , где  $x = 0 - 4$ ;

3) впервые для полученных материалов проведено изучение фазового состава; установлены закономерности влияния содержания замещающего элемента на параметры элементарной ячейки: с увеличением степени замещения увеличиваются размеры кристаллической решетки;

4) впервые для синтезированных твёрдых растворов исследовано влияние степени замещения индием на количественные значения магнитных характеристик, а именно – снижение температуры Кюри ( $T_c$ ), намагниченности

насыщения ( $M_s$ ), коэрцитивной силы ( $H_c$ ) и остаточной намагниченности ( $M_r$ ), в диапазоне составов  $x = 0 - 4$ ;

5) впервые для синтезированных твёрдых растворов в системе  $BaFe_{12-x}In_xO_{19}$  определены зависимости увеличения комплексной диэлектрической и снижения магнитной проницаемости от содержания индия.

### **Практическая значимость работы**

Совокупность экспериментальных данных, полученных в ходе исследования охарактеризованных твёрдых растворов линейки  $BaFe_{12-x}In_xO_{19}$  ( $x = 0 - 4$ ) со структурой магнетоплюмбита, имеет перспективу переноса в прикладные разработки с целью создания перспективных функциональных материалов для магнитной записи, защиты от электромагнитных помех и для элементов компонентной базы. Это особенно актуально в условиях растущего запроса промышленного сектора в области магнитных материалов.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1) оптимизация комплексов физико-химических параметров на основе анализа системы  $BaFe_{12-x}In_xO_{19}$  гарантирует получение монофазных поликристаллических ферритов со структурой магнетоплюмбита при  $x = 0 - 4$  и прогнозирование качественного составов фаз при  $x = 4 - 12$ ;

2) концентрационные зависимости для системы  $BaFe_{12-x}In_xO_{19}$ , синтезированной в унифицированных условиях, позволяют установить влияние замещающего железа индия на кристаллическую структуру созданных материалов для прогнозирования структурных характеристик материалов на этапе проектирования;

3) данные о магнитных характеристиках электродинамических параметрах, включая температуру Кюри, остаточную намагниченность, намагниченность насыщения, коэрцитивную силу и комплексную проницаемость, в системе  $BaFe_{12-x}In_xO_{19}$  при  $x = 0 - 4$  дают возможность выбора и оптимизации состава под конкретные применения.

### **Достоверность полученных результатов**

Обоснованность и достоверность результатов диссертации основаны на применении современных аттестованных методов анализа кристаллической структуры, фазового и химического состава, морфологии поверхности, а также магнитных и электродинамических параметров поликристаллических образцов. Полученные результаты демонстрируют согласованность с данными, опубликованными ранее в научной литературе.

### **Апробация работы**

Основные результаты диссертационной работы представлены на следующих специализированных 4 международных и всероссийских конференциях:

- X International Scientific Conference Actual Problems of Solid State Physics «APSSP» (г. Минск, Беларусь, 2023 г.);
- V International Baltic Conference on Magnetism (г. Светлогорск, 2023 г.);
- XIII International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev» (г. Санкт-Петербург, 2024 г.);

- 67-я Всероссийская научная конференция МФТИ (г. Долгопрудный, 2025 г.).

### **Личный вклад автора**

Совместно с научным руководителем автором были определены направления исследования, его цели и задачи, а также сформулированы основные выводы. Личный вклад диссертанта заключается в проведении анализа литературных данных, разработке методики синтеза и получении образцов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ . Автор самостоятельно выполнил экспериментальные исследования, включая определение фазового и химического состава, морфологии и свойств, а также последующую интерпретацию и анализ полученных результатов.

### **Структура и объём диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, библиографического списка. Общий объём работы составляет 123 страниц, 24 рисунков, 6 таблиц. Список литературы содержит 178 наименований.

По результатам диссертационного исследования опубликовано 3 публикации в рецензируемых научных журналах, рекомендуемых ВАК Минобрнауки РФ.

### **Благодарности**

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н., профессору, профессору РАН Виннику Д.А. за ценные рекомендации и помощь в работе над диссертацией. Автор признателен к.ф.-м.н. Живулину В.Е., д.х.н., профессору Авдину В.В., д.х.н. Жеребцову Д.А., к.т.н. Клыгачу Д.С., а также коллективу НОЦ «Нанотехнологии» НИИ перспективных материалов и технологий ресурсосбережения Южно-Уральского государственного университета за консультационную поддержку, содействие в проведении экспериментов и обсуждение результатов. Отдельная благодарность выражается научному коллективу под руководством д.ф.-м.н., профессора Перова Н.С. (МГУ имени М.В. Ломоносова) за выполнение магнитных измерений, ценные консультации и совместный анализ полученных данных.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы и выполненного исследования, сформулированы цель и основные задачи, научная новизна, практическая значимость работы, а также основные положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** диссертации посвящена аналитическому обзору литературных сведений, в котором описаны история исследования, данные о кристаллической структуре и свойствах ферритов.

Рассмотрены методы синтеза М-типа гексаферрита бария, включая твёрдофазную реакцию, золь-гель и соосаждение. Для каждого из основных направлений практического применения выделены ключевые эксплуатационные характеристики. Представленная информация позволяет объективно оценить потенциал гексаферритов в решении актуальных задач в таких областях

электроники, как создание постоянных магнитов, материалов для элементов компонентой базы и защитных покрытий от электромагнитных помех.

В данной работе проанализировано влияние алюминия, галлия и индия как замещающих железо элементов на структуру и свойства М-типа гексаферрита бария. Выявлены как хорошо изученные составы с доказанными преимуществами, так и недостаточно исследованные области, что открывает перспективы для получения материалов с новыми функциональными свойствами и расширения фундаментальных знаний о взаимосвязях между химическим составом и физическими характеристиками в данной системе.

**Во второй главе** описаны методика синтеза и изучения линейки твёрдых растворов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ . Образцы получены методом твёрдофазной реакции. Исходными веществами для синтеза служили оксид индия ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), оксид железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и карбонат бария ( $\text{BaCO}_3$ ), все – квалификации ЧДА. Навески указанных веществ, взятые в стехиометрическом соотношении, перетирались до достижения однородной массы. Из полученной смеси на гидравлическом прессе под давлением  $5 \text{ т/см}^2$  формировались таблетки диаметром 10 мм. Спекание осуществлялось в печи на платиновой подложке в температурном диапазоне  $1000 - 1400 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 5 часов. При увеличении температуры до  $1450 \text{ }^\circ\text{C}$  происходило оплавление образцов. Оптимальным выбран режим при  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Элементный анализ и морфология поверхности образцов исследованы с использованием электронного микроскопа высокого разрешения Jeol JSM 7001F, оснащенного энергодисперсионным спектрометром Oxford INCA X-Max 80. Химический состав в объёме образцов определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Optima 2100 DV. Фазовый анализ проводился на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV с использованием излучения  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Скорость регистрации дифрактограмм составляла  $2^\circ/\text{мин}$ , диапазон  $2\theta$  варьировался от  $15$  до  $65^\circ$ , шаг  $-0,02^\circ$ . Определение параметров элементарной ячейки осуществляли с помощью программного пакета PDXL-II на основе результатов исследований. Исследование магнитных свойств осуществляли на вибрационном магнитометре LakeShore модели 7407 в магнитном поле в диапазоне  $\pm 1,6 \text{ Тл}$  при комнатной температуре. Температурные зависимости намагниченности получали в диапазоне  $100 - 850 \text{ К}$  в постоянном поле  $1,6 \text{ Тл}$ . Измерение индуктивности проводили на измерителе иммитанса E7-30. Температурную зависимость магнитной проницаемости определяли путём измерения ЭДС самоиндукции катушки с сердечником на частоте  $1 \text{ МГц}$ . Для измерений использовали тороидальный сердечник с внешним диаметром  $7 \text{ мм}$ , внутренним диаметром  $3 \text{ мм}$  и высотой  $5 \text{ мм}$ , на который наматывали  $5$  витков медного провода диаметром  $0,2 \text{ мм}$ . Частотные зависимости комплексной проницаемости в СВЧ-диапазоне измеряли методом пропускания-отражения в коаксиальной линии диаметром  $7/3 \text{ мм}$  с использованием векторного анализатора цепей в диапазоне  $0 - 18 \text{ ГГц}$ .

**В третьей главе** представлены результаты исследования механизма ферритизации, а также морфологии, химического и фазового состава

синтезированных образцов.

С увеличением степени замещения железа индием в гексаферрите бария на рисунке 1 наблюдается уменьшение размеров кристаллитов, что обусловлено замедлением диффузии, вызванными различиями в ионном радиусе и электронной конфигурации ионов  $\text{In}^{3+}$ . Все частицы сохраняют морфологию, характерную для структуры магнетоплюмбита. Ориентация кристаллитов остается случайной, при этом микроструктура становится более мелкодисперсной и рыхлой, что связано с увеличением доли межкристаллитных пустот.

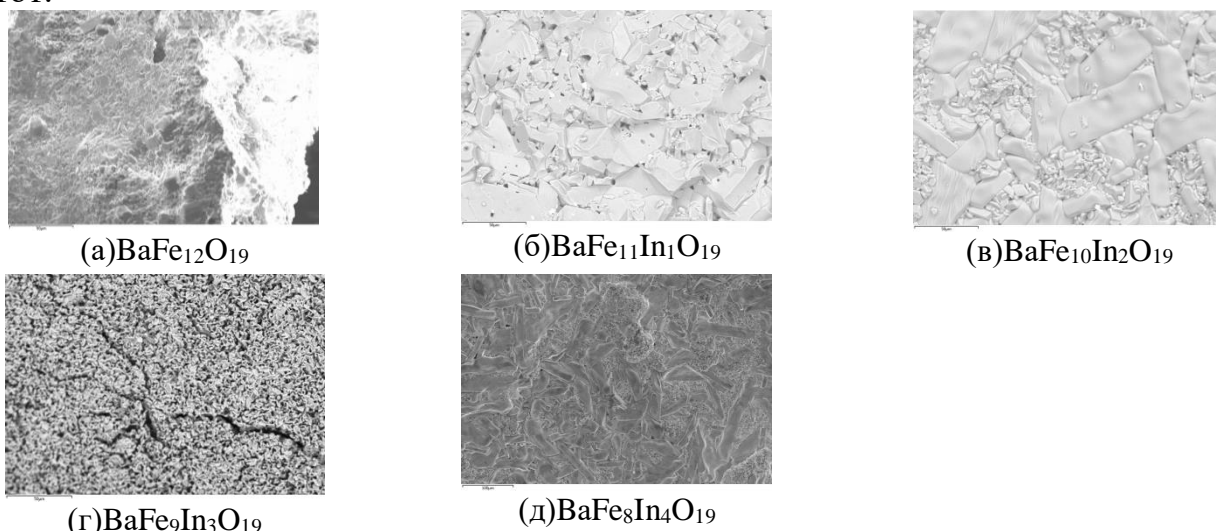


Рисунок 1 – Микрофотографии образцов состава  $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$

Посредством атомно-эмиссионной спектрометрии изучен фактический химический состав синтезированных образцов, данные которых представлены в таблице 1. Расхождение между номинальным и реальным химическим составом минимально, что показывает низкое влияние параметров синтеза на итоговый химический состав.

Таблица 1 – Данные химического состава

№	Заданный состав	Брутто формула методом атомно-эмиссионной спектрометрии
1	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	$\text{BaFe}_{11,66}\text{O}_{19}$
2	$\text{BaFe}_{11}\text{In}_1\text{O}_{19}$	$\text{BaFe}_{10,67}\text{In}_{1,02}\text{O}_{19}$
3	$\text{BaFe}_{10}\text{In}_2\text{O}_{19}$	$\text{BaFe}_{9,59}\text{In}_{2,01}\text{O}_{19}$
4	$\text{BaFe}_9\text{In}_3\text{O}_{19}$	$\text{BaFe}_9\text{In}_{3,01}\text{O}_{19}$
5	$\text{BaFe}_8\text{In}_4\text{O}_{19}$	$\text{BaFe}_{7,75}\text{In}_{4,09}\text{O}_{19}$
6	$\text{BaFe}_7\text{In}_5\text{O}_{19}$	$\text{BaFe}_{6,70}\text{In}_{5,03}\text{O}_{19}$

На рисунке 2 представлены дифрактограммы полученных образцов полученных  $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ , где  $x$  (In) изменяется в диапазоне от 0 – 12, с шагом в 1. Все наблюдаемые рентгенограммы до  $x = 4$  точно соответствуют литературному источнику [1], подтверждая наличие структуры гексаферрита бария с пространственной группой  $\text{P6}_3/\text{mmc}$  (194). С увеличением доли индия в образце увеличивается фаза  $\text{In}_2\text{O}_3$  и уменьшается  $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ . Предположительно химический состав кристаллической структуры  $\text{BaIn}_2\text{O}_4$  [2]

соответствует диапазону  $x = 0 - 2$  в брутто-формуле  $\text{BaFe}_x\text{In}_{2-x}\text{O}_4$ . На данный вывод наталкивает дальнейший сдвиг пиков. При высокой степени замещения ( $x = 10$ ) фаза гексаферрита бария полностью исчезает, вместо неё наблюдается фаза  $\text{In}_2\text{O}_3$  [3].

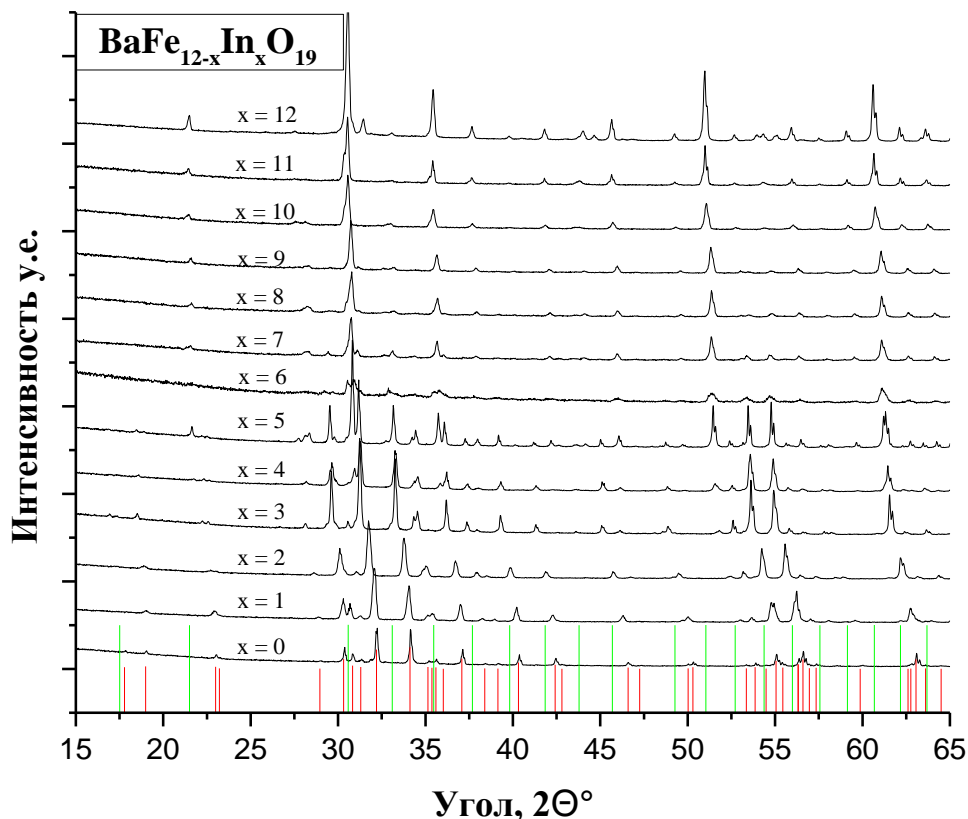


Рисунок 2 –  $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$  полученных твердофазным синтезом при температуре  $1400^\circ\text{C}$ . Красные штрихи литературные данные  $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ , зеленые –  $\text{BaIn}_2\text{O}_4$

Для каждого из синтезированных образцов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ , при  $x = 0 - 5$ , рассчитаны параметры элементарной кристаллической решётки на основании данных, полученных методом порошковой рентгеновской дифракции. Расчёт проводили с использованием программного пакета Rigaku PDXL-II, предназначенного для обработки и интерпретации дифракционных данных.

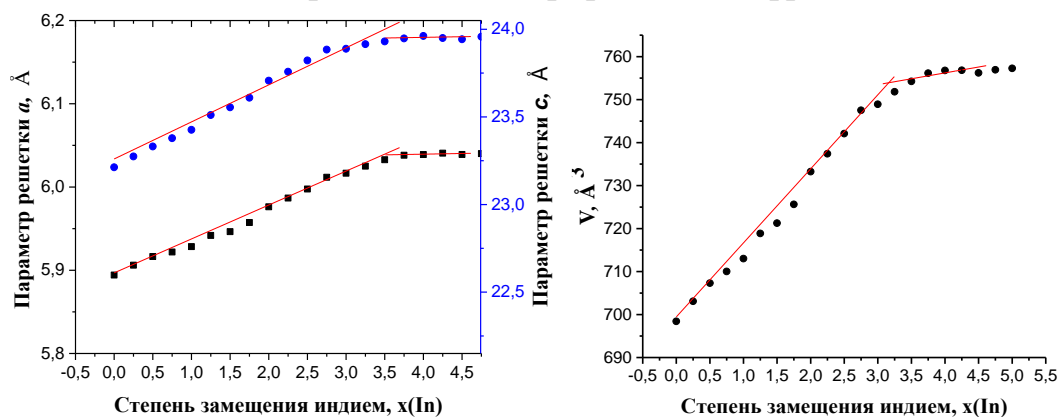


Рисунок 3 – Зависимость изменения параметров (справа) и объёма (слева) кристаллической решетки от степени замещения индием

На рисунке 3 видно увеличение параметров кристаллической решётки, что связано с отличиями значений ионных радиусов железа и индия. Для железа(III)

кристаллический ионный радиус составляет  $r(\text{Fe}^{3+}) = 0,63 \text{ \AA}$  (тетраэдрическое кислородное окружение),  $r(\text{Fe}^{3+}) = 0,69 \text{ \AA}$  (октаэдрическое кислородное окружение); для индия  $r(\text{In}^{3+}) = 0,76 \text{ \AA}$  (тетраэдрическое кислородное окружение),  $r(\text{In}^{3+}) = 0,94 \text{ \AA}$  (октаэдрическое кислородное окружение) [4]. Пропорциональное увеличение параметров кристаллической решётки косвенно подтверждает успешное замещение железа индием в кристаллической решётке феррита.

Ферритизацию гексаферрита бария ( $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ , где  $x = 0 - 4$ ) проводили в одинаковых условиях. Исходные смеси для синтеза приготавливали по методике, описанной выше. Смеси разделяли для синтеза в температурах  $1000 \text{ }^\circ\text{C} - 1400 \text{ }^\circ\text{C}$  с шагом  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ .

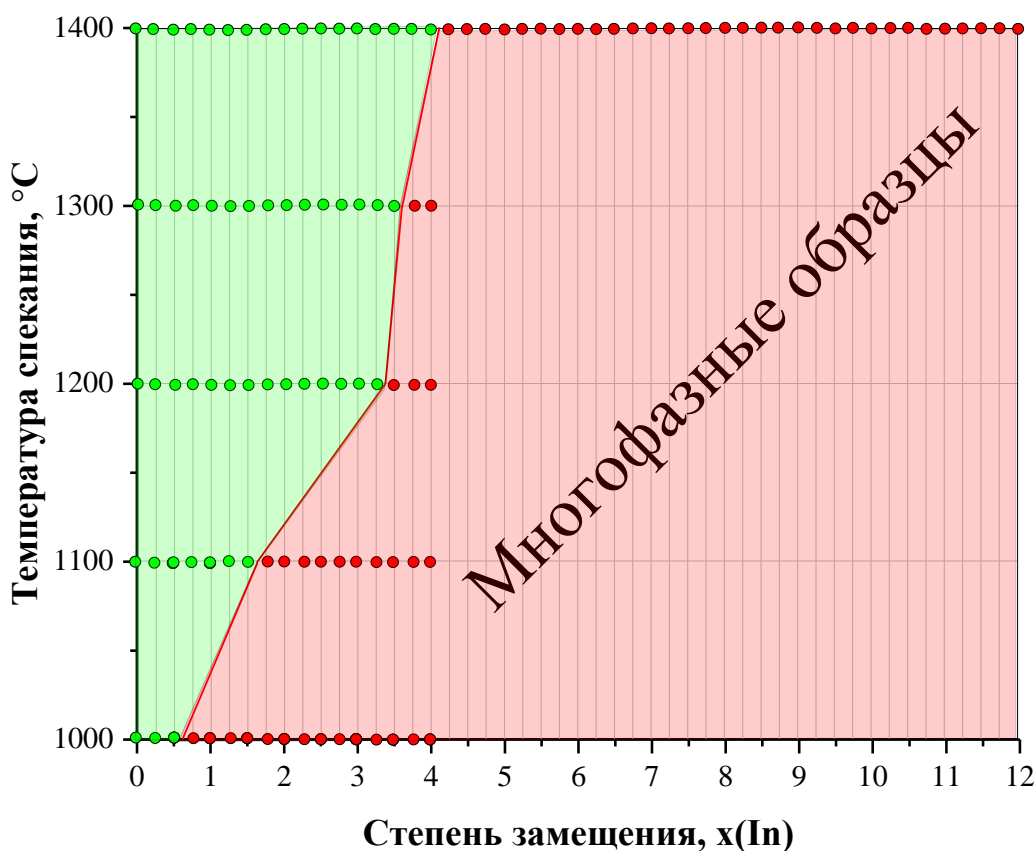


Рисунок 4 – Влияние температуры на образование фаз в линейке  $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$

Согласно результатам рентгенофазового анализа, образцы, синтезированные при температуре  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ , являются однофазными в диапазоне степеней замещения до  $x = 4$ . В отличие от материалов, представленных на рисунке 4, полученных при температурах  $1000 - 1300 \text{ }^\circ\text{C}$ , где фиксировалась дополнительная фаза при степенях замещения до  $x = 4$ , спекание при  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  способствует завершению твёрдофазных реакций и полному встраиванию индия в структуру, что приводит к образованию однофазного твёрдого раствора.

Глава 4 посвящена изучению электродинамических и магнитных свойств (температуры Кюри, намагниченности насыщения, остаточной намагниченности и коэрцитивной силы) системы твёрдых растворов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$  и установлению связи с изменением химического состава.

Для измерения электродинамических параметров исследуемых материалов использован отрезок коаксиальной линии передачи с воздушным заполнением. Геометрические параметры измерительного тракта выбраны следующим образом: длина отрезка коаксиальной линии составила 50 мм, диаметр внешнего проводника 7 мм, а диаметр внутреннего проводника 3 мм. Такое соотношение размеров проводников обеспечивало волновое сопротивление линии, оптимальное для согласования с измерительным трактом векторного анализатора цепей, и позволяло проводить измерения в диапазоне частот, представляющем интерес для данного исследования.

Электродинамические параметры, представленные на рисунке 5, определяли на векторном анализаторе цепей S50244. Для расчёта диэлектрической проницаемости каждого образца выполнялась серия из трёх измерений на одной линии: с согласованной нагрузкой, с короткозамкнутым и с холостым концом.

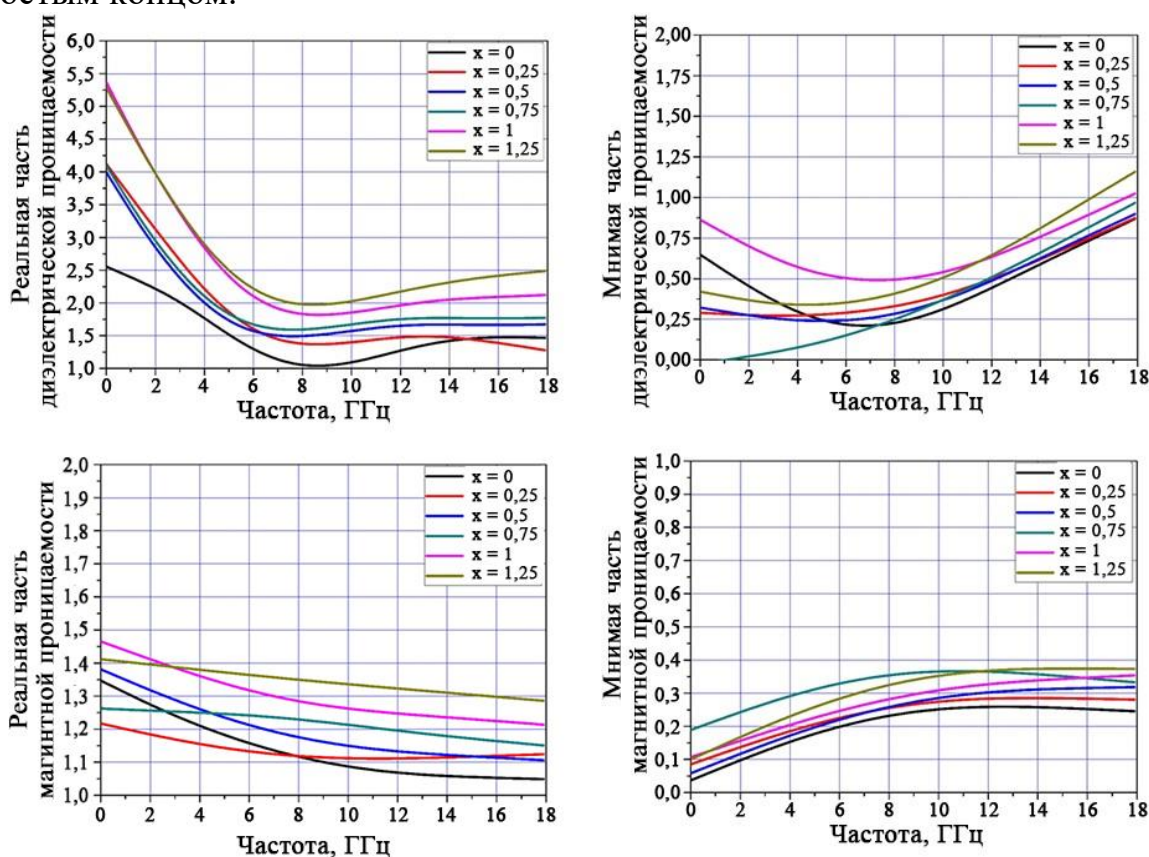


Рисунок 5 – Частотная зависимость проницаемости для образцов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$

Увеличение степени замещения железа индием влияет на электродинамические параметры: комплексная диэлектрическая проницаемость увеличивается (реальная часть  $\epsilon'$  на постоянном токе возрастает с 2,51 до 5,27, на частоте 18 ГГц с 1,47 до 2,48), а также комплексная магнитная проницаемость (реальная часть  $\mu'$  на частоте 18 ГГц увеличивается с 1,04 до 1,28, мнимая часть  $\mu''$  с 0,24 до 0,37). В то же время влияние на диэлектрические потери  $\epsilon''$  имеет разнонаправленный характер: на частоте 2 ГГц они снижаются с 0,45 до 0,36, тогда как на частотах 8 и 18 ГГц возрастают с 0,22 до 0,4 и с 0,86 до 1,17 соответственно.

Начальную магнитную проницаемость поликристаллических ферритов в данном исследовании определяли стандартным методом. Его суть заключается в точном измерении индуктивности тороидальной катушки, сердечником которой является исследуемый образец. Этот метод обеспечивает высокую достоверность результатов благодаря замкнутой форме тороида, сводящей к минимуму влияние размагничивающего фактора. Повышение концентрации индия в структуре феррита вызывает снижение температуры магнитного фазового перехода, то есть температуры Кюри. В ходе измерений из-за инерционности процесса и системы регистрации данных наблюдается временная задержка между реальным переходом и его фиксацией. Поэтому наиболее достоверным значением температуры перехода можно считать момент завершения всех переходных процессов. На графике эту точку определяют методом касательных, что проиллюстрировано на рисунке 6 (а).

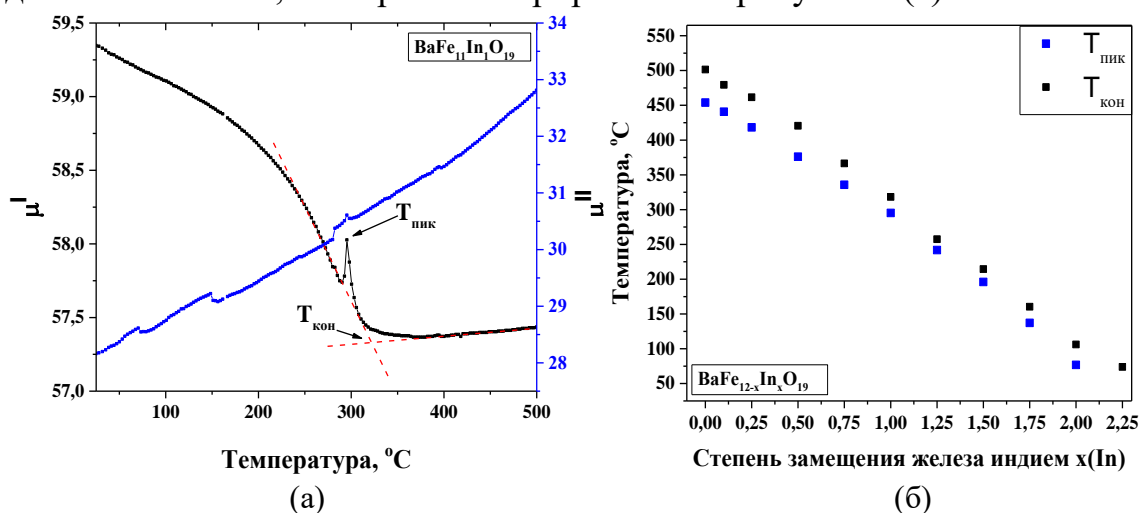


Рисунок 6 – Температурная зависимость магнитной проницаемости феррита состава  $BaFe_{11}In_1O_{19}$  (а) и зависимость температуры конца фазового перехода ( $T_{кон}$ ) и температуры пика ( $T_{пик}$ ) от степени замещения индием  $x(In)$  (б)

На рисунке 6 (б) показана зависимость температуры окончания магнитного фазового перехода ( $T_{кон}$ ) и температуры пика ( $T_{пик}$ ) от степени замещения индием. Как видно из графика, обе характеристики  $T_{кон}$  и  $T_{пик}$  изменяются согласованно: с ростом содержания индия они монотонно снижаются, демонстрируя схожий тренд.

Проведены измерения зависимости  $M(T)$  на вибрационном магнитометре VSM серии LakeShore 7407 в диапазоне температур от 100 до 850 К в поле 1,6 Тл. По результатам измерений построены зависимости обратной величины удельной магнитной восприимчивости от температуры откуда, согласно закону Кюри-Вейса, определены температуры Кюри:

$$\frac{M}{H} = \chi = \frac{C}{T - T_c}, \Rightarrow \frac{H}{M} = \frac{T}{C} - \frac{T_c}{C} \quad (1)$$

Аппроксимируя линейную часть  $\frac{H}{M}(T)$  уравнением прямой  $y = ax + b$ , где  $a = \frac{1}{C}$  и  $b = -\frac{T_c}{C}$ , получим искомую температуру Кюри:  $T_c = -\frac{b}{a}$ .

Температура Кюри демонстрирует монотонное и закономерное снижение с увеличением степени замещения железа индием, что показано на рисунке 7. Данное снижение  $T_c$  объясняется ослаблением сверхобменных взаимодействий  $Fe^{3+} - O - Fe^{3+}$  в результате замещения магнитных ионов железа немагнитными

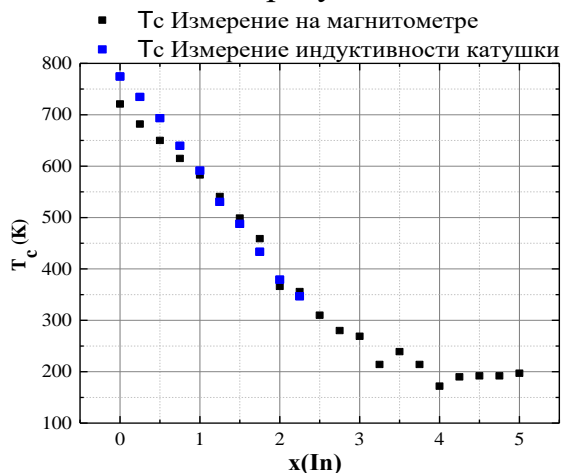


Рисунок 7 – Влияние степени замещения на температуру Кюри

ионами  $In^{3+}$ . С уменьшением числа активных магнитных центров обменные связи становятся слабее, что приводит к снижению энергии когерентного магнитного упорядочения и, как следствие, к уменьшению температуры фазового перехода из ферромагнитного в парамагнитное состояние. После  $x = 4$  образец не является однофазным, что не даёт возможности сделать выводы о изменении температуры Кюри замещенного гексаферрита бария. Введение индия также увеличивает

дефектность структуры и создает центры закрепления доменных границ. Таким образом, увеличение расхождения между  $T_c$  и  $T_{пик}$  с ростом степени замещения свидетельствует о том, что замещение индием не только снижает температуру Кюри, но и существенно модифицирует характер магнитного фазового перехода, делая его менее резким и более размытым.

При комнатной температуре (300 К) на вибрационном магнитометре VSM модели LakeShore 7407 проведены измерения в магнитном поле напряжённостью до 1,6 Тл в обоих направлениях ( $\pm 1,6$  Тл). Для исследования намагниченности при комнатной температуре образец фиксировали на конце немагнитного кварцевого штока, который приводился в вертикальные колебания с постоянной частотой. Шток помещали в зазор электромагнита, где создавалось магнитное поле, плавно изменяющееся в диапазоне от  $-1,6$  до  $+1,6$  Тл. Значение намагниченности образца в каждой точке изменения поля определяли по индуцированному сигналу в измерительных катушках, синхронно детектируемому с частотой вибрации. Полученные полевые зависимости намагниченности представлены на рисунке 8. С введением индия ( $x = 1$ ) наблюдается сужение полевых зависимостей намагниченности, что связано с уменьшением коэрцитивной силы ( $H_c$ ). При этом остаточная намагниченность ( $M_r$ ) начинает снижаться, однако остаётся на достаточно высоком уровне, что делает материал более «мягким» с точки зрения магнитных

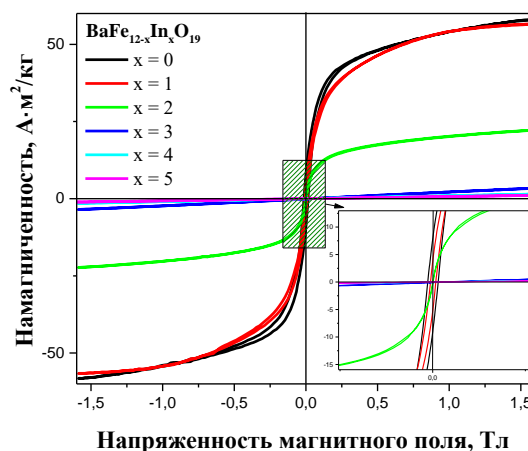


Рисунок 8 – Зависимость намагниченности от магнитного поля для образцов  $BaFe_{12-x}In_xO_{19}$

свойств. При дальнейшем увеличении содержания индия ( $x = 2$ ) происходит дополнительное снижение коэрцитивной силы ( $H_c$ ). Остаточная намагниченность ( $M_r$ ) продолжает уменьшаться, свидетельствуя о постепенном ослаблении ферромагнитных свойств. При  $x = 3$  твёрдый раствор переходит в парамагнитное состояние, что подтверждается изменением формы и параметров полевых зависимостей намагниченности. Данное явление обусловлено температурой Кюри образца, которая для исследуемого материала находится ниже  $300^\circ\text{K}$ .

Температурные зависимости намагниченности  $M(T)$  измеряли в интервале от 100 до 850 К при постоянном магнитном поле 1,6 Тл. Для этого образец помещали в криостат с резистивным нагревателем, который обеспечивал контролируемое повышение температуры. Охлаждение до 100 К осуществляли жидким азотом. В ходе эксперимента магнитное поле поддерживали на фиксированном уровне 1,6 Тл, а вибрационный механизм непрерывно регистрировал намагниченность в заданных температурных интервалах. Полученная кривая  $M(T)$  позволила отследить изменение магнитного отклика материала при нагреве до 850 К. Данные представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты магнитных измерений

№	BaFe <sub>12-x</sub> In <sub>x</sub> O <sub>19</sub> x	масса, г	T = 300 К, H = ±1,6 Тл		
			M <sub>s</sub> , А·м <sup>2</sup> /кг	M <sub>r</sub> , А·м <sup>2</sup> /кг	H <sub>c</sub> , Тл
0	0	0,0115	64,6	8,5	0,0141
1	0,25	0,011	60,7	7,6	0,01136
2	0,5	0,0127	57,3	4	0,00808
3	0,75	0,0124	54,6	3,3	0,0081
4	1	0,0148	53,2	4,5	0,00712
5	1,25	0,0112	49,7	3,3	0,00458
6	1,5	0,0157	44	2,1	0,00305
7	1,75	0,0139	37,3	1,7	0,00242
8	2	0,0213	17,7	–	0,00061
9	2,25	0,0171	17,1	–	0,00046
10	2,5	0,0119	3,8	–	0,00092
11	2,75	0,0178	–	–	0,00047

Ниже представлены полученные из петель  $M(H)$  данные основных магнитных параметров образцов ( $M_s$ ,  $M_r$ ,  $H_c$ ), в зависимости от степени замещения индием ( $x$ ).  $M_s$  – намагниченность насыщения,  $M_r$  – остаточная намагниченность,  $H_c$  – коэрцитивная сила.

Немонотонный вид зависимости  $M_s(x)$  может быть объяснен перемещением катионов (Fe/In) между позициями и, как следствие, изменению внутривузельного и межвузельного обменных взаимодействий. Так как

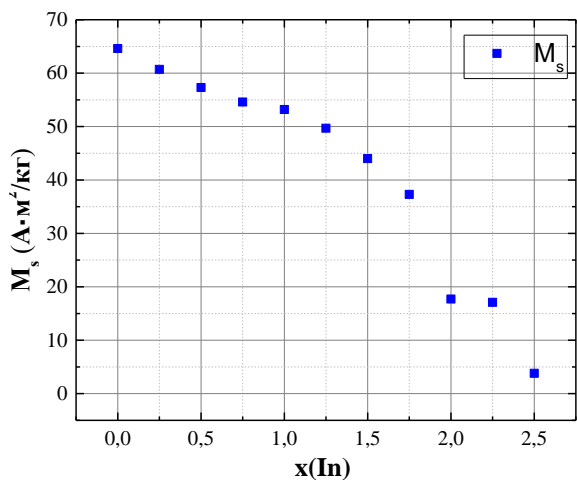


Рисунок 9 – Влияние степени замещения на намагниченность

доминирующим является сверхобменное взаимодействие  $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}$ , можно предположить, что вид зависимости  $M_s$  от степени замещения определяется его ослаблением при больших значениях  $x$ .

Намагниченность насыщения является одной из ключевых характеристик, определяющих применимость гексаферритов в устройствах на постоянных магнитах и в микроволновой технике. При малых степенях замещения ( $x = 0,25$ ), на рисунке 9, наблюдается падение намагниченности насыщения с 64,6 для незамещенного

образца до 60,7 А·м²/кг. Данный эффект объясняется тем, что ионы индия, обладающие нулевым магнитным моментом, замещают ионы  $\text{Fe}^{3+}$  в магнитных подрешётках, что приводит к уменьшению результирующего магнитного момента ферромагнитной структуры. При дальнейшем увеличении содержания индия ( $x = 0,5$  и выше) намагниченность насыщения продолжает монотонно снижаться: от 57,3 ( $x = 0,5$ ) до 44,0 А·м²/кг ( $x = 1,5$ ). При  $x = 2,0$  значение  $M_s$  резко падает до 17,7 А·м²/кг, а при  $x = 2,5$  составляет всего 3,8 А·м²/кг. При  $x \geq 2,75$  намагниченность становится практически нулевой. Такое поведение связано с разбавлением магнитной подрешётки немагнитными ионами  $\text{In}^{3+}$ , ослаблением сверхобменных взаимодействий  $\text{Fe} - \text{O} - \text{Fe}$  и постепенным разрушением дальнего ферромагнитного порядка. Начиная с  $x = 2,0$ , материал

переходит в состояние с крайне слабой намагниченностью, а при  $x > 2,5$  фиксируется переход в парамагнитную фазу.

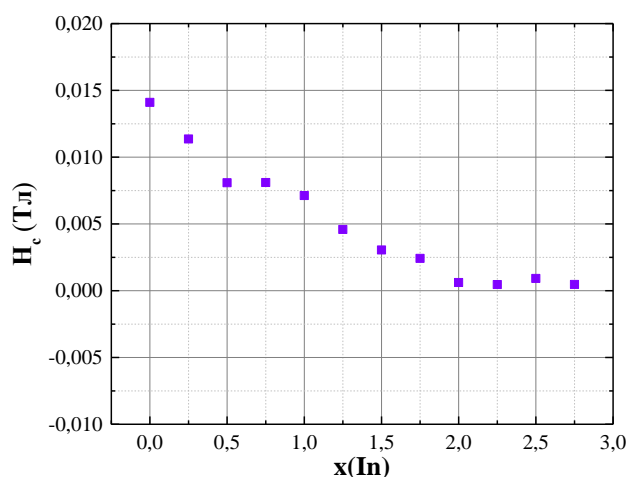


Рисунок 10 – Влияние степени замещения на коэрцитивную силу

Коэрцитивная сила, отражающая способность материала к сопротивлению размагничиванию, демонстрирует устойчивую тенденцию к снижению с увеличением степени замещения индием, что наблюдается на рисунке 10. Для исходного образца чистого гексаферрита бария значение  $H_c$  составляет 0,0141 Тл, что типично для магнитотвердых материалов. При

$x = 0,25$  коэрцитивная сила снижается до 113,6 Э, при  $x = 0,5$  до 0,00808 Тл, а при  $x = 1,0$  – до 0,00712 Тл. Дальнейшее увеличение содержания индия приводит к

ещё более значительному падению: при  $x = 1,5$   $H_c = 0,00305$  Тл, при  $x = 2,0$   $0,00061$  Тл, а при  $x = 2,25 - 2,75$  значения  $H_c$  составляют всего  $0,00046 - 0,00047$  Тл. Такое снижение коэрцитивной силы обусловлено замещением в магнитной решётке немагнитными ионами индия магнитных ионов железа [5]. При  $x \geq 2,0$  коэрцитивная сила падает до значений минимальных значений, что свидетельствует о переходе материала в магнитомягкое состояние [6].

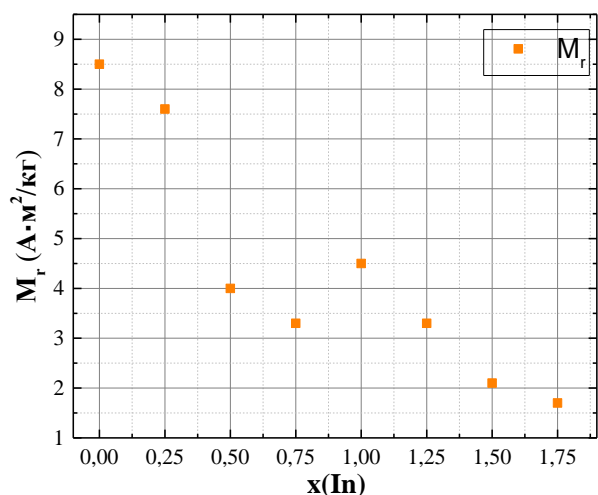


Рисунок 11 – Влияние степени замещения на остаточную намагниченность

На рисунке 11 показано, что остаточная намагниченность, характеризующая способность материала сохранять намагниченность после снятия внешнего магнитного поля, закономерно уменьшается с увеличением степени замещения индием. Для незамещенного образца значение  $M_r$  составляет  $8,5 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ . При  $x = 0,25$  остаточная намагниченность незначительно снижается до  $7,6 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ . При  $x = 0,5$  наблюдается более заметное снижение до  $4,0 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ , а при  $x = 0,75$  и  $x = 1,0$  значения составляют  $3,3 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ . При  $x = 1,25$   $M_r = 3,3 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ , при

$x = 1,5 - 2,1 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ , а при  $x = 1,75 - 1,7 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ . Начиная с  $x = 2,0$ , остаточная намагниченность не регистрируется. Это указывает на то, что при высоких степенях замещения материал теряет способность сохранять остаточную намагниченность, что связано с разрушением дальнего ферромагнитного порядка и переходом в парамагнитное состояние [7]. Уменьшение  $M_r$  также коррелирует с уменьшением размеров кристаллитов и увеличением доли разупорядоченных магнитных моментов на поверхности частиц [8].

## ВЫВОДЫ

1. В ходе исследования фазовых равновесий в системе  $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$  в температурном интервале  $1000 - 1400 \text{ }^\circ\text{C}$  определены, экспериментально верифицированы и оптимизированы физико-химические условия синтеза, обеспечивающие воспроизводимое получение однофазных образцов в данной системе (при  $x = 0 - 4$  с шагом  $0,25$ ).

2. Выбранные параметры твёрдофазного синтеза (температура  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ , продолжительность  $5 \text{ ч}$ ) обеспечивают формирование однофазной структуры в системе  $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$  на протяжении всего исследуемого концентрационного интервала ( $x = 0 - 4$  с шагом  $0,25$ ).

3. Установлено, что в системе  $\text{BaFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0 - 4$ ) изовалентное замещение железа индием, обладающим большим ионным радиусом, приводит к монотонному увеличению параметров кристаллической решётки. По данным порошковой дифракции все образцы являются однофазными и кристаллизуются

в гексагональной структуре типа магнетоплюмбита с пространственной группой  $R\bar{6}_3/mmc$  (194).

4. В результате изучения магнитных характеристик линейки составов  $BaFe_{12-x}In_xO_{19}$  (при  $x$  от 0 до 4) установлены зависимости от степени замещения индием. Значение  $T_c$  закономерно снижается от 448 °С до –101 °С для составов с  $x = 4,0$ , что свидетельствует о плавном ослаблении сверхобменных взаимодействий по мере разбавления магнитной подсистемы немагнитными ионами  $In^{3+}$ . Установлена зависимость намагниченности насыщения от степени замещения  $x$ : при малых значениях  $x$  (0,25) наблюдается уменьшение  $M_s$  с 64,6 до 60,7  $A \cdot m^2/kg$ , а при  $x \geq 2,75$   $M_s$  становится практически нулевой. Подтверждено закономерное снижение коэрцитивной силы замещения:  $H_c$  уменьшается от 0,00141 Тл для исходного образца до 0,00046 – 0,00047 Тл для составов с  $x = 2,25 - 2,75$ . Установлено, что остаточная намагниченность также снижается с ростом  $x$ : от 8,5 ( $x = 0$ ) до 1,7  $A \cdot m^2/kg$  ( $x = 1,75$ ), а при  $x \geq 2,0$  не регистрируется, что указывает на переход материала в парамагнитное состояние. Выявленные закономерности согласуются с современными представлениями о влиянии изовалентного замещения магнитных ионов немагнитными на магнитные свойства ферритовых систем.

5. Замещение железа индием в гексаферрите бария  $BaFe_{12-x}In_xO_{19}$  приводит к изменениям электродинамических параметров. Реальная часть диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  монотонно увеличивается с ростом  $x$ . При постоянном токе  $\epsilon'$  возрастает с 2,51 ( $x = 0$ ) до 5,27 ( $x = 1,25$ ), на частоте 8 ГГц – с 1 до 2, на частоте 18 ГГц – с 1,47 до 2,48. Мнимая часть диэлектрической проницаемости  $\epsilon''$  демонстрирует разнонаправленное поведение. На частоте 2 ГГц  $\epsilon''$  снижается с 0,45 до 0,36. На частоте 8 ГГц  $\epsilon''$  увеличивается с 0,22 до 0,41. На частоте 18 ГГц  $\epsilon''$  также возрастает с 0,86 до 1,17. Реальная часть магнитной проницаемости  $\mu'$  слабо растет с увеличением степени замещения. На частоте 18 ГГц  $\mu'$  увеличивается с 1,04 до 1,28. Все образцы сохраняют значение  $\mu' > 1$ . Мнимая часть магнитной проницаемости  $\mu''$  возрастает с увеличением  $x$  во всём диапазоне частот. На частоте 0,04 ГГц  $\mu''$  увеличивается с 0,03 до 0,1, на частоте 8 ГГц – с 0,23 до 0,32, на частоте 18 ГГц – с 0,24 до 0,37. Таким образом, замещение индием приводит к увеличению диэлектрической и магнитной проницаемости, а также к повышению магнитных потерь, при этом влияние на диэлектрические потери зависит от частоты.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ounnunkad, S. Properties of Cr-substituted M-type barium ferrites prepared by nitrate–citrate gel-autocombustion process / S. Ounnunkad, P. Winotai // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2006. – Vol. 301. – № 2. – P. 292-300.
2. Kwestroo, W. Compounds in the system  $BaO In_2O_3$  / W. Kwestroo, H.C.A. van Gerven, C. Langereis // Materials Research Bulletin. – 1977. – Vol. 12. – № 2. – P. 157-160.
3. Gregory, N.W. Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns / N.W. Gregory // Journal of the American Chemical Society. – 1956. – Vol. 78. – № 6. – P. 1264-1264.

4. Shannon, R. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides / R. Shannon // Acta Cryst. – 1976. – Vol. 32. – P. 751-767.
5. Trukhanov, S. V. Polarization origin and iron positions in indium doped barium hexaferrites / S. V Trukhanov, A. V Trukhanov, V.A. Turchenko, [et al.] // Ceramics International. – 2018. – Vol. 44. – № 1. – P. 290-300.
6. Agayev, F.G. Study of structural features and thermal properties of barium hexaferrite upon indium doping. Vol. 147 / F.G. Agayev, S.V. Trukhanov, An.V. Trukhanov, [et al.]. – 2022.
7. Awawdeh, M. Magnetic properties and Mössbauer spectroscopy on Ga, Al, and Cr substituted hexaferrites / M. Awawdeh, I. Bsoul, S.H. Mahmood // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Vol. 585. – P. 465-473.
8. Haneda, K. Magnetic properties of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>/ small particles / K. Haneda, A.H. Morrish // IEEE Transactions on Magnetics. – 1989. – Vol. 25. – № 3. – P. 2597-2601.

## СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях,  
рекомендованных ВАК РФ:**

1. Пунда, А.Ю. Синтез и структура гексаферрита бария BaFe<sub>12-x</sub>In<sub>x</sub>O<sub>19</sub> (x = 0-1) / А.Ю. Пунда, К.П. Гафарова, В.Е. Живулин, А.С. Чернуха, А.Р. Зыкова, С.А. Гудкова, Л.А. Песин, Г.П. Вяткин, Д.А. Винник // Журнал общей химии. – 2024. – Т. 94, № 13. – С. 285-291., ВАК (К1). (7 с./4 с.)
2. Пунда, А.Ю. Изучение структуры и начальной магнитной проницаемости замещенного индием гексаферрита бария BaFe<sub>12-x</sub>In<sub>x</sub>O<sub>19</sub> (x = 0-2.25) / А.Ю. Пунда, В.Е. Живулин, С.А. Гудкова, Д.А. Винник // Журнал структурной химии. – 2025. – Т. 66, № 8. – 149837. ВАК (К1). (11 с./8 с.)
3. Пунда, А.Ю. Кристаллическая структура и электродинамические параметры замещенного индием гексаферрита бария BaFe<sub>12-x</sub>In<sub>x</sub>O<sub>19</sub> (x = 0-5) / А.Ю. Пунда, В.Е. Живулин, Д.С. Клыгач, С.А. Гудкова, Д.А. Винник // Журнал структурной химии. – 2025. – Т. 66, № 9. – 151044. ВАК (К1). (15 с./9 с.)

### Публикации в РИНЦ (труды конференций)

1. Punda, A. Synthesis and investigation of hexaferrite BaFe<sub>12-x</sub>In<sub>x</sub>O<sub>19</sub> (x = 0.25-1) / A. Punda, V. Zhivulin, K. Pavlova, S. Gudkova, D. Vinnik // IBCM 2023. V International Baltic Conference on Magnetism 2023. Svetlogorsk. – 2023. – P. 183. (1 с./0,5 с.)
2. Живулин, В.Е. Синтез и исследование гексаферрита BaFe<sub>12-x</sub>In<sub>x</sub>O<sub>19</sub> (x = 0.1-3.25) / В.Е. Живулин, Д.А. Винник, А.Ю. Пунда // APSSP-2023. X International Scientific Conference «Actual Problems of Solid State Physics». Minsk. – 2023. – С. 213. (1 с./0,5 с.)
3. Punda, A. Synthesis and investigation of hexaferrite BaFe<sub>12-x</sub>In<sub>x</sub>O<sub>19</sub> (x = 0.25-1) / A. Punda, V.E. Zhivulin, K. Pavlova, S. Gudkova, D.A. Vinnik // MENDELEEV

2024. Book of abstracts XIII International Conference on Chemistry for Young Scientists. Saint Petersburg. – 2024. – P. 712. (1 с./0,5 с.)

4. Пунда, А.Ю. Влияние степени замещения железа индием на температуру магнитного фазового перехода в гексаферрите бария / А.Ю. Пунда, В.Е. Живулин, С.А. Гудкова, Д.А. Винник // 67-я Всероссийская научная конференция МФТИ. Долгопрудный. – 2025. – С. 109-110. (1 с./0,5 с.)

Пунда Александр Юрьевич

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ  
ФОРМИРОВАНИЯ ЗАМЕЩЕННОГО  
ИНДИЕМ ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени кандидата  
химических наук

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 02.07.2026. Формат 60×84 1/16. Печать цифровая.  
Усл. печ. л. 1,16. Уч.-изд. л. 1. Тираж 110 экз. Заказ 159/190.

Отпечатано в типографии Издательского центра ЮУрГУ.  
454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76.