

На правах рукописи



Солизода Иброхими Ашурали

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ  
ФОРМИРОВАНИЯ МОНО- И ДИЗАМЕЩЕННЫХ  
ГЕКСАФЕРРИТОВ БАРИЯ М-ТИПА**

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Челябинск – 2023

Работа выполнена на кафедре материаловедения и физико-химии материалов федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»

**Научный руководитель:**

Винник Денис Александрович, доктор химических наук, доцент, профессор РАН, заведующий кафедрой материаловедения и физико-химии материалов ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)».

**Официальные оппоненты:**

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

Меркулов Олег Владимирович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории оксидных систем федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук.

**Ведущая организация:**

Государственное научно-производственное объединение «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению», Республика Беларусь, г. Минск.

Защита состоится «20» сентября 2023 года в 12:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.437.03 в ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)», 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, в аудитории 1001.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)»: <https://www.susu.ru/ru/dissertation/24243703-d-21229804/solizoda-ibrohimi-ashurali>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просьба отправлять по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, ЮУрГУ, Ученый совет университета. Тел.: +7(351)267-91-23, e-mail: sozykinsa@susu.ru.

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2023 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
к.ф.-м.н.



Созыкин Сергей Анатольевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** В последние два десятилетия наблюдается высокая скорость развития высокочастотной электроники. Это обусловлено развитием беспроводных средств связи, циркуляторов для приёма и передачи сигналов, средств навигации и радиолокации, работающих в СВЧ диапазоне вплоть до миллиметрового. В связи с этим появился повышенный интерес к магнитным материалам, которые имеют высокие значения температуры Кюри, намагниченности насыщения, высокую анизотропию, коррозионную и химическую стойкость. К таким магнитным материалам относят гексагональные ферриты со структурой магнетоплюмбита, в частности гексаферриты свинца, стронция и бария. Благодаря данным свойствам указанные ферриты становятся востребованными для изготовления элементов устройств в циркуляторах для приёма и передачи сигналов, в СВЧ-электронике, элементах памяти, в трансформаторах и т.д..

Вышеупомянутые характеристики данных материалов можно изменять под требования конкретных приложений путём замещения ионов железа в кристаллических решетках гексаферритов другими ионами с другими магнитными моментами, что делает их более востребованными к применению в определенных областях. Твердые растворы на основе  $Al^{3+}$ -замещенных и  $Ti^{4+}$ -замещенных гексаферритов занимают особое место среди ион-замещенных гексаферритов. Это объясняется необходимостью увеличения анизотропии и рабочих частот материалов, перспективных для применения в устройствах миллиметрового диапазона, что обеспечивает уменьшение размера и веса СВЧ устройств. Для достижения данной цели перспективны  $Al^{3+}$ - и  $Ti^{4+}$ -замещенные гексагональные ферриты магнетоплюмбитного типа.

**Степень разработанности темы.** Стоит отметить, что к настоящему времени встречается много работ, посвященных получению и исследованию свойств гексагональных ферритов М-типа и материалов на их основе, отличающихся методами и подходами. Однако, лишь в очень небольшом количестве работ встречаются исследования процессов фазообразования и кинетики формирования данного типа феррита с получением однофазного компонента в широких концентрационных диапазонах. Это обуславливает актуальность проведения исследовательской работы по изучению процесса фазообразования и кинетики образования гексаферрита бария М-типа и ион-замещенного ( $Al^{3+}$  и  $Ti^{4+}$ ) гексаферрита бария твердофазным синтезом.

В случае дизамещенного гексагонального феррита к настоящему времени в литературе не удалось найти работы, в которых ионы  $Fe^{3+}$  одновременно замещены ионами  $Al^{3+}$  и  $Ti^{4+}$  в структуре гексагонального феррита М-типа. Лишь в одном исследовании описано получение тризамещенного гексаферрита бария  $BaFe_{12-x}(CoAlTi)_xO_{19}$ . Поэтому синтез однофазных компонентов состава  $BaFe_{12-x-y}Al_xTi_yO_{19}$  и изучение их свойств также актуальны.

**Цель** диссертационного исследования – определение физико-химических закономерностей формирования поликристаллических монофазных компонентов моно- и дизамещенного гексаферрита бария М-типа изо- и гетеровалентными ионами ( $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$ ) и изучение их свойств.

**Для достижения поставленной цели определены следующие задачи:**

1) изучить процессы фазообразования гексаферрита бария М-типа и твёрдых растворов на его основе в диапазоне температур 200–1400 °С;

2) изучить кинетику формирования гексаферрита бария и твердых растворов на его основе до равновесного состояния;

3) провести синтез монофазных моно- и дизамещенных ферритов следующего состава: а)  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ , б)  $\text{BaFe}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{19}$  и в)  $\text{BaFe}_{12-x-y}\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_{19}$ ;

4) изучить кристаллическую структуру, фазовый состав полученных образцов и установить зависимости параметров кристаллической решётки от концентрации легирующих ионов;

5) определить магнитные характеристики полученных материалов и установить их зависимости от концентрации легирующих ионов монофазных образцов состава  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0 \dots 5$ ),  $\text{BaFe}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{19}$  ( $y = 0 \dots 1$ ),  $\text{BaFe}_{11,9-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$ ,  $\text{BaFe}_{11,5-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$  и  $\text{BaFe}_{11-x}\text{Al}_x\text{TiO}_{19}$  ( $x = 0, 1 \dots 4$ ).

#### **Научная новизна работы:**

1) впервые в условиях твердофазного синтеза проведён системный эксперимент по изучению процессов фазообразования в системах  $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  в диапазоне температур 200...1400 °С;

2) впервые в условиях твердофазного синтеза проведено детальное изучение кинетики формирования гексаферрита бария и ионзамещенного гексаферрита бария М-типа;

3) впервые методом твердофазного синтеза получены твердые растворы на основе гексаферрита бария в широком концентрационном ряду замещения  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0 \dots 5$ ),  $\text{BaFe}_{11,9-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$ ,  $\text{BaFe}_{11,5-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$  и  $\text{BaFe}_{11-x}\text{Al}_x\text{TiO}_{19}$  ( $x = 0, 1 \dots 4$ );

4) впервые для созданных материалов определены закономерности влияния химического состава на параметры кристаллической решетки, а именно:  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0 \dots 5$ ) – изовалентное замещение меньшим по ионному радиусу алюминием приводит к уменьшению параметров кристаллической решетки;  $\text{BaFe}_{12-x-y}\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_{19}$  ( $x = 0, 1 \dots 4$ ,  $y = 0, 1; 0, 5; 1$ ) – изовалентное замещение алюминием и гетеровалентное замещение титаном приводит к уменьшению параметров кристаллической решетки при разных соотношениях замещающих катионов;

5) впервые для созданных твердых растворов установлены закономерности влияния химического состава на магнитные характеристики материалов:  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0 \dots 5$ ) – изовалентное замещение немагнитным алюминием приводит к значительному увеличению коэрцитивной силы, снижению намагниченности насыщения и температуры Кюри;  $\text{BaFe}_{12-x-y}\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_{19}$  ( $x = 0, 1 \dots 4$ ,  $y = 0, 1; 0, 5; 1$ ) – изовалентное

замещение алюминием приводит к значительному увеличению коэрцитивной силы, снижению намагниченности насыщения и температуры Кюри, в то время как увеличение содержания титана замедляет влияние алюминия.

### **Практическая значимость работы**

Полученные в настоящей работе массивы данных по концентрационным линейкам охарактеризованных твердых растворов со структурой магнетоплюмбита имеют перспективу внедрения в качестве функциональных материалов электроники. Этому способствует возрастающие потребности промышленности в магнитных материалах.

### **Методология и методы исследования**

Поликристаллические образцы получены твердофазным методом с использованием стандартного термического оборудования с пропорционально-интервально-дифференциальным регулятором температуры с максимальной температурой 1600 °С. Для идентификации и изучения полученных материалов применяли следующее оборудование:

1) порошковый дифрактометр Rigaku Ultima IV – для определения кристаллической структуры и идентификации существующих фаз;

2) сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM7001F, оборудованным рентгеновским энергодисперсионным спектрометром INCA X-max 80 – для определения химического состава и изучения морфологии поверхности;

3) дифференциальный сканирующий калориметр Netzsch 449 F1 – для определения фазового перехода второго рода (точки Кюри);

4) вибрационный магнитометр Versa Lab Quantum Design Physical Properties Measurement System (PPMS) – для изучения магнитных свойств.

Подробная информация про методы получения, исследовательское оборудование и режимы его применения приведена во второй главе данной диссертации.

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

1) результаты изучения фазообразования в системах BaO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и BaO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub> в диапазоне температур 200...1400 °С;

2) результаты изучения кинетики формирования гексаферрита бария и ионзамещенного гексаферрита бария М-типа;

3) оптимизированные комплексы физико-химических параметров, обеспечивающие получение монофазных поликристаллических моно- (Al<sup>3+</sup> и Ti<sup>4+</sup>) и дизамещенных (Al<sup>3+</sup>-Ti<sup>4+</sup>) гексагональных ферритов бария М-типа с высокими степенями замещения;

4) зависимости параметров кристаллической решетки моно- и дизамещенных твердых растворов состава BaFe<sub>12-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>19</sub>, BaFe<sub>12-y</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>19</sub>, BaFe<sub>11,9-x</sub>Al<sub>x</sub>Ti<sub>0,1</sub>O<sub>19</sub>, BaFe<sub>11,5-x</sub>Al<sub>x</sub>Ti<sub>0,5</sub>O<sub>19</sub>, BaFe<sub>11-x</sub>Al<sub>x</sub>TiO<sub>19</sub> от степени замещения легирующих ионов;

5) зависимости магнитных свойств монофазных моно- и дизамещенных твердых растворов состава BaFe<sub>12-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>19</sub>, BaFe<sub>12-y</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>19</sub>, BaFe<sub>11,9-x</sub>Al<sub>x</sub>Ti<sub>0,1</sub>O<sub>19</sub>, BaFe<sub>11,5-x</sub>Al<sub>x</sub>Ti<sub>0,5</sub>O<sub>19</sub>, BaFe<sub>11-x</sub>Al<sub>x</sub>TiO<sub>19</sub> от степени замещения легирующих ионов.

**Степень достоверности результатов и апробация работы.** Достоверность результатов проведенного исследования в данной диссертационной работе обеспечивается использованием современных методов исследования кристаллической структуры, фазового и химического состава, морфологии поверхности и магнитных свойств поликристаллических образцов, соответствием полученных результатов теоретическим представлениям и литературным данным. Основные результаты диссертационной работы представлены на следующих специализированных всероссийских и международных конференциях: The 4<sup>th</sup> International Baltic Conference on Magnetism «IBCM-2021» (Светлогорск, 2021); XII International Conference on Chemistry for Young Scientists «MENDELEEV-2021» (Санкт-Петербург, 2021); IX International Scientific Conference Actual Problems of Solid State Physics «APSSP-2021» (Minsk, Belarus 2021); IV Байкальский материаловедческий форум (Улан-Удэ – оз. Байкал, 2022); X Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела» «ФТТ-2021» (Минск, Беларусь 2023).

**Личный вклад автора.** Определение темы, формулировка цели и задач данной диссертационной работы выполнены автором Солизодой Иброхими Ашурали совместно с научным руководителем профессором РАН, доктором химических наук, доцентом Винником Денисом Александровичем. Автор данной диссертационной работы самостоятельно проведен анализ литературных источников по данной тематике, выполнен синтез твердых растворов гексаферрита бария М-типа, проведены исследования полученных материалов в части определения кристаллической структуры, фазового и химического состава и изучения магнитных свойств; анализ полученных результатов исследований; соискатель принимал активное участие в подготовке публикаций и тезисов. Результаты, вошедшие в диссертацию, получены автором лично.

**Публикация результатов работы.** По результатам диссертационного исследования опубликовано 10 печатных работ, из них 2 публикации в рецензируемых научных журналах рекомендуемых ВАК России, 1 публикация в изданиях, индексируемых наукометрическими базами данных Web of Science и Scopus, 1 публикация в изданиях, индексируемых наукометрической базой данных Scopus, а также результаты данного исследования доложены и представлены на 6 всероссийских и международных конференциях.

### **Структура и объем диссертации**

Данная диссертационная работа включает в себя введение, обзор литературных данных, главу с описанием экспериментальной части, главу с результатами исследования фазообразования и кинетики образования, главу с результатами исследования структуры и свойств монозамещенных систем  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  и  $\text{BaFe}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{19}$ , а также главу с результатами исследования структуры и свойств дизамещенных систем:  $\text{BaFe}_{11,9-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$ ,  $\text{BaFe}_{11,5-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$  и  $\text{BaFe}_{11-x}\text{Al}_x\text{TiO}_{19}$ . Также в работу входят выводы и список цитируемой литературы.

Работа изложена на 151 страницах машинописного текста, содержит 87 рисунков и 20 таблиц. Список литературы содержит 185 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационного исследования. Сформулированы цель и задачи исследования, представлены научная новизна, практическая значимость работы, указаны основные положения выносимые на защиту, а также описана структура диссертации.

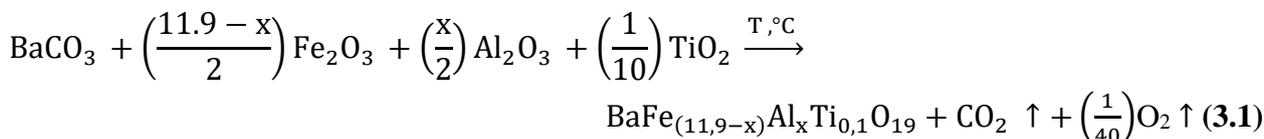
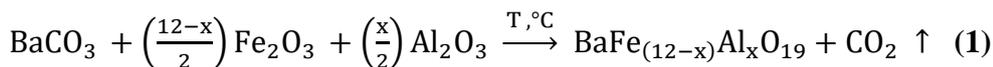
**В первой главе** приведён литературный обзор научных исследований в области функциональных магнитных материалов на основе гексагональных ферритов со структурой магнетоплюмбита, а также методы их получения и области применения.

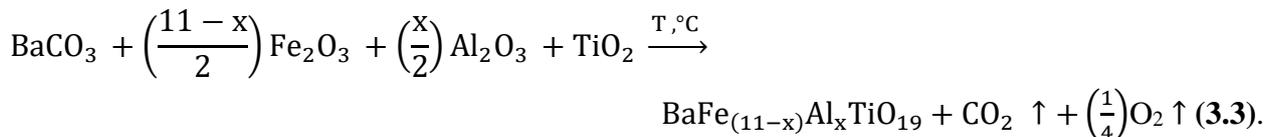
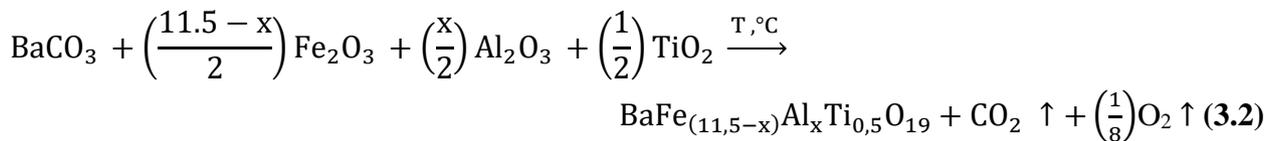
Согласно анализу литературных источников гексагональные ферриты со структурой магнетоплюмбита являются одними из самых востребованных материалов в области СВЧ-электроники и техники. Им характерны высокие значения коэрцитивной силы, намагничённости насыщения, температуры Кюри, коррозионной стойкости, химической стойкости и т.д.. Кроме того, свойства данных материалов можно модифицировать путем замещения основных ионов ионами других элементов под задачи конкретных применений, что способствует расширению областей применения данных материалов. Стоит отметить, что в зависимости от требований к свойствам материала такие кристаллические структуры могут быть моно-, ди-, три- и полизамещёнными.

В представленной диссертационной работе в качестве легирующих элементов были выбраны изовалентный к иону  $Fe^{3+}$  ион  $Al^{3+}$  и гетеровалентный ион  $Ti^{4+}$  в моно- и дизамещённых структурах на основе гексаферрита бария М-типа.

**Во второй главе** представлено описание методики синтеза и исследований синтезированных материалов.

Исследованные образцы монозамещённых гексаферритов  $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$  ( $x = 0 - 6$ ),  $BaFe_{12-y}Ti_yO_{19}$  ( $y = 0,1 - 1,5$ ) и дизамещённых гексаферритов  $BaFe_{11,9-x}Al_xTi_{0,1}O_{19}$ ,  $BaFe_{11,5-x}Al_xTi_{0,5}O_{19}$ ,  $BaFe_{11-x}Al_xTiO_{19}$  ( $x = 0,1 - 4$ ) были получены методом твердофазного синтеза. В качестве исходных компонентов были выбраны  $BaCO_3$  и оксиды железа (III), алюминия (III) и титана (IV). Все исходные компоненты имели классификацию ХЧ. Расчет количества исходных компонентов производили исходя из следующих реакций:





После этого смеси исходных компонентов подвергали механическому перетиранию и прессованию. Затем проводили синтез при температуре 1400 °С и 5-часовой изотермической выдержке. Скорость нагрева и охлаждения в печи во всех экспериментах была одинакова и составляла 400 °С/час.

Определение элементного состава и морфологии поверхности образцов проведены при помощи растрового электронного микроскопа JEOL JSM-7001F с рентгеноспектральным микроанализатором Oxford INCA X-max 80. Фазовый анализ синтезированных образцов был проведен на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV с использованием Cu-K $\alpha$  излучения при комнатной температуре. Скорость регистрации дифрактограмм составляла 2°/мин, диапазон 2 $\Theta$  – от 15 до 75°, шаг – 0.02°. Магнитные свойства полученных образцов измеряли на вибрационном магнитометре Versa Lab Quantum Design при комнатной температуре и диапазоне магнитных полей от -3 до 3 Тл. Температуры фазовых переходов ферромагнетик-парамагнетик (точка Кюри) для полученных образцов определили при помощи дифференциального сканирующего калориметра Netzsch 449C Jupiter F1.

**В третьей главе** представлены результаты изучения процессов фазообразования (для составов BaFe<sub>12-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>19</sub> при x = 0, 2, 4 и 6 и BaFe<sub>12-y</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>19</sub> при y = 0,5, 1 и 1,5) и кинетики (для образцов BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, BaFe<sub>9</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>19</sub>).

Для выбранных составов BaFe<sub>12-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>19</sub> (x = 0, 2, 4 и 6) и BaFe<sub>12-y</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>19</sub> (y = 0,5, 1 и 1,5) была проведена серия экспериментов в диапазоне температур 200 – 1400 °С с пятичасовой изотермической выдержкой с целью определения оптимальной температуры синтеза для получения однофазных образцов.

Полученные образцы изучали методом рентгенофазового анализа на предмет выявления промежуточных фаз, которые могут образовываться в результате твердофазного превращения.

На рисунках 1-2 представлены схемы, иллюстрирующие качественный состав фаз, образовавшихся в ходе проведенных экспериментов по изучению процессов фазообразования в диапазоне температур 200 – 1400 °С в системе BaCO<sub>3</sub>·(6-x)Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·(x)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x = 0, 1, 2, 3) и BaCO<sub>3</sub>·(6- $\frac{y}{2}$ )Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·yTiO<sub>2</sub> (y = 0,5, 1, 1,5). Шаг повышения температуры синтеза составлял 100 °С в интервале температур 200 – 1100 °С и 50 °С в интервале температур 1100 – 1400 °С.

Согласно рисунку 1 в системе  $\text{BaCO}_3 \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  после механического измельчения исходных порошков без и с дополнительным нагревом до температуры  $500\text{ }^\circ\text{C}$  не наблюдали протекания химической реакции. Начиная с температуры  $600\text{ }^\circ\text{C}$  происходит в основном образование фазы моноферрита бария  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  со структурой шпинели [00-046-0113] и  $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  со структурой перовскита [00-039-0184]. При температуре  $700 - 800\text{ }^\circ\text{C}$  наблюдали образование небольшого количества гексаферрита бария [00-074-1121] с растворением фазы  $\text{BaCO}_3$  и  $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ . С повышением температуры синтеза наблюдали растворение фазы  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  при температуре  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при температуре  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ , что приводит к образованию однофазного состава  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ .

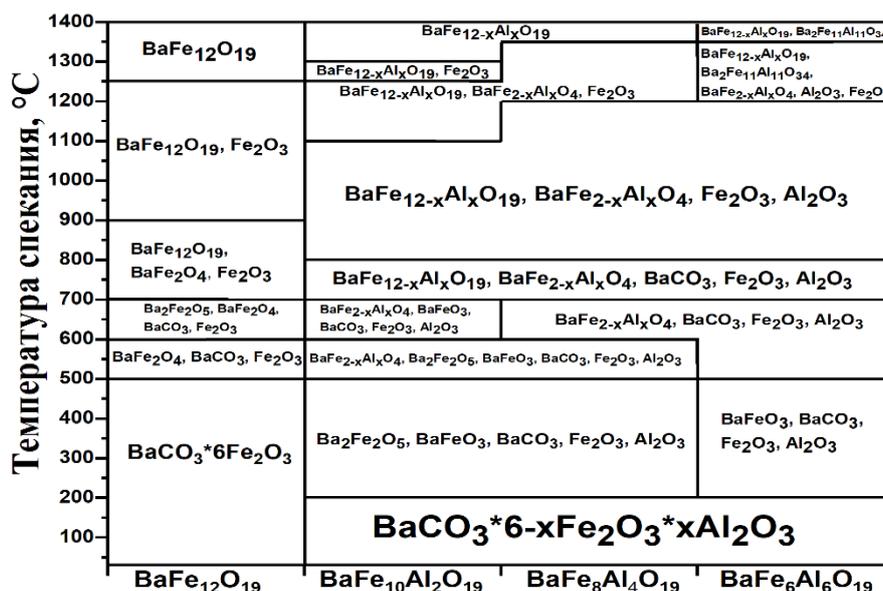


Рисунок 1 – Схема качественного состава фаз в системе  $\text{BaCO}_3 \cdot (6-x)\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (x)\text{Al}_2\text{O}_3$

Что касается системы  $\text{BaCO}_3 \cdot (6-x)\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (x)\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $x = 1, 2$  и  $3$ ) (рис. 1) до температуры  $200\text{ }^\circ\text{C}$  не наблюдали протекания химической реакции. Повышение температуры нагрева до  $400 - 500\text{ }^\circ\text{C}$  привело к образованию промежуточных фаз ферритов бария со структурой перовскита  $\text{BaFeO}_3$  [00-075-0426] и  $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  [00-039-0184], за исключением состава  $\text{BaCO}_3 \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ , в котором не наблюдали образования фазы  $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ . Повышение температуры нагрева до  $600\text{ }^\circ\text{C}$  привело к образованию нового продукта в виде феррита бария со шпинельной структурой [00-046-0113] при  $x = 1$  и  $2$ .

С повышением температуры до  $700\text{ }^\circ\text{C}$  наблюдали растворение фазы  $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  при  $x = 1$ , в то время как при  $x = 2$  и  $3$  – уменьшение количества фазы  $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  и  $\text{BaFeO}_3$ .

При температуре  $800\text{ }^\circ\text{C}$  наблюдали образование основной фазы [00-074-1121] с растворением перовскитного феррита при  $x = 1$ . В данной системе ( $x = 1, 2$  и  $3$ ) при температуре  $900\text{ }^\circ\text{C}$  и  $1150 - 1250\text{ }^\circ\text{C}$  наблюдали растворение исходных компонентов  $\text{BaCO}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (за исключением системы  $\text{BaCO}_3 \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ , в котором образуется новая фаза с гексагональной

структурой и пространственной группой  $R\bar{6}_3/mmc$ , имеющая химическую формулу  $Ba_2Fe_{11}Al_{11}O_{34}$  [00-071-1812]).

Переход оставшихся фаз  $BaFe_{2-x}Al_xO_4$  и  $Fe_2O_3$  в данной системе при  $x = 1$  и  $2$  происходит при температуре  $1350$  и  $1400$  °C, в результате чего получены однородные образцы.

В случае  $BaFe_6Al_6O_{19}$  не получена монофаза. Согласно рисунку 1, повышение температур синтеза до  $1400$  °C в данной системе привело к растворению фазы  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  и  $BaFe_{2-x}Al_xO_4$  в структуре  $Al^{3+}$ -замещенного гексаферрита бария и фазы  $Ba_2Fe_{11}Al_{11}O_{34}$ .

В системе  $BaCO_3 \cdot (6 - \frac{y}{2})Fe_2O_3 \cdot (y)TiO_2$  ( $y = 0.5, 1$  и  $1.5$ ) согласно рисунку 2, как и в случае  $BaCO_3 \cdot (6-x)Fe_2O_3 \cdot (x)Al_2O_3$ , до температуры  $200$  °C не наблюдали протекания химической реакции. Начиная с температуры  $400$  °C наблюдали образование  $BaTiO_3$  с перовскитной структурой [00-074-1963] для всех составов. Повышение температуры нагрева на  $100$  °C не привело к образованию новых структур, за исключением состава  $BaFe_{11.5}Ti_{0.5}O_{19}$ , в котором обнаружена дополнительно фаза  $Ba_2Fe_2O_5$  [00-039-0184].

В данной системе феррит со структурой шпинеля [00-046-0113] образуется при температуре  $600$  °C. В составах  $BaFe_{11.5}Ti_{0.5}O_{19}$ ,  $BaFe_{11}TiO_{19}$  при температуре  $700$  °C наблюдали уменьшение содержания фазы моноферрита бария, в то время как для  $BaFe_{10.5}Ti_{1.5}O_{19}$  она достигает своего минимума без образования новых фаз до температуры  $800$  °C. Для  $BaFe_{11.5}Ti_{0.5}O_{19}$  и  $BaFe_{11}TiO_{19}$  при температуре  $800$  °C наблюдали полное растворение фазы  $TiO_2$ , за счет чего увеличивается количество фазы  $BaTiO_3$ .

Повышение температуры синтеза до  $900$  °C способствовало образованию фазы гексаферрита бария [00-074-1121] для всех составов. Но кроме гексаферрита бария ещё наблюдали образование фаз  $Ba_3Fe_{21.85}Ti_{9.15}O_{53}$  [00-089-4402],  $BaTi_6O_{13}$  [00-070-1567] для состава  $BaFe_{10.5}Ti_{1.5}O_{19}$ , а также растворение фазы  $BaFe_2O_4$  для  $BaFe_{11}TiO_{19}$ . Кроме того стоит отметить, что при данной температуре наблюдали полное растворение  $BaCO_3$ .

Повышение температуры синтеза до  $1000$  °C для  $BaFe_{11.5}Ti_{0.5}O_{19}$  привело к растворению фазы  $BaFe_2O_4$  и  $BaTiO_3$ , а для  $BaFe_{11}TiO_{19}$  и  $BaFe_{10.5}Ti_{1.5}O_{19}$  – к растворению фазы  $BaTiO_3$ . Стоит отметить, что в случае  $BaFe_{11}TiO_{19}$  кроме растворения фазы  $BaTiO_3$  наблюдали образование новых фаз состава  $Ba_3Fe_{21.85}Ti_{9.15}O_{53}$ . Повышение температуры спекания на  $50$  °C и выше ( $1250 - 1400$  °C) привело к образованию однофазных образцов всех составов, за исключением  $BaFe_{10.5}Ti_{1.5}O_{19}$  в котором повышение температуры синтеза до  $1350 - 1400$  °C привело к растворению фазы  $Fe_2O_3$ , но не исключило существование  $Ba_3Fe_{21.85}Ti_{9.15}O_{53}$ .

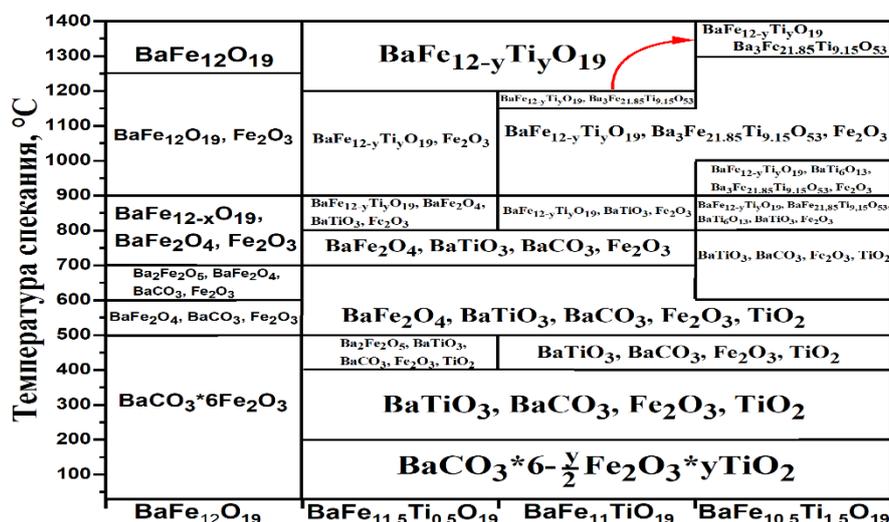


Рисунок 2 – Схема качественного состава фаз в системе BaCO<sub>3</sub>·(6 -  $\frac{y}{2}$ )Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·(y)TiO<sub>2</sub>

После определения оптимальной температуры синтеза была проведена отдельная серия экспериментов при температуре 1400 °С для составов BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> и BaFe<sub>9</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>19</sub> с целью изучения кинетики образования феррита бария при разной продолжительности изотермической выдержки – от одной минуты до 48-часов (до равновесной состояния) – для выбора оптимального времени изотермической выдержки.

На рисунке 3 представлены результаты эксперимента синтеза образцов BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> и BaFe<sub>9</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>19</sub> при температуре 1400 °С с различным временем изотермической выдержки (1/3/15/30 минут и 1/3/4 часа).

Согласно рисунку 3 для получения гексаферрита бария без вторичных фаз при температуре 1400 °С достаточно трехминутной изотермической выдержки. При большем времени выдержки не наблюдали изменения фазового состава и кристаллической структуры. Это говорит о том, что гексаферрит бария при данной температуре при указанной изотермической выдержке достигает равновесного состояния. При односторонней выдержке стехиометрическая смесь BaCO<sub>3</sub>·6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образует феррит бария со структурой магнетоплюмбита, но с вторичными фазами, в том числе Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [00-087-1166].

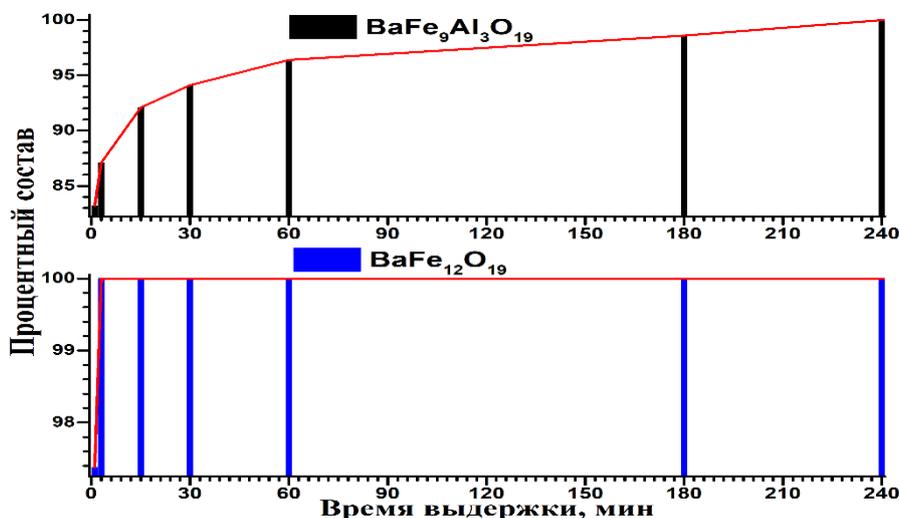


Рисунок 3 – Зависимость содержания гексаферрита от времени синтеза

В случае  $\text{BaFe}_9\text{Al}_3\text{O}_{19}$  при изотермической выдержке, начиная с одной минуты, как и в случае  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , наблюдали образование феррита бария со структурой магнетоплюмбита и вторичную фазу  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [00-082-1467]. С увеличением времени выдержки при данной температуре процент основной фазы увеличивается с 83,2 % (1 минута) до 100 % (4 часа).

Стоит отметить, что при большем времени выдержки в структуре получаемого материала ( $\text{BaFe}_9\text{Al}_3\text{O}_{19}$ ) не наблюдали изменений, таким образом можно утверждать, что получаемый материал достигал равновесного состояния.

На основании проведенной работы был обоснованно выбран оптимальный режим синтеза (температура и время изотермической выдержки) для дальнейшей экспериментальной работы.

**Четвёртая глава** диссертационного исследования посвящена определению химического состава, изучению морфологии поверхности, исследованию кристаллической структуры и магнитных свойств монозамещенного гексаферрита бария, частично замещенного  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$ .

Для определения элементного состава полученных материалов применяли сканирующую электронную микроскопию с энергодисперсионным спектрометром. Согласно рисунку 4 химический состав полученных образцов соответствует заданной формуле шихтовки.

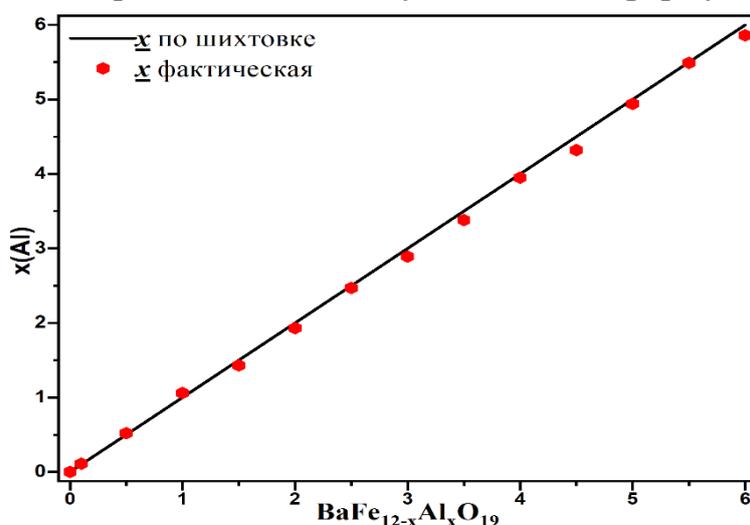
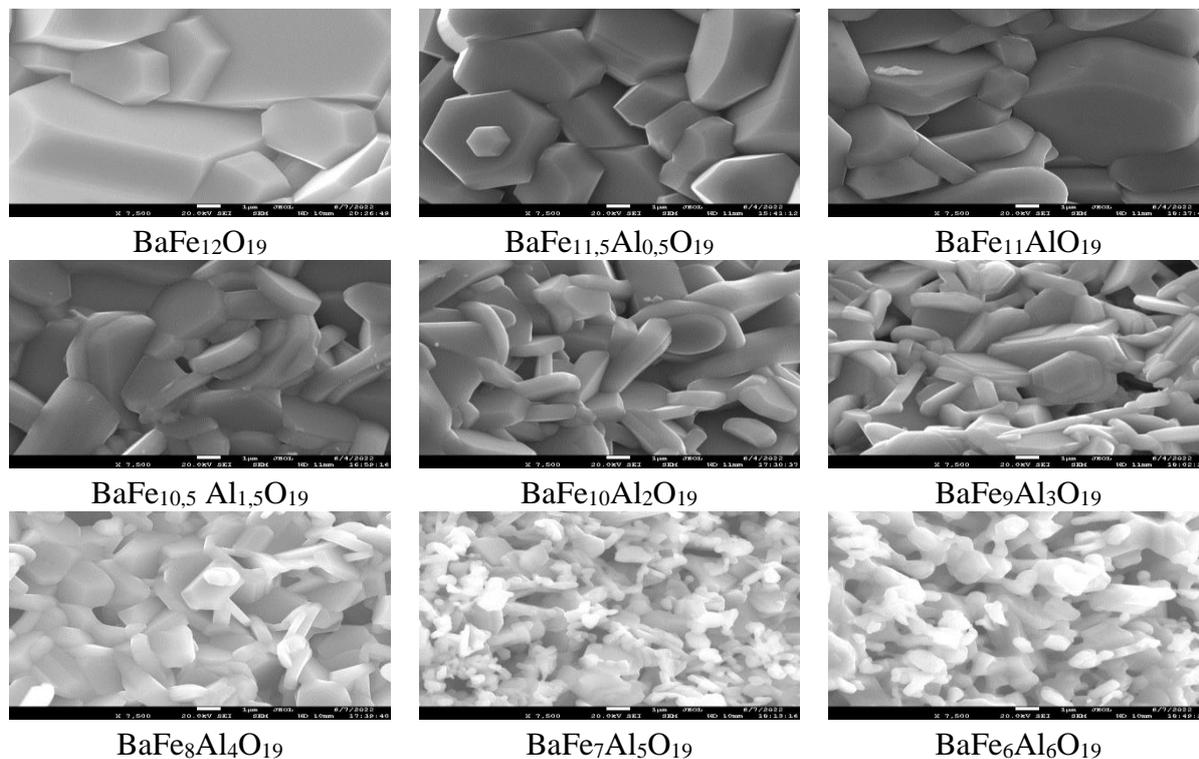


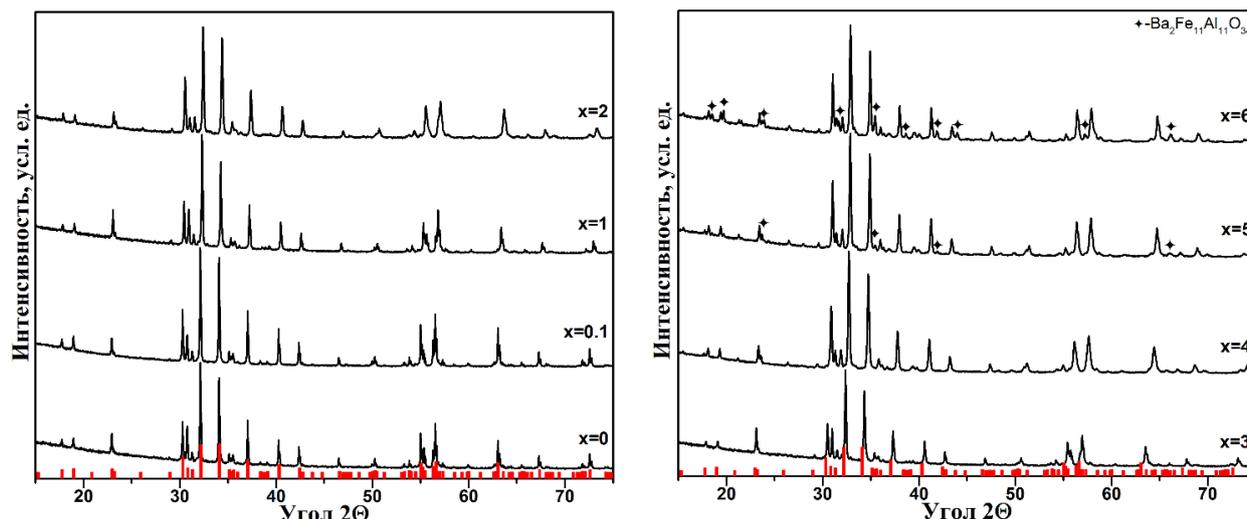
Рисунок 4 – График отклонений реального состава  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  от заданного

Изображения микроструктуры исследуемых образцов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0 - 6$ ) представлены на рисунке 5. Следует отметить, что частицы твердых растворов имеют гексагональную форму, что характерно для гексагональных ферритов. Увеличение концентрации  $\text{Al}^{3+}$  привело к уменьшению размеров и разрушению характерной формы частиц. Данное явление обусловлено замедлением диффузионных процессов и повышением требуемых температур синтеза с ростом содержания алюминия.



**Рисунок 5 – Микрофотографии образцов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  при увеличении  $\times 7500$**

Согласно рентгенофазовому анализу (рис. 6), образцы со степенью замещения  $x = 0 - 4$  являются однофазными и имеют гексагональную кристаллическую структуру магнетоплюмбита с пространственной группой  $R\bar{6}_3/mmc$  [00-074-1121]. Начиная с образца  $\text{BaFe}_7\text{Al}_5\text{O}_{19}$  кроме основной фазы наблюдали образование примесной гексагональной фазы  $\text{Ba}_2\text{Fe}_{11}\text{Al}_{11}\text{O}_{34}$  с пространственной группой  $R\bar{6}_3/mmc$  [00-071-1812]. С повышением концентрации  $\text{Al}^{3+}$  в структуре гексаферрита бария ( $\text{BaFe}_6\text{Al}_6\text{O}_{19}$ ) наблюдали увеличение содержания примесной фазы  $\text{BaFe}_{11}\text{Al}_{11}\text{O}_{34}$ .



**Рисунок 6 – Спектр рентгеновской дифракции образцов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$**

На рисунке 7 представлены зависимости параметров кристаллической решетки от концентрации  $\text{Al}^{3+}$ , которые были вычислены в результате обработки порошковых дифрактограмм. Установлено монотонное уменьшение параметров и объема кристаллической решетки для образцов

$\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0 - 6$ ) с увеличением степени замещения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  ионами  $\text{Al}^{3+}$ . Данное явление, вероятно, связано с отличием значений ионного радиуса иона железа и замещающих ионов (в октаэдрических позициях –  $r(\text{Fe}^{3+}) = 0,645 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Al}^{3+}) = 0,53 \text{ \AA}$  и тетраэдрических позициях –  $r(\text{Fe}^{3+}) = 0,49 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Al}^{3+}) = 0,39 \text{ \AA}$  [1]).

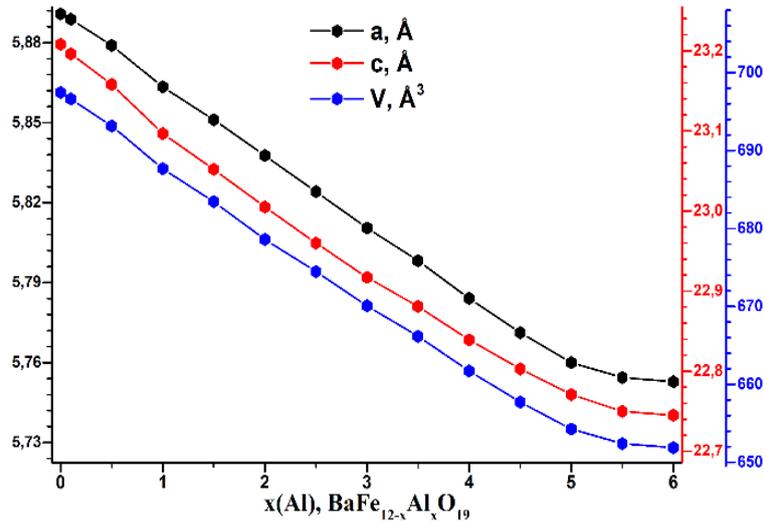


Рисунок 7 – Зависимость  $a$ ,  $c$  и  $V$  от  $x(\text{Al}^{3+})$

На рисунке 8 представлена зависимость магнитных свойств от  $x(\text{Al}^{3+})$  для твердых растворов состава  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ . Согласно рисунку 8 увеличение концентрации ионов  $\text{Al}^{3+}$  приводит к увеличению коэрцитивной силы ( $H_c$ ) до  $x = 3,5$ , после чего значения данной величины уменьшаются. Изменение  $H_c$  зависит от изменения магнитокристаллической анизотропии, размера частиц, формы кристаллитов исследуемых образцов и присутствия примесных фаз. Исходя из результатов исследования, увеличение  $H_c$  объясняется уменьшением размеров частиц кристаллитов, разрушением формы кристаллитов и образованием следовых количеств примесных фаз.

Монотонное уменьшение  $M_s$  объясняется замещением магнитных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  немагнитными ионами  $\text{Al}^{3+}$ , что ослабляет обменное взаимодействие между магнитными ионами  $(\text{Al}^{3+})\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}(\text{Al}^{3+})$  в кристаллической структуре гексаферрита бария.

В случае  $M_r$  наблюдали монотонное уменьшение, что связано с доменной структурой исследуемого материала. Согласно Jiles D.C. [2] однодоменный исследуемый материал обладает более высокой величиной  $M_r$ , которая равняется половине величины  $M_s$  ( $M_r/M_s \approx 0,5$ ). В то время как у многодоменного компонента наблюдается более низкие значения  $M_r$ , которое удовлетворяет соотношению  $M_r/M_s < 0,5$ . Исходя из этого можно предположить, что  $\text{BaFe}_{11,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_{19}$  обладает в большей степени многодоменной структурой по сравнению с другими составами системы  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ , у которого соотношение  $M_r/M_s \approx 0,5$ .

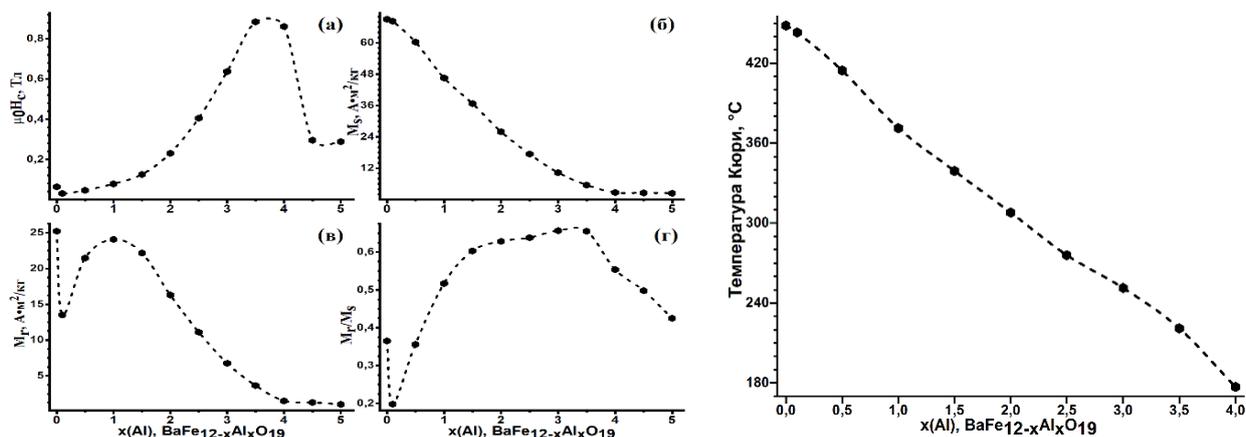


Рисунок 8 – Зависимости  $H_c$ ,  $M_s$ ,  $M_r$  и  $T_c$  от  $x(Al^{3+})$  для  $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$

Для определения величины температуры Кюри была использована дифференциальная сканирующая калориметрия. Согласно рисунку 8 увеличение концентрации  $Al^{3+}$  приводит к монотонному снижению  $T_c$ . Данное явление объясняется тем, что межрешеточные обменное взаимодействия сильно уменьшается из-за разрушения косвенного обменного взаимодействия ионов  $Fe^{3+}$  через немагнитные ионы  $Al^{3+}$  при более низких температурах [3, 4].

Для образцов титанзамещенного гексаферрита бария результаты элементного анализа представлены в таблице № 1. Согласно результатам элементного анализа, полученные формулы соответствуют заданными формулами.

Таблица №1 – Элементный анализ полученных образцов

№	Заданная формула	Атомный процент существующих элементов				Полученная формула
		Ba	Fe	Ti	O	
1	$BaFe_{11,9}Ti_{0,1}O_{19}$	3,68	42,11	0,35	53,86	$BaFe_{11,902}Ti_{0,098}O_{19}$
2	$BaFe_{11,5}Ti_{0,5}O_{19}$	3,42	37,28	1,83	57,48	$BaFe_{11,44}Ti_{0,56}O_{19}$
3	$BaFe_{11}TiO_{19}$	3,46	33,04	3,38	58,58	$BaFe_{10,89}Ti_{1,11}O_{19}$
4	$BaFe_{10,5}Ti_{1,5}O_{19}$	3,22	30,83	4,95	60,99	$BaFe_{10,34}Ti_{1,66}O_{19}$

На рисунке 9 представлены микроструктуры исследуемых образцов состава  $BaFe_{12-y}Ti_yO_{19}$ . Образцы представляют собой поликристаллические гексагональные микрокристаллы. С ростом концентрации ионов  $Ti^{4+}$  наблюдали увеличение размеров частиц. Данное явление обусловлено увеличением скорости диффузионных процессов и снижением требуемой температуры спекания при увеличении  $y(Ti^{4+})$ .

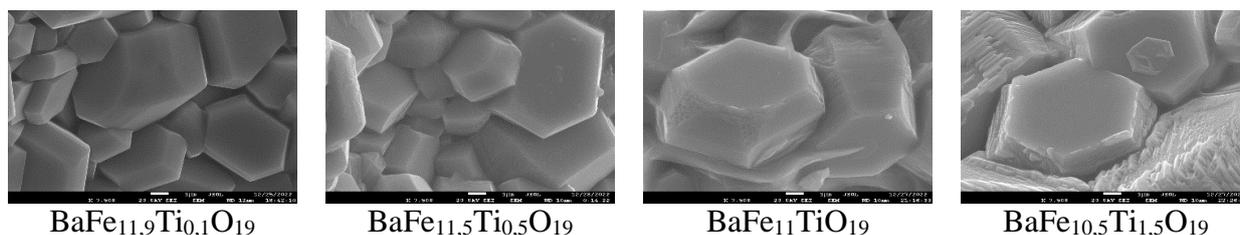


Рисунок 9 – Микрофотографии образцов  $BaFe_{12-y}Ti_yO_{19}$  при увеличении 7500x

На рисунках 10 и 11 представлены спектры рентгеновской дифракции и зависимости параметров кристаллической решетки от концентрации  $Ti^{4+}$  для твердых растворов состава  $BaFe_{12-y}Ti_yO_{19}$ . Согласно результатам рентгенофазового анализа, образцы при  $y = 0,1 - 1$  являются однофазными и имеют структуру магнетоплюмбита с пространственной группой  $R\bar{6}_3/mmc$ . Для образца  $BaFe_{11,5}Ti_{1,5}O_{19}$  кроме основной фазы наблюдали образование примесной фазы  $Ba_3Fe_{21,85}Ti_{9,15}O_{53}$ .

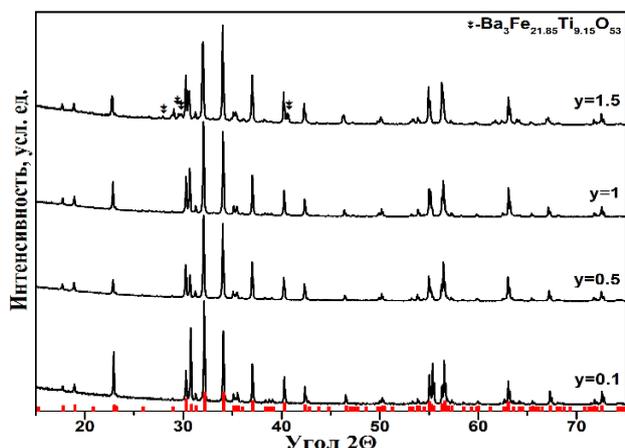


Рисунок 10 – Дифрактограммы образцов  $BaFe_{12-y}Ti_yO_{19}$

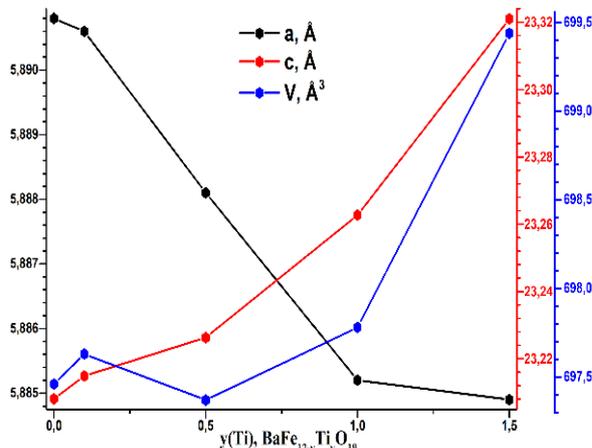


Рисунок 11 – Зависимость  $a$ ,  $c$  и  $V$  от  $y(Ti^{4+})$

Согласно рисунку 11 замещение ионов  $Fe^{3+}$  ионами  $Ti^{4+}$  приводит к монотонному снижению параметра  $a$  и монотонному увеличению параметра  $c$ . Что касается объема кристаллической решетки ( $V$ ), согласно формуле  $V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$ , оно зависит от параметров  $a$  и  $c$ .

Согласно результатам мессбауэровских исследований [5] внедрение ионов  $Ti^{4+}$  в структуру гексаферрита бария приводит к дисбалансу зарядов в кристаллической решетке, из-за чего некоторое количество ионов  $Fe^{3+}$  переходят в  $Fe^{2+}$ . Также стоит отметить, что данные ионы в зависимости от местоположения в кристаллографических позициях, имеют разные значения ионных радиусов. Согласно Shannon [1] в октаэдрических и тетраэдрических узлах ионные радиусы  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  и  $Ti^{4+}$  составляют  $0,645\text{Å}$  и  $0,490\text{Å}$ ,  $0,770\text{Å}$  и  $0,630\text{Å}$ ,  $0,605\text{Å}$  и  $0,530\text{Å}$  соответственно. Исходя из этого ионный радиус  $Fe^{2+}$  в данных позициях будет больше, чем ионный радиус  $Fe^{3+}$  и  $Ti^{4+}$ , в результате которого ионы  $Fe^{2+}$  в данных позициях своим присутствием вызывают искажение Яна-Теллера [6-8], из-за чего происходит увеличение параметра  $c$  и уменьшение параметра  $a$  (рис. 11).

Замещение ионов  $Fe^{3+}$  ионами  $Ti^{4+}$  в структуре гексаферрита бария привело к монотонному уменьшению величин магнитных характеристик, таких как  $T_c$  и  $M_s$ . Монотонное уменьшение  $T_c$  и  $M_s$  с увеличением  $y(Ti^{4+})$  объясняется уменьшением числа магнитных ионов в структуре  $BaFe_{12-y}Ti_yO_{19}$ .

В случае  $M_r$  и  $H_c$  наблюдали хаотичное изменение в зависимости от  $y(Ti^{4+})$ . Как выше упоминалось, на величину  $M_r$  может влиять доменная структура исследуемых компонентов. Согласно литературному

источнику [2], величина  $M_r$  у монодоменного компонента больше чем у многодоменного компонента. У монодоменного компонента соотношение  $M_r/M_s \approx 0,5$ , и соответственно, чем ниже соотношение  $M_r/M_s$ , тем больше доменов обладает исследуемый компонент. Соотношение  $M_r/M_s$  для состава  $BaFe_{12-y}Ti_yO_{19}$  при  $y = 0$ , составляет  $\approx 0,365$ ,  $y = 0,1 \approx 0,159$ ,  $y = 0,5 \approx 0,359$  и  $y = 1 \approx 0,084$ . Это означает, что образцы  $BaFe_{12}O_{19}$  и  $BaFe_{11,5}Ti_{0,5}O_{19}$  состоят из меньшего количества доменов, чем  $BaFe_{11,9}Ti_{0,1}O_{19}$  и  $BaFe_{11}TiO_{19}$ , и имеют более высокие значения  $M_r$ .

Причинами хаотичного изменения  $M_r$  и  $H_c$  могут являться неоднородное распределение по размеру зерен, наличие примесных фаз, а также выбранные режимы синтеза. Если исключить влияние наличия примесных фаз и температуры синтеза, которая была одинаковая для разных составов, то можно сделать вывод о том, что такое хаотичное изменение данных параметров связано с размерами частиц, что согласуется с рисунком 9. Стоит отметить, что величина  $H_c$  также зависит от магнитокристаллической анизотропии и поля анизотропии [9], изучение которых не входило в перечень задач данного исследования.

**Пятая глава** диссертационного исследования посвящена определению химического состава, исследованию кристаллической структуры и магнитных свойств дизамещенных образцов гексаферрита бария  $BaFe_{11,9-x}Al_xTi_{0,1}O_{19}$ ,  $BaFe_{11,5-x}Al_xTi_{0,5}O_{19}$  и  $BaFe_{11-x}Al_xTiO_{19}$ , где  $x = 0,1 - 4$ .

Результаты химического анализа для данных образцов представлены в таблице № 2. Рассчитанные на основе результатов элементного анализа брутто формулы соответствуют расчётным.

**Таблица №2 – Сопоставление химических формул (заданных и фактических формул) полученных образцов состава  $BaFe_{12-x-y}Al_xTi_yO_{19}$**

	$y(Ti^{4+}) = 0.1$	$y(Ti^{4+}) = 0.5$	$y(Ti^{4+}) = 1$
$x(Al^{3+})$	<b>Фактические степеней замещения</b>		
<b>0.1</b>	$BaFe_{11,72}Al_{0,13}Ti_{0,15}O_{19}$	$BaFe_{11,31}Al_{0,18}Ti_{0,51}O_{19}$	$BaFe_{10,8}Al_{0,16}Ti_{1,04}O_{19}$
<b>0.5</b>	$BaFe_{11,41}Al_{0,46}Ti_{0,13}O_{19}$	$BaFe_{10,94}Al_{0,52}Ti_{0,55}O_{19}$	$BaFe_{10,4}Al_{0,54}Ti_{1,06}O_{19}$
<b>1</b>	$BaFe_{11,01}Al_{0,88}Ti_{0,11}O_{19}$	$BaFe_{10,45}Al_{0,95}Ti_{0,6}O_{19}$	$BaFe_{9,94}Al_{0,93}Ti_{1,13}O_{19}$
<b>1.5</b>	$BaFe_{10,53}Al_{1,33}Ti_{0,14}O_{19}$	$BaFe_{10,03}Al_{1,41}Ti_{0,55}O_{19}$	$BaFe_{9,62}Al_{1,27}Ti_{1,11}O_{19}$
<b>2</b>	$BaFe_{9,75}Al_{2,11}Ti_{0,13}O_{19}$	$BaFe_{9,39}Al_{1,98}Ti_{0,63}O_{19}$	$BaFe_{8,81}Al_{2,09}Ti_{1,1}O_{19}$
<b>2.5</b>	$BaFe_{9,36}Al_{2,5}Ti_{0,14}O_{19}$	$BaFe_{8,93}Al_{2,5}Ti_{0,56}O_{19}$	$BaFe_{8,34}Al_{2,55}Ti_{1,11}O_{19}$
<b>3</b>	$BaFe_{8,73}Al_{3,11}Ti_{0,16}O_{19}$	$BaFe_{8,71}Al_{2,73}Ti_{0,55}O_{19}$	$BaFe_{7,65}Al_{3,18}Ti_{1,16}O_{19}$
<b>3.5</b>	$BaFe_{8,58}Al_{3,29}Ti_{0,13}O_{19}$	$BaFe_{8}Al_{3,44}Ti_{0,56}O_{19}$	$BaFe_{7,57}Al_{3,32}Ti_{1,11}O_{19}$
<b>4</b>	$BaFe_{7,83}Al_{4,03}Ti_{0,14}O_{19}$	$BaFe_{7,16}Al_{4,17}Ti_{0,67}O_{19}$	$BaFe_{6,96}Al_{3,96}Ti_{1,08}O_{19}$

Согласно рентгенофазовому анализу данные вещества являются монофазными без вторичных фаз, имеют гексагональную структуру М-типа, с пространственной группой  $P6_3/mmc$ . На рисунке 12-14 представлены

зависимости параметры и объема кристаллической решетки исследуемых образцов.

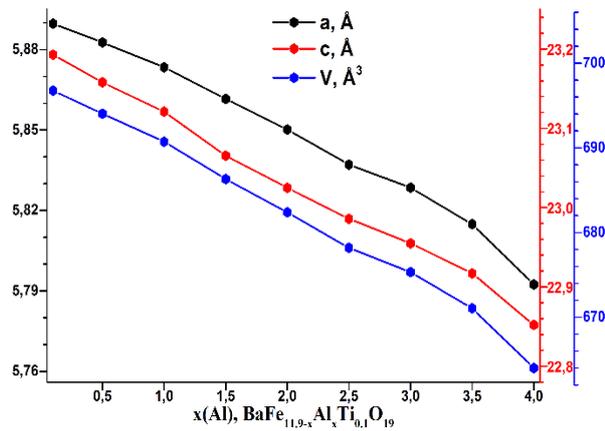


Рисунок 12 – Зависимость  $a$ ,  $c$  и  $V$  от  $x(\text{Al}^{3+})$

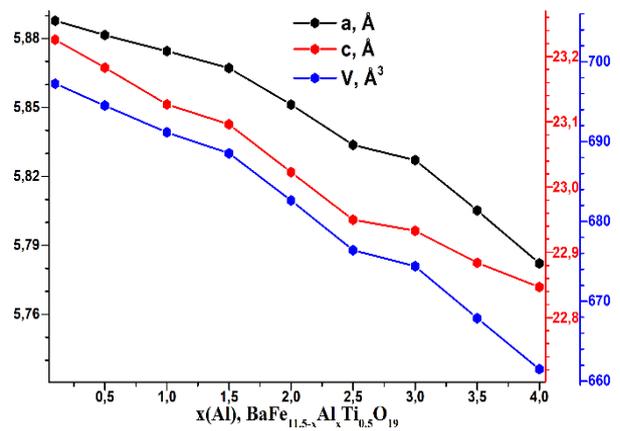


Рисунок 13 – Зависимость  $a$ ,  $c$  и  $V$  от  $x(\text{Al}^{3+})$

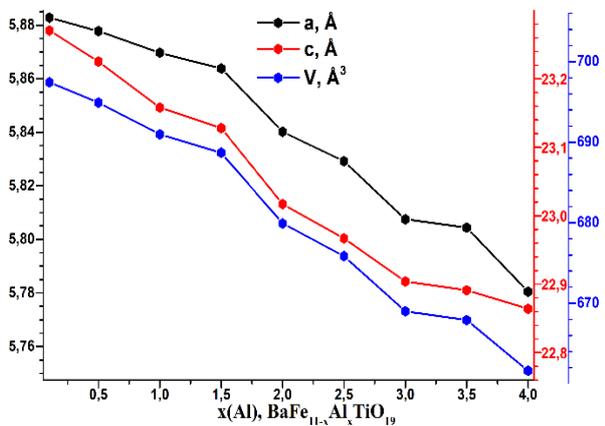


Рисунок 14 – Зависимость  $a$ ,  $c$  и  $V$  от  $x(\text{Al}^{3+})$

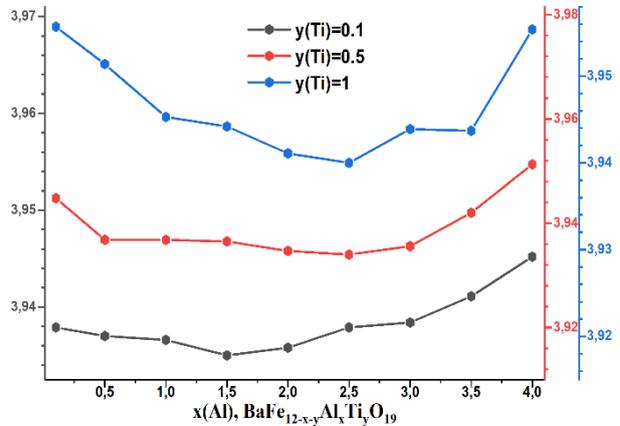


Рисунок 15 – Соотношение  $c/a$  для  $\text{BaFe}_{12-x-y}\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_{19}$

Из рисунков 12-14 видно, что одновременное замещение ионов  $\text{Fe}^{3+}$  изовалентным  $\text{Al}^{3+}$  и гетеровалентным  $\text{Ti}^{4+}$  в  $\text{BaFe}_{11,9-x}\text{Ti}_{0,1}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ,  $\text{BaFe}_{11,5-x}\text{Ti}_{0,5}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  и  $\text{BaFe}_{11-x}\text{TiAl}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0,1 - 4$ ) приводит к монотонному уменьшению параметров и объема кристаллической структуры для всей серии образцов. Как выше упоминалось, такое поведение связано с ионным радиусом замещающего иона [ $\text{Fe}^{3+}$ ] и ионов заместителя [ $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ]. Стоит отметить, что данное явление в основном связано с меньшим ионным радиусом алюминия (0,390Å и 0,530Å), так как  $x(\text{Al}^{3+})$  изменяется от 0,1 до 4, в то время как ион  $\text{Ti}^{4+}$  имеет постоянную величину.

Согласно Verstegen J.M.P.J. [10] и Wagner T.R. [11] для качественной оценки структуры материалов со структурой магнетоплюмбита, можно использовать соотношение высоты и ширины кристаллической решетки, то есть соотношение параметров  $c/a$ . Для твердых растворов данного типа соотношение параметров  $c/a$  находится в диапазоне 3,917-3,963, что и наблюдается для полученных значений. Т.к. соотношение параметров  $c/a$  для твердых растворов состава  $\text{BaFe}_{11,9-x}\text{Ti}_{0,1}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ,  $\text{BaFe}_{11,5-x}\text{Ti}_{0,5}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  и  $\text{BaFe}_{11-x}\text{TiAl}_x\text{O}_{19}$  ( $x=0,1-4$ ) удовлетворяет этому условию, то можно сделать вывод о сохранении структуры магнетоплюмбита.

На рисунках 16-18 представлены концентрационные зависимости магнитных свойств ( $M_s$ ,  $M_r$  и  $H_c$ ) для образцов составов  $BaFe_{11,9-x}Al_xTi_{0,1}O_{19}$ ,  $BaFe_{11,5-x}Al_xTi_{0,5}O_{19}$  и  $BaFe_{11-x}Al_xTiO_{19}$ , измерены при комнатной температуре. Измерения были проведены в широком диапазоне внешних магнитных полей от -3 до 3Тл.

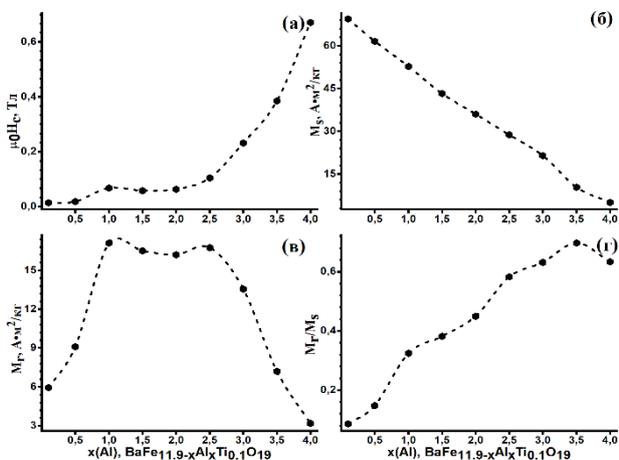


Рисунок 16 – Зависимость  $M_s$ ,  $M_r$  и  $H_c$  от  $x(Al^{3+})$  для  $BaFe_{11,9-x}Al_xTi_{0,1}O_{19}$

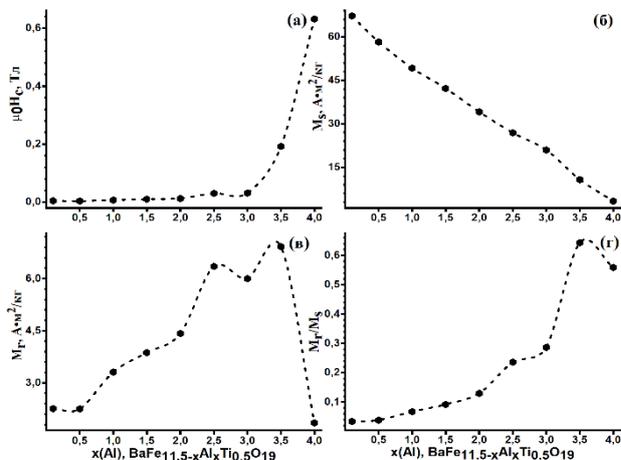


Рисунок 17 – Зависимость  $M_s$ ,  $M_r$  и  $H_c$  от  $x(Al^{3+})$  для  $BaFe_{11,5-x}Al_xTi_{0,5}O_{19}$

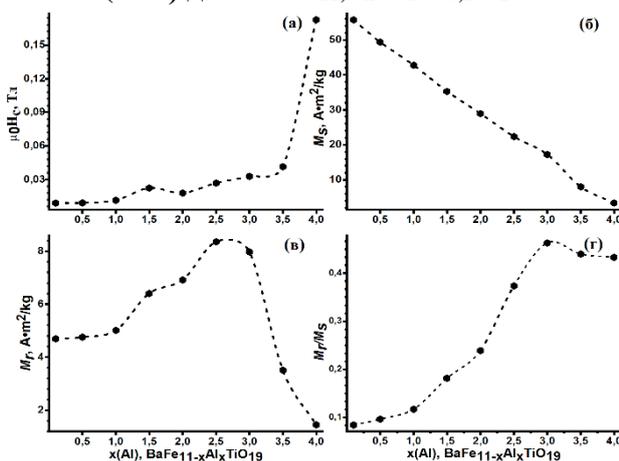


Рисунок 18 – Зависимость  $M_s$ ,  $M_r$  и  $H_c$  от  $x(Al^{3+})$  для  $BaFe_{11-x}Al_xTiO_{19}$

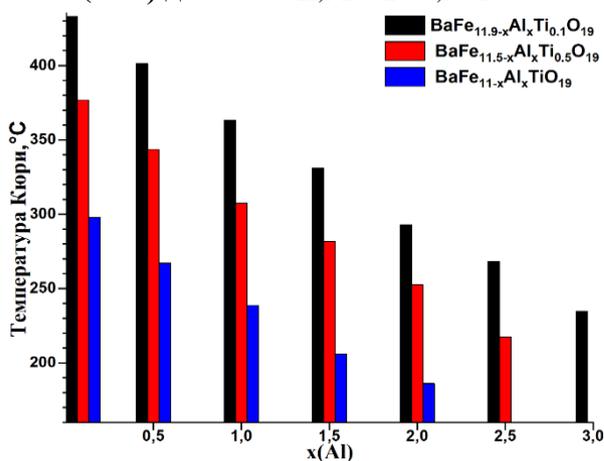


Рисунок 19 – Зависимость  $T_c$  от  $x(Al^{3+})$  для  $BaFe_{12-x}Al_xTi_yO_{19}$

Согласно рисункам 16-18 увеличение  $x(Al^{3+})$  в структуре  $BaFe_{11,9-x}Al_xTi_{0,1}O_{19}$ ,  $BaFe_{11,5-x}Al_xTi_{0,5}O_{19}$  и  $BaFe_{11-x}Al_xTiO_{19}$ , как и в случае  $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ , приводит к монотонному уменьшению  $M_s$  и увеличению  $H_c$ . Как выше упомянуто монотонное уменьшение  $M_s$  связано с замещением магнитных ионов  $Fe^{3+}$  с магнитным моментом  $5\mu_B$  немагнитными ионами  $Al^{3+}$  и  $Ti^{4+}$ . Увеличение  $H_c$  может быть связано с уменьшением размеров частиц. Также стоит отметить, что величина коэрцитивной силы также зависит от величины магнитокристаллической анизотропии и поля анизотропии исследуемого образца [9], изучение которых не входило в перечень задач данного диссертационного исследования.

В случае  $M_r$ , с увеличением  $x(Al^{3+})$  до 2,5 наблюдали увеличение значений этой характеристики для составов  $BaFe_{11,9-x}Al_xTi_{0,1}O_{19}$  и  $BaFe_{11,5-x}Al_xTi_{0,5}O_{19}$  после чего снижение. Соотношение  $M_r/M_s$  указывает на доменную структуру исследуемых материалов. Значение соотношения

$M_r/M_s \approx 0,5$  указывает на однодоменную структуру, а более низкие значения соотношения  $M_r/M_s$  связаны с многодоменной структурой [2]. Исходя из этого можно сделать вывод о том, что хаотичное изменение величины  $M_r$  связано с многодоменностью структуры исследуемых образцов (рис. 16-18).

На рисунке 19 представлены зависимости температуры Кюри от степени замещения ионами алюминия ( $Al^{3+}$ ) для образцов составов  $BaFe_{11,9-x}Al_xTi_{0,1}O_{19}$ ,  $BaFe_{11,5-x}Al_xTi_{0,5}O_{19}$  и  $BaFe_{11-x}Al_xTiO_{19}$ . С ростом степени замещения ионов  $Fe^{3+}$  алюминием  $T_c$  монотонно снижается. Это может быть связано с ослаблением межрешеточного обменного взаимодействия, что обусловлено разрушением косвенного обменного взаимодействия ионов  $Fe^{3+}$  через немагнитные ионы  $Al^{3+}$  и  $Ti^{4+}$  ( $Al^{3+}-Ti^{4+}Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}(Al^{3+}-Ti^{4+})$ ).

Согласно литературе [3, 4] изменение  $T_c$  в замещенных ферритах объясняется направлением спинов и силой сверхобменного взаимодействия между ионами  $Fe^{3+}$  и другими катионами. Стоит отметить, что данные параметры в свою очередь зависят от магнитного момента замещающего иона.

Для более высоких степеней замещения ( $x + y > 3$ ) определение температур фазового перехода по кривым ДСК затруднительно. Это связано с встраиванием немагнитных ионов  $Al^{3+}$  и  $Ti^{4+}$  в структуру гексаферрита бария, которые замещают в некоторых кристаллографических позициях магнитные ионы  $Fe^{3+}$ , что ослабляет обменное взаимодействие между магнитными ионами.

## ВЫВОДЫ

1) Изучены процессы фазообразования гексаферрита бария М-типа и твёрдых растворов составов  $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$  и  $BaFe_{12-y}Ti_yO_{19}$  в диапазоне температур 200 – 1400 °С. Отработаны комплексы физико-химических параметров, обеспечивающие гарантированное получение монофазных компонентов твердофазным методом синтеза.

2) Проведено изучение кинетики формирования гексаферрита бария М-типа и твердых растворов на его основе. Установлено, что для всех составов время изотермической выдержки для получения однофазного материала при температуре 1400 °С не превышает 5 часов.

3) Отработана масштабируемая методика твердофазного синтеза монофазных моно- и дизамещенных образцов ферритов следующего состава: а)  $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$  при  $x$  от 0 до 6; б)  $BaFe_{12-y}Ti_yO_{19}$  при  $y$  от 0,1 до 1; и в)  $BaFe_{12-x-y}Al_xTi_yO_{19}$  при  $x$  от 0,1 до 4,  $y$  – 0,1; 0,5; 1.

4) Проведено изучение кристаллической структуры, фазового состава полученных образцов и установлены зависимости параметров кристаллической решётки от концентрации легирующих ионов:

4.1) согласно результатам исследования структуры методом порошковой дифракции все исследуемые материалы имеют гексагональную структуру с пространственной группой  $R\bar{6}_3/mmc$  (194);

**4.2)** увеличение концентрации  $Al^{3+}$  в гексаферритах  $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ ,  $BaFe_{11,9-x}Al_xTi_{0,1}O_{19}$ ,  $BaFe_{11,5-x}Al_xTi_{0,5}O_{19}$  и  $BaFe_{11-x}Al_xTiO_{19}$  привело к монотонному уменьшению параметров ( $a$  и  $c$ ) и, как следствие, к уменьшению объему кристаллической решетки, что обусловлено меньшим ионным радиусом  $Al^{3+}$  по сравнению с  $Fe^{3+}$ . В случае  $BaFe_{12-y}Ti_yO_{19}$  наблюдали монотонное уменьшение параметра  $a$  и монотонное увеличение параметра  $c$ , что связано с эффектом Яна-Теллера.

**5)** Изучены магнитные характеристики созданных материалов и установлены их зависимости от концентрации легирующих ионов монофазных образцов состава  $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$  ( $x = 0...5$ ),  $BaFe_{12-y}Ti_yO_{19}$  ( $y = 0...1$ ),  $BaFe_{11,9-x}Al_xTi_{0,1}O_{19}$ ,  $BaFe_{11,5-x}Al_xTi_{0,5}O_{19}$  и  $BaFe_{11-x}Al_xTiO_{19}$  ( $x = 0,1...4$ ). Установлено, что увеличение степени замещения ионов  $Fe^{3+}$  немагнитными ионами  $Al^{3+}$  и  $Ti^{4+}$  в гексаферритах  $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$  ( $x = 0 - 5$ ),  $BaFe_{12-y}Ti_yO_{19}$  ( $y = 0 - 1$ ),  $BaFe_{11,9-x}Al_xTi_{0,1}O_{19}$ ,  $BaFe_{11,5-x}Al_xTi_{0,5}O_{19}$  и  $BaFe_{11-x}Al_xTiO_{19}$  ( $x = 0,1...4$ ), приводит к следующему модифицированию свойств материалов:

**5.1)** монотонному снижению температуры Кюри (по причине ослабления обменного взаимодействия) и намагниченности насыщения (за счет уменьшения суммарного магнитного момента, что в свою очередь зависит от числа магнитных и местоположения в кристаллографических позициях легирующих катионов);

**5.2)** разнонаправленному изменению остаточной намагниченности, которое можно объяснить изменением доменной структуры исследуемого материала в зависимости от типа и концентрации легирующего элемента, что влияет на количество и соотношение моно- и многодоменных частиц;

**5.3)** увеличению коэрцитивной силы для составов  $BaFe_{11,9-x}Al_xTi_{0,1}O_{19}$ ,  $BaFe_{11,5-x}Al_xTi_{0,5}O_{19}$ ,  $BaFe_{11-x}Al_xTiO_{19}$  и разнонаправленному изменению этой характеристики для  $BaFe_{12-y}Ti_yO_{19}$ ; для составов  $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$  – к росту этого параметра вплоть до степени замещения алюминием до  $x = 3,5$  с последующим снижением.

## СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

1. Солизода, И.А. Синтез и структура керамики бизамещенного гексаферрита М-типа  $BaFe_{(11.5-x)}Ti_{0.5}Al_xO_{19}$  / И.А. Солизода, В.Е. Живулин, Д.П. Шерстюк, А.Ю. Стариков, Е.А. Трофимов, О.В. Зайцева, Д.А. Винник // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. – 2020. – Т. 12, № 4. – С. 110–119. (10с/5с)

2. Солизода, И.А. Влияние замещения железа алюминием и титаном в гексаферрите бария  $BaFe_{(12-2x)}Ti_xAl_xO_{19}$  на структуру и свойства / И.А. Солизода, В.Е. Живулин, А.Ю. Стариков, К.П. Павлова, Д.П. Шерстюк, Е.А. Трофимов, Т.В. Мосунова, Д.А. Винник, Г.Г. Михайлов, Г.П. Вяткин // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. – 2022. – Т. 14, №1. – С. 105–113. (9с/4с)

**Научные статьи, опубликованные в журналах, входящих в БД Web of Science и Scopus.**

3. Zhivulin, V.E. Impact of  $Al^{3+}$  ions on magnetic and microwave properties of BaM:Ti hexaferrites / V.E. Zhivulin, **I.A. Solizoda**, D.A. Vinnik, S.A. Gudkova, E.A. Trofimov et all (всего: 14 человек) // Journal of Materials Research and Technology. – 2021. – V. 11. – P. 2235–2245 (11p/2p) (Web of Science и Scopus).

4. Pavlova, K.P. Synthesis, structure and properties of barium ferrites  $BaFe_{11}M_1O_{19}$  (M=Al, Ti and Mn) ceramics / K.P. Pavlova, **I.A. Solizoda**, D.A. Vinnik // Materials Science Forum. – 2022. – V. 1052. – P. 172–177 (6p/2p) (Scopus).

**Участие в конференциях:**

1. **Solizoda, I.A.** Impact of  $Al^{3+}$  ions on magnetic and microwave properties of BaM:Ti hexaferrites / **I.A. Solizoda**, V.E. Zhivulin, E.A. Trofimov, S.V. Taskaev, A.V. Trukhanov, A.S. Chernucha, D.A. Vinnik // The IV International Baltic Conference on Magnetism. Book of Abstracts. – Svetlogorsk, 2021. – P. 198. (1p/0,5p)

2. **Solizoda, I.A.** Study of effect of the doping element on the structure and properties of barium hexaferrite / **I.A. Solizoda**, V.E. Zhivulin, E.A. Trofimov, D.A. Vinnik // XII International Conference on Chemistry for Young Scientist. Book of Abstracts. – Saint-Petersburg, 2021. – P. 320. (1p/0,6p)

3. **Solizoda, I.A.** Impact of  $Al^{3+}$  ions on the magnetic properties of barium hexaferrite / **I.A. Solizoda**, V.E. Zhivulin, S.V. Taskaev, D.A. Vinnik // IX International Scientific Conference Actual Problems of Solid State Physics. Book of Abstracts. – Minsk, 2021. – P. 163. (1p/0,6p)

4. Гудкова, С.А. Функциональные материалы на основе ферритов со структурой магнетоплюмбита и шпинели / С.А. Гудкова, В.Е. Живулин, Д.П. Шерстюк, **И.А. Солизода**, Д.А. Винник // IV Байкальский материаловедческий форум. Материалы всероссийской научной конференции с международным участием. – Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, 2022. – С. 277–278. (2с/0,5с)

5. **Солизода, И.А.** Синтез, структура и свойства функциональных материалов на основе Al-Ti -замещенного гексаферрита бария / **И.А. Солизода**, В.Е. Живулин, А.Ю. Стариков, С.В. Таскаев, Д.А. Винник // IV Байкальский материаловедческий форум. Материалы всероссийской научной конференции с международным участием. – Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, 2022. – С. 435–436. (2с/1с)

6. **Солизода, И.А.** Магнитная структура твердых растворов  $Al^{3+}$  и  $Ti^{4+}$  -замещенного гексаферрита бария М-типа / **И.А. Солизода**, В.Е. Живулин, С.А. Гудкова, В.Г. Костишин, Д.А. Винник // X Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела». Сборник тезисов. – Минск, 2023. – С. 56. (1с/0,4с)

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Shannon, R.D. Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides / R.D. Shannon, C.T. Prewitt // *Acta. Crystallogr. B. Struct. Cryst. Cryst. Chem.* – 1969. – V. 25(5). – P. 925–946.
2. Jiles, D.C. Recent advances and future directions in magnetic materials / D.C. Jiles // *J. Acta Mater.* – 2003. – V. 51. – P. 5907–5939.
3. Albanese, G. Messbauer investigation of aluminium substituted barium hexaferrite in the paramagnetic state / G. Albanese // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1995. – V. 147. – P. 421–426.
4. Albanese, G. Temperature Dependence of the Sublattice Magnetizations in Al- and Ga-Substituted M-Type Hexagonal Ferrites / G. Albanese, M. Garbucicchio, A. Deriu // *Phys. Status Solidi.* – 1974. – V. 23(2). – P. 351–358.
5. Qiu, J. Effect of titanium dioxide on microwave absorption properties of barium ferrite / J. Qiu, L. Lan, H. Zhang et al. // *J. Alloys Compd.* – 2008. – V. 453(1–2). – P. 261–264.
6. Jahn, H.A. Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. I-Orbital Degeneracy / H.A. Jahn, E. Teller // *Proc. Math. Phys. Eng. Sci.* – 1937. – V. 147. – P. 220–235.
7. Bersuker, I.B. Pseudo-Jahn–Teller Effect — A Two-State Paradigm in Formation, Deformation, and Transformation of Molecular Systems and Solids / I.B. Bersuker // *J. Chem. Rev.* – 2013. – V. 113. – P. 1351–1390.
8. Gudkov, V.V. Sub-lattice of Jahn-Teller centers in hexaferrite crystal / V.V. Gudkov, M.N. Sarychev, S. Zherlitsyn et al. // *Sci. Rep.* – 2020. – V. 10. – P. 1–15.
9. Mahmood, S.H. et al. Magnetic Properties and Hyperfine Interactions in M-Type  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Mo}_x\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  Hexaferrites / S.H. Mahmood, G.H. Dushaq, I. Bsoul et al. // *J. Appl. Math. Phys.* – 2014. – V. 2. P. 77–87.
10. Werstegen, J.M.P.J. The relation between crystal structure and luminescence in  $\beta$ -alumina and magnetoplumbite phases / J.M.P.J. Werstegen, A.L.N. Stevels // *J. Lumin.* – 1974. – V. 9(5). – P. 406–414.
11. Wagner, T.R. Preparation and Crystal Structure Analysis of Magnetoplumbite-Type  $\text{BaGa}_{12}\text{O}_{19}$  / T.R. Wagner // *J. Solid State Chem.* – 1998. – V. 136. – P. 120–124.

Солизода Иброхими Ашурали

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ  
ФОРМИРОВАНИЯ МОНО- И ДИЗАМЕЩЕННЫХ  
ГЕКСАФЕРРИТОВ БАРИЯ М-ТИПА

Специальность: 1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой  
степени кандидата химических наук

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 10.07.2023. Формат 60×84 1/16. Печать цифровая.  
Усл. печ. л. 1,16. Уч.-изд. л. 1. Тираж 150 экз. Заказ 262/259.

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