Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»

На правах рукописи

Чернуха Александр Сергеевич

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАМЕЩЕННОГО АЛЮМИНИЕМ ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ

Специальность 1.4.4. (02.00.04) – «Физическая химия»

Диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук

> Научный руководитель: доктор химических наук, доцент Винник Денис Александрович

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ	. 12
1.1 Современные представления о магнетизме и магнитных материалах	. 12
1.2 Фазовые равновесия в системах, включающих гексаферрит бария	. 18
1.3 Строение гексаферрита бария и твёрдых растворов на его основе	. 21
1.4 Свойства гексагональных ферритов	. 24
1.4.1 Температура Кюри и параметры намагничивания	. 24
1.4.2 Ферромагнитный резонанс	. 26
1.4.3 Магнитная анизотропия гексагональных ферритов М-типа	. 27
1.4.4 Электрофизические параметры	. 31
1.4.5 Другие свойства	. 33
1.5 Методы получения ферритов и твердых растворов на их основе	. 34
1.5.1 Керамический метод	. 34
1.5.2 Метод совместного осаждения	. 36
1.5.3 Золь-гель метод	. 39
1.5.4 Гидротермальный метод	. 40
1.5.5 Микроволновый метод	.41
1.5.6 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез	. 42
1.5.7 Другие методы получения оксидных материалов	. 45
1.5.8 Получение тонких плёнок ферритов	. 46
1.5.9 Получение монокристаллов	. 47
1.6 Механизм и кинетика реакций образования ферритов	. 48
1.7 Применение ферритов	. 52
1.8 Современные тренды развития гексагональных ферритов	. 53
Выводы по главе 1	. 55
ГЛАВА 2. ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАН	ИЯ
МАТЕРИАЛОВ	. 57
2.1 Оборудование для получения оксидных материалов	. 57
2.2 Оборудование для установления морфологии, фазового	. 57
и химического состава	. 57
2.2.1 Рентгеновский фазовый анализ	. 58
2.2.2 Сканирующая электронная микроскопия	. 60
2.2.3 Рентгеноспектральный микроанализ	. 64
2.3 Дифференциальная сканирующая калориметрия	. 65
2.4 Магнитометрия	. 65
2.5 Векторный рефлектометр	. 66
Выводы по главе 2	. 67
ГЛАВА З. ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ГЕКСАГОНАЛЬНІ	ЫΧ
ФЕРРИТОВ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ	. 69
3.1 Обоснование выбора метода получения гексаферрита бария	. 69
3.2 Синтез BaFe _{12-x} Al _x O ₁₉ золь-гель методом	. 74
3.3 Расчёт параметров кристаллической решетки	. 82
3.4 Температура Кюри	. 84

3.5	Намагниченность и коэрцитивная сила	86
3.6	Электродинамические параметры	
Выв	воды по главе 3	
вын	ВОДЫ	
БИБ	ЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	

введение

Актуальность работы. В настоящее время не ослабевает интерес к получению оксидных материалов, в том числе комплексного состава. К перспективным оксидным материалам относят, например, диоксид титана TiO₂ (фотовольтаика, водородная энергетика и очистка воды) [1–4] и оксид цинка ZnO (очистка воды, сенсоры, самоочищающиеся поверхности) [2,5–8]. Оксиды, в особенности сложного состава, занимают важнейшее место в электротехнике – при производстве постоянных магнитов, интерференционных фильтров, радиопоглощающих покрытий, устройств крайне высоких и сверхвысоких частот [9–16]. К числу таких принадлежат гексаферриты MeFe₁₂O₁₉ (Me = Ba, Sr), гранаты Me₃Fe₅O₁₂ (Me = Y, Gd) и ферриты-шпинели MeFe₂O₄ (Me = Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺ и т.д. (магнитные материалы, CBЧ-устройства, а также катализаторы [9–22]) и перовскиты ABO₃ (BЧ- и CBЧ-устройства, а также водородная энергетика и очистка воды [23–26]).

Важнейшим представителем семейства гексаферритов со структурой магнетоплюмбита является гексаферрит бария (BaFe₁₂O₁₉), что обусловлено уникальным сочетанием его свойств. Он и ряд ферритов на его основе относятся к числу магнитотвёрдых материалов, имеют высокую намагниченность насыщения (σ_s), большую коэрцитивную силу (H_c), превосходную химическую стабильность и механическую прочность [27–30]. В частности, высокое значение H_c позволяет использовать BaFe₁₂O₁₉ в качестве постоянных магнитов [28]. Вместе с тем, данное соединение характеризуется высокой одноосной анизотропией и способно поглощать микроволновое излучение в ходе возникновения ферромагнитного резонанса [27,28,30–32]. Последнее обстоятельство обуславливает использование гексаферрита бария в качестве компонента СВЧ-устройств [28,29,31].

Гексаферриты М-типа, в частности BaFe₁₂O₁₉, легируют различными элементами с целью тонкой настройки магнитных свойств. Так влиять на намагниченность насыщения позволяет легирование такими металлами, как висмут, галлий и цинк, а также такими неметаллами, как бор, сурьма и мы-

шьяк [33–35]. Легирование также позволяет эффективно воздействовать на значение коэрцитивной силы и температуры Кюри [28,34,36,37]. Кроме того, широкое распространение получило совместное легирование двумя металлами: Co-Ti, Zn-Ti, Co-Sn, Zn-Nb и пр. [18,28,34,35]. Перспективным видится легирование литием и ниобием, так как позволяет влиять на частоту ферромагнитного резонанса, что имеет большое значение для CBЧ-техники [34]. Также представляет интерес легирование оксидных материалов высоколетучими элементами, таких как Bi, Pb и Zn [31,38–40]. Перспективным направлением является получение нанокомпозитов оксидов с другими полупроводниками [32,41–46].

Особое место среди семейства замещённых гексаферритов занимают твердые растворы системы BaFe₁₂O₁₉-BaAl₁₂O₁₉. Дело в том, что для увеличения рабочих частот устройств миллиметрового диапазона (при сохранении адекватных значений внешнего магнитного поля) необходимо использование материалов с высоким полем анизотропии [31]. Благодаря этому возникает возможность уменьшения веса и размера СВЧ-устройств [31]. Увеличение поля анизотропии может быть достигнуто путём замещения ионов Fe³⁺ на ионы Al³⁺ [47]. К сожалению, при замещении магнитных ионов железа на немагнитные ионы алюминия уменьшается температура Кюри [36,37], а намагниченность насыщения изменяется в сторону заметного снижения [33]. Вместе с тем, замещение железа алюминием позволяет получить материал с низким значением диэлектрических потерь [48]. Легирование алюминием также находит применение при улучшении свойств плёнок тонких ферритов [27,31,47]. Последние являются привлекательным кандидатом для перпендикулярной магнитной записи сверхвысокой плотности [27,30]. К сожалению, BaFe₁₂O₁₉ демонстрирует низкий коэффициент прямоугольности петли гистерезиса и не очень высокую коэрцитивную силу, что не позволяет достигнуть приемлемого соотношения сигнал-шум [27]. Получение тонких плёнок замещённого алюминием гексаферрита бария позволяет решить эту

проблему и получать перспективные материалы для устройств миллиметрового диапазона нового поколения [31].

Исследования в области получения $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ показали, что в данной системе нет непрерывного ряда твёрдых растворов. Область несмешиваемости лежит в интервале значений *x* от 6 до 7,2 [49]. Значительное количество работ посвящено получению и изучению свойств $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ при небольших степенях замещения (до *x* = 2) [27,29–31,34,47,49]. В рамках данного исследования проводили получение, характеризацию и изучение свойств гексаферрита бария, замещенного алюминием при степенях замещения *x* от 0 до 4.

Цель диссертационного исследования – определение оптимальных физико-химических параметров, обеспечивающих получение монофазных твердых растворов на основе замещенного алюминием гексаферрита бария $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ (*x* от 0 до 4). Для достижения цели были поставлены следующие задачи.

- Подобрать комплекс экспериментального оборудования, обеспечивающего получение, характеризацию и изучение свойств твёрдых растворов на основе гексаферритов М-типа следующими методами: керамическим, соосаждения и золь-гель. Синтезировать гексаферрит бария, используя вышеизложенные подходы и выбрать оптимальную методику. Установить влияние параметров синтеза на фазовый состав получаемых образцов.
- Отработать физико-химические параметры, обеспечивающие стабильное получение монофазных образцов легированного алюминием гексаферрита бария BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ в области высоких степеней замещения (при x от 0 до 4).
- Установить связь содержания алюминия в матрице гексаферрита бария с параметрами кристаллической структуры образцов.

- Выявить зависимость магнитных характеристик (температура Кюри, намагниченность насыщения, остаточная намагниченность, коэрцитивная сила) от степени замещения алюминием.
- 5. Выявить зависимость электродинамических характеристик (комплексных диэлектрической и магнитной проницаемостей, тангенса угла диэлектрических потерь) от степени замещения алюминием.

Научная новизна диссертационного исследования:

- Впервые определены и оптимизированы физико-химические параметры, обеспечивающие синтез твердых растворов на основе гексаферрита бария с высокими степенями замещения железа алюминием – BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ (x от 0 до 4) золь-гель методом.
- 2. На основе результатов рентгенофазового анализа проведен расчет параметров решетки и впервые установлено влияние степени замещения алюминием железа в гексаферрите бария $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ при x от 0 до 4 на кристаллическую структуру: повышение концентрации алюминия ведет к монотонному снижению параметров кристаллической решетки от a = 5,8922(5) Å, c = 23,2132(19) Å, для состава $BaFe_{12}O_{19}$ до от a = 5,8002(10) Å, c = 22,893(4) Å для состава $BaFe_8Al_4O_{19}$.
- 3. В результате проведенного исследования методом дифференциальной термического калориметрии установлено, что с ростом концентрации алюминия происходит снижение верхнего предела интервала температурной устойчивости ферромагнитного материала: от значения температуры Кюри 446 °C для состава BaFe₁₂O₁₉ до значения 215 °C для состава BaFe₈Al₄O₁₉.
- В результате проведенных исследований магнитных свойств установлено, что намагниченность насыщения монотонно снижается с ростом степени замещения: от 60 А⋅м²/кг для состава BaFe₁₂O₁₉ до 8 А⋅м²/кг для состава BaFe₈Al₄O₁₉.
- 5. Изучение электродинамических характеристик полученных материалов в диапазоне от 2 до 18 ГГц позволило впервые определить влияние

степени замещения алюминием в BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ на диэлектрическую проницаемость: установлено увеличение значений реальной части диэлектрической проницаемости (от 3 для состава $BaFe_{12}O_{19}$ до 6 для состава BaFe₈Al₄O₁₉) и мнимой части диэлектрической проницаемости (от 0,01 для состава BaFe₁₂O₁₉ до 0,1 для состава $BaFe_8Al_4O_{19}$). магнитной Значительного изменения значений проницаемости для линейки составов не обнаружено. Из рассчитанных значений тангенса угла диэлектрических потерь видно, что с ростом частоты величина tgb сначала уменьшается (от 2 до 6 ГГц), а потом растёт и выходит на постоянное значение (от 8 до 18 ГГц). Это свидетельствует о постепенном затухании электромагнитной волны в ходе её распространения в линии и может быть использовано при проектировании СВЧ-устройств. согласованных нагрузок для Полученные значения tgδ для замещённого алюминием гексаферрита бария близки к чистому BaFe₁₂O₁₉. С увеличением степени замещения железа алюминием значение тангенса угла диэлектрических потерь возрастает.

Практическая значимость. В результате проведенной работы впервые золь-гель методом получен замещенный алюминием гексаферрит бария с высокими концентрациями допанта. Метод позволил синтезировать твёрдые растворы на основе гексаферрита бария, в которых 1/3 атомов железа замещена на алюминий. Таким образом, разработан новый поход, позволяющий в широких пределах варьировать свойства данных материалов, что расширяет возможности их применения в электронике.

Методы исследования. Для решения поставленных в работе задач применяли ряд методов синтеза и исследования материалов:

 для синтеза материалов с высокими степенями замещения алюминием использовали золь-гель метод как наиболее оптимальный из апробированных;

- для определения фазового состава и оценки влияния концентрации алюминия на параметры кристаллической решётки полученных образцов применяли метод рентгеновского фазового анализа;
- для определения достигнутых степеней замещения созданных материалов использовали сканирующий электронный микроскоп с приставкой для рентгеноспектрального микроанализа;
- для определения температур фазового перехода применяли метод дифференциальной сканирующей калориметрии;
- магнитные характеристики оценивали при использовании магнитометpa PPMS;
- электродинамические параметры исследовали методом измерения с помощью коаксиальной линии передачи с помощью однопортового векторного рефлектометра.

Достоверность результатов подтверждена их самосогласованностью. Результаты получены на современном научном оборудовании с использованием статистических методов обработки. Сделанные выводы не противоречат литературным данным и современным теоретическим представлениям.

Результаты исследований опубликованы в отечественных и зарубежных журналах, а также доложены на специализированных российских и международных конференциях.

Положения, выносимые на защиту:

- Оптимизированные комплексы физико-химических параметров, обеспечивающих получение гексаферрита бария с высокими степенями замещения – BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ (x от 0 до 4).
- Зависимость параметров кристаллической решётки твердых растворов на основе гексаферрита бария BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ при x от 0 до 4 от концентрации замещения.
- Влияние степени замещения алюминием в твёрдых растворах на основе гексаферрита бария BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ при x от 0 до 4 на функциональные характеристики материала – температуру Кюри, намагниченность,

коэрцитивную силу, электродинамические параметры в диапазоне частот от 2 до 18 ГГц.

Структура и объём диссертации

Диссертационная работа включает в себя введение, обзор литературных данных, главу с описанием экспериментального оборудования, и две главы с обсуждением результатов синтеза, исследования структуры и свойств полученных материалов. Также в работу входит заключение и список цитируемой литературы.

Общий объём работы составляет 117 страниц, из них 38 рисунков и 9 таблиц. Список литературы содержит 170 наименований.

Личный Основной вклад автора. объём теоретической И экспериментальной работы, включая обоснованный выбор метода синтеза, выполнен автором самостоятельно. Автор самостоятельно подобрал ряд перспективных методов синтеза, ИЗ которых выбран оптимальный, обеспечивающих степеней достижение высоких замешения железа алюминием. Для достигнутых степеней замещения автором определены фазовый состав, параметры решетки и её объем, выполнены измерения магнитных свойств и электродинамических характеристик в диапазоне частот от 2 до 18 ГГц. Автором самостоятельно проведена обработка полученных экспериментальных результатов. Обсуждение результатов проведено совместно с научным руководителем и соавторами публикаций. Автор принимал непосредственное участие в написании публикаций.

Апробация работы и использование результатов. По теме диссертационной работы было опубликовано 12 статей, в том числе 3 статьи в российских изданиях, рекомендованных ВАК РФ, 3 статьи опубликованы в журналах, индексируемых в базе Web of Science Core Collection.

Результаты исследования были доложены лично автором на российских и международных конференциях: 5-я Международная конференция по промышленному инжинирингу (МКПП), Сочи, 2020; Международная научнотехническая конференция «Пром-Инжиниринг» Сочи, 2019; Химия твердого

тела и функциональные материалы – 2018. Термодинамика и материаловедение, Санкт-Петербург, 2018; Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов. XIV Российский семинар., Курган, 2018; XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, Novosibirsk, 2017; Международная конференция по промышленному инжинирингу Санкт-Петербург, 2017; XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Екатеринбург, 2016; 67-я научная конференция, секция технических наук. Челябинск, 2015.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (19-53-04010), гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских учёных – докторов наук (МД-5612.2021.4).

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ

1.1 Современные представления о магнетизме и магнитных материалах

Известно, что при помещении материала между полюсами магнита или внутри соленоида (по которому течёт электрический ток) происходит перераспределение магнитных силовых линий. Каждый элемент объёма вещества начинает вести себя как маленький магнитик, и магнитные моменты этих элементов, складываясь по правилам векторов, обуславливают магнитный момент всего материала. То есть происходит намагничивание материала под действием магнитного поля. Для характеристики магнитных свойств материала используют величину намагниченности M, которая представляет собой отношение магнитного момента малого объёма вещества (μ) к величине этого объёма (ΔV) [50,51]:

$$M = \frac{\mu}{\Delta V},\tag{1}$$

При высоких температурах (выше температуры Кюри) *М* равна нулю. При температурах ниже в относительно слабом магнитном поле намагниченность растёт линейно с напряжённостью магнитного поля *H* [50,51]:

$$M = \chi H, \tag{2}$$

где χ – магнитная восприимчивость материала.

По величине χ все материалы можно разделить на две группы: диамагнетики ($\chi < 0$) и парамагнетики ($\chi > 0$). Согласно классическим представлениям, в состоянии термодинамического равновесия магнитный момент материала равен нулю даже во внешнем магнитном поле (теорема Бора–Ван Левена). Следовательно, истолкование магнитных явлений возможно только с привлечением представлений квантовой механики [50,52].

Как известно, все вещества состоят их атомов, которые состоят, в свою очередь, из положительно заряженного ядра, окружённого электронной оболочкой. Согласно современным квантовомеханическим представлениям, электроны обладают собственным моментом количества движения – спином. Последний является квантово-релятивистским эффектом и, строго говоря, не имеет классической аналогии. Однако для наглядности в очень упрощённом случае спин можно рассматривать как вращательное движение вокруг своей оси. Исходя из вышесказанного, электрон характеризуется спиновым магнитным моментом, который может принимать два значения: +µ_B и –µ_B [53]. Кроме спина электронов, магнетизм свободного атома обусловлен наличием у электронов орбитального момента и его изменением, вызванным внешним магнитным полем. Происхождение орбитального момента в упрощённом виде можно описать, представив, что электрон движется в атоме по круговой орбите. Следовательно, возникает некое подобие контура с током, сила которого (*I*) равна:

$$I = en, \tag{3}$$

где $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл – заряд электрона; n – частота обращения электрона вокруг ядра, Гц. Магнитный момент кругового тока равен произведению силы тока на площадь, ограниченную контуром (*S*):

$$\mu_{\kappa} = IS = en\pi r^2, \tag{4}$$

где *r* – радиус контура, м. Так как частоту вращения электрона по орбите можно считать постоянной, она связана с линейной скоростью движения электрона *v* выражением:

$$v = 2\pi rn. \tag{5}$$

Используя выражения (4) и (5) окончательно имеем выражение для орбитального магнитного момента электрона µ_к [50,51]:

$$\mu_{\kappa} = \frac{evr}{2}.$$
 (6)

Раскроем природу диамагнетизма. Несмотря на то, что магнитные материалы делят на диа- и парамагнетики, диамагнетизм – свойство, присущее всем материалам. В атомах и молекулах на заполненных оболочках орбитальные и спиновые магнитные моменты скомпенсированы, поэтому суммарный магнитный момент равен нулю. При помещении во внешнее магнитное поле возникает прецессия электронов вокруг оси, сонаправленной с полем. Индуцируемый в результате этого магнитный момент направлен в противоположную сторону по отношению к внешнему полю. Это приводит к тому, что материал стремится вытолкнуться из внешнего поля. Следовательно, диамагнетическая составляющая магнитной восприимчивости отрицательна. Она не зависит от напряжённости внешнего поля, так как угловая скорость прецессии ω линейно зависит от *H*:

$$\omega = \frac{eH}{2m_ec},\tag{7}$$

где $m_e = 9,109 \cdot 10^{-31}$ кг – масса электрона; $c = 2,999 \cdot 10^8$ м/с – скорость света. Также величина $\chi_{диа}$ не зависит от температуры, так как индуцированный магнитный момент зависит только размеров электронных оболочек, которые не зависят от температуры. Таким образом, диамагнетики – это материалы, магнетизм которых обусловлен исключительно возникновением прецессии электронов вдоль оси приложенного внешнего магнитного поля. Поэтому у таких материалов

$$\chi = \chi_{\text{диа}}.$$
 (8)

Величина магнитной восприимчивости диамагнетиков (по модулю) порядка $10^{-6}...10^{-4}$. Примеры диамагнетиков: инертные газы, вода, цинк, медь, золото [51,54].

Если же говорить о парамагнетиках, то их магнитная восприимчивость складывается их диа- и парамагнитной составляющей:

$$\chi = \chi_{\text{диа}} + \chi_{\text{пара}}.$$
 (9)

Последняя возникает в результате наличия у парамагнитных материалов неспаренных электронов в атомах и молекулах, что влечёт за собой возникновение у них собственного магнитного момента. При приложении поля происходит ориентация в его направлении магнитных моментов, и, как следствие, возникает результирующее поле, превышающее внешнее. Парамагнитный вклад в магнитную восприимчивость имеет положительный знак, выше диамагнитного по величине и является определяющим для парамагнетиков. Следовательно, последние втягиваются во внешнее магнитное поле. Величина χ_{пара} зависит от температуры и в зависимости от материала может зависить от величины напряжённости магнитного поля или нет. В узком смысле парамагнетиками также называют слабомагнитные материалы, у которых $\chi_{\text{пара}} \sim 10^{-6} \dots 10^{-2}$. К числу таких веществ относятся: NO₂ (димер N₂O₄ – диамагнитный), О₂, органические свободные радикалы и пр. В парамагнетиках (в узком смысле) ориентация магнитных моментов атомов/молекул в пространстве случайна в отсутствие внешнего магнитного поля и материал не проявляет магнитных свойств [54,55].

Среди парамагнетиков ($\chi > 0$) можно выделить ферромагнитные, антиферромагнитные и ферримагнитные материалы. Их особенность заключается в следующем. Атомы и ионы переходных металлов могут иметь нескомпенсированный спиновый магнитный момент. В результате сильного взаимодей-

ствия между спинами соседних атомов происходит ориентация спинов, что дает принципиальную возможность материалу проявлять ферромагнитные/ферримагнитные свойства [53]. В ферромагнитных материалах спины атомов ориентированы параллельно, в то время как в антиферромагнетиках антипараллельно. В ферримагнетиках же часть спинов антипараллельны, но изза различия в величине противоположно направленных спинов они не компенсируются (рис. 1) [55,56].

Рисунок 1 – Модель расположения спинов в ферромагнетиках (*a*), антиферромагнетиках (*б*) и ферримагнетиках (*в*)

Ферро- и ферримагнетики имеют обширное практическое применение, в первую очередь, при создании постоянных магнитов. Помещённый в катушку сердечник, выполненный из ферро- ферримагнитного материала, усиливает создаваемое катушкой поле без роста в ней силы тока. Это позволяет экономить электрическую энергию и используется в производстве сердечников электрических генераторов и двигателей, трансформаторов и т.д. Кроме того, постоянные магниты находят применение в устройствах магнитной записи, а также в компасах, телефонах, громкоговорителях и электроизмерительных приборах. В настоящее время всё большее внимание привлекают ферро- и ферримагнетики, находящиеся в т.н. «супермагнитном» состоянии. Материалы начинают проявлять супермагнитные свойства, если размер их частиц не превышает 10...100 Å. Суть супермагнетизма заключается в том, что материалы, состоящие из малых частиц, переходят в однодоменное состояние, характеризующееся однородной намагниченностью по всему объёму частиц. Из-за тепловых флуктуаций направление намагниченности частиц

хаотически изменяется и в отсутствие внешнего магнитного поля средняя намагниченность равна нулю. Вместе с тем, при приложении поля материал ведёт себя подобно парамагнетику (даже при температуре ниже температуры Кюри), но обладает гораздо большей магнитной восприимчивостью по сравнению с парамагнетиками. Супермагнитные материалы потенциально могут быть применены с целью хранения информации, снижения трения, поглощения радиоволн, а также в области медицины [57–60].

Поначалу наиболее распространёнными были ферромагнетики, получаемые из металлов группы железа и их сплавов (например, системы Fe-Ni). Несмотря на ряд достоинств (высокую намагниченность насыщения (M_s) и легкую обрабатываемость) металлические ферромагнетики имеют серьёзный недостаток – высокую электропроводность. Последняя приводит в возникновению значительных вихревых токов при эксплуатации ферромагнетика в устройствах высоких частот. Известно, что мощность потерь на вихревые токи возрастает пропорционально квадрату частоты [61]. Это приводит к необходимости получения изделий из ферромагнетиков в виде электрически изолированных тонких лент или формованных порошков с добавлением изолирующей связки. Однако использование слишком тонких порошков приводит к росту коэрцитивной силы (H_c). Таким образом, из-за потерь на вихревые токи использование металлических ферромагнетиков (даже в виде тонких пластин и лент) ограничено диапазоном частот до 10 кГц [53,56].

Следовательно, возникла необходимость в получении ферромагнитных материалов обладающих достаточно высоким удельным сопротивлением. Очевидно, что поиск таких веществ необходимо вести среди материалов с неметаллическим типом связи. В первую очередь, к числу таковых относятся различные ионные соединения, например, галогениды и халькогениды. Однако первые не подходят. Дело в том, что галогены одновалентные, в то время как переходные металлы проявляют валентность, как минимум, равную двум и трём (например, Fe²⁺ и Fe³⁺). Из этого вытекает относительно низкая плотность упаковки соединений галогенов с переходными металлами и, как

следствие, отсутствие сильного обменного взаимодействия между ионами переходных металлов. Поэтому обосновано изучение халькогенидов – в первую очередь оксидных материалов, среди которых особое внимание привлекают ферриты. Являясь полупроводниками ($\rho = 10^3...10^7$ Ом·см) они наиболее подходят для применения в технике высоких частот. Простейшим ферритом является магнетит – оксид железа (III). Его химический состав описывается формулой Fe_3O_4 (более корректно – $Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$) и может быть формально представлен в виде FeO·Fe₂O₃. Являясь, вероятно, первым материалом, чьи магнитные свойства заметил человек, магнетит, как материал для электротехники, обратил на себя внимание лишь в XX веке. Но в силу низкой магнитной проницаемости Fe₃O₄ не получил широкого распространения. Но промышленное применение получили различные другие ферриты, среди которых особое место занимает гексаферрит бария (BaFe₁₂O₁₉) и твёрдые растворы на его основе, сочетающие ферримагнитные свойства с высоким электрическим сопротивлением, что делает его перспективным при производстве техники высоких частот. Кроме того, высокая коэрцитивная сила гексагональных ферритов щелочноземельных металлов, к числу которых относится BaFe₁₂O₁₉, обусловила их незаменимую роль в сфере производства постоянных магнитов (около 60% от всего объёма производства) [53,56,61–63].

1.2 Фазовые равновесия в системах, включающих гексаферрит бария

Несмотря на широкое применение гексагональных ферритов и активный интерес к ним диаграмма состояния системы $BaO-Fe_2O_3-MeO$ (где Me – один или два металла, таких как Mg, Mn, Fe, Ni, Co, Zn и пр.) остаётся недостаточно изученной (рис. 2). Если ограничиться рассмотрением системы $BaFe_2O_4-Fe_2O_3-MeFe_2O_4$, имеющей максимальный практический интерес, то она содержит пять видов соединений: $BaFe_{12}O_{19}$, $BaMe_2Fe_{16}O_{27}$, $Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$, $Ba_2Me_2Fe_{28}O_{46}$ и $Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41}$. Наибольшее практическое применение получили гексаферриты М-типа, в частности, гексаферрит бария BaFe₁₂O₁₉, имеющий коммерческое наименование «ферроксдюр» [53,63–67].



Рисунок 2 – Тройная диаграмма системы BaO–Fe₂O₃–MeO [65]

Данная работа посвящена получению и изучению гексаферрита бария и твёрдых растворов на его основе. Так как гексаферрит бария можно формально представить химической формулой BaO·6Fe₂O₃, то рассмотрим двойную диаграмму состояния BaO–Fe₂O₃. Её фрагмент приведён на рис. 3.



Рисунок 3 – Фрагмент диаграммы состояния BaO–Fe₂O₃ [68]

Эта система характеризуется наличием трёх химических соединений: $Ba_2Fe_2O_5$, $BaFe_2O_4$ и $BaFe_{12}O_{19}$, плавящихся конгруэнтно. Магнитными свойствами обладает только гексаферрит бария. Батти [69] в области большего содержания оксида бария (не указана на рис. 3) была обнаружена фаза Ва₃Fe₂O₆. В системе ВаО–Fe₂O₃ имеются две эвтектики: при 41,2 мол. % Fe₂O₃ и 1330 °C, при 60 мол. % Fe₂O₃ и 1370 °C. Из рис. 3 видно, что гексаферрит и моноферрит бария проявляют некоторую нестехиометрию. Так ВаFe₁₂O₁₉ без потери гомогенности может характеризоваться повышенным содержанием бария (и, соответственно, пониженным содержанием железа). Можно представить, что BaFe₁₂O₁₉ способен растворять в себе некоторое количество BaFe₂O₄ (до ~5 мол.% при 1370 °C). Также сообщается о незначительной растворимости Fe₂O₃ в гексаферрите бария, что, видимо, приводит к возникновению дефектов в структуре. С другой стороны, данный вариант фазовой диаграммы не является окончательным [70]. Так Батти [69] в системе BaO–Fe₂O₃ не обнаружил существования BaFe₂O₄, но установил образование фазы Ba₇Fe₁₀O₂₂. Вместе с тем, существование последней фазы не было подтверждено Гото [71], однако им было обнаружено соединение соответствующее формуле Ba₃Fe₄O₉. С другой стороны, другим авторам воспроизвести эти результаты не удалось, что может быть связано с нестабильностью данных соединений [53,63,67,68,72].

Если же говорить о диаграмме состояния системы $BaFe_{12}O_{19}$ – $BaAl_{12}O_{19}$, важной для получения замещённого алюминием гексаферрита бария, то она до сих пор не построена. Вместе с тем, исследования в этой области показали, что гексаферрит и гексаалюминат бария не изоморфны (как, например, $BaFe_{12}O_{19}$ и SrFe₁₂O₁₉) и непрерывного перехода от $BaFe_{12}O_{19}$ до $BaAl_{12}O_{19}$ достигнуть не удаётся. Было установлено, что при степени замещения x = 6происходит нарушение гомогенности образцов $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ и двухфазная область продолжается до значения x = 7,2 [49].

1.3 Строение гексаферрита бария и твёрдых растворов на его основе

Чистый и замещённый гексаферрит бария имеет структуру типа магнетоплюмбита. Последний представляет собой природный материал, который может быть описан приблизительной формулой PbFe_{7,5}Mn_{3,5}Al_{0,5}Ti_{0,5}O₁₉. Гексаферриты стронция и свинца также относятся к семейству магнетоплюмбитов. Элементарная ячейка гексаферрита бария (рис. 4) содержит 64 иона: 38 ионов O²⁻, 2 иона Ba²⁺ и 24 иона Fe³⁺, таким образом в элементарной ячейке две формульные единицы. Десять слоёв ионов образуют гексагональную плотную упаковку. Каждый слой содержит четыре аниона кислорода, за исключением пятого и десятого – они содержат три иона O²⁻ и ион Ba²⁺. Ионы Fe³⁺ занимают междоузлия. Кристаллическая структура BaFe₁₂O₁₉ относится к пространственной группе P6₃/mmc и характеризуется следующими параметрами: *a* = 5,876 Å [53], 5,891 Å [64]; *c* = 23,17 Å [53], 23,215 Å [64]. Для упрощения понимания кристаллическую структуру гексаферрита бария представляют состоящей из чередующихся обращённых шпинельных *S* (имеющих расположение ионов, как в структуре MgFe₂O₄) и гексагональных *R* блоков. Таким образом, строение элементарной ячейки гексаферрита бария можно описать в обозначениях *RSR*S**, где *R** и *S** представляют собой блоки *R* и *S*, повёрнутые на 180° относительно оси *c* [53,63–66,73–75].

Магнитные свойства магнетоплюмбитов определяются расположением ионов Fe³⁺ и взаимной ориентацией спинов. Как было сказано выше, в гексаферрите бария катионы железа занимают междоузлия. В структуре гексаферритов М-типа есть три вида междоузлий: октаэдрические, тетраэдрические и тригональные бипирамидальные. Так в гексаферрите бария катионы железа занимают пять типов положений: 18 ионов Fe³⁺ в октаэдрических (12k, 2a, 4f₂), 4 иона Fe³⁺ в тетраэдрических (4f₁) и 2 иона Fe³⁺ в тригональных бипирамидальных (2b). Катионы железа в положениях 12k, 2a и 2b имеют спины, направленные вверх по гексагональной оси *с*. В положениях 4f₂ и 4f₁ спины катионов железа направлены вниз. Таким образом, BaFe₁₂O₁₉ является нескомпенсированным антиферромагнетиком (ферримагнетиком) и суммарный магнитный момент на формульную единицу составляет [63,73]:

$$0.5 \cdot [14 \cdot 5(\uparrow) - 4 \cdot 5(\downarrow) - 4 \cdot 5(\downarrow) + 2 \cdot 5(\uparrow)] \mu_{\rm B} = 20\mu_{\rm B}.$$

При легировании гексаферритов М-типа алюминием ионы Al³⁺ располагается в октаэдрических пустотах, что приводит к снижению магнитного момента материала [64].



Рисунок 4 — Кристаллическая структура гексаферритов М-типа $(Me^{2+} = Ba^{2+}, Sr^{2+} \mu Pb^{2+})$ [49]

1.4 Свойства гексагональных ферритов

Так как гексаферриты бария и стронция являются нескомпенсированными антиферромагнетиками, то в магнитных свойствах (в частности, в величине остаточной индукции B_r и максимальной магнитной энергии (BH)_{max}) они уступают классическим металлическим магнитным материалам. Однако последние уступают BaFe₁₂O₁₉ и SrFe₁₂O₁₉ по ряду показателей, например, по величине удельного электрического сопротивления ρ и коэрцитивной силе H_c . Кроме того, гексаферриты бария и стронция имеют меньшую плотность (~5 г/см³ против 7,7 г/см³ у металлических магнитов), а, следовательно, легче. Наконец, оксидные магнитные материалы производят из дешёвого и недефицитного сырья с использованием относительно простой технологической схемы и характеризуются высокой химической стабильностью и коррозионной стойкостью [63]. Рассмотрим подробнее свойства гексагональных ферритов М-типа, в первую очередь, гексаферрита бария.

1.4.1 Температура Кюри и параметры намагничивания

Гексаферрит бария характеризуется значением температуры Кюри (T_C), равной 450 °C. Если говорить о параметрах намагничивания, то гексаферрихарактеризуются высокой ты намагниченностью насышения $M_s = 0,2...0,5$ Гс (при 27 °С), у ВаFe₁₂O₁₉ эта величина составляет около 0,42 Гс. Остаточная намагниченность (M_r) гексаферрита бария находится на уровне 0,205 Гс, температурный коэффициент (M_r) равен -0.2 %/°С, что является достаточно большим значением и представляет собой серьёзный недостаток. К числу достоинств гексаферрита бария можно отнести слабую зависимость магнитного момента материала от формы магнита, а также способность восстанавливать исходный магнитный поток в процессе магнитного возврата. Устойчивость гексаферрита бария к размагничиванию позволяет позволяет изделиям из BaFe₁₂O₁₉ придать вид плёнки и покрыть ею полюсные поверхности магнитопровода. В силу вышесказанного появляется воз-

можность существенно уменьшить габариты магнитных систем. На величину намагниченности насыщения сильно влияет легирование гексаферрита бария. Так при добавлении цинка происходит монотонное снижение M_s . Это можно объяснить тем, что легировании Zn, с одной стороны, происходит уменьшение количества магнитных ионов Fe³⁺, что напрямую ослабляет магнитные свойства. С другой стороны, с ростом замещения увеличивается размер элементарной ячейки, растут длины связей между ионами железа и кислорода. Как следствие, уменьшается обменное взаимодействие и ослабляются магнитные свойства. Аналогичная ситуация имеет место и при легировании другими элементами: марганцем, титаном и ниобием [53,56,62,66,76–78].

Максимальная магнитная энергия BaFe₁₂O₁₉ (*BH*)_{тах} составляет порядка 7 кДж/м³ и может достигать 34 кДж/м³. Это сопоставимо с соответствующим значением для сплавов системы Fe-Al-Ni-Co («альнико»), но стоимость гексаферрита бария на порядок ниже. Внутренняя коэрцитивная сила BaFe₁₂O₁₉ (iH_c) составляет 191 кА/м, заметно выше, чем для магнитов на основе сплавов «альнико». Благодаря этому, при использовании гексаферрита бария удаётся дополнительно уменьшить массу магнита. Вместе с тем, для ферритных материалов затруднительно указать точное значение H_c , так как она находится в сильной зависимости от размера кристаллитов и, как следствие, температуры ферритизации. С уменьшением последней размер кристаллитов уменьшается, что приводит к росту коэрцитивной силы (табл. 1). Вместе с тем, получить частицы размером менее 1 мк достаточно трудно. С целью дальнейшего уменьшения размера частиц и увеличения коэрцитивной силы применяют легирование гексаферритов М-типа алюминием. Так при замещении 15 мол.% Fe_2O_3 на Al_2O_3 удалось снизить размер кристаллитов до 0,3 мкм с соответствующим ростом коэрцитивной силы значения 796 до кА/м [53,56,62,66,76].

Таблица 1 – Зависимость коэрцитивной силы от размера кристаллических частиц [56]

\overline{d} , мкм	0,8	0,9	3	40	60	100	>300
<i>H</i> _c , кА/м	294	263	99	12,7	8,8	6,0	4,0

Легирование хромом позволяет увеличить коэрцитивную силу гексагональных ферритов М-типа до значений порядка 239...271 кА/м. Также их магнитные свойства улучшает легирование оксидами TiO₂, ZrO₂, MoO₂, WO₃ и Bi₂O₃ [53,61]. Как было сказано выше, легирование BaFe₁₂O₁₉ алюминием ослабляет магнитные свойства материала, что приводит, как следствие, к снижению T_C [64].

1.4.2 Ферромагнитный резонанс

Как было изложено выше, ферро- и ферримагнетизм материалов вызывается наличием нескомпенсированных спиновых магнитных моментов электронов, входящих в состав недостроенных 3d- или 4f-оболочек ионов. Сильное обменное взаимодействие приводит к тому, что материал характеризуется минимальной энергией при параллельной ориентации спиновых магнитных моментов. Исходя из принципов квантовой механики, возможно лишь два типа ориентации спинов, например, относительно направления магнитного поля H_0 – параллельная и антипараллельная. Разница между энергиями этих двух состояний (ΔE) описывается уравнением:

$$\Delta E = g\mu_{\rm B} H_{\rm s\phi\phi},\tag{10}$$

где g – гиромагнитное отношение, А·с/кг; μ_B – спиновый магнитный момент А·м²; $H_{3\phi\phi}$ – внутреннее эффективное поле, А/м. Если ферромагнитный/ферримагнитный материал однородный, намагниченный до насыщения и находится при температуре 0 К (т.е. в нём отсутствует тепловое движение), то все спины ориентированы по полю $H_{3\phi\phi}$. Переход с нижнего уровня на верхний («опрокидывание» спина) происходит при сообщении энергии ΔE в виде теплового движения или квантом электромагнитного поля. В последнем случае должно соблюдаться равенство, вытекающее из уравнения (10):

$$h\mathbf{v} = g\mathbf{\mu}_{\mathrm{B}}H_{\mathrm{s}\phi\phi},\tag{11}$$

где $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка; v – частота электромагнитного поля, Гц. На явление ферромагнитного резонанса можно взглянуть и немного по-другому – спиновый магнитный момент прецессирует вокруг направления $H_{3\phi\phi}$ с определённой частотой v_{np} . При совпадении этой частоты с частотой внешнего электромагнитного поля происходит поглощение материалом энергии с последующим её частичным преобразованием в тепло. Явление ферромагнитного резонанса можно наблюдать, как в некотором интервале частот при фиксированном поле, так и в некотором интервале значений $\delta H_{3\phi\phi}$ при фиксированном значении частоты. У гексаферрита бария частота ферромагнитного резонанса составляет 53 ГГц при 6800 А/м [63,79,80].

1.4.3 Магнитная анизотропия гексагональных ферритов М-типа

Известно, что ферромагнитные и ферримагнитные материалы при $t < T_{\rm C}$ представляют собой совокупность малых областей, называемых доменами. Из-за обменного взаимодействия внутри каждого домена спины приобретают параллельное друг другу направление. Несмотря на то, что каждый домен намагничен до насыщения, суммирование векторов намагниченности по всему объёму может привести к тому, что суммарное значение M материала может оказаться равным нулю. При приложении постоянного внешнего магнитного поля векторы намагниченности доменов ориентируются в направлении поля [56].

В идеальном случае приложение бесконечно малого магнитного поля должно было бы привести к вышеуказанной ориентации – это бы означало, что материал характеризуется бесконечно большой магнитной проницаемостью. Вместе с тем, в реальности существуют силы, препятствующие этому процессу. С одной стороны, они обусловлены диполь-дипольным взаимодействием между атомными магнитными моментами, в силу того, что энергия такого взаимодействия зависит от их взаимной ориентации. С другой стороны, также существует взаимодействие спиновых магнитных моментов атомов с электронными токами. Последние, как было уже указано выше, вызваны орбитальным движением электронов и характеризуются определённой ориентацией в пространстве. Как следствие, различные направления спинов характеризуется разной энергией. Поэтому некоторые направления плотности магнитного момента энергетически более выгодны, чем другие. Совокупно данные факторы описывают понятием магнитной анизотропии. Можно считать, что причина происхождения последней – неизотропное распределение электронов в кристаллической решётке. Для количественной характеристики магнитной анизотропии используют величину, называемую энергией анизотропии – эта та часть свободной энергии вещества, которая зависит от ориентации вектора намагниченности относительно осей кристалла [53,56].

Если переходить к гексагональным ферритам М-типа, то, как было отмечено ранее, они обладают очень длинной осью c, поэтому в её направлении они проявляют большую моноосевую анизотропию. Иными словами, ось cявляется устойчивой осью легкого намагничивания в направлении [001]. В отсутствие внешнего поля намагниченность направлена по этой оси. Для отклонения её от данного направления необходимо приложить внешнее магнитное поле и совершить работу. Так как гексаферрит бария является магнитотвёрдым материалом эта работа достаточно велика (по сравнению с магнитомягкими материалами) и поворот вектора намагниченности единичного объёма от оси лёгкого до оси трудного намагничивания требует около $3,2\cdot10^5$ Дж/м³ [53,56,62].

Для получения выражения для энергии анизотропии удобнее всего перейти в полярные координаты (рис. 5). Пусть угол θ характеризует отклонение вектора намагниченности от оси лёгкого намагничивания, а угол φ – поворот относительно плоскости XOZ.



Рисунок 5 – К выводу выражения для энергии анизотропии кристалла гексагональной системы

Механизм возникновения магнитной анизотропии очень сложен, поэтому до конца не исследован. Как следствие, построение теоретических моделей из «первых принципов» затруднено и приходится ограничиваться феноменологическим рассмотрением. В рамках такого подхода энергию анизотропии, как функцию различных параметров, разлагают в ряд Тейлора, отбрасывая члены, не удовлетворяющие требованиям непрерывности и симметрии. Исходя из вышесказанного, энергию анизотропии E_K можно описать выражением (ограничиваясь первыми членами ряда):

$$E_K = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta, \qquad (12)$$

где K_1 и K_2 – первая и вторая константа анизотропии, Дж/м³. Если $K_1 < 0$, то в уравнение (12) необходимо ввести ещё один член, характеризующий зависимость энергии анизотропии от угла φ . В случае гексагональной системы выражение (12) приобретает окончательный вид:

$$E_K = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K^h \sin^2 \theta \sin^2 3\varphi, \qquad (13)$$

где K^h – константа анизотропии для магнетиков гексагональной системы. Известно, что знак величины K_1 связан с направлением лёгкого намагничивания. Так, если осью лёгкого намагничивания является ось c, то $K_1 > 0$. При отрицательном значении константы K_1 ось лёгкого намагничивания перпендикулярна оси c. Так как у гексаферрита бария первая константа анизотропии положительная, то $K^h = 0$. Ограничиваясь первым членом ряда, имеем выражение энергии анизотропии для BaFe₁₂O₁₉ [53,64]:

$$E_K = K_1 \sin^2 \theta. \tag{14}$$

Для гексаферрита бария первая константа анизотропии равна $3,2 \cdot 10^5$ [53,64], $3,3 \cdot 10^5$ [65] Дж/м³ (при 20 °C). Величину K_1 можно определить по результатам исследования ферромагнитного резонансного поглощения. [64].

Также для характеристики магнитной анизотропии вводят понятие поля анизотропии *H_a*. По определению:

$$H_a = \frac{K_1}{M_s}.$$
(15)

У гексаферритов М-типа данная величина большая положительная [53] и составляет 1590 кА/м [66]. Гексаферрит бария характеризуется значением $H_a = 1350$ кА/м [65].

1.4.4 Электрофизические параметры

Как уже было отмечено выше, ферриты являются полупроводниками, что их выгодно отличает от металлических магнитных материалов при применении в сфере высоких частот. Так удельное электрическое сопротивление гексаферрита бария составляет порядка 10⁶ Ом·м. Высокое значение р и, следовательно, низкие потери на вихревые токи привели к тому, что электрофизические параметры ферритов долгое время оставались в тени – при исследовании ферритов предпочтение отдавалось параметрам магнитным. Вместе с тем, в ряде случаев ферритные материалы способны демонстрировать повышенную электропроводность. В частности, если они содержат ионы различной валентности. Подобная ситуация наблюдается в случае магнетита, в структуре которого присутствуют ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} . Кроме того, при спекании ферритов при высоких температурах наблюдается уменьшение содержания в них кислорода, что сопровождается частичным восстановлением железа до двухвалентного состояния. Кроме того, при нарушении технологии получения марганцевых ферритов возможно частичное восстановление Mn³⁺ до Mn²⁺. В вышеприведённых случаях повышение электропроводности связано с появлением возможности перескока электронов между ионами металла. Такой «прыжковый» механизм электропроводности практически не зависит от температуры [56].

Другой важнейшей электрофизической характеристикой ферритных материалов является диэлектрическая проницаемость. Если в электрическое поле поместить диэлектрик, то в нём происходит смещение электрических зарядов – в таком случае говорят, что имеет место поляризация. Происходит пространственное разделение положительных и отрицательных зарядов, то есть образование диполей. Как следствие, в элементарном объёме диэлектрика суммарный дипольный момент становится отличным от нуля. Выведенные на поверхность электрические заряды образуют своего рода заряженный конденсатор, электрическое поле которого направлено в противоположную

сторону относительно внешнего поля. Как следствие, суммарное поле в диэлектрике меньше приложенного внешнего поля. Для характеристики ослабления электрического поля вводят понятие диэлектрической проницаемости. На практике удобнее пользоваться относительной величиной, характеризующей ослабление поле относительно вакуума:

$$\varepsilon_r = \frac{E_0}{E},\tag{16}$$

где ε_r – относительная диэлектрическая проницаемость; E_0 – напряжённость внешнего электрического поля, В/м; E – напряжённость среднего поля в диэлектрике, В/м. Относительная диэлектрическая проницаемость может быть определена путём сравнения ёмкости конденсатора с диэлектриком (*C*) с ёмкость конденсатора без диэлектрика (в вакууме, C_0) [81]:

$$\varepsilon_r = \frac{C}{C_0}.\tag{17}$$

Вышеприведённые рассуждения, строго говоря, справедливы для идеального диэлектрика, то есть материала, имеющего бесконечное электрическое сопротивление. Вместе с тем, у реальных материалов данная величина конечная, и ферриты не исключение, так как они относятся к классу полупроводников. При эксплуатации таких материалов на высоких частотах могут проявляться существенные потери, связанные с конечной проводимостью. Более того, в таком случае возникает необходимость сохранения формы уравнений Максвелла (совпадающей с видом уравнений для непроводящей среды). Исходя из вышесказанного, вводят мнимую компоненту и рассматривают комплексную диэлектрическую проницаемость $\hat{\varepsilon}_r$:

$$\hat{\varepsilon}_r = \varepsilon_r' + i\varepsilon_r'', \tag{18}$$

где ε'_r и ε''_r – действительная и мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости, соответственно. Вводя данную величину, мы мысленно заменяем реальный диэлектрик, характеризующийся на частоте v удельной проводимостью σ , на идеальный с проницаемостью $\hat{\varepsilon}_r$. Действительная и мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости связаны уравнением:

$$\varepsilon_r'' = \varepsilon_r' tg\delta, \tag{19}$$

где tgδ – тангенс угла диэлектрических потерь. Данная величина характеризует потери энергии электрического поля на рассеивание в диэлектрическом материале. Относительная диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь зависят от температуры и частоты изменения, приложенного поля. С ростом частоты проницаемость ферритов уменьшается – с 10^6 при звуковых частотах (для некоторых видов ферритов) до 10 при сверхвысоких частотах, причём, разница в диэлектрической проницаемости для различных видов ферритов становится всё меньше. Следует также отметить, что проницаемость сильно зависит от технологии изготовления ферритов. Так, серьёзное влияние оказывает скорость охлаждения материала [61,82].

1.4.5 Другие свойства

Характерной чертой оксидных материалов, в том числе гексагональных ферритов М-типа, является низкий (по сравнению с металлами) удельный вес. Так, например у гексаферрита бария она составляет 5,3 г/см³ (рентгено-графическая) и 4,8 г/см³ (кажущаяся) [56].

1.5 Методы получения ферритов и твердых растворов на их основе

Важнейшая задача в технологии ферритов – достижение воспроизводимости свойств получаемых материалов. Достигнуть этого достаточно трудно в силу особенностей технологического процесса. Это вызвано тем, что феррит претерпевает множество этапов обработки, и изменение условий проведения хотя бы одного из них сильно влияет на конечный результат. Выше было показано, что ряд свойств (например, коэрцитивная сила и диэлектрическая проницаемость) находятся в зависимости не только от химического состава, но и условий проведения процесса. К последним относятся, например, степень помола и перемешивания, температура и атмосфера спекания, давление прессования и условия финального обжига. Огромное влияние также оказывает качество (чистота) исходных материалов, размер и форма частиц, их распределение по размерам, что зачастую контролировать ещё сложнее, чем воспроизведение условий технологии. Наконец, важнейшая задача – снижение стоимости получаемых ферритов. К сожалению, это часто сопряжено со снижением воспроизводимости результатов и ухудшением технологических свойств [53,83-86]. Рассмотрим различные методы получения поликристаллических оксидных материалов, а также их монокристаллов.

1.5.1 Керамический метод

На данный момент при получении оксидов комплексного состава наибольшее распространение получил керамический метод. В рамках данного подхода порошки оксидов или карбонатов требуемых металлов спекают после тщательного перемешивания. Так, при получении замещённого алюминием гексаферрита бария шихта состоит их карбоната бария, оксида железа (III) и оксида/гидроксида алюминия. Спекание смеси проводят на воздухе или в контролируемой атмосфере [87,88]. Основные этапы технологического

процесса производства магнитных материалов по керамической технологии следующие:

- 1) смешение и помол исходных материалов (оксидов и карбонатов);
- 2) ферритизация материала путём обжига смеси;
- грубый помол образовавшегося феррита с последующим тонким помолом в водной среде (в частности, до размера частиц около 0,5 мкм);
- 4) прессование изделия из полученного мелкодисперсного порошка;
- 5) обжиг изделия с последующей шлифовкой.

Зачастую материал спекают неоднократно – сначала его предварительно обжигают, после чего перетирают и подвергают финальной ферритизации. Спекание ферритов проводят в муфельных (при небольших объёмах изготовления) и туннельных печах (при массовом производстве). Для спекания ферритов при температурах до 1000 °C (например, медных) используются печи сопротивления с нихромовым нагревателем. Если ферритизация требует температур до 1200...1400 °C (получение бариевых, никелевых, марганцевых ферритов и пр.), то применяются нагреватели сопротивления из карбида кремния. Применение печей, в которых источником тепла служит реакция горения, нежелательно, так как химический состав (а, следовательно, и магнитные свойства) ферритов сильно зависит от атмосферы, в которой производится спекание, состав же атмосферы сложно поддерживать постоянным в газовой печи.

Если стоит задача получения изделий с анизотропией магнитных свойств, то прессуют водную суспензию порошка (с влажностью около 40 мас.%) во внешнем магнитном поле. Напряжённость последнего варьируется в пределах 400...800 кА/м. Давление прессования составляет порядка 25 Мпа [53,69,89–94].

Основные достоинства керамического метода: дешевизна и доступность исходных реагентов, отсутствие необходимости использования растворителей, простота методики и широкий спектр получаемых материалов. Немаловажно, что при применении данного метода образуется относительно

небольшое количество твёрдых, жидких и газообразных отходов, что довольно привлекательно в экологическом плане. Вместе с тем, данный подход не лишен и недостатков, к числу которых, в первую очередь, относится невысокая степень однородности образцов (в силу достаточно большого размера частиц порошков), высокая температура синтеза и продолжительная выдержка при спекании. Более того, при использовании керамической технологии существует вероятность включения в получаемый магнитный материал включений исходных оксидов и промежуточных продуктов реакции ферритизации. Кроме того, в силу необходимости обеспечения длительной выдержки материала при высокой температуре, получаемые образцы обладают низким значением удельной поверхности, что делает невозможным их применения в качестве каталитических материалов [89–95].

Так авторы [47] проводили получение $BaAl_xFe_{12-x}O_{19}$ при температурах до 1300 °C, и рентгеновский фазовый анализ показывал загрязнённость данных образцов, в том числе, исходными компонентами. Дальнейшее увеличение температуры синтеза, помимо роста энергозатрат, приводит к другим нежелательным последствиям. Во-первых, при спекании выше 1300 °C возможно частичное восстановление трехвалентного железа до двухвалентного, что ухудшает свойства получаемого материала (о чём было упомянуто ранее). Это вынуждает проводить спекание в атмосфере кислорода. Во-вторых, высокие температуры синтеза исключают получение гексаферритов, легированными также легколетучими элементами.

1.5.2 Метод совместного осаждения

Основные недостатки керамического метода – неоднородность получаемых ферритов и необходимость достижения высоких температур – побудили исследователей искать альтернативные методы получения оксидных материалов. Одним из таких способов является метод совместного осаждения (соосаждения). Суть данного подхода в следующем: водорастворимые соли
железа (содержащие, в первую очередь, ионы Fe^{3+} , но иногда и Fe^{2+}), а также других требуемых металлов в нужной степени окисления растворяют в воде с последующим осаждением из раствора гидроксидов металлов или их комплексных солей. В рамках данного метода чаще всего используют хлориды и сульфаты. Соосаждение позволяет получить материал, однородный на ионном уровне. Это позволяет исключить наиболее трудный в кинетическом плане этап диффузии, лимитирующий реакцию ферритизации (см. раздел 1.6), и получить оксидные материалы при более низких температурах, чем при спекании механической смеси оксидов (карбонатов И т.д.) [53,67,91,93,96].

В подавляющем большинстве случаев при использовании метода соосаждения после растворения солей производят выделение гидроксидов требуемых металлов. Это возможно при повышении основности среды (увеличении водородного показателя pH), чего можно достигнуть путем добавления раствора щёлочи – гидроксида калия или натрия. Чаще всего используется последний, так более дешёвый. После выделения смесь гидроксидов фильтруют, промывают водой и подвергают сушке с последующей дегидратацией. Образующиеся оксиды нет нужды перетирать и их сразу подвергают ферритизации при требуемой температуре (чаще всего в интервале 800...1000°C) [53,67,91,93,96].

Вместе с тем, несмотря на очевидные преимущества, данный подход имеет ряд серьёзных недостатков. Во-первых, подщелачивание раствора с помощью раствора NaOH неизбежно ведёт к загрязнению образующегося осадка ионами Na⁺, полностью удалить которые на этапе отмывки гидроксидов не представляется возможным. Загрязнение осадка влечёт изменение свойств – не всегда в желаемом направлении и, самое главное, неконтролируемое, что, опять же, негативно сказывается на воспроизведении свойств получаемых материалов. Казалось бы, этого можно избежать путём замены раствора щёлочи на раствор аммиака. Однако в таком случае не удаётся произвести полное осаждение ионов, что вынуждает использовать для выделе-

ния гидроксидов комбинацию растворов NH_3 и NaOH. Во-вторых, методом совместного осаждения необходимо тщательно следить за величиной pH раствора и затруднительно получать оксидные материалы, содержащие ионы Zn^{2+} и Al^{3+} . Дело в том, что после выделения соответствующих гидроксидов при дальнейшем увеличении основности среды происходит их повторное растворение из-за образования ионов $Zn(OH)_4^{2-}$ и $Al(OH)_4^{-}$. В-третьих, фильтрование и промывка осадка гидроксидов – очень трудоёмкое занятие, в силу высокой дисперсности образующегося осадка. Для интенсификации процесса требуются специальные приёмы и оборудование, например, фильтровальные воронки с подогревом и вакуумные насосы. Более того, при активном промывании осадка на воронке возможно повторное растворение гидроксидов.

Для решения вышеизложенных трудностей были предложены альтернативные варианты в рамках метода соосаждения. Так, например, для замены щелочей был предложен обладающий сильно основными свойствами гидроксид тетраметиламмония. С одной стороны, он не адсорбируется на осаждающихся гидроксидах, с другой стороны, при его пиролизе не образуются продукты, способные загрязнить формирующуюся фазу феррита. Вместе с тем, это достаточно дорогой и экзотичный реагент, к тому же не решающий проблему неполного осаждения гидроксидов цинка и алюминия, а также трудности фильтрации высокодисперсного осадка гидроксидов. Другой альтернативный метод – осаждение не гидроксидов, а смеси солей соответствующих металлов, либо их твёрдого раствора. В рамках такого подхода в качестве осадителя применяют не щёлочи, а щавелевую кислоту, либо её аммонийную соль. Это даёт серьёзные преимущества – осадок не загрязнён посторонними ионами, его легче отфильтровывать и промывать. Вместе с тем, данный способ не подходит для получения некоторых ферритов, например, марганецмагниевых, так как их произведения растворимостей сильно отличаются друг от друга и совместно осаждения достигнуть не удаётся [53,67,97].

К сожалению, при использовании метода соосаждения получаемый материал страдает от дефектности структуры, вызванной относительно низкими

температурами ферритизации, что, в свою очередь, сильно влияет на структурно-зависимые свойства. Это вынуждает увеличивать температуру обжига вплоть до 1000 °C (как в керамическом методе), несмотря на то, что, к примеру, фаза феррита CuFe₂O₄ формируется уже при 400...500 °C [67].

1.5.3 Золь-гель метод

Альтернативным методом, позволяющим получить гомогенную смесь исходных материалов, является золь-гель метод. В рамках данного подхода готовят растворы нитратов соответствующих металлов, взятых в стехиометрическом соотношении. Растворы смешивают и добавляют в смесь раствор лимонной кислоты. Последняя играет роль комплексообразователя при формировании геля. Затем смесь нейтрализуют путём добавления водного раствора аммиака, в результате чего образуется цитрат аммония. После упаривания раствора образовавшийся гель подвергают нагреву до температур порядка 120...200 °C. В ходе нагрева происходит окончательная дегидратация, термическое разложение нитратов и цитрата аммония. Выделяющийся активный кислород (в форме О) окисляет лимонную кислоту. Данный процесс приводит к образованию газообразных продуктов окисления, которые вспенивают гель и способствуют формированию объёмного остатка (ксерогеля). В дальнейшем ксерогель обжигают с целью удаления остаточного углерода и подвергают окончательной ферритизации при необходимой температуре.

Золь-гель метод получил широкое распространение при синтезе ферритов [89–91,98–106]. Данный подход имеет ряд преимуществ перед керамическим методом: более высокая степень однородности образцов в силу распределения компонентов на ионном уровне, большая удельная поверхность, а также значительное снижение температуры синтеза ферритов [89,90,92]. Это даёт принципиальную возможность получать ряд твёрдых растворов при более низких температурах с большим содержанием легирующего элемента, синтезировать оксидные материалы с развитой поверхностью и легировать

их легколетучими элементами. Данный метод также имеет преимущества перед другими альтернативами: нет нужды в сложном оборудовании (автоклавах, микроволновых печах и т.д.) и позволяет избежать потери части ионов с раствором (при соосаждении).

1.5.4 Гидротермальный метод

Как уже было отмечено выше, ряд магнитных свойств (например, коэрцитивная сила) ферритов зависит от морфологии образца, в частности, от размера частиц. Для увеличения значения H_c необходимо получать всё более тонкодисперсный материал (вплоть до наноразмерного), что невозможно осуществить, используя классический керамический метод, позволяющий синтезировать образцы только с $d \ge 1$ мкм. Более того, оксидные материалы, получаемые данным методом, характеризуются неоднородным распределением частиц по размерам. Уменьшить размер частиц феррита можно путём снижения температуры ферритизации, но при использовании классического резистивного нагрева (например, в муфельных печах) это приводит к увеличению количества дефектов кристаллической структуры материала, что ухудшает магнитные свойства получаемых материалов [91].

Оригинальным выходом из сложившейся ситуации является применение гидротермального метода синтеза оксидных материалов. Данный подход основан использовании явления растворимости на оксидов в горячей воде (и водных растворах щелочей) под высоким давлением. Типичная методика гидротермального синтеза начинается с приготовления водных растворов нитратов соответствующих металлов. В случае, если нитрат гидролизуется и выпадает в осадок (например, как $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$), дистиллированную/деионизированную воду подкисляют азотной кислотой для полного перевода ионов металла в раствор. После смешивания растворов нитратов смесь подщелачивают до образования гидроксидов и перевода ионов требуемых металлов в осадок. После этого в одних случаях осадок отфильтровывают и промывают водой для удаления ионов Na⁺/K⁺. В других же – водную

суспензию гидроксидов сразу помещают в автоклав (внутренняя поверхность которого выполнена из инертного материала – чаще всего политетрафторэтилена) и подвергают нагреву при температурах от 100 до 200 °C. Время гидротермальной обработки варьируется от нескольких часов до одних суток. Основные параметры, варьируемые при гидротермальном синтезе: концентрация щёлочи, температура обработки и время выдержки. Причём, перечисленные параметры оказывают решающее влияние на фазовый состав, кристалличность и морфологию получаемых образцов [91,107,108].

Гидротермальный метод эффективно используется для синтеза ферритов, например, BiFeO₃ и BaFe₁₂O₁₉. Его решающее преимущество перед другими подходами получения оксидных материалов – это возможность получения наноразмерных кристаллических образцов при очень низких температурах (по сравнению, например, с керамическим методом). Гидротермальный синтез позволяет контролировать размер и форму зерна, достигать высокой однородности и фазовой частоты образцов. Последнее становится возможным из-за использования одностадийного процесса, проводимого в закрытой системе. Наконец, гидротермальный метод практически незаменим, если стоит задача синтеза оксидных материалов, нестабильных или обладающих высокой упругостью пара компонентов при высоких температурах. К числу недостатков данного подхода можно отнести необходимость использования специального оборудования (автоклавов) и большую длительность синтеза [91,107,108].

1.5.5 Микроволновый метод

Другой альтернативой классическому резистивному нагреву является использование микроволнового излучения. В отличие от нагрева в печах сопротивления при использовании СВЧ-излучения образец нагревается в результате вращения диполей или движения ионов, индуцированного микроволновым полем. Это позволяет достигнуть нагрева в объёме вещества, вы-

сокой скорости реакции (без использования катализаторов) и, как следствие, позволяет снизить на сотни градусов температуру ферритизации и сократить время процесса до десятков минут. Получаемый в результате материал сочетает высокую степень кристалличности с небольшим размером частиц (от единиц до десятков нанометров), причём характеризующихся высокой однородностью и узким гранулометрическим составом. Микроволновый нагрев позволяет точно контролировать размер и морфологию частиц без использования специальных приёмов, например, темплатов [109,110].

В рамках данного подхода органические соли (например, оксалаты) требуемых металлов смешивают в стехиометрическом соотношении и подвергают микроволновому нагреву. Известны также комбинации данного метода с гидротермальным. В данном случае водные растворы соответствующих нитратов смешивают, нейтрализуют (водными растворами аммиака или органических оснований) и помещают в сосуд (например, из политетрафторэтилена). Смесь подвергают микроволновой обработке в течение получаса при температурах до 200 °C. Образующийся материал отфильтровывают, сушат и подвергают финальной микроволновой обработке при температурах до 900 °C в течение 10 минут. Вышеизложенными способами был получен ряд ферритов, в том числе моноферрит $BaFe_2O_4$ и шпинель $CoFe_2O_4$ [109,110].

1.5.6 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

Этот оригинальный метод получения неорганических материалов берёт начало в 60-х годах XX века с работ под руководством А.Г. Мержанова. Главный принцип данной технологии можно сформулировать следующим образом – «не греть порошки, а сжигать их», что отличает технологию самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) от классического подхода порошковой металлургии [111–113].

Метод CBC основан на экзотермической реакции взаимодействия исходных компонентов с образованием целевого соединения. В рамках данной технологии порошки реагентов тщательно перемешивают, после чего инициируют горение, например, путём локального нагрева с помощью вольфрамовой проволочки. В результате начинается экзотермическая реакция, тепло которой разогревает ближайший слой шихты, в которой также инициируется горение, нагревающее следующий слой материала и т.д. В конечном итоге, получают порошок или спечённый их порошка материал. Схема получения ниобата лития LiNbO₃ методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза приведена на рис. 6 [111–113].



Рисунок 6 – Получение LiNbO₃ методом CBC: 1 – исходные компоненты; 2 – зона прогрева; 3 – фронт горения; 4 – зона основной реакции горения, 5 – зона догорания, фазовых и структурных превращений; 6 – зона остывания продуктов [111]

В первую очередь, метод СВС был реализован для получения карбидов и боридов металлов, но в дальнейшем был распространён и на получение оксидов, в том числе комплексного состав, к которым относятся и ферриты. Вместе с тем, это приводит к усложнению технологии. Дело в том, что образование сложных оксидов из соответствующих простых, если и сопровождается выделением тепла, то его явно недостаточно для поддержания процесса горения в автогенном режиме. Для количественной характеристики CBCпроцесса и оценки возможности его протекания используют понятие об адиабатической температуре горения ($T_{a,a}$) – это максимальная температура системы, которая может быть достигнута в ходе реакции при условии исключения потерь тепловой энергии в окружающее пространство. Так, при получении титаната бария (BaTiO₃) из BaO и TiO₂ величина $T_{a,a}$ составляет 650К, в то время как эмпирически было установлено, что реакция в режиме CBC получает развитие только при $T_{a,a} > 1600$ К. Следовательно, необходимо использование более реакционноспособных реагентов, к числу которых относятся пероксиды и металлы. Например, при получении титаната бария следует использовать пероксид бария (BaO₂) и монооксид титана (TiO). В таком случае величину $T_{a,a}$ удаётся повысить до 3700 К [111–113].

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза получают ферросплавы, электроды, огнеупоры, жаропрочные и жаростойкие материалы, износостойкие детали, абразивы и т.д. Получаемые методом СВС материалы находят широкое применение в электротехнике и электронике: высокотемпературные сверхпроводники, изоляторы, сегнетоэлектрики, ферриты и пр. В качестве конкретного примера можно привести получение гексаферрита стронция. В качестве основных компонентов шихты используются порошок железа, играющий роль топлива, и пероксид стронция SrO₂, выступающий в качестве окислителя. Также роль окислителя играет роль газообразный кислород, в атмосфере которого проводят процесс. Добавки оксида железа (III) и карбоната стронция используют для смягчения процесса горения – они позволяют контролировать скорость и температуру горения (в интервале 1000...1500 °C). Последнее необходимо, чтобы не допустить расплавления смеси и предотвратить её выброс. Также необходимо контролировать скорость подачи кислорода, размер частиц железа и пр. - с их увеличением происходит интенсификация процесса горения [111–113].

Метод СВС имеет ряд преимуществ перед классической керамической технологией: простое оборудование, малые энергетические затраты (нет необходимости во внешнем нагреве), быстрое проведение процесса (30 минут вместо нескольких часов при керамическом методе), полное превращение реагентов в продукт (высокий выход реакции). Самораспространяющийся высокотемпературный синтез позволяет получать продукт высокой частоты с меньшим (приблизительно в два раза) разбросом значений функциональных характеристик. К числу основных недостатков данного метода следует отнести необходимость использования дорогих и нестойкий пероксидов и, самое главное, практическую невозможность получения продукта точного состава. Последнее вытекает из того, что реакция соспровождается относительно высокими температурами, что приводит к повышенному испарению компонентов шихты. Так как разные вещества характеризуются разной летучестью, происходит нарушение стехиометрического соотношения между компонентами. Впрочем, данный эффект можно уменьшить путём добавления в шихту стабильных оксидов соответствующих металлов, что снижает температуру горения и, как следствие, испарение компонентов [111–113].

1.5.7 Другие методы получения оксидных материалов

Помимо вышеуказанных способов получения порошков оксида исследователями были предложены и другие оригинальные подходы. Например, в литературе описан метод распыления. При его использовании соли требуемых металлов растворяют в подходящем растворителе (например, нитраты – в этаноле) и впрыскиванием в специальную нагретую камеру разлагают растворитель. Таким способом удаётся получать тонкодисперсную смесь исходных оксидов соответствующих металлов. Если распыление раствора совместить с сжиганием горючего газа в камере, то при достаточно высокой температуре таким способом можно сразу провести ферритизацию материала [53].

Ещё одним интересным методом получения оксидных материалов является метод образования гидроксидов металлов в электролизной ванне. В рамках данного подхода в качестве электролита используется водный раствор хлорида натрия. В раствор соли помещают два электрода. В данной системе катод инертен и на нём происходит лишь выделение водорода и образование гидроксид ионов, анод же выполнен из требуемого металла (например, железа). Материал анода в ходе электролиза постепенно растворяется в образующемся щелочном растворе и происходит образование осадка соответствующего гидроксида. Если поместить между катодом и анодом ряд промежуточных пластин из других металлов, то подобным образом можно осадить смесь гидроксидов. Полученный гидроксид (или смесь гидроксидов) отфильтровывают, промывают водой для удаления ионов Na⁺ и подвергают ферритизации. Вместе с тем, данный метод нельзя в полной мере считать способом получения ферритов – он лишь позволяет получить тонкодисперсную смесь исходных материалов. Кроме того, отмечено, что при попытке совместного осаждения гидроксидов двух и более металлов сложно достигнуть стехиометрического соотношения между ними в силу разной скорости растворения пластин требуемых металлов [53].

1.5.8 Получение тонких плёнок ферритов

Выше было отмечено, что одним из перспективных направлений развития тематики функциональных оксидных материалов и гексаферритов в частности является получение ферритов в виде тонких плёнок. Такой подход даёт возможность, например, уменьшить массу магнитной системы и получить однородную структуру магнитного материала. К сожалению, использование классической технологии прессования не позволяет получать материалы толщиной менее 2 мм. Это сыграло роль движущей силы в развитии специальных приёмов получения плёнок (т.н. «плёночной технологии»).

На данный момент современной микроэлектроникой наиболее востребован способ синтеза тонких плёнок методом осаждения из паровой фазы. В рамках данного подхода основными элементами процесса является кристаллическая подложка и источник паров. Это могут быть пары как целевого вещества, так и исходных реагентов. В последнем случае вместе с процессом осаждения на подложку будет происходить химическая реакция образования требуемого вещества. Среди способов осаждения можно выделить физические и химические методы. К физическим относятся: термическое испарение (с помощью резистивного нагрева), испарение с помощью лазера или ионного пучка, катодное распыление. В случае химических методов осаждения компонентны плёнки доставляют к подложке в виде паров их летучих соединений. На результат процесса оказывают влияние такие факторы, как качество поверхности подложки, её температура и кристаллографическая ориентация и т.д. Большое влияние оказывает также скорость роста плёнки, которой можно управлять, например, путём варьирования величины пересыщения пара. В настоящее время активно получают и исследуют тонкие плёнки ферритов-шпинелей, гексагональных ферритов (PbFe₁₂O₁₉, BaFe₁₂O₁₉) и твёрдых растворов на их основе, в особенности, $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ [31,77,80,114–120].

1.5.9 Получение монокристаллов

Для более полного изучения свойств ферритов необходимо получать их не только в порошковом (поликристаллическом) виде, но и в форме монокристаллов. На данный момент существует несколько приёмов для достижения этой цели. В первую очередь, для получения монокристаллов используют метод Бриджмена. В рамках данного подхода в специальный контейнер помещают затравочный кристалл и поликристаллический образец. Порошок расплавляют и затем постепенно охлаждают путём постепенного удаления контейнера из зоны нагрева. Вместе с тем, данный метод требует достижения высоких температур. Для снижения температуры выращивания кристаллов

широко используют метод флюса. В данном случае оксиды требуемых металлов смешивают с легкоплавкими соединениями (например, оксидом Na₂O), что снижает температуру плавления исходной смеси. После её расплавления производят постепенное охлаждение, выращивая требуемый кристалл. Также для роста монокристаллов используют оригинальный подход, называемый методом Вернейля. При использовании данной методики на затравку постепенно высыпают поликристаллический образец. Верхнюю часть затравки разогревают пламенем водородно-кислородной горелки. В результате расплавления высыпающегося порошка образуются капли, которые при охлаждении формируют и постепенно наращивают монокристалл на затравке. Последняя по ходу процесса постепенно движется вниз [53,121–126].

1.6 Механизм и кинетика реакций образования ферритов

Из вышесказанного видно, что большинство методов получения поликристаллических образцов ферритов включает стадию спекания порошков. Очевидно, что механизм и кинетика реакции ферритизации заслуживают особого внимания, так как оптимизировать параметры синтеза и управлять процессом ферритизации можно, только зная состав и структуру промежуточных продуктов реакции и скорость её протекания.

Если исходить из элементарных химических представлений, то для протекания химической реакции необходимо достижение контакта межу реагирующими частицами. В случае реакций в газовой и жидкой фазе затруднения для контакта такого рода отсутствуют в силу высокой (или относительно высокой) подвижности частиц – атомов, молекул и ионов. При протекании реакций в твёрдой фазе непосредственный контакт имеется только в начальный момент времени. В ходе развития реакции происходит образование промежуточных и конечных продуктов, слой, которых разделяет исходные реагенты между собой. Следовательно, дальнейшее протекание процесса сопровождается массопереносом через слой продуктов, и для полного понимания

реакции ферритизации необходимо изучать процессы диффузии в твёрдой фазе [67].

Известно, что на кинетику твёрдофазных реакций решающее влияние оказывают однородность шихты, размер и форма частиц. Также большую роль играет температура и состав газовой атмосферы. Причём, речь идёт о влиянии не только на скорость реакции и её конечные продукты, но и на механизм процесса. Следовательно, невозможно установить какой-либо единый механизм и вывести общее кинетическое уравнение, что только усложняет рассмотрение реакций ферритизации [67].

Вместе с тем, изучение механизма и кинетики реакции образования моноферритов позволяет сделать некоторые общие выводы, очевидно, справедливые и для реакций получения других ферритов, например, гексагональных. К числу наиболее изученных на данных момент процессов относятся реакции образования ферритов MgFe₂O₄, NiFe₂O₄, ZnFe₂O₄ и др. В соответствии с современными представлениями образование шпинели MeFe₂O₄ происходит по схеме приведённой ниже (рис. 7).

 $3 {\rm Me}^{2+} \rightarrow$

$MeO \qquad MeFe_2O_4 \qquad Fe_2O_3$	MeO	MeFe ₂ O ₄	Fe ₂ O ₃
---------------------------------------	-----	----------------------------------	--------------------------------

 $[\]leftarrow 2 \mathrm{Fe}^{3+}$

Рисунок 7 – Схема образования феррита типа шпинели

Предполагается, что имеет место диффузия только катионов через слой продукта, причём соотношение между диффундирующими ионами Me^{2+} и Fe^{3+} должно отвечать условию электронейтральности. Данное предположение подтверждается изучением кинетики образования ферритов-шпинелей магния и цинка. Определение скорости реакции образования $ZnFe_2O_4$, коэффициентов диффузии ионов цинка и железа с последующим вычислением энергий активации реакции E_a и диффузии E_d показало, что величины E_a и E_d совпадают. Данное обстоятельство свидетельствует о том, что лимитирующей стадией реакции образования феррита цинка является диффузия (т.е. механизм реакции диффузионный) [67,127–129].

Важным фактором, оказывающим влияние на кинетику ферритизации, является чистота исходным материалов. Так изучалось влияние примесей на реакцию образования NiFe₂O₄. В случае синтеза из чистых оксидов NiO и Fe₂O₃ энергия активации процесса составила 401 кДж/моль. Было обнаружено, что незначительные (порядка 1 мас.%) добавки могут существенно влиять на энергию активации процесса. Так примеси оксидов лития и хрома снижают энергию активации до 338 и 249 кДж/моль. Добавка же диоксида титана, наоборот приводит к увеличению Е_a до 554 кДж/моль. Причину такого значительного изменения энергии активации следует искать во влиянии примесей на дефектность образующего продукта, что для одних ионов увеличивает коэффициенты диффузии, а для других – уменьшает. На кинетику реакции ферритизации также заметно влияет дефектность исходных материалов. Последним можно управлять, подвергая шихтовые материалы предварительной термической обработке. Так, было обнаружено, что оксид алюминия (III), прокалённый при 800 °C, реагирует с оксидом кобальта (II) при 950 °С на порядок быстрее, чем прокалённый при 1100 °С Al₂O₃. Следует отметить, что увеличить скорость реакции образования феррита можно путём формирования активных промежуточных соединений. Было установлено, что получение NiFe₂O₄ из соответствующих оксидов никеля и железа протекает медленнее, чем из NiCO₃ и Fe₂O₃. Это можно объяснить формированием активного оксида никеля в результате разложения карбоната [67,130,131].

Большое влияние на химический состав и функциональные характеристики ферритов оказывает газовая смесь, в которой производится спекание. С одной стороны, в окислительной атмосфере может происходить окисление катионов, обладающих переменной валентностью. Примером такой ситуации является переход иона Mn²⁺ в форму Mn³⁺ при 900...1000 °C, что приводит к ухудшению функциональных характеристик, например, марганец-цинковых

ферритов. С другой стороны, в восстановительной атмосфере может происходить частичное восстановление железа до двухвалентного состояния, что отрицательно сказывается на магнитных свойствах ферритов. Более того переход Fe^{3+} в Fe^{2+} может происходить даже при спекании на воздухе при высоких температурах, так при 1457 °C протекает реакция

$$3Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe_3O_4 + \frac{1}{2}O_2$$

Аналогично происходит переход катионов кобальта из трёхвалентного в двухвалентное состояние при 900 °C. Также состав газовой атмосферы (парциальное давление кислорода в ней) оказывает влияние на концентрацию дефектов кристаллической структуры в оксиде, а от последнего, как уже было указано выше, зависит кинетика ферритизации [67,132].

В настоящее время механизм и кинетика образования ферритов при прокаливании смесей, полученных методом совместного осаждения, детально практически не изучена. Однако было установлено, что совместно осаждённая смесь рентгеноаморфная и не является смесью гидроксидов. Также обнаружено, что образование феррита происходит из рентгеноаморфного продукта дегидратации соосаждённой смеси, минуя стадию образования соответствующих оксидов. Имеющиеся данные показывают, что образование ферритов из совместно осаждённой смеси протекает при гораздо меньших температурах, чем из смеси оксидов (карбонатов) при использовании керамического метода. Так, получение MgFe₂O₄ из системы «Mg(OH)₂-Fe(OH)₃» происходит уже при 400 °C, а $ZnFe_2O_4$ и $CuFe_2O_4$ из смеси продукта соосаждения – при 400...500 °C. Согласно другим данным, образование ферритовшпинелей магния, цинка и никеля наблюдается уже при 300...320 °C. Ещё меньшей температуры ферритизации удаётся достигнуть при использовании гидротермального метода. При таком подходе формирование ферриташпинели цинка наблюдается уже при 100 °С (при давлении 15 атм). Снижение температуры ферритизации связано с однородным распределением ком-

понентов по всему объёму продукта соосаждения и, как следствие, с исключением лимитирующей процесс ферритизации стадии диффузионного переноса ионов через продукты реакции. Было отмечено, что ферриты, полученные методом соосаждения и гидротермальным способом, обладают высокой дефектностью. Но последующий нагрев материала при более высокой температуре способствует совершенствованию его структуры, которая после обжига при 800...1000 °С становится идентичной структуре феррита, полученного керамическим методом. Получаемые ферриты более однородны по составу и обладают более высокими магнитными свойствами по сравнению с ферритами, полученными керамическим методом [67,133–135].

Если переходить к механизму формирования гексаферрита бария, то на данный момент отсутствует какая-либо общепринятая точка зрения на этот вопрос. Ранее полагалось, что формирование $BaFe_{12}O_{19}$ происходит через этап образования моноферрита бария ($BaFe_2O_4$). Однако, как уже было отмечено в п. 1.2, существование фазы моноферрита подвергается сомнению, некоторыми авторами считается, что $BaFe_2O_4$ является промежуточным продуктом. В соответствии с другой точкой зрения гексаферрит бария формируется из $BaFe_2O_4$ и $BaFeO_{3-x}$ (x = 0...0,25). Отмечено, что состав промежуточных фаз сильно зависит от предыстории шихтовых материалов. Более того, процесс образования $BaFe_{12}O_{19}$ лимитируется диффузией катиона бария и аниона кислорода [136–138].

1.7 Применение ферритов

Ферриты (в том числе гексагональные) и твёрдые растворы на их основе имеют ряд важных практических приложений. История их применения начинается с середины XX века, когда BaFe₁₂O₁₉ был получен и запатентован нидерландской фирмой «Филипс» под торговым наименованием «Ферроксодюр». В первую очередь, благодаря тому, что данный материал относится к классу магнитотвёрдых, он нашёл применение при получении постоянных магнитов и используется в производстве преобразователей постоянного тока, холодильных установок, громкоговорителей, стиральных машин, телевизоров и т.д. Одно из наиболее перспективных приложений гексаферритов – конструирование устройств магнитной записи (в том числе сверхвысокой плотности). В таком случае особо интересно получение тонких плёнок оксида [75,100–102,125,126,139–148].

Благодаря своему ферримагнетизму и высокому удельному сопротивлению чистые и замещённые (например, кадмием, цинком, индием, алюминием и т.д.) гексаферриты М-типа получают всё большее распространение в производстве устройств сверхвысокой частоты (например, излучателей), а также радиопоглощающих покрытий. Также гексаферриты применяются при конструировании других электронных устройств: магнитных вариометров, электромеханических фильтров, резонаторов и пр. Наконец, гексаферриты М-типа могут быть использованы при создании генераторов электроэнергии и электродвигателей (например, бесщёточных электродвигателей постоянного тока) [10,11,14,28,30,39,40,47,53,56,61,63,66,67,141,146,149,150].

Огромное значение при производстве магнитных материалов имеют не только их функциональные характеристики, но и стоимость сырья, является ли оно дефицитным и т.д. В этом плане гексаферрит бария имеет существенное преимущество перед другими магнитотвёрдыми материалами, такими как сплавы системы Nd-Fe-B, сплавы альнико, SmCo₅ и пр. [76].

1.8 Современные тренды развития гексагональных ферритов

Следует отметить, что в настоящее время при промышленном производстве магнитных материалов на основе гексаферрита бария не преследуют цели получения монофазного образца. Для этого количества исходных материалов (например, карбоната бария и оксида железа (III)) берут таким образом, чтобы в шихте был определённый избыток соединения бария. Эмпирическим путём установлено, что при получении материала с брутто-формулой

ВаО·(5,2...5,8)Fe₂O₃ удаётся достигнуть оптимальных значений магнитных свойств, например большого значения коэрцитивной силы. Дело в том, что при избытке соединения бария в исходной смеси после ферритизации образуется магнитная фаза гексаферрита, зёрна которой отделены друг от друга немагнитной прослойкой, например моноферритом BaFe₂O₄. С другой стороны, при большем избытке соединения бария в шихте происходит снижение магнитной индукции из-за роста доли немагнитного материала [63,67].

Если же говорить о получении замещённых гексаферритов М-типа, то особый интерес представляет легирование $BaFe_{12}O_{19}$ алюминием. Катион алюминия имеет ионный радиус гораздо меньше, чем Fe^{3+} , поэтому более легко замещает катионы железа в кристаллической решётке по сравнению с другими катионами. Замещение магнитного иона Fe^{3+} ионом Al^{3+} увеличивает поле анизотропии материала и, следовательно, величину эффективного поля материала. Это приводит к росту частоты ферромагнитного резонанса и расширяет область применения гексаферритов в сфере микроволновой техники. Также интересно замещение катионов железа на другие ионы, например, Cr^{3+} , Ga^{3+} и Ti^{4+} [141,146,147,151–153].

Изменять функциональные характеристики гексагональных ферритов и, как следствие, расширить область их потенциального применения можно путём замещения не только ионов Fe³⁺, но и двухвалентных катионов, например, Ba²⁺. Изоморфное замещение Ba²⁺ на другие двухвалентные катионы (с меньшим ионным радиусом) позволяет увеличивать константу анизотропии гексаферрита приблизительно на 10%. Увеличение константы анизотропии даёт возможность увеличить максимальный диаметр зерна, при котором материал находится в супермагнитном состоянии. Как следствие, подобные замещённые гексаферриты можно подвергать ферритизации при больших температурах, чем незамещённые. Впрочем, катион бария не обязательно замещать исключительно катионами типа Me²⁺. Но для соблюдения электронейтральности и получения монофазного образца необходимо в таком случае проводить совместное легирование одно- (Na⁺, K⁺, Rb⁺) и трёхвалентными

(например, La³⁺) катионами. Более того, легирование не ограничивается только катионами. Так, интересно замещение аниона кислорода на ионы F⁻ и Cl⁻ [53,64,115,154,155].

Выводы по главе 1

На основании проведённого обзора литературы по магнитным материалам и гексагональным ферритам М-типа, в частности, видно, что получение и изучение функциональных характеристик чистого и замещённого алюминием гексаферрита бария представляет большой интерес, как с фундаментальной, так и с практической точки зрения. С фундаментальной точки зрения интерес к замещённому алюминием гексаферриту бария обусловлен тем, что система BaFe₁₂O₁₉-BaAl₁₂O₁₉ остаётся малоизученной, в частности, до сих отсутствует диаграмма состояния и точно не установлены границы существования растворов в данной системе. На данный момент внимание исследователей привлекали лишь растворы на основе гексаферрита BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ со степенью замещения х до 2. Как следствие, в литературе отсутствует систематическая информация об изменении параметров кристаллической структуры гексаферрита бария при замещении железа алюминием. С практической точки зрения гексаферриты М-типа интересны благодаря сочетанию ферримагнетизма с высоким удельным сопротивлением, наличию у них высокого значения коэрцитивной силы и ярко выраженной магнитной анизотропией. Благодаря этому гексаферрит бария, в частности замещённый алюминием, является перспективным материалом при производстве постоянных магнитов (в частности, для применения в устройствах магнитной записи), а также для конструирования СВЧ-техники. Наконец, большой теоретический и практический интерес представляет использование новых подходов для синтеза гексагональных ферритов М-типа, таких как методы соосаждения и зольгель. С точки зрения теории они могут позволить синтезировать BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ с высокими степенями замещения железа алюминием и установить предел насыщения данного твёрдого раствора. С точки зрения практики применение новых методов может позволить синтезировать чистый и замещённый алюминием гексаферрит бария в более мягких условиях, получить материалы с меньшим размеров кристаллитов и более развитой поверхностью (по сравнению с материалами, получаемыми керамическим методом). Это имеет огромную важность как для улучшения функциональных характеристик магнитных материалов (в частности, для достижения больших значений коэрцитивной силы), так и для расширения области возможных приложений гексаферритов (например, для их каталитических применений).

ГЛАВА 2. ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ

2.1 Оборудование для получения оксидных материалов

Для взятия навесок исходных материалов использовали аналитические весы Sartorius MSA 225S-000-DU Cubis (точность ± 10 мкг). Перемешивание и упаривание растворов проводили на плитках с контролируемым нагревом и магнитным перемешиванием C-MAG HS 7 IKAMAG[®]. Навески порошков перетирали в яшмовой ступке. Сушка образцов, нагрев с целью образования ксерогеля и окисление остаточного углерода проводили в камерной электропечи ПКЛ-1,2-12 производства ООО НПП «Теплоприбор». Ферритизацию образцов проводили в муфельном шкафу Nabertherm P330 (при температурах до 1100 °C) и трубчатой печи с прецизионным регулятором температуры «Термодат-19Е6» (при температурах >1100 °C).

2.2 Оборудование для установления морфологии, фазового и химического состава

Фазовый состав образцов чистого и замещённого алюминием гексаферрита бария устанавливали путём рентгеновской дифрактометрии. Регистрацию рентгенограмм проводили на многофункциональном рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV в диапазоне $2\Theta = 15...65^{\circ}$ с шагом $0,02^{\circ}$, используя излучение CuKa ($\lambda = 0,154$ нм). Для предварительного анализа использовали скорость счёта 5° /мин, для окончательного анализа и получения данных для расчёта параметров кристаллической структуры – 1° /мин. Обработку рентгенограмм осуществляли в программном комплексе STOE, используя базу данных ICDD (International Center for Diffraction Data) версии Pdf 4 для установления фазового состава. Расчёт параметров кристаллической структуры проводили в программном комплексе PDXL. Морфологию образцов определяли путём фиксирования изображений на комплексе сканирующей электронной микроскопии Jeol JSM-7001F. Химический состав устанавливали методом рентгеноспектрального микроанализа с использованием анализатора EDS Oxford INCA X-max 80.

2.2.1 Рентгеновский фазовый анализ

Каждое кристаллическое вещество имеет определённый, присущий ему порядок расположения структурных единиц (атомов, молекул, ионов) в пространстве. Говоря иными словами, каждый моно- и поликристалл характеризуется определённой кристаллической решёткой. В общем случае, для описания состояния вещества недостаточно только химического состава. Дело в том, что вещество может быть гетерогенным, то есть состоять из нескольких фаз. Фазой называется однородная часть системы, в пределах которой физико-химические свойства постоянны, либо непрерывно изменяются. Таким образом, для исчерпывающей характеризации вещества необходимо указывать не только химический, но и фазовый состав. Установить последний позволяет рентгеновский фазовый анализ.

Рентгеновский фазовый анализ основан на явлении дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке вещества. Условие дифракции описывается уравнением Вульфа-Брэгга (20):

$$2d\sin\theta = n\lambda,\tag{20}$$

где d – расстояние между ближайшими кристаллографическими плоскостями, с атомами которых имеет место взаимодействие рентгеновских лучей, нм; θ – угол при котором наблюдается дифракция; n – порядок отражения (дифракционного максимума); λ – длина волны монохроматического рентгеновского излучения, падающего на кристалл, нм. В порошковом поликристаллическом образце отдельные кристаллики ориентированы хаотично. При воздействии на такой образец монохроматического рентгеновского излучения всегда найдется для каждого вида плоскостей определенное число кристалликов, попадающих в отражающее положение. Тогда под углом θ будет наблюдаться дифракционный максимум для данного сорта плоскостей. Угловое положение максимума будет определяться величиной расстояния между ближайшими кристаллографическими плоскостями. Последнее зависит от геометрии кристаллической решетки [156].

Регистрацию рентгеновского излучения, дифрагированного поликристаллическими образцами называют методом порошка или методом Дебая-Шеррера. Получаемая при этом дифракционная картина получила название «порошковая рентгенограмма». Она представляет собой кривую зависимости интенсивности дифрагированного рентгеновского излучения от угла 20. Характерный пример порошковой рентгенограммы приведён на рис. 8.



Рисунок 8 – Порошковая рентгенограмма железа при комнатной температуре

Порошковую рентгенограмму можно представить, как сумму фонового сигнала и набора рефлексов («пиков») различной высоты. Для каждой кристаллической структуры количество, расположение и интенсивность рефлексов на рентгенограмме являются индивидуальными. При анализе гетерогенного образца (содержащего две и более кристаллические фазы) получаемая рентгенограмма является наложением рентгенограмм отдельных фаз [157].

Исходя из вышесказанного, анализ полученных рентгенограмм позволяет судить о том, является ли образец монофазным или же представляет собой смесь. Анализ положения и относительной интенсивности рефлексов позволяет идентифицировать фазу, входящую в состав образца. Иными словами, метод рентгеновского фазового анализа позволяет установить качественный фазовый состав. Помимо этого, данный метод позволяет и количественного анализировать фазовый состав образцов (с установлением массовой доли каждой фазы). Рентгеновский фазовый анализ даёт возможность изучать твердые растворы, устанавливать положение границ растворимости, судить о нарушении идеальной структуры и пр. [157,158].

В рамках данной работы рентгеновский фазовый анализ применялся для подтверждения отсутствия примесных фаз и определения параметров кристаллической структуры образцов BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ (в сочетании с обработ-кой в программных комплексах STOE и PDXL).

2.2.2 Сканирующая электронная микроскопия

Принцип работы электронного микроскопа основан на взаимодействии с веществом потока ускоренных заряженных частиц – электронов. Формирование изображения в электронном микроскопе вызвано рассеянием электронов в результате сложного взаимодействия с атомами вещества. В силу этого, получаемое изображение нельзя трактовать как прямой снимок объекта [159].

При взаимодействии ускоренных электронов с исследуемым веществом происходит образование таких частиц, как вторичные и отражённые

электроны, а также формирование характеристического рентгеновского излучения. Рассмотрим их подробнее.

- Генерация вторичных электронов происходит в тонких приповерхностных слоях (толщиной в несколько нанометров) в результате выбивания электронов из атомов пучком ускоренных электронов. Данное явление весьма чувствительно к состоянию поверхности, этот вид частиц несет информацию о рельефе поверхности.
- 2. Отраженные электроны это электроны пучка, отраженные от образца в результате упругого рассеяния. Глубина их генерации составляет несколько микрометров. В данном случае интенсивность сигнала напрямую связана со средним атомным номером исследуемой области образца. Следовательно, данный вид частиц несёт информацию не только о морфологии поверхности, но и химическом составе образца.
- 3. Характеристическое рентгеновское излучение образуется в следующем случае – при выбивании электронов с внутренних оболочек атомов в результате воздействия электронного луча происходит переход электронов с более высокого энергетического уровня на нижний. Это сопровождается испусканием кванта электромагнитного излучения, относящегося к рентгеновскому диапазону. Анализ получаемого спектра позволяет определять элементный состав микрообъемов образца [159].

Сканирующий (растровый) электронный микроскоп состоит из следующих основных блоков (рис. 9): источника питания, электронно-оптической колонны с источником электронов, камеры для образцов, детекторов, а также системы индикации изображения. В сканирующем электронном микроскопе источником электронов является электронная пушка. В её состав входит эмиттер электронов, покидая который электроны ускоряются и движутся к образцу. Движение электронного пучка с последующей передачей сигнала от детектора электронов на экран позволяет сформировать изображение. Задача исследования определяет выбор типа сигнала. Например, изучение морфологии образца и исследование его элементного состава проводится посредством детектирования вторичных электронов либо осуществляется с использованием метода отраженных электронов.



Рисунок 9 – Схема сканирующего электронного микроскопа [160]

Электроны пучка ускоряются электрическим полем, созданным между пушкой и анодом, которое можно изменять от 1 до 20 киловольт. Низкие напряжения используются при изучении диэлектрических объектов, чтобы избежать заряда образца электронами пучка. Впрочем, для предотвращения часто используют образца ЭТОГО явления напыление металлом (например, золотом). Для того чтобы исследовать объект не только в локальной области, пучок необходимо перемещать от одной точки к другой с помощью системы сканирования. Сканирование обычно осуществляется посредством электромагнитных отклоняющих катушек, объединенных в две пары, каждая из которых служит для отклонения соответственно в горизон-

тальном и вертикальном направлениях. Электронный пучок в процессе сканирования с течением времени перемещается через последовательные положения на образце, зондируя свойства образца в контролируемой последовательности точек. Контраст изображения в сканирующем электронном микроскопе формируется за счёт изменения числа вторичных или отражённых электронов, собранных с различных участков поверхности образца. Вторичные электроны, появляющиеся в результате бомбардировки образца электронным пучком отличаются от отражённых более низкой энергией (~50 эВ) [160].

Основное назначение сканирующей электронной микроскопии – формирование микрофотографий (рис. 10) в диапазоне увеличения от 10 до 300 000 крат с целью изучения морфологии образцов. Это позволяет получать данные о размере, форме и составе материалов в микрометровом и нанометровом масштабе [160].



Рисунок 10 – Пример микрофотографии, полученной с помощью сканирующей электронной микроскопии

2.2.3 Рентгеноспектральный микроанализ

Как уже было отмечено выше, рентгеновское излучение, испускаемое образцом в результате взаимодействия потока укоренных электронов с веществом, вызвано переходами электронов между энергетическими уровнями атомов. При взаимодействии электронов высокой энергии с атомом может произойти удаление электрона с внутренней оболочки (образование «вакансии»). В результате атом перейдет в ионизированное состояние. Однако для этого электрон пучка должен обладать определённой минимальной энергией, называемой критической энергией ионизации. Критическая энергия для каждой оболочки (K, L, M, N) своя, поэтому излучение, вызываемое переходом атома в нормальное состояние, является характеристическим, что позволяет изучать элементный состав материалов (рис. 11). Переход в нормальное состояние происходит благодаря заполнению вакансии электроном внешней оболочки [161].

Для электронного микроскопа существуют различные «приставки», фиксирующие данное характеристическое излучение. С помощью специализированных программных комплексов осуществляют обработку спектров с представлением результатов в виде элементного состава образца в массовых или атомных процентах [161].



Рисунок 11 – Пример спектра характеристического рентгеновского излучения, представленного в программном комплексе AzTEC

2.3 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Для определения температуры Кюри регистрировали пики на графиках нагрева и охлаждения, полученных методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Известно, что при прохождении ферромагнитного материала через точку Кюри происходит фазовый переход, что сопровождается резким изменением всего комплекса свойств материалов (в т.ч. теплоёмкости). Следовательно, применение данного метода для задачи определения значений температуры Кюри является обоснованным.

Для измерения температуры Кюри в представленном диссертационном исследовании использовали дифференциальный термический анализатор Netzsch 449C Jupiter. Образец помещали в платиновый тигель и устанавливали в подставку анализатора. Затем нагревали в воздушной среде от 25 до 600 °C со скоростями 10 и 20 °C/мин. Охлаждение проводили со скоростью 20 °C/мин.

2.4 Магнитометрия

Исследование магнитных характеристик производили на приборе Lab Quantum Design Physical Properties Measurement System (PPMS). Для исследования полевых зависимостей использовали внешнее поле 3Т. Прибор позволяет исследовать температурные зависимости магнитного момента при нагреве до 400 К, что является неактуальным для гексагональных ферритов, т.к., например, температура Кюри исходной матрицы гексаферрита бария составляет 445...455 °C.

Для проведения измерений образца использовали прошедший первичную характеризацию порошок. Для предотвращения перемещения частиц порошка в пространстве под действием внешнего магнитного поля образец капсулировали. Измерение полевых зависимостей образцов производили при температуре 300 К.

2.5 Векторный рефлектометр

Электродинамические параметры исследовали методом измерения с помощью коаксиальной линии передачи с помощью однопортового векторного рефлектометра CABAN 180 (Планар, Россия). Для измерения электродинамических параметров исследуемых материалов, использовали коаксиальную линию передачи с воздушным заполнением (рис. 12 и 13). Длина отрезка коаксиальной линии составляет 50 мм, диаметр внешнего проводника 7 мм, внутреннего 3 мм.



Рисунок 12 – Схема участка коаксиальной линии: 1 – исследуемый материал; 2 – внешний проводник; 3 – внутренний проводник; 4 – кольца из полистирола



Рисунок 13 – Фрагмент коаксиальной линии передачи

Частицы порошка исследуемого материала имели размер не более 0,1 мм. За счёт этого при заполнении пространства между внешним и внутренним проводником отрезка коаксиальной линии уменьшается вероятность появления пустот, которые могут повлиять на измеренные параметры. Исследуемый материал в коаксиальной линии с двух сторон зажимается полистироловыми кольцами шириной 2 мм. Поскольку диэлектрическая и магнитная проницаемость пенопласта в исследуемом диапазоне частот имеют значения $\varepsilon \sim 1,1$ и $\mu \sim 1$, то их влиянием при дальнейших расчётах можно пренебречь.

При заполнении отрезка коаксиальной линии передачи образцами материала, контролировали вес засыпаемого вещества. Использование порошкового материала позволяет не изготавливать образцы определённой формы, а за счёт мелкозернистой структуры, заполнять необходимый объём для измерения. Для расчета диэлектрической проницаемости для каждого образца материала было выполнено три измерения. Первое при согласованной нагрузке на конце измерительной линии, второе при подключенном коротком замыкании, третье при подключенном холостом ходу.

Выводы по главе 2

В результате выполнения работ по главе 2 данного диссертационного исследования был подобран комплекс оборудования, позволяющий успешно синтезировать (керамическим, соосаждением и золь-гель методом), проводить характеризацию и исследовать функциональные характеристики чистого и замещённого алюминием гексаферрита бария. Так как синтез предполагает высокотемпературную обработку материала при температурах от 100 до 1400 °C, были подобраны муфельные печи (для формирования ксерогеля, удаление остаточного углерода, ферритизации образцов при температурах до 1100 °C) и трубчатая печь (для ферритизации при температурах от 1100 до 1400 °C). С целью достижения воспроизводимости результатов температур-

ные обработки проводили по автоматизированным программам с использованием прецизионных регуляторов температур. Для контроля фазового состава использовали многофункциональный рентгеновский дифрактометр. Использование современных программных комплексов позволило успешно проводить обработку рентгенограмм и расчёт параметров кристаллической структуры. Для изучения морфологии полученных образцов выбран комплекс сканирующей электронной микроскопии. Контроль химического состава образцов осуществляли с метода рентгеноспектрального микроанализа. Для изучения функциональных характеристик были выбраны: метод дифференциальной сканирующей калориметрии (определение температуры Кюри), магнитометр (изучение параметров намагниченности) и векторный рефлектометр (исследование электрофизических параметров).

ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ ФЕРРИТОВ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

3.1 Обоснование выбора метода получения гексаферрита бария

При получении чистого и замещённого алюминием гексаферрита бария BaAl_xFe_{12-x}O₁₉ были опробованы методы: керамический, соосаждения и зольгель. В рамках данных методов использовали: карбонат бария (BaCO₃, «х.ч.»), оксид алюминия (Al₂O₃, «ч.»), оксид железа (III) (Fe₂O₃, «ос.ч.»), хлорид бария (BaCl₂, «ч.»), шестиводный хлорид железа (III) (FeCl₃·6H₂O, «ч.д.а.»), нитрат бария (Ba(NO₃)₂, «ч.д.а.»), девятиводный нитрат алюминия (Al(NO₃)₃·9H₂O, «х.ч.»), девятиводный нитрат железа (III) (Fe(NO₃)₃·9H₂O, «ч.»), одноводная лимонная кислота (C₆H₈O₇·H₂O, «ч.»), гидроксид калия (KOH, «ч.») и 25 мас. % водный раствор аммиака (NH₄OH_{(волн.}), «ч.д.а.»).

В первую очередь было решено получить чистый гексаферрит барита классическим керамическим методом. Для этого навески карбоната бария и оксида железа (III), взятые в стехиометрическом соотношении (табл. 2), тщательно перетирали в яшмовой ступке.

Таблица 2 – Состав шихты при получении BaFe₁₂O₁₉ керамическим методом, масс. %

BaCO ₃	Fe ₂ O ₃
17,08	82,92

Полученную смесь подвергали спеканию на воздухе в муфельной печи при температурах 900, 1000 и 1100 °C. Для установления фазового состава образцов применяли рентгеновский фазовый анализ, выполненный на многофункциональном дифрактометре Rigaku Ultima IV при скорости съёмки $1...5^{\circ}$ /мин. Рентгенограммы образцов приведены на рис. 14. Видно, что однофазный образец BaFe₁₂O₁₉ удаётся получить при температурах спекания 1100 °C и выше. Учитывая это и тот факт, что получение гексаферрита бария, замещённо-

го алюминием, требует более высоких температур, было решено получить образцы $BaAl_xFe_{12-x}O_{19}$ при степенях замещения x = 1, 2, 3 и 4 при температурах 1200, 1300 и 1400 °C. Из результатов рентгеновского фазового анализа (рис. 15-17) следует, что керамический метод не позволяет решить данную задачу.



Рисунок 14 – Порошковые рентгенограммы образцов BaFe₁₂O₁₉, полученных керамическим методом при 900, 1000 и 1100 °C в сравнении с литературными данными [162,163]



Рисунок 15 – Порошковые рентгенограммы образцов BaAl_xFe_{12-x}O₁₉, полученных керамическим методом при 1200 °C в сравнении с литературными данными [162–164]



Рисунок 16 – Порошковые рентгенограммы образцов BaAl_xFe_{12-x}O₁₉, полученных керамическим методом при 1300 °C в сравнении с литературными данными [162–164]



Рисунок 17 – Порошковые рентгенограммы образцов BaAl_xFe_{12-x}O₁₉, полученных керамическим методом при 1400 °C в равнении с литературными данными [162,164]

Можно предположить, что неудача при получении замещённого алюминием гексаферрита бария обусловлена кинетическим фактором – в силу большого размера частиц порошков BaCO₃, Al₂O₃ и Fe₂O₃, а также неравномерностью их распределения в шихте, температуры и продолжительности выдержки не хватает для достижения полной ферритизации материала. Исходя из вышесказанного, необходимо при синтезе твёрдых растворов в системе BaAl_xFe_{12-x}O₁₉ использовать методы, позволяющие получить более дисперсные и гомогенные смеси. Одним из подходов, позволяющих достигнуть данных целей, является метод соосаждения. В рамках данного метода брали навески хлоридов бария и железа в стехиометрическом соотношении (табл. 3), растворяли в минимальном количестве воды, и после смешивания растворов в смесь добавляли 25 мас. % водный раствор аммиака до значения pH = 8, затем концентрированным раствором гидроксида калия этот показатель доводили до 12 (контроль осуществляли по универсальной индикаторной бумаге).
Таблица 3 – Состав шихты при получении BaFe₁₂O₁₉ методом соосаждения, масс. %

BaCl ₂	FeCl ₃ ·6H ₂ O			
6,03	93,97			

По окончанию нейтрализации происходило выпадение объёмного осадка гидроксидов. Осадок отфильтровывали, тщательно отжимали и высушивали на воздухе. Затем остаток сушили при 120 °C в течение ночи и подвергали спеканию при 1350 °C в течение 5 часов. Рентгеновский фазовый анализ (рис. 18) показал, что полученный образец представляет собой смесь гексаферрита бария и гематита. Это можно объяснить тем, что при подщелачивании раствора не происходит полного высаживания гидроксида бария. Поэтому можно утверждать, что при получении методом соосаждения $BaAl_xFe_{12-x}O_{19}$ недостаточная или, наоборот, избыточная нейтрализация приведёт к неполному выделению гидроксида алюминия из раствора. Исходя из вышесказанного, было решено остановиться на методе золь-гель.



Рисунок 18 – Порошковая рентгенограмма образца BaFe₁₂O₁₉, полученного методом соосаждения при 1350 °C в сравнении с литературными данными [162,163]

3.2 Синтез BaFe_{12-х}Al_xO₁₉ золь-гель методом

В рамках данного подхода брали навески нитратов в стехиометрическом соотношении (табл. 4). Навеску лимонной кислоты брали в расчёте 3 моля кислоты на 1 моль суммарного количества нитратов. Навески растворяли в минимальном количестве воды, и полученные растворы смешивали в фарфоровой чашке (рис. 19а). Спустя 15 минут перемешивания при комнатной температуре смесь нейтрализовали (рис. 19б) путём добавления водного раствора аммиака до значения pH = 8 (контроль осуществляли по универсальной индикаторной бумаге). Затем раствор медленно упаривали на кипящей водяной бане, получаемая таким мёдообразная масса представлена на рис. 19в.

	1	1	1
Образец	$Ba(NO_3)_2$	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$
x = 0	5,11	0,00	94,89
<i>x</i> = 0,25	5,12	1,84	93,04
<i>x</i> = 0,50	5,13	3,68	91,19
<i>x</i> = 0,75	5,14	5,53	89,33
<i>x</i> = 1,00	5,14	7,38	87,47
<i>x</i> = 1,25	5,15	9,24	85,61
<i>x</i> = 1,50	5,16	11,11	83,73
<i>x</i> = 1,75	5,17	12,98	81,86
<i>x</i> = 2,00	5,17	14,85	79,97
x = 2,25	5,18	16,73	78,09
<i>x</i> = 2,50	5,19	18,62	76,19
x = 2,75	5,20	20,51	74,29
<i>x</i> = 3,00	5,20	22,41	72,39
<i>x</i> = 3,25	5,21	24,31	70,48
<i>x</i> = 3,50	5,22	26,22	68,57
<i>x</i> = 3,75	5,23	28,13	66,65
r = 4.00	5 23	30.05	64 72

Таблица 4 – Химический состав шихты, мас. %

Образующаяся мёдообразная масса предположительно представляет собой смесь нитратов бария, железа и алюминия, цитрата аммония и остатков воды. Фарфоровую чашку с полученной массой нагревали в муфельной печи. В ходе нагрева происходит окончательная дегидратация, термическое разложение цитрата аммония и нитратов. Кислород, образующийся при разложении нитратов, окисляет лимонную кислоту. В результате нагрева выделяется большое количество газов, в результате чего масса вспенивается. Предварительные исследования показали, что нагрев следует проводить медленно, так как при быстром проведении процесса (в течение 1...2 часов) масса сильно раздувается и может выпасть из чашки. Исходя из этого, осуществляли нагрев по следующей программе:

- 1) нагрев в течение 1 часа до $100 \, ^{\circ}$ С;
- 2) выдержка в течение 2 часов при 100 °С;
- 3) нагрев в течение 2 часа до 150 °С;
- 4) выдержка в течение 2 часов при 150 °С;
- 5) нагрев в течение 2 часа до 200 °С;
- 6) выдержка в течение 2 часов при 200 °С. Охлаждение вместе с печью.

В результате проведения данного процесса происходило формирование объёмного ксерогеля (рис. 19г). Ксерогель тщательно перетирали и переносили в фарфоровый тигель. С целью окисления остаточного углерода ксерогель нагревали в муфельной печи при 500 °C в течение 6 часов. Образующийся в итоге материал (рис. 19д) подвергали ферритизации в корундовом тигле. Внешний вид образующегося гексаферрита представлен на рис. 19е.



Рисунок 19а – Раствор нитратов и лимонной кислоты



Рисунок 196 – Раствор после нейтрализации



Рисунок 19в – Образовавшаяся масса после упаривания раствора



Рисунок 19г – Образовавшийся ксерогель



Рисунок 19д – Внешний вид образца после окисления остаточного углерода

Рисунок 19е – Внешний вид образца после ферритизации

В первую очередь методика была опробована на получении чистого гексаферрита бария. В качестве изменяемого параметра была выбрана температура ферритизации. Рентгеновский фазовый анализ (рис. 20) показывает, что для полного проведения ферритизации $BaFe_{12}O_{19}$ достаточна выдержка материала при 900 °C в течение 4 часов. Учитывая тот факт, что для получения $BaAl_xFe_{12-x}O_{19}$ априори требуется более высокая температура спекания, было решено проводить его ферритизацию при 1100 °C в течение 4 часов. Результаты рентгеновского фазового анализа подтверждают образование гексаферритной фазы и отсутствие примесных фаз (рис. 21-24).



Рисунок 20 – Порошковая рентгенограмма образцов BaFe₁₂O₁₉, полученных золь-гель методом, при различных температурах ферритизации в сравнении с литературными данными [162,163,165,166]



Рисунок 21 – Порошковая рентгенограмма образцов BaAl_xFe_{12-x}O₁₉ (при *x* = 0,25; 0,50; 0,75; 1,00), полученных золь-гель методом при 1100 °C в сравнении с литературными данными [162]



Рисунок 22 – Порошковая рентгенограмма образцов BaAl_xFe_{12-x}O₁₉ (при *x* = 1,25; 1,50; 1,75; 2,00), полученных золь-гель методом при 1100 °C в сравнении с литературными данными [162]



Рисунок 23 – Порошковая рентгенограмма образцов BaAl_xFe_{12-x}O₁₉ (при *x* = 2,25; 2,50; 2,75; 3,00), полученных золь-гель методом при 1100 °C в сравнении с литературными данными [162]



Рисунок 24 – Порошковая рентгенограмма образцов BaAl_xFe_{12-x}O₁₉ (при *x* = 3,25; 3,50; 3,75; 4,00), полученных золь-гель методом при 1100 °C в сравнении с литературными данными [162]

Рентгеноспектральный микроанализ показывает (табл. 5), что химический состав полученных образцов соответствует шихтовке. Графическое отображение результатов химического анализа приведено на рис. 25. С помощью комплекса сканирующей электронной микроскопии были получены микрофотографии образцов (рис. 26). Видно, что увеличением степени замещения происходит уменьшение размера частиц гексаферрита. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что золь-гель метод позволяет эффективно получать замещённый алюминием гексаферрит бария (вплоть до x = 4) в относительно мягких условиях без необходимости длительной выдержки образцов.

Степень	Элем	иентный состав,	ат.%	Брутто-формула	
замещения	Ba	Fe	Al	врупо-формула	
0	7,95	92,05	0,00	$Ba_{1,03}Fe_{11,97}O_{19}$	
0,25	7,96	89,20	2,85	$Ba_{1,03}Fe_{11,59}A1_{0,37}O_{19}$	
0,50	7,99	87,78	4,24	$Ba_{1,04}Fe_{11,41}Al_{0,55}O_{19}$	
0,75	7,94	86,49	5,58	$Ba_{1,03}Fe_{11,24}A1_{0,72}O_{19}$	
1,00	8,07	82,94	8,99	$Ba_{1,05}Fe_{10,78}Al_{1,17}O_{19}$	
1,25	8,07	81,71	10,22	$Ba_{1,05}Fe_{10,62}Al_{1,33}O_{19}$	
1,50	8,07	81,68	10,25	$Ba_{1,05}Fe_{10,62}Al_{1,33}O_{19}$	
1,75	7,93	78,14	13,93	Ba _{1,03} Fe _{10,16} Al _{1,81} O ₁₉	
2,00	7,63	75,65	16,72	$Ba_{0,99}Fe_{9,83}Al_{2,17}O_{19}$	
2,25	8,19	76,56	15,24	$Ba_{1,06}Fe_{9,95}Al_{1,98}O_{19}$	
2,50	8,14	74,14	17,72	$Ba_{1,06}Fe_{9,64}Al_{2,30}O_{19}$	
2,75	8,10	71,48	20,42	$Ba_{1,05}Fe_{9,29}Al_{2,65}O_{19}$	
3,00	8,04	68,89	23,07	$Ba_{1,05}Fe_{8,96}Al_{3,00}O_{19}$	
3,25	8,16	67,28	24,55	$Ba_{1,07}Fe_{8,79}Al_{3,21}O_{19}$	
3,50	7,95	64,83	27,23	$Ba_{1,04}Fe_{8,45}Al_{3,55}O_{19}$	
3,75	8,09	62,40	29,53	$Ba_{1,05}Fe_{8,11}Al_{3,84}O_{19}$	
4,00	8,05	60,72	31,24	$Ba_{1.05}Fe_{7.89}Al_{4.06}O_{19}$	

Таблица 5 – Химический анализ образцов $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$



Рисунок 25 – Сопоставление результатов рентгеноспектрального микроанализа образцов BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ с составом шихты



Рисунок 26 — Микрофотографии образцов $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$

3.3 Расчёт параметров кристаллической решетки

Расчет параметров кристаллической решетки производили в программном пакете PDXL. Для расчётов использовали приведенные в п. 3.2 дифрактограммы образцов порошков замещённого алюминием гексаферрита бария. Так как BaFe₁₂O₁₉ имеет гексагональную структуру [162], следовательно, и твёрдые растворы на его основе тоже. Для гексагональной структуры объем элементарной ячейки (*V*) вычисляется по формуле (21):

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2}a^2c,\tag{21}$$

где *а* и *с* – параметры кристаллической решётки. В табл. 6 приведены рассчитанные параметры кристаллической решётки в сравнении с литературными данными. На рис. 27 и 28 представлено графическое отображение полученных результатов.

r	a Å	c Å	VÅ ³
0 [162]	5,8928(3)	23,201(3)	698,74
0	5,8922(5)	23,2131(19)	697,9
0,25	5,8845(5)	23,181(2)	695,2
0,50	5,8799(4)	23,1538(18)	693,3
0,75	5,8744(2)	23,1275(11)	691,2
1,00	5,8685(4)	23,1039(18)	689,1
1,25	5,8628(5)	23,090(2)	687,3
1,50	5,8569(2)	23,0718(12)	685,4
1,75	5,8509(3)	23,0476(15)	683,3
2,00	5,8461(3)	23,0343(14)	681,8
2,25	5,8411(6)	23,014(2)	680,0
2,50	5,8363(3)	23,0124(17)	678,8
2,75	5,8323(3)	22,9957(16)	677,4
3,00	5,8239(2)	22,9590(13)	674,4
3,25	5,8179(4)	22,953(2)	672,8
3,50	5,8126(3)	22,9297(18)	670,9
3,75	5,8019(5)	22,903(2)	667,7
4,00	5,8002(10)	22,893(4)	667,0

Таблица 6 – Параметры кристаллической решётки образцов BaAl_xFe_{12-x}O₁₉



Рисунок 27 – Зависимость параметра структуры *а* от степени замещения алюминием *x* в BaFe_{12-*x*}Al_{*x*}O₁₉



Рисунок 28 – Зависимость параметра структуры *с* от степени замещения алюминием *x* в BaFe_{12-*x*}Al_{*x*}O₁₉

Из табл. 6 и рис. 27-28 видно, что с увеличением степени замещения ионов железа на ионы алюминия происходит уменьшение параметров структуры и объёма элементарной ячейки. Это можно объяснить меньшим радиусом иона Al^{3+} . Так при координационном числе равном четырём: $r(Al^{3+}) = 0,53$ Å, $r(Fe^{3+}) = 0,63$ Å [167]. С использованием метода наименьших квадратов была проведена линейная аппроксимация имеющихся данных и получены аналитические зависимости параметров *a* и *c* от степени замещения *x* (коэффициент достоверности аппроксимации $R^2 > 0,99$):

$$a = 5,8915 - 0,022759 \cdot x, \tag{22}$$

$$c = 23,192 - 0,075871 \cdot x. \tag{23}$$

3.4 Температура Кюри

Температуру Кюри находили методом дифференциального термического анализа, используя прибор Netzsch 449C Jupiter. Образцы в платиновом тигле нагревали на воздухе по следующей программе:

- 1) Нагрев от 25 до 30 °C со скоростью 10° /мин.
- 2) Выдержка в течение 15 минут.
- 3) Нагрев до $600 \,^{\circ}$ С со скоростью $10 \,^{\circ}$ /мин.
- 4) Охлаждение до 30 °C со скоростью 20 °/мин.
- 5) Выдержка в течение 30 минут.
- 6) Нагрев от 600 °C со скоростью 20 °/мин.
- 7) Охлаждение до $30 \,^{\circ}$ С со скоростью $20 \,^{\circ}$ /мин.

Значения температуры Кюри определяли по кривой нагрева образца при минимальной скорости (10 °/мин). На рис. 29 представлен пример кривой дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для образца BaFe₁₁AlO₁₉. Полученные результаты представлены в табл. 7 и на рис. 30.

Таблица 7 – Температура Кюри образцов замещенного алюминием гексаферрита бария

x	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
$T_{\rm C}$, °C	446,3	414	387	357	335	304	284	251	215



Рисунок 29 – Кривая нагрева ДСК (10 °/мин) образца ВаFe₁₁AlO₁₉



Рисунок 30 – Зависимость температуры Кюри образцов BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ от степени замещения алюминием *x*

Характер влияния степени замещения железа алюминием на значение температуры Кюри коррелирует с ранее опубликованными данными [31]. Уменьшение температуры Кюри можно объяснить заменой катиона Fe^{3+} (магнитный момент равен 5µB) диамагнитным катионом Al^{3+} . Замещение алюминием также снижает сверхобменное взаимодействие и нарушает магнитное упорядочение [114]. С использованием метода наименьших квадратов была проведена линейная аппроксимация имеющихся данных и получена аналитическая зависимость ($R^2 > 0,99$):

$$T_{\rm C} = 444, 1 - 55, 77 \cdot x. \tag{24}$$

3.5 Намагниченность и коэрцитивная сила

Для измерения намагниченности насыщения порошковых образцов их запаивали в пластиковые капсулы во избежание их перемещения под действием магнитного поля. Масса образцов составляла до 30 мг. Внешнее поле составляло 3 Т. Результаты измерений полевых зависимостей представлены на рис. 31а-в. На рис. 32-34 представлены зависимости намагниченности насыщения (M_s), остаточной намагниченности (M_r) и коэрцитивной силы (μ_0H_c) от степени замещения железа алюминием, соответственно. Численные значения данных параметров от величины *x* представлены в табл. 8.

Таблица 8 – Параметры намагниченности	образцов	BaFe _{12-x}	$_{r}Al_{r}O_{19}(x)$	от 0 до 4)
	o prode p		1 = 1 = 1 = 1 = 1 = 1	er e Ae .)

x	0	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00	3,50	4,00
$M_{\rm s}$, Am ² kg ⁻¹	58,5	60,3	51,8	42,35	33,67	24,96	17,34	13,46	8,4
M_r , Am ² kg ⁻¹	30,1	19,22	26,59	23,63	20,79	19,81	11,47	8,15	4,85
$\mu_0 H_c$, T	0,184	0,052	0,670	0,070	0,100	0,111	0,300	1,650	1,500



Рисунок 31а – Кривые намагничивания $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ (x от 0 до 1,0)



Рисунок 31б – Кривые намагничивания $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ (x от 1,5 до 2,5)



Рисунок 31в – Кривые намагничивания $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ (x от 3,0 до 4,0)



Рисунок 32 – Зависимость намагниченности насыщения образцов BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ от степени замещения *x*



Рисунок 33 – Зависимость остаточной намагниченности образцов BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ от степени замещения *x*



Рисунок 34 — Зависимость коэрцитивной силы образцов $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ от степени замещения x

В результате проведенного исследования установлено, что с ростом степени замещения алюминием происходит монотонное уменьшение намагниченности насыщения и остаточной намагниченности. Уменьшение данных параметров объясняется заменой катиона Fe^{3+} (магнитный момент $5\mu_B$) на диамагнитный катион Al^{3+} . Также замещение железа алюминием снижает сверхобменное взаимодействие и нарушает магнитное упорядочение [114].

При этом изменение значения коэрцитивной силы с увеличением степени замещения железа алюминием имеет более сложный характер. Это является следствием того, что данная характеристика весьма чувствительна к морфологии и размеру частиц материала, изучение чего не входило в перечень задач данного диссертационного исследования.

3.6 Электродинамические параметры

Электродинамические параметры исследовали методом измерения в диапазоне частот от 2 до 18 ГГц с помощью коаксиальной линии передачи с помощью однопортового векторного рефлектометра «ПЛАНАР» САВАN 180. На рис. 35а-б приведены частотные зависимости реальной и мнимой части диэлектрической проницаемости исследованных материалов. Дипольная поляризация, определяющая величину $\hat{\varepsilon}_r$, связана с ориентацией диполей во внешнем электрическом поле и обусловлена потерями на преодоление сил связи. Дипольный момент вычисляется по формуле:

$$M_q = er, (25)$$

где *е* – величина заряда диполя, Кл; *г* – радиус-вектор, направленный от центра тяжести отрицательного электрического заряда к центру тяжести положительного заряда, м.

Параметры ионов Fe³⁺, Al³⁺ и O²⁻ приведены в табл. 9. Результаты расчёта дипольных моментов пар ионов, приведенных в табл. 9, отображены на

90

рис. Зба-б. Общий дипольный момент кристалла будет определяться суммой дипольных моментов пар ионов Fe^{3+} и O^{2-} , Al^{3+} и O^{2-} . Так как дипольный момент для катиона бария и аниона кислорода равен нулю, пара $Ba^{2+}-O^{2-}$ нейтральная и не оказывает влияние на общее значение дипольного момента кристалла. В дипольном моменте расстояние *r* будет определяться ковалент-ными радиусами соответствующих элементов.

Параметр	Fe ³⁺	Al ³⁺	O ^{2–}
Электронная конфигурация	$3d^64s^2$	$3s^23p^1$	$2s^22p^4$
Радиус иона, пм	64(+3e)	51(+3e)	132(-2e)
Ковалентный радиус, пм	117	121	73
Электроотрицательность (шкала Полинга)	1,82	1,61	3,44

Таблица 9 – Параметры рассматриваемых ионов



Рисунок 35а – Зависимость реальной части диэлектрической проницаемости (є́r) образцов BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ от частоты



Рисунок 356 – Зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости (ϵ_r') образцов BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ от частоты



Рисунок 36а — Диполь для пары Fe^{3+} и O^{2-}



Рисунок 366 – Диполь для пары Al^{3+} и O^{2-}

Для пары Fe³⁺–O²⁻ ковалентный радиус равен: $r(Fe^{3+}-O^{2-}) = 117 + 73 = 190$ пм. Для пары Al³⁺–O²⁻ ковалентный радиус равен: $r(Al^{3+}-O^{2-}) = 121 + 73 = 194$ пм.

Поскольку значения заряда диполя для пар Fe³⁺–O^{2–} и Al³⁺–O^{2–} совпадают, а их ковалентные радиусы приблизительно равны, то согласно формуле (25) дипольные моменты этих пар также будут примерно равными. Это можно подтвердить тем, что в диапазоне частот 2–18 ГГц увеличение степени замещения железа на алюминий не приводит к существенному изменению диэлектрической проницаемости, значение реальной части изменяется от 3 до 6 (рис. 35а). Поскольку основной механизм поляризации обусловлен дипольной поляризацией, а дипольные моменты для пар Fe³⁺–O^{2–} и Al³⁺–O^{2–} приблизительно равны, поэтому и вклады в общую поляризацию практически одинаковы (рис. 36а-б). Диэлектрические потери определяются мнимой частью диэлектрической проницаемости ε'_{r} . При более низких частотах, когда преобладает дипольная поляризация, эти потери очень большие, так что ε'_{r} по модулю соизмеримо с ε'_{r} (рис. 356). При увеличении частоты ориентация диполей не успевает изменяться в соответствии с частотой приложенного поля, что приводит к уменьшения потерь и, как следствие, уменьшению мнимой части диэлектрической проницаемости.

Магнитная проницаемость изученных образцов $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ имеет особенности в тех же частотных диапазонах, что и диэлектрическая (рис. 37а-б). В материале спиновые и магнитные моменты сбалансированы так, что у каждого атома магнитный момент скомпенсирован. При помещении образца в магнитное поле внутри атома генерируются слабые индукционные токи по закону электромагнитной индукции Фарадея. В соответствии с законом Ленца, магнитный поток, создаваемый индукционными токами, направлен в противоположную сторону внешнему магнитному полю.



Рисунок 37а – Зависимость реальной части магнитной проницаемости µ'r от частоты



Рисунок 376 – Зависимость мнимой части магнитной проницаемости µ'' от частоты

Все исследуемые образцы вещества ведут себя как ферримагнетики. Изменение магнитной проницаемости с частотой можно объяснить с помощью теоремы Лармора. Поскольку в спокойном состоянии образцы вещества имеют свой собственный магнитный момент, который имеет небольшое значение и не оказывает существенного влияния на общее значение магнитной проницаемости образца. При помещении вещества во внешнее переменное магнитное поле по теореме Лармора начинается прецессия магнитного момента электронов. Поскольку магнитный момент решетки скомпенсирован, то основной вклад в общую магнитную проницаемость будут оказывать магнитные моменты электронов атомов алюминия.

Для алюминия, обладающего большим количеством электронов, с увеличением частоты увеличивается прецессия магнитного момента электронов и, как следствие, происходит увеличение реальной части магнитной проницаемости µ'. За счет небольшого магнитного момента самого алюминия, при увеличении его концентрации, это незначительно влияет на общее значение μ'_r . Увеличению значения (по модулю) мнимой части магнитной проницаемости μ''_r с ростом степени замещения железа алюминием также можно найти объяснение. Рост частоты приводит к увеличению прецессии магнитного момента электронов и росту затрачиваемой энергии для поддержания прецессии и, как следствие, увеличению потерь.

Как уже было сказано выше, для характеристики энергетических потерь в диэлектрике используют величину тангенса угла потерь (tgδ). Тангенс угла потерь определяется отношением активной мощности к реактивной при синусоидальном напряжении заданной частоты. На основе полученных значений комплексной диэлектрической проницаемости исследованных образцов были рассчитаны величины tgδ по формуле:

$$tg\delta = \frac{\varepsilon_r^{"}}{\varepsilon_r^{'}}.$$
 (26)

Рассчитанные значения тангенса диэлектрических потерь приведены на puc. 38. Данные величины сопоставимы со значениями tgδ, приведенными в pаботах [168,169] для чистого гексаферрита бария. В данных источниках использовали другой метод измерения, а именно, метод Никольсона–Росса [170]. В качестве измерительной линии был выбран отрезок прямоугольного волновода, который работает в диапазоне частот от 8 до 12 ГГц. При измерении электродинамических параметров материалов, исследуемых в данном диссертационном исследовании, использовали однопортовый метод измерения. В качестве измерительной линии был выбран отрезок коаксиальной линии передачи. За счет использования коаксиальной линии передачи был существенно увеличен диапазон измерений.

Значения тангенса диэлектрических потерь до 2 ГГц очень велико и имеет отрицательное значение, что говорит о том, что в данном диапазоне частот электромагнитная волна полностью затухает. При увеличении частоты электромагнитная волна свободно распространяется в коаксиальной линии передачи. Минимумы на частоте 6 ГГц обусловлены длиной измерительной линии передачи.



Рисунок 38 – Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь образцов BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ от частоты

Из рис. 38 видно, в диапазоне частот от 2 до 6 ГГц, тангенс угла диэлектрических потерь исследованных образцов уменьшается с ростом частоты. В диапазоне частот от 8 до 18 ГГц данная величина достигает своего постоянного значения, что говорит о том, что электромагнитная волна, при распространении в линии передачи постепенно затухает. Это подтверждается частотами зависимостями, приведёнными в работе [169]. Из них видно, что с увеличением замещения железа алюминием коэффициент передачи существенно уменьшается с увеличением степени замещения, то есть происходит увеличение мнимой части диэлектрической проницаемости. Как следствие, происходит увеличение значения тангенса диэлектрических потерь, что видно в диапазоне частот от 2 до 8 ГГц. Постоянное значение tgδ показывает, что электромагнитная волна полностью поглотилась в материале и не распространяется в линии. Данное явление можно использовать при проектировании согласованных нагрузок для устройств СВЧ-диапазона, поскольку в заданном диапазоне обеспечивается стабильное затухание.

Выводы по главе 3

По итогу выполнения работ в рамках главы 3 данного диссертационного исследования было проведено изучение параметров кристаллической структуры и функциональных характеристик чистого и замещённого алюминием гексаферрита бария. К числу изученных характеристик относятся: температура Кюри, намагниченность насыщения, остаточная намагниченность, коэрцитивная сила, комплексные диэлектрические и магнитные проницаемости, а также тангенс угла диэлектрических потерь.

Обнаружено линейное уменьшение параметров кристаллической структуры с ростом степени замещения железа алюминием, и, как следствие, уменьшение элементарного объёма ячейки гексаферрита. Также с ростом степени замещения линейно уменьшается значение температуры Кюри. Отмечено монотонное уменьшение значений намагниченности насыщения и остаточной намагниченности. Вместе с тем, обнаружить явную связь между коэрцитивной силой и концентрацией алюминия не удалось.

Отмечено, что с ростом степени замещения железа алюминием происходит рост реальной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости образцов. С другой стороны, рост концентрации алюминия на комплексную магнитную проницаемость заметного влияния не оказывает. Наконец, с ростом степени замещения увеличивается тангенс угла диэлектрических потерь.

98

выводы

- Подобран комплекс экспериментального оборудования, обеспечивающего реализацию ряда методов получения керамики на основе гексаферритов, а именно: керамический метод, метод соосаждения, зольгель (цитратный) метод. Проведён синтез гексаферрита бария с применением данных подходов. Установлено, что формирование гомогенного гексаферрита бария в случае реализации золь-гель метода происходит уже при 900 °C.
- 2) Отработаны комплексы физико-химических параметров, обеспечивающие гарантированное получение гомогенных твердых растворов на основе гексаферрита бария с высокими степенями замещения железа алюминием BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ (x от 0 до 4) золь-гель методом.
- 3) Установлена взаимосвязь содержания алюминия в матрице гексаферрита бария с параметрами кристаллической структуры образцов. Выявлено влияние степени замещения алюминием железа в гексаферрите бария $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ при *x* от 0 до 4 на кристаллическую структуру: повышение концентрации алюминия ведет к монотонному снижению параметров кристаллической решетки от *a* = 5,8922(5) Å, *c* = 23,2132(19) Å, для состава $BaFe_{12}O_{19}$ до от *a* = 5,8002(10) Å, *c* = 22,893(4) Å для состава $BaFe_8Al_4O_{19}$.
- 4) Определена зависимость магнитных характеристик от степени замещения алюминием *x*. Обнаружено линейное уменьшение температуры Кюри с 446 до 215 °C при увеличении *x*. Установлено, что намагниченность насыщения монотонно снижается с ростом степени замещения: от 60 $A \cdot m^2/k\Gamma$ для состава $BaFe_{12}O_{19}$ до 8 $A \cdot m^2/k\Gamma$ для состава $BaFe_8Al_4O_{19}$. Аналогично, с ростом *x* от 0 до 4 монотонно снижается остаточная намагниченность с 30 до 5 $A \cdot m^2/k\Gamma$. Определенного влияния степени замещения на коэрцитивную силу не выявлено.

5) Изучение электродинамических характеристик полученных материалов в диапазоне от 2 до 18 ГГц позволило впервые определить влияние степени замещения алюминием в BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ на диэлектрическую проницаемость: установлено увеличение значений реальной части диэлектрической проницаемости (от 3 для состава BaFe₁₂O₁₉ до 6 для состава BaFe₈Al₄O₁₉) и мнимой части диэлектрической проницаемости (от 0,01 для состава BaFe₁₂O₁₉ до 0,1 для состава BaFe₈Al₄O₁₉). Значительного изменения значений магнитной проницаемости для линейки составов не обнаружено. Расчёт тангенса угла диэлектрических потерь показал, что данная величина сопоставима со значениями для BaFe₁₂O₁₉. С увеличением замещения железа алюминием происходит увеличение мнимой части диэлектрической проницаемости и, как следствие, рост значения tgδ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Serrà A. et al. Photocatalytic treatment of natural waters. Reality or hype? The case of cyanotoxins remediation // Water Res. 2021. Vol. 188.
- Medhi R., Marquez M.D., Lee T.R. Visible-Light-Active Doped Metal Oxide Nanoparticles: Review of their Synthesis, Properties, and Applications // ACS Appl. Nano Mater. 2020. Vol. 3, № 7. P. 6156–6185.
- Gratzel M. Mesoporous oxide junctions and nanostructured solar cells // Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 1999. Vol. 4. P. 314–321.
- Hadei M. et al. A comprehensive systematic review of photocatalytic degradation of pesticides using nano TiO2 // Environ. Sci. Pollut. Res. Environmental Science and Pollution Research, 2021. Vol. 28, № 11. P. 13055–13071.
- Pascariu P., Homocianu M. ZnO-based ceramic nanofibers: Preparation, properties and applications // Ceramics International. Elsevier Ltd, 2019. Vol. 45, № 9. P. 11158–11173.
- Saad S.R. et al. Self-Cleaning Technology in Fabric: A Review // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2016. Vol. 133, № 1.
- Verbič A., Gorjanc M., Simončič B. Zinc oxide for functional textile coatings: Recent advances // Coatings. 2019. Vol. 9, № 9. P. 550.
- Montazer M., Amiri M.M. ZnO Nano Reactor on Textiles and Polymers: Ex-Situ ZnO Nano Reactor on Textiles and Polymers: Ex-Situ and In-Situ Synthesis, Application and Characterization // J. Phys. Chem. B. 2014. Vol. 118, № 6. P. 1453–1706.
- Talaat A. et al. Review on soft magnetic metal and inorganic oxide nanocomposites for power applications // J. Alloys Compd. Elsevier, 2021. Vol. 870. 159500.
- Thakur P. et al. A review on MnZn ferrites: Synthesis, characterization and applications // Ceramics International. Elsevier Ltd, 2020. Vol. 46, № 10. P. 15740–15763.

- de Julián Fernández C. et al. Progress and prospects of hard hexaferrites for permanent magnet applications // J. Phys. D. Appl. Phys. 2021. Vol. 54, № 15. 153001.
- Narang S.B., Pubby K. Nickel Spinel Ferrites: A review // J. Magn. Magn. Mater. Elsevier B.V., 2021. Vol. 519. 167163.
- Houbi A. et al. Microwave absorbing properties of ferrites and their composites: A review // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. Elsevier B.V., 2021. Vol. 529. 167839.
- 14. Chandel M. et al. A review on structural, electrical and magnetic properties of Y-type hexaferrites synthesized by different techniques for antenna applications and microwave absorbing characteristic materials // AIMS Mater. Sci. 2020. Vol. 7, № 3. P. 244–268.
- Srinivasan G. et al. Ferrite-piezoelectric heterostructures for microwave and millimeter devices: Recent advances and future possibilities // J. Japan Soc. Powder Powder Metall. 2014. Vol. 61. P. 25–29.
- Mallmann E.J.J. et al. Yttrium iron garnet: Properties and applications review// Solid State Phenom. 2013. Vol. 202. P. 65–96.
- 17. Urdă A. et al. Co and Ni ferrospinels as catalysts for propane total oxidation
 // Catal. Commun. Elsevier, 2009. Vol. 10, № 13. P. 1651–1655.
- Xu A. et al. Activity and leaching features of zinc-aluminum ferrites in catalytic wet oxidation of phenol // J. Hazard. Mater. Elsevier, 2007. Vol. 147, № 1–2. P. 449–456.
- Faungnawakij K. et al. Hydrogen production from dimethyl ether steam reforming over composite catalysts of copper ferrite spinel and alumina // Appl. Catal. B Environ. Elsevier, 2007. Vol. 74, № 1–2. P. 144–151.
- Dantas J. et al. Biodiesel production evaluating the use and reuse of magnetic nanocatalysts Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ synthesized in pilot-scale // Arab. J. Chem. Elsevier B.V., 2020. Vol. 13, № 1. P. 3026–3042.
- 21. Sharifianjazi F. et al. Magnetic CoFe₂O₄ nanoparticles doped with metal ions: A review // Ceramics International. Elsevier Ltd, 2020. Vol. 46, № 11. P. 18391–18412.

- Ashok A., Kennedy L.J. Magnetically Separable Zinc Ferrite Nanocatalyst for an Effective Biodiesel Production from Waste Cooking Oil // Catal. Letters. Springer US, 2019. Vol. 149, № 12. P. 3525–3542.
- 23. Bayon A. et al. Experimental, computational and thermodynamic studies in perovskites metal oxides for thermochemical fuel production: A review // International Journal of Hydrogen Energy. Elsevier Ltd, 2020. Vol. 45, № 23. P. 12653–12679.
- Zeng Z. et al. Rare-earth-containing perovskite nanomaterials: Design, synthesis, properties and applications // Chem. Soc. Rev. Royal Society of Chemistry, 2020. Vol. 49, № 4. P. 1109–1143.
- Khan R. et al. Role of perovskites as a bi-functional catalyst for electrochemical water splitting: A review // Int. J. Energy Res. 2020. Vol. 44, № 12. P. 9714–9747.
- 26. Manos D., Miserli K., Konstantinou I. Perovskite and spinel catalysts for sulfate radical-based advanced oxidation of organic pollutants in water and wastewater systems // Catalysts. 2020. Vol. 10, № 11. 1299.
- 27. Feng J. et al. Al substituted Ba ferrite films with high coercivity and excellent squareness for low noise perpendicular recording layer // J. Appl. Phys. 1999. Vol. 85, № 8. P. 6139–6141.
- 28. Zhou X.Z. et al. Co-Sn substituted barium ferrite particles // J. Appl. Phys. 1994. Vol. 75, № 10. P. 5556–5558.
- Qiu J. et al. Effect of aluminum substitution on microwave absorption properties of barium hexaferrite // J. Appl. Phys. 2005. Vol. 98, № 10. 103905.
- 30. Feng J. et al. Effects of Al substitution for Fe in Ba ferrite thin films // J. Magn. Magn. Mater. 1999. Vol. 193, № 1. P. 152–154.
- Ustinov A.B. et al. Al substituted Ba-hexaferrite single-crystal films for millimeter-wave devices // J. Appl. Phys. 2009. Vol. 105, № 2. 023908.

- 32. Huang J. et al. One-step synthesis of phosphorus/oxygen co-doped g-C₃N₄/anatase TiO₂ Z-scheme photocatalyst for significantly enhanced visible-light photocatalysis degradation of enrofloxacin // J. Hazard. Mater. Elsevier B.V., 2020. Vol. 386. 121634.
- 33. Albanese G., Asti G., Batti P. On the effects of partial substitution of Fe by Ga in SrFe₁₂O₁₉ // Nuovo Cim. B Ser. 10. 1968. Vol. 58, № 2. P. 467–479.
- 34. Thongmee S. et al. Fluctuations in the Local Fields Due to Al³⁺ Ions Substitution in the M-Type Barium Hexaferrites, BaFe_{12-x}Al_xO₁₂ // Int. J. Mod. Phys. B. 1998. Vol. 12, № 27 & 28. P. 2847–2855.
- 35. Kubo O., Ogawa E. Barium ferrite particles for high density magnetic recording // J. Magn. Magn. Mater. 1994. Vol. 134, № 2. P. 376–381.
- 36. Pavlova S.G., Balbashov A.M., Rybina L.N. Single crystal growth from the melt and magnetic properties of hexaferrites-aluminates // J. Cryst. Growth. North-Holland, 2012. Vol. 351, № 1. P. 161–164.
- 37. Vinnik D.A. et al. Structural and millimeter-wave characterization of flux grown Al substituted barium hexaferrite single crystals // Ceram. Int. Elsevier Ltd, 2015. Vol. 41, № 10. P. 12728–12733.
- 38. Sehar F. et al. Co-existence of Ferroelectric and Ferromagnetic Properties of Bi⁺³ Substituted M-type Barium Hexaferrites // J. Supercond. Nov. Magn. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2020. Vol. 33, № 7. P. 2073–2086.
- Ahmed A. et al. Effect of aluminium substitution on low energy electrodynamics of barium-lead M-type hexagonal ferrites // J. Phys. Conf. Ser. 2019. Vol. 1389. P. 012044.
- Aisiyah M.C., Zainuri M., Ristiani D. Magnetic and microwave absorbing properties of Zn-substituted Barium M-Hexaferrite in X-band frequency range // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2019. Vol. 496. 012024.
- 41. Xu Z. et al. 3D graphene aerogel composite of 1D-2D Nb₂O₅-g-C₃N₄ heterojunction with excellent adsorption and visible-light photocatalytic performance // J. Colloid Interface Sci. Academic Press Inc., 2020. Vol. 563. P. 131–138.

- 42. Karthik P., Naveen Kumar T.R., Neppolian B. Redox couple mediated charge carrier separation in g-C₃N₄/CuO photocatalyst for enhanced photocatalytic H2 production // Int. J. Hydrogen Energy. Elsevier Ltd, 2020. Vol. 45, № 13. P. 7541–7551.
- Gao X. et al. Enhanced photocatalytic activity of ZnO/g-C₃N₄ composites by regulating stacked thickness of g-C₃N₄ nanosheets // Environ. Pollut. Elsevier Ltd, 2020. Vol. 257. 113577.
- 44. Liu D. et al. ZIF-67-Derived 3D Hollow Mesoporous Crystalline Co₃O₄
 Wrapped by 2D g-C₃N₄ Nanosheets for Photocatalytic Removal of Nitric Oxide // Small. 2019. Vol. 15, № 31. 1902291.
- 45. Devi M. et al. Fabrication of nanostructured NiO/WO₃ with graphitic carbon nitride for visible light driven photocatalytic hydroxylation of benzene and metronidazole degradation // New J. Chem. 2019. Vol. 43, № 36. P. 14616–14624.
- 46. Chen K. et al. Electronic structure of heterojunction MoO₂/g-C₃N₄ catalyst for oxidative desulfurization // Appl. Catal. B Environ. Elsevier B.V., 2018. Vol. 238. P. 263–273.
- 47. Wang S. et al. High coercivity in mechanically alloyed BaFe₁₀Al₂O₁₉ // J. Magn. Magn. Mater. 2000. Vol. 219, № 2. P. 206–212.
- El-Sayed S.M. et al. Magnetic behavior and dielectric properties of aluminum substituted M-type barium hexaferrite // Phys. B Condens. Matter. Elsevier B.V., 2013. Vol. 426. P. 137–143.
- 49. Albanese G., Carbucicchio M., Deriu A. Substitution of Fe³⁺ by Al³⁺ in the Trigonal Sites of M-Type Hexagonal Ferrites // Nuovo Cim. B. 1973. Vol. 15, № 2. P. 147–158.
- Савельев И.В. Курс общей физики, Т.2. Электричество и магнетизм. Волны. Оптика. // изд. 2-е, перер. Москва: «Наука». Главная редакция физико-математической литературы, 1982. 496 стр.

- Детлаф А.А., Яворский Б.М., Милковская Л.Б. Курс физики (в трёх томах). Т. П. Электричество и магнетизм // изд. 4-е, перер. Москва: «Высшая школа», 1977. 375 стр.
- 52. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Т.3: Электричество и магнетизм // Москва: «Физматлит», 2014. 540 стр.
- 53. Такэси Т. Ферриты //Москва: «Металлургия», 1964. 195 стр.
- 54. Курбатов В.П. Методические указания к лабораторным работам по магнетохимии // Ростов-на-Дону: Изд. РГУ, 1993. 30 стр.
- 55. Yalçın O. Ferromagnetic Resonance Theory and Applications // ed. Yalçın O. Rijeka: InTech, 2013. P. 10–55.
- Ситидзе Ю., Сато Х. Ферриты / под ред. И.И.Петрова. Москва: «МИР», 1960. 408 стр.
- 57. Киселёв А.А., Френкель Е.Э. Ферромагнетики, свойства, применение // Вольск: Военный институт материального обеспечения, 2004. 10 стр.
- 58. Киренский Л.В. Ферромагнетизм и его применение // Москва: Государственное учебно-педагогическое издательство министерства просвещения РСФСР, 1957. 104 стр.
- Кужир П.Г., Юркевич Н.П., Савчук Г.К. Ферромагнетики и их свойства // Минск: Изд. БНТУ, 2010. 21 стр.
- 60. Hosokawa M. et al. Handbook Nanoparticle Technology. Second. Amsterdam, Oxford: Elsevier, 2012. 703 p.
- 61. Алпатов Н.И. Ферриты в электронных схемах // Москва: Военное издательство министерства обороны СССР, 1962. 112 стр.
- 62. Куневич А.В., Подольский А.В., Сидоров И.Н. Магниты и магнитные свойства // Ферриты. Санкт-Петербург: «Лик», 2004. 361 стр.
- 63. Канева И.И. Ферритовые материалы и компоненты магнитоэлектроники // под ред. Летюка Л.М. Москва: Изд. МИСиС, 2005. 155 стр.
- 64. Я.Г. Дорфман. Итоги науки // Физико-математические науки, Антиферромагнетизм и ферриты. Москва: Изд. Академии наук СССР, 1962. 217 стр.

- Вейн Я., Смит и Х. Ферриты // под ред. Ю.П.Ирхина, И.Е.Старацева. Москва: Издательство иностранной литературы, 1962. 504 стр.
- Смоленский Г.А., Леманов В.В. Ферриты и их техническое применений // Ленинград: Наука, 1975. 220 стр.
- Журавлев Г.И. Химия и технология ферритов // Ленинград: «Химия», 1970. 192 стр.
- 68. Goto Y., Takada T. Phase Diagram of the System BaO-Fe₂O₃ // Am. Ceram.
 Soc. 1959. Vol. 43, № 3. P. 150–153.
- 69. Летюк Л.М., Журавлев Г.И. Химия и технология ферритов: учебное пособие для вузов // Ленинград: «Химия», 1983. 253 стр.
- 70. Винник Д.А.. Фазовая диаграмма системы BaO-PbO-Fe₂O₃ // Вестник Южно-Уральского Государственного Университета. Серия «Металлургия», 2017. Ч. 9, № 3. стр. 48–58.
- 71. Batti P. Diagrammi di stato stracture e comportamento magnetico del ferriti esagonali // Ceramurqia. 1976. Vol. 6, № 1. P. 11–16.
- 72. Ситников А.Ф., Богдан Б.Н. Свойства, технология ферритовых постоянных магнитов и их применение // Электротехническая промышленность. 1989. Ч. 20, № 7. стр. 1–52.
- 73. Kumar S., Supriya S., Kar M. Multiple electrical phase transitions in Al substituted barium hexaferrite // J. Appl. Phys. 2017. Vol. 122, № 22 P. 1–10.
- 74. Carol Trudel T.T. et al. Structural, Dielectric, and Magneto-Optical Properties of Al-Cr Substituted M-Type Barium Hexaferrite // Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci. 2019. Vol. 216, № 16. P. 1–9.
- 75. Винник Д.А. Получение монокристаллов гексаферрита бария свинца из раствора // Вестник Южно-Уральского Государственного Университета. Серия «Металлургия». 2016. Ч. 16, № 1. стр. 7–12.
- Альтман Б.А. Постоянные магниты // 2-е изд., доп., под ред. Пятина Ю.М. Москва: «Энергия», 1980. 245 стр.

- 77. Morisako A., Matsumoto M., Naoe M. Properties of c-axis oriented Ba-ferrite sputtered films // J. Magn. Magn. Mater. Elsevier, 1999. Vol. 193, № 1-3. P. 110-113.
- Vinnik D.A. et al. Growth, structural and magnetic characterization of Znsubstituted barium hexaferrite single crystals // Mater. Chem. Phys. Elsevier, 2015. Vol. 163. P. 416–420.
- 79. А. Г. Гуревич. Ферриты на сверхвысоких частотах // Москва: Государственное издательство физико-математической литературы, 1960. 409 стр.
- Chen Z. et al. Structure, magnetic, and microwave properties of thick Bahexaferrite films epitaxially grown on GaN/Al2O3 substrates // Appl. Phys. Lett. 2010. Vol. 96, № 24. P. 3–6.
- Гусев Ю.А. Основы диэлектрической спектроскопии // Казань: Изд. КГУ, 2008. 112 стр.
- 82. Щербаченко Л.А., Карнаков В.А., Марчук С.Д. Исследование комплексной диэлектрической проницаемости твёрдых диэлектриков при радиочастотах // Иркутск: Изд. ИГУ, 2005. 13 стр.
- 83. Erchak M., Fankuchen I., Ward R. Reaction between Ferric Oxide and Barium Carbonate in the Solid Phase. Identification of Phases by X-Ray Diffraction // J. Am. Chem. Soc. 1946. Vol. 68, № 10. P. 2085–2093.
- 84. Позин М.Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, оксилов и кислот) // изд 4-е, испр. Ленинград: «Химия», 1974. 792 стр.
- Went J., Rathenau P. Structure of Ferrites // Phys. Tech. Rev. 1958. Vol. 1.
 P. 12–18.
- 86. Сикстус К., Кроненберг К., Тензер Р. Магнитная структура ферромагнетиков (сборник статей) // под ред. Вонсовского С.В. Москва: Издательство иностранной литературы, 1959. 362–366 стр.
- 87. Сафантьевский А.Л.П. феррошпинели С.С. состояние и перспективы развития. Поликристаллические феррошпинели СВЧ. Современное состояние и перспективы развития // Обзоры по электронной технике. 1979. Ч. 6, № 9. стр. 32.
- 88. Торопов Н.А. Диаграммы состояния силикатных систем. Выпуск первый. Двойные системы // Москва: «Наука», 1965. 822 стр.
- Cobos M.A. et al. Effect of preparation methods on magnetic properties of stoichiometric zinc ferrite // J. Alloys Compd. Elsevier Ltd, 2020. Vol. 849. 156353.
- 90. Fan L. et al. A comparative study of microstructure, magnetic, and electromagnetic properties of Zn₂W hexaferrite prepared by sol-gel and solid-state reaction methods // J. Sol-Gel Sci. Technol. Springer US, 2020. Vol. 96, № 3. P. 604–613.
- 91. Thakur P. et al. Manganese Zinc Ferrites: a Short Review on Synthesis and Characterization // J. Supercond. Nov. Magn. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2020. Vol. 33, № 6. P. 1569–1584.
- 92. Rekhila G., Trari M. Physical properties of the ferrites NiFe_{2-x}Mn_xO₄ (0 ≤ x ≤ 2) prepared by sol-gel method // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2021. Vol. 32, № 2. P. 1897–1906.
- Belous A. et al. Al-doped yttrium iron garnets Y₃AlFe₄O₁₂: Synthesis and properties // J. Alloys Compd. Elsevier Ltd, 2021. Vol. 856. 158140.
- 94. Kaykan L. et al. Tailoring of structural and magnetic properties of nanosized lithium ferrites synthesized by sol-gel self-combustion method // Appl. Nanosci. Springer International Publishing, 2020. Vol. 10, № 12. P. 4577–4583.
- 95. Сноек Я. Исследования в области новых ферромагнитных материалов // Москва: Издательство иностранной литературы, 1949. 222 стр.
- 96. Prabhu S. et al. Preparation of Cr³⁺-Substituted NiFe₂O₄ Nanoparticles and Its Microwave Absorption Properties // J. Supercond. Nov. Magn. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2019. Vol. 32, № 5. P. 1423–1429.

- 97. Chaudhari N.D. et al. Studies on initial permeability and loss factor in Ni-Zn ferrites synthesized by oxalate precursors // Mater. Res. Bull. Elsevier Ltd, 2010. Vol. 45, № 11. P. 1713–1719.
- 98. Del Toro R.S. et al. Synthesis of SrFe(Al)O₃-δ–SrAl₂O₄ nanocomposites via green route // Nano-Structures and Nano-Objects. Elsevier B.V., 2020. Vol. 22. P. 100437.
- 99. He Y., Pan S., Yu J. Research on magnetic and microwave absorbing properties of Co2Y ferrite fabricated by sol-gel process // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2020. Vol. 96, № 3. P. 521–528.
- 100. Awati V., Badave K., Bobade D. Effect of Tb³⁺ substitution on structural, optical and magnetic properties of NiCuZnFe₂O₄ prepared by sol–gel route // Indian J. Phys. 2021. Vol. 95, № 9.
- 101. Junaid M. et al. Structural, spectral, dielectric and magnetic properties of indium substituted copper spinel ferrites synthesized via sol gel technique // Ceram. Int. Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l., 2020. Vol. 46, № 17. P. 27410–27418.
- 102. Arifuzzaman M. et al. Structural and magnetic properties of nanocrystalline Ni_{0.7-x}Cu_xCd_{0.3}Fe₂O₄ prepared through Sol-gel method // Mater. Charact. Elsevier Inc, 2021. Vol. 171, № January 2021. 110810.
- 103. Majid F. et al. Synthesis and characterization of NiFe₂O₄ ferrite: Sol-gel and hydrothermal synthesis routes effect on magnetic, structural and dielectric characteristics // Mater. Chem. Phys. Elsevier B.V., 2021. Vol. 258, № January 2021. 123888.
- 104. Chakrabarty S. et al. Sol-gel derived cobalt containing Ni–Zn ferrite nanoparticles: Dielectric relaxation and enhanced magnetic property study // Mater. Chem. Phys. Elsevier B.V., 2021. Vol. 259, № February 2021. 124193.
- 105. Arshad M.I. et al. Impact of Mg doping on structural, spectral and dielectric properties of Cd–Cu nano ferrites prepared via sol-gel auto combustion method // Phys. B Condens. Matter. Elsevier B.V., 2020. Vol. 599, № December. 412496.

- 106. Diliautas R. et al. Reinspection of formation of BiFe_{1-x}Mn_xO₃ solid solutions via low temperature sol-gel synthesis route // Solid State Sci. 2021. Vol. 111, N
 August 2020. P. 1–6.
- 107. Zhang H., Kajiyoshi K. Hydrothermal synthesis and size-dependent properties of multiferroic bismuth ferrite crystallites // J. Am. Ceram. Soc. 2010. Vol. 93, № 11. P. 3842–3849.
- 108. Chen M. et al. Magnetic properties of barium ferrite prepared by hydrothermal synthesis // Key Eng. Mater. 2015. Vol. 655. P. 178–181.
- 109. Fariñas J.C. et al. Microwave-assisted solution synthesis, microwave sintering and magnetic properties of cobalt ferrite // J. Eur. Ceram. Soc. Elsevier Ltd, 2018. Vol. 38, № 5. P. 2360–2368.
- Lagashetty A. et al. Synthesis, characterization and studies of BaFe₂O₄/PMMA nanocomposite // Polym. Bull. Springer Berlin Heidelberg, 2020.
- 111. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов // М: Машиностроение, 2007. 471 стр.
- 112. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // М.: Изд. дом МИСиС, 2011. 378 стр.
- 113. Мержанов А.Г. Концепция развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-технического прогресса // Черноголовка: «Территория», 2003. 367 стр.
- 114. Harward I. et al. Physical properties of Al doped Ba hexagonal ferrite thin films // J. Appl. Phys. 2013. Vol. 113, № 4. P. 12.
- 115. Díaz-Castañón S. et al. Oriented PbFe₁₂O₁₉ thin films prepared by pulsed laser deposition on sapphire substrate // Mater. Lett. North-Holland, 2001. Vol. 47, № 6. P. 356–361.

- 116. Dalawai S.P. et al. A review of spinel-type of ferrite thick film technology: fabrication and application // J. Mater. Sci. Mater. Electron. Springer US, 2019. Vol. 30, № 8. P. 7752–7779.
- 117. Майссел Л., Глэнг Р. Технология тонких пленок. В двух частях. Ч. 1. // М.: «Советское радио», 1977. 664 стр.
- 118. Жигалина О.М. Материалы микроэлектроники: тонкие пленки для интегрированных устройств // М.: Изд. МГТУ им. Баумана, 2017. 124 стр.
- 119. Дунюшкина Л.А. Введение в методы получения пленочных электролитов для твердооксидных топливных элементов // Екатеринбург: Изд. УрО РАН. 2015. 126 стр.
- 120. Третьяков Ю.Д., Путляев В.И. Введение в химию твердофазных материалов // М.: «Наука» 2006. 399 стр.
- 121. Nevriva M. Crystal Growth of Mg- and Ti-substituted Hexagonal Ferrites from PbO-B₂O₃ Based Melts // Cryst. Res. Technol. 1966. Vol. 5, № 9. P. 12–15.
- 122. Shlyk L. et al. Single crystal growth, structural characteristics and magnetic properties of chromium substituted M -type ferrites // Solid State Sci. 2015. Vol. 50. P. 23–31.
- 123. Balbashov A.M. et al. Single crystals growth of hexaferrits M-type MTi_xCo_xFe_{12-2x}O₁₉ (M = Ba, Sr) by floating zone and investigation of their magnetic and magnetoelectric properties // Low Temp. Phys. 2017. Vol. 43, № 8. P. 971–976.
- 124. Винник Д.А. Термодинамический анализ возможности использования расплавов системы BaO-Na₂O-Fe₂O₃ для выращивания кристаллов гексаферрита бария // Вестник Южно-Уральского Государственного Университета. Серия «Металлургия». 2017. Vol. 17, № 3. Р. 34–35.
- 125. Юсупова Л.И. et al. Получение BaFe₁₂O₁₉ из высокотемпературного раствора // Вестник Совета молодых учёных и специалистов Челябинской области. 2015. Ч. 4, № 11. С. 57–61.

- 126. Хисамитдинова Р.Ф. Получение монокристаллов гексаферрита бария из раствора // Вестник Совета молодых учёных и специалистов Челябинской области. 2015. Ч. 4, № 11. С. 53–56.
- 127. Lindner R. Die Diffusion von radioaktivem Zink in Zink-Eisen-Spinell und Zink // Acta Chem. Scand. 1952. Vol. 6, № 4. P. 457–467.
- 128. Lindner R. Studies on solid state reactions with radiotracers // J. Chem. Phys. 1955. Vol. 23, № 2. P. 410–411.
- 129. Carter R.E. Mechanism of Solid-state Reaction Between Magnesium Oxide and Aluminum Oxide and Between Magnesium Oxide and Ferric Oxide // J. Am. Ceram. Soc. 1961. Vol. 44, № 3. P. 116–120.
- 130. Szabo S., Batta J., Solymosi F. Reactivity of solids: Proceedings Of The 4th International Symposium On The Reactivity Of Solids // Reactivity of solids. Amsterdam, 1961. P. 410.
- 131. Hopkins D.W. A Reaction Between Solids; The Formation of Zinc Ferrite from Zinc Oxide and Ferric Oxide // J. Electrochem. Soc. 1949. Vol. 96, № 3. P. 195.
- 132. Allibert M. et al. Slag Atlas // Slag Atlas / ed. (VDEh) V.D.E. Dusseldorf: Verlag Stahleisen Gmbh, 1995. 616 p.
- 133. Башкиров Л.А., Палкин А.П., Сирота Н.М. Ферриты // Минск: Изд. Академии наук БССР, 1960. 111 стр.
- 134. Адамович Г.П., Свиридов В.В., Лобанок А.Д. Физические свойства ферритов // Минск: «Наука и техника», 1967. 95 стр.
- 135. Свиридов В.В. Физические свойства ферритов // Минск: «Наука и техника», 1967. 105 стр.
- 136. Brown T., Beretka J. Studies of the intermidiate phases in the reaction between barium carbonate and aluminium oxide // Aust. J. Chem. 1973. Vol. 26, № 11. P. 2527–2531.
- 137. Haberey F., Kackel A. The formation of strontium hexafarrite SrFe12O19 from pure iron oxide and strontium carbonate // IEEE Trans. Magn. 1976. Vol. 12, № 6. P. 983–985.

- Аксельрод Н.Л. Твердофазный синтез ферритов бария // Свердловск: ОНИИТЭХИМ, 1984. 38 стр.
- 139. Han G. et al. Structure and magnetic properties of the porous Al-substituted barium hexaferrites // J. Magn. Magn. Mater. 2021. Vol. 528, 2020. P. 1–7.
- 140. Винник Д.А. Твердофазный синтез высокоэнтропийных кристаллов со структурой магнетоплюмбита BaO–Fe₂O₃–TiO₂–Al₂O₃–In₂O₃–Ga₂O₃– Cr₂O₃ // Вестник Южно-Уральского Государственного Университета. Серия «Химия». 2019. Ч. 11, № 3. С. 32–39.
- 141. Солизода И.А. Синтез и структура керамики бизамещённого гексаферрита М-типа BaFe_{11.5-x}Ti_{0.5}Al_xO₁₉ // Вестник Южно-Уральского Государственного Университета. Серия «Химия». 2020. Ч. 12, № 4. С. 110–119.
- 142. Винник Д.А., Захарчук И., Ляхдеранта Э. Получение монокристаллов ВаFe_{10.5}Mn_{1.5}O₁₉ из раствора // Вестник Южно-Уральского Государственного Университета. Серия «Металлургия». 2016. Ч. 16, № 2. С. 28–33.
- 143. Винник Д.А. Выращивание монокристаллов феррита стронция из раствора // Вестник Южно-Уральского Государственного Университета. Серия «Металлургия». 2016. Ч. 16, № 2. С. 34–39.
- 144. Самойлова О.В., Макровец Л.А. Термодинамическое моделирование фазовой диаграммы системы Cu₂O–BaO–Fe₂O₃ // Вестник Южно-Уральского Государственного Университета. Серия «Металлургия». 2018. Ч 18, № 2. С. 5–13.
- 145. Стариков А.Ю. Изучение вольт-омических характеристик композитов на основе гексаферрита бария // Вестник Южно-Уральского Государственного Университета. Серия «Металлургия». 2019. Ч. 19, № 1. С. 26–33.
- 146. Резвый А.В. Получение частично замещённого тиитаном гексаферрита бария BaFe_{11.5}Ti_{0.5}O₁₉ методом твёрдофазного синтеза // Вестник совета молодых учёных и специалистов Челябинской области. 2017. Ч. 2, № 17. С. 62–64.

- 147. Стариков А.Ю., Шерстюк Д.П., Сандер Е.Е. Изучение влияния замещения алюминием на электрические свойства гексаферрита бария // Вестник совета молодых учёных и специалистов Челябинской области. 2018. Ч. 22, № 1. С. 67–69.
- 148. Стариков А.Ю., Шерстюк Д.П., Сандер Е.Е. Изучение влияния замещения титаном на электрические свойства гексаферрита бария // Вестник совета молодых учёных и специалистов Челябинской области. 2018. Ч. 22, № 1. С. 70–72.
- 149. Martirosyan K.S., Martirosyan N.S., Chalykh A.E. Structure and Properties of Hard-Magnetic Barium, Strontium, and Lead Ferrites // Inorg. Mater. 2003. Vol. 39, № 8. P. 866–870.
- 150. Huang C.C. et al. Magnetic property enhancement of cobalt-free M-type strontium hexagonal ferrites by CaCO₃ and SiO₂ addition // Intermetallics. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 89. P. 111–117.
- 151. Albanese G., Asti G., Batti P. On the decrease of saturation magnetization in aluminium-substituted barium ferrite // Nuovo Cim. B Ser. 10. 1968. Vol. 58, № 2. P. 480–488.
- 152. Винник Д.А. Твёрдофазный синтез частично замещённого титаном гексаферрита бария BaFe_{12-x}Ti_xO₁₉ // Вестник Южно-Уральского Государственного Университета. Серия «Металлургия» 2017. Ч. 17, № 3. С. 28–33.
- 153. Стариков А.Ю. Получение частично замещённого титаном гексаферрита бария BaFe₁₁TiO₁₉ методом твёрдофазного синтеза // Вестник совета молодых учёных и специалистов Челябинской области. 2017. Ч. 2, № 17. С. 65–67.
- 154. Shirk B.T., Buessem W.R. Temperature dependence of Ms and K1 of BaFe₁₂O₁₉ and SrFe₁₂O₁₉ single crystals // J. Appl. Phys. 1969. Vol. 40, № 3. P. 1294–1296.
- 155. Reed J.S., Fulrath R.M. Characterization and Sintering Behavior of Ba and Sr Ferrites // J. Am. Ceram. Soc. 1973. Vol. 56, № 4. P. 207–211.

- 156. Штольц А.К., Медведев А.И., Курбатов Л.. Рентгеновский фазовый анализ. Учебное пособие // Екатеринбург: Изд. УГТУ-УПИ, 2005. 24 стр.
- 157. Трушин В.Н., Андреев П.В., Фаддеев М.А. Рентгеновский фазовый анализ поликристаллических материалов // Нижний Новгород: Изд. Нижегородского университетв, 2012. 89 чтр.
- 158. Плясова Л.М. Введение в рентгенографию катализаторов // Новосибирск: Изд. Института катализа им. Г.К. Борескова, 2010. 58 стр.
- 159. Пупань Л.И. Изучение структуры материалов методом электронной микроскопии // Харьков: Изд. НТУ «ХПИ», 2011. 35 стр.
- 160. Полонянкин Д.А. Теоретические основы растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа наноматериалов. Учебное пособие // Омск: Изд. ОмГТУ, 2019. 116 стр.
- 161. Калмыков К.Б., Дмитриева Н.Е. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный анализ неорганических материалов. Методическое пособие // М.: Изд. МГУ, 2017. 58 стр.
- 162. Shin H.S., Kwon S.-J. A suggestion on the standard x-ray powder diffraction pattern of barium ferrite // Powder Diffr. 1992. Vol. 7, № 4. P. 212–214.
- Morris M.C. et al. Standart X-ray Diffraction Powder Patterns. National Bureau of Standarts Monograph 25. Section 18. 1981.
- 164. Swanson H.E. et al. Standart X-ray Diffraction Powder Patterns. National Bureau of Standarts Monograph 25. Section 5. 1967.
- 165. Mitsuda H., Mori S., Okazaki C. The crystal structure of barium monoferrite, BaFe₂O₄ // Acta Crystallogr. Sect. B. 1971. Vol. 27, № 6. P. 1263–1269.
- 166. Hamilton W.C. Neutron Diffraction Investigation of the 119 °K Transition in Magnetite // Phys. Rev. American Physical Society, 1958. Vol. 110, № 5. P. 1050–1057.
- 167. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallogr. Sect. A. 1976. Vol. 32, № 5. P. 751–767.

- 168. Vinnik D.A. et al. Electromagnetic properties of BaFe₁₂O₁₉:Ti at centimeter wavelengths // J. Alloys Compd. Elsevier Ltd, 2018. Vol. 755. P. 177–183.
- Klygach D.S. et al. Measurement of permittivity and permeability of barium hexaferrite // J. Magn. Magn. Mater. Elsevier B.V., 2018. Vol. 465. P. 290–294.
- 170. Nicolson A.M., Ross G.F. Measurement of the Intrinsic Properties Of Materials by Time-Domain Techniques // IEEE Trans. Instrum. Meas. 1970.
 Vol. 19, № 4. P. 377–382.