

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

На правах рукописи



Стариков Андрей Юрьевич

**СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
МОНОЗАМЕЩЕННОГО ТИТАНОМ ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ,
ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА**

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Диссертация

на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
Доктор химических наук,
доцент, профессор РАН
Винник Денис Александрович

Челябинск – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ	10
1.1 Общие сведения о ферритах.....	10
1.1.1 Типы ферритов	11
1.1.1.1 Ферриты со структурой шпинели.....	11
1.1.1.2 Ферриты со структурой граната	16
1.1.1.3 Гексагональные ферриты	17
1.1.2 Гексаферрит бария М-типа.....	19
1.1.2.1 Структура гексаферрита бария	19
1.1.2.2 Свойства гексаферритов М-типа	23
1.2 Методы получения кристаллов и керамики	26
1.2.1 Выращивание монокристаллов из расплава.....	26
1.2.2 Метод Чохральского	27
1.2.3 Метод вертикальной направленной кристаллизации.....	28
1.2.4 Метод горизонтальной направленной кристаллизации	30
1.2.5 Метод Вернейля	31
1.2.6 Метод Киропулоса	32
1.3 Обзор и систематизация результатов синтеза керамики и порошков гексагональных ферритов М-типа по методам получения.....	33
1.3.1 Твёрдофазный синтез.....	33
1.3.2 Золь-гель метод	34
1.3.3 Соосаждение	37
1.3.4 Метод гидротермальных реакций	40
1.3.5 Метод распылительной сушки.....	41
1.3.6 Метод водно-масляных микроэмульсий.....	42
1.4 Применения гексагональных ферритов М-типа	43
1.4.1 Постоянные магниты	43
1.4.2 Хранение информации.....	44
1.4.3 СВЧ-электроника	45
1.4.4 Мультиферроики и электромагнетики.....	47
1.4.5 Элементы солнечных батарей.....	48

1.4.6	Магнитопласты и магнитоэласты.....	51
1.5	Система BaO-Fe ₂ O ₃ -TiO ₂	52
1.5.1	Система BaO-Fe ₂ O ₃	54
1.5.2	Система Fe ₂ O ₃ -TiO ₂	55
1.5.3	Система BaO-TiO ₂	57
	Выводы по главе 1	59
	ГЛАВА 2. ТЕПЛОТЕХНИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЕЧИ.....	60
2.1	Электрическая печь сопротивления периодического действия	60
2.2	Тепловой баланс и мощность электрической печи	69
	Выводы по главе 2	71
	ГЛАВА 3. СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ОБРАЗЦОВ BaFe _{12-x} Ti _x O ₁₉ . 72	
3.1	Используемое оборудование и методы исследования	72
3.1.1	Растровый электронный микроскоп и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия	72
3.1.2	Порошковый дифрактометр и рентгенофазовый анализ	73
3.1.3	Дифференциальная сканирующая калориметрия	74
3.1.4	Установка исследования физических свойств материала.....	75
3.2	Теоретическое исследование температурных и концентрационных диапазонов существования фаз со структурой магнетоплюмбита в системе BaO-Fe ₂ O ₃ -TiO ₂	76
3.3	Синтез BaFe _{12-x} Ti _x O ₁₉ методом твёрдофазной реакции	79
3.4	Микроскопия и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия.....	81
3.5	Рентгенофазовый анализ	82
3.6	Дифференциальная сканирующая калориметрия	84
3.7	Исследование магнитных свойств.....	87
	Выводы по главе 3	90
	ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ	91
	ПРИЛОЖЕНИЕ	93
	БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	94

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Неуклонно растущий темп развития технологий ставит перед учёными задачи, для решения которых требуется разработка материалов, обеспечивающих возможность регулирования магнитных и электрических свойств. Такими материалами являются гексагональные ферриты М-типа. Благодаря своему кристаллическому строению эти материалы обладают анизотропией свойств, высокой частотой естественного ферромагнитного резонанса (ЕФМР), высокими значениями диэлектрической проницаемости и магнитной восприимчивости. Помимо этого, замещение части ионов железа различными легирующими элементами предоставляет возможность модифицировать кристаллическую решётку гексагональных ферритов, тем самым позволяя «настраивать» функциональные характеристики материала под конкретные требования для применения в различных отраслях.

Замещение части ионов железа таким легирующим элементом как титан позволяет модифицировать свойства – варьировать значения диэлектрической проницаемости и магнитной восприимчивости, дает возможность регулировать частотный диапазон ферромагнитного резонанса. Кроме того, благодаря своему кристаллическому строению этот материал обладает анизотропией свойств, высокой химической стабильностью, коррозионной стойкостью, что делает возможным применение данного материала в промышленности.

Такой подход, как регулирование свойств материала посредством варьирования состава исходной смеси, сочетающий этапы синтеза замещенного титаном гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ твердофазным методом (с уровнем замещения от 0 до 2,0 и шагом 0,25) и последующего исследования структуры, когда происходит контролируемое изменение

анизотропии и модифицирование свойств материала, позволит определить составы с оптимальными для применения в электронике свойствами.

Цель работы – изучить структуру и физико-химические свойства монозамещенного титаном гексаферрита бария, полученного методом твердофазного синтеза.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

- 1) провести теплотехнический расчет, оптимизацию и изготовление высокотемпературной печи с ПИД регулятором температуры с максимальной температурой до 1400 °С;
- 2) выполнить термодинамическое моделирование зависимости фазового состава системы $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ от температуры;
- 3) отработать методику синтеза замещенного титаном гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ твердофазным методом (с уровнем замещения от 0 до 2,0 и шагом 0,25, гарантирующую получение однофазного состава);
- 4) установить зависимости параметров кристаллической структуры от химического состава созданной концентрационной линейки $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$;
- 5) установить зависимости магнитных свойств созданной концентрационной линейки твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ от состава.

Научная новизна:

- 1) Для системы $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, опираясь на литературные данные и результаты собственных экспериментов, сформирована термодинамическая модель фазовых равновесий и получены результаты моделирования зависимости фазового состава от температуры.

- 2) Оработаны комплексы физико-химических параметров, обеспечивающие получение методом твердофазного синтеза образцов замещенного титаном гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, где x от 0 до 2,0 с шагом 0,25.
- 3) Впервые для созданных концентрационной линейки твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ установлены зависимости параметров решетки от содержания замещающего элемента – титана.
- 4) Впервые для созданных концентрационной линейки твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ установлены зависимости магнитных свойств (намагниченность насыщения, температура Кюри) от содержания замещающего элемента – титана.

Практическая ценность и реализация результатов работы

Проведенные в рамках выполнения теплотехнические расчеты позволили провести оптимизацию конструкции печи, что имеет практическую значимость для выполнения экспериментальных научных работ.

Созданные твердые растворы со структурой магнетоплюмбита с модифицированными свойствами имеют высокую практическую значимость для использования в качестве функциональных материалов для активно развивающейся в нашей стране электроники, в частности СВЧ диапазона. Разработка технологий создания таких материалов, а затем и устройств на их основе, безусловно, окажет содействие обеспечению технологического суверенитета Российской Федерации.

На защиту выносятся:

- 1) Изотермические разрезы фазовой диаграммы системы $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, демонстрирующие результаты моделирования зависимости фазового состава данной системы от температуры.

- 2) Комплекс физико-химических параметров, обеспечивающий получение монофазных материалов замещенного титаном гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ методом твердофазным синтеза (с уровнем замещения от 0 до 2,0 и шагом 0,25).
- 3) Зависимости параметров кристаллической структуры (параметров и объема кристаллической решетки) от химического состава созданной концентрационной линейки твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$.
- 4) Зависимости магнитных свойств (намагниченность насыщения, температура Кюри) от химического состава созданной концентрационной линейки твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$.

Степень достоверности результатов

Для обеспечения достоверности результатов применены современные методы и техники анализа структуры, состава и свойств исследуемых образцов, а также специализированное программное обеспечение. Полученные результаты работы соответствуют актуальным теоретическим представлениям и согласуются с имеющимися в литературных источниках данными других исследователей.

Личный вклад автора

Вклад автора заключается в успешном решении проблемы определения закономерностей влияния химического состава твердых растворов со структурой магнетоплюмбита (гексаферрита бария, в исходной матрице которого атомы железа частично замещены атомами титана) на кристаллическую структуру и свойства. Автором построены модели зависимости фазового состава системы $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ от температуры, отработаны комплексы физико-химических параметров, обеспечивающие получение методом твердофазного синтеза образцов гексаферрита бария состава $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, где x принимает значение от 0 до 2,0 с шагом 0,25. В

рамках решения задач исследования автором выполнены работы по изучению морфологии, определению химического и фазового составов, расчёту параметров решетки на основе полученных данных рентгенофазового анализа, определению температур фазовых переходов, исследованию магнитных свойств; на основе измеренных изменений структуры и свойств установлению закономерностей их изменения в зависимости от состава.

Апробация работы

Материалы диссертационного исследования представлены на следующих конференциях: 1) IV International Baltic Conference on Magnetism (IVCM-2021), 29 сентября – 2 августа 2021 г., Светлогорск, Россия; 2) The XII International Conference on Chemistry for Young Scientists (MENDELEEV-2021), 6-10 сентября 2021 г., Санкт-Петербург, Россия; 3) IX International Scientific Conference «Actual Problems of Solid State Physics» (APSSP-2021), 22-26 ноября 2021 г., Минск, Беларусь.

Публикация результатов работы

Основные результаты диссертационного исследования изложены в 13 печатных работах, из них 7 публикаций в изданиях, индексируемых наукометрическими базами данных Web of Science и Scopus, 1 в Scopus, а также результаты данного исследования доложены и представлены на 3 международных конференциях. Кроме того, соискателем был получен 1 патент на изобретение.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения, библиографического списка и приложения. Общий объем работы составляет 106 страниц, 28 рисунков и 10 таблиц. Список литературы содержит 117 наименований.

Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю доктору химических наук, доценту, профессору РАН Д.А. Виннику за поддержку, консультирование и помощь в работе. За сотрудничество и помощь в работе над диссертационным исследованием, проведении экспериментов и анализе их результатов автор выражает благодарность: доктору химических наук, доценту, Е.А. Трофимову; доктору химических наук Д.А. Жеребцову; кандидату физико-математических наук В.Е. Живулину; доктору физико-математических наук С.В. Труханову; доктору химических наук, профессору В.В. Авдину, коллективу Лаборатории роста кристаллов и НОЦ «Нанотехнологии» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)».

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ

1.1 Общие сведения о ферритах

Еще с давних времен человек использовал магниты, но не понимал их природу. И только с изобретением электричества, стал осмысливать процессы, возникающие в них. Известно, что первым из магнитов был обычный магнитный железняк – железная руда или же магнетит, который принадлежит к области магнитной керамики, состоящей из оксида железа (III) и названной ферритами. Магнетит (Fe_3O_4) – структурный класс соединений, известный как шпинели. Им характерна формула MeFe_2O_4 , где Me – дивалентный катион Fe^{2+} в случае с магнетитом. Шпинели имеют кубическую структуру, но также существует группа ферритов с гексагональным типом кристаллической структуры, известной как гексаферриты. Именно они стали самыми востребованными в коммерческом и технологическом плане из-за обширного списка их применений [1].

Ферриты – это класс магнитных материалов, который получают из железа, оксида железа, металлических оксидов и других соединений. Они имеют уникальные магнитные свойства и широко применяются в различных областях, таких как электроника, электроэнергетика и телекоммуникации.

История развития ферритов началась в 1930-х годах, когда японский ученый Ясару Инуи успешно синтезировал гексаферрит бария – первый промышленно производимый феррит. Впоследствии, в 1940-х годах, ферриты стали широко использоваться в радиотехнике, телевизорах и других электронных устройствах. К 1960-м годам, производство ферритов значительно возросло, и они стали основным материалом в магнитных компонентах, таких как дроссели, трансформаторы и усилители. В 1970-х годах, ферриты начали применяться в телекоммуникационных системах, и с тех пор их использование расширилось на многие другие области, включая

медицинскую технику, автомобильную промышленность и аудиооборудование.

Сегодня, в связи с растущими запросами на большую скорость обработки данных и высокую производительность, ферриты продолжают развиваться и совершенствоваться. Большое количество исследований посвящено различным аспектам ферритов, таким как их магнитные свойства, структура и процессы синтеза. Особенно значительными достижениями являются разработка новых типов гексаферритов и их соединений, а также разработка новых методов обработки и производства ферритовых компонентов для улучшения их качества и производительности.

1.1.1 Типы ферритов

1.1.1.1 Ферриты со структурой шпинели

Шпинельные ферриты обладают кристаллической структурой природной шпинели $MgAl_2O_4$, впервые определенной Брэггом [2]. Эта структура является особенно стабильной, поскольку существует чрезвычайно большое разнообразие оксидов, которые ей соответствуют, удовлетворяя условиям общего отношения катионов к анионам $3/4$, общей валентности катионов 8 и относительно небольших радиусов катионов. Структура шпинели показана на рисунке 1.

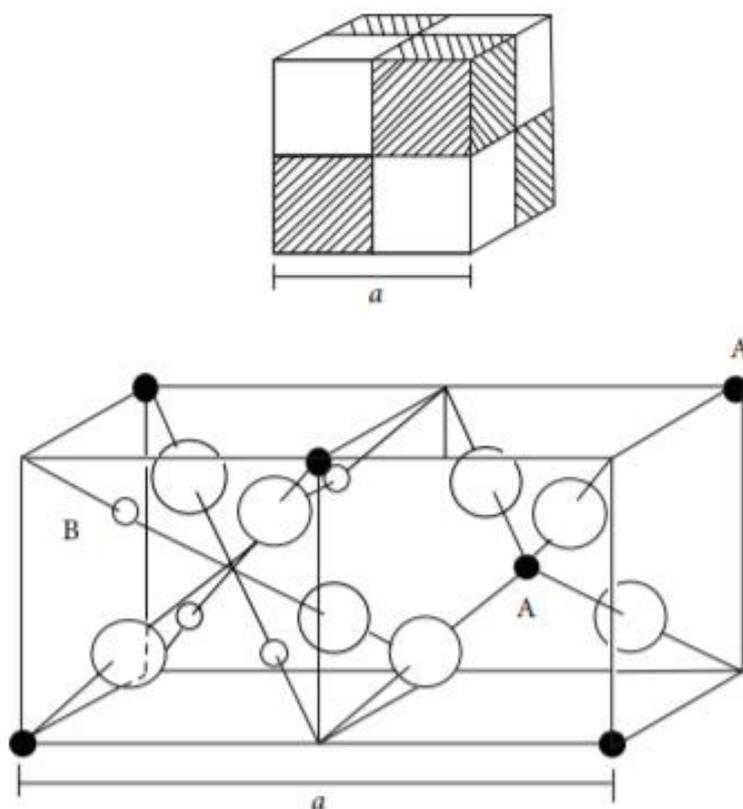


Рисунок 1 – Элементарная ячейка структуры шпинели, разделенная на октанты, чтобы показать тетраэдрические (маленькие черные сферы А) и октаэдрические (маленькие белые сферы В) участки. Большие белые сферы являются кислородом [3]

Известны комбинации валентных катионов 2, 3 (как в $\text{Ni}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$); 2, 4 (как в Co_2GeO_4); 1, 3, 4 (как в LiFeTiO_4); 1, 3 (как в $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$); 1, 2, 5 (как в LiNiVO_4); 1, 6 (как в Na_2WO_4).

Общая симметрия кислорода представляет собой гранецентрированную кубическую решетку ГЦК, которая определяет два типа промежуточных участков: 64 тетраэдрических участка и 32 октаэдрических участка для элементарной ячейки, состоящей из основной формулы AB_2O_4 , которая повторяется 8 раз. Только одна восьмая тетраэдрических позиций и половина октаэдрических позиций заняты катионами. Пространственная группа – $\text{Fd}3\text{m}$ [4].

Структура шпинели $MgAl_2O_4$ включает в себя катионы алюминия и магния, которые занимают различные позиции в кристаллической решетке, известной как октаэдрические и тетраэдрические позиции соответственно. Такой тип распределения катионов называется нормальной шпинелью и ее обозначение $(Mg)[Al_2]O_4$. Однако, существует другой тип распределения катионов, которые называются обратной шпинелью. В ней половина трехвалентных катионов занимают тетраэдрические позиции, а оставшиеся трехвалентные катионы совместно используются с двухвалентными катионами в октаэдрических позициях. Обратная шпинель обозначается формулой $(T^{3+})[T^{3+}D^{2+}]O_4$. Между нормальной и обратной шпинелью существует промежуточный тип распределения катионов, который выражается формулой $(D_{1-\delta}T_\delta)[D_\delta T_{2-\delta}]O_4$, где δ – степень инверсии. Степень инверсии δ зависит от скорости охлаждения после спекания или отжига материала.

Особенность структуры шпинели заключается в возможности ее модификации, что означает, что состав материала может быть изменен, но кристаллическая структура остается неизменной. Например, система Zn – Ni с общей формулой $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$, где $0 \leq x \leq 1$, является примером твердых растворов, в которых возможна модификация состава. Конечные составы $NiFe_2O_4$ и $ZnFe_2O_4$ являются обратной и нормальной шпинелью соответственно и имеют разные свойства. Никелевый феррит является ферромагнетиком, а цинковый феррит – антиферромагнетиком, что позволяет адаптировать свойства феррита изменением состава материала.

Распределение катионов в шпинелях было нерешенной проблемой в течение некоторого времени; в настоящее время установлено, что оно существенно зависит от различных факторов. Прежде всего необходимо учитывать упругую энергию (деформацию решетки, вызванную различием радиусов катионов). Это относится к степени искажения кристаллической структуры в результате различий в размерах нескольких катионов в

конкретной шпинели. В принципе, маленькие катионы должны занимать наименьшие участки (тетраэдрические), в то время как большие катионы должны располагаться на более крупных октаэдрических участках. Однако трехвалентные катионы обычно меньше двухвалентных, что приводит к некоторой тенденции, ведущей к обратной структуре [5-7].

Следующим фактором, который следует учитывать, является электростатическая энергия (энергия Маделунга), которая связана с распределением электрического заряда: катионы с высоким электрическим зарядом должны занимать участки с большим координационным числом (октаэдрические); катионы с меньшей валентностью должны быть более устойчивыми, занимая тетраэдрические участки. Энергия стабилизации кристаллического поля идет рядом с учетом «предпочтения» катионного участка. Эта энергия имеет отношение к геометрии d-орбиталей и их расположению, которые эти орбитали могут устанавливать в кристаллической структуре. В ферритах d-орбитали имеют разную энергию из-за электростатического отталкивания между d-электронами и орбиталями окружающих анионов. В большинстве ферритов связь ионного характера, катионы окружены анионами, а анионы - катионами. Из-за этого магнитное упорядочение имеет тенденцию образовывать антиферромагнитные структуры, но в большинстве случаев результирующий магнитный момент сохраняется из-за разного количества катионов. В шпинелях магнитная структура может быть получена из небольшой части структуры (рис. 2), а взаимодействия могут быть схематизированы в треугольном упорядочении. Самые сильные взаимодействия происходят между тетраэдрическими и октаэдрическими катионами.

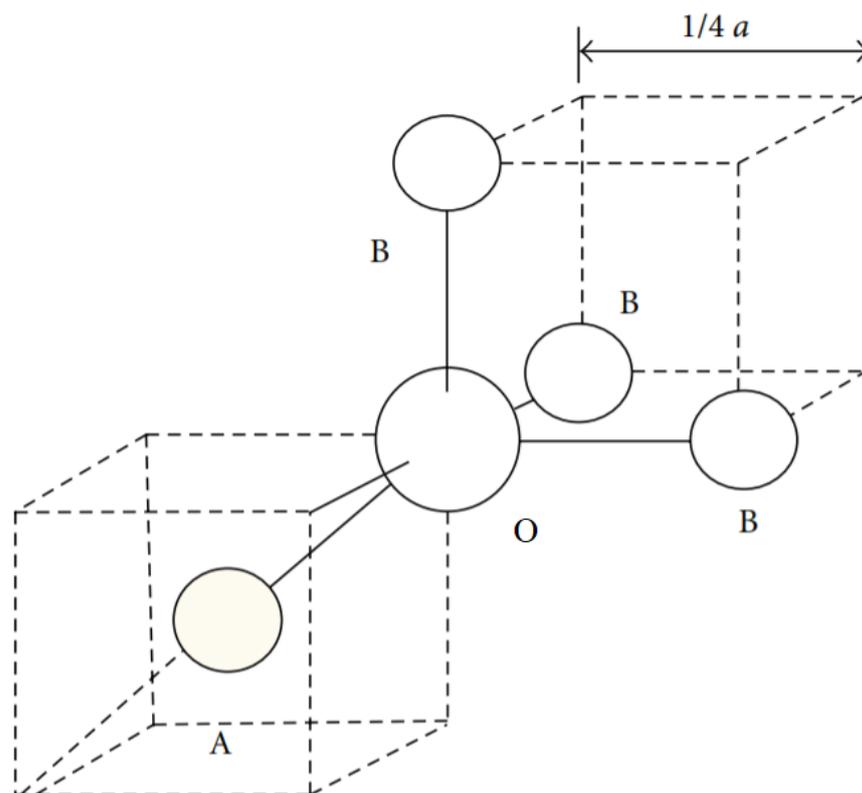


Рисунок 2 – Часть участков А и В вокруг кислорода О, для визуализации взаимодействия АВ и ВВ

Относительная сила взаимодействий между катионами может быть проиллюстрирована температурой Кюри литиевых и цинковых ферритов. $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ – это обратная шпинель с распределением катионов $\text{Fe}[\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}]\text{O}_4$, а цинковый феррит является нормальной шпинелью $(\text{Zn})[\text{Fe}_2]\text{O}_4$. Железо в обоих ферритах имеет антипараллельный порядок, но в цинковом феррите он полностью компенсируется, так как находится в октаэдрических позициях. Литиевый феррит также имеет антипараллельный порядок, но железо находится в разных подрешетках с различным числом. В результате цинковый феррит является антиферромагнитным (с нулевой результирующей намагниченностью), а литиевый феррит – ферромагнитным, с намагниченностью (на формульную единицу) около $0,5 \mu_B$ (около 0 К). Сила взаимодействий между катионами в

шпинелях проявляется в температурах перехода. Точка Кюри для литиевого феррита составляет 958 К, а температура Нееля для цинкового феррита самая низкая – 9 К. Интересной системой является $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$, которая является нормальной для Zn и обратной для Ni. Состав меняется от никелевого феррита ($x = 0$) до цинкового феррита ($x = 1$). Присутствие парамагнитного катиона увеличивает общую намагниченность, но при увеличении содержания Zn в участках А взаимодействие АОВ ослабевает и при $x = 0,65$ происходит переход к треугольной структуре. Температура Кюри также сильно меняется в зависимости от состава цинк-никелевых ферритов, $T_C = 858$ К для $x = 0$ и $T_N = 9$ К для цинкового феррита.

1.1.1.2 Ферриты со структурой граната

Минерал граната обладает кристаллической структурой $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$. В магнитных гранатах, Al и Si заменены на Fe^{3+} , а Mn заменен на редкоземельный катион (R), что дает общую формулу $R_3Fe_5O_{12}$ для ферромагнитных гранатов. Кристаллическая структура имеет кубическую симметрию и элементарная ячейка состоит из 8 формульных единиц (160 атомов) и принадлежит к пространственной группе $O_{10}^h - Ia3d$. В отличие от шпинелей, кислородная подрешетка не является плотно упакованным построением, но ее лучше описать как комбинацию многогранников. В этой структуре существуют три вида катионных участков: додекаэдрические (восьмикратные), октаэдрические (шестикратные) и тетраэдрические (четырёхкратные). Катионы редкоземельных элементов R занимают самые большие додекаэдрические позиции, а катионы Fe^{3+} распределяются между тетра- и октаэдрическими участками. Распределение катионов обычно выражают как $\{R_3\}(Fe_3)[Fe_2]O_{12}$; фигурная скобка “{ }” обозначает додекаэдрические узлы, круглые скобки “()” используются для заполнения тетраэдрических узлов, а октаэдрические узлы обозначаются квадратными скобками “[]”. Катионы редкоземельных элементов (от La^{3+}

до Lu^{3+}) попадают на додекаэдрические участки, и как шпинели, гранаты могут образовывать общие твердые растворы. Ранее авторы статьи [8] сообщили о большом разнообразии катионных замещений.

Иттриевый железный гранат, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, также известный как «ЖИГ», обладает хорошими магнитными свойствами. Магнитная структура гранатов может быть описана тремя магнитными подрешетками с суперобменным взаимодействием через атомы кислорода. Додекаэдрические и октаэдрические ионы параллельны, а тетраэдрические катионы принимают антипараллельную ориентацию. При очень низких температурах общая намагниченность (на формульную единицу) составляет примерно $(3\mu_{\text{R}} - \mu_{\text{Fe}})$, где μ_{R} и μ_{Fe} представляют собой магнитные моменты редкоземельных металлов и железа, соответственно. Различия в тепловом поведении между тремя подрешетками приводят к компенсации магнитных моментов. При увеличении температуры намагниченность в каждой подрешетке зависит от теплового перемешивания и уменьшается. Уменьшение намагниченности медленное в подрешетках железа, но из-за их больших размеров уменьшение довольно существенное в додекаэдрической подрешетке. При определенной температуре уменьшение намагниченности в редкоземельной подрешетке точно компенсирует разницу между окта- и тетраэдрической подрешетками, а общая намагниченность имеет нулевое значение. Для GdIG (гадолиниевый железный гранат) эта температура составляет 300 К. Тот факт, что в магнитной структуре преобладают подрешетки железа, также можно наблюдать при температуре Кюри: практически все гранаты на основе железа имеют одинаковую точку перехода (~ 560 К).

1.1.1.3 Гексагональные ферриты

Все гексагональные ферриты являются синтетическими; гексаферрит бария ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) обладает той же структурой, что и природный минерал магнетоплюмбит, приближенной формулы $\text{PbFe}_{7,5}\text{Mn}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$. Вместо

того, чтобы иметь общую кристаллическую структуру, гексаферриты представляют собой семейство родственных соединений с гексагональной и ромбоэдрической симметрией. Основные составы могут быть представлены в верхней части тройной фазовой диаграммы $\text{MeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-BaO}$. Me представляет собой двухвалентный катион, такой как, например, Ni, Mg, Co, Fe, Zn, Cu. Все магнитные гексаферриты находятся в соединениях $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}\text{-Me}_2\text{Fe}_4\text{O}_8$ и $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}\text{-Me}_2\text{BaFe}_{12}\text{O}_{22}$ (рис. 3). Если концевые элементы обозначены как M($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$), S($\text{Me}_2\text{Fe}_4\text{O}_8$) и Y($\text{Me}_2\text{BaFe}_{12}\text{O}_{22}$); соединения M-S и M-Y, соответственно.

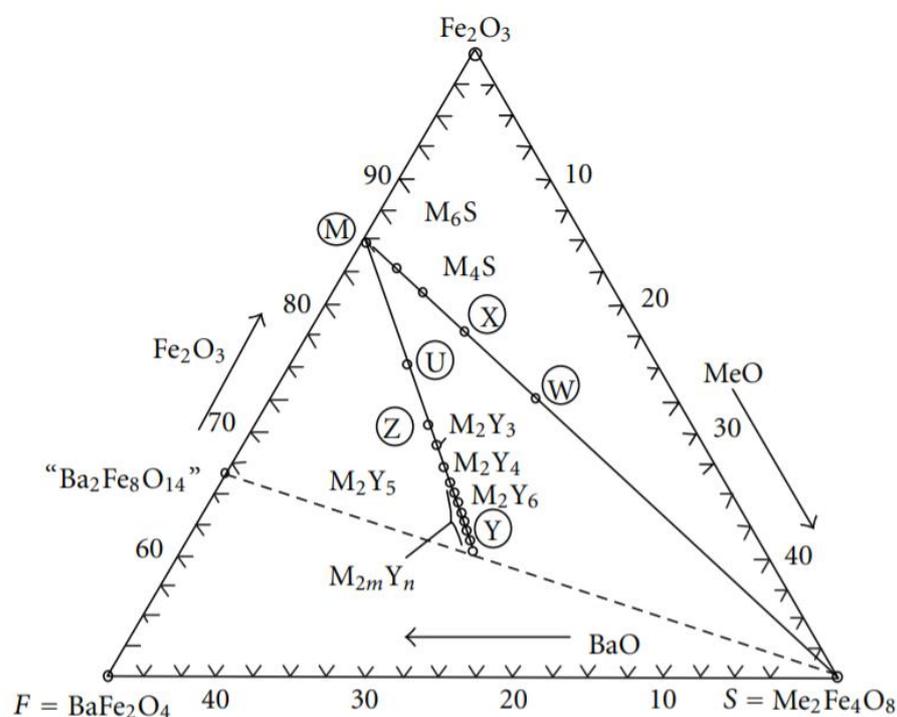


Рисунок 3 – Верхний треугольник фазовой диаграммы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-BaO-MeO}$, показывающий несколько составов гексаферритов [9]

Гексаферриты также могут образовывать широкий спектр твердых растворов. Барий может быть замещен Sr, Ca и Pb. Fe^{3+} может быть замещен трехвалентными катионами, такими как Al, Ga, In, Sc [10], или комбинацией двухвалентных и четырехвалентных катионов, таких как Co^{2+} и Ti^{4+} . Детальное изложение этих твердых растворов можно найти в [3].

1.1.2 Гексаферрит бария М-типа

1.1.2.1 Структура гексаферрита бария

Гексагональные ферриты, со структурой магнетоплюмбита, описываются химической формулой $MeFe_{12}O_{19}$, где Me^{2+} является двухвалентным ионом металла большого радиуса, таким как Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} и т.д. Элементарная ячейка таких ферритов состоит из 10 слоев ионов кислорода, имеет параметры $c = 23,2 \text{ \AA}$ и $a = 5,88 \text{ \AA}$ [11]. Группа симметрии элементарной ячейки относится к гексагональной сингонии $R\bar{6}3/mmc$ [12,13]. Схематические изображения элементарной ячейки можно увидеть на рисунке 4.

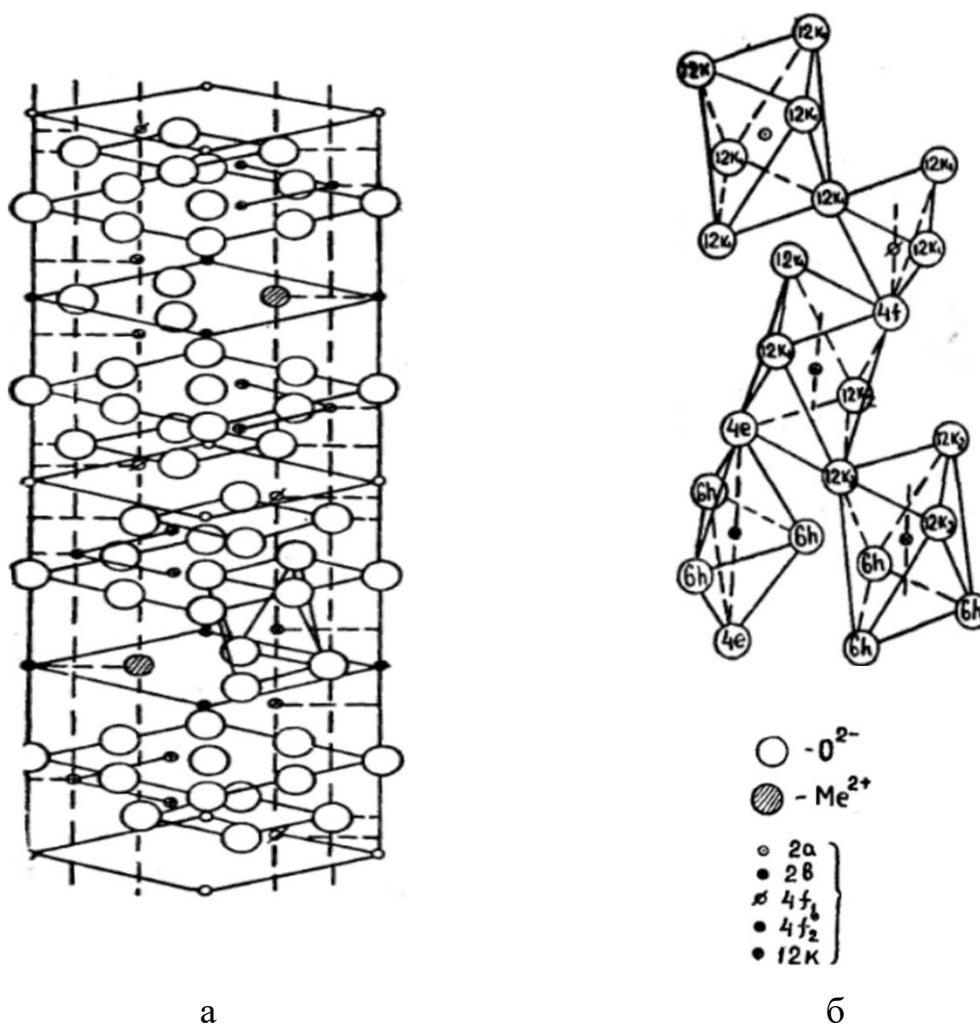


Рисунок 4 – Структура гексаферрита М-типа: а) изображение элементарной ячейки; б) координационные многогранники [14]

Кристаллическая структура гексаферритов типа М характеризуется плотнейшей упаковкой двух типов ионов кислорода – гексагональной и кубической. Обычно, для описания кристаллической структуры гексаферритов, ее условно разделяют вдоль гексагональной оси С на шпинельные S и гексагональные R блоки с последовательностью $SRS^*R^*S \dots$ (рисунок 5). Чередование таких блоков происходит вдоль гексагональной оси за счет поворота блоков на 180° вокруг нее.

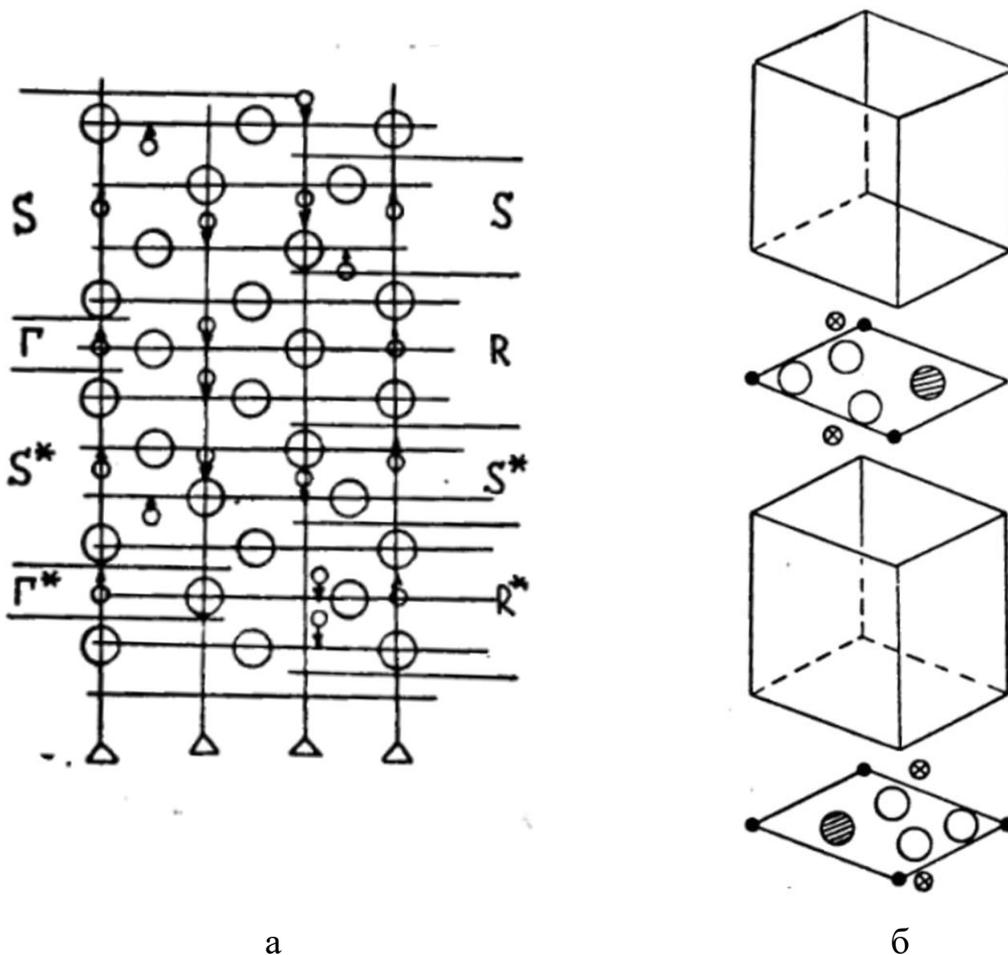


Рисунок 5 – Разделение кристаллической структуры и гексаферритов на шпинельные и гексагональные блоки, разрез вдоль оси с (а) и схематическое изображение пространственного расположения R и S блоков (б) [11,15,16]

Структура гексаферритов типа М представляет собой соединение гексагональных блоков, состоящих из трех гексагонально упакованных слоев ионов кислорода, где в среднем слое один из ионов O^{2-} замещен

ионом Me^{2+} (рисунки 4а, 5а). Эти блоки соединяются двухслойными шпинельными блоками. Кроме того, структуру гексагональных ферритов типа М можно рассматривать как совокупность четырехслойных шпинельных блоков, соединенных гексагональной связкой – кислородным слоем с катионом Me^{2+} . В результате такого неоднородного расположения слоев ионов кислорода вдоль оси С, структура гексаферритов характеризуется наличием ионов железа в узлах трех типов: октаэдры 12k, 2а, 4f₂; тетраэдры 4f₁; тригональная бипирамида 2b (рисунок 4б). Гортер предположил на основании сопоставления магнитных измерений с результатами теории косвенного обмена Крамерса-Андерсона, что спины всех магнитных ионов в гексаферритах типа М ориентированы в направлении гексагональной оси [13], при этом спины ионов в позициях 2а, 2b и 12k направлены в противоположных направлениях магнитным моментам ионов, находящихся в позициях 4f₁ и 4f₂ (табл. 1).

Таблица 1 – Распределение ионов железа по узлам элементарной ячейки и ориентация их спинов в гексагональных ферритах типа М [14]

Подрешетки	Число ионов	Окружение	Направление спинов
2а	2	Окта	↑
4f ₁	4	Тетра	↓
12k	12	Окта	↑
4f ₂	4	Окта	↓
2b	2	Тригональная бипирамида	↑

Детальное изучение вопроса позволило выявить, что ионы, находящиеся в тригональной бипирамиде 2b, играют особую роль в формировании осевой структуры. Эти позиции имеют сильное внутрикристаллическое поле трехгранной симметрии, ось которого образует соосную ось С кристалла [17]. Такое поле соединено с мутью орбитальной связи для ионов в позиции 2b, т.к. оно снимает вырождение электронной оболочки иона Fe^{2+} больше, чем

кубическое поле симметрии. Это делает орбитальную связь ионов 2b более жесткими, чем для ионов в кубическом окружении.

Шпинельный блок не имеет ярко выраженного направления преимущественной ориентации спинов, поэтому гексагональный слой с замещенной ионом Me^{2+} положением принуждает шпинельный блок в соответствии со схемой Гортера [13]. Рис. 6 показывает схему обменных взаимодействий.

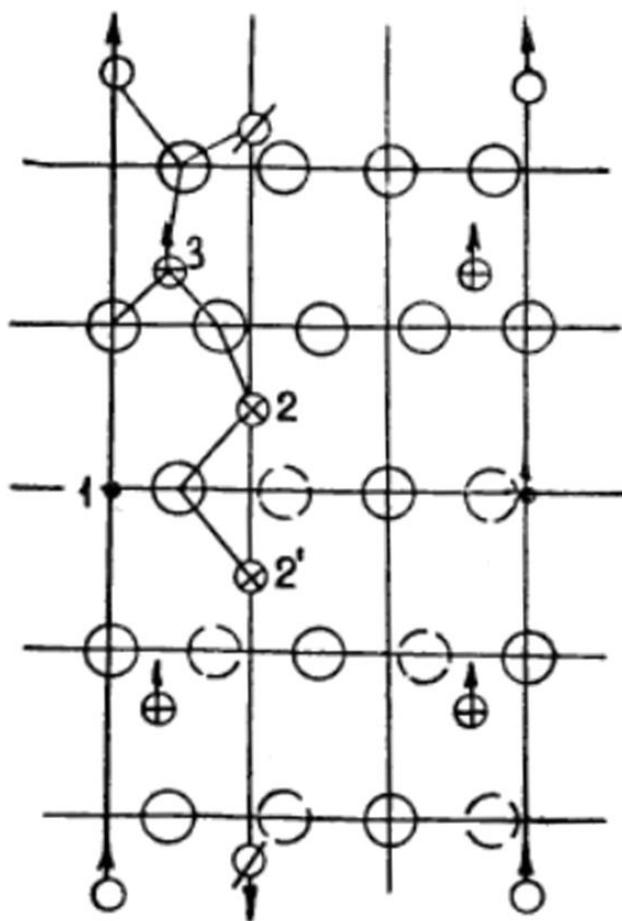


Рисунок 6 – Схема обменных взаимодействий в гексаферритах типа М [14]; 1,2,3 – ионы, локализованные в позициях 2b, 4f₂, 12k соответственно

В гексагональном блоке наблюдаются очень сильные суперобменные взаимодействия между ионами железа 1 и 2 и между катионами Fe^{3+} ,

обозначенными цифрами 2 и 3. Угол связи между ними достаточно велик $\sim 140^\circ$ и 130° соответственно, а расстояние от магнитных ионов до ионов кислорода составляет 1.8 – 1.95 Å. Достаточно сильное взаимодействие будет осуществляться между ионами 1 и 3, для которых угол взаимодействия составляет примерно 125° , а одно из расстояний железо-лиганд порядка 2.3 Å, другое значительно меньше – 1.87 Å. Однако, поскольку взаимодействие $Fe_1 - O - Fe_2 - O - Fe_3$ несколько сильнее и цепочка состоит из двух обменных связей, то спины ионов в положении 1 и 3 будут антипараллельны спину иона железа в позиции 2, несмотря на сильное противодействующее взаимодействие $Fe_1 - O - Fe_3$. В шпинельном блоке взаимодействия осуществляются обычным образом, так что реализуется взаимная ориентация, указанная в табл. 1. По схеме рис. 6 взаимодействие распространяется по всему кристаллу.

1.1.2.2 Свойства гексаферритов М-типа

Феррит бария благодаря своей структуре и магнитным свойствам является оптимальным материалом для использования в устройствах, функционирующих на миллиметровых и микроволновых длинах волн [18,19]. Он может быть использован для создания устройств, с различными типами связи - прямой или обратной, линейной или нелинейной - которые могут работать как на постоянном, так и на переменном токе [20].

Из-за высокого значения удельного сопротивления, гексаферрит бария подходит для использования в устройствах, работающих на высоких частотах [21] и может быть перспективным материалом для создания спин-волновых устройств [22]. Благодаря своей структуре, гексаферрит бария имеет анизотропные свойства, высокую химическую стабильность, коррозионную стойкость, высокое значение насыщения намагниченности и температуры Кюри, что позволяет использовать его в устройствах, работающих в условиях повышенной температуры, а также в сильных магнитных полях [23,24].

Феррит бария также находит применение в различных областях, таких как запись информации высокой плотности [25], создание покрытий, снижающих видимость объектов [26], а также в микроволновых поглотителях благодаря малому значению потерь на микроволновой полосе частот [19,27,28].

Гексаферрит бария представляет собой перспективный материал, который может быть использован в качестве высокочастотных резонаторов, нелинейных элементов, гиротропных и замедляющих сред в СВЧ-технике, где применение ферритов является важным аспектом.

Бариевые ферриты с магнетоплюмбитной структурой обладают характеристиками с высокими значениями, такими как намагниченности насыщения, температура Кюри, коэрцитивная сила, химическая стойкость и устойчивость к коррозии. Кроме того, они имеют большое электрическое удельное сопротивление, что позволяет использовать их на высоких частотах переменного поля. Ферриты и гексаферриты обладают хорошей механической прочностью, но они достаточно хрупкие. Бариевые ферриты являются доступными и относительно недорогими компонентами, что способствует широкому применению этих материалов в различных областях техники. Одним из основных свойств ферритов и гексаферритов является их способность поглощать микроволны под воздействием внешнего магнитного поля, что называется ферромагнитным резонансом (ФМР).

Такие ферриты широко применяются в областях сверхвысоких частот (СВЧ), таких как радиолокация, космическая связь и экспериментальная физика (радиотелескопы, ускорители элементарных частиц, диагностика плазмы), с использованием волн дециметровой, сантиметровой и миллиметровой длины.

Гексаферрит бария с составом $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ используется в постоянных магнитах, приборах СВЧ и магнитных записывающих устройствах [29]. Они содержат, в качестве магнитоактивных ионов, только ионы Fe^{3+} , которые расположены в узлах, имеющих октаэдрическое ($4f_2$, 2a, 12k), тетраэдрическое ($4f_1$) и бипирамидальное (2b) кислородное окружение [30].

Многие исследования сосредоточены на изменение магнитных свойств $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ путем замены ионов Fe^{3+} на двух-, трех- и четырехвалентный катион или комбинацию катионов. Авторами было изучено, как при помощи частичного замещения двух-четыревалентными ионами, такими как Mg^{2+} - Ti^{4+} [31], Co^{2+} - Ti^{4+} [32], Ti^{2+} - Mn^{4+} [33], Zn^{2+} - Ti^{4+} [34] и др., можно добиться уменьшения коэрцитивной силы, снижения температурного коэффициента и получить такой размер зерна, к примеру, как в гексаферритовой пудре, предназначенной для магнитной записи на жестких дисках, гибких дисках и видеолентах.

Порошок гексаферрита бария легированного титаном используют в качестве поглотителя электромагнитных волн в микроволновой печи. В [35] было обнаружено, что ионы Ti^{4+} преимущественно занимают октаэдрические $4f_2$ участки. Однако, при увеличении Ti^{4+} в структуре, происходит уменьшение намагниченности насыщения M_s . Авторы объясняют этот эффект тем, что ионы титана могут находиться и в других узлах решетки, например в 12k, 2b и 2a. Другое возможное объяснение – неупорядоченная коллинеарная магнитная структура, в связи с изменением обменных взаимодействий и образованием других фаз.

Замена ионами Ti^{2+} и Mn^{4+} в [33] влияет на размеры зерна, пористость и межкристалльную структуру. Замена сопровождается уменьшением коэрцитивной силы и увеличением намагниченности.

В [32] Co^{2+} - Ti^{4+} снижают коэрцитивную силу феррита и намагниченность насыщения. Коэрцитивная сила может быть снижена с сохранением исходной намагниченности насыщения феррита двухвалентного и четырехвалентного катиона при замещении ионов Fe^{3+} .

С добавлением Mg^{2+} - Ti^{4+} [31] также происходит снижение коэрцитивной силы и намагниченности насыщения в связи с размещением ионов Ti^{4+} в октаэдрических участках и Mg^{2+} в тетраэдрических участках. Температура Кюри уменьшается с увеличением концентрации допантов.

1.2 Методы получения кристаллов и керамики

1.2.1 Выращивание монокристаллов из расплава

Метод выращивания монокристаллов из расплава является одним из самых популярных и широко используемых методов в кристаллографии. Он используется для создания монокристаллов из пяти и более компонентов. Этот метод основан на выращивании кристалла из расплава при контролируемых условиях, что позволяет получать монокристаллы высокой чистоты и качества.

Для начала процесса кристаллизации из расплава, исходное вещество размещается в кристаллизаторе в форме пластин или же в форме ампул, которые заполнены расплавленным соединением. Затем исходное соединение плавится и растворяется в расплаве, образуя гранулы, которые начинают расти. Следующим шагом является подбор оптимальных параметров для процесса кристаллизации. Это включает определение температуры, скорости охлаждения, а также давления, которые позволяют получить кристалл высокой чистоты и зарождения дополнительных кристаллических дефектов минимальными.

При кристаллизации из расплава необходимо учитывать различные процессы, которые могут повлиять на состав расплава, такие как испарение, взаимодействие с окружающей средой, термическая диссоциация, теплоперенос в кристалле и расплаве, а также процессы на фронте кристаллизации и массоперенос через конвекцию и диффузию в расплаве.

Когда кристалл достигает нужной величины, он остывает и извлекается из расплава. Дальнейшая обработка и полировка поверхности могут быть произведены в зависимости от конечного результата.

Химическая стабильность веществ, не имеющих полиморфных переходов и способность плавиться без разложения, определяет их пригодность для выращивания из расплава. Кроме того, доступны альтернативные методы выращивания монокристаллов из расплава, что

позволяет выбирать наиболее подходящий метод на основе анализа технологических характеристик [36-39].

1.2.2 Метод Чохральского

Метод Чохральского является одним из наиболее широко используемых методов для производства монокристаллов. Этот метод основан на термической кристаллизации вращающейся порции расплава, которая затем охлаждается, что позволяет получить одиночный кристалл определенной формы и размера. В методе Чохральского используется процесс капиллярной подъемки, который происходит в специальной кристаллизационной камере, обычно изготовленной из кварца. Внутри камеры находится тигель-чашка, в которой расплав или раствор, из которого будет выращиваться кристалл. Тигель помещается на плавиковую зону, где он нагревается до высокой температуры и затем медленно охлаждается, чтобы раствор начал кристаллизоваться. Тигель-чашка медленно поднимается из расплава, что позволяет кристаллу расти до желаемого размера.

Метод Чохральского является одним из самых точных и эффективных методов для производства монокристаллов. Он может использоваться для получения монокристаллов различных веществ, включая полупроводники, металлы и сплавы. Этот метод также позволяет контролировать размер, форму и ориентацию кристалла, что делает его идеальным для микроэлектроники и других высокоточных приложений.

Одним из главных преимуществ метода Чохральского является высокая чистота получаемого кристалла. Это связано с тем, что кристалл растет из одного и того же раствора, что позволяет избежать загрязнения материала и обеспечить высокую химическую чистоту кристалла. Кроме того, метод Чохральского позволяет получать кристаллы большого размера, что экономически выгодно для масштабируемых производств.

Однако, метод Чохральского также имеет некоторые недостатки. Он требует высоких затрат на оборудование, особенно в случае крупномасштабного производства. Также этот метод является очень чувствительным к внешним воздействиям, таким как вибрация и температурные колебания, что может привести к отслоению кристалла или получению бракованного продукта.

В целом, метод Чохральского является важным инструментом для производства монокристаллов высокой чистоты и контролируемого размера. Этот метод применяется в различных отраслях, таких как микроэлектроника, оптоэлектроника, кристаллография и другие, и продолжает развиваться для более эффективного производства кристаллов. Например, современные методы Чохральского включают автоматизированные системы контроля, которые позволяют более эффективно управлять процессом получения монокристаллов.

Кроме того, метод Чохральского используется для получения кристаллов с различными структурами и свойствами, такими как пьезоэлектрические, ферроэлектрические, оптические и другие. Это открывает новые возможности для исследований и разработок в области новых материалов и устройств, основанных на свойствах монокристаллов.

Несмотря на свои ограничения и трудности, метод Чохральского продолжает оставаться важным инструментом для производства монокристаллов высокой чистоты и определенной формы. С его помощью можно получать кристаллы большого размера с высокой точностью, которые находят применение во многих научных и технологических областях.

1.2.3 Метод вертикальной направленной кристаллизации

Метод вертикальной направленной кристаллизации (ВНК) является одним из основных методов для производства монокристаллов. Этот метод основан на процессе выращивания кристалла в условиях, когда расплав

находится в вертикальном положении и кристалл растет в направлении перпендикулярном к полю силы тяжести.

Метод ВНК использовался в геологических исследований для создания структурных моделей пород, но в настоящее время он широко применяется в промышленности, главным образом, для производства монокристаллов полупроводников. В этом методе первоначально растет микрокристалл из примесного расплава в специальном сосуде. Затем микрокристалл поднимается через расплав над специальным зеркалом, которое создает насыщенность микрокристалла примесью. На этом этапе самостоятельный рост микрокристалла останавливается и начинается плавное поднятие подложки через расплав. В процессе поднятия микрокристалл растет до нужных размеров и формы [36-39].

Метод ВНК имеет ряд важных преимуществ. Он позволяет получать однородные кристаллы, даже при наличии примесей. Это делает этот метод идеальным для производства монокристаллов полупроводников, к которым предъявляются высокие чистотные требования. Кроме того, метод ВНК имеет высокий выход годной продукции и позволяет получать кристаллы сложных форм, таких как цилиндры, конусы и другие.

К недостаткам метода ВНК можно отнести высокую стоимость оборудования, которое необходимо для его реализации. Кроме того, процесс выращивания кристалла является длительным и требует строгого контроля и точности. Более того, создание оптимальных условий, например, для создания равномерного распределения примесей, может потребовать больших затрат времени или вовсе стать невозможным.

Метод вертикальной направленной кристаллизации является важным методом для производства монокристаллов высокой чистоты и контролируемых размеров. Он находит широкое применение в полупроводниковой промышленности, оптоэлектронике и других отраслях, где требуется получение высококачественных монокристаллов.

1.2.4 Метод горизонтальной направленной кристаллизации

Метод горизонтальной направленной кристаллизации (ГНК) является одним из основных процессов для получения однородных кристаллических материалов различных форм и составов. Процесс ГНК разработан для производства кристаллов, обладающих высокой чистотой, точной ориентацией и определенными механическими, электрическими или оптическими свойствами.

В процессе ГНК расплав распределяется в кристаллической подложке и затем замораживается. При этом, кристалл растет от начальной затвердевшей зоны к конечной зоне, что дает возможность создавать однородные длинные кристаллы, называемые полосами кристаллов.

Основным преимуществом ГНК является возможность получения кристаллов с высокой чистотой и точной ориентацией, что необходимо для создания некоторых технологических и научных приборов, включая сверхпроводники, лазеры, светодиоды, кремниевые датчики и другие электронные устройства [36].

Однако, метод ГНК имеет некоторые технологические ограничения. Например, процесс кристаллизации носит стохастический характер и может привести к полосам кристаллов с неравномерной толщиной и механическими дефектами, такими как трещины и дислокации. Это ограничение требует использования тонкой и легко разрушающейся подложки, что ограничивает получение больших кристаллов.

Также, процесс ГНК дороже, чем другие методы получения кристаллов, поскольку требует специализированного оборудования и высоких энергетических затрат на нагрев и поддержание постоянной температуры расплава.

Несмотря на эти ограничения, метод горизонтальной направленной кристаллизации является важным инструментом для производства кристаллов высокой чистоты и точной ориентации. Развитие этого метода продолжается,

и сегодня ученые активно исследуют способы улучшения его эффективности и уменьшения стоимости производства.

Метод горизонтальной направленной кристаллизации является одним из важных методов производства кристаллов с высокой чистотой и точной ориентацией. Несмотря на некоторые ограничения, метод ГНК продолжает использоваться во многих научных и технических областях и является объектом постоянного исследования и совершенствования.

1.2.5 Метод Вернейля

Метод М.А. Вернейля – это метод получения монокристаллов различных материалов с помощью последовательного охлаждения расплава и удаления остывшего металла растворителем. Этот метод разработан в 1822 году М.А. Вернейлем и с тех пор широко применяется в различных областях, где необходимы монокристаллические материалы [36-39].

Процесс синтеза монокристаллов по методу М.А. Вернейля начинается со смешивания металлических компонентов в определенных пропорциях. Затем смесь нагревается до температуры, необходимой для плавления всех компонентов. После этого температура плавления постепенно понижается до температуры, когда происходит затвердевание расплава. Важно сохранять постоянную скорость понижения температуры, чтобы избежать появления дефектных участков в кристалле. Удаление остывшего металла происходит с помощью кислоты или другого растворителя. Это позволяет получить монокристаллы с определенной ориентацией, которые имеют кристаллическую структуру без дислокаций и других дефектов кристаллической решетки.

Одним из главных достоинств метода М.А. Вернейля является возможность получения монокристаллов различных материалов, таких как металлы, полупроводники и даже некоторые органические соединения. Кроме

того, этот метод является довольно простым и дешевым по сравнению с другими методами получения монокристаллов.

Однако метод М.А. Вернейля имеет и некоторые недостатки, такие как ограниченный размер монокристаллов, высокая трудоемкость при обработке, токсичность и высокая стоимость используемых растворителей.

В целом, метод М.А. Вернейля до сих пор является одним из наиболее эффективных и распространенных способов получения монокристаллов. Он позволяет получать материалы однородной структуры и определенной ориентации, что делает этот метод уникальным и незаменимым в многих областях науки и техники.

1.2.6 Метод Киропулоса

Метод Киропулоса был разработан в 1957 году греческим физиком и инженером, Радославом Киропулосом. Этот метод основывается на так называемой охлаждающей конусообразной зоне, которая возникает при охлаждении расплава, составляющего будущий монокристалл, в индуктивной печи. Зона охлаждения создается с помощью индукционного нагрева, и ее размер и форма управляются с помощью магнитного поля. Затем расплав охлаждают до комнатной температуры и получившийся монокристалл проходит множество этапов обработки перед тем, как стать готовой продукцией.

Преимущества метода Киропулоса заключаются в его способности производить кристаллы высокой чистоты. Он также может использоваться для создания кристаллов с заданными ориентациями кристаллической решетки, что делает его полезным для создания кристаллов определенного типа. Кроме того, метод Киропулоса имеет меньшую вероятность загрязнения материалом в процессе выращивания, благодаря условиям, которые он создает.

Однако, метод Киропулоса также имеет недостатки. Он может быть дорогостоящим для больших производственных объемов, а также он

малоэффективен для производства крупноразмерных кристаллов. Кроме того, этот метод может быть труден в использовании если необходимо соблюсти некоторые конкретные условия, например, чтобы кристалл имел определенный размер или форму [37-39].

1.3 Обзор и систематизация результатов синтеза керамики и порошков гексагональных ферритов М-типа по методам получения

1.3.1 Твёрдофазный синтез

Среди большого количества методов производства феррита, наиболее эффективным и перспективным считается твердофазный синтез. Его преимуществом является возможность получения изделий сложной геометрической формы, а также получение бариевого гексаферрита с частичной заменой части железа другими элементами. Исходные оксиды и карбонаты проходят через этапы гомогенизации, компактирования и ферритизации, после чего получают готовые керамические образцы. Высокая эффективность твердофазного синтеза в сочетании с его широким спектром применения делает этот метод основным в производстве ферритов и других материалов сложной структуры.

Наряду с золь-гель методом количество работ, в которых используют метод твердофазного синтеза возрастает с каждым годом. На сегодняшний день актуальным является создание высокоэнтропийных систем, которые возможно получить методом твердофазного синтеза. Для подробного изучения метода далее приведены результаты исследования ферритовых материалов. В работах [40,41] представлены результаты получения высокоэнтропийных ферритов $\text{Ba}(\text{Fe}_6\text{Ga}_{1.25}\text{In}_{1.17}\text{Ti}_{1.21}\text{Cr}_{1.22}\text{Co}_{1.15})\text{O}_{19}$ и $(\text{Ba},\text{Sr},\text{Ca},\text{La})\text{Fe}_{6-x}(\text{Al},\text{Ti},\text{Cr},\text{Ga},\text{In},\text{Cu},\text{W})_x\text{O}_{19}$. Суть метода заключается в том, что в начале процесса синтеза, исходные элементы шихты были смешаны в определенном соотношении и подверглись механическому измельчению в шаровой мельнице в течение двух часов. Полученная смесь была тщательно

перемолота, чтобы добиться гомогенности, и затем сформована в таблетки при помощи металлической пресс-формы и гидравлического пресса. Для дальнейшего производства необходимо было провести процесс длительного спекания, для этого использовалась трубчатая печь с карбидкремниевыми нагревателями. Продолжительность синтеза была установлена в три часа при температуре в интервале от 1350 до 1400 °С. После завершения процесса, при необходимости, можно повторить этапы измельчения, формовки и спекания в аналогичных условиях. В результате [40] был получен высокоэнтропийный однофазный продукт со структурой магнетоплюмбита. Расчетная брутто формула – $\text{Ba}(\text{Fe}_6\text{Ga}_{1.25}\text{In}_{1.17}\text{Ti}_{1.21}\text{Cr}_{1.22}\text{Co}_{1.15})\text{O}_{19}$. Диэлектрическая и магнитная проницаемость были стабильными в диапазоне частот от 2 до 12 ГГц. В этом диапазоне частот диэлектрические и магнитные потери составляли 0,6 / 1,2. По своим параметрам этот материал может быть использован при проектировании микроволновых полосовых устройств.

Система $\text{BaO-SrO-CaO-La}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ подходит для формирования высокоэнтропийной фазы магнетоплюмбита ($\Delta S_{\text{conf}} \sim 1,5 \dots 1,6$ Дж / моль) [41]. Было установлено, что при низких температурах образец проявляет ферромагнитные свойства. Температура Кюри этого образца 180,4 К. При комнатной температуре эту фазу можно назвать парамагнитной.

1.3.2 Золь-гель метод

Метод золь-гель часто используется при синтезе различных материалов, так как он позволяет контролировать не только размер и форму частиц, но и их распределение. Это особенно важно при производстве катализаторов, неорганических сорбентов и носителей катализаторов, волокон, вяжущих материалов, керамического ядерного топлива, стекла, стеклокерамики и керамики с уникальными свойствами, такими как оптические, термические, магнитные и электрические.

На сегодняшний день метод золь-гель является наиболее востребованным в научных исследованиях в этой области. Этот метод синтеза ферритов состоит из нескольких последовательных этапов. Во время начального этапа процесса образуется золь – раствор, в котором дисперсионная среда (жидкая или газообразная) содержит диспергированные капли жидкости, пузырьки газа или мелкие твердые частицы дисперсной фазы размером от 1 до 100 нм. Затем золь высушивается для образования геля, который обладает пластичностью и упругостью благодаря полимерному каркасу. Наконец, заключительным этапом является получение порошка феррита. Этот метод позволяет получить поликристаллические порошки ферритов с малым распределением по размерам, что является одним из главных преимуществ этого метода [42].

Например, авторы публикации [43] исследовали влияние различных органических топлив на фазовый состав, параметры структуры и магнитные свойства гексаферритов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, синтезированных золь-гель методом. В работе были использованы реагенты ч.д.а из нитрата бария $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2]$, нитрата железа $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, карбамида (CON_2H_4), сахарозы ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$), глицина ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) и лимонной кислоты ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), которые отдельно растворяли в дистиллированной воде в концентрации 1М (1 моль вещества на литр). После этого они были смешаны в четырех стехиометрических соотношениях и при дальнейших ступенях синтеза были получены образцы для исследования.

В следующей работе [44] представлены результаты получения гексаферрита бария М-типа (BaM) синтезированного способом золь-гель самогорения, используя картофель в качестве натурального топлива. Феррит BaM готовили путем взаимодействия смеси: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ с картофельным топливом, т.е. вареным картофельным пюре в различной концентрации 10, 20, 30, 40 и 50 г на 100 мл воды. Полученную смесь нагревали при 80–100 °С в течение 3–4 часов при непрерывном перемешивании. При постоянном нагреве излишняя вода испаряется и

образуется вязкий черно-коричневый гель. Этот гель был введен в печь при 200–250 °С в течение 1–2 часов, после чего происходит самогорение. Прекурсор ВаМ прокаливали при 900 °С в течение 6 часов в муфельной печи для перевода в кристаллическую фазу. В результате рентгенофазового анализа установили, что монофазные образцы получены при концентрации топлива 30 г. При этой же концентрации наблюдали наибольшее значение магнитного насыщения и коэрцитивной силы. С помощью сканирующего электронного микроскопа (FESEM) удалось узнать, что на поверхности образцов широкое распределение гексагональных частиц. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDAX) позволила определить, что, полученный материал соответствует заданному составу. Оптимальная концентрация топлива – 30 г для синтеза ВаМ с картофельным топливом.

Также данным методом возможно получить и замещенные образцы гексаферрита бария. Например, в следующей работе [45] исследовали структуру и оценку диэлектрического поведения синтезированных золь-гель методом Со-Al-замещенных образцов гексагональных ферритов М-типа. В ходе работы были получены гексаферриты М-типа $\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$ с монофазной структурой, которые были синтезированы с помощью метода самогорения цитратного золь-геля. Отжиг проводили при температуре 1200 °С в течение 4 часов. Рентгенограммы синтезированных образцов подтвердили, что наноферриты имеют гексагональную структуру. Замещение Al-Co в гексаферритах $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ в значительной степени влияет на их структурные, спектроскопические, диэлектрические и морфологические характеристики. Замещение Al – Co уменьшило параметр кристаллической решетки с от 23,140 Å до 23,035 Å, однако очень небольшое изменение было зарегистрировано в параметре а. С повышением уровня легирования Al – Co размер кристаллитов уменьшился с 26 нм до 22 нм. Процент пористости был повышен в диапазоне 40–51%, тогда как было обнаружено, что δ_x и δ_b уменьшаются. Снижение диэлектрической постоянной и диэлектрических потерь в результате включения Al-Co в гексаферритах М-типа на большой

частоте, подтвердили, что эти гексагональные материалы могут быть использованы для высокочастотной электроники (например, датчики, электромагнитные устройства, фазовращатели, циркуляторы, и микроволновые устройства).

1.3.3 Соосаждение

Один из самых перспективных методов получения многослойных тонких пленок - это метод соосаждения. Полученные при этом многослойные пленки имеют широкий диапазон свойств и находят применение в электронике, оптике, сенсорах, энергетике и катализе [46].

Принцип метода соосаждения заключается в одновременном осаждении нескольких слоев материала на подложку путем использования различных методов осаждения, таких как ионно-лучевое осаждение, магнетронное распыление, жидкостная фаза и другие. Особенностью метода является возможность контроля химического состава и распределения элементов внутри многослойных пленок на монокатомном уровне, что позволяет получать пленки с заданными свойствами. Одним из наиболее перспективных применений метода соосаждения является создание многослойных ферритов. Многослойные ферриты, полученные методом соосаждения, обладают высокой магнитной анизотропией и низкими потерями, что делает их более эффективными по сравнению с однослойными ферритами [47,48]. Одним из основных преимуществ метода соосаждения является возможность создания многослойных пленок с заданными характеристиками, такими как толщина, состав, структура и свойства. Более того, метод позволяет получать пленки, которые невозможно получить другими методами. Например, многослойные пленки могут иметь сегрегированные структуры с разными физическими свойствами в каждом слое, микроструктуры с наночастицами разного размера и т.д.

Одним из примеров многослойных тонких пленок, полученных методом соосаждения, являются многослойные солнечные элементы. Они состоят из многослойных пленок, которые поглощают солнечное излучение и преобразуют его в электрическую энергию. Многослойные тонкие пленки в солнечных элементах позволяют добиться высокой эффективности преобразования солнечной энергии благодаря оптимальному сочетанию оптических и электрических свойств разных слоев.

При производстве ферритов широко используются соосажденные смеси гидроксидов, оксалатов, сульфатов и других солей для получения поликристаллических порошков. Существует три основных метода синтеза ферритов из соосажденных смесей: совместное осаждение гидроксидов, получение водных смесей солей и получение твердых растворов изоморфных солей с последующим термическим разложением и ферритизацией при температуре от 800 до 1000 °С [49].

Во всех перечисленных методах присутствует необходимость очень тщательного перемешивания исходных компонентов, что создает благоприятные условия для процесса образования ферритов. Это позволяет практически полностью исключить медленную стадию диффузии реагентов через слой продуктов реакции. Несмотря на то, что эти методы широко используются в производстве, механизм образования ферритов из химически соосажденных смесей остается недостаточно изученным, и их кинетика малоизвестна. Однако, в научных исследованиях данный метод нашел широкое применение для получения ферритов.

Синтез и свойства нанопорошков феррита бария полученных методом химического соосаждения приведены в статье [50]. Заготовка феррита была получена из водных смесей хлоридов бария и трехвалентного железа методом соосаждения. Подробный процесс подготовки выглядит следующим образом: хлорид железа ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), хлорид бария ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и гидроксид натрия (NaOH) использовали в качестве исходных материалов. Водные растворы хлоридов железа и бария с молярным соотношением $\text{Fe}^{3+} / \text{Ba}^{2+} = 8$

совместно осаждают с добавлением NaOH. Водные суспензии быстро перемешивали (при скорости 200 об/мин) в течение 3, 4 и 5 часов для достижения достаточной однородности и стабильных условий $\text{pH} = 9$. Соосажденный образец промывали до нейтральности дистиллированной водой и высушивали при $50\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 12 часов. Для образования фазы гексаферрита, сухую смесь нагревали со скоростью $20\text{ }^\circ\text{C} / \text{мин}$ до разных температур ($700, 800, 900, 1000$ и $1100\text{ }^\circ\text{C}$), где их выдерживали в течение 2 часов в воздушной атмосфере. В результате получили наночастицы гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ с контролируемым размером частиц. Характеристики частиц $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ тесно связаны со временем реакции, температуры соосаждения и прокаливания. Размер частиц увеличивался с повышением температуры прокаливания, а время реакции соосаждения одинаково. Между тем, размер частиц также увеличился с увеличением времени реакции соосаждения при одинаковой температуре прокаливания. Использование прекурсоров, соосажденных в течение 5 часов, и температуры прокаливания $900\text{ }^\circ\text{C}$ или $1000\text{ }^\circ\text{C}$, могут быть получены ферриты с наилучшими высокотемпературными свойствами.

В следующей работе представлены результаты исследования светопоглощающих свойств мезопористого гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [51]. Образцы для исследования были подготовлены методом твердофазного синтеза и методом соосаждения. Приготовление различными способами дает возможность сравнить свойства полученных материалов. Для синтеза методом химического соосаждения были использованы соли нитрата бария и нитрата железа, осаждали при $\text{pH} = 11$, а затем спекали при $900\text{ }^\circ\text{C}$. $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, полученный керамическим методом, показал меньшую ширину запрещенной зоны энергии ($1,82\text{ эВ}$), чем образец, который получили методом соосаждения ($1,86\text{ эВ}$). Свойства поглощения света могут быть изменены с помощью варьирования методов синтеза, путем изменения размера частиц и морфологии. Авторы отметили, что такие преимущества как низкая стоимость производства, магнитные свойства, высокая коррозионная стойкость и

химическая стабильность делает $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ отличным материалом для разнообразных технологических применений. Например, в фотокатализе, где гексаферрит бария может быть использован для минерализации или производства органических соединений.

Также, методом соосаждения, возможно получать не только чистый гексаферрит бария, но и частично замещенные ионами других элементов образцы. Например, в публикации [52] исследовали влияние бинарного легированного Mg-Al гексаферрита бария на усиление микроволнового поглощения. Для синтеза образцов методом соосаждения, использовали хлорид бария (BaCl_2), хлорид железа (FeCl_3), хлорид магния (MgCl_2) и хлорид алюминия (AlCl_3) использовали в качестве исходных компонентов. Вышеуказанные компоненты растворяли в 25 мл HCl (37 %) и перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре. Затем раствор смешали с 50 мл дистиллированной воды в стакане и перемешивали с помощью магнитной мешалки при 500 об/мин до получения гомогенного раствора. Далее раствор промывали 10 раз с использованием дистиллированной воды до достижения нейтрального значения $\text{pH}=7$ и высушивали в печи в течение 15 часов при температуре 100 °C. Затем порошок прокаливали при температуре 1100 °C в течение 2 ч со скоростью нагрева 10 °C/мин. Результаты подтвердили, что структура кристаллитов гексаферрита бария не изменилась из-за влияния легирования бинарных смесей Mg – Al и постоянной температуры прокаливания. Полученные максимальные значения потерь на отражении составляли 53,23 дБ при оптимальной частоте 10,83 ГГц. На основании этих результатов авторы предположили, что $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Mg}_x\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0,1$) можно использовать в качестве радиопоглощающего материала.

1.3.4 Метод гидротермальных реакций

Метод гидротермальных реакций является одним из наиболее эффективных и простых способов получения ферритов. Гидротермальные

реакции происходят в замкнутой реакторной камере при высоких температурах и давлениях в присутствии воды или другого растворителя [53, 54].

Для получения ферритов методом гидротермальных реакций в качестве исходных компонентов используются соединения железа и других металлов, например, ионы магния или алюминия. Эти компоненты смешиваются в определенных пропорциях и помещаются в реакторную камеру вместе с водой или другим растворителем. Затем реакторная камера запечатывается и нагревается до достаточно высокой температуры и давления, которые могут достигать 200-300 градусов Цельсия и 100 атмосфер соответственно. При этих условиях растворитель превращается в сверхкритическую фазу, что ускоряет и улучшает процесс реакции. Реакция происходит в течение нескольких часов или дней, в зависимости от условий реакции и требуемой продукции. В результате гидротермального синтеза образуется ферритная фаза, которая выделяется из раствора и может быть дополнительно обработана для получения конечного продукта.

Метод гидротермальных реакций хорошо подходит для получения ферритов с различным составом и свойствами. Он обладает множеством преимуществ, таких как высокая чистота продукта, возможность контроля размера и формы частиц, а также возможность получения продукта в одном этапе.

1.3.5 Метод распылительной сушки

Метод распылительной сушки – это один из способов получения наночастиц ферритов. Он является более быстрым и простым, чем традиционные методы синтеза и позволяет получать частицы ферритов размером до нескольких сотен нанометров.

Суть метода заключается в том, что раствор, содержащий соли металлов, под действием высокоскоростной струи газа (обычно это азот) распыляется на

специальную поверхность, где происходит сушка и образование частиц. Высокоскоростные струи газа интенсивно перемешивают раствор, что приводит к образованию мелких капель, из которых и образуются частицы. Затем струя газа быстро испаряет воду, что приводит к образованию мелких частиц ферритов, которые выпадают на поверхность [55, 56].

Преимущества метода распылительной сушки заключаются в том, что он позволяет получать частицы ферритов с более высокой удельной поверхностью, чем традиционные методы синтеза, что в свою очередь способствует улучшению функциональных свойств полученных материалов. Кроме того, данный метод является быстрым и экономически эффективным. Он позволяет получать синтетические наночастицы ферритов в крупных объемах и может легко масштабироваться для промышленного производства.

Однако существует и ряд недостатков. Так, этот метод требует высокотехнологического оборудования и специального обучения персонала. Кроме того, при сушке растворов на поверхность могут выпадать неоднородные частицы и образовываться агломераты.

1.3.6 Метод водно-масляных микроэмульсий

Метод водно-масляных микроэмульсий – это один из способов получения наночастиц ферритов. Он основан на использовании специальной системы растворителей, известной как микроэмульсии, которая содержит соли металлов и позволяет получать частицы ферритов размером до нескольких десятков нанометров [57, 58].

Суть метода заключается в том, что соли металлов растворяются в микроэмульсии, которая состоит из двух несмешивающихся жидкостей – водной и масляной. Затем с помощью ультразвука происходит образование наночастиц ферритов. Ультразвук воздействует на микроэмульсию и приводит к образованию в ней колебательных волн, что приводит к разрыву капелек микроэмульсии и образованию наночастиц.

Одним из преимуществ метода водно-масляных микроэмульсий является его высокая эффективность в синтезе наночастиц ферритов. Кроме того, использование микроэмульсий позволяет добиться высокой дисперсности частиц ферритов, что в свою очередь способствует улучшению функциональных свойств получаемых материалов. Еще одним преимуществом метода является его экологическая безопасность, так как не требуется использование опасных органических растворителей и общие объемы использованных растворителей могут быть значительно снижены. Однако, недостатками метода являются высокие затраты на оборудование и специальное обучение персонала для его использования, а также высокая чувствительность процесса к параметрам синтеза, таким как давление, температура и концентрация растворов.

1.4 Применения гексагональных ферритов М-типа

1.4.1 Постоянные магниты

Самым ранним известным магнитным материалом был, конечно, магнетит или магнитный железняк, как его называли. Первые искусственные магниты были изготовлены путем прикосновения или трения железных игл об магнитный железняк. Только в начале двадцатого века началась разработка материалов с постоянными магнитами. Хотя железоуглеродистые сплавы уже использовались ранее для постоянных магнитов, а первый улучшенный материал был разработан примерно в 1910 году. Эти улучшения включали добавления других элементов, таких как Mn, Co, W, Al и Ni. Другое улучшение заключалось в обработке, особенно в использовании закалки для улучшения свойств. Ферритовые постоянные магниты появились в 1950-х годах и использовались в громкоговорителях, а затем в двигателях для портативных приборов. В 1960-х годах появились первые редкоземельные кобальтовые постоянные магниты после многих лет более ранних исследований. Самым

последним новым материалом, разработанным в 1980-х годах, являются неодим-железо-бор.

Постоянные магниты из бариевого феррита нашли широкое применение, вытеснив из потребления постоянные магниты из магнитотвердых сплавов. Это обусловлено тем, что оксидные магниты обладают наименьшей плотностью при высоких остаточных магнитных свойствах и более высокой коэрцитивной силой, чем магниты из магнитотвердых сплавов. Технологический процесс получения магнитов из феррита бария относится к керамической технологии [59].

Область применения магнитов на основе ферритов обширна. Например, бариевые гексаферриты $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ нашли применение в электрических машинах, в электронных устройствах, магнетронах. Также широко вошли в производство стронциевые ферриты $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, которые используют в поляризованных реле, магнитных сепараторах, муфтах, редукторах. Такие материалы характеризуются высокой устойчивостью к размагничиванию в сочетании с высоким уровнем коррозионной стойкости. Несмотря на низкие показатели магнитных параметров по сравнению с другими классами и высокую степень хрупкости, благодаря низкой стоимости магнитотвердые ферриты наиболее широко применяют в промышленности.

Особый интерес представляют собой композиционные материалы на основе феррита. Из-за того, что такой материал обладает повышенной твердостью и соответственно высокой хрупкостью возможность применения его в производстве ограничена. В композиционных материалах используют для синтеза полимерные связующие компоненты, которые в свою очередь повышают механические свойства материала.

1.4.2 Хранение информации

Самые ранние банки массовой памяти были составлены из матриц небольших ферритовых ядер памяти, причем каждое ядро представляло бит

логической памяти. Ядра адресуются путем выборочной отправки импульсов тока через две ортогональные системы проволоки, пронизывающей ядра. Это приводило некоторые ядра к логическому условию «1», в то время как другие оставались в состоянии «0». Ядра можно было прочесть, пошлав обратный импульс по проводам и отметив те, которые испытали изменение индукции или напряжения. Эта система хорошо показывала себя на протяжении многих лет, но фактически вымерли, и теперь их заменили полупроводниковые запоминающие устройства, ленточные системы, кассеты и диски различных типов.

Как упоминалось в выше, оригинальные ферритовые ядра памяти были заменены новыми системами. Помимо полупроводниковой памяти, большинство новых систем имеют магнитную природу. Большинство современных магнитных запоминающих устройств основаны на небольших областях или островках магнитных носителей, которые могут намагничиваться в цифровые биты для записи, а затем возвращаться в исходное состояние для считывания сохраненных битов. Очевидно, что эта технология обеспечивает более компактную память при низкой стоимости и доступности. Среда может быть в виде частиц (металла или оксида) или в форме тонких пленок. Носители одного и того же типа могут использоваться для аудио, видео или цифровых компьютерных применений, хотя соответствующее оборудование может быть совершенно иным.

1.4.3 СВЧ-электроника

Гексаферриты бария очень привлекательны для высокочастотных применений [60]. Стремительное развитие СВЧ-систем, устройств радиосвязи с регулируемыми характеристиками во многом зависят от выбора феррита. В то же время выбор материала для конкретного применения в СВЧ-технике является достаточно сложной задачей, поскольку для разных участков микроволнового диапазона к ним предъявляют различные требования.

Ферриты, работающие на сверхвысоких частотах, должны соответствовать ряду физико-химических свойств: высокое удельное электрическое сопротивление, за счет которого на высоких частотах ферриты имеют достаточно низкие диэлектрические потери, диэлектрическую проницаемость ϵ' (составляет примерно 10-15), термостабильность в широком интервале рабочих температур, высокая активность, определяющаяся величиной минимального подмагничивания и др.

Множество научных статей, посвященных гексаферриту бария, описывают электрофизические и магнитные свойства в модифицируемых различными элементами ферритах. Изменения свойств обычно связывают с увеличением ионной поляризации при замещении ионов в кристаллической решетке [61,62].

Некоторые исследования описывают электромагнитные параметры гексаферрита, замещенного ионами металлов, включая диэлектрическую и магнитную проницаемости, тангенс угла потерь и коэффициент отражения электромагнитных волн [63].

В настоящее время наблюдается возрастающий интерес к изучению свойств гексаферрита в миллиметровом диапазоне частот. В ходе исследований были изучены как чистые гексаферриты бария без каких-либо примесей, так и допированные различными металлами. Особый интерес представляет изучение частотной зависимости диэлектрической и магнитной проницаемости в этом диапазоне частот [64,65], например, для порошков, где исследовалась частотная зависимость коэффициента отражения для электромагнитных волн и магнитной проницаемости [66,67]. Стоит отметить, что работы с использованием титана в кристаллической решетке гексаферрита были проведены мало, и в большинстве случаев он использовался в сочетании с другими элементами, например, магнием [68].

Исходя из результатов многих исследований в этой области, метод синтеза оказывает колоссальное влияние на структурные и магнитные свойства полученных ферритов.

1.4.4 Мультиферроики и электромагнетики

Мультиферроики – это класс материалов, которые обладают как магнитными, так и диэлектрическими свойствами. Такие материалы могут быть использованы для создания сенсоров, устройств памяти, магнитоэлектрических устройств и многих других.

Одной из основных особенностей мультиферроиков является наличие магнитоэлектрического эффекта, при котором магнитное поле может изменять диэлектрические свойства материала, а электрическое поле – магнитные свойства материала. Такой эффект позволяет создавать композитные материалы с уникальными свойствами, которые могут использоваться для широкого спектра применений, включая электронику, фотонику и магнетизм. Мультиферроики могут быть синтезированы с помощью различных технологий, включая химическое осаждение, методом осаждения на изолированных магнитных и диэлектрических слоях и другие. Также существует несколько классов мультиферроических материалов, которые отличаются своими магнитными и диэлектрическими свойствами.

Одним из примеров мультиферроических материалов является ферроэлектрик–ферромагнетик, который обладает как диэлектрическими, так и магнитными свойствами. Этот материал может быть использован для создания магнитоэлектрических устройств, в которых при воздействии магнитного поля можно будет контролировать электрический ток в материале. Также мультиферроики могут использоваться для создания электромагнитных устройств, которые могут изменять свои свойства в зависимости от внешних электромагнитных полей. Одним из примеров таких материалов является гексагональный феррит бария, который может использоваться в магнетронных микроволновых приборах. Кроме того, мультиферроики могут быть использованы для создания более эффективных устройств хранения данных. Существующие твердотельные накопители данных основаны на использовании либо магнитной, либо диэлектрической технологий записи

данных. Однако мультиферроики могут быть использованы для создания устройств, которые будут одновременно использовать магнитную и диэлектрическую технологии для записи и хранения данных. Это увеличит плотность хранения данных и повысит эффективность использования пространства на накопителе. Еще одним интересным применением мультиферроиков является создание электромеханических систем, которые могут изменять свои свойства при воздействии электрического или магнитного поля. Например, такие системы могут использоваться в микророботах, которые могут двигаться и выполнять задачи при воздействии внешнего электрического или магнитного поля [69,70].

1.4.5 Элементы солнечных батарей

Солнечная энергия является одним из наиболее важных источников возобновляемой энергии из-за ее чистоты и широкой области распространения [71,72].

На современном рынке солнечных элементов коммерциализированные солнечные панели из кристаллического кремния имеют высокую эффективность и стабильность преобразования ($> 26\%$) и, таким образом, занимают большую часть рынка, в то время как затраты на их производство и установку достаточно высоки [72,73,74]. Для снижения стоимости полупроводниковых элементов, многие стали использовать элементы второго и третьего поколения, такие как: тонкопленочные солнечные элементы, солнечные элементы из аморфного кремния, солнечные элементы sensibilizированные красителем, солнечные элементы с квантовыми точками, органические солнечные элементы и органо-неорганические гибридные солнечные элементы из перовскита [75-76]. Как правило, фотогальванический эффект включает два основных процесса: (1) генерация пар электрон-дырка (e-h) за счет поглощения фотонов и (2) разделение фотогенерированных электронов и дырок для формирования суммарного

потока электрического тока [77]. В обычных полупроводниковых солнечных элементах с р-п-переходом фотоны с энергией выше значения ширины запрещенной зоны поглощаются с образованием е-*h*-пар, а затем пары разделяются встроенным электрическим полем, которое существует только в области пространственного заряда внутри р-п-перехода [78,79]. Таким образом, эти солнечные батареи имеют следующие недостатки [80-82]: (1) напряжение холостого хода (V_{oc}) ограничено шириной запрещенной зоны светопоглощающего полупроводника; (2) фотогенерированные электроны и дырки не могут быть эффективно разделены, что может привести к небольшому току короткого замыкания (J_{sc}); (3) их эффективность преобразования энергии (PCE) ограничена пределом Шокли-Квиссера, который не позволяет любому солнечному элементу с одиночным р-п-переходом преобразовывать более 33,7% падающего света. Однако, фотоэлектрические эффекты для сегнетоэлектриков (FE) совершенно отличаются от традиционных фотоэлектрических эффектов р-п-перехода. Фотогенерированные электронно-дырочные пары могут быть разделены встроенным электрическим полем, возникающим из-за остаточной поляризации сегнетоэлектрика, как показано на рис. 7, и, таким образом, V_{oc} не ограничивается шириной запрещенной зоны сегнетоэлектрического материала [83,84].

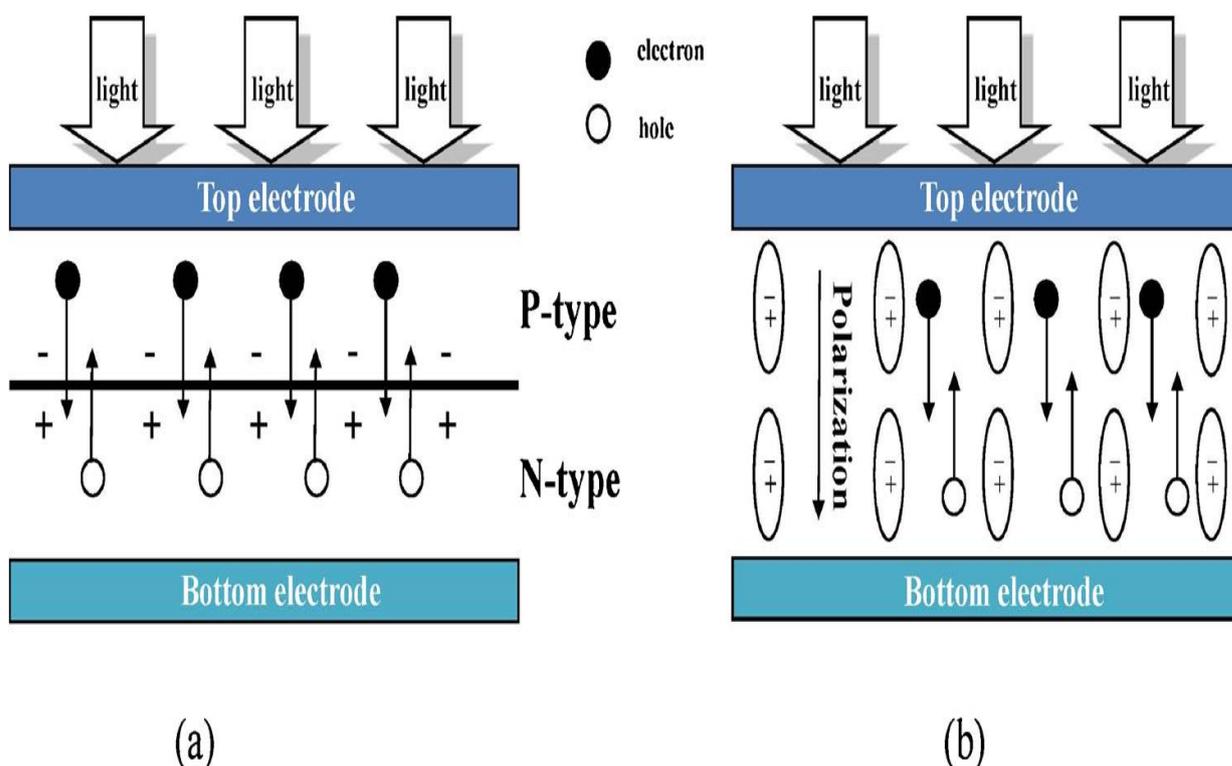


Рисунок 7 – Схематическая иллюстрация принципа работы (а) фотоэлектрических устройств с р-п переходом и (б) ферроэлектрических фотоэлектрических устройств [85]

Кроме того, остаточное встроенное электрическое поле, индуцированное поляризацией, присутствует во всей объемной области сегнетоэлектрика, что очень полезно для разделения электронно-дырочных пар, что может привести к большому фототоку, а направление фототока можно переключать, изменяя направление спонтанной поляризации сегнетоэлектрического материала [86]. Все это обеспечивает большой потенциал для разработки фотоэлектрических устройств с высокой эффективностью преобразования энергии и уникальными характеристиками. Кроме того, сегнетоэлектрические материалы недороги, распространены и стабильны, что очень полезно для практического применения сегнето-фотоэлектрических устройств [87,88].

На сегодняшний день выполнен большой объем работ по фотоэлектрическому эффекту сегнетоэлектрических материалов (таких как BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ и $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) [89-91]. Однако ширина запрещенной зоны

сегнетоэлектрических материалов обычно велика (> 3 эВ), что приводит к плохому поглощению видимого света, и поэтому эффективность преобразования энергии сегнето-фотоэлектрических устройств все еще слишком низка для практических применений. В общем, обычные сегнетоэлектрические оксиды со структурой перовскита типа ABO_3 имеют широкие запрещенные зоны. Это происходит из-за большой разницы в электроотрицательности кислорода и атома переходного металла в положении В [92]. В то же время в большинстве перовскитных сегнетоэлектрических материалах ион переходного металла в положении В также играет решающую роль в управлении сегнетоэлектрическими свойствами [93]. Любая попытка уменьшить ширину запрещенной зоны замещением иона В приводит к ухудшению сегнетоэлектрических свойств [94].

1.4.6 Магнитопласты и магнитоэласты

Магнитопласты и магнитоэласты – это два разных типа магнитных материалов. Магнитопласты состоят из магнитных частиц, связанных синтетической смолой, а магнитоэласты содержат в своем составе порошок магнитно-твердого материала и эластичную связку в виде каучука или термопластической смолы [95].

Магнитопласты производятся путем смешивания магнитных частиц и синтетической смолы, за которой следует полимеризация, позволяющая получить твердый материал не требующий последующей обработки. Для их изготовления используются магнитные порошки, такие как альнико и альнико-кобальт, отличие которых заключается в реакции на внешние магнитные поля.

С другой стороны, магнитоэласты получают путем смешивания порошка магнитно-твердого материала, таких как ферриты или железо-кобальтовые сплавы, с эластичной связкой. Они близки по своим механическим свойствам к резине и могут быть произведены в виде анизотропного или изотропного материала, отличающегося по структуре.

Магнитопласты широко используются в счетчиках электрической энергии, экспонетрах, а также в других приборах, требующих высокоточных магнитных свойств. Магнитоэласты часто используются в производстве магнитных уплотнений и датчиков благодаря их высокой эластичности и магнитной восприимчивости.

1.5 Система BaO-Fe₂O₃-TiO₂

На рисунке 8 представлена система BaO-Fe₂O₃-TiO₂. Структурные области фаз отмечены соответствующим цветом: желтый – голландит, структура каркасного типа, светло-синий – производные перовскиты и полититанаты, темно-синий – гексаферриты и красный – промежуточные фазы с новыми структурными подразделениями. В фиолетовой/серой области магнитные многоструктурные соединения

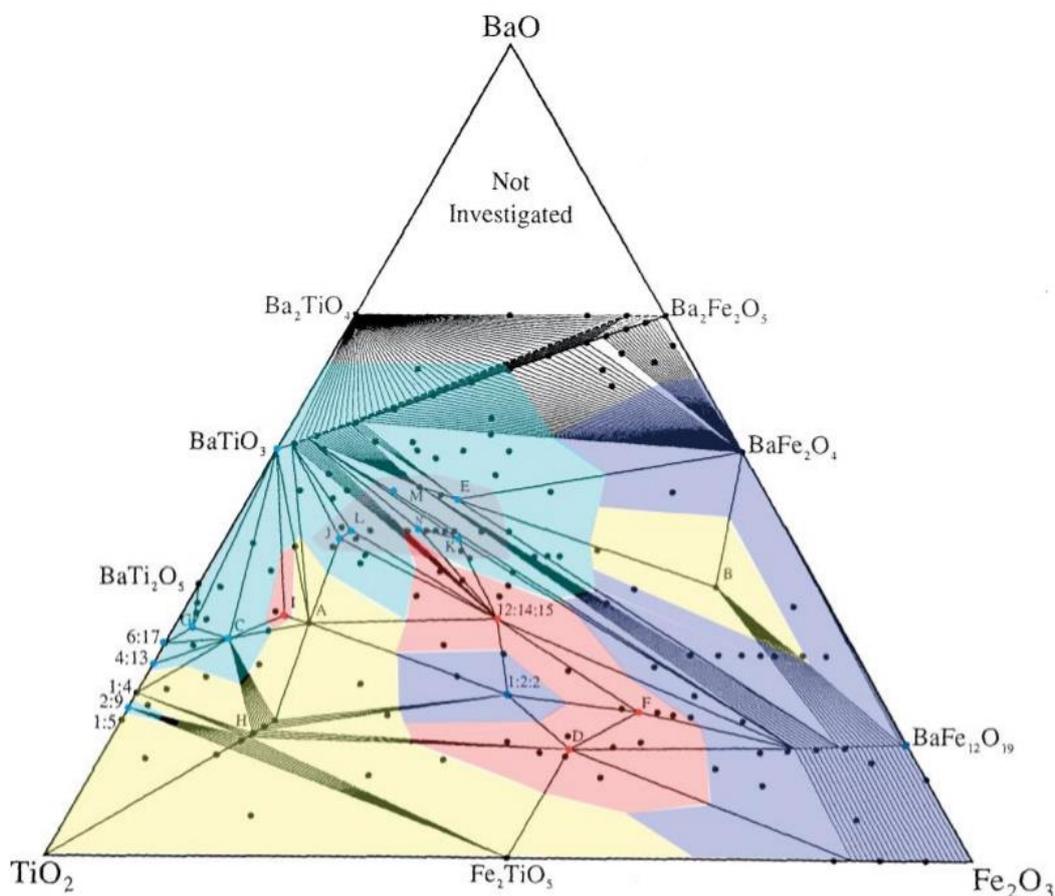


Рисунок 8 – Диаграмма составов системы [96]

Структуры каркасного типа такие как голландиты, в левом нижнем углу диаграммы, находятся ближе к TiO_2 . В зависимости от катионов, заселяющих структуру и изоморфно входящих в октаэдрический каркас, голландиты могут быть ионами проводниками и проявлять каталитические свойства.

Две других структурных области, полититанаты/перовскиты и гексаферриты, имеют плотноупакованную решетку и могут образовывать многочисленные смешанные структуры (красная область). Перовскитные соединения аналогичны $CaTiO_3$, имеют структуру, подобную титанату бария. Они обладают электронной проводимостью из-за входящих в их состав лантаноидов.

Фазы, указанные фиолетовым/серым цветом включают блоки гексагонального $BaTiO_3$ и часто неупорядоченных слоев, состоящих из $BaO-Fe_2O_3$. Также эти фазы являются частью новых структур (красная область).

В таблице 2 показаны некоторые параметры элементарной ячейки присутствующих в системе $BaO-Fe_2O_3-TiO_2$.

Таблица 2 – Структурные параметры

Соединение	Параметры решетки		
	a, Å	b, Å	c, Å
$Ba_2Fe_2Ti_4O_{13}$	15,216	3,898	9,135
$Ba_3Fe_{10}TiO_{20}$	15,379	11,837	5,1845
$BaFe_4Ti_2O_{11}$	5,843	-	13,604
$Ba_{12}Fe_{28}Ti_5O_{84}$	9,988	17,298	19,170
$Ba_4Fe_2Ti_{10}O_{27}$	19,870	11,449	9,909
$Ba_6Fe_{45}Ti_{17}O_{106}$	19,39	20,26	10,076
$BaFe_{11}Ti_3O_{23}$	19,561	8,661	10,120
$Ba_4Fe_4Ti_3O_{16}$	5,7618	-	23,738
$Ba_2Fe_2Ti_2O_9$	5,754	-	61,482
$Ba_{11}Fe_2Ti_{26}O_{66}$	23,321	11,384	9,847
$Ba_5Fe_4Ti_{10}O_{31}$	9,9886	-	42,226

1.5.1 Система BaO-Fe₂O₃

Авторами работы [97] была построена диаграмма системы BaO-Fe₂O₃. Существует три бинарных соединения, и между соседними соединениями происходят две эвтектические реакции. Температура эвтектики между 2BaO·Fe₂O₃ и BaO·Fe₂O₃ 1330°C, а между BaO·Fe₂O₃ и BaO·6Fe₂O₃ 1370°C.

Существующие в образцах фазы, найденные путем варьирования их состава и температуры отжига, были исследованы методом рентгеновской дифракции, а результаты представлены на рис. 9. Растворимость в твердом состоянии каждого из трех соединений определяли с помощью спектрометра со счетчиком Гейгера. Fe₂O₃ не растворяется в BaO·6Fe₂O₃, но имеет довольно широкую область растворимости со стороны BaO·Fe₂O₃. В BaO·Fe₂O₃ соседние соединения малорастворимы. BaO·Fe₂O₃ не растворяется в 2BaO·Fe₂O₃. Изменение постоянной решетки однородной фазы BaO·6Fe₂O₃ даже в ее различном составе практически не наблюдалось, что осложнило определение растворимости по закону Вегарда.

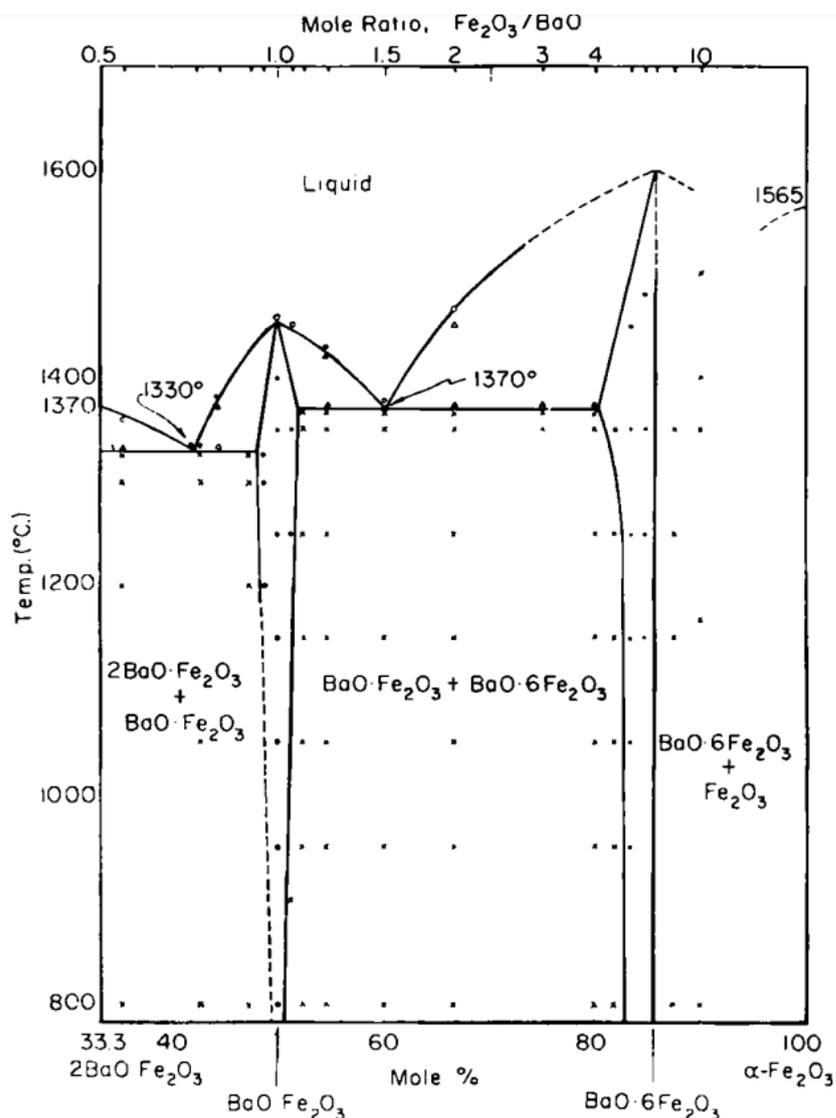


Рисунок 9 – Фазовая диаграмма системы BaO-Fe₂O₃ [97]

1.5.2 Система Fe₂O₃-TiO₂

В работе [98] авторы построили фазовую диаграмму системы Fe₂O₃-TiO₂.

В сухих условиях и при температурах до 1200°C система Fe₂O₃-TiO₂ представляет собой простую бинарную систему, лишенную каких-либо твердых растворов и с одним стабильным бинарным соединением Fe₂O₃·TiO₂. Однако были также получены неубедительные доказательства вероятного образования в небольших количествах 2Fe₂O₃·3TiO₂ или соединения с близким расстоянием d при взаимодействии богатых железом смесей при

низких температурах (620°C). Это соединение было неустойчивым, так как диссоциировало при длительном нагревании или нагревании при более высоких температурах.

Соединение $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ не образует твердого раствора ни с Fe_2O_3 , ни с TiO_2 при температурах до 1200°C . Он образуется в сухих условиях, но не в гидротермальных условиях.

Соединение $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ не удалось синтезировать при взаимодействии смесей, соответствующих этому составу, ни в сухих, ни в гидротермальных условиях. Попытки синтезировать это соединение реакцией соответствующей смеси гидроксидов или оксидов в присутствии NaCl в качестве флюса также не увенчались успехом.

В гидротермальных условиях система, по-видимому, представляет собой простую бинарную систему с одним соединением ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$), очень напоминающую, если не идентичную, встречающийся в природе минерал аризонит. Это соединение нестабильно в атмосферных условиях при температурах выше около 500°C , а возможно и при более низких температурах.

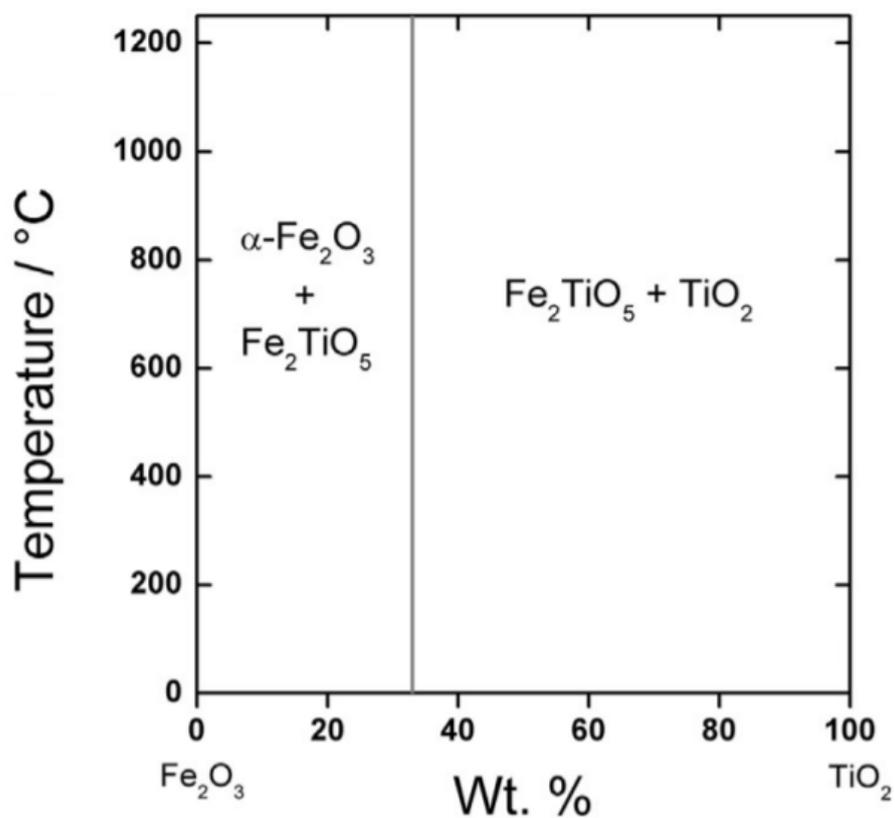


Рисунок 10 – Фазовая диаграмма системы Fe₂O₃-TiO₂ [99]

1.5.3 Система BaO-TiO₂

Фазовая диаграмма системы BaO-TiO₂, определенная Т. Негасом и его коллегами в 1974 г. [100] предоставили ключевые данные для понимания и производству важной диэлектрической керамики титаната бария для технологии беспроводной связи. На рис. 11 показано фазовые соотношения в системе BaO-TiO₂ для составов с мольной долей TiO₂ > 60 %.

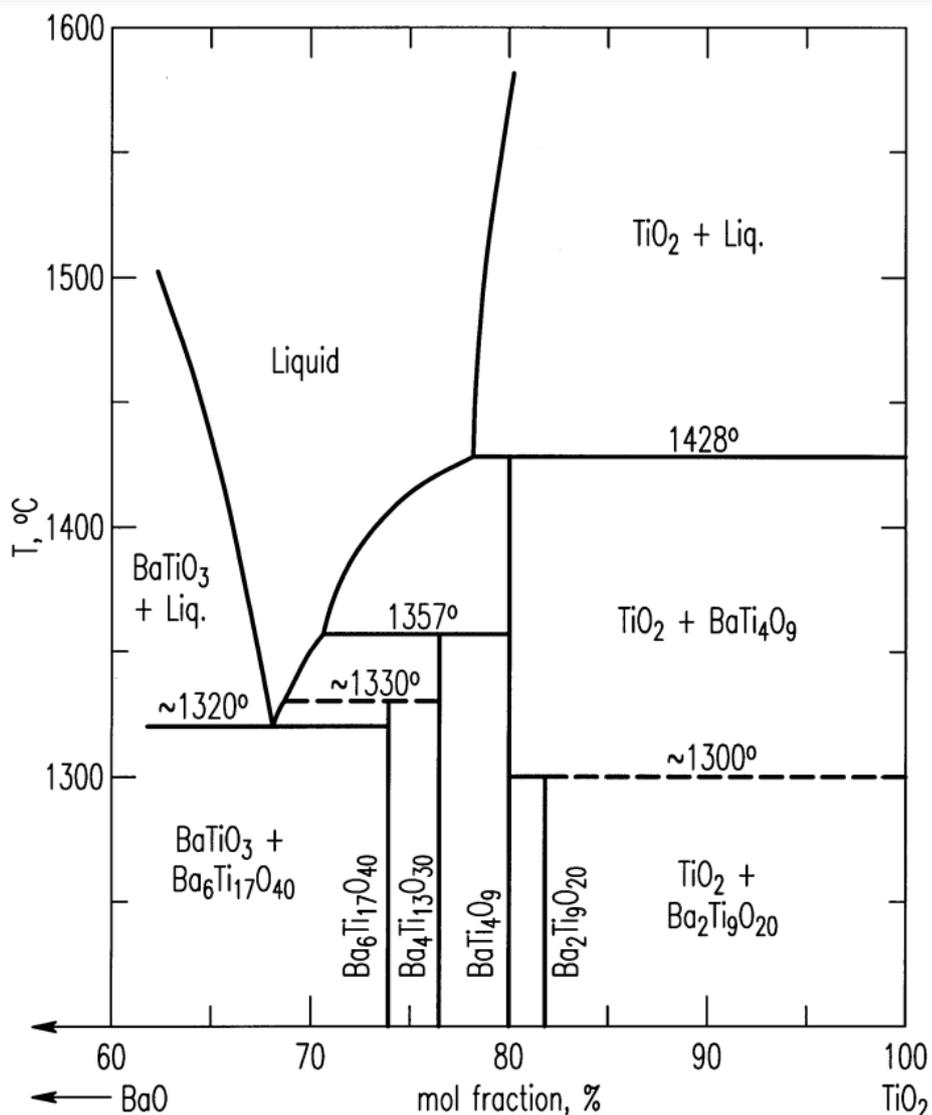


Рисунок 11 – Фазовые соотношения в системе BaO-TiO₂ для составов с > 60 % мол. доли TiO₂ [100]

В результате этой работы были обнаружены четыре устойчивые фазы (Ba₆Ti₁₇O₄₀, Ba₄Ti₁₃O₃₀, BaTi₄O₉ и Ba₂Ti₉O₂₀) и две низкотемпературных фазы (BaTi₂O₅ и BaTi₅O₁₁). Коммерческие устройства в микроволновой промышленности часто используют полтитанаты BaTi₄O₉ и Ba₂Ti₉O₂₀ как основные компоненты высокочастотной диэлектрической керамики (т.е. устройств с микроволновыми фильтрами). Полное структурное исследование Ba₄Ti₁₃O₃₀, и проростание дефектов Ba₂Ti₉O₂₀ были детально охарактеризованы в [101] и BaTi₅O₁₁ в [102].

Выводы по главе 1

В первой главе приведен аналитический обзор литературных данных о типах, свойствах и применениях ферритов со структурой шпинели, граната и гексагональных ферритов.

Приведен обзор и систематизация результатов получения кристаллов, керамики и порошков гексагональных ферритов, где рассмотрены параметры процессов роста, результаты выращивания кристаллов, синтеза керамики и исследования свойств материалов.

Описаны наиболее востребованные и актуальные применения гексаферритов и твердых растворов на их основе. В частности, показано, что такие материалы имеют широкий спектр применений, например, в технике СВЧ (фильтры, фазовращатели, вентили, генераторы, шумоподавители и др.), элементах солнечных панелей/батарей, магнитопластах/магнитоэластах, устройствах магнитной записи и хранения информации.

Рассмотрены ранее полученные данные по системам $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, BaO-TiO_2 , $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.

ГЛАВА 2. ТЕПЛОТЕХНИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЕЧИ

Тепловой расчет печи сводится к составлению теплового баланса, который представляет собой уравнение, связывающее приход и расход тепла. Тепловой баланс действующей печи составляют с целью определения технико-экономических показателей ее работы.

Для электрических печей учитываются только расходные статьи теплового баланса [103].

Таблица 3 – Технические характеристики трубчатой печи сопротивления с карбидкремниевыми нагревателями

Толщина футеровки, мм	Крышка	S_1	130
		S_2	30
	Стенка	S_3	10
		S_4	66
Размер рабочего окна, мм	Ø 83		
Температура, °С	Печь, t_n		1460
	Окружающая среда, $t_в$		20
Масса, кг	$G_{мет}$		0,1
	$G_{присп}$		0,02
Температура нагрева металла, °С	$t_{мн}$		20
	$t_{мк}$		1400
Время нагрева, мин	τ		300

2.1 Электрическая печь сопротивления периодического действия

Тепло, расходуемое на нагрев

Тепло, расходуемое на нагрев металла, можно вычислить по следующему выражению:

$$Q_M = \frac{G}{\tau} \cdot c_M \cdot (t_{МК} - t_{МН}), \quad (1)$$

где G – масса изделий, кг;

τ – время нагрева изделий в печи ($\tau=300$ мин = 18000 с),

c_M – средняя теплоемкость железа в интервале температур от t_{MH} до t_{MK} ,

$$c_M = \frac{200+640}{2} = 420 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}},$$

t_{MH} – начальная температура металла, $t_{MH}=20^\circ\text{C}$,

t_{MK} – конечная температура нагрева металла, $t_{MK}=1400^\circ\text{C}$.

$$Q_M = \frac{0,2}{18000} \cdot 420 \cdot (1400 - 20) = 6,44 \text{ Вт} = 0,006 \text{ кВт}$$

Потери тепла на нагрев приспособлений (тары):

$$Q_T = \frac{g_T}{\tau} \cdot c_T \cdot (t_K - t_H). \quad (2)$$

$$Q_T = 0,02 \cdot 1200 \cdot (1400 - 20)/18000 = 1,84 \text{ Вт} = 0,002 \text{ кВт}$$

Тепло, теряемое вследствие теплопроводности кладки печи

Тепло, теряемое вследствие теплопроводности кладки печи, можно определить по формуле:

$$Q_{\text{кл}} = Q_{\text{цилиндр. ст.}} + Q_{\text{крышки}} + Q_{\text{под}}. \quad (3)$$

Потери тепла в результате теплопроводности через под и крышку печи определяются уравнением:

$$Q_{\text{ст}} = \frac{t_{\text{п}} - t_0}{\frac{S_1}{\lambda_1 F_1} + \frac{S_2}{\lambda_2 F_2} + \dots + \frac{S_n}{\lambda_n F_n} + \frac{1}{\alpha_{\text{в}} F_{\text{нар}}}}, \quad (4)$$

где $t_{\text{п}}$ – температура рабочего пространства печи, $t_{\text{п}}=1460^\circ\text{C}$;

t_0 – температура окружающего воздуха, $t_0=20^\circ\text{C}$;

S_1, S_2, \dots, S_n – толщина отдельных слоев кладки, м;

$\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ – коэффициенты теплопроводности слоев кладки, Вт/(м·К);

F_1, F_2, \dots, F_n – средние расчетные поверхности слоев кладки, м²;

α_B – коэффициент теплоотдачи от наружной поверхности кладки печи в окружающую среду, $\alpha_B = 12$ Вт/(м²·К);

$F_{нар}$ – наружная поверхность кладки, м².

Средние расчетные поверхности слоев кладки рассчитываются по формулам:

$$F_1 = \sqrt{F_{вн} \cdot F_{1,2}}, \quad (5)$$

$$F_2 = \sqrt{F_{1,2} \cdot F_{2,3}}, \quad (6)$$

где $F_{вн}$ – внутренняя поверхность кладки, м²;

$F_{1,2}$ – поверхность между первым и вторым слоем кладки, м².

Средние температуры первого, второго и других слоев кладки:

$$t_1 = \frac{t_{п} + t_{1,2}}{2}; t_2 = \frac{t_{1,2} + t_{2,3}}{2}; \dots, t_n = \frac{t_{n-1,n} + t_{нар}}{2}, \quad (7)$$

где $t_{1,2}, t_{2,3}, \dots, t_{n-1,n}$ – температуры между отдельными слоями кладки, °С;

t_n – температура внутренней поверхности футеровки равна температуре печи °С;

$t_{нар}$ – температура наружной поверхности кладки печи, °С.

Для того, чтобы определить температуры слоев кладки и, соответственно, коэффициенты теплопроводности этих слоев, задаем температуру наружной стенки печи и температуры на границе слоев кладки.

Далее, используя формулу (8), определяем теплотери через кладку. После этого уточняем полученные значения. Тепловые потери через кладку можно представить в виде:

$$Q_{кл} = \frac{t_{п} - t_0}{R_1 + R_2 + \dots + R_n + R_{нар}}, \quad (8)$$

где R_1, R_2, \dots, R_n – тепловые сопротивления слоев кладки; $R_{нар}$ – сопротивление передаче тепла от поверхности кладки окружающей среды.

Так как тепловой поток, проходящий через кладку, постоянен, можно записать:

$$Q_{ст} = \frac{t_{п} + t_{1,2}}{R_1}; Q_{ст} = \frac{t_{1,2} + t_{2,3}}{R_2}; \dots, Q_{ст} = \frac{t_{n-1,n} + t_{нар}}{R_n}. \quad (9)$$

Откуда:

$$t_{1,2} = t_{п} - Q_{ст} \cdot R_1; t_{2,3} = t_{п} - Q_{ст} \cdot (R_1 + R_2); \dots; t_{нар} = t_{п} - Q_{ст} \cdot (R_1 + R_2 + \dots + R_n). \quad (10)$$

Если полученные в результате проверки температуры будут отличаться от выбранных не более чем на 10°C , то расчет произведен правильно. Если расхождение превышает эту величину, то задаемся значениями температур $t_{нар}, t_{1,2}, \dots, t_{n-1,n}$, близкими к значениям, полученным при проверке, и снова производим расчет и проверку до тех пор, пока проверка не даст хорошего совпадения.

Расчет цилиндрической стенки

Таблица 4 – коэффициенты теплопроводности теплоизоляционных материалов

Наименование и марка материала	λ , Вт/(м·К)
Корунд К (алунд)	$12,20 + 0,860 \cdot 10^{-3} \cdot t$
Вата каолиновая ВГВ-200	$0,058 + 0,186 \cdot 10^{-3} \cdot t$

$$d_{вн} = 122 \text{ мм}; d_{1,2} = 132 \text{ мм}; d_{нар} = 198 \text{ мм}.$$

Зададимся температурами между слоями футеровки и наружной поверхности кладки соответственно равными $t_{1,2} = 1450^\circ\text{C}$, $t_{нар} = 250^\circ\text{C}$, тогда:

$$t_1 = \frac{t_{\text{п}} + t_{1,2}}{2} = \frac{1460 + 1450}{2} = 1455^{\circ}\text{C};$$

$$t_2 = \frac{t_{1,2} + t_{\text{нар}}}{2} = \frac{1450 + 250}{2} = 850^{\circ}\text{C}.$$

Значения коэффициентов теплопроводности:

$$\lambda_1 = 12,20 + 0,860 \cdot 10^{-3} \cdot 1455 = 13,451 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot ^{\circ}\text{C});$$

$$\lambda_2 = 0,058 + 0,186 \cdot 10^{-3} \cdot 850 = 0,216 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot ^{\circ}\text{C}}.$$

Потери тепла в результате теплопроводности через боковую стенку печи определяют по уравнению для цилиндрической стенки:

$$Q_{\text{ст}} = \frac{2\pi h(t_{\text{п}} - t_0)}{\frac{1}{\lambda_1} \ln \frac{r_2}{r_1} + \frac{1}{\lambda_2} \ln \frac{r_{\text{нар}}}{r_2} + \frac{1}{\alpha_{\text{в}} r_{\text{нар}}}}, \quad (11)$$

где h – высота цилиндрической стенки ($h = 0,405$), м;

$r_{\text{нар}}$ – радиус наружной поверхности кладки, м;

r_1, r_2 – радиусы соответствующих слоев кладки, м;

$\alpha_{\text{в}}$ – коэффициент теплоотдачи от наружной поверхности кладки печи в окружающую среду, Вт/(м²·К). Для электрических печей $\alpha_{\text{в}} = 12$ Вт/(м²·К).

$$Q_{\text{ст}} = \frac{2 \cdot 3,14 \cdot 0,405(1460 - 20)}{\frac{1}{13,451} \ln 1,08 + \frac{1}{0,216} \ln 1,5 + \frac{1}{12 \cdot 0,198}} = 1749,67 \text{ Вт}.$$

Проверка:

$$t_{1,2} = t_{\text{п}} - Q_{\text{ст}} \cdot \frac{\frac{1}{\lambda_1} \ln \frac{r_2}{r_1}}{2\pi h} = 1460 - 1749,67 \cdot \frac{\frac{1}{13,451} \ln 1,08}{2 \cdot 3,14 \cdot 0,405} = 1456^{\circ}\text{C}.$$

$$t_{\text{нар}} = t_{\text{п}} - Q_{\text{ст}} \cdot \left(\frac{\frac{1}{\lambda_1} \ln \frac{r_2}{r_1} + \frac{1}{\lambda_2} \ln \frac{r_{\text{нар}}}{r_2}}{2\pi h} \right)$$

$$= 1460 - 1749,67 \cdot \left(\frac{\frac{1}{13,451} \ln 1,05 + \frac{1}{0,216} \ln 1,5}{2 \cdot 3,14 \cdot 0,405} \right) = 14^{\circ}\text{C}.$$

Полученные в результате проверки температуры отличаются от выбранных не более чем на 10 °С, расчет произведен правильно.

Расчет заглушек

Таблица 5 – Коэффициенты теплопроводности теплоизоляционных материалов

Наименование и марка материала	λ , Вт/(м·К)
Шамот-легковес ШЛ-1,3	$0,442 + 0,535 \cdot 10^{-3} \cdot t$

$$d_{\text{вн}} = 83 \text{ мм}; d_{1,2} = 83 \text{ мм}; d_{\text{нар}} = 93 \text{ мм}.$$

$$F_{\text{вн}} = \pi \frac{d^2}{4} = 3,14 \frac{0,083^2}{4} = 0,0077 \text{ м}^2$$

$$F_{1,2} = \pi \frac{d^2}{4} = 3,14 \frac{0,083^2}{4} = 0,05 \text{ м}^2;$$

$$F_{\text{нар}} = \pi \frac{d^2}{4} = 3,14 \frac{0,093^2}{4} = 0,17 \text{ м}^2;$$

Средние площади слоев:

$$F_1 = \sqrt{0,0077 \cdot 0,05} = 0,02 \text{ м}^2;$$

$$F_2 = \sqrt{0,05 \cdot 0,17} = 0,09 \text{ м}^2;$$

Зададимся температурами между слоями футеровки и наружной поверхности кладки соответственно равными $t_{1,2} = 210^\circ\text{C}$, $t_{\text{нар}} = 100^\circ\text{C}$, тогда:

$$t_1 = \frac{t_{\text{п}} + t_{1,2}}{2} = \frac{920 + 750}{2} = 835^\circ\text{C};$$

$$t_2 = \frac{t_{1,2} + t_{\text{нар}}}{2} = \frac{750 + 670}{2} = 710^\circ\text{C}$$

Значения коэффициентов теплопроводности:

$$\lambda_1 = 0,442 + 0,535 \cdot 10^{-3} \cdot 210 = 0,89 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot ^\circ\text{C});$$

$$\lambda_2 = 0,442 + 0,535 \cdot 10^{-3} \cdot 100 = 0,52 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot ^\circ\text{C})$$

$$Q_{\text{крышки}} = \frac{1460 - 20}{\frac{0,13}{0,89 \cdot 0,02} + \frac{0,03}{0,52 \cdot 0,09} + \frac{1}{12 \cdot 0,17}} = 171,84 \text{ Вт}$$

Проверка:

$$R_1 = \frac{S_1}{\lambda_1 \cdot F_1} = \frac{0,13}{0,89 \cdot 0,02} = 7,27 \text{ }^\circ\text{C}/\text{Вт};$$

$$R_2 = \frac{S_2}{\lambda_2 \cdot F_2} = \frac{0,03}{0,52 \cdot 0,09} = 0,61 \text{ }^\circ\text{C}/\text{Вт}$$

где R_1, R_2 – тепловые сопротивления слоев кладки ($^\circ\text{C}/\text{Вт}$).

$$t_{1,2} = t_{\text{п}} - Q_{\text{бок. ст.}} \cdot R_1 = 1460 - 171,84 \cdot 7,27 = 211^\circ\text{C}$$

$$t_{\text{нар}} = t_{\text{п}} - Q_{\text{крышки}} \cdot (R_1 + R_2) = 1460 - 171,84 \cdot (7,27 + 0,61) = 106^\circ\text{C}$$

Полученные в результате проверки температуры отличаются от выбранных не более чем на 10°C , расчет произведен правильно.

Расчет тепловых потерь через кладку

Тепло, теряемое вследствие теплопроводности кладки печи, найдем, подставив численные значения потерь тепла в результате теплопроводности через под, свод и стены печи, в формулу:

$$Q_{\text{кл}} = 1749,67 + 171,84 \cdot 2 = 2093,35 \text{ Вт.}$$

Расчет тепла через открытое загрузочное окно

Расчет потерь тепла излучением в окружающую среду производится по формуле:

$$Q_{\text{изл}} = C_0 \cdot \varepsilon \cdot \varphi \cdot F_{\text{отв}} \cdot \left[\left(\frac{T_{\text{п}}}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_{\text{в}}}{100} \right)^4 \right] \cdot \Delta\tau, \text{ Вт} \quad (12)$$

где $C_0 = 5,67 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}^4}$ - константа излучения абсолютно черного тела

φ – коэффициент диафрагмирования;

$F_{\text{отв}}$ – площадь поперечного сечения отверстия, м^2 ;

$T_{\text{п}}$ – температура печи, К;

$T_{\text{в}}$ – температура окружающей среды, К;

ε – степень черноты излучающего тела, $\varepsilon = 0,8$;

$\Delta\tau$ – доля времени, в течение которого открыто окно.

Доля времени определяется:

$$\tau_{\text{общ}} = \tau_{\text{н}} + (0,25 \cdot \tau_{\text{н}}) \quad (13)$$

Допустим $\tau_{\text{откр}} = 30 \text{ с}$, $\tau_{\text{общ}} = \tau_{\text{н}} + (0,25 \cdot \tau_{\text{н}}) = 22500 \text{ с}$.

$$\Delta\tau = \frac{\tau_{\text{откр}}}{\tau_{\text{общ}}} = \frac{30}{22500} = 0,0013 \text{ с/с.} \quad (14)$$

Исходя из размеров окна загрузки–выгрузки, определяется его площадь:

$$F_{\text{отв}} = \pi \frac{d_{\text{отв}}^2}{4} = 3,14 \frac{0,083^2}{4} = 0,0054 \text{ м}^2 \quad (15)$$

Согласно справочным данным, коэффициент диафрагмирования принимаем равным $\varphi = 0,4$ [103].

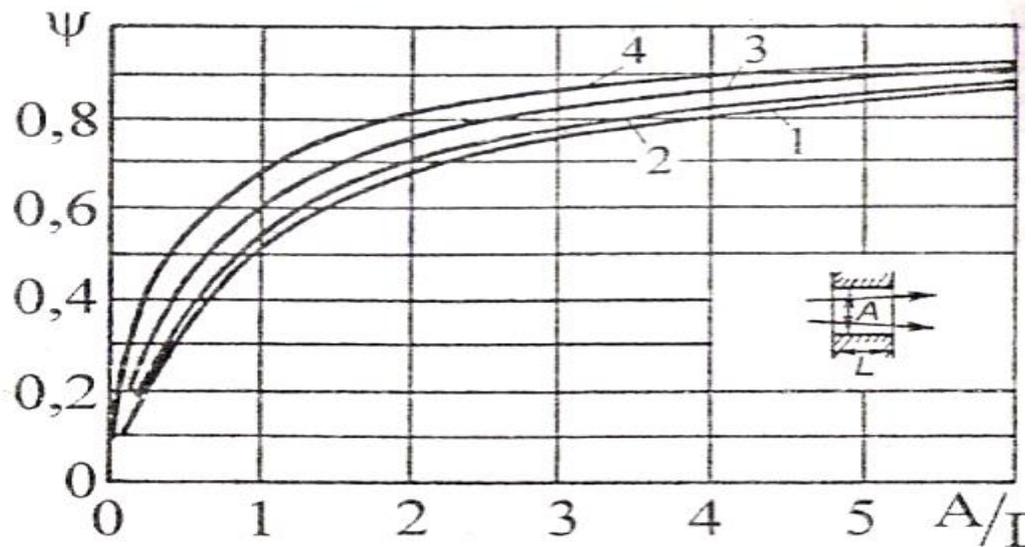


Рисунок 12 – коэффициент диафрагмирования отверстий [103].

Форма отверстий: 1 – круглое отверстие; 2 – квадратное отверстие; 3 – прямоугольное отверстие при ширине окна $B=2A$ (A – высота, L – глубина окна); 4 – узкая щель высотой A ($B \gg A$).

Подставляем полученные данные в формулу:

$$Q_{\text{изл}} = 5,67 \cdot 0,8 \cdot 0,4 \cdot 0,0054 \cdot \left[\left(\frac{1733}{100} \right)^4 - \left(\frac{293}{100} \right)^4 \right] \cdot 0,0013 = 1,15 \text{ Вт.}$$

Расчет потери тепла вследствие коротких замыканий

В большинстве случаев эти потери не могут быть точно учтены и их принимают обычно равными 50...100% от потерь теплоты через стенки, то есть:

$$Q_{\text{ТКЗ}} = (0,5 \dots 1,0) \cdot Q_{\text{кл}}, \text{ Вт} \quad (16)$$

$$Q_{\text{ТКЗ}} = 0,5 \cdot 2093,35 = 1046,67 \text{ Вт.}$$

2.2 Тепловой баланс и мощность электрической печи

Таблица 6 – тепловой баланс электрической печи

Статьи прихода	Вт	%	Статьи расхода	Вт	%
Тепло выделяемое электрическими нагревателями при прохождении электрического тока	3147,61	100	Полезное тепло на нагрев металла	6,44	0,2
			Тепло на нагрев тары	1,84	0,06
			Потери тепла вследствие теплопроводности кладки печи	2093,35	66,47
			Потери тепла излучением через открытое загрузочное окно	1,15	0,04
			Потери тепла вследствие тепловых коротких замыканий	1046,67	33,23
Итого	3147,61	100	Итого	3147,61	100

Для электрических печей установленная мощность определяется по формуле:

$$N_{\text{уст}} = k \cdot N_{\text{расч}}, \text{ Вт} \quad (17)$$

$$N_{\text{уст}} = 1,5 \cdot 2093,35 = 4724,18 \text{ Вт}$$

где k – коэффициент запаса мощности (для печей до 100 кВт, принимается в пределах 1,4...1,6);

$N_{\text{расч}}$ – общий расход теплоты, Вт.

Выводы по главе 2

Во второй главе диссертационного исследования представлен тепловой расчет высокотемпературной установки, которая используется для спекания керамических материалов в атмосфере воздуха при широком диапазоне температур. Тепловой расчет включает в себя составление теплового баланса, который связывает приход и расход тепла. Расчет теплового баланса используется для определения технико-экономических показателей работы установки.

ГЛАВА 3. СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ОБРАЗЦОВ $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$

3.1 Используемое оборудование и методы исследования

3.1.1 Растровый электронный микроскоп и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

Растровый электронный микроскоп Jeol JSM 7001F основан на технологии взаимодействия электронов с поверхностью образца. Микроскоп обеспечивает высокое разрешение при анализе образцов в режиме высокого вакуума. Энергодисперсионная приставка X-max 80 от Oxford Instruments используется для анализа элементного состава образцов методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Она позволяет определить химический состав образца, исходя из энергии рентгеновских лучей, испускаемых элементами образца при воздействии на него электронами. При попадании электронных пучков на поверхность образца происходит рассеяние электронов и испускание рентгеновских лучей, энергия которых зависит от элементного состава образца. EDX улавливает эти лучи и подает сигнал на спектрометр, который анализирует полученные данные и выводит информацию о химическом составе образца. Таким образом, энергодисперсионная приставка X-max 80 позволяет проводить качественный и количественный анализ элементного состава образца в режиме реального времени с высокой точностью.

Растровый электронный микроскоп Jeol JSM 7001F может работать в различных режимах, позволяющих получить различные типы информации о образце. Некоторые из режимов работы микроскопа:

1) режим вторичной электронной эмиссии (SEI) – используется для получения изображения поверхности образца с высоким уровнем детализации;

2) режим обратного отражения (BSE) – используется для картографии зон, имеющих разную засвеченность, и получения изображения с отображаемыми элементами и выделением материалов с разной плотностью;

3) режим просвечивающей электронной микроскопии (TEM) – используется для получения изображения образца в просвете, что позволяет получить информацию о тонких срезах материала;

4) режим сканирующей зондовой микроскопии (SPM) – используется для измерения свойств поверхности образца, таких как магнитная структура, топография и т.д.

Энергодисперсионная приставка X-max 80 от Oxford Instruments может работать в режимах анализа элементного состава образца, а также в режиме картирования, что позволяет визуализировать распределение элементов на поверхности образца.

3.1.2 Порошковый дифрактометр и рентгенофазовый анализ

Дифрактометр Rigaku Ultima IV основан на методе рентгеновской дифракции, который используется для определения кристаллической структуры материалов. Заряженные частицы, такие как электроны или рентгеновские лучи, попадая на кристалл, испытывают дифракцию. Это означает, что рассеянные частицы изменяют направление под углом, зависящим от кристаллической структуры образца. В результате формируется дифракционная картина с ярко выраженными пиками, которые соответствуют характеристическим параметрам кристаллической решетки материала.

Метод рентгенофазового анализа заключается в анализе дифракционной картины, получаемой при облучении образца рентгеновскими лучами. Исследователь выбирает определенный угол падения лучей и обрабатывает данные, полученные детектором дифрактометра, для вычисления структуры образца.

Для этого используется математический алгоритм, который определяет сцепленность атомов в кристаллической решетке и ориентацию решетки в пространстве. После этого, проводится анализ пиков, полученных из дифракционной картины, и вычисление углов, под которыми происходят дифракция. Из этих данных можно рассчитать расстояние между плоскостями кристаллической решетки и расстояние между атомами в решетке, что позволяет определить характеристики кристаллической структуры материала.

Таким образом, дифрактометр Rigaku Ultima IV позволяет проводить рентгенофазовый анализ материалов для определения их кристаллической структуры и характеристик. Это важно для многих областей науки и техники, таких как материаловедение, катализ и разработка новых лекарственных препаратов.

3.1.3 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Netzsch STA Jupiter 449 F1 – это термический анализатор, который используется для измерения свойств материалов при изменении температуры и для анализа тепловых эффектов, которые происходят в материалах в зависимости от температуры.

Термический анализатор состоит из двух отдельных приборов – дифференциального сканирующего калориметра (ДСК) и термического анализатора с термогравиметрией (ТГА). ТГА измеряет изменение массы образца при нагревании или охлаждении.

Принцип ДСК заключается в измерении разницы в тепловых эффектах между образцом и эталоном в зависимости от изменения температуры. Образец и эталон нагреваются или охлаждаются, а ДСК измеряет тепловой эффект, который вызывает фазовый переход, измерение теплоёмкости и другие характеристики материала. В ходе эксперимента измеряется кривая теплового эффекта в зависимости от температуры, которая отображает изменение энтальпии образца.

Анализатор Netzsch STA Jupiter 449 F1 позволяет проводить комплексный анализ различных свойств материала в зависимости от изменения температуры. Он широко используется в научных и промышленных областях для анализа свойств различных материалов, таких как полимеры, металлы, керамика и другие.

3.1.4 Установка исследования физических свойств материала

Магнитометр SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) – это прибор, используемый в составе установки исследования физических свойств PPMS, который работает на основе явления сверхпроводимости. Он позволяет измерять слабые магнитные поля, создаваемые материалами.

Установка исследования физических свойств PPMS состоит из низкотемпературного криостата, магнитной системы, электроники и программного обеспечения для управления приборами и обработки данных. Криостат создает очень низкие температуры (около 1 К), в которых материалы проявляют свои уникальные свойства. Магнитная система в PPMS позволяет создавать магнитные поля до 9 Тл.

Принцип магнитометрии, используемый в SQUID, заключается в физических свойствах сверхпроводников при достижении определенной температуры. При очень низких температурах электрический ток может проходить через сверхпроводник без сопротивления из-за явления кооперативной сверхпроводимости. Если установить сверхпроводник в магнитное поле, в нем возникает сверхток, который создает свое собственное магнитное поле. Это поле зависит от магнитного поля внешнего и внутреннего источника и может быть измерено с помощью магнитометра SQUID.

Магнитометры SQUID используют два сверхпроводящих контакта, между которыми расположен кольцевой датчик с диаметром несколько микрометров. Когда магнитное поле, создаваемое материалом, проходит через

кольцо датчика, изменяется магнитный поток и возникает электрический сигнал, который измеряется усилителем на основе SQUID.

Магнитометр SQUID в составе установки исследования физических свойств РРМС позволяют измерять слабые магнитные поля, создаваемые материалами при очень низких температурах. Они широко используются в научных и промышленных областях для исследования свойств различных материалов, таких как полупроводники, металлы, магнитные материалы и т.д.

3.2 Теоретическое исследование температурных и концентрационных диапазонов существования фаз со структурой магнетоплюмбита в системе BaO-Fe₂O₃-TiO₂

Исходя из имеющихся термодинамических характеристик (см. Приложение), посредством программного комплекса FactSage, было осуществлено моделирование фазовых равновесий в системе BaO-Fe₂O₃-TiO₂ и построены изотермические разрезы фазовой диаграммы этой системы в диапазоне температур 500-1400 °С (рис.13-17).

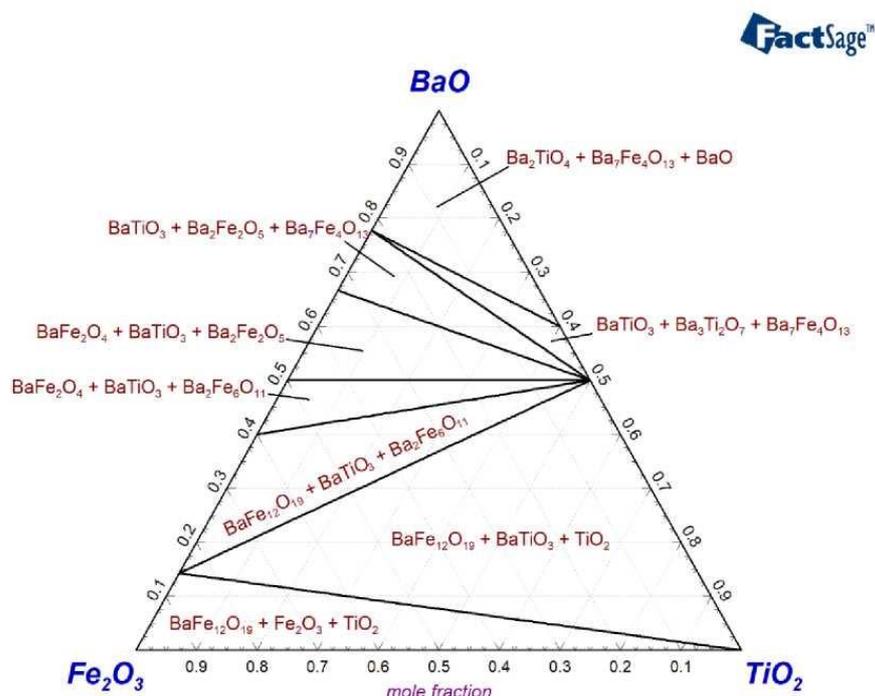


Рисунок 13 – Изотермический разрез фазовой диаграммы системы BaO–TiO₂–Fe₂O₃ для температуры 500 °С

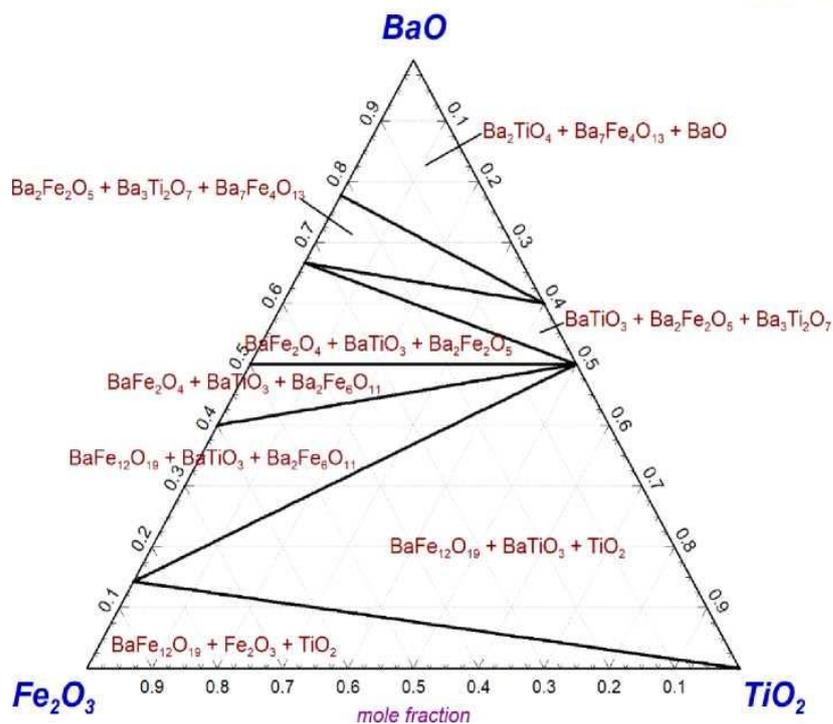


Рисунок 14 – Изотермический разрез фазовой диаграммы системы BaO–TiO₂–Fe₂O₃ для температуры 1000 °С

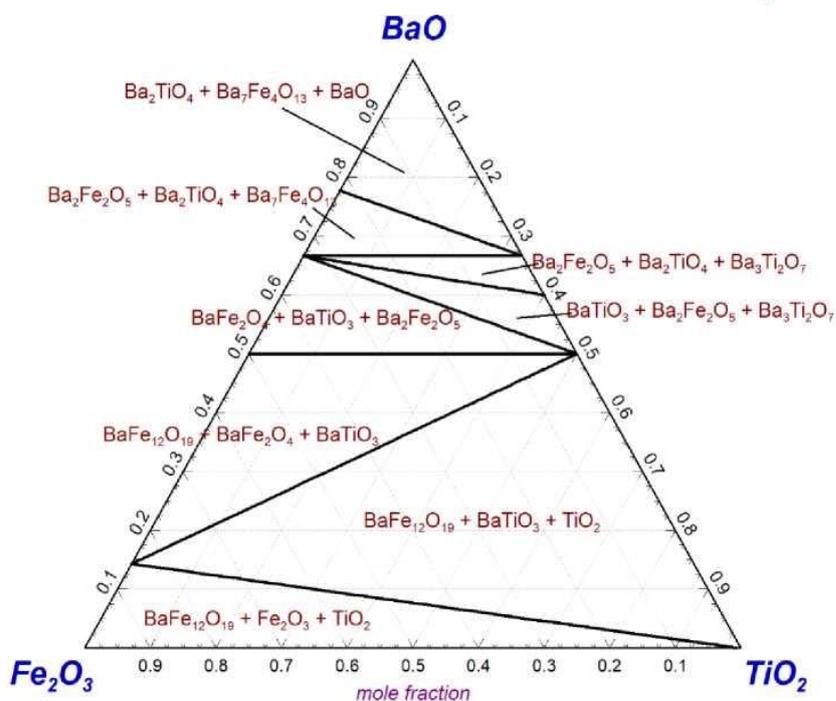


Рисунок 15 – Изотермический разрез фазовой диаграммы системы BaO–TiO₂–Fe₂O₃ для температуры 1100 °С

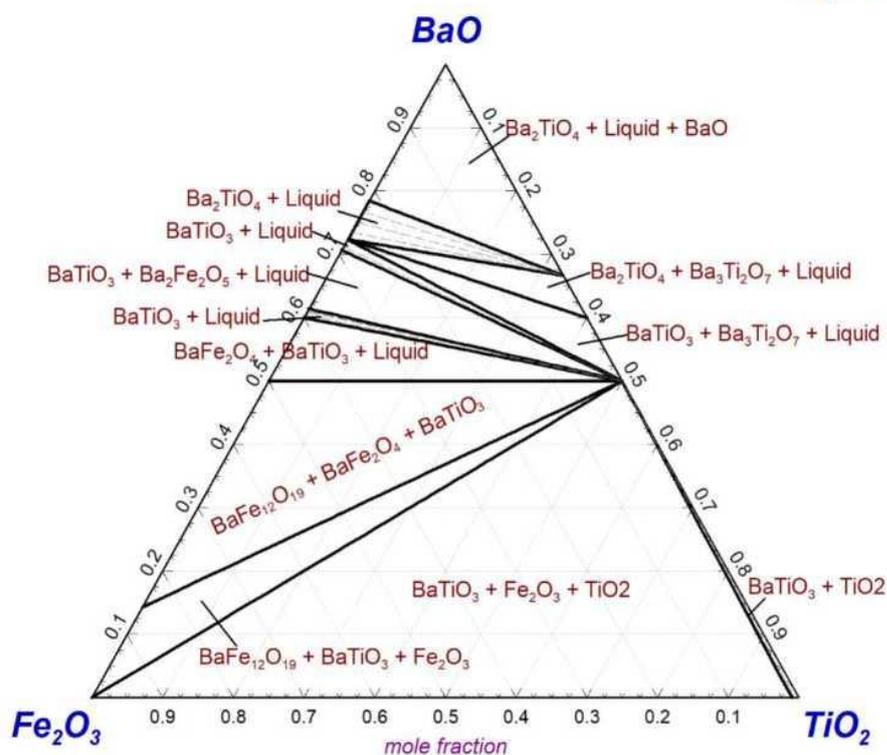


Рисунок 16 – Изотермический разрез фазовой диаграммы системы BaO–TiO₂–Fe₂O₃ для температуры 1350 °C

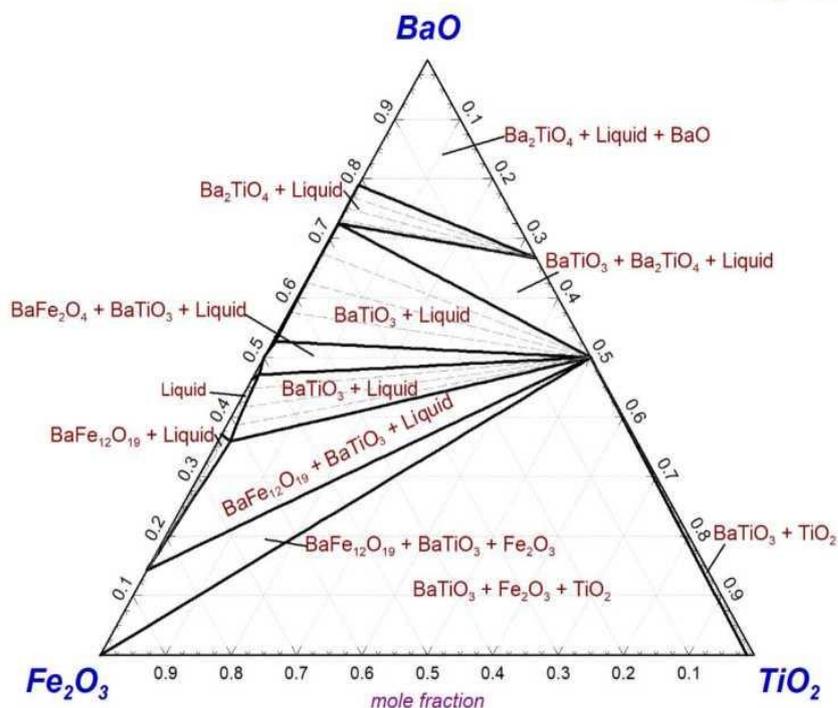


Рисунок 17 – Изотермический разрез фазовой диаграммы системы BaO–TiO₂–Fe₂O₃ для температуры 1400 °C

Опираясь на результаты моделирования можно сделать вывод о том, что диапазон температур, при которых образуется фаза со структурой гексаферрита бария лежит в пределах от 500 до 1400°C.

Были проведены предварительные эксперименты по синтезу образцов в заданном диапазоне температур в результате которых была выбрана оптимальная температура 1350 °С для выполнения дальнейших этапов эксперимента.

3.3 Синтез $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ методом твёрдофазной реакции

Изначально в состав шихты были добавлены порошки оксида железа (Fe_2O_3), карбоната бария (BaCO_3) и диоксида титана (TiO_2) которые соответствуют квалификации Ч.Д.А. В соответствии с требуемыми пропорциями, указанными в таблице 7, порошки были тщательно перемешаны и перетерты в течение 2 часов с помощью шаровой мельницы.

Таблица 7 – Исходные компоненты шихты

№	x(Ti)	Формула	Компоненты, масс. доля		
			BaCO_3	Fe_2O_3	TiO_2
0	0	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	0,1708	0,8292	0
1	0,25	$\text{BaFe}_{11,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_{19}$	0,1708	0,8119	0,0173
2	0,5	$\text{BaFe}_{11,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$	0,1708	0,7947	0,0346
3	0,75	$\text{BaFe}_{11,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_{19}$	0,1708	0,7774	0,0518
4	1,0	$\text{BaFe}_{11}\text{TiO}_{19}$	0,1708	0,7601	0,0691
5	1,25	$\text{BaFe}_{10,75}\text{Ti}_{1,25}\text{O}_{19}$	0,1708	0,7428	0,0864
6	1,5	$\text{BaFe}_{10,5}\text{Ti}_{1,5}\text{O}_{19}$	0,1708	0,7255	0,1037
7	1,75	$\text{BaFe}_{10,25}\text{Ti}_{1,75}\text{O}_{19}$	0,1708	0,7083	0,1210
8	2,0	$\text{BaFe}_{10}\text{Ti}_2\text{O}_{19}$	0,1708	0,6910	0,1382

Из полученной смеси были изготовлены таблетки путем прессования на гидравлическом прессе. Усилие, при котором было выполнено прессование составляло 10 тонн. Внутренний диаметр формы для прессования составлял 40 мм. Синтез подготовленных образцов был осуществлен в высокотемпературной трубчатой печи сопротивления с карбидкремневыми

нагревателями, управление которой осуществляли посредством ПИД контроллера. Процесс синтеза был выполнен при температуре 1350 °С в течение 5 часов, для получения чистого $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и замещенного титаном $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ [104-106]. Для предотвращения возможной реакции образцов с элементами футеровки печи использовали платиновую подложку. На рисунке 18, для наглядности, показаны полученные образцы.

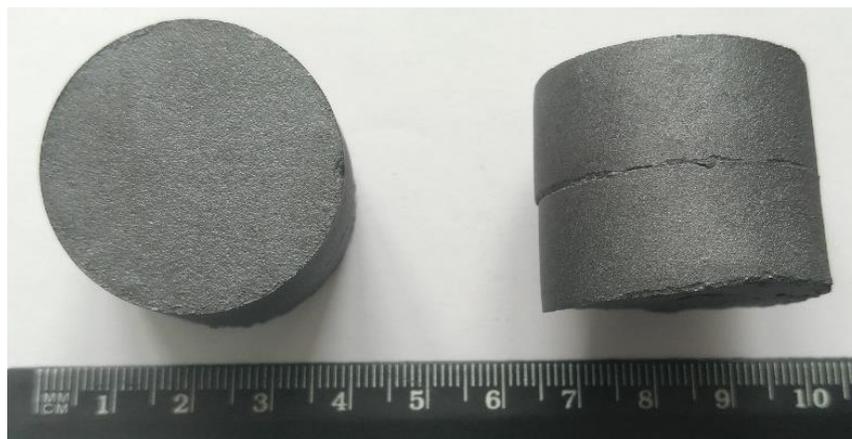
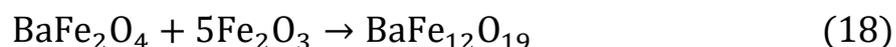
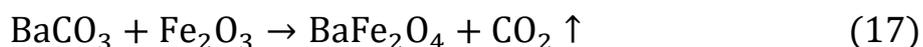


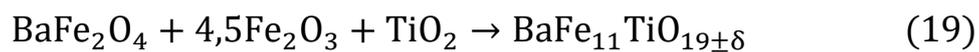
Рисунок 18 – Образцы компактированного феррита бария, модифицированного титаном

Реакция, по итогу которой образуется чистый гексаферрит бария, выглядит следующим образом:



Синтез гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ протекает через промежуточную стадию образования моноферрита BaFe_2O_4 , образование которого начинается при температурах 700-900°С и, полностью заканчивается при температурах 1150-1200°С [107].

Формула, исходя из которой можно получить замещенный, например, титаном гексаферрит бария $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ с степенью замещения титана $x=1,0$ выглядит так:



где δ – кислородный коэффициент, который определяет нестехиометрию сложного оксида.

3.4 Микроскопия и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

С помощью растрового электронного микроскопа исследовали поверхность получившихся образцов замещенного титаном гексаферрита бария. Микрофотографии поверхности образца со степенью $\text{BaFe}_{11}\text{TiO}_{19}$ показаны на рисунке 19.

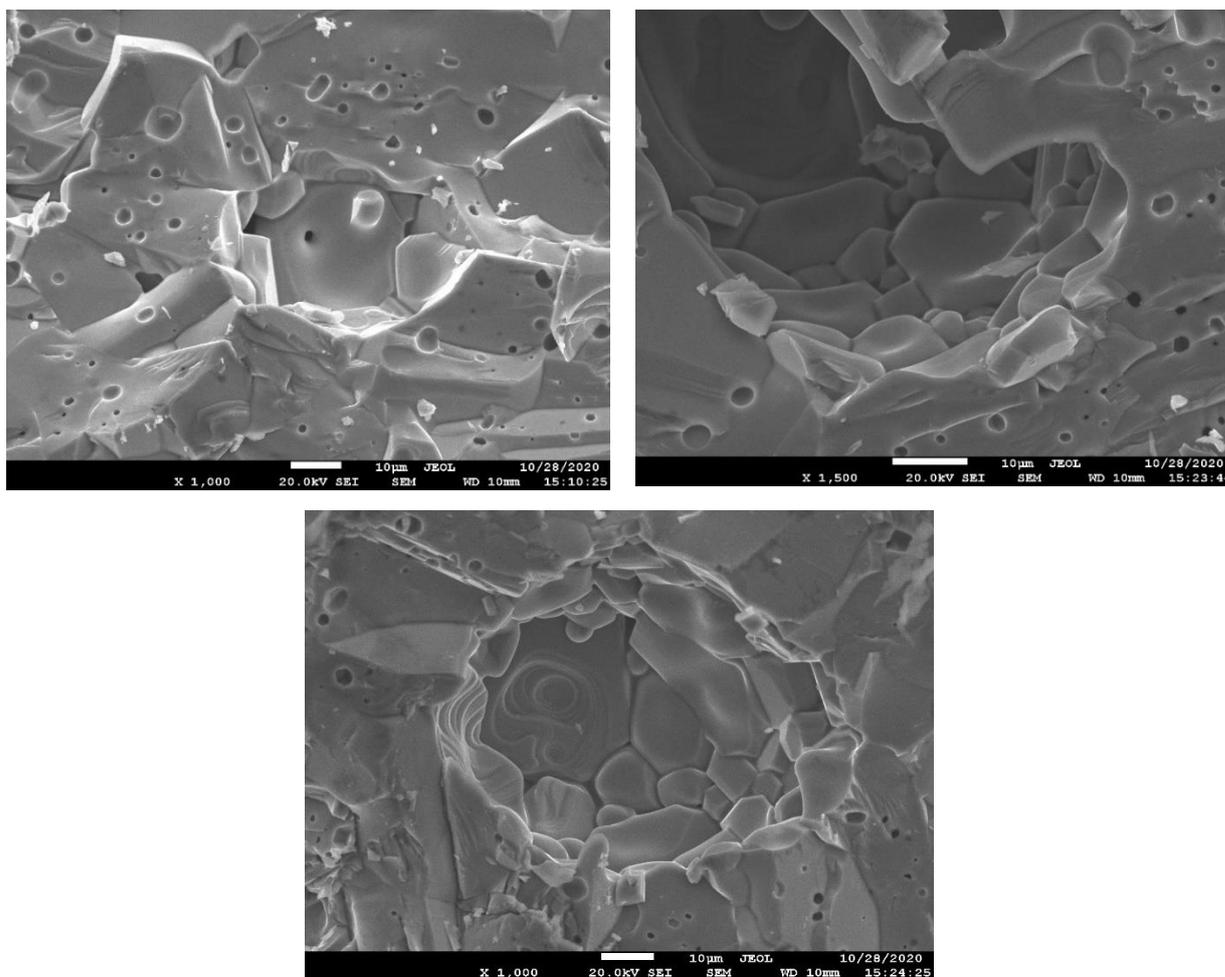


Рисунок 19 – Микрофотографии с разных участков образца замещенного титаном гексаферрита бария состава $\text{BaFe}_{11}\text{TiO}_{19}$, спеченного при температуре 1350 °C

На изображении отчетливо видна гексагональная огранка кристаллов на поверхности исследуемого образца, что говорит об успешном процессе синтеза. Также на поверхности образца можно заметить присутствие пор.

Для анализа химического состава образцов был применен энергодисперсионный рентгенфлуоресцентный анализатор INCA X-max 80 (Oxford Instruments), который был установлен на сканирующем электронном микроскопе JEOL. Полученные в результате исследования данные, отражающие концентрации элементов, представлены в таблице 8. Для проведения химического анализа использовали электронный пучок с ускоряющим напряжением 20 кВ.

Таблица 8 –Элементный состав образцов

№	Элементный состав, ат. %				Расчетная брутто формула (исходя из данных EDX)
	O	Ti	Fe	Ba	
1	55,27	0	43,66	4,07	BaFe ₁₂ O ₁₉
2	55,09	0,99	40,22	3,7	BaFe _{11,71} Ti _{0,29} O ₁₉
3	52,56	1,79	41,86	3,79	BaFe _{11,51} Ti _{0,49} O ₁₉
4	54,21	2,6	39,61	3,58	BaFe _{11,26} Ti _{0,74} O ₁₉
5	52,38	3,53	40,29	3,8	BaFe _{11,03} Ti _{0,97} O ₁₉
6	57,06	4,33	35,19	3,42	BaFe _{10,69} Ti _{1,31} O ₁₉
7	48,1	6,11	41,39	4,4	BaFe _{10,46} Ti _{1,54} O ₁₉
8	56,69	6,07	33,55	3,69	BaFe _{10,16} Ti _{1,84} O ₁₉
9	57,56	7,01	31,7	3,73	BaFe _{9,83} Ti _{2,17} O ₁₉

3.5 Рентгенофазовый анализ

Для выявления особенностей фазового состава был использован метод рентгеновской порошковой дифрактометрии (XRD). Экспериментальные измерения были произведены на дифрактометре Rigaku Ultima IV. Диапазон углов составлял от 15 до 65°, а скорость вращения была установлена на 2°/мин. В качестве источника излучения использовалось медное излучение CuK_α, подвергнутое предварительной фильтрации. Для измерений

порошкообразный образец помещали на монокристаллический кремниевый держатель. Полученные кривые показаны на рисунке 20.

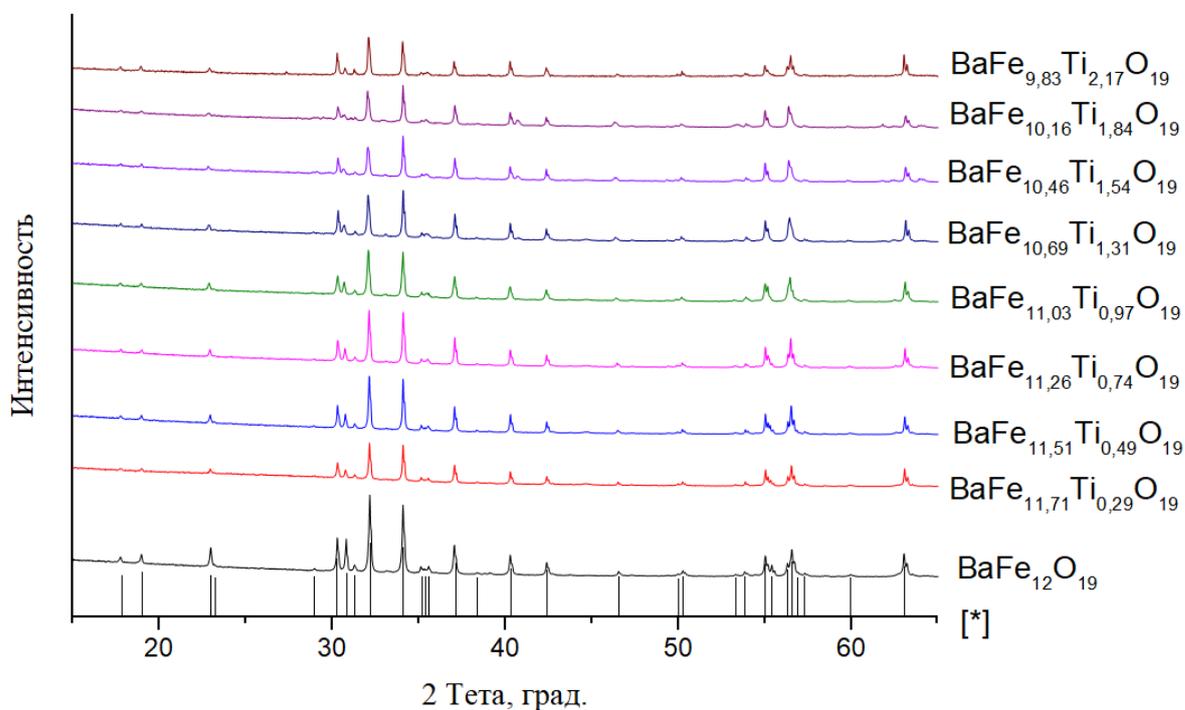


Рисунок 20 – Дифрактограмма образцов гексаферрита бария замещенного титаном $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ (штрихграммой обозначены литературные данные [108])

Все дифракционные пики соответствуют фазе $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, которая доказывает образование твердого раствора $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$.

Параметры элементарной ячейки, полученные для образцов, обобщены в таблице 9.

Таблица 9 – Параметры гексагональной кристаллической решетки

№	Брутто формула	a, Å	c, Å	V, Å ³
0	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	5,8895(4)	23,219(11)	697,49(9)
1	$\text{BaFe}_{11,71}\text{Ti}_{0,29}\text{O}_{19}$	5,8905(4)	23,2161(9)	697,44(7)
2	$\text{BaFe}_{11,51}\text{Ti}_{0,49}\text{O}_{19}$	5,89(2)	23,2448(14)	698,37(5)
3	$\text{BaFe}_{11,26}\text{Ti}_{0,74}\text{O}_{19}$	5,8883(4)	23,2648(13)	698,56(8)
4	$\text{BaFe}_{11,03}\text{Ti}_{0,97}\text{O}_{19}$	5,8871(3)	23,2902(12)	699,57(7)
5	$\text{BaFe}_{10,69}\text{Ti}_{1,31}\text{O}_{19}$	5,8853(4)	23,322(13)	699,88(9)
6	$\text{BaFe}_{10,46}\text{Ti}_{1,54}\text{O}_{19}$	5,8841(3)	23,3417(12)	699,79(7)
7	$\text{BaFe}_{10,16}\text{Ti}_{1,84}\text{O}_{19}$	5,883(4)	23,3476(13)	699,79(8)
8	$\text{BaFe}_{9,83}\text{Ti}_{2,17}\text{O}_{19}$	5,882(5)	23,365(13)	700,06(10)

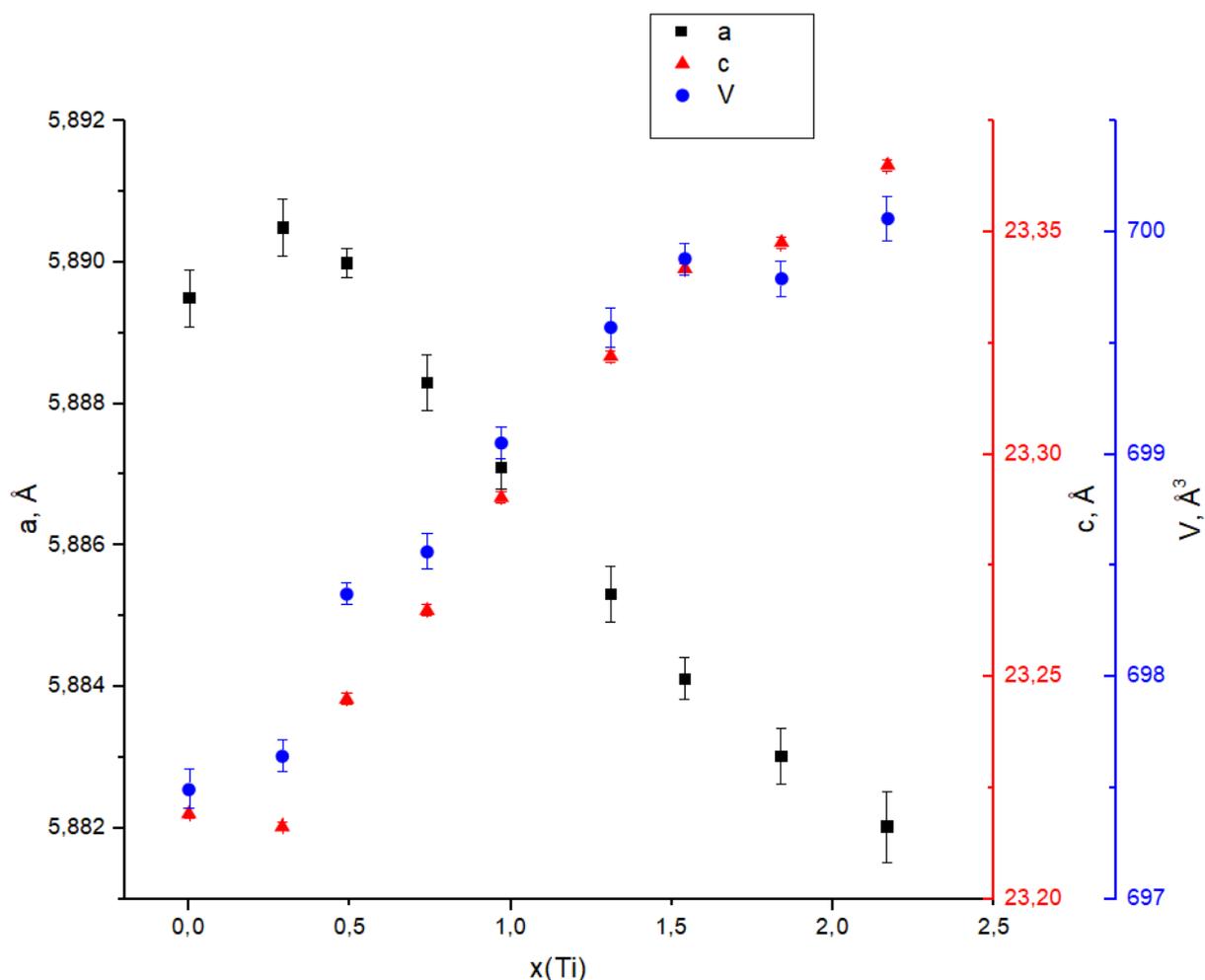


Рисунок 21 – Зависимость параметров решетки от степени замещения титаном в гексаферрите бария $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$

При гетеровалентном замещении Fe^{3+} в $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ на Ti^{4+} некоторое количество железа должно перейти в Fe^{2+} , либо должны образоваться вакансии в подрешетке переходного металла для сохранения электронейтральности. Результирующий эффект на параметры ячейки является результатом влияния замещения Ti^{4+} (например, КЧ = 4: $r(\text{Ti}^{4+}) = 0,42 \text{ \AA}$, $r(\text{Fe}^{3+}) = 0,63 \text{ \AA}$) и образования Fe^{2+} (КЧ = 4: $r(\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ \AA}$) [106,109-113].

3.6 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Для определения точек фазового перехода 2-го рода был выполнен анализ замещенного титаном гексаферрита бария методом дифференциальной

сканирующей калориметрии. Результаты измерений представлены на рисунках 22-24.

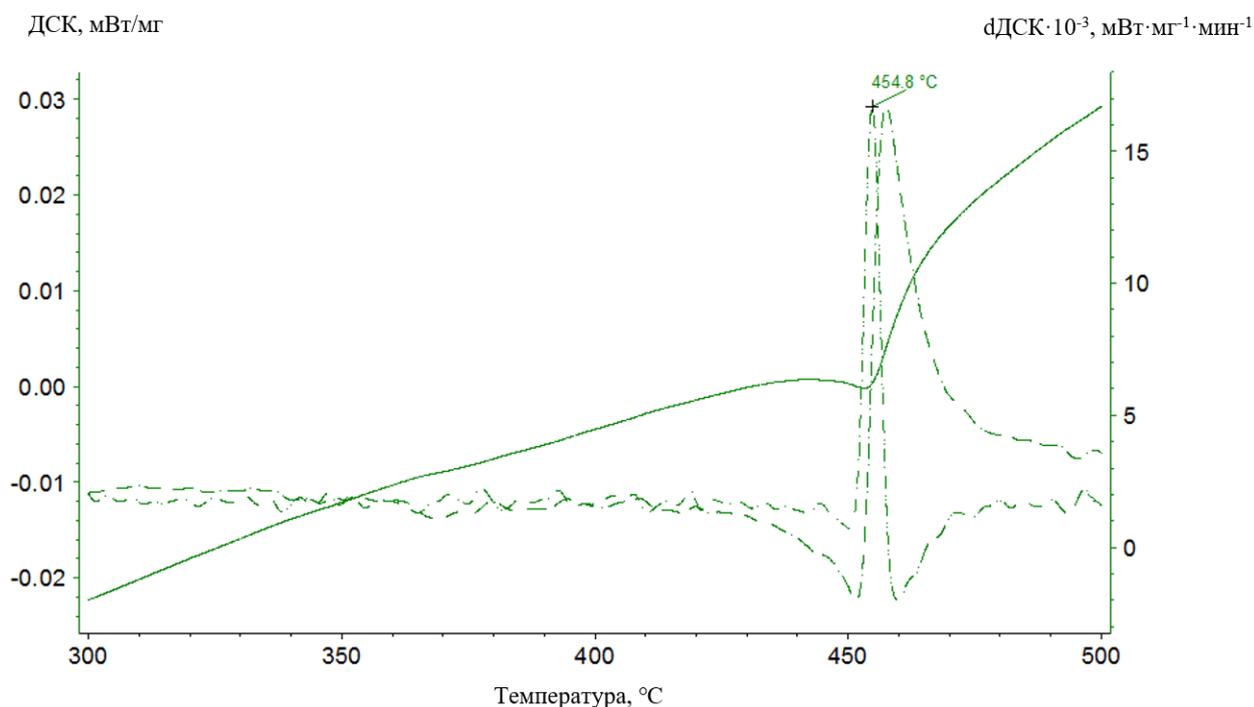


Рисунок 22 – Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии для $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

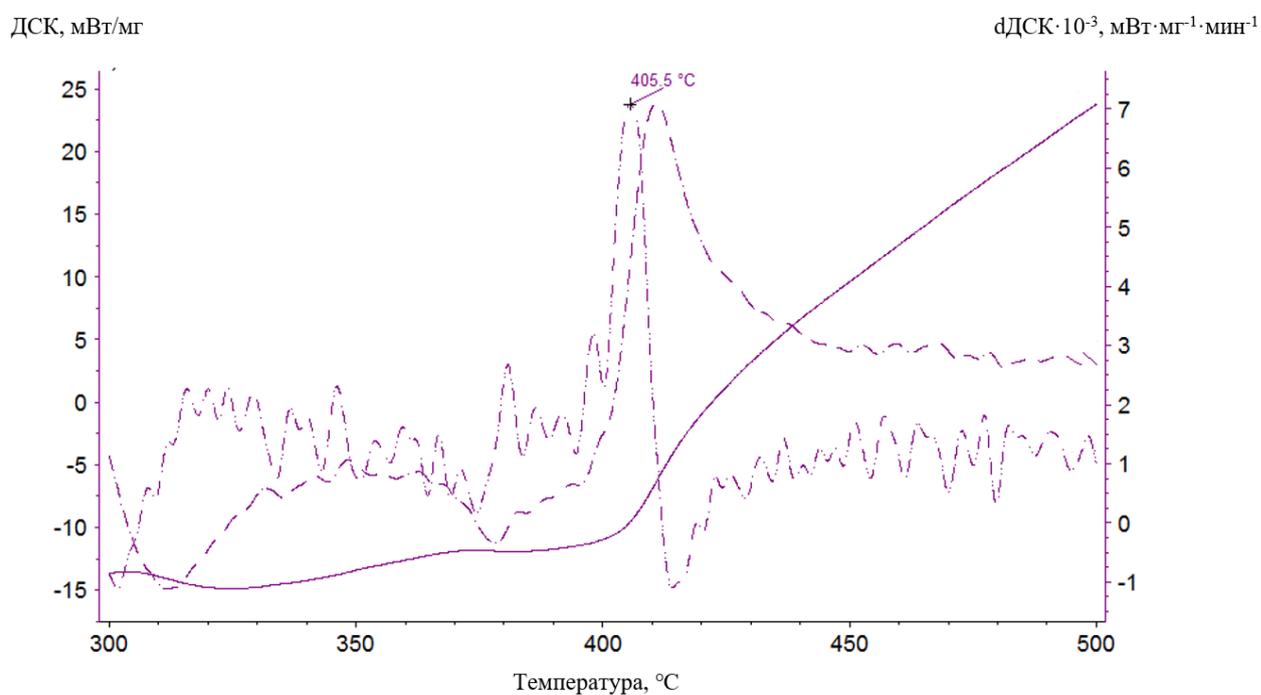


Рисунок 23 – Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии для $\text{BaFe}_{11.51}\text{Ti}_{0.49}\text{O}_{19}$

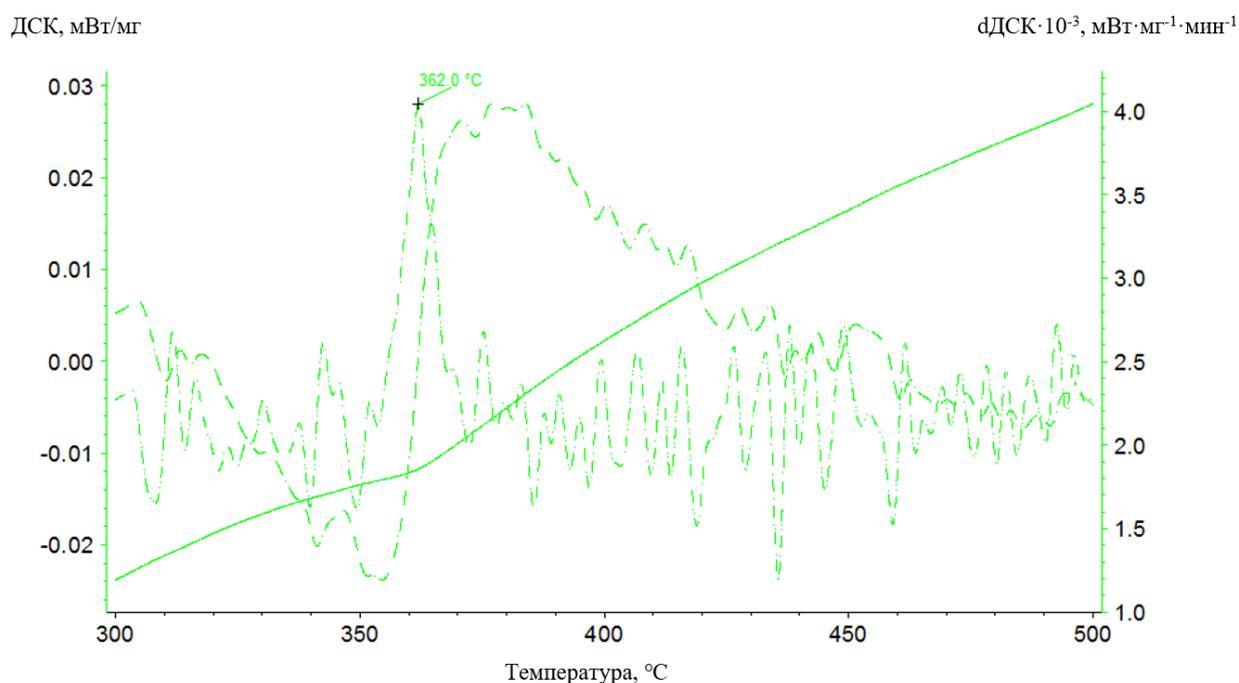


Рисунок 24 – Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии для $\text{BaFe}_{11,03}\text{Ti}_{0,97}\text{O}_{19}$

Как показано в таблице 10, монотонное снижение значений температуры Кюри от 454,8 до 351,0 °С вызвано изменениями состава с $x = 0$ до 1,31.

Таблица 10 – Температура Кюри для замещенного титаном гексаферрита бария

№	Брутто формула	Температура Кюри, °С
1	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	454,8
2	$\text{BaFe}_{11,71}\text{Ti}_{0,29}\text{O}_{19}$	428,0
3	$\text{BaFe}_{11,51}\text{Ti}_{0,49}\text{O}_{19}$	405,5
4	$\text{BaFe}_{11,26}\text{Ti}_{0,74}\text{O}_{19}$	382,0
5	$\text{BaFe}_{11,03}\text{Ti}_{0,97}\text{O}_{19}$	362,0
6	$\text{BaFe}_{10,69}\text{Ti}_{1,31}\text{O}_{19}$	351,0
7	$\text{BaFe}_{10,46}\text{Ti}_{1,54}\text{O}_{19}$	-
8	$\text{BaFe}_{10,16}\text{Ti}_{1,84}\text{O}_{19}$	-
9	$\text{BaFe}_{9,83}\text{Ti}_{2,17}\text{O}_{19}$	-

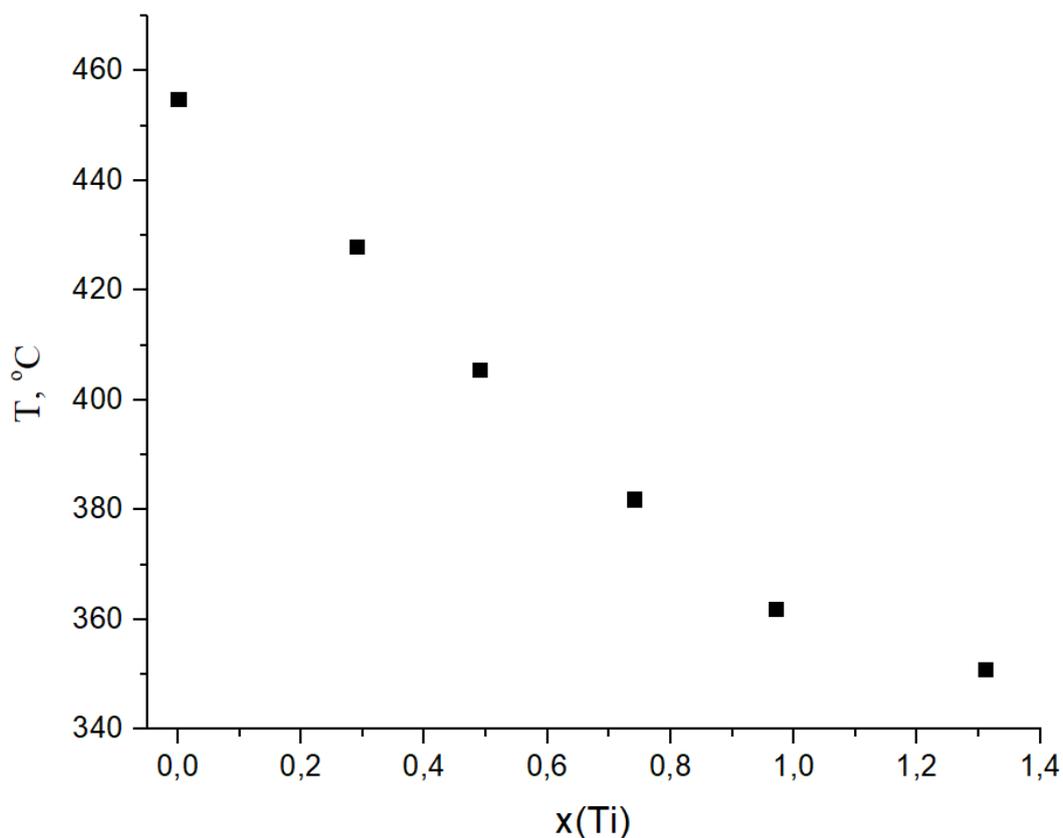


Рисунок 25 – Зависимость температуры Кюри от степени замещения титаном в гексаферрите бария

Как правило, снижение температуры Кюри при легировании является распространенным эффектом в твердых растворах на основе $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ из-за ослабления межобменного взаимодействия. Такая зависимость была доказана для многих легирующих элементов [114-117].

3.7 Исследование магнитных свойств

На рисунках 26-27 представлена полевая зависимость намагниченности при комнатной температуре от степени замещения титаном.

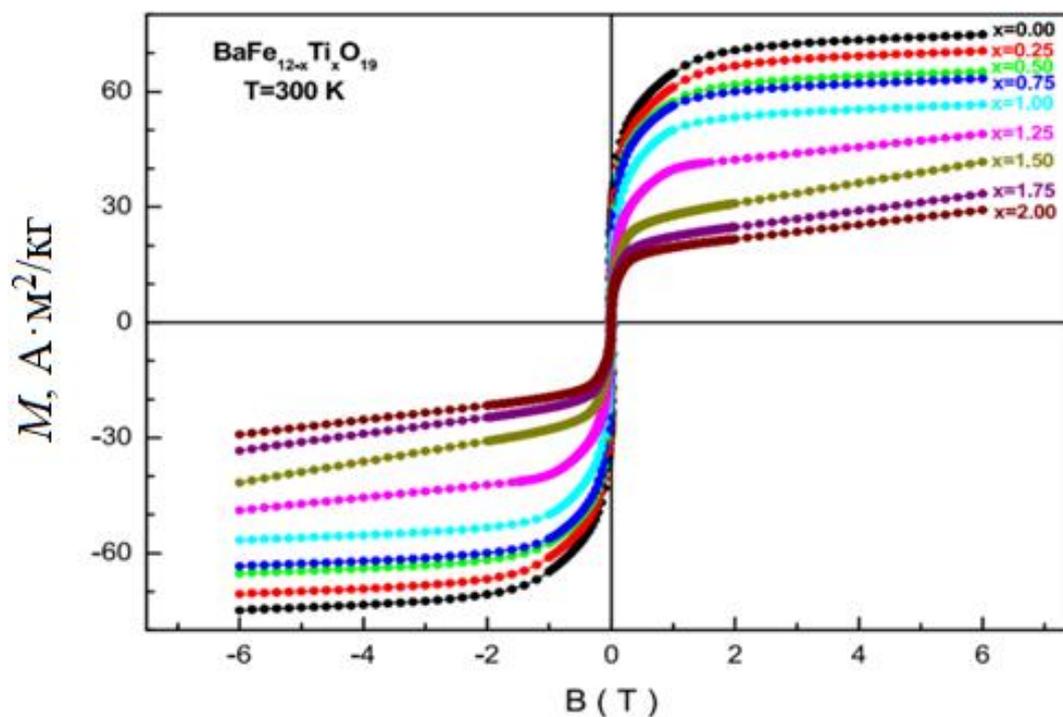


Рисунок 26 – Полевая зависимость намагниченности при комнатной температуре для образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$

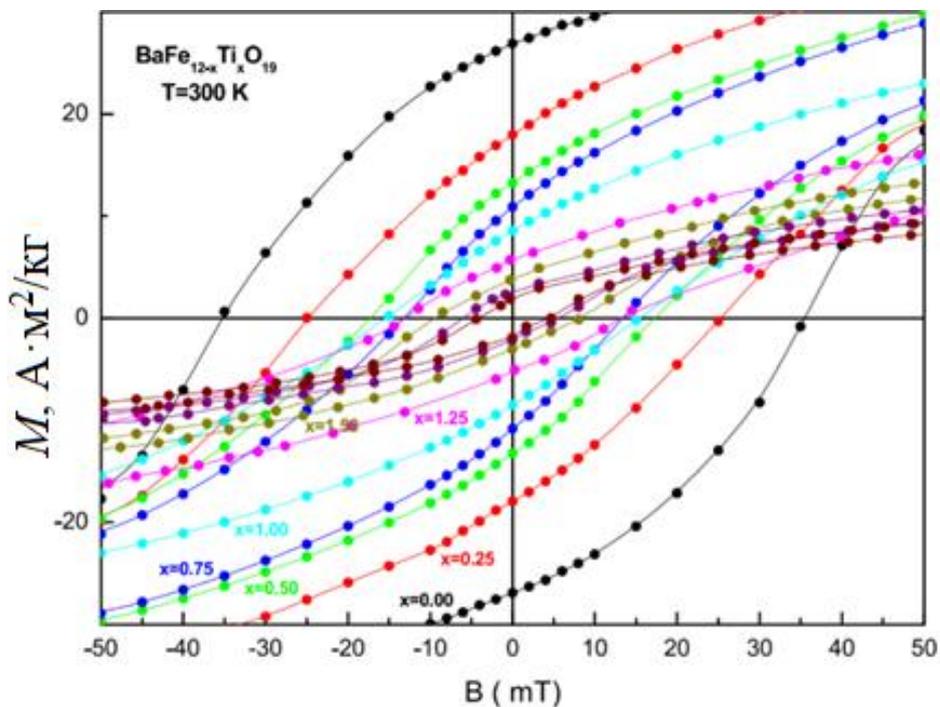


Рисунок 27 – Полевая зависимость намагниченности при комнатной температуре для образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ в диапазоне $\pm 50 \text{ мТл}$

При комнатной температуре намагниченность в поле 6 Тл составляет $\sim 74,83 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ для $x = 0$, а для $x = 2,0 \sim 29,22 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$.

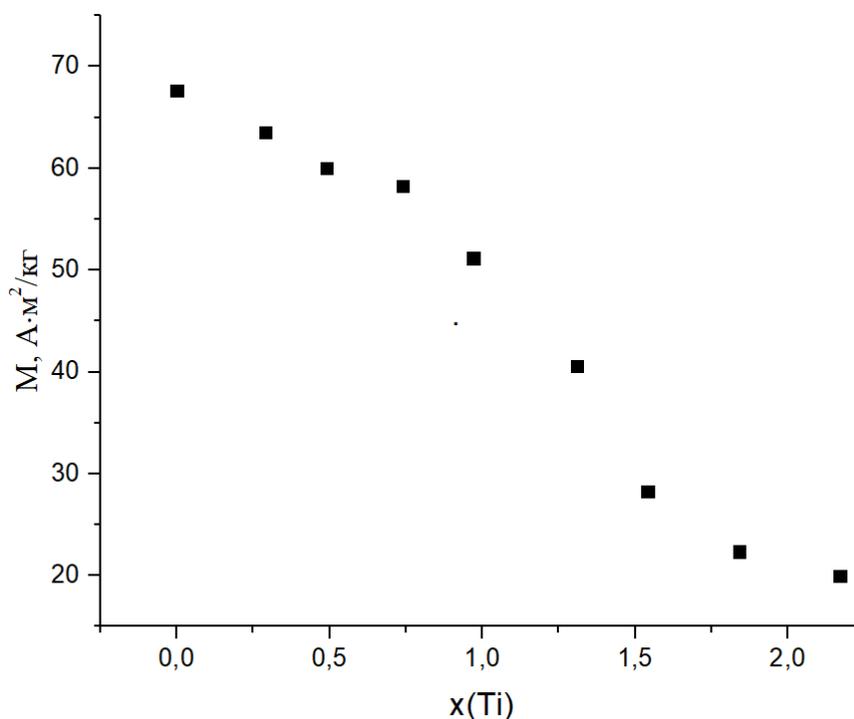


Рисунок 28 – зависимость намагниченности при 1 Тл от степени замещения титаном в гексаферрите бария

Уменьшение значений намагниченности насыщения в феррите бария с увеличением степени замещения титаном может быть связано с тем, что Ti^{4+} занимает место Fe^{3+} в кристаллической решетке, что может привести к уменьшению размера магнитного момента феррита бария и соответственно уменьшению намагниченности насыщения. Также возможно, что увеличение степени замещения титаном может вызывать дефекты в структуре феррита бария, что также может привести к снижению значения намагниченности [112, 113].

Исходя из вышесказанного можно сделать вывод о том, что допирование гексаферрита бария катионами титана приводит к контролируемому изменению магнитных свойств соединения и делает его перспективным для микроволновых применений.

Выводы по главе 3

Для системы BaO-Fe₂O₃-TiO₂, опираясь на литературные данные и результаты собственных экспериментов, сформирована термодинамическая модель фазовых равновесий и получены результаты моделирования зависимости фазового состава от температуры (в виде изотермические разрезы фазовой диаграммы этой системы). Анализ полученных данных позволил выполнить предварительную оценку интервала температур, которые могут быть использованы в процессе синтеза фазы со структурой гексаферрита бария. Результаты предварительных экспериментов позволили уточнить необходимое значение температуры.

Исходя из выбранной температуры синтеза, которая составила 1350°C, была изготовлена высокотемпературная установка, для которой были определены технико-экономические показатели. Отработан метод синтеза замещенного титаном гексаферрита бария гарантирующий получение однофазного состава. Получен ряд образцов замещенных титаном гексаферрита бария, отличающихся степенью замещения, пригодных для исследования структуры и свойств.

Исходя из данных рентгенофазового анализа, была обнаружена зависимость влияния степени замещения на параметры кристаллической решетки. При гетеровалентном замещении Fe³⁺ в BaFe₁₂O₁₉ на Ti⁴⁺ некоторое количество железа должно перейти в Fe²⁺, либо должны образоваться вакансии в подрешетке переходного металла для сохранения электронейтральности.

При определении точек фазового перехода была обнаружена зависимость их положения от степени замещения титаном. Изломы, связанные с переходами, сравнительно невелики, что можно связать с ослаблением межобменного взаимодействия. Также допирование гексаферрита бария катионами титана приводит к контролируемому изменению магнитных свойств соединения и делает его перспективным для микроволновых применений.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Проведен теплотехнический расчет теплового баланса высокотемпературной установки, который позволил оценить технико-экономические показатели её работы. Выполнена оптимизация и изготовление высокотемпературной печи с ПИД регулятором температуры с максимальной температурой до 1400 °С.
2. Сформирована термодинамическая модель фазовых равновесий системы BaO-Fe₂O₃-TiO₂. Исходя из результатов моделирования зависимости фазового состава от температуры была выполнена предварительная оценка температур синтеза, при которых возможно образование фазы гексаферрита бария. На основании полученных данных оптимальной температурой синтеза была выбрана температура 1350 °С.
3. Получен концентрационный ряд образцов твердых растворов замещенного титаном гексаферрита бария BaFe_{12-x}Ti_xO₁₉ твердофазным методом (с уровнем замещения от 0 до 2,0 и шагом 0,25), пригодных для исследования структуры и свойств, что подтверждают данные элементного и рентгенофазового анализа.
4. Установлены зависимости параметров кристаллической структуры от химического состава созданной концентрационной линейки BaFe_{12-x}Ti_xO₁₉. При гетеровалентном замещении Fe³⁺ в BaFe₁₂O₁₉ на Ti⁴⁺ некоторое количество железа должно перейти в Fe²⁺, либо должны образоваться вакансии в подрешетке переходного металла для сохранения электронейтральности.
5. Установлены зависимости магнитных свойств от химического состава созданной концентрационной линейки BaFe_{12-x}Ti_xO₁₉. Замещение титаном вызывает резкое изменение значений температуры Кюри. Монотонное снижение значений температуры Кюри от 454,8 до 351 °С вызвано изменениями состава с $x = 0$ до 2. Как правило, снижение

температуры Кюри при легировании является распространенным эффектом в твердых растворах на основе $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ из-за ослабления межобменного взаимодействия. При комнатной температуре намагниченность в поле 6 Тл составляет $\sim 74,83 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ для $x = 0$, а для $x = 2,0 \sim 29,22 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$. Допирование гексаферрита бария катионами титана приводит к контролируемому изменению магнитных свойств соединения и делает его перспективным для микроволновых применений.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Использованные температурные зависимости энергии Гиббса для твёрдых веществ, образующихся в системе BaO-Fe₂O₃-TiO₂

Вещество	Энергия Гиббса, ΔG(T), Дж/моль
BaFe ₂ O ₄	$-1530878.62248777 + 1171.30265914233 * T - 196.42737624275 * T * \ln T - 0.00408792429104587 * T^2 + 1375644.52579954 * 1/T + 0.287993511389025 * T^{1.5} - 3761.9532779993 * \ln T$
BaFe ₁₂ O ₁₉	$-5945710.84661594 + 5364.25266131157 * T - 881.47202624275 * T * \ln T - 0.00408792429104587 * T^2 + 8644744.52579954 * 1/T + 0.287993511389025 * T^{1.5} - 3761.9532779993 * \ln T$
Ba ₂ Fe ₂ O ₅	$-2160548.56014991 + 1515.31211785082 * T - 255.8458224855 * T * \ln T - 0.00817584858209174 * T^2 + 1297469.05159908 * 1/T + 0.575987022778051 * T^{1.5} - 7523.9065559986 * \ln T$
Ba ₂ Fe ₆ O ₁₁	$-3970497.12980118 + 3199.18651871852 * T - 529.8636824855 * T * \ln T - 0.00817584858209174 * T^2 + 4205109.05159908 * 1/T + 0.575987022778051 * T^{1.5} - 7523.9065559986 * \ln T$
Ba ₇ Fe ₄ O ₁₃	$-6125709.79568622 + 4094.03261182711 * T - 689.946983699249 * T * \ln T - 0.0286154700373211 * T^2 + 2360411.68059679 * 1/T + 2.01595457972318 * T^{1.5} - 26333.6729459951 * \ln T$
BaTiO ₃	$-1673009.88252867 + 1069.10827980972 * T - 160.5 * T * \ln T - 824000 * 1/T - 3636.4 * T^{0.5}$
Ba ₂ TiO ₄	$-2234282.76714667 + 1674.35704443309 * T - 249.1 * T * \ln T - 3446000 * 1/T - 7724 * T^{0.5}$
Ba ₃ Ti ₂ O ₇	$-4233209.96635043 + 1764.56239013744 * T - 305.01924624275 * T * \ln T - 0.0128743242910459 * T^2 + 2118424.52579954 * 1/T + 0.287993511389025 * T^{1.5} - 3761.9532779993 * \ln T$
BaO	$-547245.137662136 + 332.608458708489 * T - 59.4184462427498 * T * \ln T - 0.00408792429104587 * T^2 - 78175.474200459 * 1/T + 0.287993511389025 * T^{1.5} - 3761.9532779993 * \ln T$
Fe ₂ O ₃	$-861183.054825635 + 828.050052433847 * T - 137.00893 * T * \ln T - 1453820 * 1/T$
TiO ₂	$-976986.65014308 + 484.740377737924 * T - 77.837621392 * T * \ln T - 1683920.50544 * 1/T - 67156778.7146666 * 1/T^2$

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ozgur, U. Microwave ferrites, part 2: passive components and electrical tuning / U. Ozgur, Y. Alivov, H. Morkoc // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2009. – V. 20. – P. 911–952.
2. Bragg, W.H. The structure of the spinel group of crystals / W.H. Bragg // *Philosophical Magazine*. – 1915. – V. 30, № 176. – P. 305–315.
3. Valenzuela, R. *Magnetic Ceramics* / R. Valenzuela. – Cambridge: Cambridge University Press, 1994. – 312 p.
4. Хабас, Т.А. Физика и химия твердых неметаллических и силикатных материалов: учебное пособие / Т.А. Хабас, В.И. Верещагин. – Томск: Изд-во ТПУ, 2013. – 171 с.
5. Yafet, Y. Antiferromagnetic arrangements in ferrites / Y. Yafet, C. Kittel // *Physical Review*. – 1952. – V. 87, № 2. – P. 290–294.
6. Bertaut, F. Structure des ferrites ferrimagnetiques des terres rares / F. Bertaut, F. Forrat // *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*. – 1956. – V. 242. – P. 382–384. [in French]
7. Geller, S. The crystal structure and ferrimagnetism of yttrium-iron garnet, $Y_3Fe_2(FeO_4)_3$ / S. Geller, M.A. Gilleo // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1957. – V. 3, № 1-2. – P. 30–36.
8. Gilleo, M.A. Chapter 1 Ferromagnetic Insulators: garnets / M.A. Gilleo // *Handbook of Ferromagnetic Materials*. – 1980. – V. 2. – P. 1–53.
9. Wrinkler, G. Crystallography, chemistry and technology of ferrites / G. Wrinkler // *Magnetic Properties of Materials*. – 1971. – P. 20–63.
10. Albanese, G. Substitution of Fe^{3+} by Al^{3+} in the trigonal sites of M-type hexagonal ferrites / G. Albanese, M. Carbucchio, A. Deriu // *Il Nuovo Cimento B*. – 1973. – V. 15, № 2. – P. 147–158.
11. Смит, Я. Ферриты. Физические свойства и практические применения / Я. Смит, Х. Вейн; пер. с англ. Т.А. Елкиной, А.В. Залесского, П.Н. Стеценко. – М.: Издательство иностранной литературы, 1962. – 504 с.

12. Braun, P.B. The crystal structures of a new group of ferromagnetic compounds / P.B. Braun // *Philips Res. Rep.* – 1957. – V. 12. – P. 491–548.
13. Gorter, E.W. Saturation magnetization of some ferrimagnetic oxides with hexagonal crystal structures / E.W. Gorter // *Proceedings of the IEE – Part B: Radio and Electronic Engineering.* – 1957. – V. 104, is. 5S. – P. 255–260.
14. Башкиров, Ш.Ш. Магнитная микроструктура ферритов / Ш.Ш. Башкиров, А.Б. Либерман, В.И. Синявский. – Казань: Изд-во Казан. Унта, 1978. – 182 с.
15. Алешко-Ожевский, О.П. Геликоидальное антифазное спиновое упорядочение в гексагональном феррите со структурой магнетоплумбита / О.П. Алешко-Ожевский, Р.А. Сизов, В.П. Чепарин И.И. Ямзин // *ЖЭТФ.* – 1968. – Т. 7, № 6. – С. 207–210.
16. Намталишвили, М.И. Спиновые упорядочения в геликоидальных ферритах системы $\text{BaIn}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ / М.И. Намталишвили, М.И. Алешко-Ожевский, И.И. Ямзин // *ФТТ.* – 1971. – Т.13, № 9. – С. 2543–2549.
17. Намталишвили, М.И. Спиновые упорядочения в геликоидальных ферритах системы $\text{BaIn}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ / М.И. Намталишвили, М.И. Алешко-Ожевский, И.И. Ямзин // *ФТТ.* – 1971. – Т.13, № 9. – С. 2543–2549.
18. Geetanjali. Effect of Microwave Processing on Polycrystalline Hard Barium Hexaferrite / Geetanjali, C.L. Dube, S.C. Kashyap, R.K. Kotnala // *J. Supercond. Nov. Magn.* – 2011. – V. 24, № 1. – P. 567–570.
19. Almeida, R.M. Impedance spectroscopy analysis of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ M-type hexaferrite obtained by ceramic method / R.M. Almeida, W. Paraguassu, D.S. Pires, R.R. Corrêa, C.W. de Araujo Paschoal // *Ceram. Int.* – 2009. – V. 35, № 6. – P. 2443–2447.
20. Capraro, S. Barium ferrite thick films for microwave applications / S. Capraro, J.P. Chatelon, M. Le Berre, H. Joisten, T. Rouiller, B. Bayard, D. Barbier, J.J. Rousseau // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2004. – V. 272–276. – P. E1805–E1806.

21. Capraro, S. Crystallographic properties of magnetron sputtered barium ferrite films / S. Capraro, M. Le Berre, J.P. Chatelon, B. Bayard, H. Joisten, C. Canut, D. Barbier, J.J. Rousseau // *Mater. Sci. Eng. B.* – 2004. – V. 112, № 1. – P. 19–24.
22. Shagaev, V.V. Effect of the substrate on the ferromagnetic resonance linewidth in barium ferrite films / V.V. Shagaev // *Tech. Phys.* – 2008. – V. 53, № 3. – P. 353–356.
23. Meng, Y.Y. Synthesis of barium ferrite ultrafine powders by a sol–gel combustion method using glycine gels / Y.Y. Meng, M.H. He, Q. Zeng, D.L. Jiao, S. Shukla, R.V. Ramanujan, Z.W. Liu // *J. Alloys Compd.* – 2014. – V. 583. – P. 220–225.
24. Liu, G. Formation and characterization of magnetic barium ferrite hollow fibers with low coercivity via co-electrospun / G. Liu, Z. Zhang, F. Dang, C. Cheng, C. Hou, S. Liu // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2016. – V. 412. – P. 55–62.
25. Wittenauer, M.A. Growth and characterization of high purity single crystals of barium ferrite / M.A. Wittenauer, J.A. Nyenhuis, A.I. Schindler, H. Sato, F.J. Friedlaender, J. Truedson, R. Karim, C.E. Patton // *J. Cryst. Growth.* – 1993. – V. 130, № 3. – P. 533–542.
26. Guo, Q. Electrochemical impedance spectroscopy analysis of microwave absorbing coatings on magnesium alloy in 3.5wt.% NaCl solution / Q. Guo, K. Du, X. Guo, F. Wang // *Electrochim. Acta.* – 2013. – V. 98. – P. 190–198.
27. Molaei, M.J. Investigation on the Effects of Milling Atmosphere on Synthesis of Barium Ferrite/Magnetite Nanocomposite / M.J. Molaei, A. Ataie, S. Raygan, S.J. Picken, F.D. Tichelaar // *J. Supercond. Nov. Magn.* – 2012. – V. 25, № 2. – P. 519–524.
28. Tehrani, M.K. Wideband electromagnetic wave absorber using doped barium hexaferrite in Ku-band / M.K. Tehrani, A. Ghasemi, M. moradi, R.S. Alam // *J. Alloys Compd.* – 2011. – V. 509, № 33. – P. 8398–8400.

29. Trukhanov, A.V. Control of electromagnetic properties in substituted M-type hexagonal ferrites / A.V. Trukhanov, V.G. Kostishyn, L.V. Panina et al. // *J. Alloys Comnd.* – 2018. – V. 754. – P. 247–256.
30. Денисов, В.М. Высокотемпературная теплоемкость $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{BaSc}_{0.5}\text{Fe}_{11.5}\text{O}_{19}$ / В.М. Денисов, Л.Т. Денисова, Л.А. Иртюго и др. // *Физика твердого тела.* – 2012. – Т. 54, № 12. – С. 2229–2231.
31. Shams, M.H. Effect of Mg^{2+} and Ti^{4+} dopants on the structural, magnetic and high-frequency ferromagnetic properties of barium hexaferrite / M.H. Shams, A.S.H. Rozatin, M.H. Yousefi et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2016. – V. 399. – P. 10–18.
32. Li, J. Co-Ti co-substitution of M-type hexagonal barium ferrite / J. Li, H. Zhang, Y. Liao et al. // *Mat. Res. Express.* – 2015. – V. 2. – Article № 046104.
33. Manaf, A. Magnetic and Microwave Absorption Characteristics of Ti^{2+} - Mn^{4+} Substituted Barium Hexaferrite / A. Manaf, M.A.E. Hafizah, B. Belyamin et al. // *International Journal of Technology.* – 2017. – V. 8, № 3. – P. 37–44.
34. Dubey, D.P. Magnetic and microwave absorption of Zn^{2+} - Ti^{4+} substituted U-type hexaferrites / D.P. Dubey, S. Kumar, R. Chatterjee // *Physica B: Condensed Matter.* – 2019. – V. 570. – P. 19–23.
35. Quiroz, P. Effect of titanium ion substitution in the barium hexaferrite studied by Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction / P. Quiroz, B. Halbedel, A. Bustamante, J.C. Gonzalez // *Hyperfine Interactions.* – 2011. – V. 202. – 97–106.
36. Мочалов, И.В. Выращивание оптических кристаллов. Конспект лекций. Часть 2 / И.В. Мочалов – СПб.: изд-во НИУ ИТМО, 2012. – 122 с.
37. Случинская, И.А. Основы материаловедения и технологии полупроводников / И.А. Случинская. – М.: изд-во Мир, 2002. – 376 с.
38. Медведев, С.А. Введение в технологию полупроводниковых материалов / С.А. Медведев – М.: ВШ, 1970. – 576 с.

39. Мосс, Т. Полупроводниковая оптоэлектроника / Т. Мосс, Г. Баррел, Б. Эллис. – М.: изд-во Мир, 1976. – 431 с.
40. Vinnik, D.A. Extremely Polysubstituted Magnetic Material Based on Magnetoplumbite with a Hexagonal Structure: Synthesis, Structure, Properties, Prospects / D.A. Vinnik, V.E. Zhivulin, E.A. Trofimov et al. // *Nanomaterials*. – 2019. – V. 9, № 4. – 559.
41. Vinnik, D.A. The new extremely substituted high entropy (Ba,Sr,Ca,La)Fe_{6-x}(Al,Ti,Cr,Ga,In,Cu,W)_xO₁₉ microcrystals with magnetoplumbite structure / D.A. Vinnik, E.A. Trofimov, V.E. Zhivulin et al. // *Ceramics International*. – 2020. – V. 46, № 7. – P. 9656–9660.
42. Журавлев, Г.И. Химия и технология ферритов / Г.И. Журавлев. Л.: Изд-во ХИМИЯ, 1970. – 192 с.
43. Zhuravlev, V.A. Influence of different organic fuels on the phase composition, structure parameters and magnetic properties of hexaferrites BaFe₁₂O₁₉ synthesized by the sol-gel combustion / V.A. Zhuravlev, V.I. Itin, R.V. Minin et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 771. – P. 686–698.
44. Ravleena, Characterization of M-type barium hexaferrite synthesized using potatoes as natural fuel / Ravleen, S.K. Godara, B. Kaur et al. // *Materials Today: Proceedings*. – 2020, – V. 28, Part 1. – P. 1-3.
45. Gulbadan, S. Structural elucidation and dielectric behavior evaluation of sol-gel synthesized Co–Al co-substituted M-type hexaferrite materials / S. Gulbadan, S.R. Ejaz, A.H. Nizamani et al. // *Ceramics International*. – 2020. – V. 46, № 4. – P. 4914–4923.
46. Третьяков, Ю.Д. Введение в химию твердофазных материалов / Ю.Д. Третьяков, В. Путляев – М.: МГУ им. Ломоносова. – 2006. – 400 с.
47. Sreekumar, K. A comparative study on aniline alkylation activity using methanol and dimethyl carbonate as the alkylating agents over Zn-Co-Fe ternary spinel systems // *Appl. Catal. A Gen.* – 2000. – V. 201, № 1. – P. L1–L8.

48. Sreekumar, K. Selective synthesis of 3-picoline via the vapor-phase methylation of pyridine with methanol over $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.5, 0.8$ and 1.0) type ferrites // *Catal. Letters*. – 2000. – V. 65, № 1-3. – P. 99-105.
49. Obradors, X. X-ray analyze of the structural and dynamic properties of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexagonal ferrite at room temperature / X. Obradors, A. Collomb, M. Pernet et al. // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1985. – V. 56, № 2. – P. 171–181.
50. Hu, S.L. Synthesis and properties of barium ferrite nano-powders by chemical co-precipitation method / S.L. Hu, J. Liu, H.Y. Yu, Z.W. Liu // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2019. – V. 473. – P. 79-84.
51. Banuelos-Frias, A. Light absorption properties of mesoporous barium hexaferrite, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ / A. Banuelos-Frias, G. Martinez-Guajardo, L. Alvarado-Perea et al. // *Materials Letters*. – 2019. – V. 252. – P. 239–243.
52. Gultom, G. The effect of Mg–Al binary doped barium hexaferrite for enhanced microwave absorption performance / G. Gultom, M. Rianna, P. Sebayang, M. Ginting // *Case Studies in Thermal Engineering*. – 2020. – V. 18. – Article № 100580.
53. Xia, A. Hydrothermal $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrites: Phase formation and mechanism of saturation magnetization / A. Xia, S. Liu, C. Jin et al. // *Materials Letters*. – 2013. – V. 105. P. 199–201.
54. Zhu, X. comparative study of spinel ZnFe_2O_4 ferrites obtained via a hydrothermal and a ceramic route: Structural and magnetic properties / X. Zhu, C. Cao, S. Su et al. // *Ceramics International*. – 2021. – V. 47, is. 11. – P. 15173–15179.
55. Phua, L.X. Structure and magnetic characterizations of cobalt ferrite films prepared by spray pyrolysis / L.X. Phua, F. Xu, Y.G. Ma, C.K. Ong // *Thin Solid Films*. – 2009. – V. 517, is. 20. – P. 5858–5861.
56. Shatrova, N. Elaboration, characterization and magnetic properties of cobalt nanoparticles synthesized by ultrasonic spray pyrolysis followed by

- hydrogen reduction / N. Shatrova, A. Yudin, V. Levina et al. // *Materials Research Bulletin*. – 2017. – V. 86. – P. 80–87.
57. Pemartin, K. Synthesis of Mn–Zn ferrite nanoparticles by the oil-in-water microemulsion reaction method / K. Pemartin, C. Solans, J. Alvarez-Quintana, M. Sanchez-Dominguez // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2014. – V. 451. – P. 161–171.
58. Rodriguez-Rodriguez, A.A. Spinel-type ferrite nanoparticles: Synthesis by the oil-in-water microemulsion reaction method and photocatalytic water-splitting evaluation / A.A. Rodriguez-Rodriguez, M.B. Moreno-Trejo, M.J. Melendez-Zaragoza et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – V. 44, is. 24. – P. 12421–12429.
59. VanUitert, L.G. Dielectric properties and conductivity of ferrites / L.G. VanUitert // *IRE*. – 1956. – V. 44, P. 252
60. Atuchin, V.V. Crystallographic, ferroelectric and optical properties of TiO₂-doped LiNbO₃ crystals / V.V. Atuchin, C.C. Ziling, D.P. Shipilova, N.F. Beizel // *Ferroelectrics*. – 1989. – V. 100, № 1. – P. 261–269.
61. Lee, S.-E. Magnetodielectric hexaferrite flake/polymer substrate for implantable antenna with an enhanced insensitivity to implant position / S.-E. Lee, H.-J. Kim, J.-H. Lee et al. // *Materials Letters*. – 2017. – V. 187. – P. 94–97.
62. Kumar, S. Enhanced absorption of microwave radiations through flexible polyvinyl alcohol-carbon black/barium hexaferrite composite films / S. Kumar, G. Datt, S.A. Kumar, A.C. Abhyankar // *Journal of Applied Physics*. – 2016. – V. 120, is. 16. – Article №164901.
63. Shayan, A. Mechanochemically aided sintering process for the synthesis of barium ferrite: Effect of aluminum substitution on microstructure, magnetic properties and microwave absorption / A. Shayan, M. Abdellahi, F. Shahmohammadian et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V. 708. – P. 538–546.

64. Jazirehpour, M. Microwave Absorption Properties of Ba–M Hexaferrite with High Substitution Levels of Mg–Ti in X Band / M. Jazirehpour, M.H. Shams // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. – 2017. – V. 30, is. 1. – P. 171–177.
65. Guo, D. Compositional Control and Millimeter-Wave Properties of Micro-/Nano-Sized M-Type Barium Hexaferrite Synthesized by Hydrothermal Method / D. Guo, P. Zhou, J. Hou et al. // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2015. – V. 51, is. 11. – P. 1–4.
66. Chao, L. Microwave and Millimeter Wave Ferromagnetic Absorption of Nanoferrites / L. Chao, A. Sharma, M.N. Afsar // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2012. – V. 48, is. 11. – P. 2773–2776.
67. Chao, L. Millimeter wave complementary metal–oxide–semiconductor on-chip hexagonal nano-ferrite circulator / L. Chao, H. Oukacha, E. Fu et al. // *Journal of Applied Physics*. – 2015. – V. 117, is. 17. – Article № 17C123.
68. Тронько, В.Д. Метод регистрации угла поворота плоскости поляризации света / В.Д. Тронько, Ю.А. Кузнецов, Ю.С. Плаксий // *Оптика и микроскопия*. – 1971. – Т. 30, №3. – С. 539–543.
69. Smolenskii, G.A. Ferroelectromagnets / G.A. Smolenskii, I.E. Chupis // *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, – 1982. – V. 137, № 7. – P. 415–448.
70. Correa-Baena, J.P. Promises and challenges of perovskite solar cells / J.P. Correa-Baena, M. Saliba, T. Buonassisi et al. // *Science*. – 2017. – V. 358, № 6364. – P. 739–744.
71. Yang, M.M. Flexo-photovoltaic effect / M.M. Yang, D.J. Kim, M. Alexe // *Science*. – 2018. – V. 360, № 6391. – P. 904–907.
72. Green M.A. et al. Solar cell efficiency tables / M.A., Green, Y. Hishikawa, E.D. Dunlop et al. // *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* – 2018. – V. 26, № 7. – P. 427–436.
73. Lopez-Varo P. et al. Physical aspects of ferroelectric semiconductors for photovoltaic solar energy conversion / P. Lopez-Varo, L. Bertoluzzi, J. Bisquert et al. // *Phys. Rep.* – 2016. – V. 653. – P. 1–40.

74. Chen, B. Progress in Tandem Solar Cells Based on Hybrid Organic–Inorganic Perovskites / B. Chen, X. Zheng, Y. Bai et al. // *Adv. Energy Mater.* – 2017. – V. 7, № 14. – Article № 1602400
75. Ansari, M.I.H. Frontiers, opportunities, and challenges in perovskite solar cells: A critical review / M.I.H. Ansari, A. Qurashi, M.K. Nazeeruddin, // *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* – 2018. – V. 35. – P. 1–24.
76. Bhatt, M.D. Current progress and scientific challenges in the advancement of organic-inorganic lead halide perovskite solar cells / M.D. Bhatt, J.S. Lee // *New J. Chem.* – 2017. – V. 41, № 19. – P. 10508–10527.
77. Chen, Y. A bi-functional ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ films: Energy storage properties and ferroelectric photovoltaic effects / Y. Chen, J. Chen, S. Yang et al. // *Mater. Res.* – 2018. – V. 107. – P. 456–461.
78. Oh, J. An 18.2%-efficient black-silicon solar cell achieved through control of carrier recombination in nanostructures / J. Oh, H.C. Yuan, H.M. Branz // *Nat. Nanotechnol.* – 2012. – V. 7, № 11. – P. 743–748.
79. Chanussot, G. Physical Models for the Photoferroelectric Phenomena / G. Chanussot // *Ferroelectrics.* – 1978. – V. 20, № 1. – P. 37–50.
80. Goetzberger, A. Photovoltaic materials, history, status and outlook / A. Goetzberger, C. Hebling, H.W. Schock // *Mater. Sci. Eng. R Reports.* – 2003. – V. 40, № 1. – P. 1–46.
81. Tan, L.Z. Shift current bulk photovoltaic effect in polar materials—hybrid and oxide perovskites and beyond / L.Z. Tan, F. Zheng, S.M. Young et al. // *npj Comput. Mater.* – 2016. – V. 2, № 1. – Article № 16026.
82. Ren, Y. Enhanced Photoelectrochemical Performance in Reduced Graphene Oxide/ BiFeO_3 Heterostructures / Y. Ren, F. Nan, L. You et al. // *Small.* – 2017. – V. 13, № 16. – Article № 1603457.
83. Paillard, C. Photovoltaics with Ferroelectrics: Current Status and Beyond / C. Paillard, X. Bai, I.C. Infante et al. // *Adv. Mater.* – 2016. – V. 28, № 26. – P. 5153–5168.

84. Yang, X. Enhancement of photocurrent in ferroelectric films via the incorporation of narrow bandgap nanoparticles / X. Yang, X. Su, M. Shen et al. // *Adv. Mater.* – 2012. – V. 24, № 9. – P. 1202–1208.
85. Chen, G. Bismuth ferrite materials for solar cells: Current status prospects / G. Chen, J. Chen, W. Pei et al. // *Materials Research Bulletin.* – 2019. – V. 110. – P. 39-49.
86. Yuan, Y. Arising applications of ferroelectric materials in photovoltaic devices / Y. Yuan, Z. Xiao, B. Yang, J. Huang // *J. Mater. Chem. A.* – 2014. – V. 2, № 17. – P. 6027–6041.
87. Liu, Y. Applications of ferroelectrics in photovoltaic devices / Y. Liu, S. Wang, Z. Chen, L. Xiao // *Sci. China Mater.* – 2016. – V. 59, № 10. – P. 851–866.
88. Gao, R. Thickness Dependence of Photovoltaic Effect in BiFeO₃ Thin Films Based on Asymmetric Structures / R. Gao, C. Fu, W. Cai et al. // *J. Electron. Mater.* – 2017. – V. 46, № 4. – P. 2373–2378.
89. Jiang, W. Effects of Nd-doping on optical and photovoltaic properties of barium titanate thin films prepared by sol-gel method / W. Jiang, W. Cai, Z. Lin, C. Fu // *Mater. Res. Bull.* – 2013. – V. 48, № 9. – P. 3092–3097.
90. Pintilie, L. Interface controlled photovoltaic effect in epitaxial Pb(Zr,Ti)O₃ films with tetragonal structure / L. Pintilie, C. Dragoi, I. Pintilie // *J. Appl. Phys.* – 2011. – V. 110, № 4. – Article № 044105.
91. Chen, J. The photovoltaic spectral response regulated by band gap in Zr doped Bi₄Ti₃O₁₂ thin films / J. Chen, C. Nie, Y. Bai, S. Zhao // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* – 2015. – V. 26, № 8. – P. 5917–5922.
92. Das, S. Designing a Lower Band Gap Bulk Ferroelectric Material with a Sizable Polarization at Room Temperature / S. Das, S. Ghara, P. Mahadevan et al. // *ACS Energy Lett.* – 2018. – V. 3, № 5. – P. 1176–1182.
93. Cohen, R.E. Origin of ferroelectricity in perovskite oxides / R.E. Cohen // *Nature.* – 1992. – Vol. 358, № 6382. – P. 136–138.

94. Benedek, N.A. Why Are There So Few Perovskite Ferroelectrics? / N.A. Benedek, C.J. Fennie // *J. Phys. Chem. C*. – 2013. – V. 117, № 26. – P. 13339–13349.
95. Дубинин, Г.Н., Конструкционные, проводниковые и магнитные материалы / Г.Н. Дубинин, Ю.С. Авраамов. – М.: «Машиностроение», 1973, 296 с.
96. Siegrist, T. Combining Magnets and Dielectrics: Crystal Chemistry in the BaO–Fe₂O₃–TiO₂ System / T. Siegrist, T.A. Vanderah // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2003. – V. 2003, № 8. – P. 1483–1501.
97. Goto, Y. Phase Diagram of the System BaO–Fe₂O₃ / Y. Goto, T. Takada // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1960. – V. 43, № 3. – P. 150–153.
98. Karkhanavala, M.D. Subsolidus Reactions in the System Fe₂O₃–TiO₂ / M.D. Karhanavala, A.C. Momin // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1959. – V. 48, № 8. – P. 399–402.
99. Flak, D. Effect of the titania substitution on the electronic structure and transport properties of FSS-made Fe₂O₃ nanoparticles for hydrogen sensing / D. Flak, A. Braun, A. Vollmer, M. Rekas // *Sens. Actuators B Chem.* – 2013. – V. 187. – P. 347–355.
100. Negas, T. Subsolidus phase relations in the BaTiO₃–TiO₂ system / T. Negas, R.S. Roth, H.S. Parker, D. Minor // *J. Solid State Chem.* – 1974. – V. 9, № 3. – P. 297–307.
101. Davies, P.K. Defect intergrowths in barium polytitanates: 1. Ba₂Ti₉O₂₀ / P.K. Davies, R.S. Roth // *J. Solid State Chem.* – 1987. – V. 71, № 2. – P. 490–502.
102. Davies, P.K. Defect intergrowths in barium polytitanates: 2. BaTi₅O₁₁ / P.K. Davies, R.S. Roth // *J. Solid State Chem.* – 1987. – V. 71, № 2. – P. 503–512.
103. Корягин, Ю.Д. Тепловые и электрические расчёты термических печей: Учебное пособие. – 2-е издание. – Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 2005 – 178 с.

104. Klygach, D.S. Measurement of permittivity and permeability of barium hexaferrite / D.S. Klygach, M.G. Vakhitov, D.A. Vinnik et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2018. – V. 465. – P. 290–294.
105. Trukhanov, A.V. Influence of the charge ordering and quantum effects in heterovalent substituted hexaferrites on their microwave characteristics / A.V. Trukhanov, M.A. Almessiere, A. Baykal et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V. 788. – P. 1193–1202.
106. Zezyulina, P.A. Study of the static and microwave magnetic properties of nanostructured $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ / P.A. Zezyulina, D.A. Petrov, K.N. Rozanov et al. // Coatings. – 2020. – V. 10, № 8. – Article № 0789.
107. Летюк, Л.М. Химия и технология ферритов. Учеб. Пособие для вузов. / Л.М. Летюк, Г.И. Журавлёв, - Л.: Химия, 1970 – 256 с
108. Townes, W.D. The crystal structure and refinement of ferrimagnetic barium ferrite $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ / W.D. Townes, J.H. Fang, A.J. Perrotta // Z. Kristallogr. – 1967. – V. 125. – P. 437
109. Vinnik, D.A. Influence of titanium substitution on structure, magnetic and electric properties of barium hexaferrites $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ / D.A. Vinnik, V.E. Zhivulin, A.Yu. Starikov et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2020. – V. 498. – Article № 166117.
110. Vinnik, D.A. Structure and magnetodielectric properties of titanium substituted barium hexaferrites / D.A. Vinnik, A.Y. Starikov, V.E. Zhivulin et al. // Ceramics International. – 2021. – V. 47, № 12. – P. 17293–17306.
111. Trukhanov, S.V. Exploration of crystal structure, magnetic and dielectric properties of titanium-barium hexaferrites / S.V. Trukhanov, T.I. Zubar, V.A. Turchenko et al. // Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology. – 2021, – V. 272. – Article № 115345.
112. Vinnik, D.A. Effect of titanium substitution and temperature variation on structure and magnetic state of barium hexaferrites / D.A. Vinnik, V.E. Zhivulin, D.A. Uchaev et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – V. 859. – Article № 158365.

113. Vinnik, D.A. Changes in the structure, magnetization, and resistivity of $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ / D.A. Vinnik, A.Yu. Starikov, V.E. Zhivulin et al. // *ACS Applied Electronic Materials*. – 2021. – V. 3, is. 4. – P. 1583–1593.
114. Kimura, T. Magnetic control of ferroelectric polarization / T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, et al. // *Nature*. – 2003. – V. 426, № 6962. – P. 55–58.
115. Mallick, K.K. Dielectric properties of M-type barium hexaferrite prepared by co-precipitation / K.K. Mallick, P. Shepherd, R.J. Green // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2007. – V. 27, № 4. – P. 2045–2052.
116. Yin, L. Preparation and microwave-absorbing property of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ nanoparticles and $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Fe}_3\text{C}/\text{CNTs}$ composites / L. Yin, T. Chen, S. Liu, Y. Gao, B. Wu, Y. Wei, G. Li, X. Jian, X. Zhang // *RSC Adv.* – 2015. – V. 5, № 111. – P. 91665–91669.
117. He, H. Improved microwave absorption and electromagnetic properties of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ -poly(vinylidene fluoride) composites by incorporating reduced graphene oxides / H. He, F. Luo, N. Qian, N. Wang // *J. Appl. Phys.* – 2015. – V. 117, № 8. – P. 85502.