

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



На правах рукописи

СОЛИЗОДА Иброхими Ашурали

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

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	5
Глава I. Общие сведения и характеристики гексаферритов со структурой магнетоплюмбита	12
1.1 Ферриты как магнитные материалы	12
1.2 Кристаллическая и магнитная структура гексаферрита бария магнетоплюмбитного типа	14
1.3 Магнитные свойства гексаферритов М-типа	16
1.3.1 Намагниченность насыщения	17
1.3.2 Коэрцитивная сила и остаточная намагниченность	20
1.3.3 Температура Кюри	22
1.3.4 Межобменное взаимодействие	24
1.4 Область применения гексагональных ферритов	26
1.4.1 Постоянные магниты	26
1.4.2 Запись и хранение информации (или запоминающие устройства)	27
1.4.3 Сверхвысокочастотные устройства	28
1.5 Методы получения макро- и микрочастиц гексагональных ферритов магнетоплюмбитного типа	30
1.5.1 Золь-гель метод	31
1.5.2 Метод химического осаждения	32
1.5.3 Метод горения или самовозгорания	34
1.5.4 Гидротермальный синтез	37
1.5.5 Методы механического легирования	38
1.5.6 Микроэмульсионный метод (водно-масляные микроэмульсии)	40
1.5.7 Твердофазный метод синтеза	41
1.6 Изменение свойств гексагональных ферритов М-типа путем замещения	43
1.6.1 Al^{3+} -замещенные гексагональные ферриты М-типа	45
1.6.2 Ti^{4+} -замещенные гексаферриты бария	48
1.6.3 Al^{3+} - Ti^{4+} -замещенные гексагональные ферриты М-типа	48
Выводы по первой главе.....	51
Глава II. Экспериментальная часть	53

2.1 Методика синтеза твердых растворов состава $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{(12-x-y)}\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_{19}$	53
2.2 Методы исследования структуры и свойств полученных образцов ..	60
2.2.1 Рентгенофазовый анализ образцов.....	60
2.2.2 Электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ	62
2.2.3 Магнитные измерения	62
2.2.4 Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).....	63
Выводы по второй главе.....	66
Глава III. Изучение механизма ферритизации и кинетики образовании твердых растворов состава $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{19}$ твердофазным методом	67
3.1 Изучение механизма ферритизации твердых растворов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{19}$ керамическим методом.....	67
3.1.1 Изучение механизма ферритизации гексаферрита бария	67
3.1.2 Изучение механизма ферритизации гексаферрита бария, замещённого алюминием $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$	72
3.1.3 Изучение механизма ферритизации гексаферрита бария, замещённого титаном $\text{BaFe}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{19}$	81
3.2 Изучение кинетики образовании $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_9\text{Al}_3\text{O}_{19}$ при температуре 1400 °С.....	90
Выводы по третьей главе	94
Глава IV. Изучение структуры и магнитных свойств монозамещенного гексаферрита бария	96
4.1 Структура и свойства твердых растворов состава $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$, где $x=0-6$	96
4.1.1 Рентгенофазовый анализ	96
4.1.2 Рентгеноспектральный и электронно-микроскопический анализ	99
4.1.3 Магнитные свойства	101
4.1.4 Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	104
4.2 Структура и свойства твердых растворов состава $\text{BaFe}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{19}$, где $y=0,1-1,5$	106
4.2.1 Рентгенофазовый анализ	106
4.2.2 Рентгеноспектральный и электронно-микроскопический анализ	109
4.2.3 Магнитные свойства	111

4.2.4 Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	113
Выводы по четвертой главе.....	114
Глава V. Изучение структуры и магнитные свойства дизамещенного гексаферрита бария	116
5.1 Структура и свойства дизамещенного гексаферрита бария состава BaFe_{11,9-x}Al_xTi_{0,1}O₁₉, BaFe_{11,5-x}Al_xTi_{0,5}O₁₉ и BaFe_{11-x}Al_xTiO₁₉, x=0,1-4	116
5.1.1 Рентгенофазовый анализ	116
5.1.2 Рентгеноспектральный и электронно-микроскопический анализ	120
5.1.3 Магнитные свойства	121
5.1.4 Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	126
Выводы по пятой главе.....	128
ВЫВОДЫ.....	130
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	132

Введение

Актуальность темы исследования. В последние два десятилетия наблюдается высокая скорость развития высокочастотной электроники. Это обусловлено развитием беспроводных средств связи, циркуляторов для приёма и передачи сигналов, средств навигации и радиолокации, работающих в СВЧ диапазоне вплоть до миллиметрового [1, 2]. В связи с этим появился повышенный интерес к магнитным материалам, которые имеют высокие значения температуры Кюри, намагниченности насыщения, высокую анизотропию, коррозионную и химическую стойкость. К таким магнитным материалам относят гексагональные ферриты со структурой магнетоплюмбита, в частности гексаферриты свинца, стронция и бария [3–12]. Благодаря данным свойствам указанные ферриты становятся востребованными для изготовления элементов устройств в циркуляторах для приёма и передачи сигналов, в СВЧ-электронике, элементах памяти, в трансформаторах и т.д. [13–21].

Вышеупомянутые характеристики данных материалов можно изменять под требования конкретных приложений путём замещения ионов железа в кристаллических решетках гексаферритов другими ионами с другими магнитными моментами, что делает их более востребованными к применению в определенных областях. Твердые растворы на основе Al^{3+} -замещенных и Ti^{4+} -замещенных гексаферритов занимают особое место среди ион-замещенных гексаферритов. Это объясняется необходимостью увеличения анизотропии и рабочих частот материалов, перспективных для применения в устройствах миллиметрового диапазона, что обеспечивает уменьшение размера и веса СВЧ устройств [22]. Для достижения данной цели перспективны Al^{3+} - и Ti^{4+} -замещенные гексагональные ферриты магнетоплюмбитного типа [23–26].

Степень разработанности темы. Стоит отметить, что к настоящему времени встречается много работ, посвященных получению и исследованию

свойств гексагональных ферритов М-типа и материалов на их основе, отличающихся методами и подходами [27–34]. Однако, лишь в очень небольшом количестве работ встречаются исследования процессов фазообразования и кинетики формирования данного типа феррита с получением однофазного компонента в широких концентрационных диапазонах [8, 23, 25–44]. Это обуславливает актуальность проведения исследовательской работы по изучению процесса фазообразования и кинетики образования гексаферрита бария М-типа и ион-замещенного (Al^{3+} и Ti^{4+}) гексаферрита бария твердофазным синтезом.

В случае дизамещенного гексагонального феррита к настоящему времени в литературе не удалось найти работы, в которых ионы Fe^{3+} одновременно замещены ионами Al^{3+} и Ti^{4+} в структуре гексагонального феррита М-типа. Лишь в одном исследовании описано получение тризамещенного гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12-x}(\text{CoAlTi})_x\text{O}_{19}$ [45]. Поэтому синтез однофазных компонентов состава $\text{BaFe}_{12-x-y}\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_{19}$ и изучение их свойств также актуальны.

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

Для достижения поставленной цели определены следующие задачи:

- 1) изучить процессы фазообразования гексаферрита бария М-типа и твердых растворов на его основе в диапазоне температур 200–1400 °С;
- 2) изучить кинетику формирования гексаферрита бария и твердых растворов на его основе до равновесного состояния;
- 3) провести синтез монофазных моно- и дизамещенных ферритов следующего состава: а) $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$, б) $\text{BaFe}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{19}$ и в) $\text{BaFe}_{12-x-y}\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_{19}$;

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

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

Научная новизна работы:

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

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

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

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

5) впервые для созданных твердых растворов установлены закономерности влияния химического состава на магнитные характеристики материалов: $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0 \dots 5$) – изовалентное замещение немагнитным

алюминием приводит к значительному увеличению коэрцитивной силы, снижению намагниченности насыщения и температуры Кюри; $\text{BaFe}_{12-x-y}\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_{19}$ ($x = 0,1 \dots 4$, $y = 0,1; 0,5; 1$) – изовалентное замещение алюминием приводит к значительному увеличению коэрцитивной силы, снижению намагниченности насыщения и температуры Кюри, в то время как увеличение содержания титана замедляет влияние алюминия.

Практическая значимость работы

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

Методология и методы исследования

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

- 1) порошковый дифрактометр Rigaku Ultima IV – для определения кристаллической структуры и идентификации существующих фаз;
- 2) сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM7001F, оборудованным рентгеновским энергодисперсионным спектрометром INCA X-max 80 – для определения химического состава и изучения морфологии поверхности;
- 3) дифференциальный сканирующий калориметр Netzsch 449 F1 – для определения фазового перехода второго рода (точки Кюри);
- 4) вибрационный магнитометр Versa Lab Quantum Design Physical Properties Measurement System (PPMS) – для изучения магнитных свойств.

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

Основные научные положения, выносимые на защиту:

- 1) результаты изучения фазообразования в системах BaO–Fe₂O₃, BaO–Fe₂O₃–Al₂O₃ и BaO–Fe₂O₃–TiO₂ в диапазоне температур 200...1400°C;
- 2) результаты изучения кинетики формирования гексаферрита бария и ионзамещенного гексаферрита бария М-типа;
- 3) оптимизированные комплексы физико-химических параметров, обеспечивающие получение монофазных поликристаллических моно- (Al³⁺ и Ti⁴⁺) и дизамещенных (Al³⁺-Ti⁴⁺) гексагональных ферритов бария М-типа с высокими степенями замещения;
- 4) зависимости параметров кристаллической решетки моно- и дизамещенных твердых растворов состава BaFe_{12-x}Al_xO₁₉, BaFe_{12-y}Ti_yO₁₉, BaFe_{11,9-x}Al_xTi_{0,1}O₁₉, BaFe_{11,5-x}Al_xTi_{0,5}O₁₉, BaFe_{11-x}Al_xTiO₁₉ от степени замещения легирующих ионов;
- 5) зависимости магнитных свойств монофазных моно- и дизамещенных твердых растворов состава BaFe_{12-x}Al_xO₁₉, BaFe_{12-y}Ti_yO₁₉, BaFe_{11,9-x}Al_xTi_{0,1}O₁₉, BaFe_{11,5-x}Al_xTi_{0,5}O₁₉, BaFe_{11-x}Al_xTiO₁₉ от степени замещения легирующих ионов.

Степень достоверности результатов и апробация работы

Достоверность результатов проведенного исследования в данной диссертационной работе обеспечивается использованием современных методов исследования кристаллической структуры, фазового и химического состава, морфологии поверхности и магнитных свойств поликристаллических образцов, соответствием полученных результатов теоретическим представлениям и литературным данным. Основные результаты диссертационной работы представлены на следующих специализированных

всероссийских и международных конференциях: The 4th International Baltic Conference on Magnetism «IBCM-2021» (Светлогорск, 2021); XII International Conference on Chemistry for Young Scientists «MENDELEEV-2021» (Санкт-Петербург, 2021); IX International Scientific Conference Actual Problems of Solid State Physics «APSSP-2021» (Minsk, Belarus 2021); IV Байкальский материаловедческий форум (Улан-Удэ – оз. Байкал, 2022); X Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела» «ФТТ-2021» (Минск, Беларусь 2023).

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

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

Структура и объем диссертации

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

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

Глава I. Общие сведения и характеристики гексаферритов со структурой магнетоплюмбита

1.1 Ферриты как магнитные материалы

Ферриты – это магнитные материалы, оксиды железа с оксидами других металлов, которые обеспечивают наилучшую доступную комбинацию свойств для электрических изоляторов и магнитных материалов с замечательной гибкостью в управлении магнитными и проводящими характеристиками и параметрами кристаллической решетки. Магнетит или магнитный железняк, имеющий химическую формулу Fe_3O_4 или $FeO \cdot Fe_2O_3$, является простейшим видом ферритов. Свойства магнитных материалов на высоких частотах значительно отличаются от статических или низкочастотных свойств, что приводит к богатому разнообразию микроволновых явлений, используемых в ферритовых устройствах. В настоящее время известны ферриты с шпинельными, гранатными, перовскитными и гексагональными структурами, которые представлены на рисунке 1.1 [20, 46].

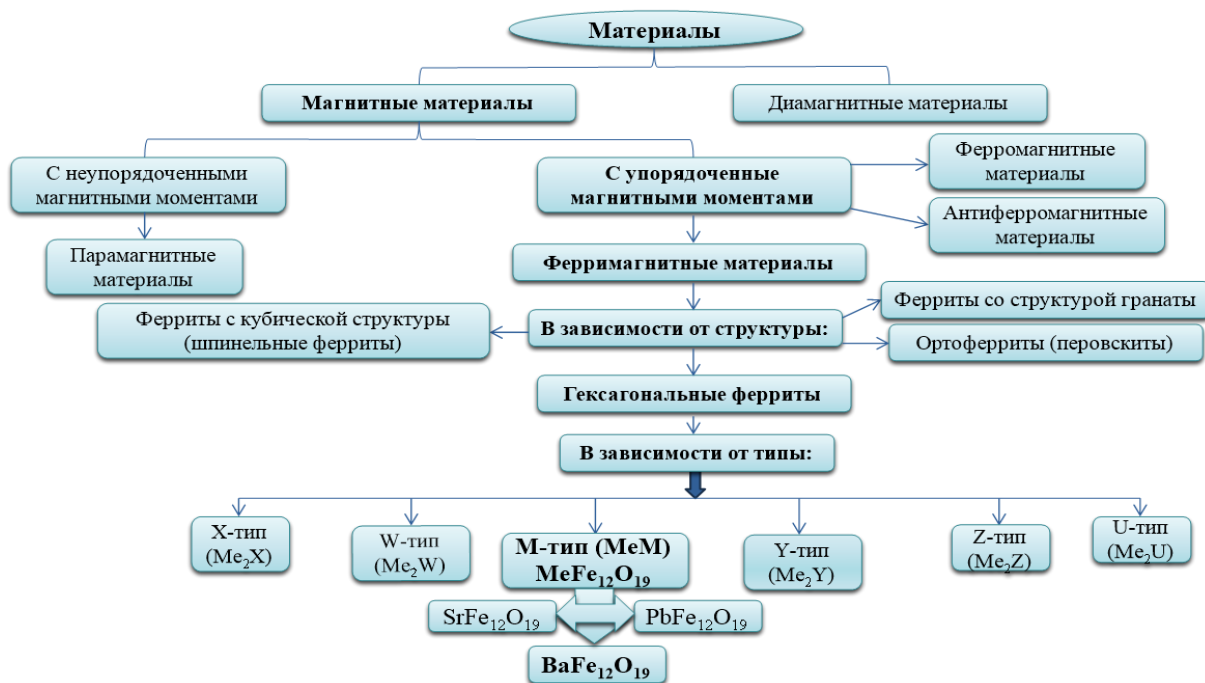


Рисунок 1.1 – Магнитные материалы, ферриты и их структуры

Ферриты со структурой шпинели имеют общую формулу $A^{2+}B_2^{3+}O_4$ (где, A^{2+} – это двухвалентный ион (Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd и т.д.), а B^{3+} – Fe^{3+} , Al^{3+} и Cr^{3+}). Данный вид феррита имеет кубическую кристаллическую решётку, которая относится к пространственной группе $F3dm$ [46, 47].

Ферриты со структурой граната, относящиеся к пространственной группе $Ia3d$, имеют общую формулу $A_3^{2+}B_2^{3+}Si_3O_{12}$. Примером такой структуры может стать природный минерал меланит $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$ (или $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2$). В случае замены ионов Ca^{2+} и Si^{4+} ионами редкоземельных элементов или Fe^{3+} получается структура $M_3Fe_2Fe_3O_{12}$ или $M_3Fe_5O_{12}$. Ферриты со структурой граната, как шпинельные имеют кубическую кристаллическую решётку [46, 47].

Ферриты со структурой перовскита имеют, пространственную группу $R3c$ и общую формулу ABO_3 . Стоит отметить, что ионы A^{m+} представляют собой ионы металлов с большим ионным радиусом, такие как: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{2+} , La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} и Y^{3+} . Ион B^{n+} представляет собой ионы металлов со средним ионным радиусом, такие как: Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} или Mn^{4+} . Перовскитные ферриты имеют орторомбическую структуру, их иногда называют ортоферритами [46, 48].

Гексагональные ферриты в свою очередь разделяют на шесть отдельных типов (рис. 1.1):

- 1) M-тип – ферриты MM [$MFe_{12}O_{19} = MO \cdot 6Fe_2O_3$ ($M = Ba, Sr$ и Pb)];
- 2) Y-тип – ферриты M_2Y [$Ba_2M_2Fe_{12}O_{22} = 2BaO \cdot 2MO \cdot 6Fe_2O_3$];
- 3) W-тип – ферриты M_2W [$BaM_2Fe_{16}O_{27} = BaO \cdot 2MO \cdot 8Fe_2O_3$];
- 4) Z-тип – ферриты M_2Z [$Ba_3M_2Fe_{16}O_{41} = 3BaO \cdot 2MO \cdot 12Fe_2O_3$];
- 5) X-тип – ферриты M_2X [$Ba_2M_2Fe_{28}O_{46} = 2BaO \cdot 2MO \cdot 14Fe_2O_3$];
- 6) U-тип – ферриты M_2U [$Ba_4M_2Fe_{36}O_{60} = 4BaO \cdot 2MO \cdot 18Fe_2O_3$], [$M^{II} = Fe, Co, Ni, Mg$ и Zn] [49, 50].

Ферриты как магнитные материалы нашли свое применение в различных областях. Ферриты со структурой шпинели и граната используются

в микроволновых устройствах. Ортоферриты в основном применяются в качестве катализаторов в промышленности. Гексагональные ферриты и материалы на их основе в основном применяют в области создания СВЧ-устройств. Стоит отметить, что данные типы ферритов могут работать на более высоких частотах [13–16, 51].

Гексаферрит бария с магнетоплюмбитным типом как один из представителей гексагональных ферритов благодаря своей химической стойкости, коррозионным свойствам, высокой коэрцитивной силы, высокой температуре Кюри и относительно большой намагниченности привлек значительное внимание в последние годы [3–10]. Эти материалы широко применяются в области электроники, радиотехники, в автоматизации, в технологиях с высокочастотными устройствами и т.д. [4, 10, 13, 15].

1.2 Кристаллическая и магнитная структура гексаферрита бария магнетоплюмбитного типа

Феррит бария с гексагональной структурой имеющий химическую формулу $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ или $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ является аналогом природного минерала магнетоплюмбита ($\text{PbFe}_{7,5}\text{Mn}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$). Данный тип феррита имеет пространственную группу $R\bar{6}_3/mmc$ и параметры кристаллической решётки $a = b = 5,88\text{Å}$ и $c = 23,2\text{Å}$ [47]. Элементарная ячейка гексагональных ферритов М-типа состоит из двух видов R- и S- блоков [47, 49, 52, 53].

R-блок состоящий из 11-ти ионов кислорода (O^{2-}), 6-ти ионов железа (Fe^{3+}) и одного катиона бария, имеет гексагональную структуру. R-блок состоит из трёх слоёв элементов, в котором каждый из которых содержится 4-иона кислорода, за исключением среднего слоя, в котором ион Ba^{2+} занимает место одного иона кислорода. Промежуточные участки между кислородными слоями заняты шестью ионами Fe^{3+} , которые разделены на трёх кристаллографических позициях:

- 2 иона Fe^{3+} с нисходящими спинами в октаэдрической конфигурации $-4f_2$;
- 1 ион Fe^{3+} с восходящим спином в тригонально-бипирамидальной $-2b$;

– 3 иона с восходящими спинами в октаэдрической $-12k$. Октаэдрической участок $-12k$, является границей между R- и S-блоками, что связывает эти блоки между собой [47, 49, 52, 53].

S-блок имеет шпинельную структуру и состоит из 8-ми ионов кислорода (O^{2-}) и 6-ти ионов железа (Fe^{3+}), расположенных в двух кристаллографических тетраэдрической $-2a$ и октаэдрической $-4f_1$ позициях. Этот блок состоит из двух слоев ионов O^{2-} с тремя промежуточными участками, где между ними расположены ионы Fe^{3+} . Общее число магнитных моментов в этом блоке равно 2 с нисходящими спинами. Это результат компенсации магнитных моментов находящихся в октаэдрической позиции ($4\downarrow$) с нисходящими спинами и тетраэдрической позиции ($2\uparrow$) с восходящими спинами [47, 49].

В результате поворота R- и S-блоков вокруг оси c на 180° данные блоки повторяются, где наблюдается чередование блоков RSR^*S^* с химической формулой $Ba_2Fe_{24}O_{38}$ [47, 49, 52, 53] (рис. 1.2а).

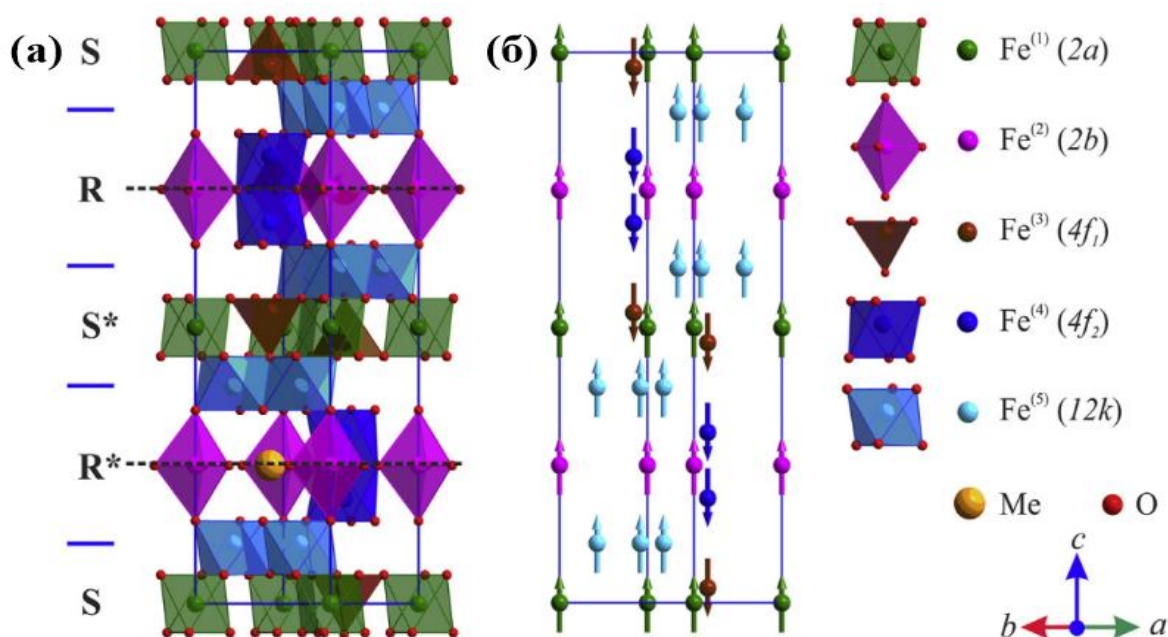


Рисунок 1.2 – Кристаллическая структура (а) и магнитная структура (б) гексагонального феррита М-типа [54]

На структурной модели гексаферритов магнетоплюмбитного типа, которую предложил **E.W. Gorter** в 1957 г. [49], видно, что в молекуле $AFe_{12}O_{19}$ ($A = Ba, Sr$ и Pb) магнитоактивные катионы Fe^{3+} расположены в пяти

различных кристаллографических позициях, с восходящим (12k, 2a, 2b) и нисходящими (4f₁, 4f₂) спиновыми конфигурации (табл. 1.1, рис. 1.2).

Таблица 1.1 – Позиции ионов Fe³⁺ в структуре гексаферрита М - типа

Тип блока в структуре	Кристаллографическая позиция	Кислородное окружение	Количество ионов	Направление спина
R	2b	пентаэдр (тригональная бипирамида)	2	↑
	4f ₂	октаэдр	4	↓
R-S	12k	октаэдр	12	↑
S	2a	октаэдр	2	↑
	4f ₁	тетраэдр	4	↓

1.3 Магнитные свойства гексаферритов М-типа

Изменяя число магнитных связей ионов железа в определенных кристаллографических позициях при сохранении магнитной матрицы феррита и, кроме того, в зависимости от строения замещающих ионов в кристаллографических позициях в кристаллической структуре, мы можем управлять магнитными свойствами гексаферритов магнетоплюмбитного типа.

Как правило, замещающие элементы с большими ионными радиусами в кристаллической структуре занимают октаэдрическую позицию, а элементы с меньшими ионными радиусами занимают тетраэдрические и бипирамидальные участки [55]. С другой стороны известно, что октаэдрическую позицию занимают те ионы, у которых значение электроотрицательности больше, чем у других [56, 57]. Также стоит отметить, что октаэдрическую позицию предпочитают те ионы металлов, у которых электронная конфигурация заканчивается d⁶, d⁷, d⁸ и d⁹ орбиталями. Ионы металлов, у которых конфигурация электронов заканчивается d¹, d², d³ и d⁴ орбиталями, предпочитают тетраэдрическую позицию, а ионы, с d⁰, d⁵ и d¹⁰ орбиталями, не имеют предпочтительной позиции [58].

Результаты мессбауэровских исследований показывают, что ионы занимают: In^{3+} – октаэдрический (12k-4f₂) и пентаэдрический (2b) [59], Y^{3+} – октаэдрический (12k) [59], Al^{3+} – октаэдрический (12k) [60], Ga^{3+} – октаэдрический (12k-2a) и пентаэдрический (2b) [60], Sc^{3+} – пентаэдрический (2b) [61], Ti^{4+} – октаэдрический (4f₂-2a) [62], Mo^{6+} – пентаэдрический (2b), Mo^{4+} – тетраэдрический (4f₁) и октаэдрический (12k иногда 2a и пентаэдрический 2b) [63], Zn^{2+} – тетраэдрический (4f₁) [64], Ni^{2+} – октаэдрический (4f₂-2a) [64], Ni^{2+} – октаэдрический (12k-4f₂) [58], Zr^{4+} – тетраэдрический (4f₁) и пентаэдрический (2b) [58], Sn^{2+} – октаэдрический (4f₂-2a) [64], Sn^{4+} – пентаэдрический (2b) и тетраэдрический (4f₁) [64], Mn^{2+} – октаэдрический (2a-12k) и пентаэдрический (2b) [65], Mn^{3+} и Mn^{4+} – октаэдрический (12k-4f₂-2a), а иногда пентаэдрический (2b) [66], Co^{2+} – октаэдрический (4f₂-2a) и бипирамидальный (2b) [67], Ti^{2+} октаэдрический (4f₂-2a) [68], Ru^{4+} – тетраэдрический (4f₁) и пентаэдрический (2b) [68], Ni^{2+} – октаэдрический (12k-2a-4f₂) [55], Ce^{4+} – тетраэдрический (4f₁) [56], Cr^{3+} – октаэдрические (12k-2a) [69] и др. участки.

Учитывая результаты, приведённые в работах [58, 64, 68, 70] стоит отметить, что некоторые из ионов легирующих элементов, в зависимости от концентрации, могут занимать другие кристаллографические позиции в структуре гексаферрита бария.

Гексаферрит бария магнетоплюмбитного типа имеет общий магнитный момент 20 μB [27, 71], что даёт сильную коэрцитивную силу ≈ 6 кЭ [8, 72], намагниченность насыщения 150 $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ [10] и высокую температуру Кюри, равную 455 °С [9]. Гексаферрит бария также имеет сильную константу анизотропии $K_1=3,3\cdot 10^6$ эрг $\cdot\text{см}^{-3}$, которая даёт ему большую кристаллическую анизотропию – 1352 кА/м вдоль оси «с» [47].

1.3.1 Намагниченность насыщения

Согласно квантовой теории, магнитный момент в ферромагнетиках сформирован спинами 3d электронов. В результате положительного

взаимообмена спинами 3d электронов внутри одного магнитного домена формируется взаимно-параллельное расположение данных спинов. В последствии магнитный материал будет обладать намагниченностью, что эквивалентно намагниченности насыщения, даже при отсутствии внешнего магнитного поля (рис. 1.3 (а)) [46].

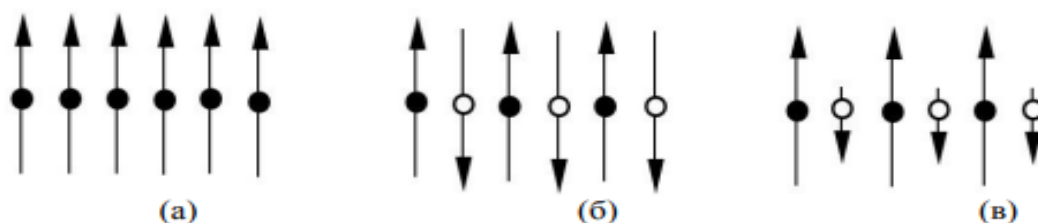


Рисунок 1.3 – Схематическая модель расположения спинов
 а) ферромагнитное б) антиферромагнитное в) ферримагнитное

В антиферромагнитных материалах, из-за отрицательного взаимодействия спины расположенных рядом магнитных катионов антипараллельны, впоследствии чего спины компенсируют друг друга и поэтому у них не обнаруживается внешняя намагниченность (рис. 1.3 (б)) [46].

У ферримагнетиков спины магнитных ионов расположены также, как у антиферромагнетиков. В отличие от антиферромагнитных материалов у ферримагнитных материалов имеется величина «намагниченность насыщения». Из-за разности в значениях противоположно направленных спинов не происходит их полная взаимная компенсация (рис. 1.3 (в)), в результате появляется намагниченность насыщения, что характеризует особенности ферромагнетизма. Стоит отметить, что структура кристалла в магнитных материалах играет важную роль в механизме возникновения намагниченности насыщения [46], что впервые было доказано французским физиком, лауреатом Нобелевской премии, Луи Эженом Феликсом Неелем на структуре шпинельного феррита [73].

Намагниченность насыщения ферритов шпинельного типа. Для интерпретации магнитных свойств шпинельных ферритов, Неель доказал, что магнитное взаимодействие осуществляется между спинами ионов

размещённых в подрешётках **A** и спинами ионов в подрешётках **B**. В результате между ними происходит сильноотрицательное обменное взаимодействие, а в случае между спинами ионов **A** и **B** происходит наоборот слабоотрицательное обменное взаимодействия. В данном случае спины ионов **A** и спины ионов **B** станут взаимно антипараллельны, даже в случае одновременно возникающей антипараллельности между спинами ионов **A** и **B**. Из-за сильного обменного взаимодействия между спинами ионов **A** и **B** спины станут взаимно-параллельными, направленными внутрь каждой решётки. В целом спиновый магнитный момент M_s (намагниченность насыщения), это результат разности между спиновым магнитным моментом ионов **A** и **B** [$M_s(A)$ и $M_s(B)$] [73]:

$$| M_s | = | M_s(A) - M_s(B) |.$$

В шпинельных ферритах, имеющую формулу $M^{2+}[Fe^{3+}-Fe^{3+}]O_4$, магнитные моменты ионы железа Fe^{3+} компенсируют друг друга, в следствие магнитный момент становится равным только магнитному моменту ионов M^{2+} [46, 74].

Например: магнитный момент для $FeFe_2O_4$ будет равен $4 \mu_B$, для $CoFe_2O_4$ $3 \mu_B$, а для $ZnFe_2O_4$ будет равен $0 \mu_B$.

$$1) \mu[Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4]=[1Fe^{2+\uparrow}+1Fe^{3+\uparrow}+1Fe^{3+\downarrow}]=[4\mu_B+(5\mu_B-5\mu_B)]=4\mu_B;$$

$$2) \mu[Co^{2+}Fe_2^{3+}O_4]=[1Co^{2+\uparrow}+1Fe^{3+\uparrow}+1Fe^{3+\downarrow}]=[3\mu_B+(5\mu_B-5\mu_B)]=3\mu_B;$$

$$3) \mu[Zn^{2+}Fe_2^{3+}O_4]=[1Zn^{2+\uparrow\downarrow}+1Fe^{3+\uparrow}+1Fe^{3+\downarrow}]=[0\mu_B+(5\mu_B-5\mu_B)]=0\mu_B.$$

Намагниченность насыщения гексаферрита бария (BaM) магнетоплюмбитного типа. Магнитный момент для одного катиона Fe^{3+} равен пяти магнетонов Бора, а для одной молекулы $BaFe_{12}O_{19}$ равен 20. Это указывает, что в молекуле $BaFe_{12}O_{19}$ находятся четыре иона Fe^{3+} с восходящими свободными спинами (см. табл. 1.1, рис. 1.2б):

$$\mu_s = 5\mu_B \cdot 4Fe^{3+\uparrow} = 20\mu_B (1).$$

При более тщательном рассмотрении можно заметить, что в структуре $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 12 ионов Fe^{3+} находятся в пяти кристаллографических позициях (12k, 2a, 2b, 4f₁ и 4f₂), в которых 8 из 12-ти ионов Fe^{3+} ($6\text{Fe}^{3+} - 12\text{k}$, $1\text{Fe}^{3+} - 2\text{a}$ и $1\text{Fe}^{3+} - 2\text{b}$) с восходящими спинами, а остальные 4 иона Fe^{3+} ($2\text{Fe}^{3+} - 4\text{f}_1$ и $2\text{Fe}^{3+} - 4\text{f}_2$) с нисходящими спинами в R- и S-блоках, поэтому 8 из 12 ионов Fe^{3+} компенсируют друг друга, и останется 4 Fe^{3+} с восходящими спинами, которые играют важную роль:

$$\mu_s = [(6\text{Fe}^{3+}(12\text{k}) + 1\text{Fe}^{3+}(2\text{a}) + 1\text{Fe}^{3+}(2\text{b}))\uparrow - (2\text{Fe}^{3+}(4\text{f}_1) + 2\text{Fe}^{3+}(4\text{f}_2))\downarrow] = 4\text{Fe}^{3+}\uparrow \quad (1.1) \quad [13, 47, 75].$$

Данное теоретическое значение намагниченности хорошо согласуется с экспериментальными данными по намагниченности поликристаллического образца гексаферрита бария магнетоплюмбитного типа, которое было получено авторами Stuijts A.L. и Jongenburger P. при температуре жидкого водорода в магнитном поле до 26 кЭ [47].

1.3.2 Коэрцитивная сила и остаточная намагниченность

Высокая коэрцитивная сила и большое значение остаточной намагниченности является одним из важнейших параметров магнитных материалов, что характерно для ферритовых материалов. Ферриты с гексагональной структурой магнетоплюмбитного типа, а именно гексаферрит бария обладает высокой коэрцитивной силы (H_c) и остаточной намагниченностью (M_r).

Значение коэрцитивной силы незамещенных гексаферритов данного типа находится в диапазоне 5...6 кЭ [8, 28, 72]. Кроме того в металлзамещенных гексагональных ферритах, в зависимости от выбора металла в качестве замещающего элемента и его концентрации, значением коэрцитивной силы можно управлять [23, 29, 76-79].

Согласно теории Ганс-а величина остаточной намагниченности будет равна половине намагниченности насыщения, если в кристаллах с гексагональной кристаллической решёткой, имеющих ось лёгкого

намагничивания (ось c), векторы намагниченности распределены внутри телесного угла, равного 2π стерадиан в состоянии остаточной намагниченности [47]. Данные теоретические положения подтверждают экспериментальные работы [3, 10, 28-31, 66, 80, 81], в которых наблюдается близкие значения остаточной намагниченности.

Остаточная намагниченность в направлении оси текстуры будет равна единице, если направления легкого намагничивания всех кристаллов в поликристаллическом образце будут взаимно параллельны, а в случае перпендикулярного направления остаточная намагниченность станет равной нулю [47]. Подтверждения этих теоретических взглядов представлены в экспериментальных работах [5, 8, 28, 30, 60, 65, 77, 82, 83].

Значения коэрцитивной силы и остаточной намагниченности, кроме химического состава материала, который определяет внутренние свойства феррита, ещё зависят от других факторов, связанных с процессом спекания, таких как температура спекания, время выдержки при определенной температуре, форма кристаллитов, пористость, а также размеры пор и кристаллитов и вида спеченного образца (порошкообразного или спрессованного) [5, 6, 8, 46, 47, 57, 84]. Например, Yen-Pei Fu с соавт. провёл ряд экспериментов с гексаферритом бария М-типа [6]. Обнаружена зависимость значения данных свойств от температуры спекания, размера частиц и кристалличности материала. Повышение температуры спекания до 850...1050 °С приводит к росту кристалличности частиц порошков, с увеличением размеров частиц до 35...50 нм. Данное изменение, в свою очередь, приводит к возрастанию значения коэрцитивной силы и остаточной намагниченности. Такую закономерность для гексаферрита бария и стронция ($BaFe_{12}O_{19}$, $SrFe_{12}O_{19}$) до определенных температур спекания можно наблюдать и в других работах [8, 35, 32, 72].

Авторами другой работы [5], было экспериментально доказано, что кроме вышеперечисленных факторов, влияющих на коэрцитивную силу,

намагниченность насыщения и остаточную намагниченность, есть ещё и другие факторы, связанные с процессом спекания, такие как: вид и форма спекающего образца, закалка, скорость нагревания, время выдержки и скорость охлаждения.

Стоит отметить, что на величину вышеупомянутых параметров также могут влиять наличие посторонних фаз, которые иногда образуются в процессе синтеза моно-, ди-, три- или полиметаллзамещенных гексагональных ферритов (высокоэнтропийные ферриты), кроме основных компонентов или примеси других компонентов которые добавляются с целью получения композитных материалов [4, 7, 23, 36, 77, 78, 83, 85].

1.3.3 Температура Кюри

Другой немаловажный параметр магнитных материалов это точка Кюри или температура Кюри. Это температура выше которой магнитный материал из ферро(и)магнитного состояния переходит в парамагнитное, а при обратном снижении температуры происходит противоположный процесс (фазовый переход второго рода).

Высокое значение температуры Кюри у магнитного материала позволяет его использовать при более высоких температурах без потери магнитных свойств. Гексаферрит бария является одним из немногих представителей ферритов, который частично сохраняет свои магнитные свойства до определенной высокой температуры (455–459 °C) [9, 86, 87].

Для определения температуры Кюри гексаферрита бария М-типа в монокристаллическом образце авторами L.P. Olkhovik и др. проведено исследование [86]. В результате выявлено, что $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ до полного перехода в парамагнитное состояние при нагревании до определенной температуры проходит следующие этапы:

а) магнитно-стабильное состояние, начиная с комнатной температуры до 407 ± 2 °C;

- б) магнитное-суперпарамагнитное-парамагнитное состояние, начиная с температуры 407 ± 2 до 427 ± 2 °С;
- в) суперпарамагнитное-парамагнитное состояние, начиная с температуры 427 ± 2 до 459 ± 2 °С;
- г) парамагнитное состояние, начиная с 459 ± 2 °С (точка Кюри).

На значение температуры Кюри могут повлиять ряд факторов. Одним из таких факторов является наличие легирующего элемента. Величину температуры Кюри для $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ также можно изменять, как и другие магнитные свойства, путём замещения основных ионов металлов, ионами других металлов. Для этого подбирают элементы с ионным радиусом, близким к ионным радиусам основных элементов, которые входят в молекулу. В случае Al^{3+} -, Ga^{3+} - [60] Ti^{4+} - [88], Mn^{3+} - [89], Ni^{2+} - Ru^{4+} , Zn^{2+} - Ru^{4+} , Sn^{2+} - Ru^{4+} , Ni^{2+} - Sn^{4+} , Sn^{2+} - Sn^{4+} [64] замещённого гексагонального феррита М-типа за счёт ослабления обменной связи, наблюдается снижение величины температуры Кюри. Авторы работ [60, 64, 88, 89] предполагают, что повышение концентрации замещающих элементов приводит к ослаблению межрешёточных обменных взаимодействий, из-за которых снижается температура перехода материала с ферримагнитного в парамагнитное состояние. В исследовании [90], гексаферрита данного типа часть ионов Fe^{3+} было замещено Al^{3+} - Co^{3+} , что в результате привело сначала к уменьшению (до $x = 2$, $T_c = 634\text{K}$), потом к увеличению ($x = 5$, $T_c = 823\text{K}$) температуры фазового перехода по сравнению с незамещённым гексаферритом ($T_c = 725\text{K}$) [91]. Предполагается, что повышение концентрации Al^{3+} - Co^{3+} в данной работе сильно повлияло на обменное взаимодействие между октаэдрической-12k и тетраэдрической-4f₁-подрешётками.

Вторым фактором, влияющим на значение температуры Кюри является размер частиц изучаемого образца. Подтверждением этого могут стать результаты работы [92], в которой наблюдается уменьшение значения

температуры Кюри с уменьшением размеров частиц поликристаллического гексаферрита бария.

Третий фактор, влияющий на температуру Кюри гексагональных ферритов – это электронное облучение ионами тяжёлых металлов на поликристаллическом образце [87]. Авторами данной работы получен поликристаллический $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ со значением температуры Кюри 715К. После электронного облучения ионами серебра поликристаллического $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, значение T_c повысилось на 15%.

1.3.4 Межобменное взаимодействие

Непосредственно в металлах спины между магнитными моментами соседних атомов связаны обменными взаимодействиями, а в ферромагнитных ферритах, которые состоят из группы ферромагнитных оксидов, магнитные ионы не могут напрямую взаимодействовать друг с другом из-за большого расстояния между ними, которое создает ион кислорода. То есть магнитные ионы в ферритах взаимодействуют друг с другом через атомы кислорода, которые их разделяют. Французским физиком Луи Эженом Феликсом Неелем в 1948 году предложена идея сверхобменного взаимодействия. Он модифицировал теорию «сверхобмена» Крамерса [93], и постулировал, что ионы кислорода являются неотъемлемой частью механизма магнитного взаимодействия [74]. Немагнитный ион O^{2-} в основном состоянии имеет шесть электронов, которые расположены на трёх взаимно перпендикулярных гантелеобразных 2p-орбитах (рис. 1.4).

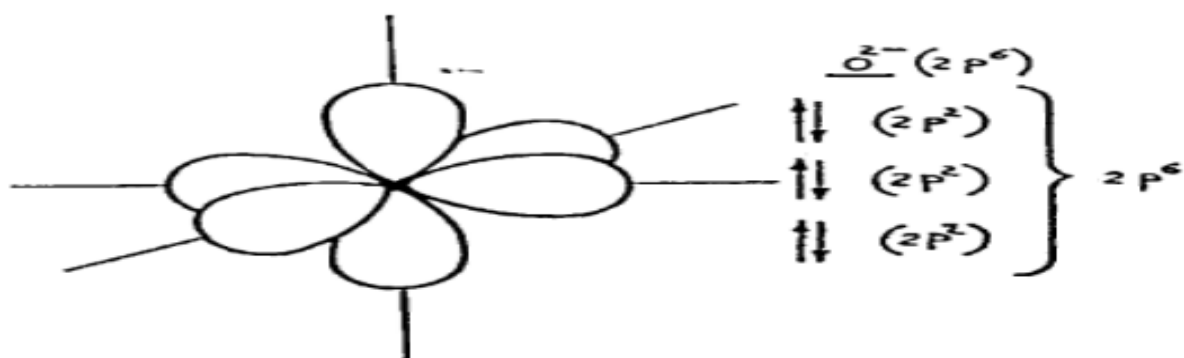


Рисунок 1.4 – 2p-орбит ион O^{2-} [74]

По постулатам Нееля [74] каждый магнитный ион, исходя из наличия неспаренного 3d-электрона, расположится вдоль оси одной из трёх 2p-орбиталей иона кислорода. Такое расположение магнитных ионов способствует процессу взаимодействия между ионами металла и одним из пары 2p-электронов иона кислорода на осевой орбитали (рис. 1.5).

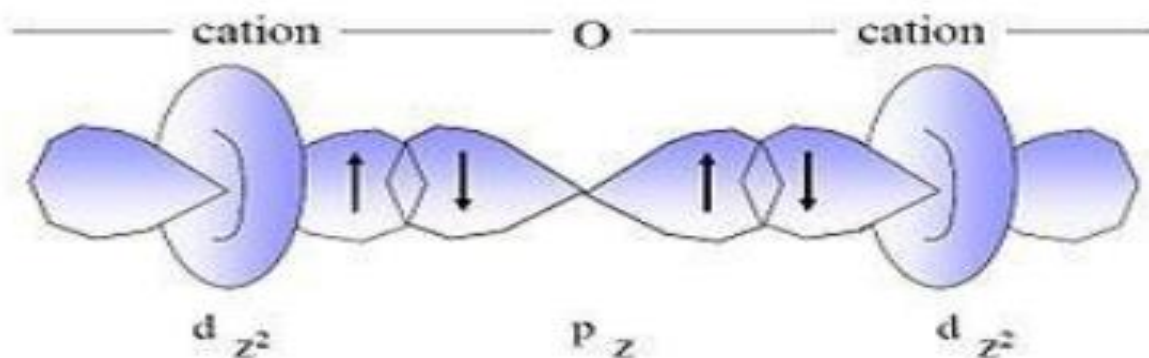


Рисунок 1.5 – Схема обменного взаимодействия 2p- (O^{2-}) и 3d-электронов

Стоит отметить, что обменное взаимодействие, помимо типа магнитного иона, также зависит от длины связи и углов между атомами в молекуле.

Обменное взаимодействие в ферримагнетиках - это процесс, в котором спины противоположных соседних ионов металла взаимодействуют друг с другом через промежуточные атомы кислорода: M_1-O-M_2 , где M_1^{n+} и M_2^{n+} – ионы металлов.

Согласно теории Андерсона [94] увеличение угла между M_1-O-M_2 до 180° усиливает обменное взаимодействие, а по мере приближения угла к 90° ослабляет. Кроме того, в зависимости от расстояния между M_1-O-M_2 с одинаковым углом обменное взаимодействие изменяется – чем длиннее расстояние между $M-O$, тем слабее процесс взаимодействия и наоборот.

Исходя из вышеописанных зависимостей обменного взаимодействия, можно сделать вывод, что обменное взаимодействие в R-блоке гексагональных ферритов M-типа является более сильным между M_1-O-M_2 за счёт малого расстояния между M_1-O-M_2 , которое равно 1,3 ангстрема и угол

между M_1 и M_2 , который примерно равен 140° . Обменное взаимодействие между M_2 -O- M_3 является более слабым из-за малого угла между M_2 и M_3 , который $\approx 80^\circ$. Благодаря большому углу (130°) между M_3 и M_4 , образуется сильное обменное взаимодействие между M_3 -O- M_4 , которое играет роль связующего между R- и S-блоком [47, 49, 95].

1.4 Область применения гексагональных ферритов

Магнитные материалы применяются в различных областях науки и техники. Например, в диагностических устройствах для фокусировки электронных лучей, мобильной связи, для хранения информации, в циркуляторах для приёма и передачи сигналов, в СВЧ-электронике, в трансформаторах, генераторах, двигателях, исполнительных механизмах и датчиках, изделиях оборонной и аэрокосмической промышленности. Среди магнитных материалов ферромагнитные сплавы, металлы или ферромагнитные керамики, являются наиболее часто используемыми магнитными материалами. На сегодняшний день, из керамических материалов гексагональные ферриты, точнее гексагональные ферриты магнетоплюмбитного типа и материалы на их основе наиболее часто используются и применяются в различных областях [13–21].

1.4.1 Постоянные магниты

За последние 70 лет, магнитотвердые сплавы широко применяются в технике в качестве постоянных магнитов в измерительных приборах, микроволновых генераторах, электродвигателях, реле, медицинских приборах, промышленных изделиях, а также для изготовления магнитных цепей динамических громкоговорителей и т. п. Однако стоит отметить, что ферримагнитные материалы, такие как шпинельные и гексагональные ферриты, могут заменить магнитотвердые сплавы из-за более высокой коэрцитивной силы и меньшей плотности при высоких остаточных магнитных свойствах. Магнитотвердые материалы обладают коэрцитивной силой более

4 кА/м и плотностью 7,3–7,8 Мг/м³ в то время, как у ферритов с гексагональной кристаллической решёткой коэрцитивная сила находится в диапазоне 130–400 кА/м, а плотность – 4,4–4,9 Мг/м³. Из-за небольшой плотности ферритовые магниты имеют относительно небольшой вес. Так как, бариевые ферриты отличаются высокой стабильностью по отношению к воздействию магнитных полей и устойчивостью к вибрациям их удобно изготавливать в виде шайб и тонких дисков [16, 46, 96].

Другими важными параметрами магнитных материалов, используемых, в качестве постоянных магнитов, являются максимальное значение удельной запасаемой энергии (W_{\max}), выражающийся в кДж/м³, а также высокое удельное электрическое сопротивление (R), обозначаемое в Ом·м. Удельное сопротивление и запасаемая магнитная энергия для ферритовых магнитов составляет 10^4 – 10^7 Ом·м и 12–21 кДж/м³. Такое удельное сопротивление позволяет использовать бариевые ферриты при высоких частотах. Стоит отметить, что магнитотвердые сплавы по остаточной индукции (1,4 Тл) превосходят ферритовые материалы (0,38–0,45 Тл). К другим недостаткам этих ферритов можно отнести сильную зависимость магнитных свойств от температуры, низкую механическую прочность и большую хрупкость. Стоимость данных материалов примерно в 10 раз ниже, чем литых сплавов [96].

1.4.2 Запись и хранение информации (или запоминающие устройства)

В технике магнитной записи и хранения информации в последнее время ферриты как магнитные материалы нашли свое применение, в том числе из них изготавливают сердечники магнитных головок для записи, воспроизведения и стирания информации [96].

Сохранение состояние остаточной намагниченности является физической основой магнитной записи для магнитных материалов. Другой важный параметр магнитных материалов – это доменная структура, приобретающая регулярный характер (такие как решёточные,

цилиндрические, полосовые или кольцевые домены), что позволяет данные элементы доменной структуры использовать в качестве ячеек памяти запоминающих устройств [97].

Характеристики запоминающих устройств сильно зависят от магнитных свойств используемых магнитных материалов, таких как намагниченность насыщения и коэрцитивная сила. Чем больше значение намагниченности насыщения и коэрцитивной силы у магнитных материалов, тем лучше они подходят в качестве запоминающих устройств. Увеличение намагниченности насыщения увеличивает достоверность считывания информации, а увеличение коэрцитивной силы повышает надежность хранения информации, но немного увеличивает расход энергии [97]. Для регулировки этих свойств магнитного материала легируют другими элементами.

Самые подходящие кандидаты для вышеупомянутых приложений, это поликристаллические гексагональные ферриты бария и стронция со структурой магнетоплюмбита [98]. У гексагональных ферритов имеется высокая намагниченность насыщения и высокая коэрцитивная сила [3, 7-9]. Для регулировки этих свойств под прикладные задачи основные элементы гексагонального феррита замещают другими элементами [71, 98]. Согласно результатам исследовательских работ [96, 99-101], иногда порошкообразные ферриты наносятся на поверхности пластмассовой ленты, чтобы они участвовали как основной элемент носителя информации.

Ещё стоит отметить, что ёмкость запоминающих устройств зависит от значения коэрцитивной силы и размеров зёрен [98]. Увеличение коэрцитивной силы приводит к росту емкости запоминающих устройств. Поэтому, гексагональные ферриты М-типа хорошо подходят для таких применений.

1.4.3 Сверхвысокочастотные устройства

Гексагональные ферриты нашли свое применение не только в качестве постоянных магнитов, запоминающих устройств и т.д., но и в области СВЧ

устройств, для производства миниатюрных антенн, фазовращателей, вентилях, фильтров, резонаторов, циркуляторов и т.д. [50, 102].

К области сверхвысоких частот относятся электромагнитные волны с длиной волны от 1 мм до 1 м. При производстве сверхвысокочастотных устройств, работающих в миллиметровом диапазоне, выбор магнитного материала играет важную роль, так как каждый магнитный материал имеет определенный набор магнитных и диэлектрических свойств, которые являются важными параметрами. Стоит, отметить, что объем и габариты СВЧ-устройств зависят от свойств и характеристик используемого магнитного материала. Ферритовые материалы являются подходящими материалами, благодаря таким уникальным свойствам, как большое значение удельного сопротивления, высокая магнитная проницаемость, высокая диэлектрическая проницаемость и т.д. [22, 96, 103].

Ферриты как магнитные материалы играют роль диэлектрика в диапазоне сантиметровых и миллиметровых волн с небольшой магнитной и высокой диэлектрической проницаемостью. Ферриты приобретают новые свойства в процессе намагничивания, которые позволяют, применить их на высоких частотах, если поместить их в магнитное поле [84]. Однако стоит отметить, что работа с внешним магнитным полем является энергозатратной, что с точки зрения экономики повышает их стоимость и делает их непригодными для применения в таких условиях [50].

Ферриты с гексагональной структурой, т.е. гексагональные ферриты со структурой магнетоплюмбита являются подходящим кандидатом для различных практических применений, благодаря своим уникальным свойствам. Уникальность этих материалов заключается в том, что они остаются намагниченными даже после снятия внешнего магнитного поля, которое было приложено изначально для намагничивания данных материалов [50]. Как упоминалось выше, другая уникальная особенность свойств данных ферритов заключается в том, что в зависимости от концентрации

замещающего элемента, физико-химические свойства материала изменяются, что влияет на их электромагнитные свойства, которые играют важную роль для эксплуатационных аспектов.

Выбор магнитного материала для построения СВЧ-устройств зависит от рабочего частотного диапазона устройств. Поэтому для построения таких устройств, в зависимости от диапазона частот можно выбрать гексагональные ферриты, металлзамещенные гексаферриты или композитные материалы на их основе с подходящими свойствами [20].

Например, в следующих работах результаты исследований показывают, что Co-Ti-замещенный $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [104], Sn^{4+} -замещенный $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [105], композитный материал на основе Co-Ti-замещенного $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ -эпоксида и полиуретана [106], композитный материал на основе Mn-Co-Zr-замещенного $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и поливинилхлорида [107], композитный материал на основе $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и NiFe_2O_4 [108], Mg-Mn-Co-Ti-замещенный $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [109], композитный материал на основе $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и полифениламина [110], Mn-Ti-замещенный $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и силикон [89], $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [111], Al-, Ga- и Sc-замещенный $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [112], Ca-Al-замещенные гексаферрит стронция [113], как магнитные материалы являются отличными кандидатами для построения СВЧ-устройств, работающих в следующих диапазонах частот: меньше 1 ГГц [104], 1–4 ГГц [105], больше 6 ГГц [106], 8–12 ГГц [108], 10–16 ГГц [109], 12,4–18 ГГц [100], 15–20 ГГц [107], 18–40 ГГц [89], 40–60 ГГц [111, 112], выше 60 ГГц [20, 50, 102] и 160–250 ГГц [113].

1.5 Методы получения макро- и микрочастиц гексагональных ферритов магнетоплюмбитного типа

В настоящее время известны различные методы изготовления гексагональных ферритов, такие как химический метод соосаждения, метод самовозгорания золь-геля, гидротермальный синтез, микроэмульсионный метод (водно-масляные микроэмульсии), распылительная сушка, метод механического легирования, твердофазный метод синтеза и др. Стоит

отметить, что некоторые из этих методов получения магнитных материалов являются аналогами друг друга. Некоторые из этих методов известны уже более чем 50 лет, но, несмотря на полученные результаты, до сегодняшнего дня получение нужного гексаферрита со структурой магнетоплюмбита является чрезвычайно сложным процессом.

1.5.1 Золь-гель метод

Для получения магнитных порошков с контролируемым распределением частиц по размерам, используют золь-гель метод. По сравнению со стандартными методами, в данном случае, кроме водных растворов, добавляют ещё при постоянном перемешивании соответствующее молярное количество лимонной кислоты для хелатирования Ba^{2+} и Fe^{3+} . Для регулировки pH добавляют водный раствор аммиака до тех пор, пока смешанный раствор не приобретёт коричневый цвет. После этого раствор выпаривают при температуре 60–80 °С, при постоянном перемешивании до удаления основного количества влаги. При этом раствор становится очень вязким гелем с коричневым цветом. Полученный вязкий гель выдерживают в печи для полного удаления влаги при температуре 180 °С в течение 2ч. Полученный высушенный гель (ксерогель) предварительно спекают при температуре 500 °С в течение 25–30 минут для удаления органических соединений, содержащих С, Н и N. Окончательное спекание проводится в атмосфере воздуха при температурах вплоть до 1000 °С в течение 2ч [28].

В работе [114], золь-гель методом синтезировали гексаферрит бария в одинаковых условиях с температурами спекания 800, 900 и 1000 °С, используя разные кислотные катализаторы, такие как стеариновая, азотная, уксусная или соляная кислоты. Результаты исследований показали, что в экспериментах, в которых использовали органические кислоты, при всех температурах спекания образовался гексаферрит бария без примесной фазы. В образцах, синтезированных с использованием неорганических кислот, при низких температурах (800–900 °С), кроме фазы гексаферрита бария наблюдались

другие фазы, такие как Fe_2O_3 и BaFe_2O_4 . Монофазные образцы при использовании неорганических кислотных катализаторов образовались при температуре спекания $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Результаты исследований в сканирующем электронном микроскопе показывают, что размеры частиц полученных образцов находятся в диапазоне 3–5 мкм, кроме образца, в котором в качестве катализатора использовалась стеариновая кислота (5–20 нм).

В работе [10], гексаферрит бария спекали при разных температурах (650, 750, 800, 850, 950 и $1000\text{ }^\circ\text{C}$) в течение 3 часов, для изучения влияния температуры на структуру и кристалличность. Установлено, что оптимальная температура образования гексаферрита бария, полученного данным методом, является $800\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$. При более низких температурах, кроме основной фазы ещё образуются дополнительные фазы, такие как Fe_2O_3 , BaCO_3 и BaFe_2O_4 . Кроме того, можно отметить, что температура спекания влияет не только на образование фаз, но и на размер частиц и на магнитные свойства. Повышение температуры спекания улучшает магнитные свойства (H_c , M_s , M_r) и увеличивает размеры частиц ($800\text{ }^\circ\text{C}$ – 33,62 нм, $1000\text{ }^\circ\text{C}$ – 43,57 нм).

В работе [28], с помощью вышеописанного метода получены гексаферрит и металзамещенный гексаферриты бария ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Ba}_{1-x}\text{M}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{M} = \text{Ti}^{4+}$, La^{3+}), у которых средний размер частиц составляет 430 нм, а значение коэрцитивной силы (H_c), намагниченность насыщения (M_s) и остаточный намагниченность (M_r) невысокие. Стоит отметить, что в структуре титан-замещенный гексаферрит барий, кроме основной фазы, также наблюдается фаза Fe_2O_3 .

1.5.2 Метод химического осаждения

Данный метод заключается в одновременном осаждении компонентов нерастворимых гидроксидов и солей из раствора. Этот метод позволяет улучшить протекание реакции взаимодействия исходных компонентов на молекулярном уровне и улучшает качество продукта. Данный метод для производства ферритов был применён в начале 60-х годов XX века. Соли

металлов в соответствующих мольных соотношениях растворяют с образованием однородных растворов. Полученные растворы смешивают, а затем добавляют в смесь раствор оснований по каплям. После этого полученный раствор оставляют на определенное время для полного протекания реакции, а затем нагревают при температуре 80–90 °С в течение часа. Затем полученный осадок отфильтровывают, промывают и нагревают для удаления остаточных хлоридов и спирта. Последний этап – это процесс спекания однородных порошков (карбонатов, оксидов и гидроксидов требуемых металлов) с получением смеси ферритового материала. Самыми распространёнными видами химического осаждения, являются оксалатный, карбонатный и гидроксидный.

В работе [33], данным методом получены высокоориентированные шестиугольные микрочастицы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ с высокой чистотой из растворимых нитратов [$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$], с атомным соотношением $\text{Sr} : \text{Fe} = 1 : 12$. В качестве осадителя использован моногидрат оксалатной соли аммония $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$. Осажденные компоненты отфильтровали и промыли деионизированной водой с нейтральным рН среды. Для удаления влаги полученные образцы сушили при температуре 500 °С в течение 8 ч. Полученные порошки спекали при 1100 °С в течение 8 ч на воздухе. Затем порошки прессовали в гранулы и спекали при температуре 1000 °С в течение 10 ч.

Аналогичным образом в работе [66], получено соединение $\text{BaFe}_{11}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$, где x изменяется от 0 до 1. В качестве осаждающего реагента использовали 1 М раствор NaOH . Полученную смесь порошков после промывки и сушки спекали при температуре 900 °С в течение 3ч. Средний размер частиц находился в диапазоне 50–100 нм. В ходе замещения ионов Co^{2+} ионами Mn^{2+} в структуре гексаферрита бария не наблюдалось образование других фаз.

В исследовании [115] из растворов хлоридов Sr^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} и Zn^{2+} формировали осадок методом химического соосаждения с помощью раствора NaOH для получения гексаферрита стронция магнетоплюмбитного типа с общей формулой $\text{SrFe}_{12-x}\text{Ti}_{x/2}\text{Zn}_{x/2}\text{O}_{19}$ (где x изменяется от 0 до 2,5 с шагом 0,5). Полученные порошки прокаливали и спекали при температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Результат рентгенофазового анализа показывает, что полученные образцы являются монофазными ($\text{BaFe}_{10}\text{TiZnO}_{19}$), а повышение концентрации $\text{Ti}^{4+} - \text{Zn}^{2+}$ приводит к образованию фазы Fe_2O_3 , кроме основной фазы. Средний размер частиц составил 15–40 нм.

1.5.3 Метод горения или самовозгорания

В данном методе для получения порошков гексаферрита магнетоплюмбитного типа, готовят насыщенный водный раствор солей требуемых металлов, и подбирается подходящее органическое горючее. Смешанный раствор кипятят, пока не начнется довольно быстрая реакция горения, в результате которой образуется сухой кристаллический мелкодисперсный порошок смешанных оксидов. В результате экзотермической реакции выделяется энергия, которая приводит к воспламенению горючего при температурах ниже, чем фактическая температура фазового превращения.

В качестве горючего часто используют следующие реагенты: карбамид ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), лимонная кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), глицин ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$), этиленгликоль ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), уксусная кислота (CH_3COOH), гидразин (N_2H_4), карбогидразид ($\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$) и т.д. [116-118].

Методом возгорания получены шпинелеобразные наночастицы MCr_2O_4 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ и Zn). В качестве исходных реагентов были выбраны $\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, в качестве горючего использовали тетраформаль-трис-азин (ТФТА). Из нитратов металлов готовили водный раствор и перемешивали, после чего в ёмкость с раствором добавляли ТФТА и помещали в печь. При быстром нагревании до $350\text{ }^\circ\text{C}$ водный насыщенный

раствор кипит, пенится и воспламеняется в течение 5 минут с образованием объемного порошка с мелкими частицами. Затем полученные порошки подвергались к дополнительному спеканию при температуре 800–900 °С, с целью получение монофазных компонентов [119].

В работе [81], методом возгорания получен гексаферрит бария магнетоплюмбитного типа со средним размером частиц 100 нм. Нитраты металлов $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ выбраны в качестве исходных компонентов в соотношении $\text{Fe} / \text{Ba} = 12$, а раствор глицина ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) выбран в качестве горючего. Нитраты металлов растворяли в деионизированной воде и перемешивали до образования однородного раствора, затем в полученную смесь добавляли водный раствор глицина. Образовавшуюся гомогенную смесь выдерживали при температуре 100 °С для испарения воды и получения вязкого геля. Для ускорения химической реакции температуру поднимали до 350 °С и сохраняли в течение 30 минут. В итоге наблюдалось возгорание геля с образованием объемного порошка. Полученный порошок имеет аморфную структуру. Для получения кристаллической структуры часть порошка прокалили при температуре 800 °С в течение 6 и 12 часов. После прокаливания аморфная структура образца превращалась в кристаллическую. Результат рентгенофазного анализа показал, что обнаруженные фазы принадлежат гексаферриту бария и Fe_2O_3 . Затем оставшуюся часть порошка прокалили при температуре 1200 °С в течение 12 часов и проверили фазовый состав. Выяснилось, что повышение температуры способствовало получению однофазного компонента [81].

Аналогично данной работе, в исследовании [120] в качестве исходных материалов использовали нитраты металлов $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ для получения $\text{BaFe}_{12-x}\text{Eu}_x\text{O}_{19}$ (где, $x = 0, 1, 1,25, 1,5, 1,75$ и 2), а в качестве горючего использовали лимонную кислоту. Соотношение исходных реагентов к топливу составляло 1:1. После испарения воды происходило возгорание продукта. Полученный продукт подвергли

прокаливанию при температуре 1200 °С в течение 4 часов и в итоге получен конечный кристаллический продукт. Результаты исследования показали, что обнаруженные фазы до $x = 1,5$ имели шестигранную гексагональную структуру с пространственной группой $R\bar{6}_3/mmc$. Повышение концентрации Eu^{3+} в структуре гексаферрита бария приводит к образованию дополнительных фаз, таких как Fe_2O_3 и Eu^{3+} . Образование дополнительных фаз связано с ионным радиусом замещающих элементов [Fe^{3+} (0,645 Å), Eu^{3+} (0,947 Å)].

В работе [30], с помощью данного метода получили гексаферрит стронция с общей формулой $SrFe_{12-x-y}Al_xCo_yO_{19}$ (где $x = 0-4$, $y = 0-2$). Нитраты металлов [$Sr(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$] использовали в качестве исходных реагентов, а лимонную кислоту в качестве горючего. Соотношение лимонной кислоты к ионам металла в растворе составляло 1:1, а для нейтрализации pH среды до 6,5 добавляли водный раствор аммиака. Смесь растворов нагревали при температуре 100 °С до образования вязкого геля, затем температуру нагрева повышали до 325 °С. Полученный гель подвергался мгновенному воспламенению с образованием большого количества газа. Полученный порошок прокаливали при температуре 950 °С в течение 12 часов, для получения образца с более кристаллической структурой. Результаты рентгенофазового анализа показали, что алюминий хорошо встраивается в структуру гексаферрита стронция без образования дополнительных фаз, а кобальт встраивается в структуру $SrFe_{12}O_{19}$, но с образованием дополнительных фаз ($SrFe_{12-x}Co_xO_{19}$, начиная с $x = 1-2$, которая принадлежит моноферриту кобальта). В Al-Co-замещенных гексаферритах образуется такая же фаза, как и в случае $SrFe_{12-x}Co_xO_{19}$. Повышение концентрации кобальта в структуре гексаферрита стронция снижает количество образующегося однофазного Co- и Al-Co-замещенного образца.

1.5.4 Гидротермальный синтез

Для получения гексагональных ферритов М-типа водные растворы солей металлов осаждают раствором сильного основания (KOH, NaOH или NH_4OH) с соответствующими соотношениями $\text{OH}^-/\text{An}^{x-}$ и $\text{M}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Затем растворы, содержащие осадки, подвергаются гидротермальной обработке в автоклаве при температурах 140–300 °С. Иногда этой температуры недостаточно для получения желаемых фаз и составов. Поэтому, после гидротермической обработки полученные образцы фильтруют, промывают и сушат, и затем иногда прокаливают при температурах 800–1200 °С для получения монофазных компонентов и улучшения кристаллической структуры и магнитных характеристик.

В исследовании [34] для синтеза гексаферрита бария гидротермальным методом в качестве исходных реагентов использовали $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и NaOH. Необходимые массы исходных компонентов растворяли в деионизированной воде. В автоклавной камере герметизировали полученную суспензию и со скоростью 10 °С/мин. нагревали до 240 °С с последующей определенной временной выдержкой, затем охлаждали до комнатной температуры. Соотношение $\text{Ba}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ в образце зафиксировано 1:8, в то время как $\text{OH}^-/\text{NO}_3^-$ варьировалось от 1:1 до 5:1. Полученные порошки после гидротермической обработки отфильтровывали и многократно промывали деионизированной водой, затем в духовке сушили при температуре 100 °С. Порошки после сушки прокаливали при более высокой температуре для получения феррита бария. Результаты проведенного анализа показали, что соотношение $\text{Ba}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ и $\text{OH}^-/\text{NO}_3^{2-}$ и время выдержки в автоклаве при заданной температуре играют важную роль для получения монофазных компонентов. Гексаферрит бария с высокой чистотой получен при соотношении $1\text{Ba}^{2+}/8\text{Fe}^{3+}$. При $1\text{Ba}^{2+}/10\text{Fe}^{3+}$ наблюдается фаза Fe_2O_3 кроме фазы $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, а при $1\text{Ba}^{2+}/12\text{Fe}^{3+}$ Fe_2O_3 становилась основной фазой. В случае соотношения $5[\text{OH}^-]/1[\text{NO}_3^-]$ и $2[\text{OH}^-]/1[\text{NO}_3^-]$ образовались

монофазные компоненты гексаферрита бария, а при соотношении $1[\text{OH}^-]/1[\text{NO}_3^{2-}]$ кроме фазы $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ наблюдались примесная фаза Fe_2O_3 .

В работе [121] аналогичным образом получали $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в котором, NaOH , KOH , NH_4OH и $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$ (гидроксид тетраэтиламмония) использовали в качестве катализатора. Данная работа выполнена для понимания влияния катализатора на процесс синтеза и качества конечного продукта. Микрочастицы гексаферрита стронция получали аналогичным образом и аналогичным методом, но с дополнительным спеканием при температуре 500 и 1000 °С [82]. Рентгенофазовый анализ показал, что температура, заданная внутри автоклава при гидротермической обработке (180 °С) недостаточна для получения однофазного компонента. Затем полученный порошок спекали при 500 °С, для избавления от дополнительных фаз (BaCO_3 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Выяснилось, что этой температуры было недостаточно для получения однофазного компонента $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Поэтому, для того чтобы избавляться от вторичных фаз, образцы подвергали повторному спеканию при температуре 1000 °С.

1.5.5 Методы механического легирования

Метод механического легирования заключается в механическом измельчении порошков исходных компонентов в шаровой мельнице с последующей термообработкой в течение нескольких часов. Термическая обработка при температуре 700–1300 °С способствует образованию компонентов с кристаллической структурой. В данном методе для получения ферритов со структурой магнетоплюмбита, имеющих общую формулу $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb}$ и др.) в качестве исходных компонентов используют MCO_3 , Fe_2O_3 и M_2O_n .

С помощью метода механического легирования [35] из исходных компонентов SrCO_3 и Fe_2O_3 получен $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Смесь исходных компонентов, после механического измельчения спекали при разных температурах 600, 750, 900 и 1050 °С в течение часа для изучения влияния температуры на

образование однофазного компонента. Результаты рентгеноструктурного и рентгенофазного анализа показали, что оптимальная температура для получения однофазового компонента гексаферрита стронция в данной работе является 1050 °С. Авторами этой работы аналогичным образом при температуре 1000 °С получен $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [32], в котором кроме основной фазы наблюдается небольшое количество фазы Fe_2O_3 при температуре 1000 °С. Мессбауэровская спектроскопия показала, что количество невстроенной Fe_2O_3 в структуре гексаферрита бария составляло 5%. Авторы данной работы предполагают, что повышение температуры отжига или небольшой избыток BaCO_3 поспособствует встраиванию остатка Fe_2O_3 в структуру $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

В работе [23], получен алюминий-замещенный гексаферрит бария, в котором размер частиц, в зависимости от температуры спекания находится в диапазоне 0,02–2 мкм. Повышение температуры спекания с 700 до 1300 °С способствовало встраиванию исходных компонентов в структуру гексаферрита бария и увеличивало размеры частиц. В отличии от работы [23] в работе [29] получили Ga^{3+} -замещенный гексаферрит бария с общей формулой $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0-1$) при более низких температурах спекания (1100 °С), с меньшим размером частиц и с более высокой чистотой.

В исследовании [27] получены в одинаковых условиях две разные системы компонентов $\text{Co}:\text{Ti}$ - и $\text{Ru}:\text{Ti}$ -замещенный феррит бария, имеющий общую формулу $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0-1$) и $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Ru}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0-0,6$). Размеры частиц полученных порошков после спекания для обеих систем увеличивались с повышением концентрации замещающих элементов и находились в диапазоне 50–300 нм. Результаты рентгенофазового анализа показали, что в Co-Ti -замещенных гексаферритах повышение концентрации замещающих элементов приводит к образованию фазы Fe_2O_3 . Авторами работы [65], получены три разные системы компонентов, тризамещенного гексаферрита бария, в котором в качестве исходных компонентов были выбраны реагенты BaCO_3 , Fe_2O_3 , CoO , ZnO , MnO , Cr_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 и CeO_2 .

Данные образцы синтезированы при температуре 1000 °С в течение 5 часов в одинаковых условиях. Размеры частиц, в зависимости от легирующих элементов, находились в диапазоне 430, 360 и 650 нм для компонентов следующего состава $\text{BaFe}_{11,1}\text{Cr}_{0,3}\text{Co}_{0,3}\text{Zr}_{0,3}\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{11,1}\text{Cr}_{0,3}\text{Zn}_{0,3}\text{Ti}_{0,3}\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{11,1}\text{Cr}_{0,3}\text{Mn}_{0,3}\text{Ce}_{0,3}\text{O}_{19}$ соответственно.

1.5.6 Микроэмульсионный метод (водно-масляные микроэмульсии)

Микроэмульсии представляют собой дисперсии двух взаимно нерастворимых жидкостей, в основном «масло в воде» или «вода в масле», которые стабилизированы межфазной пленкой с молекулами поверхностно-активных веществ. Для получения магнитных материалов, т.е. для получения гексаферритов бария М-типа, на первом этапе в микроэмульсию, содержащую водный раствор ионов Ba^{2+} и Fe^{3+} , добавляется активный осадитель. Полученный осадок отделяют, промывают водой с использованием центрифуги, а для удаления поверхностно-активных веществ дополнительно промывают раствором хлороформа и метанолом.

В данном методе, в качестве масляной фазы в основном используют н-гексан, н-октан, циклогексан, н-гексанол, в качестве поверхностно-активного вещества часто используют н-додецилсульфат натрия (SDS), фениловый эфир п-октилполиэтиленгликоль (OP), бромид цетилтриметиламмония (СТАВ), хлорид цетилтриметиламмоний (СТАС), бис-(2-этилгексил)-сульфосукцинат натрия, тетраоктилфеноксиполиэтоксиэтанол, полиэтоксилированные спирты, а в качестве сопутствующего вещества – н-бутанол, бутанол-1 и др.

На втором этапе полученный порошок прокаливают при определённых температурах (300–600 °С) в течение нескольких часов для удаления органических соединений. Затем для получения образцов с более кристаллическими структурами их прокаливают при высоких температурах (700–1100 °С) в течение нескольких часов.

В работе [31] из исходных компонентов $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и FeCl_3 , готовили водный раствор для синтеза $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. В приготовленную смесь растворов

добавляли осаждающий раствор NaOH до того момента, когда pH среды не достигнет значения 12. Для того, чтобы гидроксильные группы (OH⁻) молекул NaOH смогли свободно проходить в обоих направлениях через капли воды. Для образования смеси осадков Ba(OH)₂ и Fe(OH)₃ добавлен бромид цетилтриметиламмоний в качестве поверхностного активного вещества, а н-гексанол использовалась в качестве масляной фазы. Затем, полученный осадок отделяли и промывали деионизированной водой, а для удаления избытка поверхностно-активного вещества получившегося осадка повторно промывали смесью метанола и хлороформа (1:1). Отмытые осадки прокаливали при температуре 580 °С в течение 4 часов, для избавления от остатков органических соединений и воды. Процесс спекания для получения конечного продукта с химическим составом проводился при температуре 900 °С в течение 5 часов. Результаты исследования показали, что полученный компонент, кроме основной фазы BaFe₁₂O₁₉, также содержит в себе фазу гематита.

Аналогичным образом в работах [36] и [37], получали гексаферрит бария и гексаферрит стронция, прокаленного при разных температурах от 600 до 1100 °С. Как выяснялось, для получения монофазного магнитного материала, температура спекания играет важную роль, наряду с стехиометрическими расчётами количеств исходных компонентов, а также среды раствора. Результаты рентгенофазового анализа показывают, что в рентгенограмме образца, спеченного при температуре 800 °С, наблюдается фаза гематита, кроме основной фазы BaFe₁₂O₁₉. Повышение температуры спекания до 1100 °С, способствовало образованию монофазного компонента.

1.5.7 Твердофазный метод синтеза

Для получения порошков желаемой фазы магнитного материала твердофазным методом синтеза в качестве исходных компонентов используют оксиды и карбонаты металлов. Смесь порошкообразных исходных компонентов измельчают в необходимых соотношениях для получения более

тонкого материала. Стоит отметить, что иногда в процессе измельчения и смешения в смесь порошков для более равномерного распределения частиц добавляют жидкую фазу – деионизированную воду или органические соединения (ацетон, этиловый спирт). После измельчения смесь исходных порошков подвергают спеканию при определенных температурах и с разными временами выдержки в зависимости от состава образца для получения более плотного материала.

С использованием этого метода в работе [122] авторами Ashima и др., было получено несколько ферритов магнетоплюмбитного типа со следующим химическим составом: $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{Ba}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$. Исходные реагенты (BaCO_3 , SrCO_3 , PbO и Fe_2O_3) взвешивались с заданным стехиометрическим соотношением и смешивались. Смешанные реагенты в зависимости от состава получаемого материала измельчали с помощью агатовой ступки и пестика и предварительно спекали при температуре $600\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 часов. Затем после предварительного спекания, повторяли процесс измельчения в течение 20 мин. Окончательный процесс спекания при температуре $1100\text{ }^\circ\text{C}$ в течении 4 часов был проведен для получения более хорошо кристаллизованного материала. Результаты рентгенофазового исследования данных образцов показывают, что все они имеют гексагональную структуру с пространственной группой $\text{P6}_3/\text{mmc}$, характерную для ферритов М-типа, без дополнительных фаз, кроме образца состава $\text{Ba}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$. В этом образце кроме основной фазы наблюдаются рефлексы, принадлежащие фазе Fe_2O_3 , с пространственной группой $\text{R}\bar{3}\text{c}$.

Иногда для получения более чистых оксидов, металлсодержащий компонент растворяют в азотной кислоте. Затем перекристаллизовывают нитрат металла и нагревают его до определенной температуры с целью разложения [85]. Кроме того стоит отметить, что иногда для получения магнитного материала без дополнительных фаз данным методом, смесь компонентов подвергают нескольким повторным спеканиям [38, 60, 76, 77].

Поликристаллический замещенный гексаферрит бария, имеющий формулу $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Mg}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ ($x=0-2$) с размером частиц 350-550 нм, был получен твердофазным методом синтеза. В качестве исходных реагентов были использованы оксиды металлов (BaO , Fe_2O_3 , MgO и TiO_2). Смесь исходных компонентов в необходимых соотношениях была измельчена в агатовой ступке с использованием ацетона. Затем мелкоизмельченную смесь спекали при $900\text{ }^\circ\text{C}$, после спеченный компонент измельчали вновь и спекали при более высокой температуре $1300\text{ }^\circ\text{C}$, с определенной скоростью нагревания и охлаждения. Процесс измельчения повторялся для спеченных образцов, которые после этого были спрессованы в таблетки и вновь спечены при температуре $1300\text{ }^\circ\text{C}$, не изменяя скорость нагревания и охлаждения в печи [77].

Аналогичным образом, были получены поликристаллические три- и тетра-замещенные гексагональные ферриты М-типа, имеющие формулы $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{11,6}\text{Co}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_{19}$ ($x=0-0,2$) [78], $\text{Ba}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Fe}_{12-2x}\text{Mg}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ ($x=0-0,5$) [79] и $\text{Ca}_{0,4}\text{Sr}_{0,6-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Nb}_{0,5x}\text{Zn}_{0,5x}\text{O}_{19}$ [83]. В отличие от работы [77], в этих работах поликристаллические ферриты были получены при первом же спекании, при более низких температурах и при меньшем времени выдержки.

1.6 Изменение свойств гексагональных ферритов М-типа путем замещения

Как упоминалось выше, ферриты как магнитные материалы применяются в различных областях науки и техники: в качестве постоянных магнитов, элементов запоминающих устройств и т.д. [13-16]. Изменение магнитных свойств в основном зависит от химического состава материала. Изменяя химический состав материала, можно получить разные материалы с разными свойствами, то есть при частичной замене определенного химического элемента на другой химический элемент, кроме изменения химических свойств материала, также изменятся магнитные свойства.

Как один из представителей ферритов, гексагональные ферриты со структурой магнетоплюмбита обладают высокой коэрцитивной силой, намагниченностью насыщения и точкой Кюри. Кроме того, данный тип ферритов входит в группу ферритов, которые с легкостью изменяют свое электрофизическое свойство в зависимости от химического состава. Данные виды ферритов имеют общую химическую формулу $AFe_{12}O_{19}$, в которых $A=Ba, Sr, Pb, Ca, La$ и другие ионы металлов с большими ионными радиусами. В зависимости от требований к свойствам материала они могут быть моно-, ди-, три- и полизамещенными.

В работе [29] постепенное замещение Ga^{3+} в структуре $BaFe_{12}O_{19}$ до $BaFe_{11}GaO_{19}$ привело к изменению магнитных свойств поликристаллического образца, например, к монотонному увеличению H_c до 13,2% по сравнению с незамещенным гексаферритом, в то время как линейно уменьшились M_s и T_c . Повышение концентрации замещающего элемента в случае $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ (где, $x=0-1$) для аналогичного вида порошка привело к монотонному уменьшению значений всех параметров магнитного свойства [123]. Аналогичное изменение свойств наблюдается в работе [124] для Sc^{3+} -замещенного гексаферрита бария. Замещение Co^{2+} в структуре гексагонального феррита имеющую химическую формулу $SrFe_{12-x}Co_xO_{19}$ (где $x = 0, 0,1, 0,5, 1$ и 2) привело сначала к увеличению M_s и M_r (при $x=0,1$), но дальнейшее увеличение x способствовало снижению данных величин, одновременно наблюдалось монотонное уменьшение коэрцитивной силы [125]. Авторами Abdel Nakeem A.M. и др. [126] были получены растворы $Sr_{1-x}Co_xFe_{12}O_{19}$ ($x=0, 0,075, 0,15, 0,25$ и $0,3$), причем наблюдались результаты, противоположные результатам работы [125].

В других работах легирование гексаферрита бария двумя и тремя ионами Cr^{3+} и Al^{3+} до $BaFe_{10}AlCrO_{19}$ [127], Co^{2+} и Ti^{4+} до $BaFe_{10}CoTiO_{19}$ [128], Ce^{3+} и Nd^{3+} до $SrFe_8Ce_2Nd_2O_{19}$ [129], Zn^{2+} и Zr^{4+} до $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{10}ZnZrO_{19}$ [130], $BaFe_{12-4x}Co_xCu_xZr_{2x}O_{19}$ ($x=0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4$ и $0,5$) [131] привело к

монотонному снижению, а Nd^{3+} и Cu^{2+} до $\text{Ba}_{0,4}\text{Nd}_{0,6}\text{Fe}_{11,4}\text{Cu}_{0,6}\text{O}_{19}$ [132], к монотонному увеличению параметра магнитных свойств.

1.6.1 Al^{3+} -замещенные гексагональные ферриты М-типа

Если смотреть с точки зрения размера ионных радиусов, то можно предположить, что ион Al^{3+} с легкостью встроится в структуру гексаферрита вместо Fe^{3+} , так как Al^{3+} имеет ионный радиус (0,53Å) меньше, чем у Fe^{3+} (0,63Å) [133]. Несмотря на это, мало встречается работ с высокими степенями замещения ионами Al^{3+} в структуре гексаферрита без образования дополнительных фаз.

Авторами N. J. Shirtcliffe и др. [134] был получен Al^{3+} -замещенный гексаферрит бария и гексаферрит стронция золь-гель методом. Результаты исследования работы [134], в котором были получены монофазные образцы $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ до $x=5$, после чего невозможно было определить расположение образовавшихся рефлексов из-за аморфного материала, а в случае $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x=0-12$) не наблюдалось образования аморфного материала. Исходя из этого можно сделать вывод, что процесс получения Al^{3+} -замещенного гексаферрита бария намного сложнее по сравнению с $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x=0-12$). Подтверждением этого являются результаты исследования Al^{3+} -замещенного гексаферрита бария [39, 40, 135-138] и гексаферрита стронция [139-141].

Замещение железа алюминием в структуре гексаферрита прежде всего влияет на магнитные свойства материала, что можно наблюдать в работе [142] на примере Al^{3+} -замещенного гексаферрита стронция, полученного золь-гель методом. Синтезированные образцы, имеющие общую химическую формулу $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ (где, $x=0, 0,4, 1, 1,5$ и 2) подвергались процессу прокаливания при температуре 950 °C со временем выдержки 2 и 24 часов. Спеченные образцы с 24 часовой выдержкой были монофазы, в то время у спеченных образцов с 2 часовой выдержкой кроме основной фазы при $x=1-2$ наблюдались дополнительные рефлексы, принадлежащие Fe_2O_3 , за счет которого снизились величины коэрцитивной силы и намагниченности насыщения [142].

Аналогичный результат изложен в работе [143], где образцы были спечены при двух разных температурах (900 и 1200 °С) с одинаковым временем изотермической выдержки (2 часа).

В таблице 1.2 представлены экспериментальные результаты, касающиеся изменения магнитных свойств гексаферрита бария, стронция и кальция при замещении железа алюминием. Здесь использованы следующие аббревиатуры: ВММ – это метод шаровой измельчение (Ball milling method), MSM – это метод расплавленной соли (Molten Salt method), АСМ – это метод самовозгорания (Autocombustion method), SGАСМ – это метод самовозгорания золь-геля (Sol-gel autocombustion method), СРМ – это метод соосаждения (Coprecipitation method), SSR – это твердофазный синтез (Solid state reaction), МАМ - метод механического легирования (Mechanical alloying method), SGM – это золь-гель метод (Sol-gel method).

Таблица 1.2 – Магнитные свойства Al^{3+} -замещенных гексагональных ферритов М-типа, полученных разными методами

Метод синтеза	Химическая формула		Магнитные свойства			Литература
	$MFe_{12-x}Al_xO_{19}$	x	H_c , Тл	M_s , А·м ² /кг	M_r , А·м ² /кг	
ВММ	$BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$	0	0,4200	88	53,5	[144]
		2	0,3130	45	27	
		4	0,2850	43	26,5	
MSM	$SrFe_{12-x}Al_xO_{19}$	0	0,1976	58,3	28,6	[145]
		1	0,5534	42,7	22,3	
		2	0,8855	31,9	15,7	
		3	1,4310	20,4	10,2	
		4	2,0240	11,2	5,6	
АСМ	$SrFe_{12-x}Al_xO_{19}$	0	0,5001	76,4	36,2	[83]
		1	0,5700	58,5	28,3	
		2	0,7690	40,3	19,1	
		3	0,9957	26,1	12,3	
		4	1,4310	13,7	6,5	
	$SrFe_{12-x}Al_xO_{19}$	0	0,4220	60	35,6	
		1	0,6880	41,23	26,22	
		2	0,7100	21,6	11,24	

		3	1,3000	21	10,82	[139]	
		4	1,6200	11,8	6,09		
	SrFe _{12-x} Al _x O ₁₉	0	0,1296	59,33	38,1		
		0,5	0,2447	46,68	26,85		
		1	0,3346	43,49	26,17		
		1,5	0,6295	40,98	26,06		
		2	0,7400	36,5	20		
		4	1,8100	9	6		
	BaFe _{12-x} Al _x O ₁₉	1	0,7190	38,6	23,44		[146]
		2	0,7224	37,77	22,47		
		3	0,7049	38,13	22,749		
	CaFe _{12-x} Al _x O ₁₉	3	0,2017	3,874	0,869		[147-148]
		4	0,5092	3,791	1,278		
SGACM	SrFe _{12-x} Al _x O ₁₉	0	0,5100	59,7	33	[143]	
		1	0,7200	55,5	32,7		
		2	0,8100	43,4	26		
		3	0,8450	32,2	21,4		
		4	0,6000	16,3	8,6		
	BaFe _{12-x} Al _x O ₁₉	0	0,2700	62	38	[149]	
		0,5	0,4057	29	15		
		1	0,5566	53	30		
		1,5	0,6101	45	23		
		2	0,0456	35	12		
		2,5	0,0909	22	10		
		3	0,3957	14	5		
	CaFe _{12-x} Al _x O ₁₉	0	0,3493	0,49	0,13	[150]	
		0,2	0,1343	0,69	0,11		
		0,4	0,0843	1,02	0,14		
		0,6	0,0138	2,16	0,1		
		0,8	0,0235	2,08	0,12		
	CPM	BaFe _{12-x} Al _x O ₁₉	0	0,5100	58,4	-	[151]
			1	0,7600	44,3	-	
			2	0,8700	30,2	-	
3			0,7200	9,46	-		
4			0,6900	4,84	-		
SSR	BaFe _{12-x} Al _x O ₁₉	0	0,2950	54,4	33,3	[152]	
		0,5	0,3290	45,8	28,6		
		1	0,3090	42,2	26,6		
		1,5	0,3480	36,4	23,3		
		2	0,3680	31,3	22,3		
		2,5	0,4650	24,4	16,1		
	BaFe _{12-x} Al _x O ₁₉	0	0,2076	61,204	31,534	[153]	

		0,5	0,2063	57.587	29,874	
		1,5	0,2214	49.739	25,8	
		2,5	0,2750	42.213	22,388	
		3,5	0,2698	28.933	16,102	

В ряде работ [134-136, 140, 154, 155], представлены алюминий замещенные гексагональные ферриты с высокими степенями замещения, но без исследования магнитных свойств.

1.6.2 Ti⁴⁺ -замещенные гексаферриты бария

Согласно литературе [133], ионный радиус Ti⁴⁺ [0,56Å] меньше чем у Fe³⁺ [0,63Å], поэтому ионы Ti⁴⁺, также как ионы Al³⁺, должны легко встраиваться в структуру гексаферрита в место иона Fe³⁺. Основываясь на литературных данных, ион Ti⁴⁺ действительно встраивается в структуру гексаферрита [24, 25, 156-159], но часто повышение концентрации Ti⁴⁺ приводит к образованию дополнительных фаз, начиная с BaFe_{12-x}Ti_xO₁₉ x=1 или >1 [24, 25, 92, 157-159]. Замещение железа на Ti⁴⁺ в структуре гексаферрита приводит к снижению магнитных свойств (H_c, M_s и M_r) по сравнению с незамещенным гексаферритом [157-159], также как с Al³⁺ замещенным гексаферритом, за исключением коэрцитивной силы.

1.6.3 Al³⁺-Ti⁴⁺ -замещенные гексагональные ферриты М-типа

Анализ литературы показывает, что среди ди-замещенных гексагональных ферритов М-типа, не существует системы, в которых ионы Al³⁺ и Ti⁴⁺ одновременно были бы выбраны в качестве легирующих элементов, за исключением тризамещенного гексагонального феррита бария [45]. В данной работе [45], авторами Mohammad Rostami и др., были получены BaFe_{11,4}(CoAlTi)_{0,2}O₁₉, BaFe_{11,1}(CoAlTi)_{0,3}O₁₉ и BaFe_{10,8}(CoAlTi)_{0,4}O₁₉ золь-гель методом. Повышение концентрации замещающих элементов привело к монотонному снижению коэрцитивной силы по сравнению с незамещенным гексаферритом, а в случае намагниченности насыщения сначала наблюдалось ее уменьшение (до x = 0,3), а потом ее увеличение (при x = 0,4).

В дизамещенных системах известны различные комбинации изо- и гетеро-валентных железу (III) металлов. Замещение части ионов Fe^{3+} изовалентными ионами Al^{3+} и Cr^{3+} в структуре гексаферрита бария, привело к монотонному снижению магнитных свойств, по сравнению с незамещенным гексаферритом [127]. Замена иона Fe^{3+} в системах $SrFe_{11,5-x}Co_{0,5}Al_xO_{19}$, $SrFe_{11-x}CoAl_xO_{19}$, $SrFe_{10,5-x}Co_{1,5}Al_xO_{19}$ и $SrFe_{10-x}Co_2Al_xO_{19}$ (где, $x=1, 2, 3$ и 4) [83], изовалентным Al^{3+} и гетеровалентным Co^{2+} , привело к монотонному снижению намагниченности и остаточной намагниченности, однако наблюдалось хаотичное изменение величины коэрцитивной силы. Стоит отметить, что в данных системах $SrFe_{11-y}AlCo_yO_{19}$, $SrFe_{10-y}Al_2Co_xO_{19}$, $SrFe_{9-y}Al_3Co_yO_{19}$ и $SrFe_{8-y}Al_4Co_yO_{19}$ (где, $y=0,5, 1, 1,5$ и 2) повышение концентрации иона Co^{2+} привело к монотонному увеличению предельной намагниченности, остаточной намагниченности и снижению коэрцитивной силы.

В работах [128, 160, 161], замена иона Fe^{3+} в структуре гексаферрита бария гетеровалентными ионами Co^{2+} и Ti^{4+} , полученными тремя разными методами, привело к монотонному снижению коэрцитивной силы и намагниченности. Аналогичное изменение магнитных свойств наблюдается и в случае $Zn^{2+}-Ti^{4+}$ замещенного гексаферрита стронция [41, 162].

Некоторые экспериментальные результаты по изменению магнитных свойств в дизамещенных системах гексагональных ферритов М-типа, изо- и гетеровалентными ионами, в том числе Al^{3+} и Ti^{4+} , представлены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Магнитные свойства дизамещенных гексагональных ферритов М-типа, полученных разными методами

Метод синтеза	Химическая формула		Магнитные свойства			Литература
	$MeFe_{12-x}(AB)_xO_{19}$	x	H_c , Тл	M_s , $A \cdot m^2/kg$	M_r , $A \cdot m^2/kg$	
ВММ	$BaFe_{12-x}(RuTi)_xO_{19}$	0	0,4000	59,7	-	[68]
		0,1	0,3300	65,3	-	
		0,2	0,2400	68,3	-	
		0,3	0,2100	66,7	-	
		0,4	0,1800	64,3	-	

	$\text{BaFe}_{12-x}(\text{MnTi})_x\text{O}_{19}$	0	0,4790	60,9	34,8	[163]
		0,2	0,3680	60,1	33	
		0,3	0,3190	62,1	32,5	
		0,4	0,2580	60,8	31,8	
		0,6	0,2090	56	28,2	
MAM	$\text{BaFe}_{12-x}(\text{MgAl})_x\text{O}_{19}$	0	0,3850	150	80	[10]
		0,5	0,3900	129	69	
		1	0,3940	99,8	53,9	
		2	0,4060	85,5	46,7	
ACM	$\text{SrFe}_{12-x}(\text{AlCo})_x\text{O}_{19}$	0	0,4220	60	35,6	[30]
		1	0,2860	35,75	20,35	
		2	0,2800	47,56	26,29	
	$\text{SrFe}_{12-x}(\text{DyAl})_x\text{O}_{19}$	0	0,4190	68,26	-	[164]
		0,1	0,4080	72,03	-	
		0,3	0,4960	67,7	-	
		0,5	0,5300	30,63	-	
		0,7	0,5380	55	-	
		0,9	0,5570	59,63	-	
		SGM	$\text{BaFe}_{12-x}(\text{MgTi})_x\text{O}_{19}$	0	0,4900	
0,5	0,3500			54	30	
1	0,2033			52,7	26	
1,5	0,1400			41	18,7	
2	0,0500			27	10,6	
2,5	0,0050			8,6	0,8	
$\text{BaFe}_{12-x}(\text{CoTi})_x\text{O}_{19}$	0		0,4060	63,8	-	[167]
	0,2		0,3630	59,2	-	
	0,4		0,3480	61,2	-	
	0,6		0,2320	60,3	-	
	0,8		0,0960	61,5	-	
	1		0,0130	50,3	-	
	1,1		0,0120	18,7	-	
$\text{SrFe}_{12-x}(\text{ZnTi})_x\text{O}_{19}$	0		0,6400	74	-	[41]
	0,2		0,6200	70	-	
	0,4		0,5800	67	-	
	0,6	0,5000	62	-		
	0,8	0,3500	57	-		
	1	0,2000	49	-		
SGACM	$\text{BaFe}_{12-x}(\text{CrAl})_x\text{O}_{19}$	0	0,3217	38,07	30,66	[128]
		0,2	0,2527	27,32	18,45	
		0,4	0,2029	21,2	6,29	
		0,6	0,1315	13,31	1,56	
		0,8	0,0793	9,55	1,692	

	SrFe _{12-x} (AlCr) _x O ₁₉	1	0,0814	6,935	1,988	[168]
		0	0,3844	62,37	43,22	
		0,05	0,4169	61,41	40,74	
		0,1	0,4020	60,63	41,13	
		0,15	0,4826	55,73	37,94	
	BaFe _{12-x} (MnTi) _x O ₁₉	0	-	-	-	[169]
		0,5	0,850	62	30,4	
		1	0,1850	67,6	32,7	
		1,5	0,1310	51,8	23,7	
		2	0,0930	36	15,7	
CPM	BaFe _{12-x} (MgAl) _x O ₁₉	0	0,1265	26,55	11,42	[170]
		0,1	0,2358	44,75	21,86	
		0,2	0,1773	26,15	10,9	
		0,3	0,0915	19,34	8,88	
		0,4	0,0818	20,38	9,09	
		0,5	0,1233	26,65	11,76	
SSR	BaFe _{12-x} (MgTi) _x O ₁₉	0	0,1005	49,08	24,35	[77]
		1	0,0109	39,33	5,25	
		1,5	0,0028	36,82	1,96	
		2	0,0006	15,72	0,05	
	CaFe _{12-x} (AlCo) _x O ₁₉	2	0,0115	10,71	-	[90]
		3	0,0168	26,37	-	
		4	0,0198	39,11	-	
		5	0,0215	51,63	-	

Выводы по первой главе

Согласно результатам литературного обзора, существуют различные типы гексагональных ферритов, такие как U-, X-, Z-, W-, Y-, V- и M-тип. Среди них гексаферриты со структурой магнетоплюмбита нашли более широкую область применения, благодаря своим уникальным свойствам, таким как высокая температура Кюри, высокая коэрцитивная сила, намагниченность, химическая стойкость к коррозии и т.д. Стоит отметить, что данный тип ферритов изменяет свойства под определенные требования путем замещения основных ионов другими ионами.

Ионы Al³⁺ и Ti⁴⁺ являются одними из тех ионов, которые с легкостью замещают ионы Fe³⁺ в кристаллической структуре гексагонального феррита.

Существуют различные методы синтеза гексагональных ферритов данного типа, но не всегда можно получить ион-замещенные монофазные продукты с высокими степенями замещения и без образования посторонних фаз, которые влияют на электромагнитные свойства получаемых материалов.

На примере Al^{3+} и Ti^{4+} -замещенного гексагонального феррита, в основном встречаются работы, в которых концентрации замещающих ионов максимально составляют 30-35% и 10-15%. Как выше упомянуто, повышение концентрации замещающих ионов приводит к образованию посторонних фаз, которые часто отрицательно влияют на свойства получаемых материалов. Повышение концентрации данных ионов в структуре гексагонального феррита без образования посторонних фаз имеет актуальность, несмотря на многочисленные опубликованные исследования.

Стоит отметить, что согласно анализу литературных источников, среди опубликованных работ по диламещенным гексагональным ферритом не встречаются работы в которых ионы Al^{3+} - Ti^{4+} были бы использованы одновременно в качестве заместителей. Поэтому синтез и исследование компонентов данной системы имеет актуальность с точки зрения материаловедения.

Глава II. Экспериментальная часть

2.1 Методика синтеза твердых растворов состава $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{(12-x-y)}\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_{19}$

В качестве метода синтеза исследуемых образцов состава $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{(12-x-y)}\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_{19}$ был выбран твердофазный синтез. Преимуществом твердофазного синтеза являются простота и большой количественный выход конечного продукта. Исходными компонентами для проведения твердофазной реакции являются оксиды и карбонаты.

В качестве исходных компонентов для приготовления исследуемых образцов были выбраны карбонат бария (BaCO_3), оксиды железа (Fe_2O_3), алюминия (Al_2O_3) и титана (TiO_2). Все используемые соединения, имели классификацию не ниже ХЧ. Перед тем как производить синтез, используемые компоненты аттестовались методом рентгеновской дифракции. На рисунках 2.1 – 2.4 представлены дифрактограммы исходных компонентов. Красными линиями отмечены литературные данные из базы данных ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

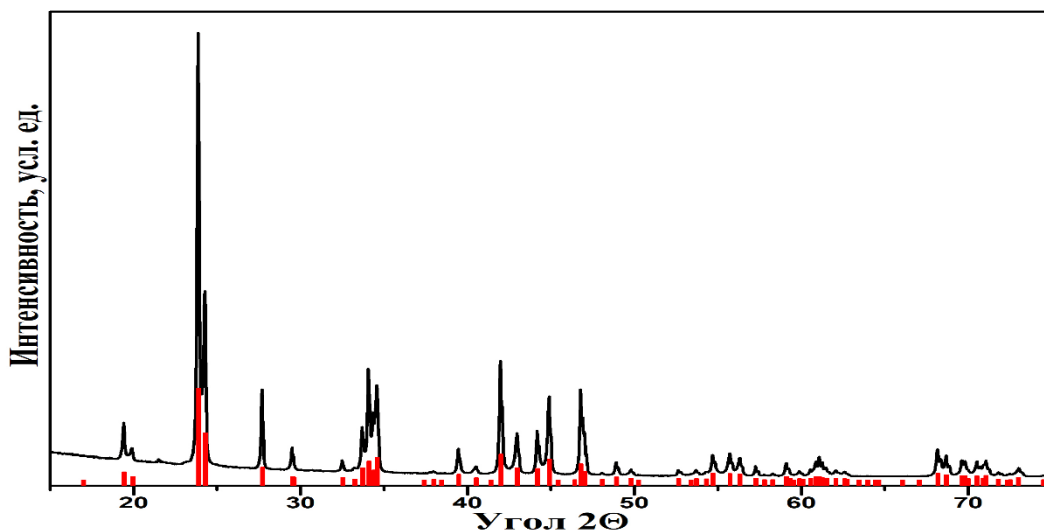


Рисунок 2.1 – Спектр рентгеновской дифракции карбоната бария

Согласно данным рисунка 2.1, представленная дифрактограмма соответствует карбонату бария с орторомбической структурой [00-073-2394].

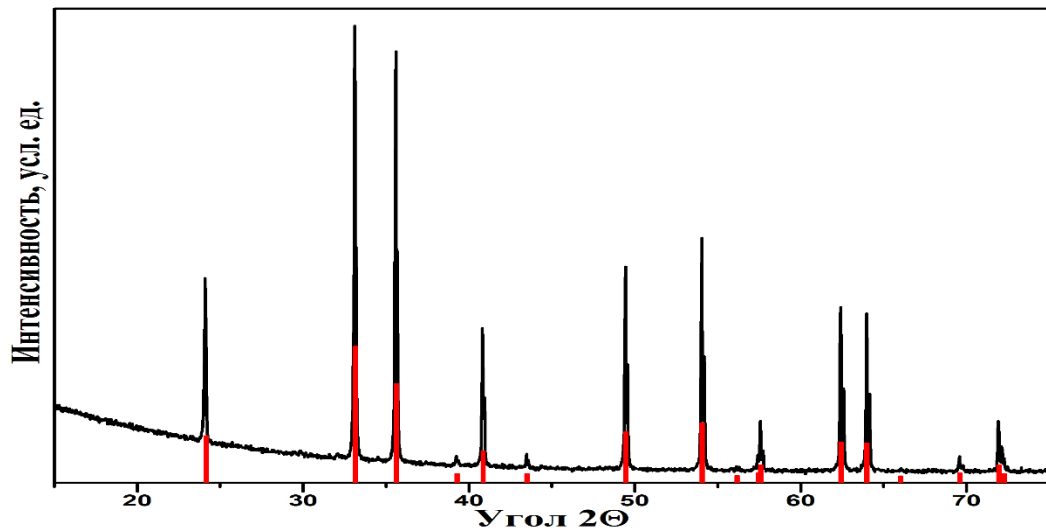


Рисунок 2.2 – Спектр рентгеновской дифракции оксида железа (III)

Дифрактограмма, представленная на рисунке 2.2, соответствует оксиду железа (III) с гексагональной структурой [00-087-1166].

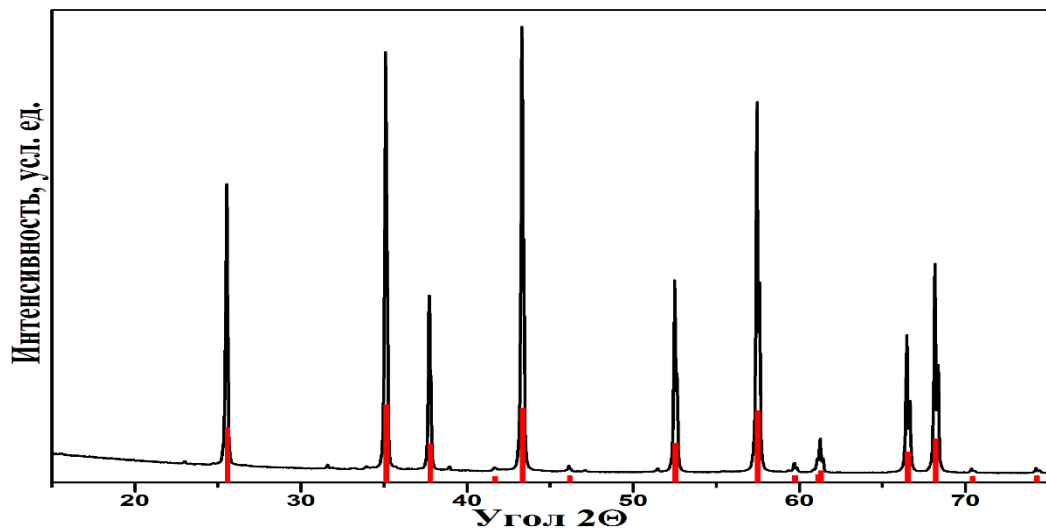


Рисунок 2.3 – Спектр рентгеновской дифракции оксида алюминия

Дифрактограмма оксида алюминия представлена на рисунке 2.3. Согласно ей данный компонент представляет из себя гексагональный корунд [00-082-1467], хотя известны еще несколько модификаций оксида алюминия, таких как тригональная [00-013-0373], орторомбическая [00-047-1308].

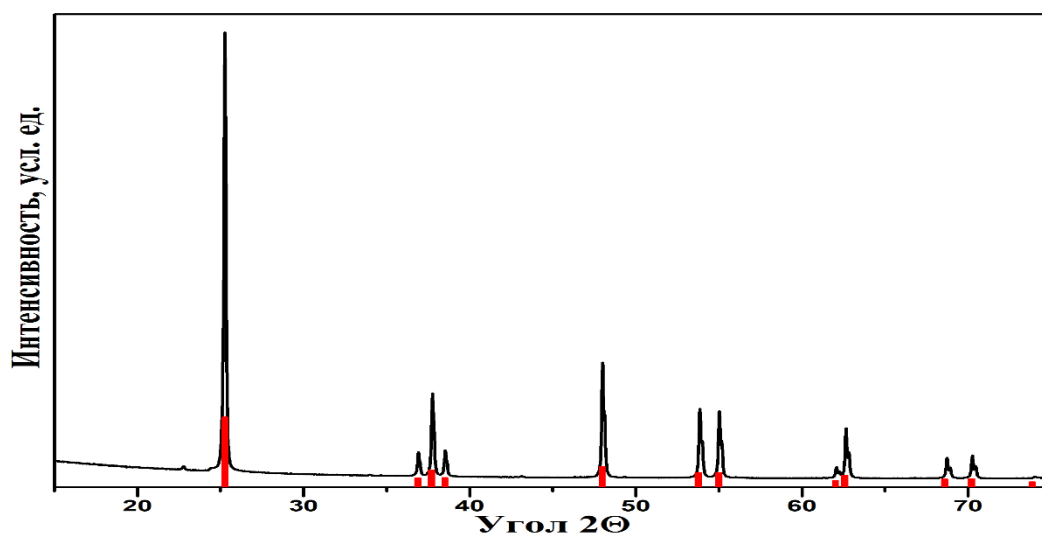


Рисунок 2.4 – Спектр рентгеновской дифракции оксида титана (IV)

Что касается дифрактограммы оксида титана (IV), она представляет анатаз [00-071-1167] (рис. 2.4).

Расчёт количества исходных компонентов производили по следующему алгоритму. Молекулярные массы исходных оксидов и карбонатов (табл. 2.1) умножались на стехиометрический коэффициент элемента, далее находилось массовая доля оксида и карбоната. Найденная массовая доля оксидов пересчитывалась на необходимую для проведения эксперимента массу.

Таблица 2.1 – Молекулярные массы исходных компонентов

Химическая формула	Молекулярная масса, г/моль
BaCO ₃	197,33635
Fe ₂ O ₃	159,6922
Al ₂ O ₃	101,9612
TiO ₂	79,8658

Отмеренные в нужном стехиометрическом отношении компоненты перетирались в течении 30 минут в агатовой ступе. Перетертые до однородной массы компоненты компактировались при помощи стальной пресс-формы и гидравлического пресса. Диаметр пресс-формы составлял 20 мм. Усилие прессования составляло 5,5-6 тонн. Полученные в результате компактирования таблетки помещали на платиновом листе в высокотемпературную электропечь.

Скорость нагрева и охлаждения печи во всех экспериментах была одинакова и составляла 400 °С/час. Точность установки температуры составляла ± 5 °С. Продолжительность изотермической выдержки при заданной температуре составляла 5 часов.

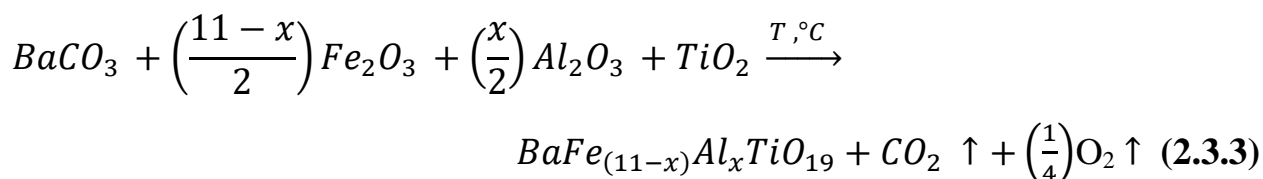
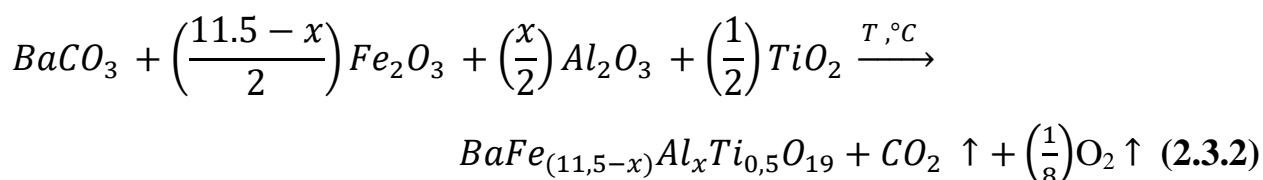
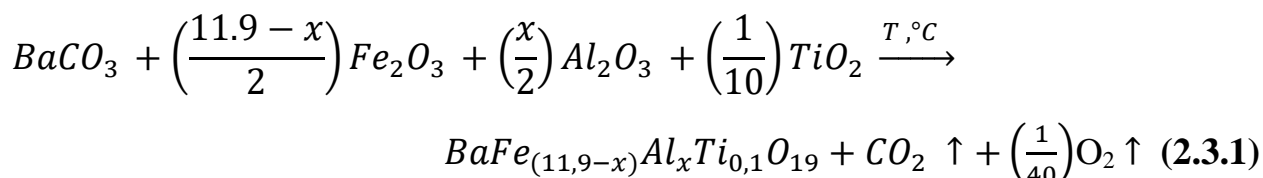
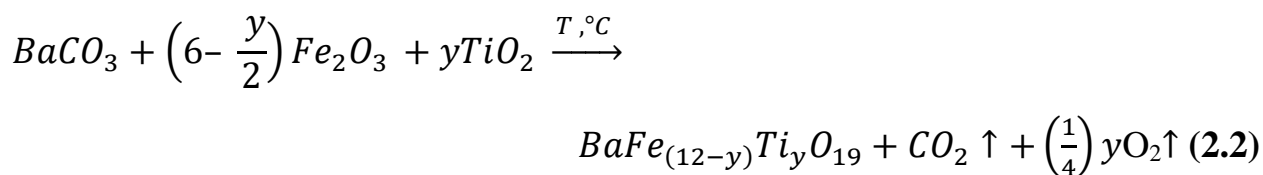
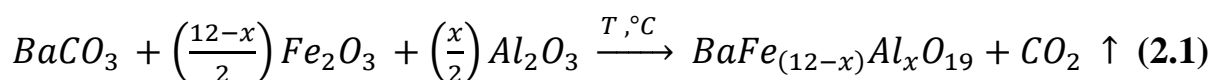
Следует отметить, что перед тем, как провести синтез серии образцов, представленных в таблицах 2.2-2.4 было выбрано несколько составов с целью изучения процесса фазообразования и кинетики образования гексаферрита бария и твердых растворов на его основе.

Температуру спекания для ряда составов ($\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ $x=0, 2, 4, 6$ и $\text{BaFe}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{19}$ $y=0,5, 1, 1,5$) варьировали в диапазоне температур 200–1400 °С с целью изучения процесса фазообразования феррита бария до получения однофазного продукта и выбора оптимальной температуры спекания для дальнейших экспериментов. Продолжительность изотермической выдержки при каждой заданной температуре составляла 5ч.

После определения оптимальной температуры спекания был проведен отдельный эксперимент при температуре спекания 1400 °С для следующих составов: а) $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, б) $\text{BaFe}_9\text{Al}_3\text{O}_{19}$ с целью изучения кинетики образования ферритов данного состава при разной продолжительности изотермической выдержки от одной минуты до 48ч (до однофазного состояния) и выбора оптимального времени изотермической выдержки для дальнейшей серии экспериментов.

В результате была выбрана оптимальная температура спекания 1400 °С и время изотермической выдержки 5ч для следующих серий экспериментов синтеза моно- и дзамещенных образцов, которые представлены в таблицах 2.2-2.4.

Химическую реакцию ферритизации при твердофазном синтезе можно описать как взаимодействие карбоната бария с оксидами металлов с выделением углекислого газа и образованием феррита бария. В общем виде схематично реакцию можно представить в следующем виде 2,1 – 2,3:



Таким образом было приготовлено и изучено 45 образцов различного химического состава, которые условно можно разбить на три экспериментальные серии. В таблицах 2.2-2.4 представлены эти серии, химические формулы образцов и массовые доли исходных компонентов, необходимых для синтеза образцов.

В первой экспериментальной серии были получены образцы замещенного Al^{3+} гексаферрита бария $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$. Шаг замещения составлял (0,5), а максимальная степень замещения $x(Al)=6$. Во второй серии проводились эксперименты по синтезу Ti^{4+} -замещенного гесаферрита бария $BaFe_{12-y}Ti_yO_{19}$. Степень замещения составляла $y(Ti)=y=0,1, 0,5, 1$ и $1,5$.

В третьей экспериментальной серии синтезировались образцы, в которых ионы железа (III) в структуре гексаферрита бария замещали одновременно двумя ионами: Al^{3+} и Ti^{4+} .

Таблица 2.2 – Расчет шихты для экспериментальной серии $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$

№	Химическая формула	Масса компонентов, г		
		$BaCO_3$	Fe_2O_3	Al_2O_3
1	$BaFe_{12}O_{19}$	1,9530	9,4826	-
2	$BaFe_{11,9}Al_{0,1}O_{19}$	1,9581	9,4280	0,0506
3	$BaFe_{11,5}Al_{0,5}O_{19}$	1,9787	9,2069	0,2559
4	$BaFe_{11}AlO_{19}$	2,0050	8,9241	0,5180
5	$BaFe_{10,5}Al_{1,5}O_{19}$	2,0321	8,6336	0,7875
6	$BaFe_{10}Al_2O_{19}$	2,0600	8,3351	1,0644
7	$BaFe_{9,5}Al_{2,5}O_{19}$	2,0886	8,0273	1,3489
8	$BaFe_9Al_3O_{19}$	2,1180	7,7128	1,6415
9	$BaFe_{8,5}Al_{3,5}O_{19}$	2,1483	7,3884	1,9424
10	$BaFe_8Al_4O_{19}$	2,1794	7,0545	2,0962
11	$BaFe_{7,5}Al_{4,5}O_{19}$	2,2114	6,7109	2,5709
12	$BaFe_7Al_5O_{19}$	2,2444	6,3569	2,8991
13	$BaFe_{6,5}Al_{5,5}O_{19}$	2,2784	5,9923	3,2374
14	$BaFe_6Al_6O_{19}$	2,3135	5,6164	3,5860

Таблица 2.3 – Расчет шихты для экспериментальной серии $BaFe_{12-y}Ti_yO_{19}$

№	Химическая формула	Масса компонентов, г		
		$BaCO_3$	Fe_2O_3	TiO_2
1	$BaFe_{11,9}Ti_{0,1}O_{19}$	1,9544	9,4103	0,0791
2	$BaFe_{11,5}Ti_{0,5}O_{19}$	1,9600	9,1202	0,3966
3	$BaFe_{11}TiO_{19}$	1,9671	8,7552	0,7961
4	$BaFe_{10,5}Ti_{1,5}O_{19}$	1,9742	8,3876	1,1985

В третьей экспериментальной серии степень замещения алюминием варьировали $x(Al) = 0,1-4$, а степень замещения титана варьировали $y(Ti) = 0,1-1$. Данную экспериментальную серию можно условно разбить на 3 подгруппы составов:

3.1) $BaFe_{11,9-x}Al_xTi_{0,1}O_{19}$; 3.2) $BaFe_{11,5-x}Al_xTi_{0,5}O_{19}$; 3.3) $BaFe_{11-x}Al_xTiO_{19}$.

В каждой из этих подгрупп степень замещения Ti^{4+} была фиксированным значением, а степень замещения Al^{3+} изменяли.

Таблица 2.4 – Расчет шихты для экспериментальной серии $BaFe_{12-x-y}Al_xTi_yO_{19}$

Серии $BaFe_{12-x-y}Al_xTi_yO_{19}$ (x=0,1-4, y=0,1, 0,5, 1)					
№	Химическая формула	Масса компонентов, г			
		$BaCO_3$	Fe_2O_3	Al_2O_3	TiO_2
Серия $BaFe_{11,9-x}Al_xTi_{0,1}O_{19}$					
1	$BaFe_{11,8}Al_{0,1}Ti_{0,1}O_{19}$	1,9595	9,3555	0,0506	0,0793
2	$BaFe_{11,4}Al_{0,5}Ti_{0,1}O_{19}$	1,9801	9,1336	0,2558	0,0801
3	$BaFe_{10,9}AlTi_{0,1}O_{19}$	2,0065	8,8495	0,5184	0,0812
4	$BaFe_{10,4}Al_{1,5}Ti_{0,1}O_{19}$	2,0337	8,5577	0,7881	0,0823
5	$BaFe_{9,9}Al_2Ti_{0,1}O_{19}$	2,0615	8,2580	1,0652	0,0834
6	$BaFe_{9,4}Al_{2,5}Ti_{0,1}O_{19}$	2,0902	7,9499	1,3500	0,0846
7	$BaFe_{8,9}Al_3Ti_{0,1}O_{19}$	2,1196	7,6331	1,6428	0,0858
8	$BaFe_{8,4}Al_{3,5}Ti_{0,1}O_{19}$	2,1499	7,3072	1,9440	0,0870
9	$BaFe_{7,9}Al_4Ti_{0,1}O_{19}$	2,1812	6,9719	2,2539	0,0883
Серия $BaFe_{11,5-x}Al_xTi_{0,5}O_{19}$					
10	$BaFe_{11,4}Al_{0,1}Ti_{0,5}O_{19}$	1,9651	9,0645	0,0508	0,3977
11	$BaFe_{11}Al_{0,5}Ti_{0,5}O_{19}$	1,9859	8,8389	0,2565	0,4019
12	$BaFe_{10,5}AlTi_{0,5}O_{19}$	2,0125	8,5500	0,5199	0,4072
13	$BaFe_{10}Al_{1,5}Ti_{0,5}O_{19}$	2,0398	8,2533	0,7904	0,4128
14	$BaFe_{9,5}Al_2Ti_{0,5}O_{19}$	2,0678	7,9484	1,0684	0,4184
15	$BaFe_9Al_{2,5}Ti_{0,5}O_{19}$	2,0966	7,6350	1,3541	0,4243
16	$BaFe_{8,5}Al_3Ti_{0,5}O_{19}$	2,1263	7,3128	1,6479	0,4303
17	$BaFe_8Al_{3,5}Ti_{0,5}O_{19}$	2,1568	6,9813	1,9502	0,4364
18	$BaFe_{7,5}Al_4Ti_{0,5}O_{19}$	2,1881	6,6402	2,2612	0,4428
Серия $BaFe_{11-x}Al_xTiO_{19}$					
19	$BaFe_{10,9}Al_{0,1}TiO_{19}$	1,9723	8,6984	0,0509	0,7982
20	$BaFe_{10,5}Al_{0,5}TiO_{19}$	1,9932	8,4801	0,2575	0,8067
21	$BaFe_{10}AlTiO_{19}$	2,0199	8,1731	0,5218	0,8175
22	$BaFe_{9,5}Al_{1,5}TiO_{19}$	2,0474	7,8701	0,7934	0,8286
23	$BaFe_9Al_2TiO_{19}$	2,0757	7,5588	1,0725	0,8401
24	$BaFe_{8,5}Al_{2,5}TiO_{19}$	2,1047	7,2388	1,3594	0,8518
25	$BaFe_8Al_3TiO_{19}$	2,1346	6,9097	1,6544	0,8692
26	$BaFe_{7,5}Al_{3,5}TiO_{19}$	2,1654	6,5711	1,9579	0,8764
27	$BaFe_7Al_4TiO_{19}$	2,1970	6,2227	2,2703	0,8892

2.2 Методы исследования структуры и свойств полученных образцов

2.2.1 Рентгенофазовый анализ образцов

Рентгенофазовый анализ проводили при помощи порошкового рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV. Регистрацию дифрактограмм производили с использованием излучения Cu-K α ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$). Скорость регистрации дифрактограмм составляла 2 градуса в минуту, а угловой диапазон 2Θ составлял 15–75 градусов с шагом по углу $0,02^\circ$. Дифрактограммы всех образцов были получены при комнатной температуре. Полученную в результате спекания керамическую таблетку перетирали в порошок в агатовой ступе и помещали в стеклянную кювету.

На рисунке 2.5 представлена дифрактограмма гексаферрита бария полученного твердофазным синтезом при температуре спекания $1400 \text{ }^\circ\text{C}$. Красными линиями представлены литературные данные [00-074-1121].

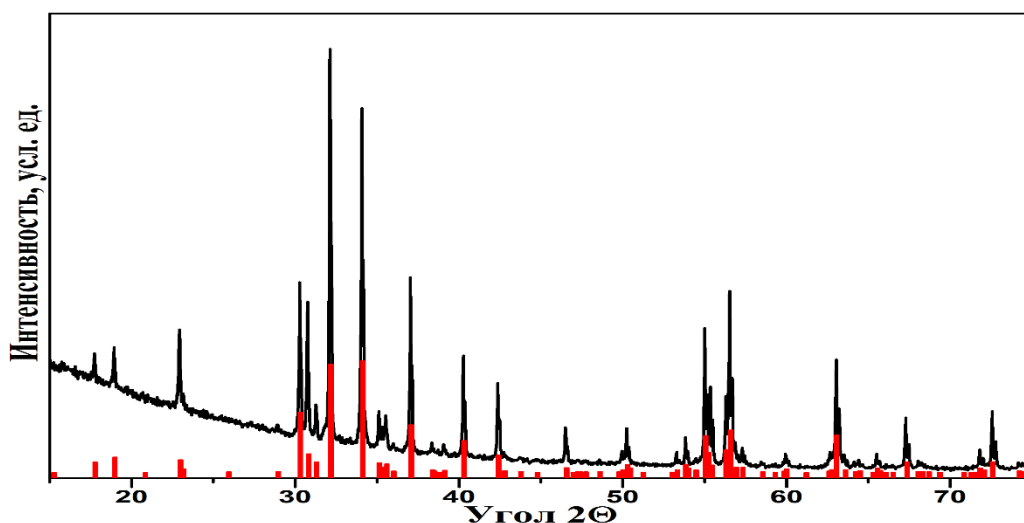


Рисунок 2.5 – Дифрактограмма BaFe₁₂O₁₉, полученного твердофазным синтезом при температуре спекания $1400 \text{ }^\circ\text{C}$

Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводили при помощи программных пакетов PDXL, Match! и STOE с использованием базы данных ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), ICDD (International Center for Diffraction Data) и COD (Crystallography Open Database).

По данным порошковых дифрактограмм рассчитывали параметры кристаллической решетки.

Материалы со структурой магнетоплюмбита имеют гексагональную кристаллическую решетку с пространственной группой $R6_3/mmc$ (194). Связь межплоскостных расстояний для ряда линий с известными индексами отражения hkl для гексагональной кристаллической решетки изучаемого материала можно представить в виде:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{(h^2 + kh + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2},$$

где h , k и l – индексы отражения (индексы Миллера), d – межплоскостное расстояние, a и c – параметры кристаллической решетки.

Расчёт параметров элементарной кристаллической решётки проводили при помощи программного пакета PDXL, в котором реализован полнопрофильный анализ по методу Ритвельда. В таблице 2.5 представлены расчёты параметров кристаллической решётки гексаферрита бария, полученного методом твердофазного синтеза и сравнение их с параметрами, приводимыми в литературных источниках. Из таблицы 2.5 видно, что наши экспериментальные данные достаточно хорошо согласуются с данными литературных источников.

Таблица 2.5 – Параметры кристаллической решетки $BaFe_{12}O_{19}$, полученного твердофазным синтезом и их сравнение с литературными данными

Химическая формула	Параметры кристаллической решетки				Литературный источник
	$a=b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	c/a	$V, \text{Å}^3$	
$BaFe_{12}O_{19}$	5,8908 (5)	23,2081 (19)	3,9397	697,46 (10)	Экспериментальные данные
$BaFe_{12}O_{19}$	5,892	23,183	3,9347	696,989	[00-084-0757]
$BaFe_{12}O_{19}$	5,892	23,183	3,9347	696,989	[00-043-0002]
$BaFe_{12}O_{19}$	5,893	23,194	3,9359	697,556	[00-074-1121]
$BaFe_{12}O_{19}$	5,892	23,198	3,9372	697,440	[00-027-1029]
$BaFe_{12}O_{19}$	5,892	23,199	3,9374	697,470	[00-089-6176]
$BaFe_{12}O_{19}$	5,894	23,215	3,9387	698,425	[00-039-1433]

2.2.2 Электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ

Изучение морфологии поверхности синтезированных образцов производили при помощи растрового электронного микроскопа JEOL JSM-7001F, позволяющего получать изображения в режиме вторичных и отражённых электронов. Дополнительно растровый электронный микроскоп был оборудован рентгеноспектральным микроанализатором (с дисперсией по энергии) Oxford INCA X-max 80, который обеспечивает определение как усредненного элементного состава исследуемых образцов, так и получение элементного картирования. По данным полученного элементного состава производили расчёт брутто формул синтезированных соединений, а также производили входной контроль исходных компонентов, используемых в синтезе.

2.2.3 Магнитные измерения

Магнитные свойства синтезированных образцов изучались при помощи вибрационного магнитометра Versa Lab Quantum Design в диапазоне магнитных полей от -3 до 3 Тл. Измерение полевых зависимостей удельной намагниченности производилось при комнатной температуре. На рисунке 2.6 представлена полевая зависимость намагниченности керамического образца гексаферрита бария.

По данным магнитных измерений были рассчитаны параметры: коэрцитивная сила (H_c), остаточная намагниченность (M_r) и намагниченность насыщения (M_s). Пример расчёта указанных параметров указан на рисунке 2.6. Слева красными стрелками указаны точки, по которым считали остаточную намагниченность и коэрцитивную силу. Намагниченность насыщения определяли методом аппроксимации линейного участка петли магнитного гистерезиса на нулевое поле. В таблице 2.6 представлено сравнение магнитных характеристик гексаферрита бария $BaFe_{12}O_{19}$ полученных в эксперименте и приведенных в литературных источниках.

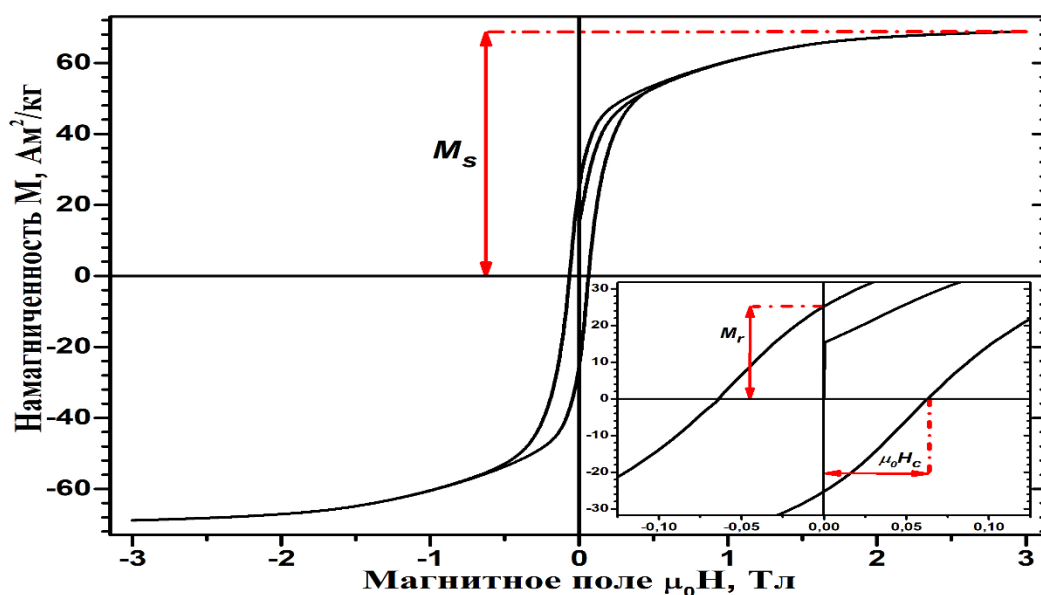


Рисунок 2.6 – Зависимость намагниченности от индукции магнитного поля для керамического образца гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Красными стрелками обозначены расчётные параметры: M_s , M_r , H_c .

Таблица 2.6 – Сравнение магнитных характеристик гексаферрита бария, полученных в эксперименте с данными литературных источников

$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$			
M_s, $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$	M_r, $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$	H_c, Тл	Источник
69,01	25,20	0,0634	эксперимент
49,08	24,35	0,1005	[77]
54,4	33,3	0,2950	[152]
61,204	31,534	0,2076	[153]
26,55	11,42	0,1265	[170]
64,61	40,13	0,3423	[171]

2.2.4 Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

Изучение тепловых эффектов полученных образцов производили при помощи дифференциального сканирующего калориметра Netzsch 449C Jupiter F1. Измерения образцов проводили в платиновых тиглях в атмосфере аргона. Навеска образца составляла 120-150 мг.

Из литературы [172] известно, что вблизи температуры Кюри у ферромагнитных веществ и температуры Нееля у антиферромагнетиков

наблюдается скачкообразное изменение теплоемкости вещества, связанное с фазовым переходом второго рода (ферромагнетик-парамагнетик). Аномалия теплоемкости в критической точке обусловлена тем, что малое изменение температуры приводит к сильному увеличению беспорядка в расположении элементарных магнитов. При этом для полного разупорядочения требуется некоторое количество теплоты.

На рисунке 2.7 представлена зависимость теплоемкости от температуры для поликристаллического гексаферрита бария. Из рисунка видно, что при температуре 442,8-453,3 °С наблюдается тепловой эффект с поглощением тепла в зависимости от скорости нагрева.

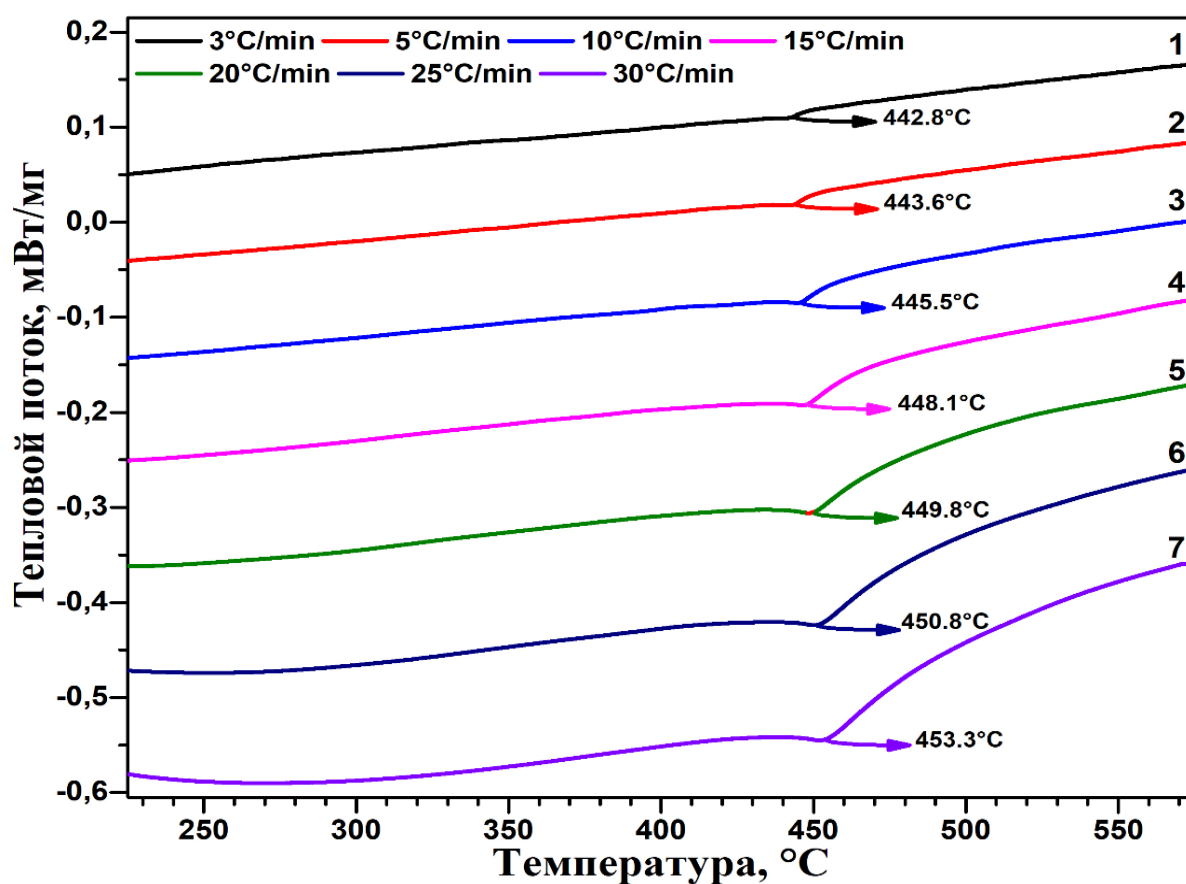


Рисунок 2.7 – Зависимость теплоёмкости от температуры для $BaFe_{12}O_{19}$. Числами обозначены кривые, полученные при различной скорости нагрева.

Ход зависимости теплового эффекта имеет асимметричный вид с пологим началом (область меньших температур) и резкий спад после

прохождения максимума. Тепловой эффект, связанный с переходом ферромагнетик-парамагнетик, является достаточно широким. Это в некоторых случаях затрудняет корректное определение положение максимума. Для повышения интенсивности данного нужно обеспечивать достаточно большую массу исследуемого вещества.

Большая масса навески и ненулевая теплопроводность вещества и измерительной ячейки приводит к сдвигу максимума теплового эффекта с ростом скорости нагревания. Разными цифрами на рисунке 2.7 обозначены кривые для одного и того же образца, полученные при разной скорости нагрева печи. Так же видно, что увеличение скорости нагрева печи приводит к увеличению интенсивности теплового эффекта.

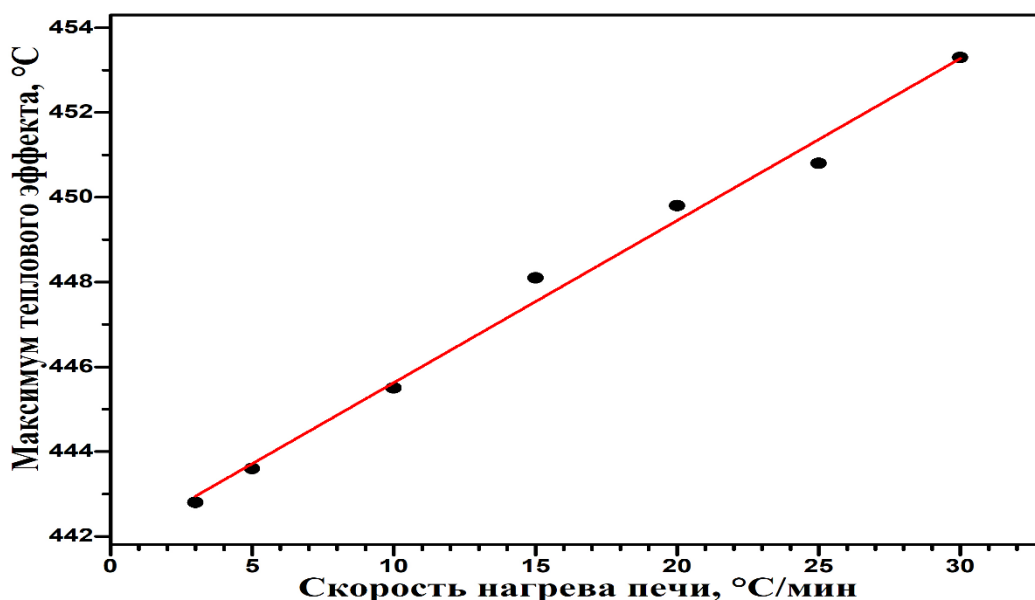


Рисунок 2.8 – Зависимость положения максимума теплового эффекта для $BaFe_{12}O_{19}$ от скорости нагревания печи

На рисунке 2.8 представлена зависимость изменения максимума теплового эффекта для $BaFe_{12}O_{19}$ от скорости нагревания. Из рисунка видно, что повышение скорости нагрева приводит смещению максимума теплового эффекта в сторону более высоких температур. Зависимость положения максимума от скорости нагрева имеет линейный вид и хорошо аппроксимируется зависимостью типа $y=ax+b$. Линейный ход зависимости

дает возможность методом аппроксимации на нулевую скорость выяснить значение положения максимума при нулевой скорости нагревания (то есть в изотермических условиях).

Для монокристаллического гексаферрита бария М-типа температура Кюри по данным литературы [86] составляет 459 ± 2 °С, а для поликристаллического $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ составляет 442-450 [163, 171, 173]. Значение, полученное в эксперименте, составляет 441.8 °С, что хорошо согласуется с литературными данными [163].

Выводы по второй главе

Во второй главе описаны методы синтеза объектов исследования: физико-химические основы получения гексаферрита бария и твердых растворов на его основе керамическим (твердофазным) методом. Данным методом были синтезированы незамещенный гексаферрит барий М-типа и твердые растворы на его основе, такие как монозамещенные изо- и гетеровалентными ионами ($\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ $x=0,1-6$, $\text{BaFe}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{19}$ $y=0,1-1.5$) и дизамещенные гексаферрит барий ($\text{BaFe}_{11,9-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{11,5-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{11-x}\text{Al}_x\text{TiO}_{19}$ $x=0,1-4$).

Рассмотрены особенности основных методов исследования структурных характеристик и фазового состава исследуемых компонентов - дифракция рентгеновских лучей, рентгенофлуоресцентный анализ, сканирующая электронная микроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия и вибрационная магнитометрия.

Глава III. Изучение механизма ферритизации и кинетики образования твердых растворов состава $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{19}$ твердофазным методом

3.1 Изучение механизма ферритизации твердых растворов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{19}$ керамическим методом

Изучение механизма ферритизации гексаферрита бария и его замещённых Al^{3+} и Ti^{4+} производных при твердофазной реакции производили в одинаковых условиях. Исходная шихта была приготовлена по методике, описанной в главе 2.1 настоящей диссертации.

Полученные в стехиометрическом отношении смеси исходных оксидов синтезировали в температурном интервале 200-1400 °С, при продолжительности изотермической выдержки 5 часов.

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

3.1.1 Изучение механизма ферритизации гексаферрита бария

На рисунках 3.1 – 3.6 представлены дифрактограммы образцов после прокаливании при температурах 200 – 1400 °С смеси оксида железа Fe_2O_3 и карбоната бария BaCO_3 , взятых в стехиометрических соотношениях:



На рисунке 3.1 представлены дифрактограммы механической смеси оксида железа (III) и карбоната бария до прокаливании. Штриховыми линиями на рисунке обозначены положения рентгеновских рефлексов в гексаферрите бария, взятые из литературного источника [00-074-1121]. Как видно из данного рисунка, не наблюдается протекание реакции без спекания. Смесь гомогенизированных порошков была разделена на нескольких частей для спекания в диапазоне температур 200-1400 °С. Данный диапазон температур

был выбран с целью изучения процесса фазообразования при синтезе гексаферрита бария.

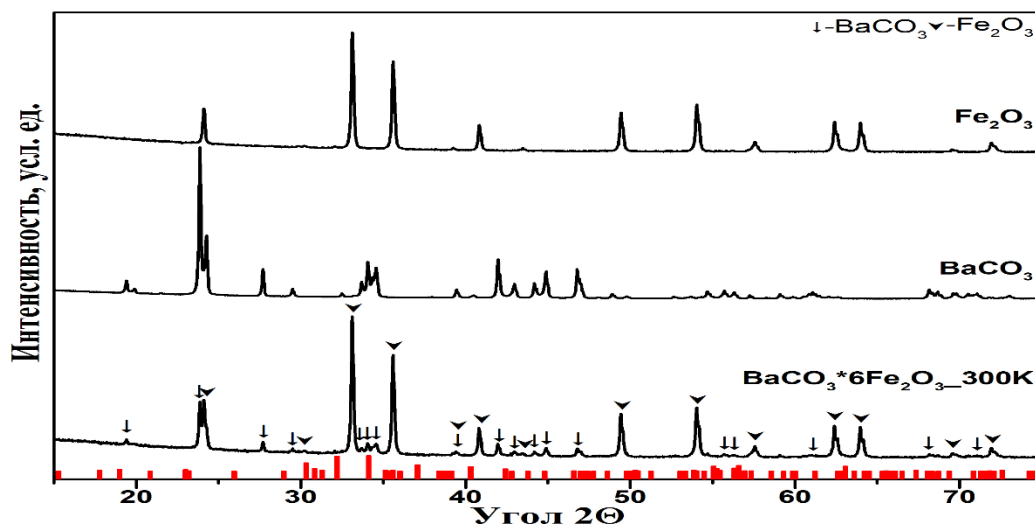


Рисунок 3.1 – Дифрактограммы механической смеси исходных оксидов до прокаливания

Дифрактограммы образцов после прокаливания при температуре 200-1400 °С представлены на рисунках 3.2-3.6. Согласно рисункам 3.2-3.3, протекание химических реакций с образованием новых продуктов реакции не наблюдается вплоть до 500 °С. При более высоких температурах снижение интенсивности рефлексов BaCO₃ указывает на разложение BaCO₃ в BaO и CO₂ и постепенное вступление его в реакцию с оксидом железа.

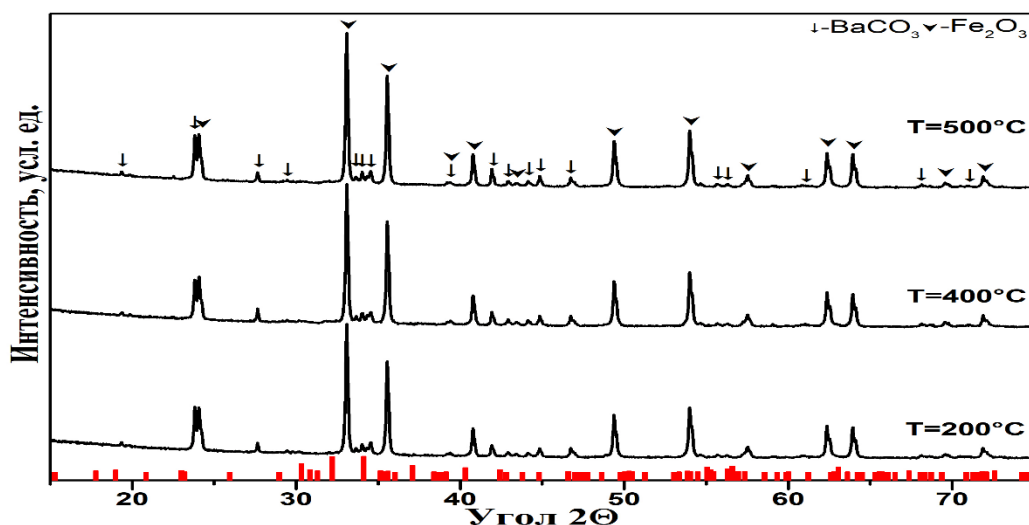


Рисунок 3.2 – Дифрактограммы образцов, прокаленных при T=200-500°C

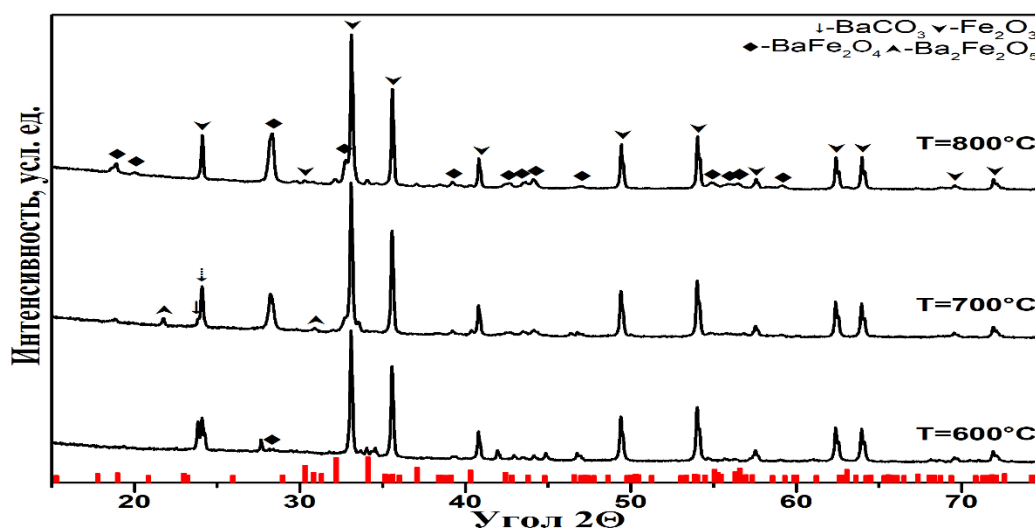


Рисунок 3.3 – Дифрактограммы образцов, прокаленных при $T=600-800\text{ }^{\circ}\text{C}$

Начиная с температуры $600-700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 3.3) наблюдается образование новых продуктов реакции: моноферрита бария BaFe_2O_4 [00-046-0113] и феррита бария $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ [00-039-0184]. Повышение температуры спекания до $900-1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ привело к дальнейшей реакции взаимодействия фаз BaFe_2O_4 и $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ с Fe_2O_3 (рис. 3.4).

На рисунке 3.4 представлены дифрактограммы образцов, прокаленных при температуре $900, 1000$ и $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. В образце, прокаленном при температуре $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, наблюдается три фазы. Основной фазой является гексаферрит бария, также наблюдается значительное количество фазы оксида железа Fe_2O_3 и малое количество (порядка 3-5% массовых процента) фазы моноферрита бария BaFe_2O_4 . Повышение температуры прокаливания до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к растворению фазы моноферрита бария при реакции с Fe_2O_3 с образованием гексаферрита бария. Повышение температуры до $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к еще большему уменьшению количества фазы оксида железа. На дифрактограмме различим только один рентгеновский рефлекс, относящейся к этой фазе.

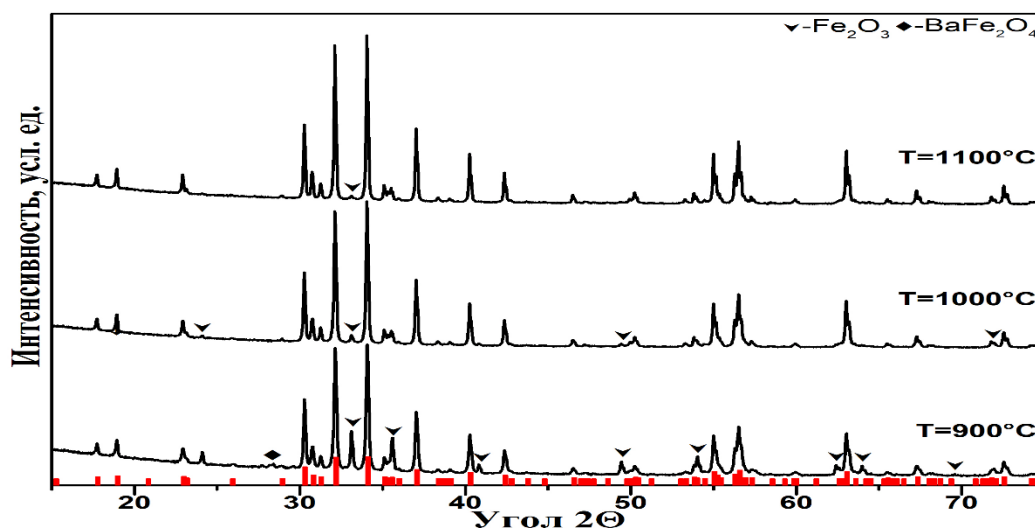


Рисунок 3.4 – Дифрактограммы образцов, прокаленных при T=900-1100 °C

На рисунке 3.5 приведены дифрактограммы образцов полученных при температурах 1150, 1200 и 1250 °C. Из данного рисунка видно, что все представленные дифрактограммы имеют одинаковый вид. В интервале температур 1150 – 1250 °C на дифрактограммах были обнаружены рефлексы, относящиеся к фазам гексаферита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и оксида железа Fe_2O_3 . По мере увеличения температуры спекания интенсивность рефлекса, относящегося к фазе оксида железа уменьшается.

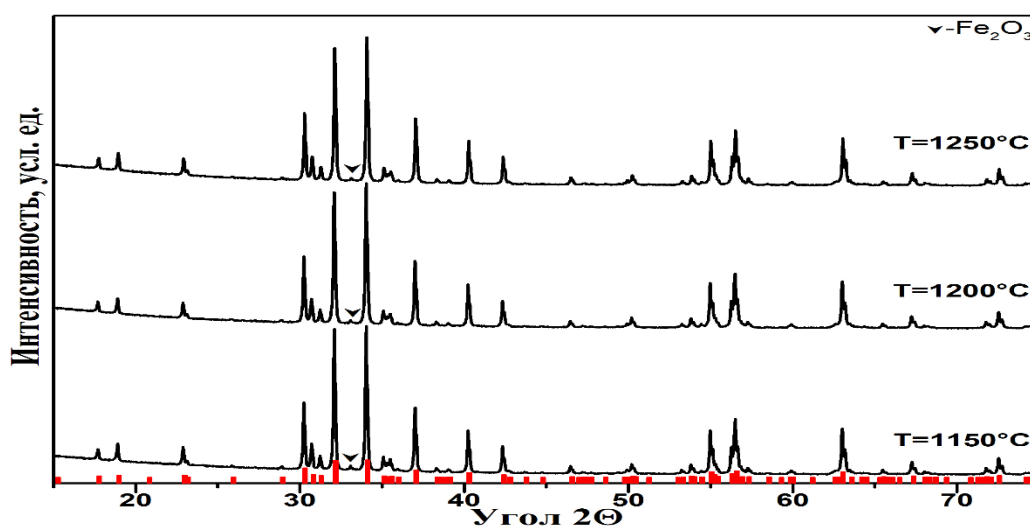


Рисунок 3.5 – Дифрактограммы образцов, прокаленных при T=1150-1250 °C

На рисунке 3.6 представлены дифрактограммы образцов, полученных при температурах 1300, 1350 и 1400 °C. Красными штриховыми линиями

обозначены литературные данные для гексаферрита бария. Из рисунка 3.6 видно, что все приведенные дифрактограммы имеют одинаковый набор рефлексов, которые относятся к фазе гексаферрита бария.

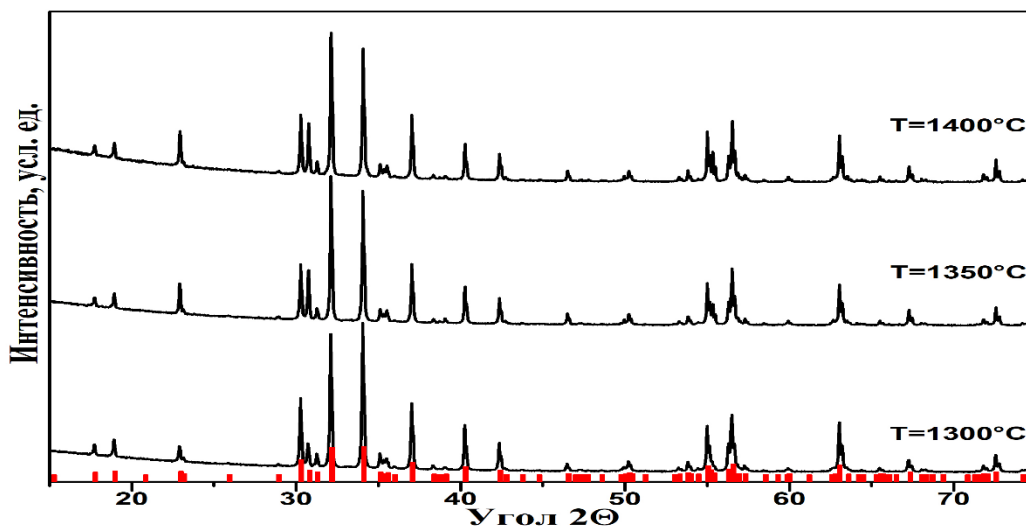


Рисунок 3.6 – Дифрактограммы образцов прокаленных при $T=1300-1400\text{ }^{\circ}\text{C}$

Анализ дифрактограмм образцов, полученных в интервале температур $200 - 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, позволил выявить механизм ферритизации гексаферрита бария. Схематично его можно представить в следующем виде:

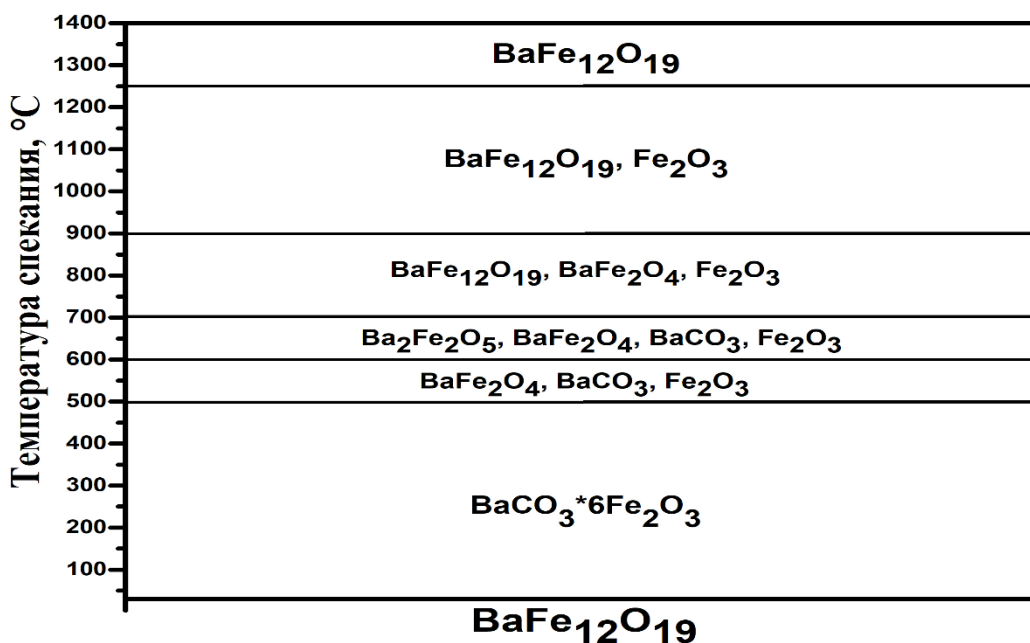
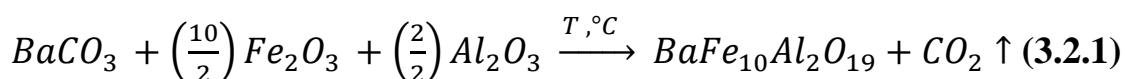
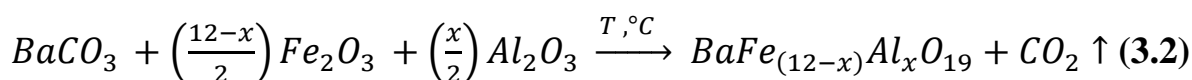


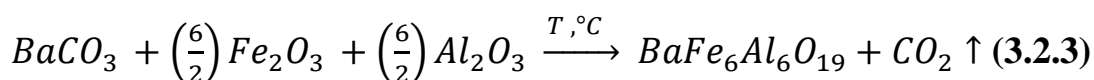
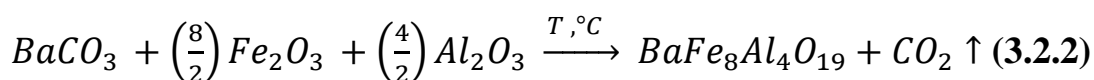
Рисунок 3.7 – Качественный состав фаз, образовавшихся в системе $\text{BaCO}_3 \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$

Согласно рисунку 3.7 на первом этапе до 500 °С не наблюдается протекания химической реакции. Начиная с 600 °С происходит образование фазы моноферрита бария [00-046-0113] и $Ba_2Fe_2O_5$ [00-039-0184]. При температуре 700 - 800 °С наблюдается образование небольшого количества гексаферрита бария. При данной температуре интенсивности рефлексов моноферрита бария достигают своего максимума. Это говорит о том, что процесс реакции карбоната бария с Fe_2O_3 прошел с образованием $BaFe_2O_4$. После чего образовавшаяся фаза $BaFe_2O_4$ взаимодействует с Fe_2O_3 и образует $BaFe_{12}O_{19}$ [00-074-1121], но из-за низкой температуры спекания химическая реакция не протекает до конца. При повышении температуры спекания до 1000 °С Fe_2O_3 входит в реакцию с $BaFe_2O_4$ образуя $BaFe_{12}O_{19}$. Кроме того, наблюдалось небольшое количество фазы Fe_2O_3 . К моменту достижения температур 1300 - 1400 °С происходит полный переход $BaFe_2O_4$ в $BaFe_{12}O_{19}$ в результате взаимодействия $BaFe_2O_4$ и Fe_2O_3 . Тот факт, что в интервале температур 1000 – 1250 °С присутствует фаза оксида железа, которая при повышении температуры исчезает, можно объяснить тем, что в этом интервале температур так же присутствует фаза моноферрита бария. Однако массовая концентрация последнего менее 2 масс. % что является пределом чувствительности метода рентгеновской дифракции.

3.1.2 Изучение механизма ферритизации гексаферрита бария, замещённого алюминием $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$

На рисунках 3.8 – 3.23 представлены дифрактограммы образцов до и после прокаливании при температурах 200–1400 °С смеси оксидов железа - Fe_2O_3 , алюминия - Al_2O_3 и карбоната бария - $BaCO_3$, взятых в следующих стехиометрических соотношениях:





На рисунке 3.8 представлены дифрактограммы механической смеси оксидов железа (III), алюминия и карбоната бария, подвергнутой механической гомогенизации без прокаливания. Штриховыми линиями на рисунке обозначены положения рентгеновских рефлексов в гексаферрите бария, взятые из литературного источника [00-074-1121].

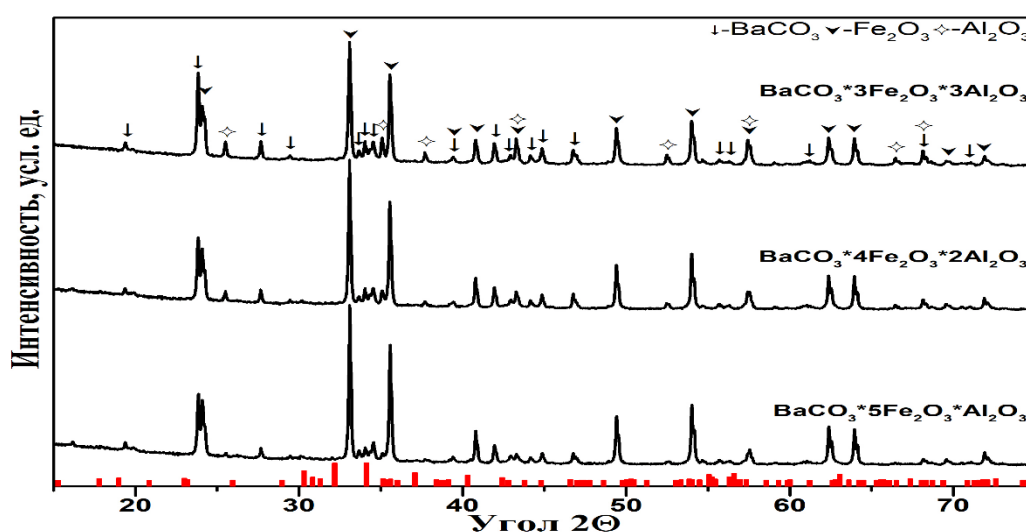


Рисунок 3.8 – Дифрактограммы механической смеси исходных оксидов до прокаливания

Смесь порошков была разделена на нескольких частей для спекания в диапазоне температур 200-1400 °С. Данный диапазон температур был выбран с целью изучения процесса фазообразования при синтезе Al^{3+} -замещенного гексаферрита бария.

Дифрактограммы образцов после прокаливания при температурах 200-1400 °С представлены на рисунках 3.9-3.23. Согласно данным рисунка 3.9 протекание химической реакции с образованием новых продуктов реакции не наблюдается при температуре 200 °С. Начиная с температуры 400 °С для всех образцов наблюдается протекание химических реакций с образованием новых продуктов в виде феррита бария $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ [00-039-0184], за исключением

$\text{BaFe}_6\text{Al}_6\text{O}_{19}$, в котором была обнаружена фаза ортоферрита бария BaFeO_3 [00-075-0426] (рис. 3.10). Согласно рисунку 3.11 повышение температуры спекания еще на 100°C не привело к образованию нового продукта реакции.

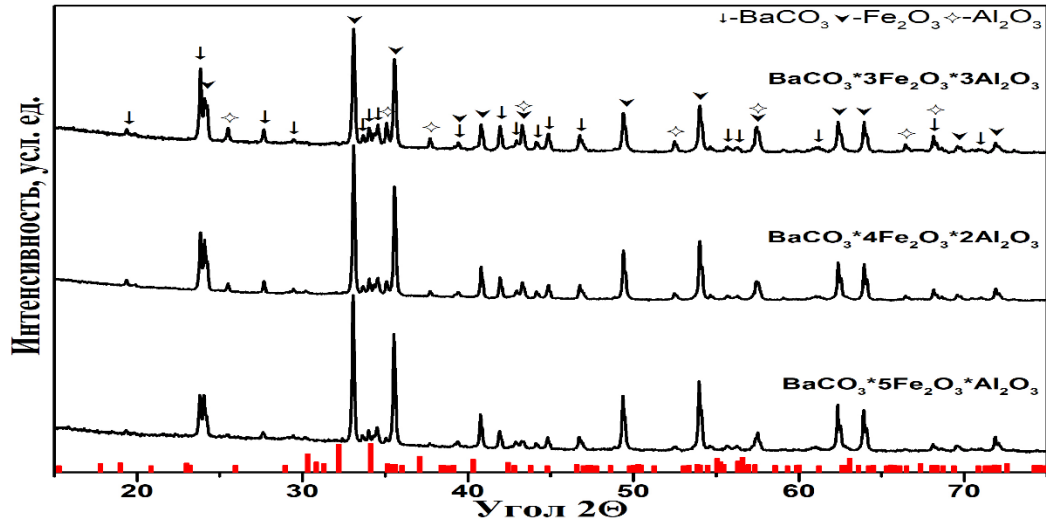


Рисунок 3.9 – Дифрактограммы образцов, прокаленных при $T=200^\circ\text{C}$

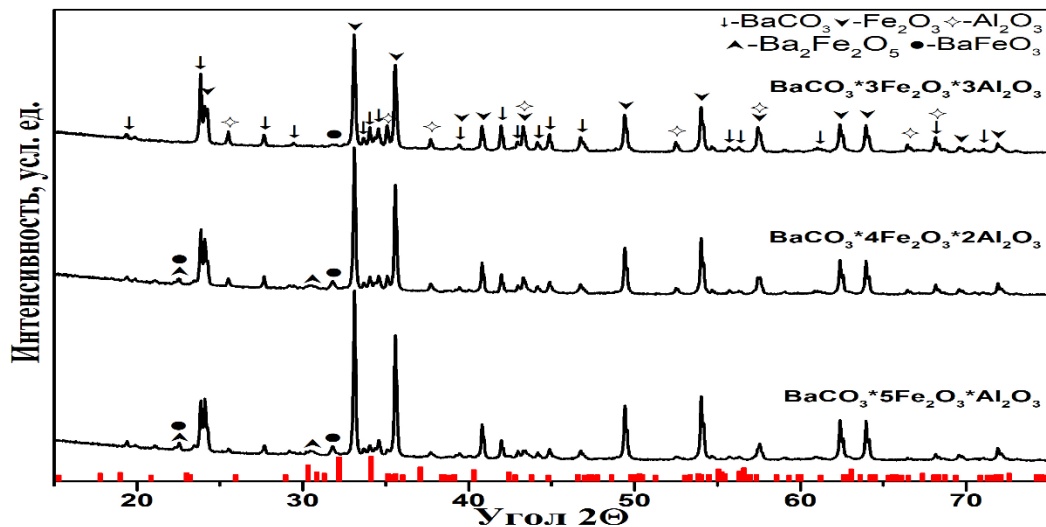


Рисунок 3.10 – Дифрактограммы образцов, прокаленных при $T=400^\circ\text{C}$

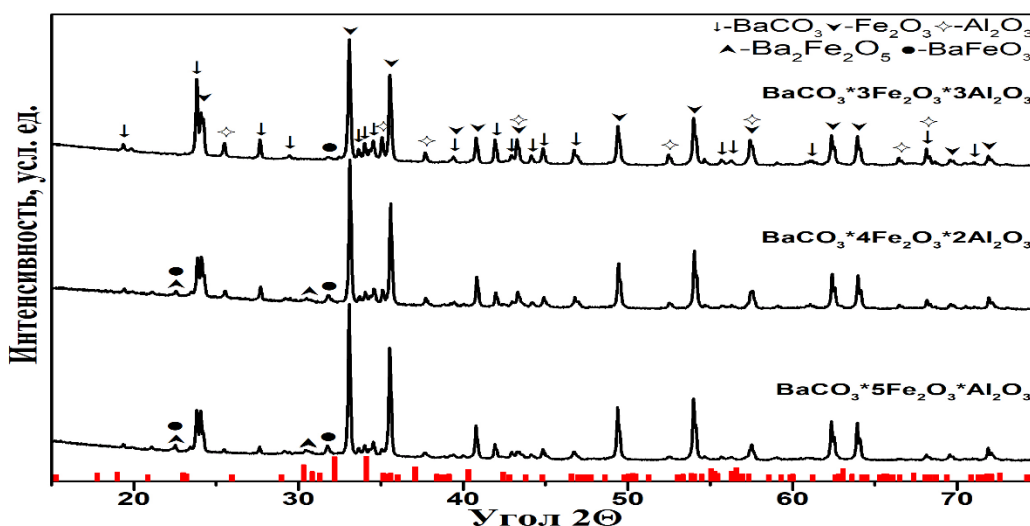


Рисунок 3.11 – Дифрактограммы образцов, прокаленных при $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$

На рисунке 3.12 представлены дифрактограммы образцов, спеченных при температуре $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Согласно рисунку, можно наблюдать образование фазы BaFe_2O_4 [00-046-0113], кроме того, для образца $\text{BaFe}_6\text{Al}_6\text{O}_{19}$ наблюдается прекращение образование фазы BaFeO_3 . Данное явление наблюдается и для образцов $\text{BaFe}_8\text{Al}_4\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_6\text{Al}_6\text{O}_{19}$ при температуре спекания 700 и $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 3.13-3.14). Причиной данного явления может быть нехватка Fe_2O_3 из-за его замещения оксидом алюминия.

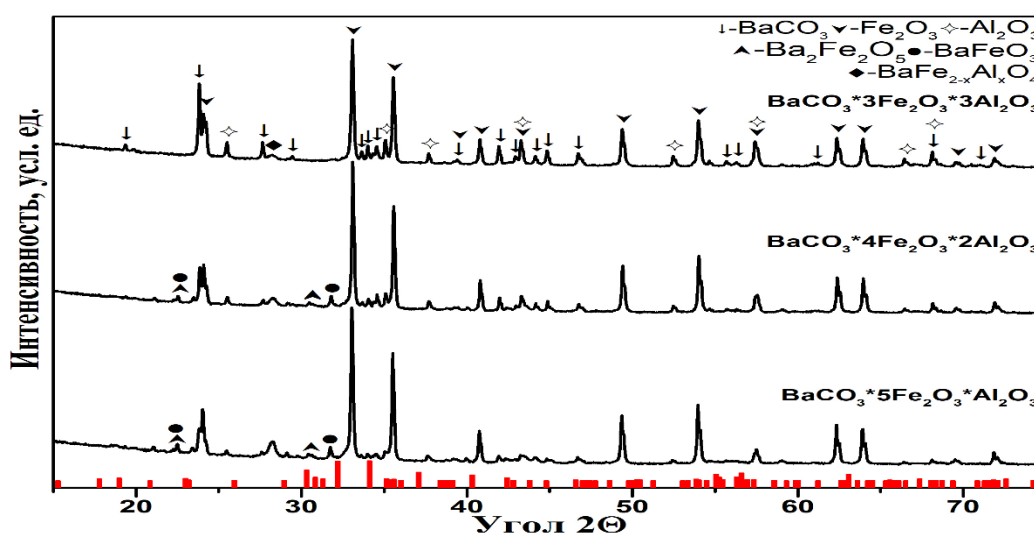


Рисунок 3.12 – Дифрактограммы образцов, прокаленных при $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$

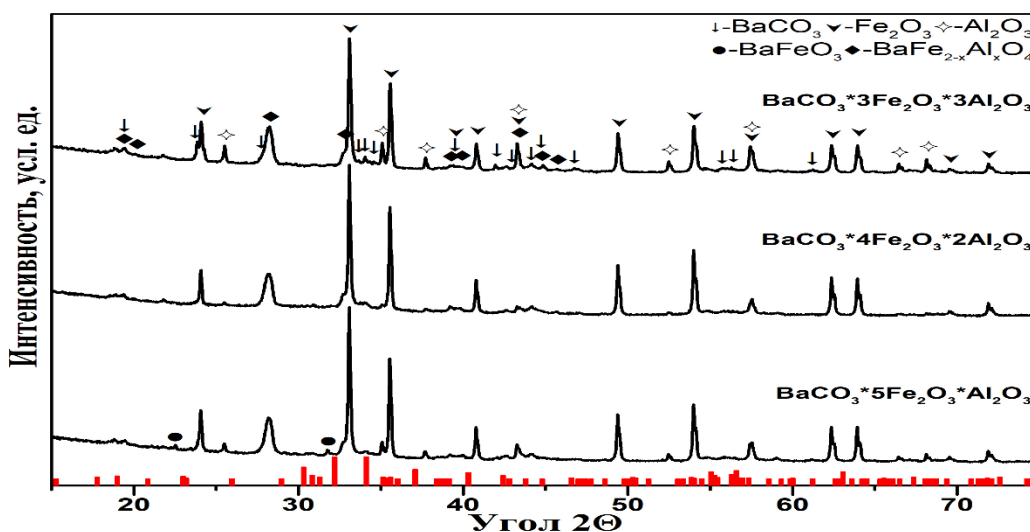


Рисунок 3.13 – Дифрактограммы образцов, прокаленных при $T=700\text{ }^{\circ}\text{C}$

На рисунке 3.14 представлены дифрактограммы образцов, прокаленных при температуре $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Из данных дифрактограмм видно, что при этой температуре кроме увеличения интенсивности рефлексов моноферрита бария наблюдается протекание химической реакции с образованием новой фазы гексаферрита бария.

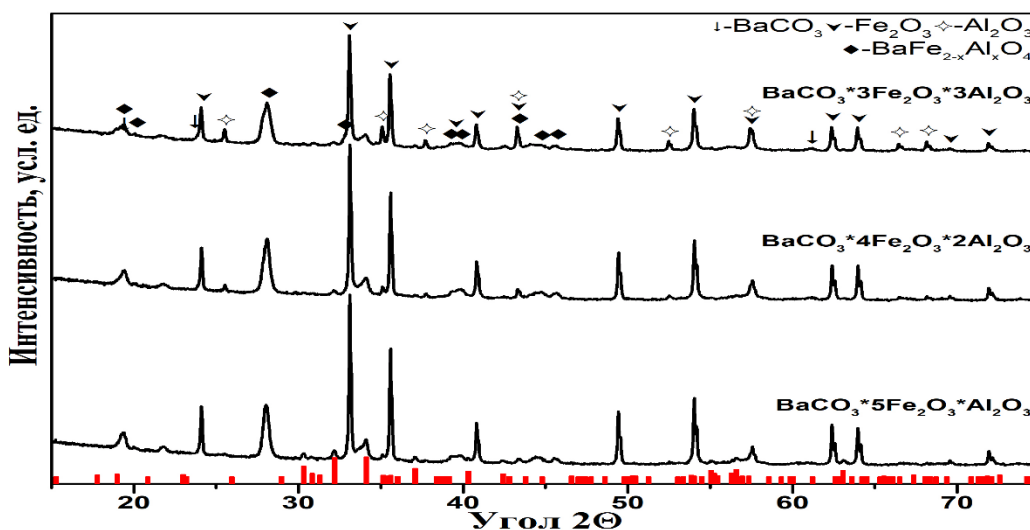


Рисунок 3.14 – Дифрактограммы образцов, прокаленных при $T=800\text{ }^{\circ}\text{C}$

На рисунке 3.15 представлены дифрактограммы образцов, прокаленных при температуре $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. При данной температуре разложение карбоната бария достигло своего максимума. Карбонат бария, взаимодействуя с Fe_2O_3 и Al_2O_3 , образовал $\text{BaFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ с остатками Fe_2O_3 и Al_2O_3 . После чего образовавшиеся

фазы $\text{BaFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ взаимодействуют с Fe_2O_3 и Al_2O_3 и образуют $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$, но из-за нехватки температуры спекания химическая реакция не протекает до конца. Для образцов $\text{BaFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_8\text{Al}_4\text{O}_{19}$ при повышении температуры спекания до $1150\text{ }^\circ\text{C}$ и $1250\text{ }^\circ\text{C}$ компонент Al_2O_3 полностью входит в реакцию, в то же время наблюдается небольшое количество остающихся фаз $\text{BaFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ и Fe_2O_3 (рис. 3.18-3.20). Переход оставшихся фаз $\text{BaFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ и Fe_2O_3 в $\text{BaFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ происходит при температуре $1350\text{-}1400\text{ }^\circ\text{C}$, а для $\text{BaFe}_8\text{Al}_4\text{O}_{19}$ при температуре $1400\text{ }^\circ\text{C}$, в результате чего образуются монофазные компоненты (рис. 3.22 и 3.23).

В случае $\text{BaFe}_6\text{Al}_6\text{O}_{19}$ не образуется монофазный продукт. Стоит отметить, что начиная с температуры $1250\text{ }^\circ\text{C}$ кроме $\text{BaFe}_6\text{Al}_6\text{O}_{19}$ образуется $\text{Ba}_2\text{Fe}_{11}\text{Al}_{11}\text{O}_{34}$, также с гексагональной структурой и пространственной группой $\text{P6}_3/\text{mmc}$ [00-071-1812], кроме которых остаются фазы Fe_2O_3 , Al_2O_3 и $\text{BaFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ (рис. 3.20-3.22). Согласно рисунку 3.23, повышение температуры спекания до $1400\text{ }^\circ\text{C}$ в данной системе привело к растворению фазы Fe_2O_3 , Al_2O_3 и $\text{BaFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ в структуре гексаферрита бария и $\text{Ba}_2\text{Fe}_{11}\text{Al}_{11}\text{O}_{34}$.

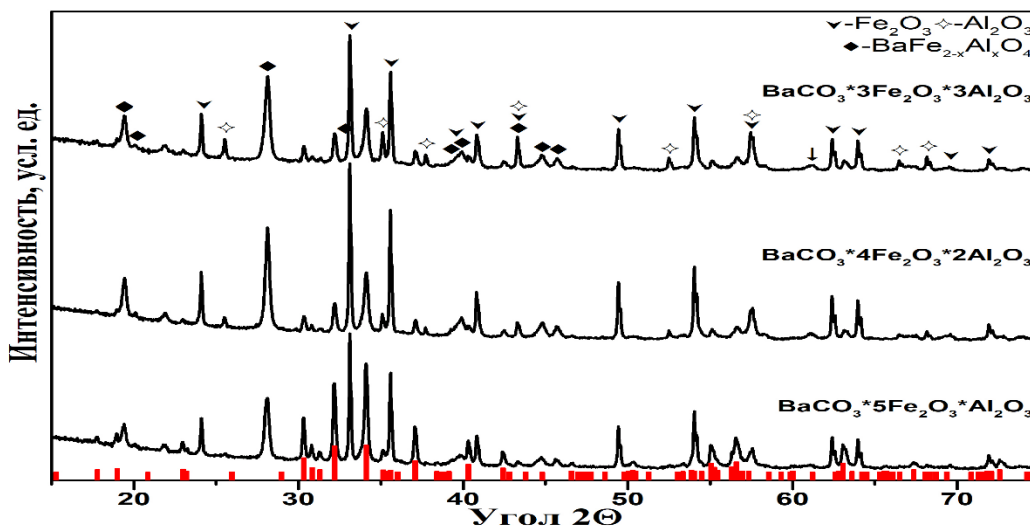


Рисунок 3.15 – Дифрактограммы образцов, прокаленных при $T=900\text{ }^\circ\text{C}$

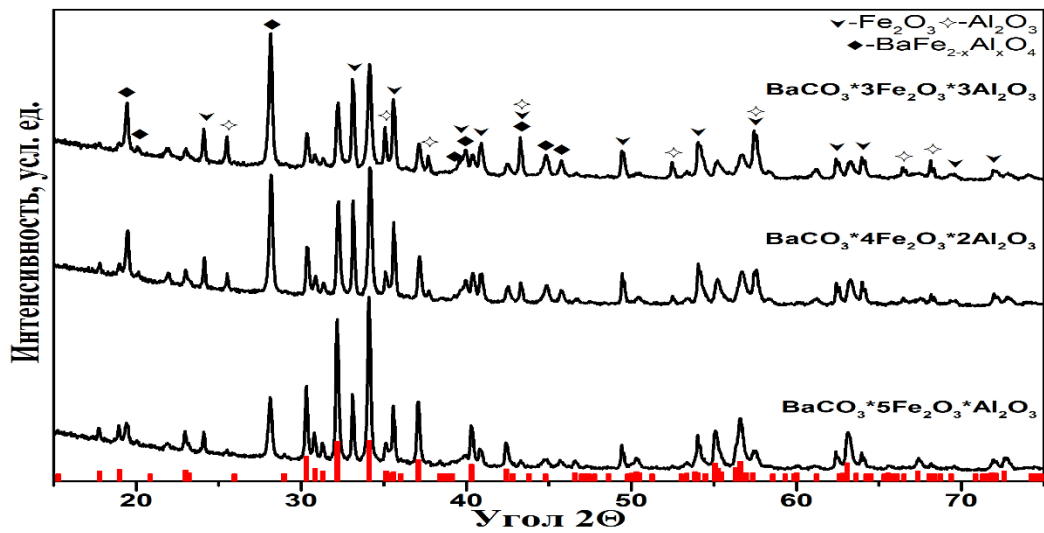


Рисунок 3.16 – Дифрактограммы образцов, прокаленных при $T=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$

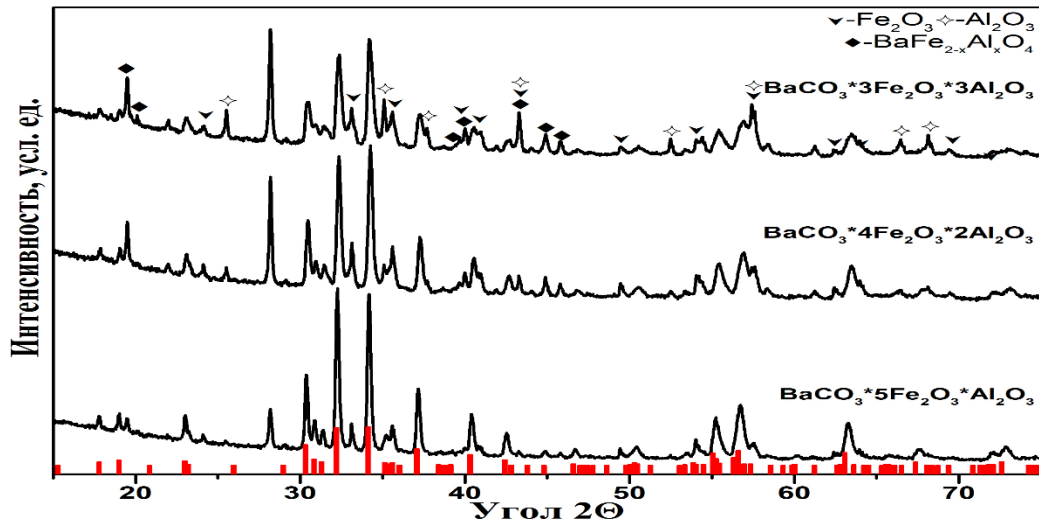


Рисунок 3.17 – Дифрактограммы образцов, прокаленных при $T=1100\text{ }^{\circ}\text{C}$

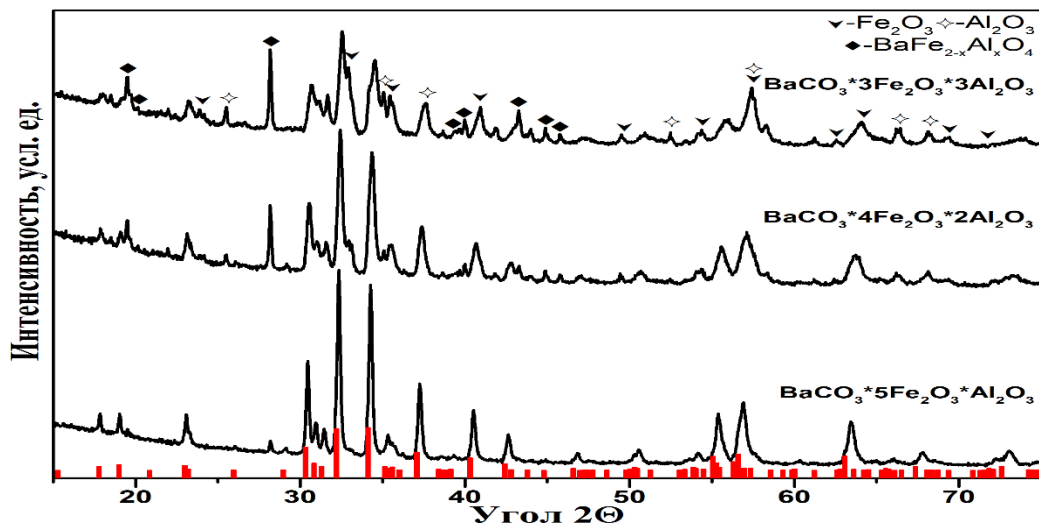


Рисунок 3.18 – Дифрактограммы образцов, прокаленных при $T=1150\text{ }^{\circ}\text{C}$

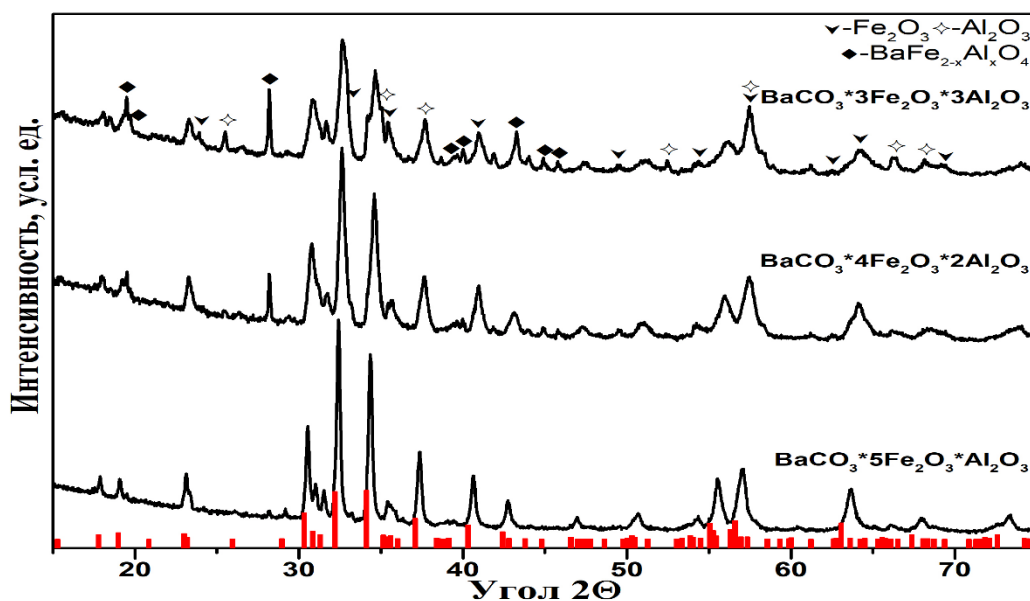


Рисунок 3.19 – Дифрактограммы образцов, прокаленных при $T=1200\text{ }^{\circ}\text{C}$

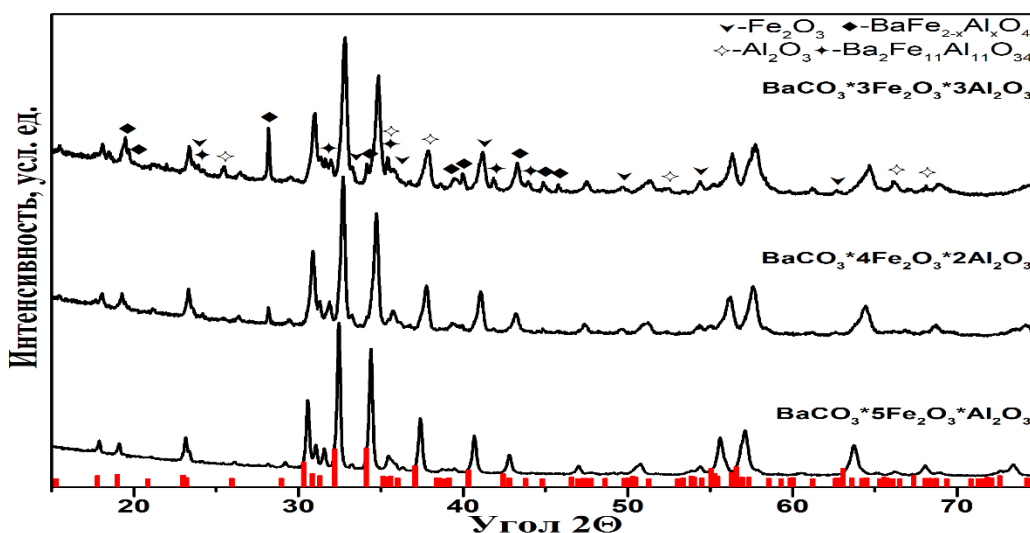


Рисунок 3.20 – Дифрактограммы образцов, прокаленных при $T=1250\text{ }^{\circ}\text{C}$

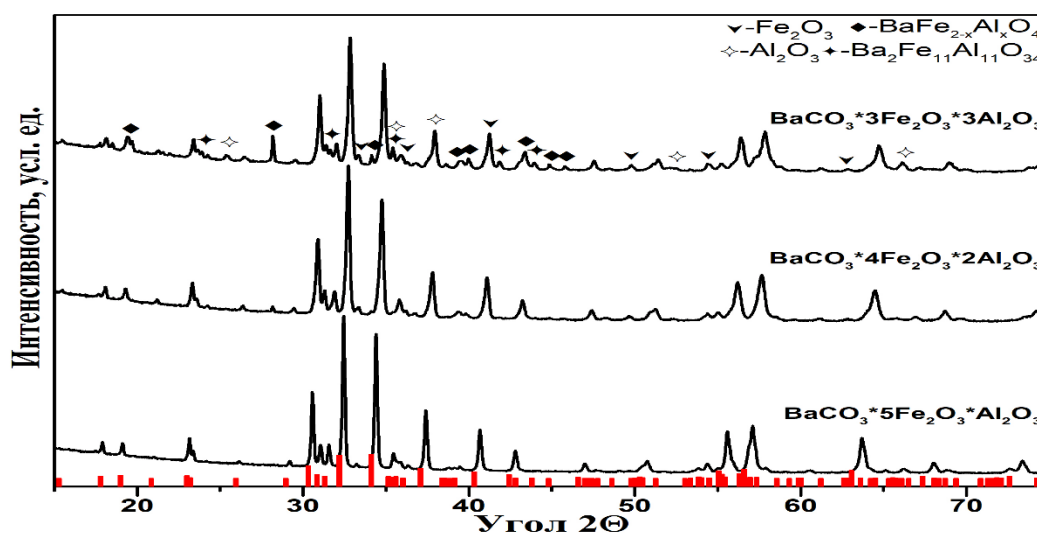


Рисунок 3.21 – Дифрактограммы образцов, прокаленных при $T=1300\text{ }^{\circ}\text{C}$

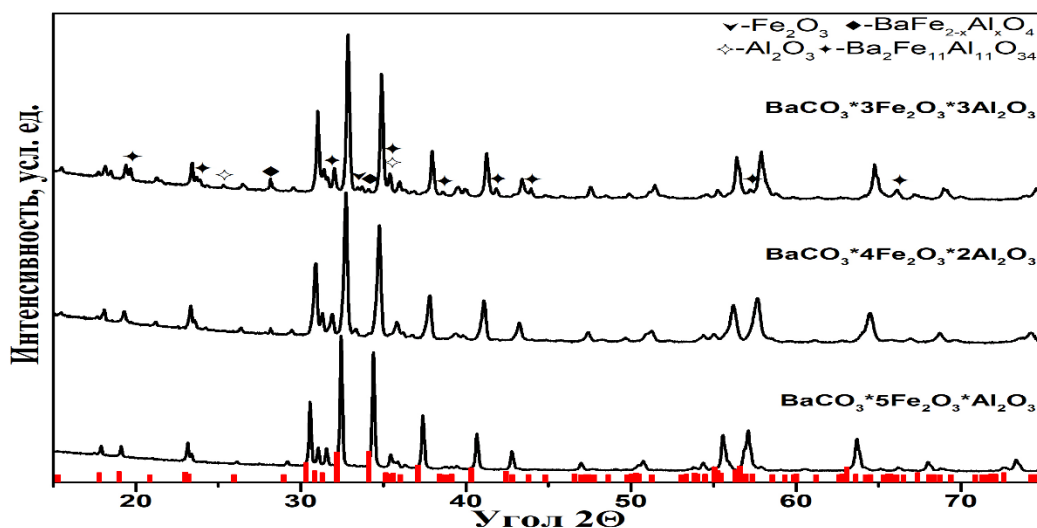


Рисунок 3.22 – Дифрактограммы образцов, прокаленных при $T=1350\text{ }^{\circ}\text{C}$

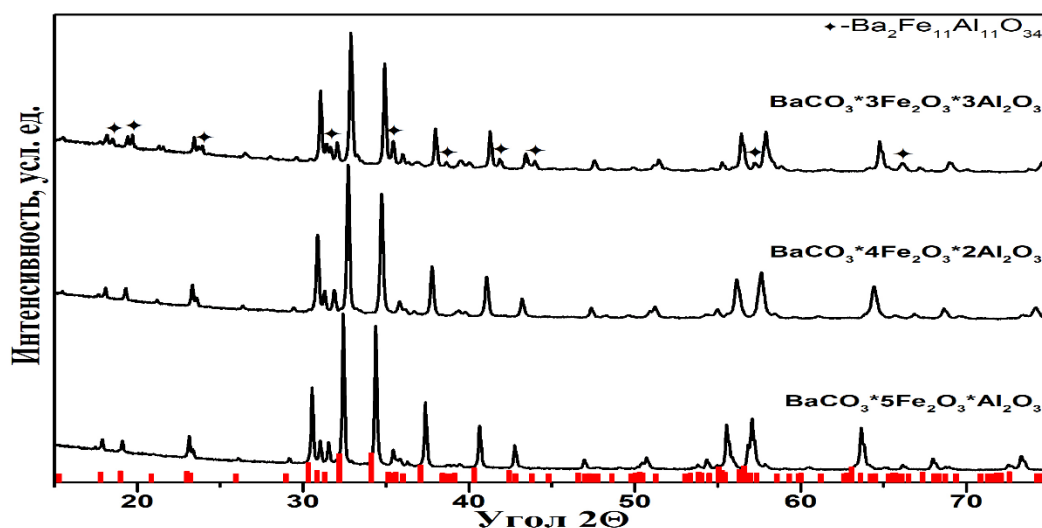


Рисунок 3.23 – Дифрактограммы образцов, прокаленных при $T=1400\text{ }^{\circ}\text{C}$

Анализ дифрактограмм образцов, полученных при комнатной температуре и в интервале температур $200\text{--}1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, позволил выявить механизм ферритизации Al^{3+} -замещенного гексаферрита бария. Схематично его можно представить в следующем виде:

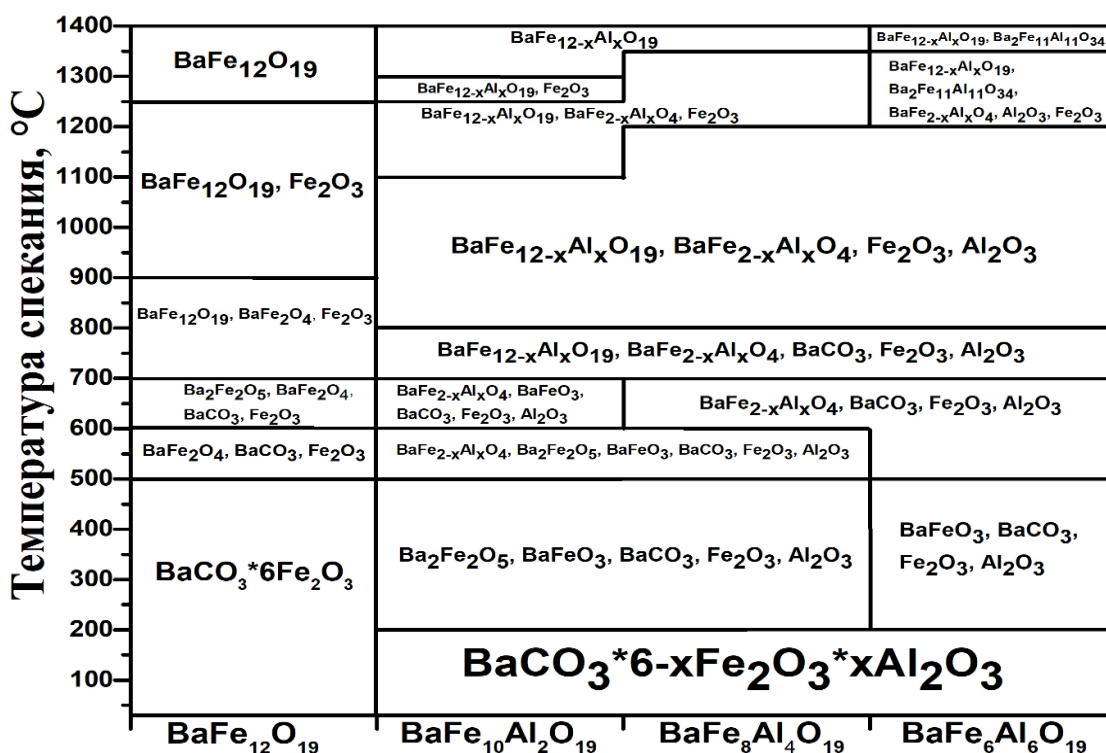
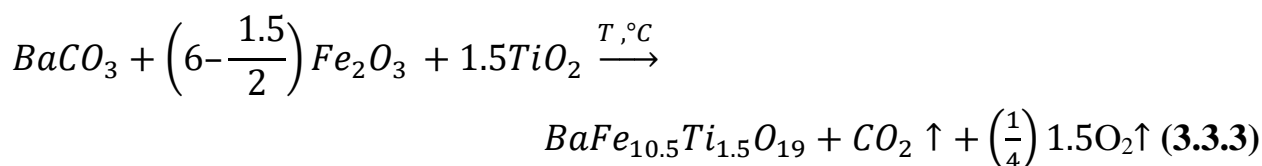
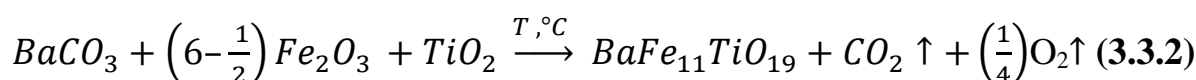
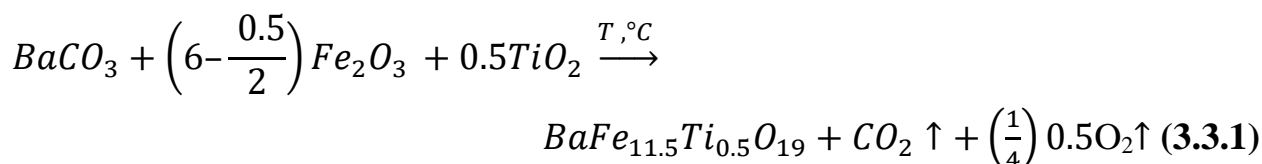
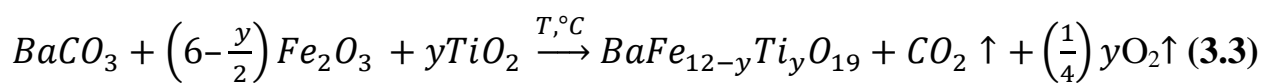


Рисунок 3.24 – Качественный состав фаз, образовавшихся в системе BaCO₃·6-x(Fe₂O₃)·x(Al₂O₃)

3.1.3 Изучение механизма ферритизации гексаферрита бария, замещённого титаном BaFe_{12-y}Ti_yO₁₉

На рисунках 3.25–3.40 представлены дифрактограммы исходных смесей и образцов, прокаленной при температурах 200–1400 °C с шагом 100 и 50 °C. Исходные компоненты оксидов железа Fe₂O₃, титана TiO₂ и карбоната бария BaCO₃ были взяты в следующих стехиометрических соотношениях:



На рисунке 3.25 представлены дифрактограммы механической смеси оксидов железа (III), титана (IV) и карбоната бария, подвергнутой механической гомогенизации без прокаливания.

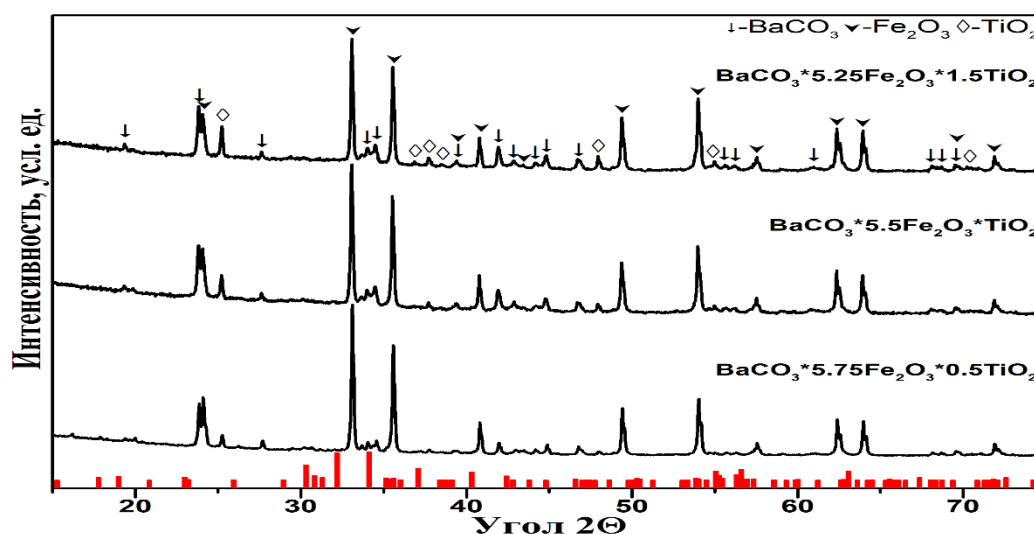


Рисунок 3.25 – Дифрактограммы механической смеси исходных оксидов до прокаливания

По результатам рентгенофазового анализа подтверждено отсутствие химической реакции в исходной смеси при смешении без спекания для образцов $\text{BaFe}_{11,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{11}\text{TiO}_{19}$ и $\text{BaFe}_{10,5}\text{Ti}_{1,5}\text{O}_{19}$. После чего смесь порошков была разделена на нескольких частей для дополнительного спекания в диапазоне температур 200-1400 °С. Данный диапазон температур была выбрано с целью изучения процесса фазообразования при синтезе Ti^{4+} - замещенного гексаферрита бария.

На рисунках 3.26-3.40 представлены дифрактограммы образцов после прокаливания при температурах 200-1400 °С. Согласно данным рисунка 3.26 протекание химических реакции с образованием новых продуктов реакции не наблюдается при температуре 200 °С. Начиная с температуре 400 °С наблюдается начало взаимодействия компонентов с образованием BaTiO_3 [00-074-1963] с перовскитной структурой для всех компонентов (рис. 3.27).

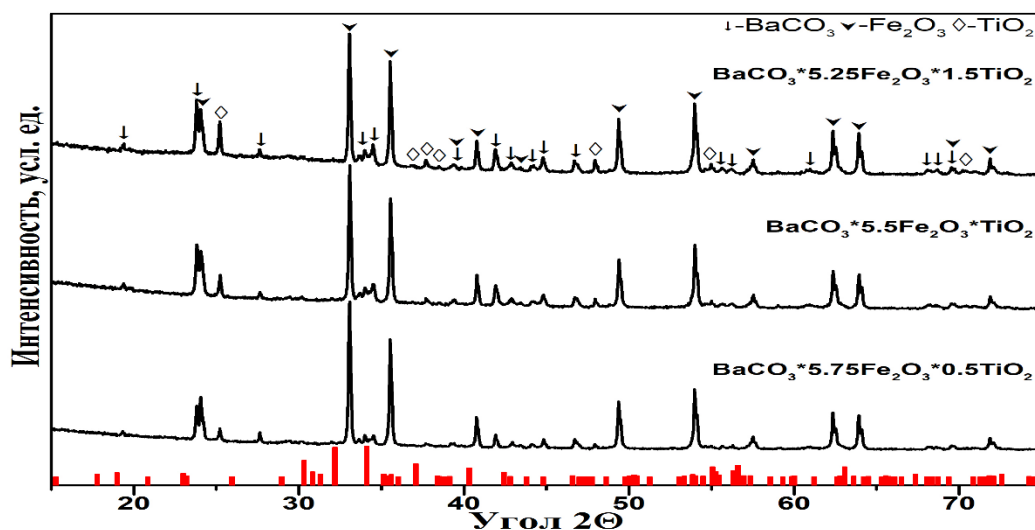


Рисунок 3.26 – Дифрактограммы образцов, прокаленных при $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$

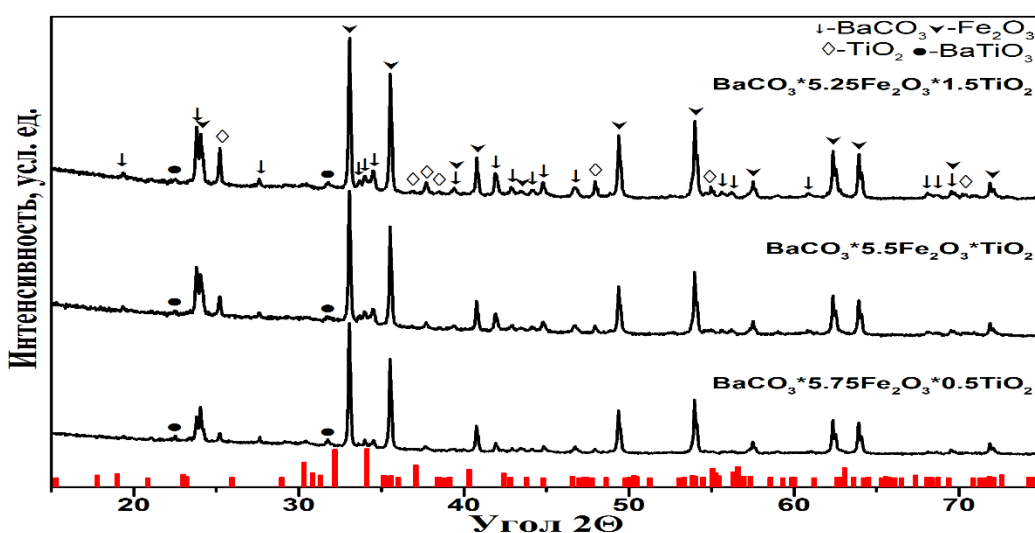


Рисунок 3.27 – Дифрактограммы образцов, прокаленных при $T=400\text{ }^{\circ}\text{C}$

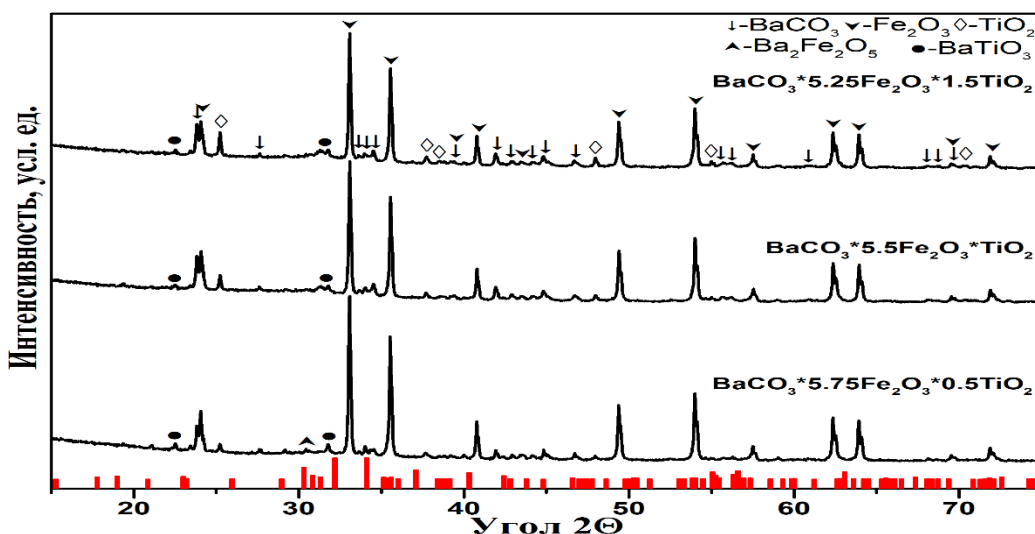


Рисунок 3.28 – Дифрактограммы образцов, прокаленных при $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$

Согласно данным рисунка 3.28 повышение температуры спекания на 100 °С привело к образованию фазы $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ [00-039-0184], кроме BaTiO_3 [00-074-1963], для компонента $\text{BaFe}_{11,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$. Стоит отметить, что при данной температуре в других спеченных образцах не наблюдали образования новых компонентов.

На рисунке 3.29 представлена дифрактограммы образцов спеченных при температуре 600 °С. Согласно данному рисунку можно наблюдать образование феррита бария со структурой шпинеля для всех составов [00-046-0113]. В спеченных образцах состава $\text{BaFe}_{11,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{11}\text{TiO}_{19}$ при температуре 700 °С наблюдается уменьшение интенсивности фазы моноферрита бария, в то время как для $\text{BaFe}_{10,5}\text{Ti}_{1,5}\text{O}_{19}$ она достигает своего минимума без образования новых компонентов до температуре 800 °С. Для $\text{BaFe}_{11,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{11}\text{TiO}_{19}$ при температуре 800 °С наблюдается полное уменьшение фазы TiO_2 в BaTiO_3 за счет которого увеличивается количество фазы BaTiO_3 [00-074-1963] (рис. 3.31).

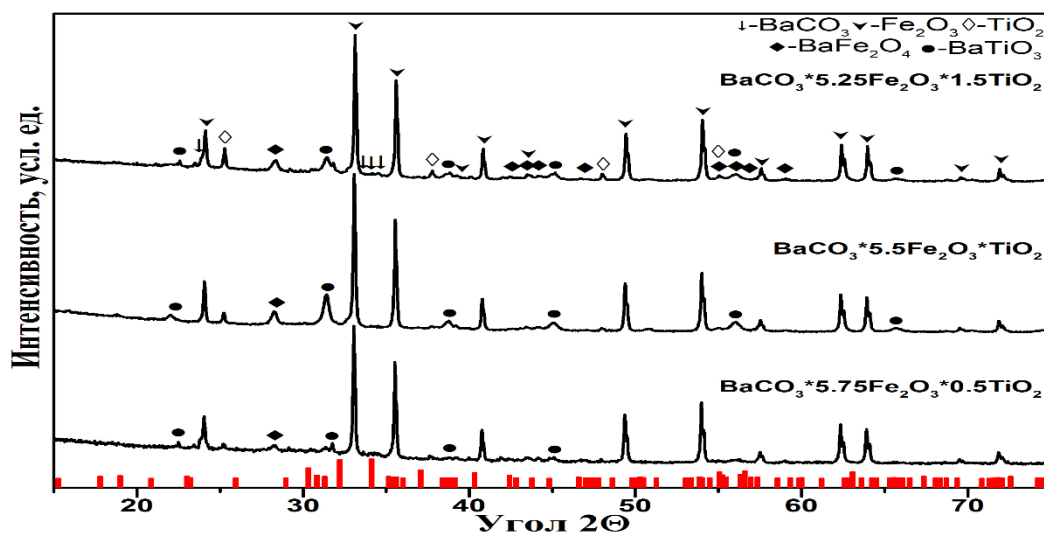


Рисунок 3.29 – Дифрактограммы образцов, прокаленных при $T=600$ °С

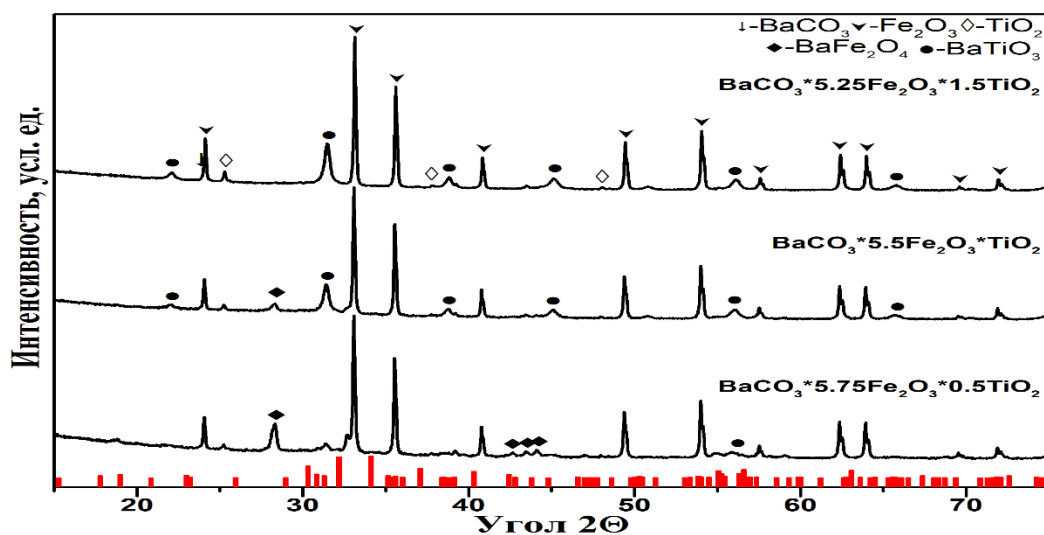


Рисунок 3.30 – Дифрактограммы образцов, прокаленных при $T=700\text{ }^{\circ}\text{C}$

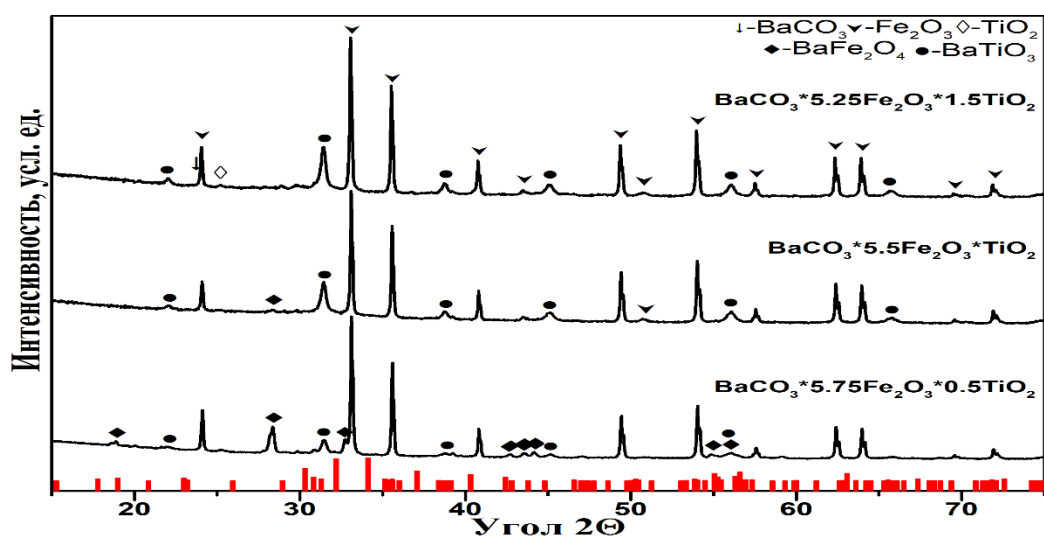


Рисунок 3.31 – Дифрактограммы образцов, прокаленных при $T=800\text{ }^{\circ}\text{C}$

Повышение температуры спекания до $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 3.32) способствовало образованию фазы гексаферрита бария для всех образцов. Но кроме гексаферрита бария ещё наблюдается наличие фаз $\text{Ba}_3\text{Fe}_{21,85}\text{Ti}_{9,15}\text{O}_{53}$ [00-089-4402], $\text{BaTi}_6\text{O}_{13}$ [00-070-1567] для состава $\text{BaFe}_{10,5}\text{Ti}_{1,5}\text{O}_{19}$ и растворение фазы BaFe_2O_4 [00-046-0113] для состава $\text{BaFe}_{11}\text{TiO}_{19}$. Кроме того стоит отметить, что при данной температуре наблюдается полное отсутствие BaCO_3 .

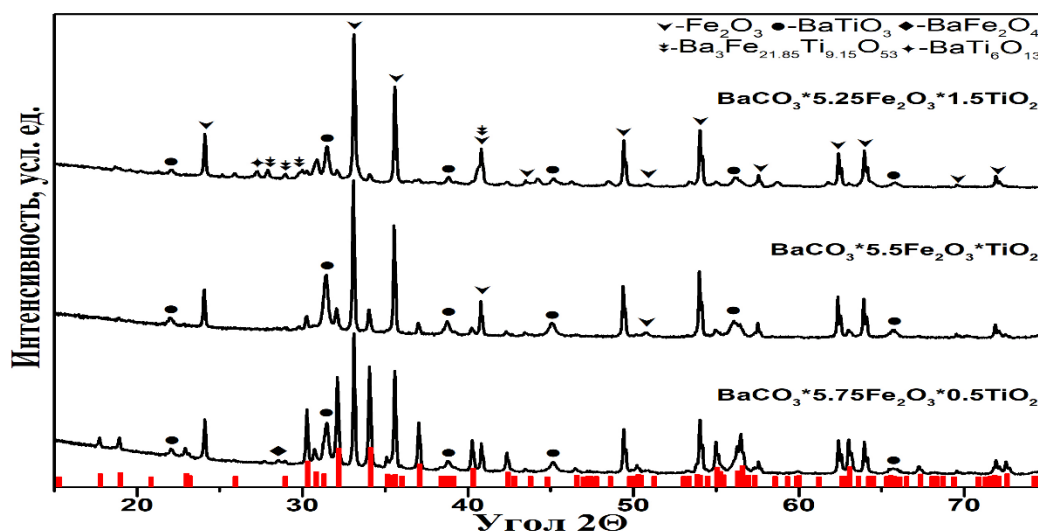


Рисунок 3.32 – Дифрактограммы образцов, прокаленных при $T=900\text{ }^{\circ}\text{C}$

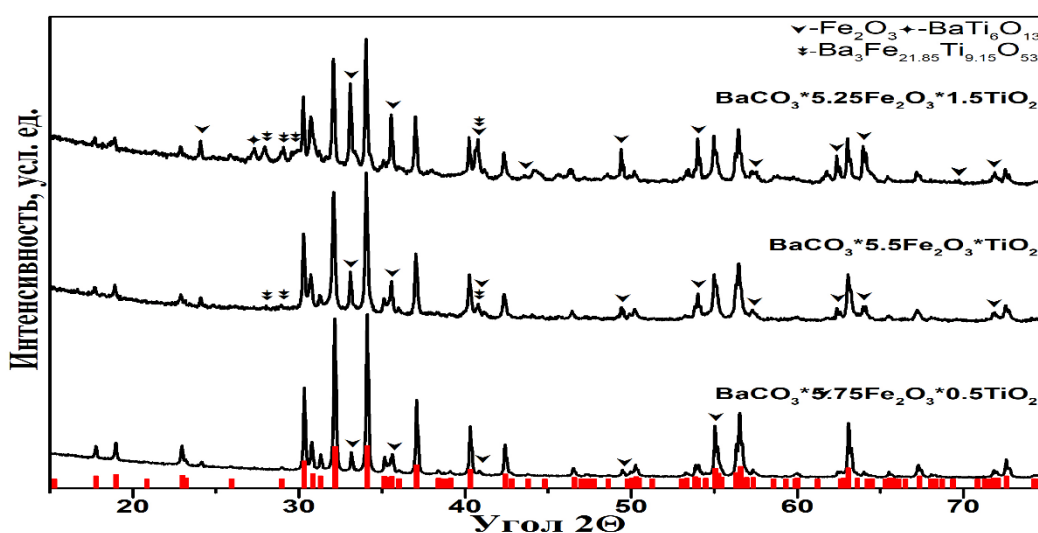


Рисунок 3.33 – Дифрактограммы образцов, прокаленных при $T=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$

Повышение температуры спекания до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ для $\text{BaFe}_{11,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$ привело к растворению фазы BaFe_2O_4 и BaTiO_3 , а для $\text{BaFe}_{10,5}\text{Ti}_{1,5}\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{10,5}\text{Ti}_{1,5}\text{O}_{19}$ к растворению фазы BaTiO_3 . Стоит отметить, что для $\text{BaFe}_{11}\text{TiO}_{19}$ кроме растворения фазы BaTiO_3 наблюдается образование новых фаз состава $\text{Ba}_3\text{Fe}_{21,85}\text{Ti}_{9,15}\text{O}_{53}$ [00-089-4402] (рис. 3.33). Согласно рисунку 3.34 повышение температуры синтеза для состава $\text{BaFe}_{10,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$ привело к растворению фазы $\text{BaTi}_6\text{O}_{13}$.

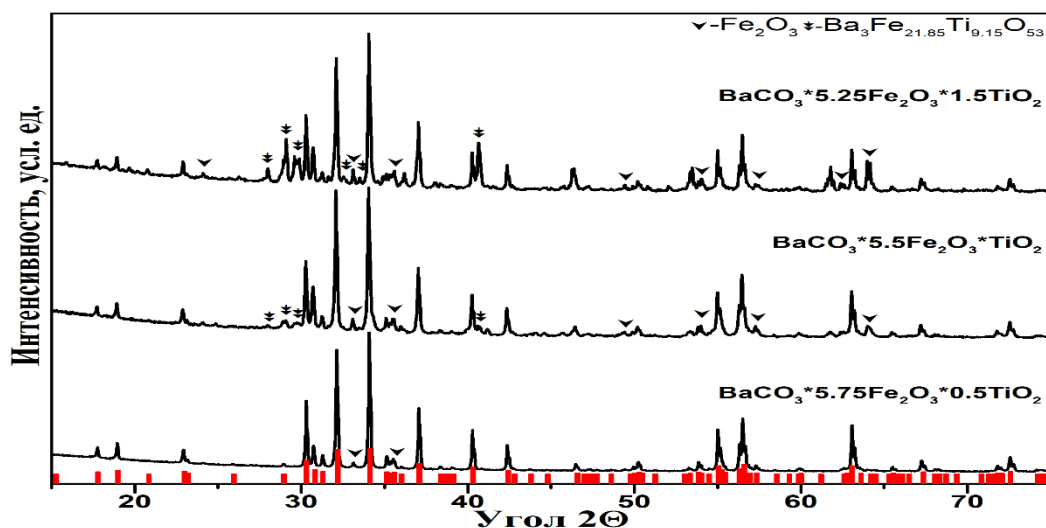


Рисунок 3.34 – Дифрактограммы образцов, прокаленных при $T=1100\text{ }^{\circ}\text{C}$

На рисунках 3.35-3.36 представлены дифрактограммы спеченных образцов при температуре 1150 - 1200 °С. Как видно из данных рисунков интенсивности примесных фаз Fe_2O_3 для $\text{BaFe}_{11,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$ и Fe_2O_3 , $\text{Ba}_3\text{Fe}_{21,85}\text{Ti}_{9,15}\text{O}_{53}$ для $\text{BaFe}_{11}\text{TiO}_{19}$ уменьшаются до минимума.

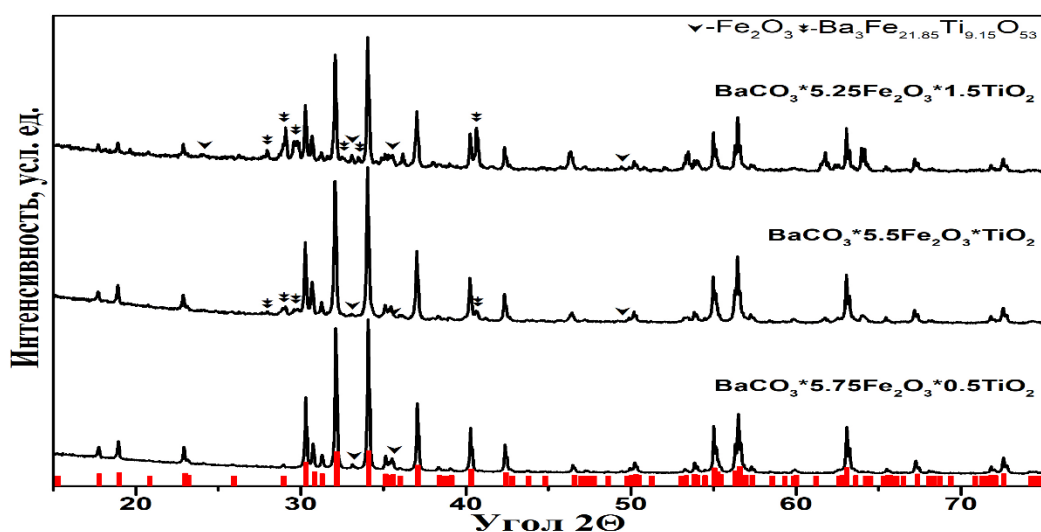


Рисунок 3.35 – Дифрактограммы образцов, прокаленных при $T=1150\text{ }^{\circ}\text{C}$

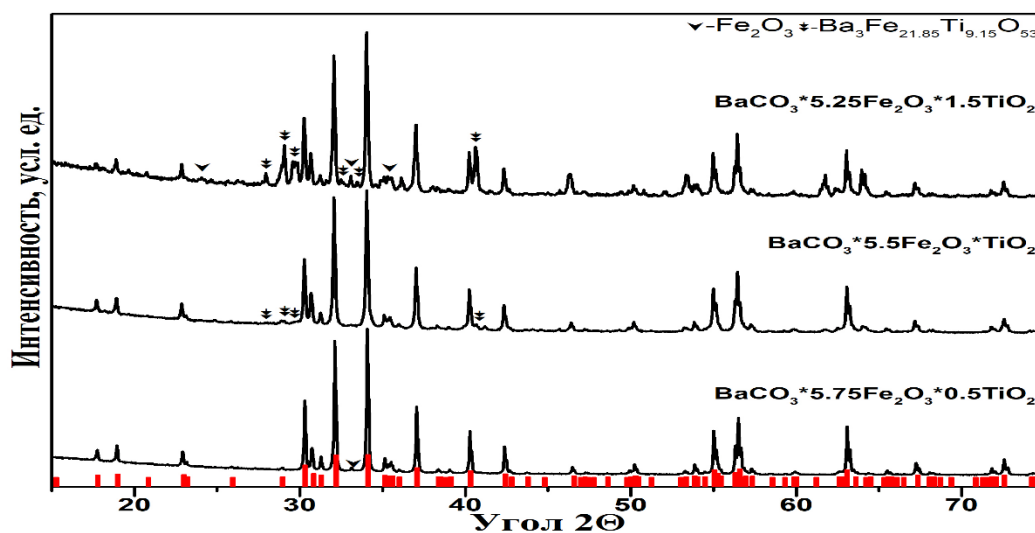


Рисунок 3.36 – Дифрактограммы образцов, прокаленных при $T=1200\text{ }^\circ\text{C}$

Согласно рисунков 3.37-3.40, повышение температур на $50\text{ }^\circ\text{C}$ и выше ($1250 - 1400\text{ }^\circ\text{C}$) привело к образованию монофазных образцов $\text{BaFe}_{11.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{11}\text{TiO}_{19}$. Согласно результатам рентгенофазового анализа в случае $\text{BaFe}_{10.5}\text{Ti}_{1.5}\text{O}_{19}$ повышение температуры синтеза до $1350 - 1400\text{ }^\circ\text{C}$ привело к растворению фазы Fe_2O_3 .

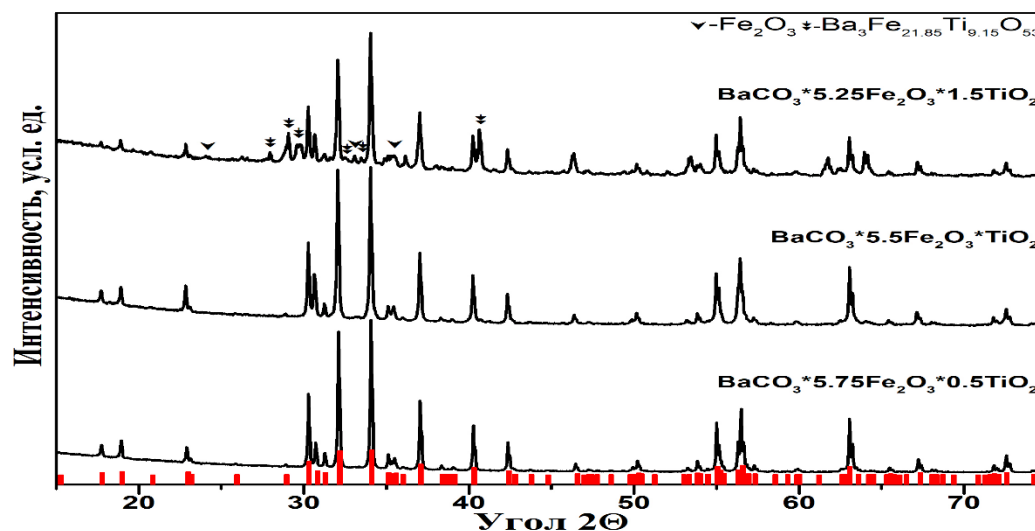


Рисунок 3.37 – Дифрактограммы образцов, прокаленных при $T=1250\text{ }^\circ\text{C}$

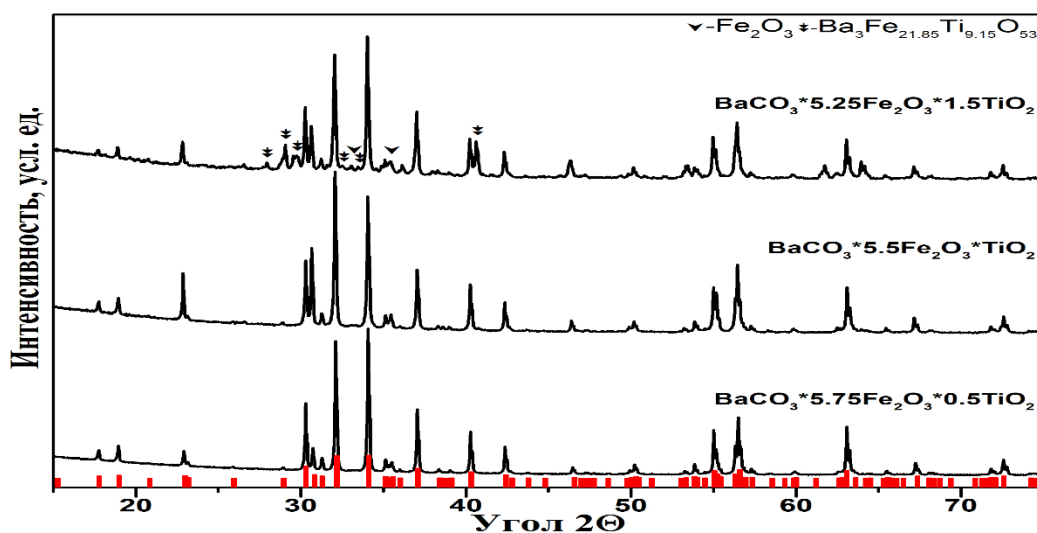


Рисунок 3.38 – Дифрактограммы образцов, прокаленных при $T=1300$ °C

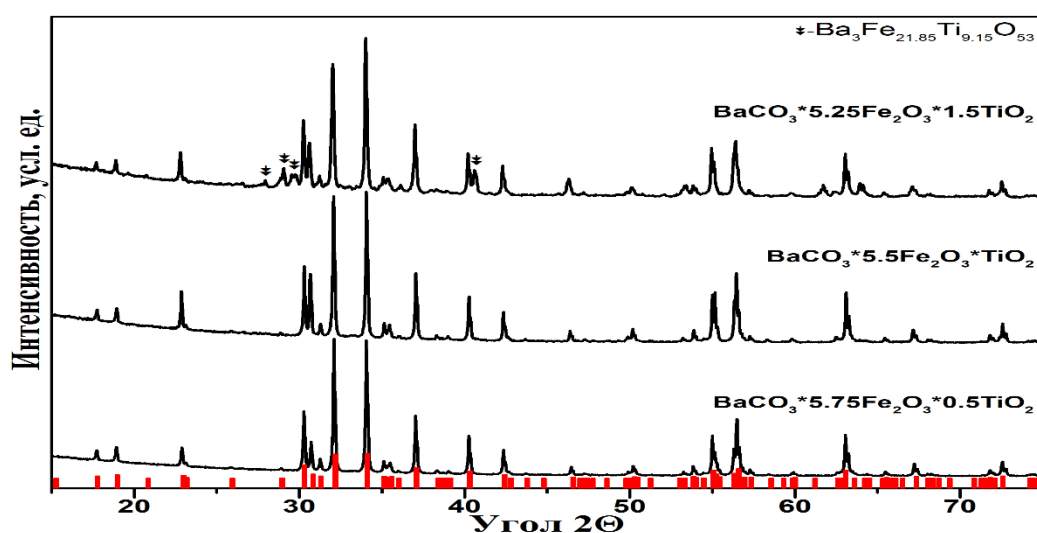


Рисунок 3.39 – Дифрактограммы образцов, прокаленных при $T=1350$ °C

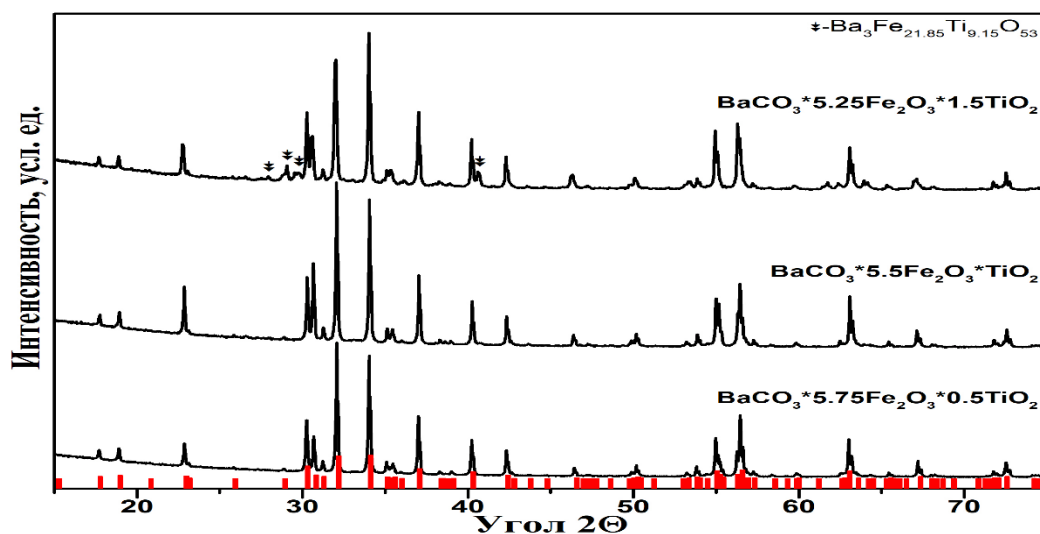


Рисунок 3.40 – Дифрактограммы образцов, прокаленных при $T=1400$ °C

Анализ дифрактограмм смесей исходных компонентов до и после спеканий в интервале температур 200 – 1400 °С позволил выявить механизм ферритизации Ti^{4+} -замещенного гексаферрита бария. Схематично процесс ферритизации представлен на рисунке 3.41.

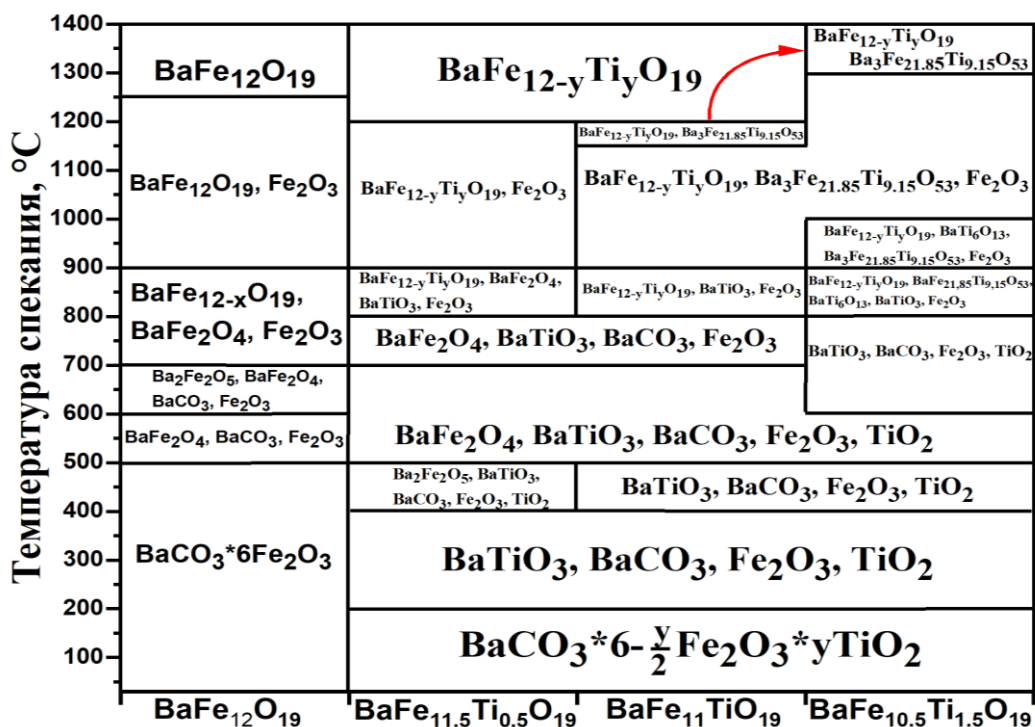


Рисунок 3.41 – Схема иллюстрирующая качественный состав фаз в системе $BaCO_3 \cdot 6 - \frac{y}{2}(Fe_2O_3) \cdot y(TiO_2)$

3.2 Изучение кинетики образования $BaFe_{12}O_{19}$ и $BaFe_9Al_3O_{19}$ при температуре 1400 °С

Согласно результатам исследований, представленных в работах [38, 76, 77, 85, 122, 124, 153, 174, 175], оптимальные температура и время выдержки для получения монофазного гексагонального феррита твердофазным методом находится в диапазоне 1000-1400 °С и 2-24 часов. Исходя из этого для проведения экспериментальной работы с целью изучения кинетики образования гексаферрита бария и замещенного гексаферрита бария была выбрана максимальная температура 1400 °С.

На рисунках 3.42-3.47 представлены дифрактограммы образцов $BaFe_{12}O_{19}$ и $BaFe_9Al_3O_{19}$, спеченных при температуре 1400 °С с различным

временем изотермической выдержки (1-3-15-30-минут, 1-3-4-5-12-48-часов). Штрихграммами на рисунках обозначены положения рентгеновских рефлексов в гексаферрите бария, взятые из литературного источника ICSD [00-074-1121].

Согласно результатам экспериментальной работы (рис. 3.42-3.44) для получения монофазного гексаферрита бария при температуре 1400 °С достаточно трехминутной изотермической выдержки. При увеличении времени выдержки не наблюдается изменения фазового состава и кристаллической структуры (рис. 3.42-3.44).

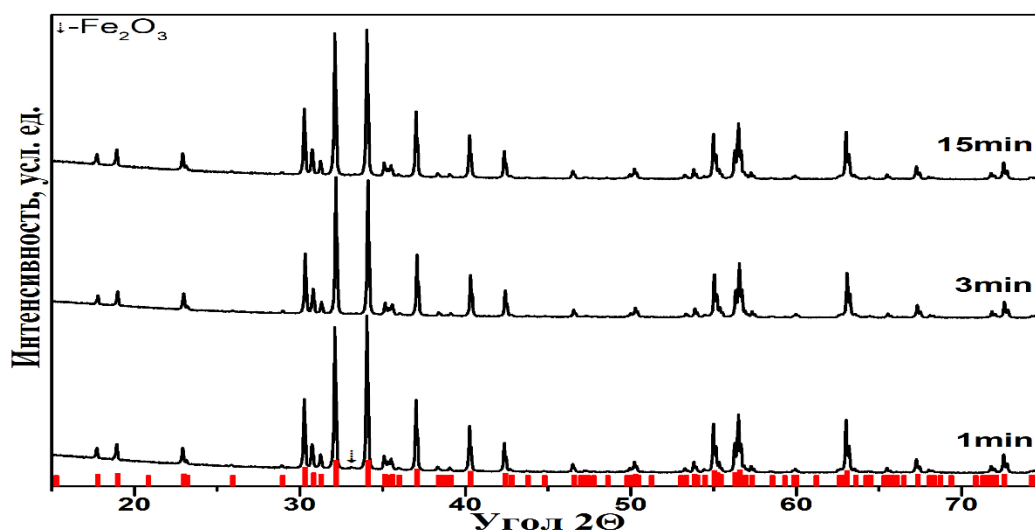


Рисунок 3.42 – Дифрактограммы образцов, прокаленных при $T=1400$ °С

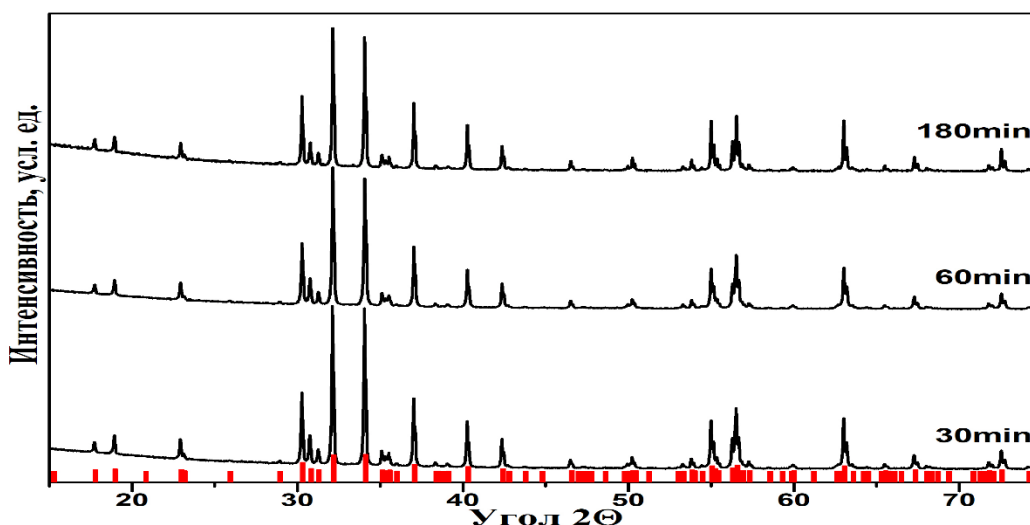


Рисунок 3.43 – Дифрактограммы образцов, прокаленных при $T=1400$ °С

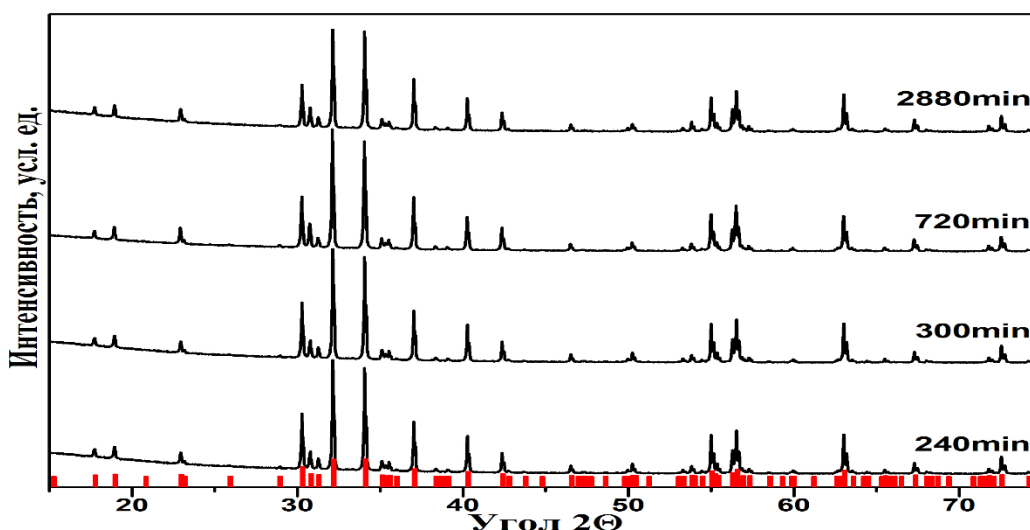


Рисунок 3.44 – Дифрактограммы образцов, прокаленных при $T=1400\text{ }^{\circ}\text{C}$

При времени выдержки 1 минута во время спекания стехиометрическая смесь $\text{BaCO}_3 \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ образует феррит барий со структурой магнетоплюмбита; однако присутствуют исходные компоненты, в частности, установлено наличие Fe_2O_3 [00-087-1166].

В случае $\text{BaFe}_9\text{Al}_3\text{O}_{19}$ при времени изотермической выдержки начиная с одной минуты, как и в случае $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, наблюдается образование феррита бария со структурой магнетоплюмбита с вторичной фазой Al_2O_3 [00-082-1467]. С увеличением времени изотермической выдержки при данной температуре ($1400\text{ }^{\circ}\text{C}$) массовый процент основной фазы увеличивается с 83,2 % (1-минута) до 100 % (4 часа) (рис. 3.45-3.47).

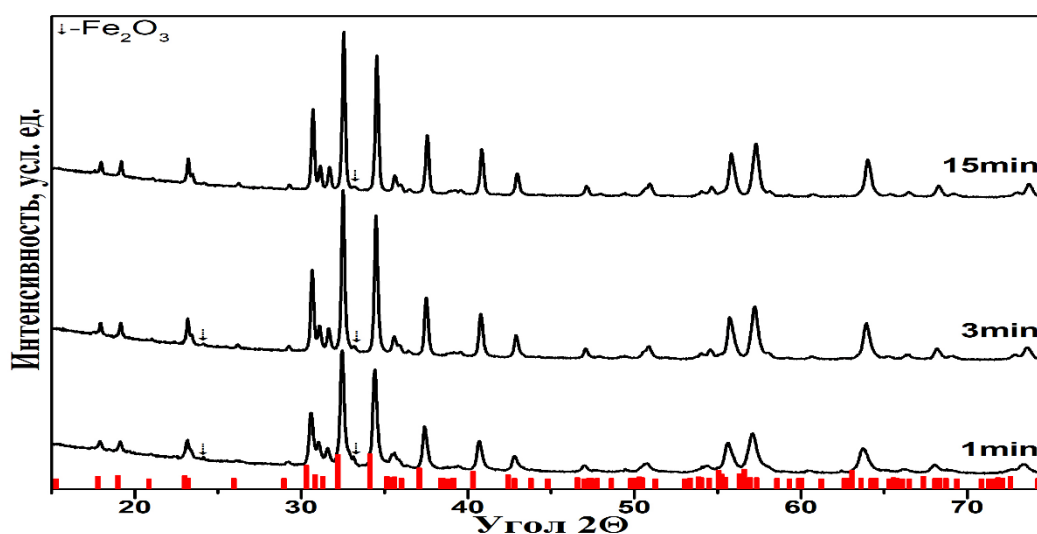


Рисунок 3.45 – Дифрактограммы образцов, прокаленных при $T=1400\text{ }^{\circ}\text{C}$

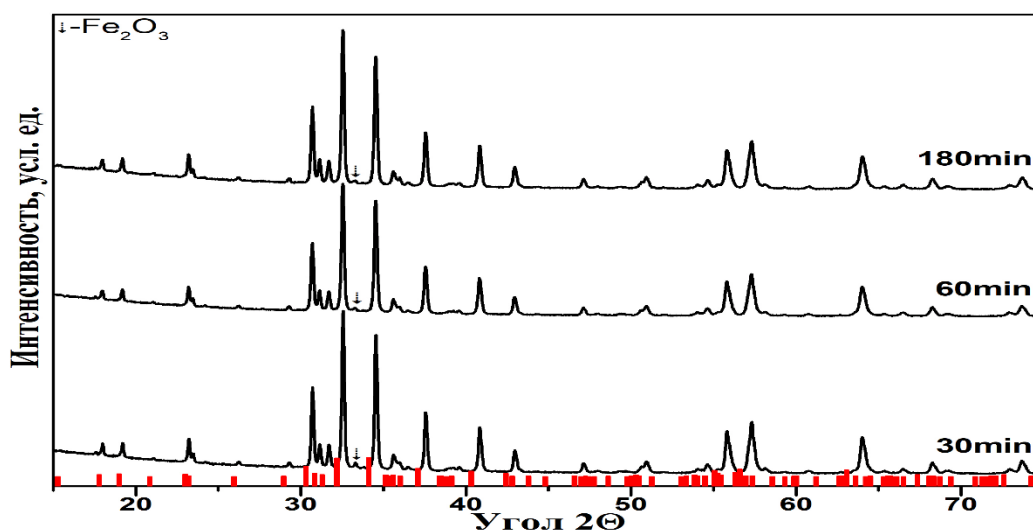


Рисунок 3.46 – Дифрактограммы образцов, прокаленных при $T=1400\text{ }^{\circ}\text{C}$

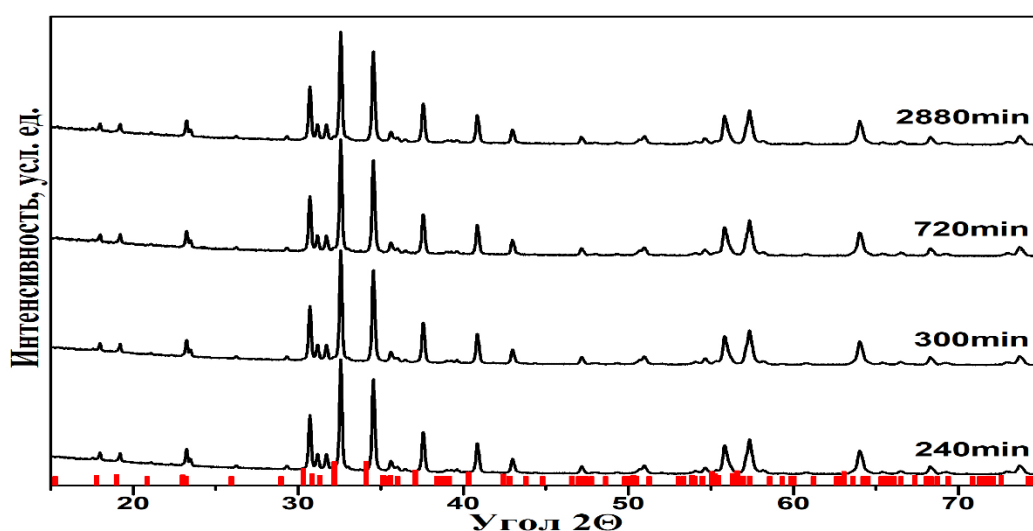


Рисунок 3.47 – Дифрактограммы образцов, прокаленных при $T=1400\text{ }^{\circ}\text{C}$

Стоит отметить, что при больших времени изотермической выдержки в структуре получаемого материала ($\text{BaFe}_9\text{Al}_3\text{O}_{19}$) не наблюдается изменений, таким образом, получаемый материал достигает равновесного состояния.

На основании проведенного рентгенофазового анализа перечисленных выше образцов, спеченных при разном времени выдержки, было рассчитано содержание фазы гексаферрита в образце. Зависимость содержания гексаферрита в образце от времени синтеза представлен на рис. 3.48.

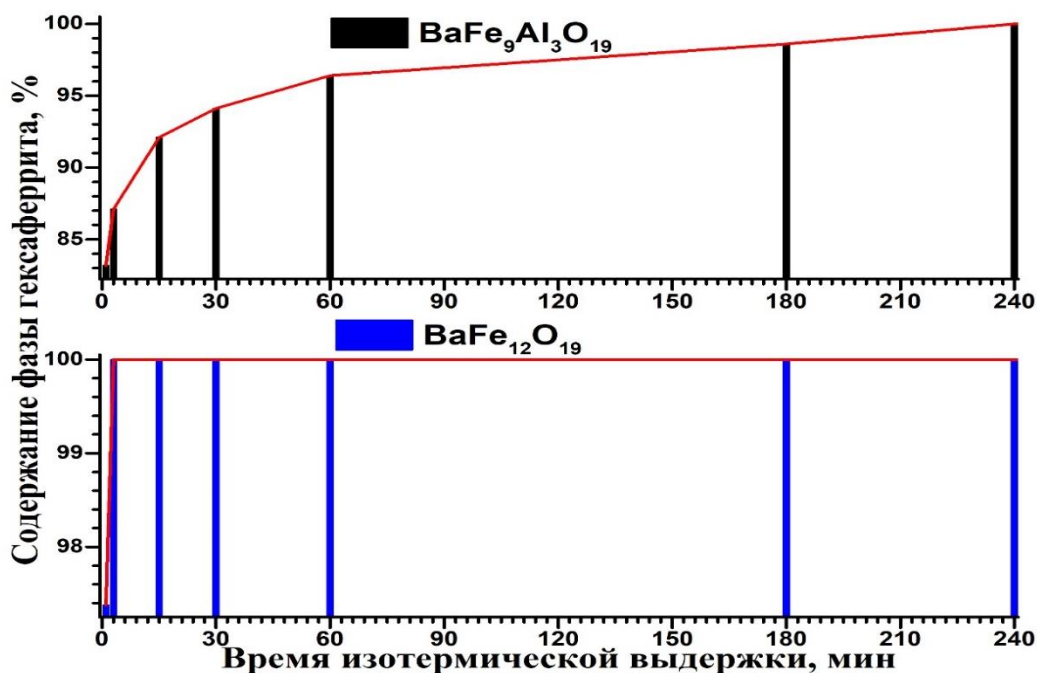


Рисунок 3.48 – Зависимость содержания фазы гексаферрита от времени выдержки

Выводы по третьей главе

Третья глава диссертационной работы посвящена изучению процесса ферритизации и кинетики образования гексаферрита бария и замещенного гексаферрита бария с целью определения оптимальной температуры синтеза и времени выдержки для получения монофазных материалов и установления механизма образования ферритов данного типа.

Для изучения процесса ферритизации были выбраны следующие составы: BaFe₁₂O₁₉, BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ (x=2, 4 и 6) и BaFe_{12-y}Ti_yO₁₉ (y=0,5, 1 и 1,5). После подготовки составов их спекали при разных температурах в диапазоне 200-1400 °С с шагом 100 и 50 °С. Согласно проведенной экспериментальной работе оптимальная температура для синтеза данных компонентов находится в диапазоне 1300 - 1400 °С. Точное значение температуры зависит от состав материала. При более низких температурах наблюдается побочные фазы.

Для исследования кинетики образования феррита данного типа были выбраны следующие составы: BaFe₁₂O₁₉, BaFe₉Al₃O₁₉. Данные образцы были спечены при температуре 1400 °С с разным временем выдержки (от 1 минуты

до 48 часов). Начиная с одной минуты времени выдержки наблюдается протекание химических реакций до 97,5% для состава $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и 83,2% для $\text{BaFe}_9\text{Al}_3\text{O}_{19}$. Увеличение времени выдержки до трёх минут приводит к образованию $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ без вторичных фаз. При увеличении времени выдержки данный компонент достигает равновесное состояние. Для состава $\text{BaFe}_9\text{Al}_3\text{O}_{19}$ монофазный компонент образуется при времени выдержки 4-часов. При меньшем времени выдержки присутствуют вторичные фазы, в виде Al_2O_3 . Увеличении времени выдержки для данного образца, как и в случае $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ приводит к равновесное состояние.

Глава IV. Изучение структуры и магнитных свойств монозамещенного гексаферрита бария

4.1 Структура и свойства твердых растворов состава $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$, где $x=0-6$

4.1.1 Рентгенофазовый анализ

Путем сопоставления дифракционных максимумов и определения их принадлежности структуре гексаферриту магнетоплюмбитного типа по данным рентгеновских лучей был проведен качественный анализ экспериментальных образцов гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x=0-6$). Результаты фазового анализа твердых растворов (спеченных образцов при температуре 1400 °С) по методу Ритвельда с использованием пакета программ FullProf (PDXL) представлены на рисунке 4.1.

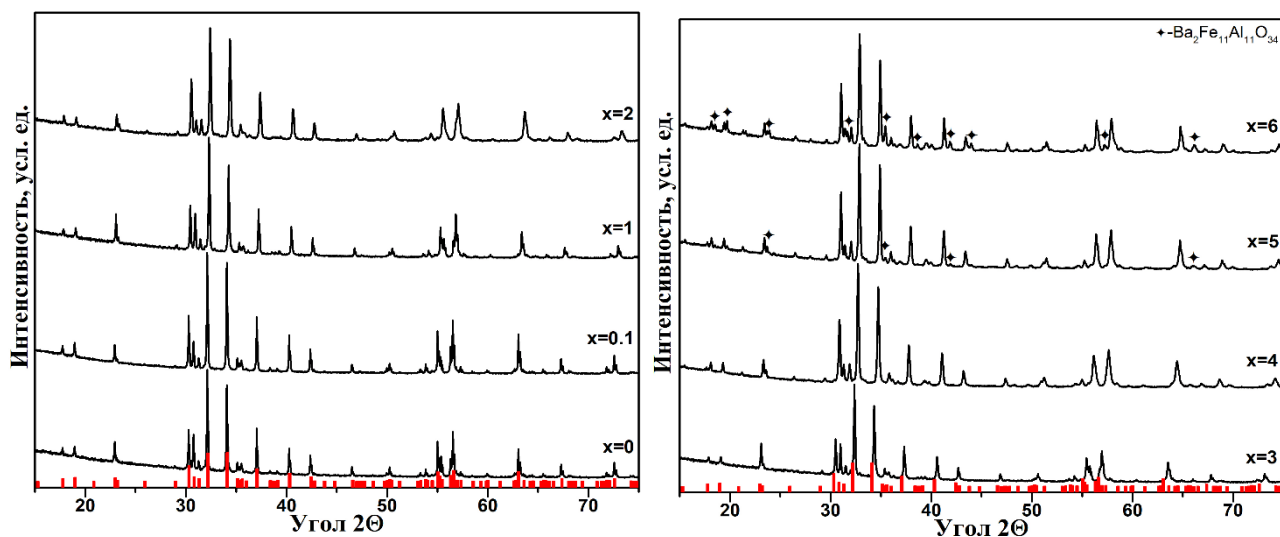


Рисунок 4.1 – Спектр рентгеновской дифракции образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$

Согласно рентгенофазовому анализу образцы со степенями замещения $x=0-4$ являются монофазными (рис. 4.1), имеют гексагональную кристаллическую структуру магнетоплюмбита с пространственной группой $R\bar{6}_3/mmc$ (194) [00-074-1121]. Начиная с состава $\text{BaFe}_7\text{Al}_5\text{O}_{19}$ кроме основной фаз наблюдается образование примесных фаз, относящим к гексагональным $\text{Ba}_2\text{Fe}_{11}\text{Al}_{11}\text{O}_{34}$ с пространственной группой ($R\bar{6}_3/mmc$) [00-071-1812]. С

повышении концентрации Al^{3+} в структуре гексаферрита бария ($BaFe_6Al_6O_{19}$), наблюдается увеличение интенсивности примесной фазы.

Зависимости параметров кристаллической решетки для Al^{3+} - замещенного гексаферрита бария приведены на рисунке 4.2. Данные параметры были рассчитаны по данным порошковых дифрактограмм. Объем кристаллической решетки образцов был посчитан по формуле 4.1:

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \quad (4.1)$$

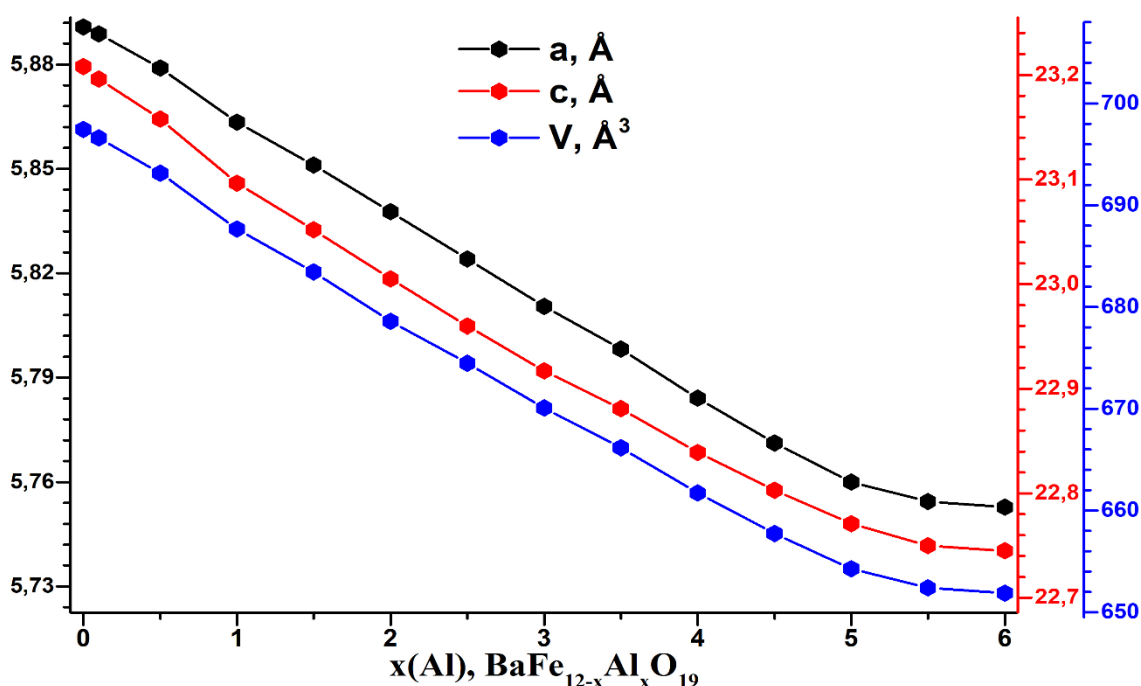


Рисунок 4.2 – Зависимость параметры кристаллической решетки от $x(Al^{3+})$, для образцов $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$

Из рисунка 4.2 видно, что увеличение степени замещения ионов Fe^{3+} ионами Al^{3+} приводит к монотонному уменьшению параметров и объема кристаллической структуры для образцов $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ ($x=0-6$), что проявляется в сдвиге рентгеновских рефлексов в сторону больших углов (рис. 4.1). Такое поведение в данном случае связано с ионным радиусом замещающего иона [Fe^{3+} (0,645Å)] и ионов заместителя [Al^{3+} (0,530Å)] [133]. Для образцов твердых растворов $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ ($x=0-6$) в таблице 4.1 приведены численные значения параметров и объема кристаллической решетки.

Таблица 4.1 – Параметры кристаллической решетки и объем кристаллической решетки образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$

№	Химическая формула	T=1400 °C			
		<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>c/a</i>	<i>V</i> , Å ³
1	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [52]	5,8930	23,194	3,9359	697,556
2	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	5,8908 (5)	23,2081 (19)	3,9397	697,46 (10)
3	$\text{BaFe}_{11,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_{19}$	5,8888 (7)	23,1961 (6)	3,9390	696,62 (6)
4	$\text{BaFe}_{11,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{19}$	5,8790 (3)	23,579 (14)	3,9391	693,16 (7)
5	$\text{BaFe}_{11}\text{AlO}_{19}$	5,8634 (4)	23,966 (16)	3,9391	687,67 (16)
6	$\text{BaFe}_{10,5}\text{Al}_{1,5}\text{O}_{19}$	5,8511 (5)	23,052 (2)	3,9398	683,46 (10)
7	$\text{BaFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$	5,8377 (5)	23,005 (2)	3,9408	678,96 (10)
8	$\text{BaFe}_{9,5}\text{Al}_{2,5}\text{O}_{19}$	5,8241 (5)	22,960 (2)	3,9422	674,47 (11)
9	$\text{BaFe}_9\text{Al}_3\text{O}_{19}$	5,8105 (6)	22,917 (2)	3,9441	670,08 (11)
10	$\text{BaFe}_{8,5}\text{Al}_{3,5}\text{O}_{19}$	5,7982 (7)	22,881 (3)	3,9462	666,17 (14)
11	$\text{BaFe}_8\text{Al}_4\text{O}_{19}$	5,7841 (9)	22,839 (4)	3,9486	661,72 (18)
12	$\text{BaFe}_{7,5}\text{Al}_{4,5}\text{O}_{19}$	5,7712 (8)	22,803 (4)	3,9512	657,74 (17)
13	$\text{BaFe}_7\text{Al}_5\text{O}_{19}$	5,7600 (8)	22,771 (3)	3,9533	654,27 (16)
14	$\text{BaFe}_{6,5}\text{Al}_{5,5}\text{O}_{19}$	5,7544 (5)	22,750 (2)	3,9535	652,39 (10)
15	$\text{BaFe}_6\text{Al}_6\text{O}_{19}$	5,7528 (6)	22,745 (2)	3,9537	651,88 (12)

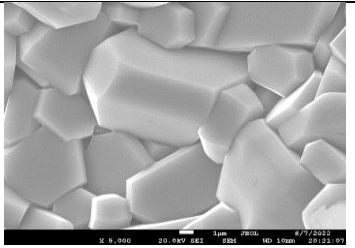
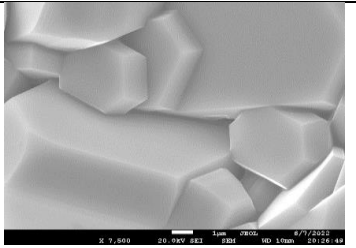
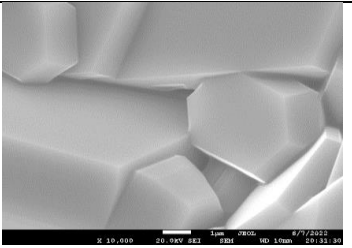
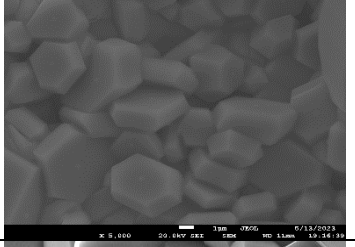
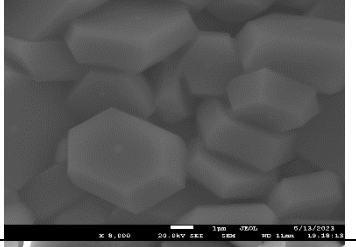
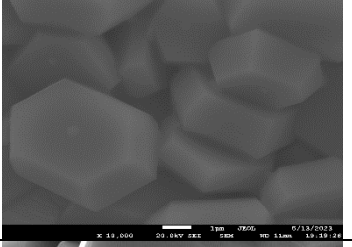
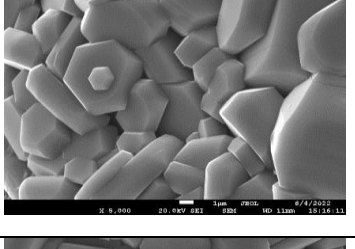
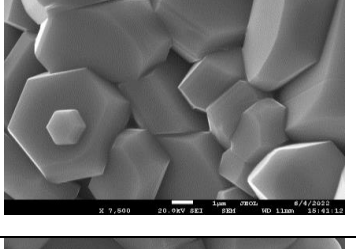
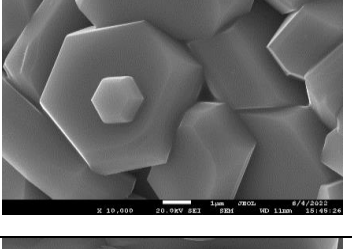
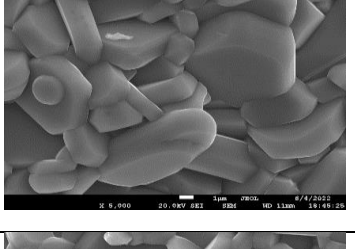
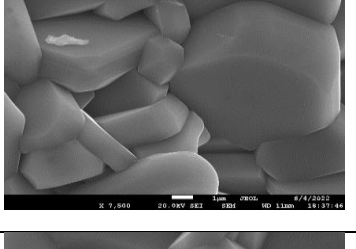
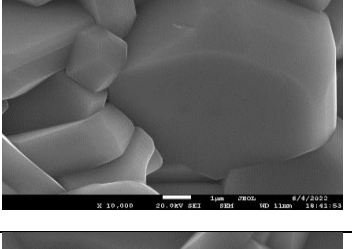
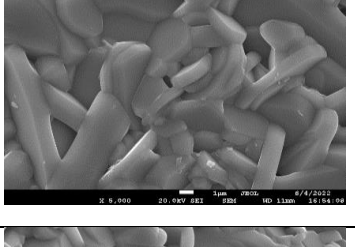
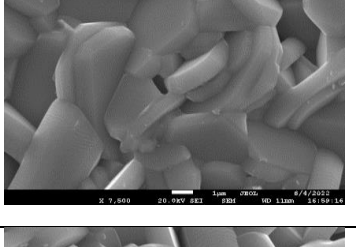
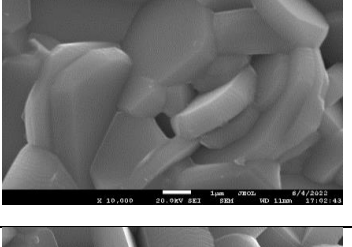
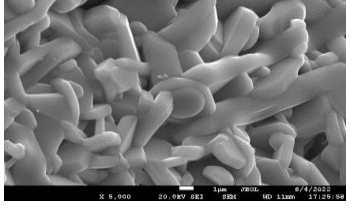
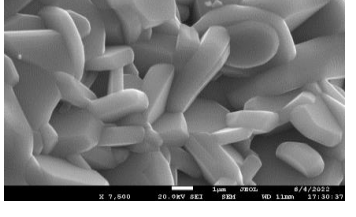
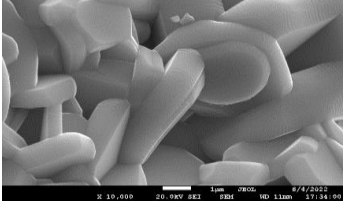
Согласно Verstegen J.M.P.J. и Wagner T.R [176, 177] для качественной оценки структуры материалов со структурой магнетоплюмбита можно использовать соотношение параметров кристаллической решетки, то есть соотношение параметров *c/a*. Для твердых растворов данного типа соотношение параметров *c/a* должно находиться в диапазоне 3,915-3,963, что соответствует данным таблице 4.1, и подтверждает сохранение исходного типа структуры.

4.1.2 Рентгеноспектральный и электронно-микроскопический анализ

Химический состав и морфологии поверхности образцов после отжига при температуре 1400 °С исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным спектрометром. В таблице 4.2 приведены средние значения химического состава полученных образцов в атомных процентах. Согласно элементному анализу химический состав полученных образцов соответствует расчетной формуле шихтовки. Изображения микроструктуры исследуемых образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x=0-6$), представлены на рисунке 4.3.

Таблица 4.2 – Элементный анализ полученных образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$

№	Заданная формула	Атомный процент существующих элементов				Полученная формула
		Ba	Fe	Al	O	
1	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	3,72	42,63	-	53,66	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$
2	$\text{BaFe}_{11,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_{19}$	3,68	43,86	0,41	52,05	$\text{BaFe}_{11,89}\text{Al}_{0,11}\text{O}_{19}$
3	$\text{BaFe}_{11,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{19}$	3,93	42,64	1,92	51,95	$\text{BaFe}_{11,48}\text{Al}_{0,52}\text{O}_{19}$
4	$\text{BaFe}_{11}\text{Al}\text{O}_{19}$	3,7	39,09	3,79	53,43	$\text{BaFe}_{10,94}\text{Al}_{1,06}\text{O}_{19}$
5	$\text{BaFe}_{10,5}\text{Al}_{1,5}\text{O}_{19}$	3,67	38,51	5,23	52,59	$\text{BaFe}_{10,57}\text{Al}_{1,43}\text{O}_{19}$
6	$\text{BaFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$	3,75	36,24	6,96	53,05	$\text{BaFe}_{10,07}\text{Al}_{1,93}\text{O}_{19}$
7	$\text{BaFe}_{9,5}\text{Al}_{2,5}\text{O}_{19}$	3,62	33,62	8,73	54,03	$\text{BaFe}_{9,53}\text{Al}_{2,47}\text{O}_{19}$
8	$\text{BaFe}_9\text{Al}_3\text{O}_{19}$	3,68	32,46	10,29	53,57	$\text{BaFe}_{9,11}\text{Al}_{2,89}\text{O}_{19}$
9	$\text{BaFe}_{8,5}\text{Al}_{3,5}\text{O}_{19}$	3,60	29,94	11,74	54,72	$\text{BaFe}_{8,62}\text{Al}_{3,38}\text{O}_{19}$
10	$\text{BaFe}_8\text{Al}_4\text{O}_{19}$	3,55	27,88	13,70	54,87	$\text{BaFe}_{8,05}\text{Al}_{3,95}\text{O}_{19}$
11	$\text{BaFe}_{8,5}\text{Al}_{4,5}\text{O}_{19}$	3,72	26,90	15,16	54,22	$\text{BaFe}_{7,68}\text{Al}_{4,32}\text{O}_{19}$
12	$\text{BaFe}_7\text{Al}_5\text{O}_{19}$	3,61	24,47	17,14	54,78	$\text{BaFe}_{7,06}\text{Al}_{4,94}\text{O}_{19}$
13	$\text{BaFe}_{6,5}\text{Al}_{5,5}\text{O}_{19}$	3,54	22,18	18,71	55,57	$\text{BaFe}_{6,51}\text{Al}_{5,49}\text{O}_{19}$
14	$\text{BaFe}_6\text{Al}_6\text{O}_{19}$	3,59	21,09	20,15	55,17	$\text{BaFe}_{6,14}\text{Al}_{5,86}\text{O}_{19}$

Молекулярная формула	Микрофотографии образцов при разных увеличении		
	5000x	7500x	10000x
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$			
$\text{BaFe}_{11,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_{19}$			
$\text{BaFe}_{11,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{19}$			
$\text{BaFe}_{11}\text{AlO}_{19}$			
$\text{BaFe}_{10,5}\text{Al}_{1,5}\text{O}_{19}$			
$\text{BaFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$			

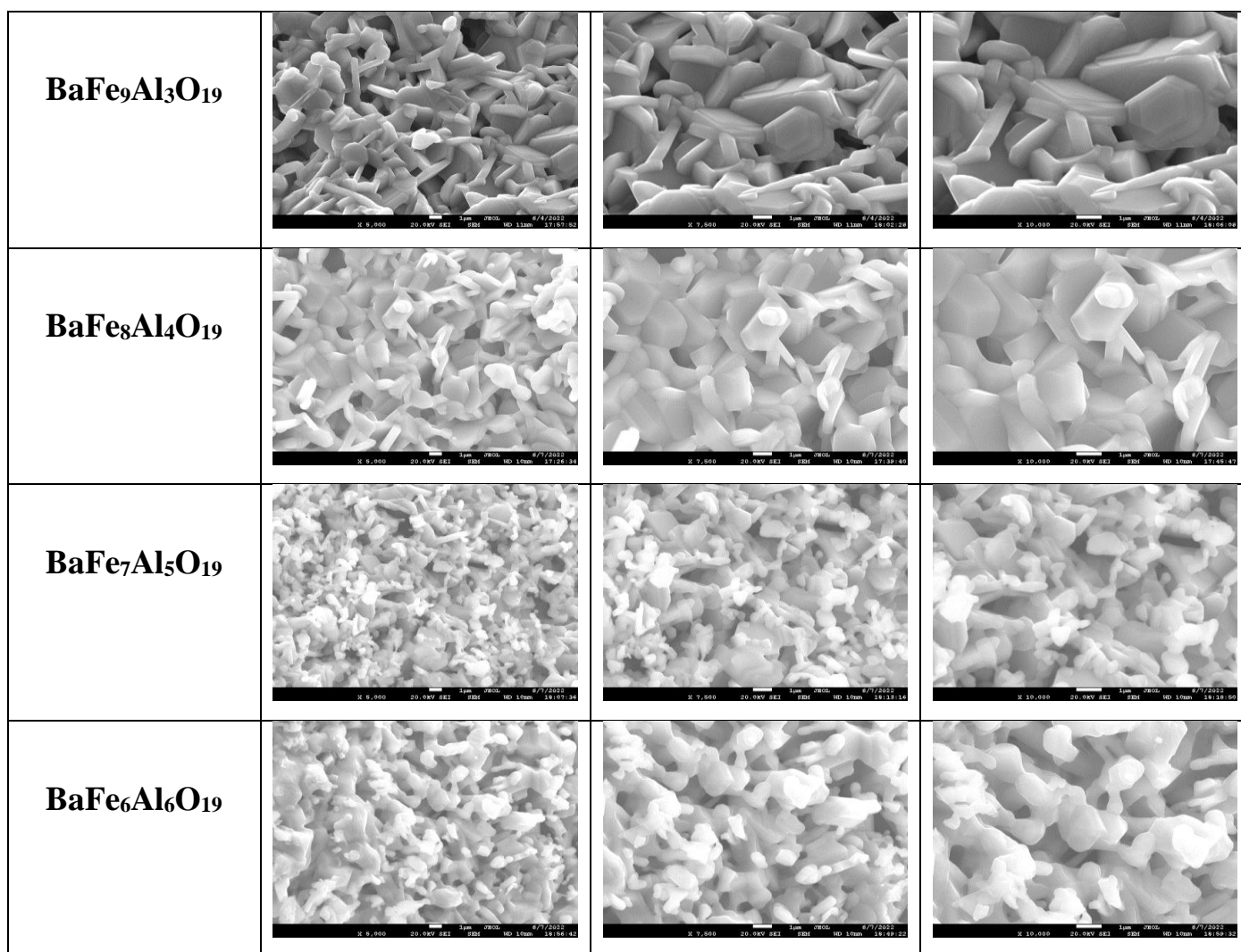


Рисунок 4.3 – Микрофотографии полученных образцов BaFe_{12-x}Al_xO₁₉

Исходя из результата электронно-микроскопического анализа (рис. 4.3) следует отметить, что для монофазных образцов $x = 0 - 4$ хорошо видна гексагональная форма частиц, что характерно для данного вида феррита. Кроме того стоит отметить, что с увеличением концентрации Al^{3+} уменьшаются размеры частиц и разрушаются характерные формы частиц при более высоких степенях замещения ($x=5 - 6$), что обусловлено замедлением диффузионных процессов и повышением требуемых температур спекания с ростом концентрации катионов алюминий.

4.1.3 Магнитные свойства

В рамках данного блока работ представлены результаты исследования магнитных свойств частично замещенных немагнитными ионами Al^{3+}

образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$. На рисунке 4.4 представлены петли гистерезиса (полевые зависимости удельной намагниченности) исследуемых образцов твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x=0-5$), измеренные при комнатной температуре. Зависимости коэрцитивной силы (H_c), намагниченности насыщения (M_s) и остаточной намагниченности (M_r) от концентрации замещающего элемента, которые были определены из кривых намагничивания, представлены на рисунке 4.5, а их численные значения представлены в таблице 4.3.

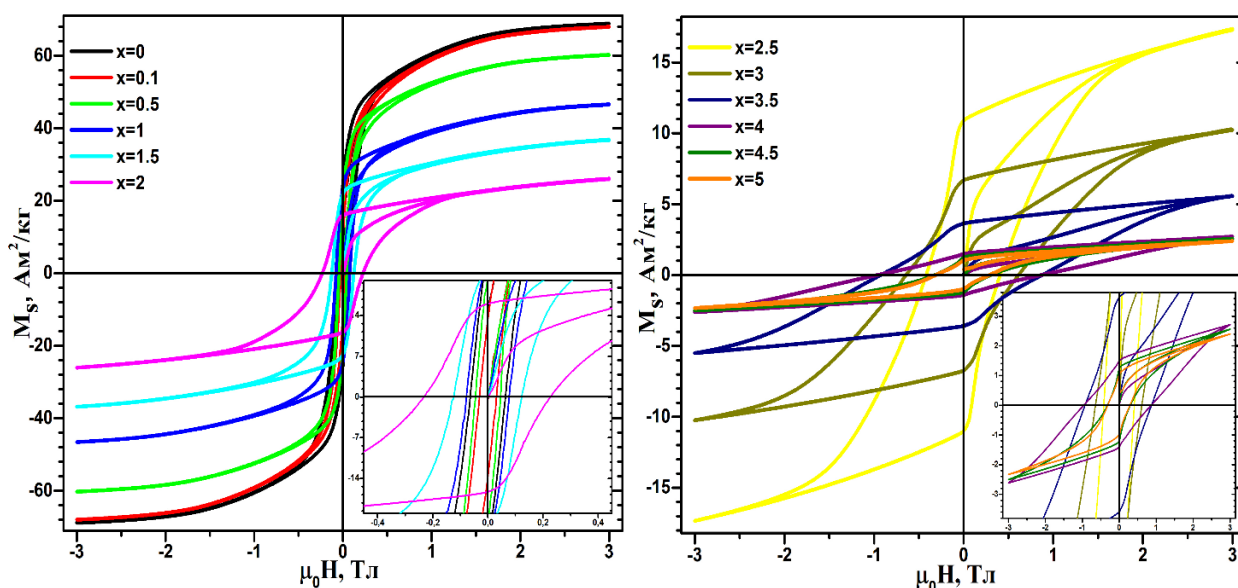


Рисунок 4.4 – Полевые зависимости удельной намагниченности твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$

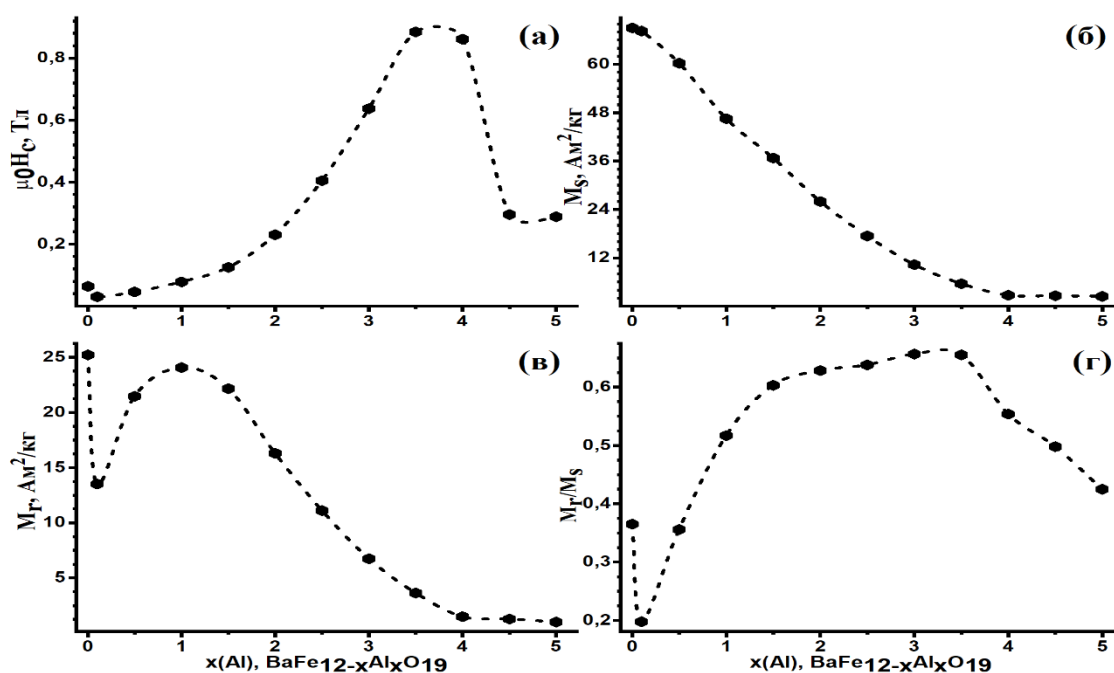


Рисунок 4.5 – Зависимость M_s , M_r и H_c от $x(\text{Al}^{3+})$ для $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$

Как видно из рисунка 4.5, увеличение концентрации Al^{3+} в структуре $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ приводит к увеличению коэрцитивной силы ($x=0-3,5$), после чего уменьшается ($x=5$). Изменение коэрцитивной силы зависит от изменения магнитокристаллической анизотропии, поля анизотропии, размеров частиц, формы и пористости кристаллитов исследуемых образцов и микросодержания примесных фаз [30, 146, 178]. Согласно результатам исследования сканирующим электронным микроскопом замещение ионов Fe^{3+} ионами Al^{3+} приводило к уменьшению размера частиц и разрушению формы кристаллитов (рис. 4.3). Резкое падение коэрцитивной силы при $x=4,5$, может быть связано с разрушением формы кристаллитов и образованием микроколичеств дополнительных фаз.

Монотонное уменьшение намагниченности насыщения и остаточной намагниченности объясняется замещением магнитных ионов Fe^{3+} (магнитный момент $5\mu\text{B}$) немагнитными ионами Al^{3+} , которое ослабляет обменное взаимодействие между ионами $(\text{Al}^{3+})\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}(\text{Al}^{3+})$, в кристаллической структуре гексаферрита бария.

Таблица 4.3 – Основные магнитные характеристики полученных образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$

№	Химическая формула	H_c , Тл	M_s , $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$	M_r , $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$	M_r/M_s
1	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	0,0634	69,01	25,2	0,3652
2	$\text{BaFe}_{11,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_{19}$	0,0305	68,22	13,51	0,1980
2	$\text{BaFe}_{11,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{19}$	0,0461	60,25	21,45	0,3560
3	$\text{BaFe}_{11}\text{AlO}_{19}$	0,078	46,52	24,05	0,5170
4	$\text{BaFe}_{10,5}\text{Al}_{1,5}\text{O}_{19}$	0,1250	36,72	22,15	0,6032
5	$\text{BaFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$	0,2304	25,94	16,30	0,6284
6	$\text{BaFe}_{9,5}\text{Al}_{2,5}\text{O}_{19}$	0,4047	17,4	11,1	0,6379
7	$\text{BaFe}_9\text{Al}_3\text{O}_{19}$	0,6375	10,28	6,75	0,6566
8	$\text{BaFe}_{8,5}\text{Al}_{3,5}\text{O}_{19}$	0,8847	5,57	3,65	0,6553
9	$\text{BaFe}_8\text{Al}_4\text{O}_{19}$	0,8617	2,69	1,49	0,5539
10	$\text{BaFe}_{7,5}\text{Al}_{4,5}\text{O}_{19}$	0,2957	2,57	1,28	0,4980
11	$\text{BaFe}_7\text{Al}_5\text{O}_{19}$	0,2882	2,4	1,02	0,4250

4.1.4 Дифференциальная сканирующая калориметрия

На рисунке 4.6 представлены зависимости теплоемкости от температуры нагрева для $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, полученные при разных скоростях нагрева. В данном рисунке эндотермические эффекты отражают переходы магнитного материала из магнитоупорядоченного ферримагнитного состояния в парамагнитное состояние. Кроме того, стоит отметить, что увеличение скорости нагрева приводит к увеличению интенсивности теплового эффекта и увеличению регистрируемых значений фазового перехода.

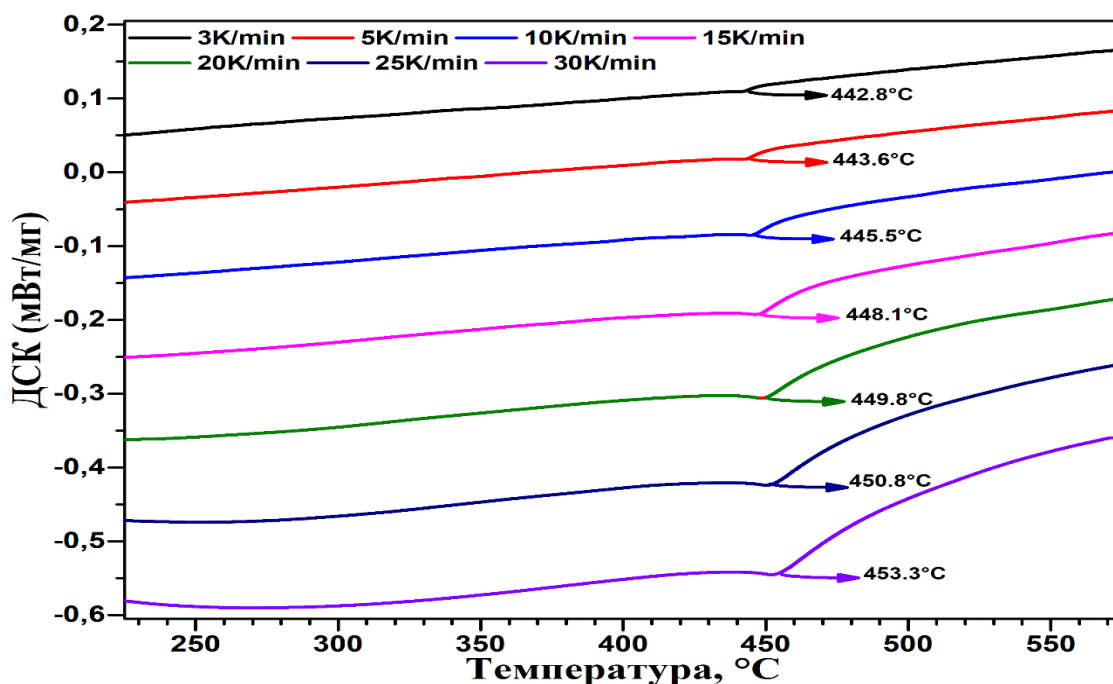


Рисунок 4.6 – Кривая нагрева ДСК для образца $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, при разных скоростях нагрева

На рисунке 4.7 представлена зависимость температуры Кюри (T_c) от степени замещения Al^{3+} . T_c (температура фазового перехода ферромагнетик-парамагнетик) для образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x=0-4$) по данным ДСК отмечена в диапазоне 448,1–177 °С при скорости нагрева 15 °С. С ростом замещения ионов железа (III) алюминием температура фазового перехода монотонно уменьшается (рис. 4.7). Аналогичного результата можно наблюдать и в других Al^{3+} -замещенных гексаферритах магнетоплюмбитного типа [139, 142, 143, 148]. Это является следствием снижения обменного взаимодействия ионов Fe^{3+} через немагнитных ионов Al^{3+} ($\text{Al}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Fe}^{3+}(\text{Al}^{3+})$) при более низких температурах. Подтверждением этому являются представленные в работе [138] результаты месбауэровского исследования.

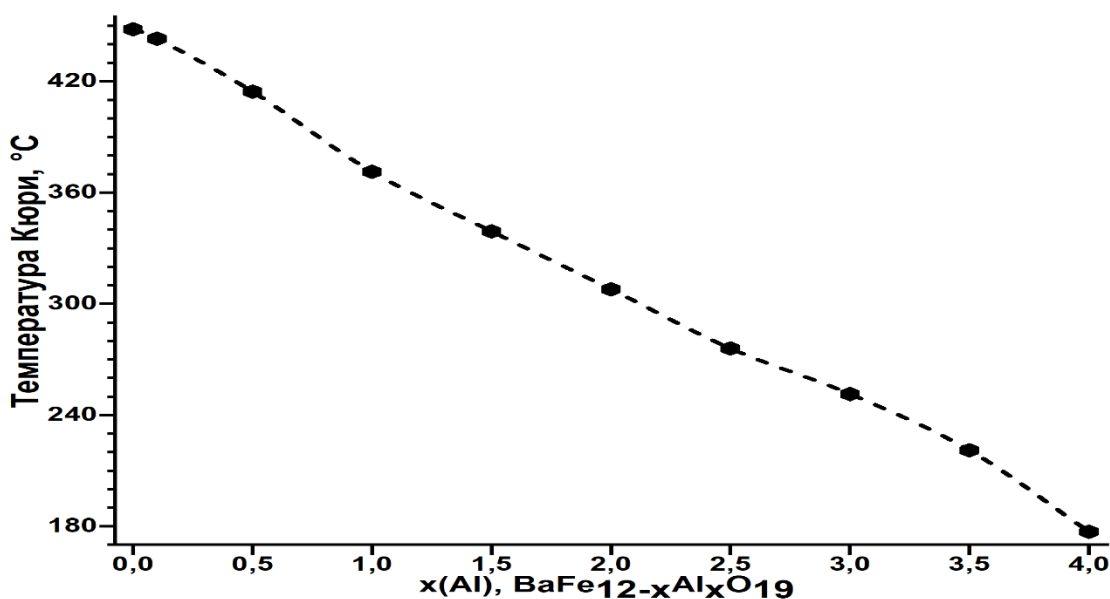


Рисунок 4.7 – Зависимость температуры Кюри от $x(\text{Al}^{3+})$ для образцов состава $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$

При более высоких степенях замещения ($x=5-6$) пики на кривых ДСК, соответствующие температуре Кюри, слабо различимы. Возможно, это связано с замещением немагнитными ионами Al^{3+} в структуре гексаферрита бария, которые замещают ионы Fe^{3+} и сильно ослабляют межобменное взаимодействие.

Таблица 4.4 – Численные значения температуры Кюри полученных образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$

x	0	0,1	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4
$T_c, ^\circ\text{C}$	448,1	443	414,4	371,2	339	307,8	275,9	251,3	221	177

4.2 Структура и свойства твердых растворов состава $\text{BaFe}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{19}$, где $y=0,1-1,5$

4.2.1 Рентгенофазовый анализ

Путем сопоставления дифракционных максимумов и определения их принадлежности структуре гексаферриту магнетоплюмбитного типа по данным рентгеновских лучей был проведен качественный анализ образцов гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{19}$ ($y=0,5-1,5$). Результаты фазового анализа

твердых растворов (спеченных образцов при температуре 1400 °С), по методу Ритвельда с использованием пакета программ FullProf (PDXL) представлены на рисунке 4.8.

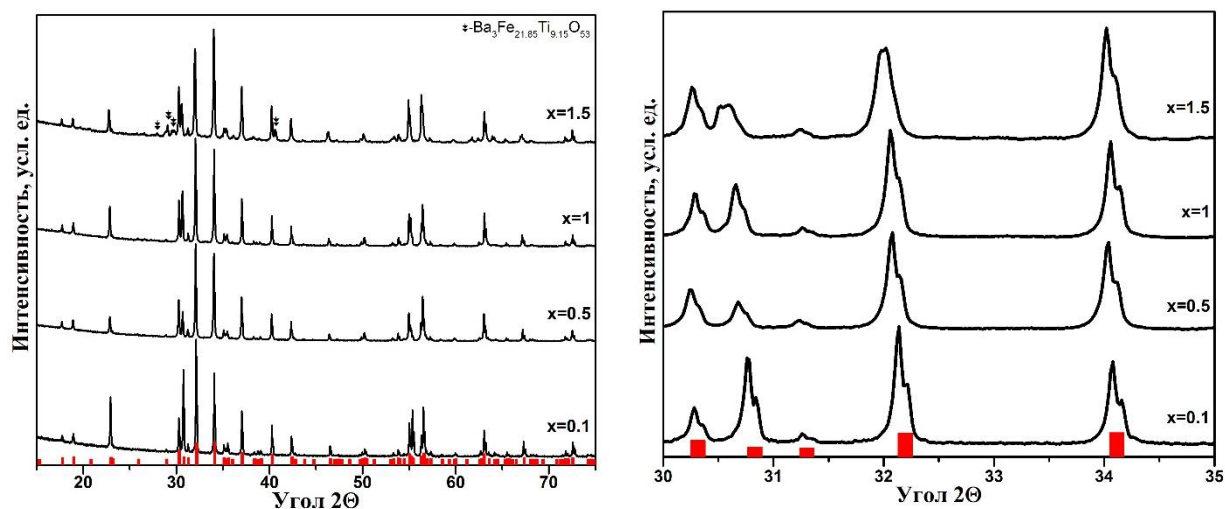


Рисунок 4.8 – Спектр рентгеновской дифракции образцов $\text{BaFe}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{19}$

Согласно результатам рентгенофазового анализа образцы со степенью замещения y от 0,1 до 1 являются монофазными (рис. 4.8) и имеют гексагональную кристаллическую структуру магнетоплюмбита с пространственной группой $R\bar{3}c$ (194) [00-074-1121]. Для образца $\text{BaFe}_{10,5}\text{Ti}_{1,5}\text{O}_{19}$ кроме основной фазы наблюдается образование примесной фазы $\text{Ba}_3\text{Fe}_{21,85}\text{Ti}_{9,15}\text{O}_{53}$ [00-089-4402] (рис. 4.8). По данным порошковых дифрактограмм были рассчитаны параметры кристаллической решетки (a и c) для данных компонентов.

Зависимости параметров и объема кристаллической решетки для Ti^{4+} - замещенного гексаферрита бария приведены на рисунке 4.9, а их численные значения приведены в таблице 4.5:

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \quad (4.1)$$

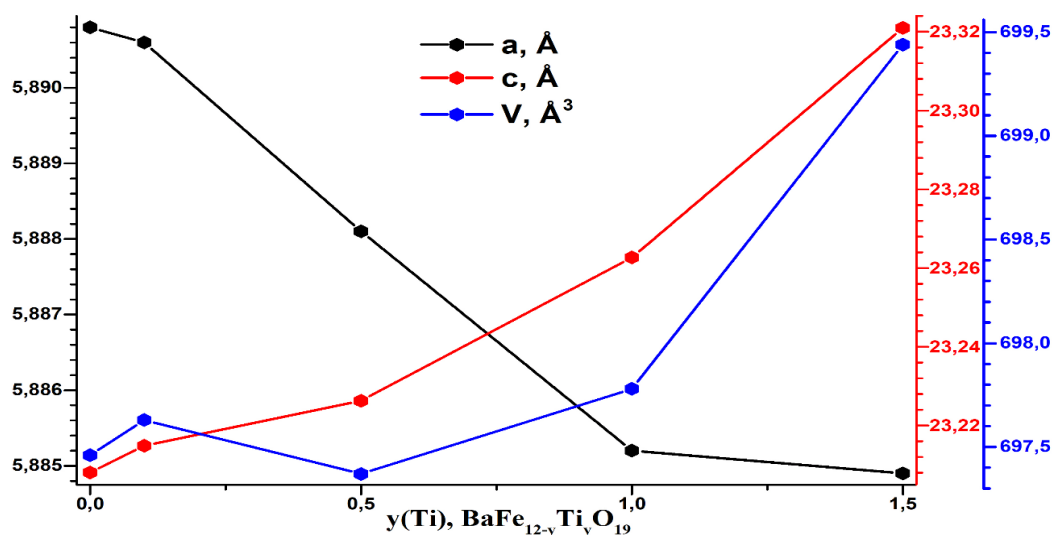


Рисунок 4.9 – Зависимость параметров кристаллической решетки от $y(\text{Ti}^{4+})$, для образцов $\text{BaFe}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{19}$

Согласно мессбауэровым исследованиям, представленным в работе [62], ионы Ti^{4+} в структуре гексаферрита бария предпочтительно занимают октаэдрические $4f_2$ и $2a$ позиции, но в зависимости от концентрации они встречаются и в других позициях [88, 156, 158, 159]. Внедрение ионов Ti^{4+} в структуру гексаферрита бария приводит к дисбалансу зарядов в кристаллической решетке, из-за чего некоторое количество ионов Fe^{3+} переходят в Fe^{2+} в некоторых кристаллографических положениях.

Кроме того, стоит отметить, что в зависимости от положения в кристаллографических позициях данные ионы имеют разные значения ионных радиусов. Например, в случае катиона Fe^{3+} $0,49\text{Å}$ в тетраэдрической координации, $0,645\text{Å}$ в октаэдрических координациях; в случае катиона Fe^{2+} $0,63\text{Å}$ в тетраэдрической координации, $0,77\text{Å}$ в октаэдрической координации и в случае Ti^{4+} так как она была выбрана в качестве легирующего катиона $0,53\text{Å}$ в тетраэдрической координации и $0,605\text{Å}$ в октаэдрических координациях [133]. Исходя из этого ионный радиус Fe^{2+} в октаэдрических и тетраэдрических позициях будет больше, чем ионный радиус Fe^{3+} на $0,14\text{Å}$ и $0,125\text{Å}$ соответственно, в результате чего ионы Fe^{2+} в данных позициях своим присутствием вызывают искажение, которое в литературе встречается как эффект Яна-Теллера [179-181]. Из-за эффекта Яна-Теллера параметр решетки

вдоль оси *c* увеличивается, в то время как параметр вдоль оси *a* уменьшается. Эти результаты хорошо согласуются с другими исследованиями [45, 54].

Таблица 4.5 – Параметры кристаллической решетки образцов $\text{BaFe}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{19}$

№	Химическая формула	T=1400 °C			
		<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>c/a</i>	<i>V</i> , Å ³
1	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [52]	5,893	23,194	3,9359	697,556
2	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	5,8908 (5)	23,2081 (19)	3,9397	697,46 (10)
3	$\text{BaFe}_{11,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$	5,8906 (4)	23,2149 (18)	3,9410	697,63 (9)
4	$\text{BaFe}_{11,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$	5,8881 (3)	23,2263 (13)	3,9446	697,37(7)
5	$\text{BaFe}_{11}\text{TiO}_{19}$	5,8852 (4)	23,2627 (17)	3,9527	697,78 (9)
6	$\text{BaFe}_{10,5}\text{Ti}_{1,5}\text{O}_{19}$	5,8849 (7)	23,321 (3)	3,9628	699,44 (14)

Согласно таблицу 4.5 соотношение параметров *c/a* для твердых растворов данного состава $\text{BaFe}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{19}$ находятся в диапазоне 3,9397-3,9628, что говорит о сохранение исходного типа структуру.

4.2.2 Рентгеноспектральный и электронно-микроскопический анализ

Химический состав и морфология поверхности образцов после отжига при температуре 1400 °C исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализатором. В таблице 4.6, приведены средние значения химического состава полученных образцов в атомных процентах. Согласно результатам элементного анализа химический состав полученных образцов близок к расчетным брутто формулам. Изображения микроструктуры исследуемых образцов $\text{BaFe}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{19}$ (*y*=0-1,5), представлены на рисунке 4.10.

Таблица 4.6 – Элементный анализ полученных образцов $\text{BaFe}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{19}$

№	Заданная формула	Атомный процент существующих элементов				Полученная формула
		Ba	Fe	Ti	O	
1	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	3,72	42,63	-	53,66	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$
2	$\text{BaFe}_{11,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$	3,68	42,11	0,35	53,86	$\text{BaFe}_{11,902}\text{Ti}_{0,098}\text{O}_{19}$
3	$\text{BaFe}_{11,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$	3,42	37,28	1,83	57,48	$\text{BaFe}_{11,44}\text{Ti}_{0,56}\text{O}_{19}$
4	$\text{BaFe}_{11}\text{TiO}_{19}$	3,46	33,04	3,38	58,58	$\text{BaFe}_{10,89}\text{Ti}_{1,11}\text{O}_{19}$
5	$\text{BaFe}_{10,5}\text{Ti}_{1,5}\text{O}_{19}$	3,22	30,83	4,95	60,99	$\text{BaFe}_{10,34}\text{Ti}_{1,66}\text{O}_{19}$

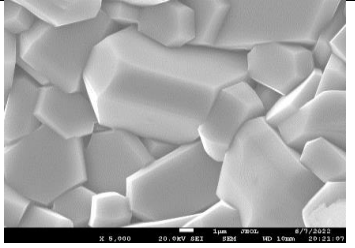
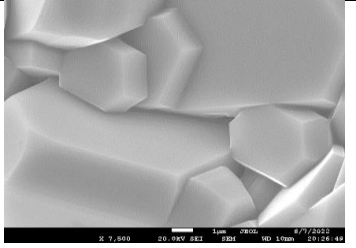
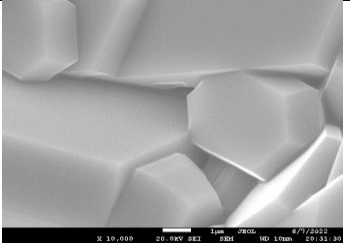
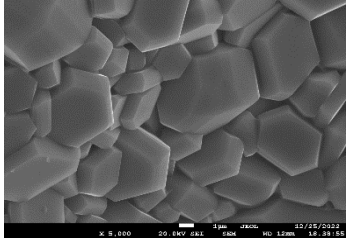
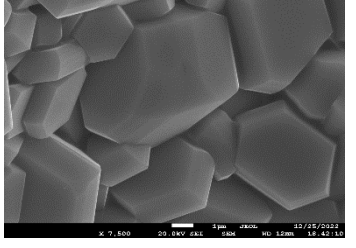
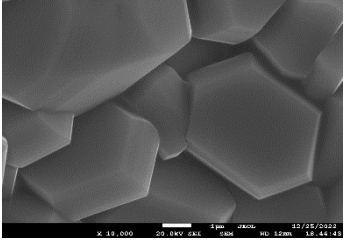
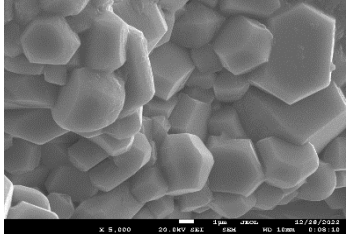
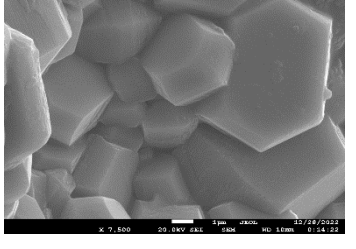
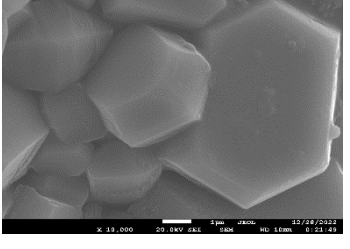
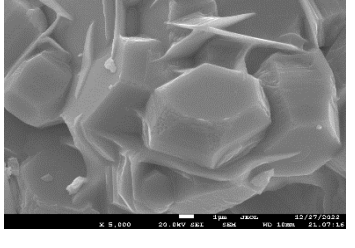
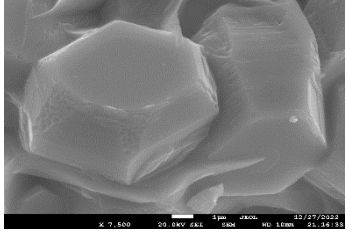
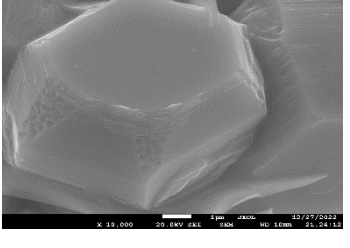
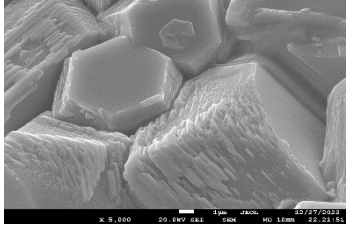
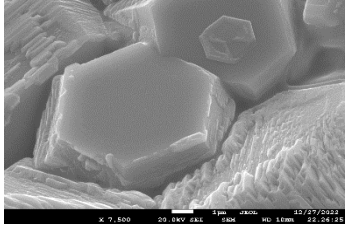
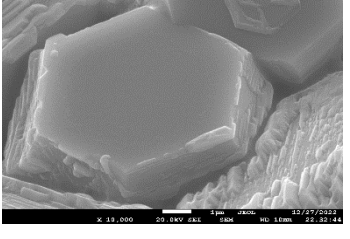
Молекулярная формула	Микрофотографии образцов при разных увеличениях		
	5000x	7500x	10000x
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$			
$\text{BaFe}_{11,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$			
$\text{BaFe}_{11,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$			
$\text{BaFe}_{11}\text{TiO}_{19}$			
$\text{BaFe}_{10,5}\text{Ti}_{1,5}\text{O}_{19}$			

Рисунок 4.10 – Микрофотографии полученных образцов $\text{BaFe}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{19}$

Согласно рисунку 4.10 с увеличением концентрации титана размеры частиц увеличиваются по сравнению с незамещенным гексаферритом бария. Данное явление обусловлено увеличением скорости диффузионных процессов и снижением требуемой температуры спекания при увеличении содержания оксида титана в исходной шихте.

4.2.3 Магнитные свойства

На рисунке 4.11 представлены полевые зависимости удельной намагниченности ионзамещенного гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{19}$, измеренные при комнатной температуре. На рисунке 4.12 представлены концентрационные зависимости магнитных свойств (M_s , M_r и H_c), а их численные значения приведены в таблице 4.7.

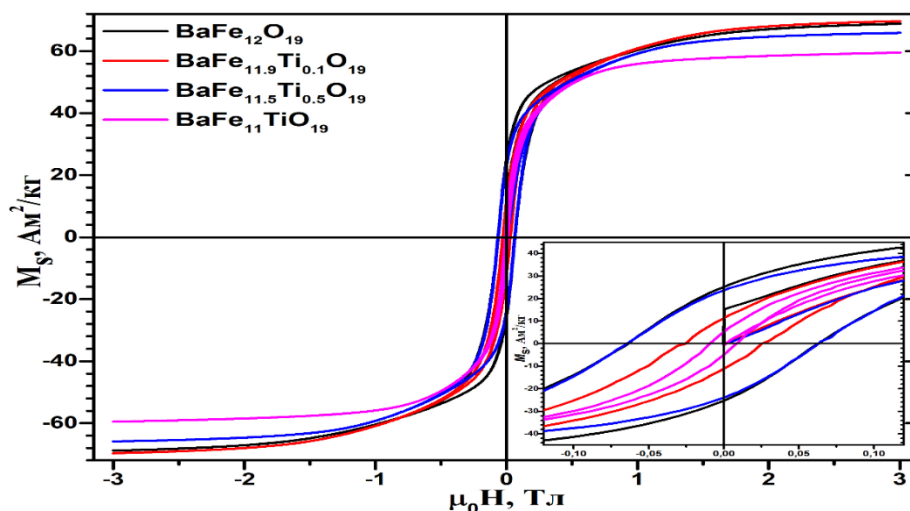


Рисунок 4.11 – Полевые зависимости удельной намагниченности твердых растворов $\text{BaFe}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{19}$

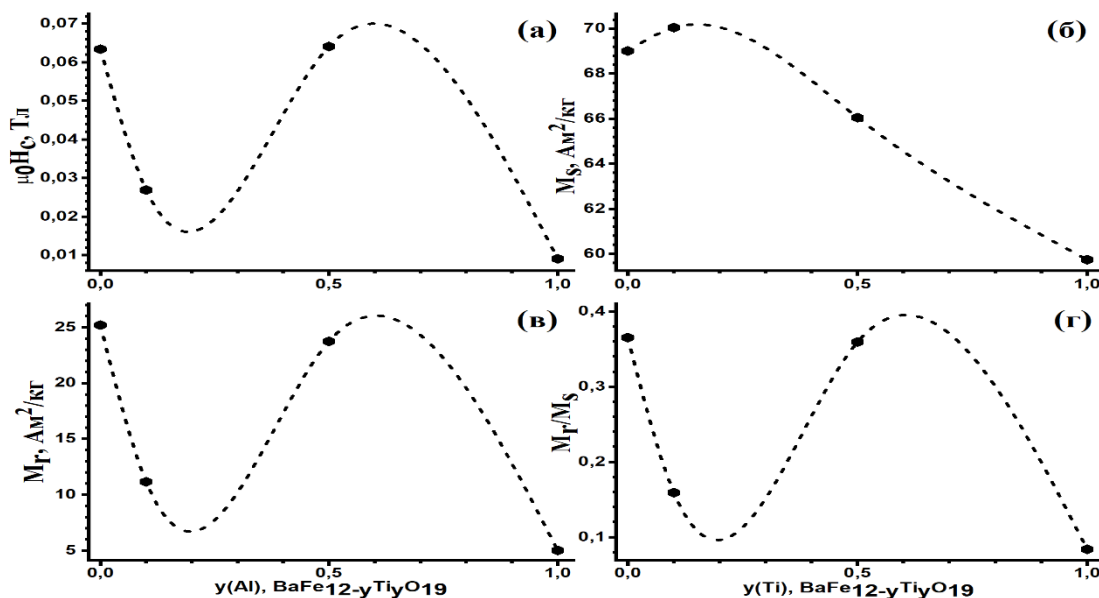


Рисунок 4.12 – Зависимость M_s , M_r и H_c от $y(\text{Ti}^{4+})$ для $\text{BaFe}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{19}$

Таблица 4.7 – Основные магнитные характеристики полученных образцов $\text{BaFe}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{19}$

№	Химическая формула	H_c , Тл	M_s , $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$	M_r , $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$	M_r/M_s
1	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	0,0634	69,01	25,2	0,3652
2	$\text{BaFe}_{11,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$	0,0269	70,05	11,15	0,1592
3	$\text{BaFe}_{11,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$	0,0641	66,05	23,74	0,3594
4	$\text{BaFe}_{11}\text{TiO}_{19}$	0,0091	59,74	5,01	0,0839

Величина намагниченности насыщения в основном зависит от магнитных моментов катионов и результирующего суммарного магнитного момента кристаллической решетки магнитного материала [62, 75]. Намагниченности насыщения для состава $\text{BaFe}_{11,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$ ($70,05 \text{ Ам}^2/\text{кг}$) больше, чем у $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($69,01 \text{ Ам}^2/\text{кг}$). Согласно мессбауэровскому исследованию в работе [62] немагнитные ионы Ti^{4+} при низких концентрациях в структуре гексаферрита бария предпочитают занимать $4f_2$ -кристаллографическую позицию с нисходящими спинами, в результате чего увеличивается суммарный магнитный момент. Этим и объясняется небольшое увеличение намагниченности насыщения в случае $\text{BaFe}_{11,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$. Монотонное снижение намагниченности при $y = 0,5$ и 1 объясняется тем, что немагнитные ионы Ti^{4+} занимают другие участки в кристаллографических позициях с восходящими спинами, в результате чего уменьшается общий магнитный момент в структуре $\text{BaFe}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{19}$. Подтверждением этого могут стать результаты независимых исследований, представленные в работе [88].

Для параметра остаточной намагниченности и коэрцитивной силы наблюдается немонотонное изменение в зависимости от концентрации ионов Ti^{4+} . Замещение ионов Ti^{4+} при $y=0,1$ приводит к уменьшению M_r и H_c по сравнению с незамещенным гексаферритом бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. При $y=0,5$ наблюдается увеличение данных параметров, а при $y=1$ снижение. Причины немонотонного изменения данных параметров может являться разбросом значений размеров частиц, наличие микроколичеств примесных фаз, а также

температуры спекания в процессе синтеза [6, 8, 23, 36, 83, 85, 182]. Хотя на дифрактограммах (рис. 4.8) для данных составов наличие примесных фаз не обнаружено. Предположение о разбросе значения размеров частиц подтверждается рисунком 4.10.

Стоит отметить, что согласно результатам сторонних исследований [76, 107, 130, 161, 178] коэрцитивная сила кроме вышеуказанных факторов также и зависит от магнитокристаллической анизотропии и поля анизотропии, изучение которого не входило в перечень задач данного исследования.

На величину остаточной намагниченности также может оказать влияние доменная структура исследуемых материалов. Согласно [183], однодоменный феррит обладает более высокой величиной остаточной намагниченности, который равняется половине величины намагниченности насыщения ($M_r/M_s \approx 0,5$). В то время как у многодоменного материала наблюдается более низкая величина остаточной намагниченности; соотношение $M_r/M_s < 0,5$. Исходя из этого можно предположить, что образцы $BaFe_{12}O_{19}$ и $BaFe_{11,5}Ti_{0,5}O_{19}$ имеют большую долю монодоменных частиц по сравнению с $BaFe_{11,9}Ti_{0,1}O_{19}$ и $BaFe_{11}TiO_{19}$, которые имеют более низкие величины M_r и M_r/M_s . Это согласуется с тем, что повышение концентрации оксида титана в исходной шихте понижает температуры плавления и спекания, соответственно, при температурах синтеза образцов $BaFe_{11,9}Ti_{0,1}O_{19}$ и $BaFe_{11}TiO_{19}$ условия для процессов диффузии и роста размера частиц в следствие перекристаллизации были более термодинамически выгодными.

4.2.4 Дифференциальная сканирующая калориметрия

На рисунке 4.13 представлена зависимость температуры Кюри (T_c) от степени замещения Ti^{4+} . T_c – температура фазового перехода «ферромагнетик-парамагнетик» – для образцов $BaFe_{12-y}Ti_yO_{19}$ ($y=0-1$) по данным ДСК установлена в диапазоне 448,1-357,2 °C ($y=0,1$ – 438,4, $y=0,5$ – 403,7, и $y=1$ – 357,2 °C). С ростом замещения ионов железа (III) титаном (Ti^{4+}), как и в случае Al^{3+} -замещенного гексаферрита бария, температура фазового перехода

монотонно уменьшается. Стоит отметить, что снижение температуры Кюри как и в случае $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$, связано с замещением магнитных ионов Fe^{3+} ($5\mu\text{B}$) немагнитными ионами Ti^{4+} ($0\mu\text{B}$), из-за чего снижается косвенное обменное взаимодействие магнитными ионов Fe^{3+} в некоторых кристаллографических позициях.

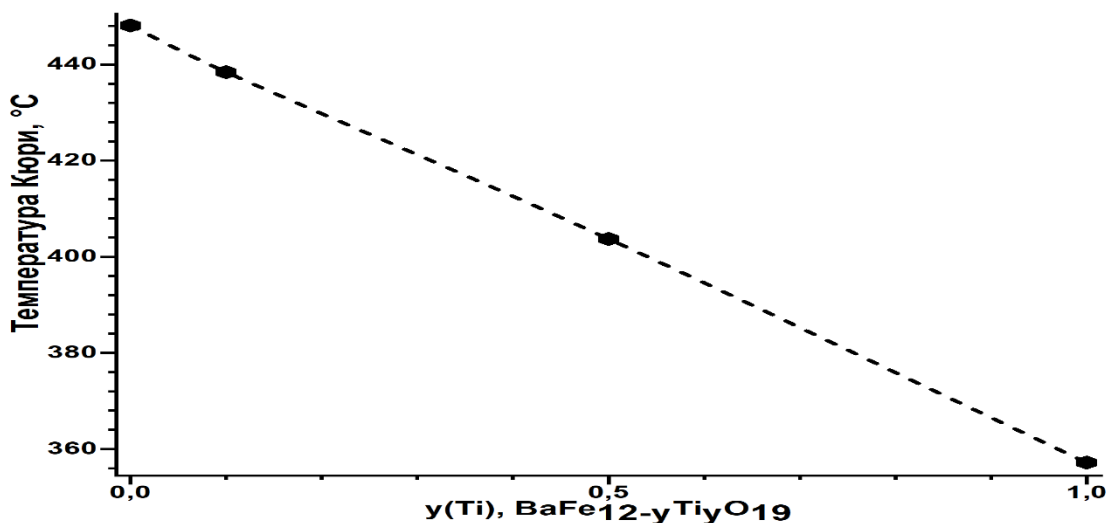


Рисунок 4.13 – Зависимость температуры Кюри от $y(\text{Ti}^{4+})$ для образцов $\text{BaFe}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{19}$

Выводы по четвертой главе

В четвертой главе диссертационного исследования представлены результаты исследования морфологии поверхности, определения химического состава, изучения кристаллической структуры, исследования магнитных свойств монофазных образцов систем $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{19}$.

В результате проведения рентгенофазового анализа монозамещенных образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x=0-6$) и $\text{BaFe}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{19}$ ($y=0,1-1,5$), спеченных при температуре $1400\text{ }^\circ\text{C}$ с пятичасовой изотермической выдержкой, установлено, что не все полученные образцы являются однородными. В случае $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ начиная с $\text{BaFe}_7\text{Al}_5\text{O}_{19}$ наблюдали образование фазы $\text{Ba}_2\text{Fe}_{11}\text{Al}_{11}\text{O}_{34}$. Что касается системы $\text{BaFe}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{19}$, в ней также наблюдали образование второй фазы $\text{Ba}_3\text{Fe}_{21,85}\text{Ti}_{9,15}\text{O}_{53}$ для состава $\text{BaFe}_{10,5}\text{Ti}_{1,5}\text{O}_{19}$. На основе полученных дифрактограмм были рассчитаны параметры кристаллической

решетки. Замещение ионов Fe^{3+} ионами Al^{3+} в структуры $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ приводило к монотонному уменьшению параметров (a и c) и объема (V) кристаллической решетки. Для состава $\text{BaFe}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{19}$ наблюдалось немонотонное изменение параметров кристаллической решетки, которое объясняется появлением ионов Fe^{2+} с большим ионным радиусом.

Согласно результатам химического анализа полученные формулы компонентов соответствуют заданным формулам. Проведение исследований морфологии поверхности компонентов позволил определить формы и размеры частиц.

Замещение ионов Al^{3+} и Ti^{4+} в структуре гексаферрита бария привело к монотонному уменьшению T_c и M_s . Это объясняется уменьшением суммарного магнитного момента, что в свою очередь зависит от числа магнитных ионов и местоположения в кристаллографических позициях легирующих элементов, из-за которых обменное взаимодействие между магнитных ионов изменяется. Изменение H_c объясняется размерами частиц, которое в зависимости от допанта в текущих условиях синтеза изменяется по разному. Стоит отметить, что данный параметр, также зависит от магнитокристаллической анизотропии. Немонотонное изменение M_r объясняется изменением доменной структуры исследуемого материала в зависимости от типа легирующего элемента и концентрации легирующего элемента, что влияет на количество и соотношение моно- и многодоменных частиц.

Глава V. Изучение структуры и магнитные свойства дызамещенного гексаферрита бария

5.1 Структура и свойства дызамещенного гексаферрита бария состава $\text{BaFe}_{11,9-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{11,5-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{11-x}\text{Al}_x\text{TiO}_{19}$, $x=0,1-4$

5.1.1 Рентгенофазовый анализ

Путем сопоставления дифракционных максимумов и определения их принадлежности к структуре гексаферриту магнетоплюмбитного типа по данным рентгеновских лучей был проведен качественный рентгенофазовый анализ образцов дызамещенного гексаферрита бария $\text{BaFe}_{11,9-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{11,5-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{11-x}\text{Al}_x\text{TiO}_{19}$ ($x=0,1-4$). Результаты фазового анализа твердых растворов (спеченных образцов при температуре 1400 °C) по методу Ритвельда с использованием пакета программ FullProf (PDXL), представлены на рисунках 5.1-5.3. Дифракции рентгеновских лучей экспериментальных образцов сравнивали с результатами из базы данных ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) для гексаферрита бария [00-074-1121].

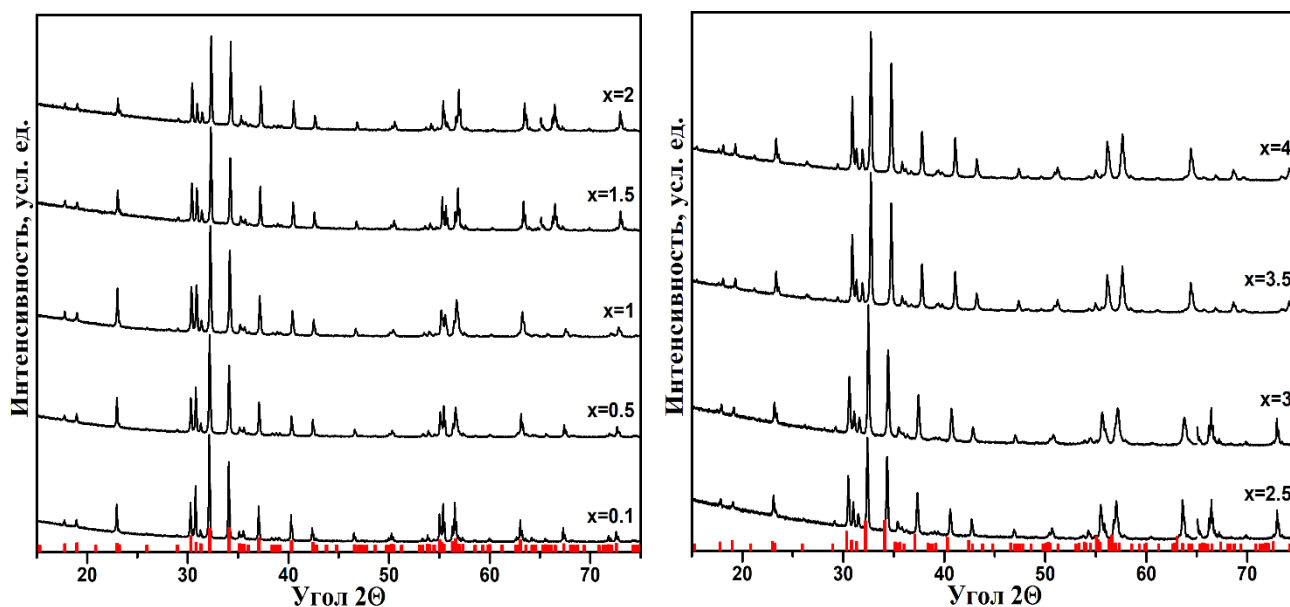


Рисунок 5.1 – Спектр рентгеновской дифракции образцов $\text{BaFe}_{11,9-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$

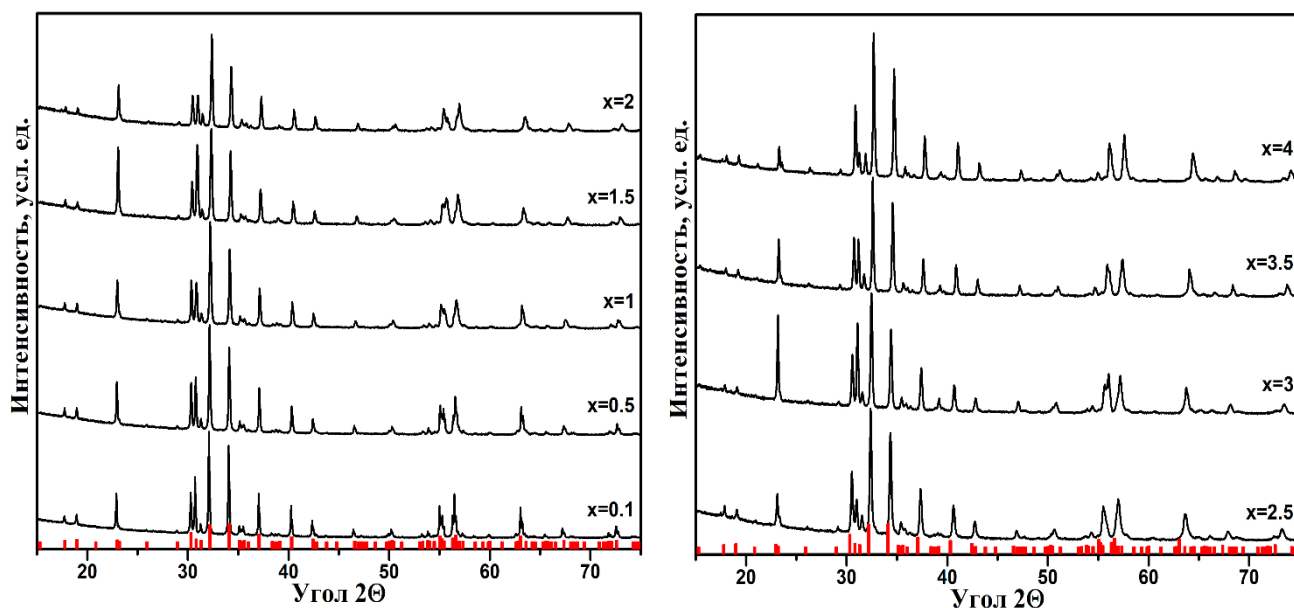


Рисунок 5.2 – Спектр рентгеновской дифракции образцов $\text{BaFe}_{11.5-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{19}$

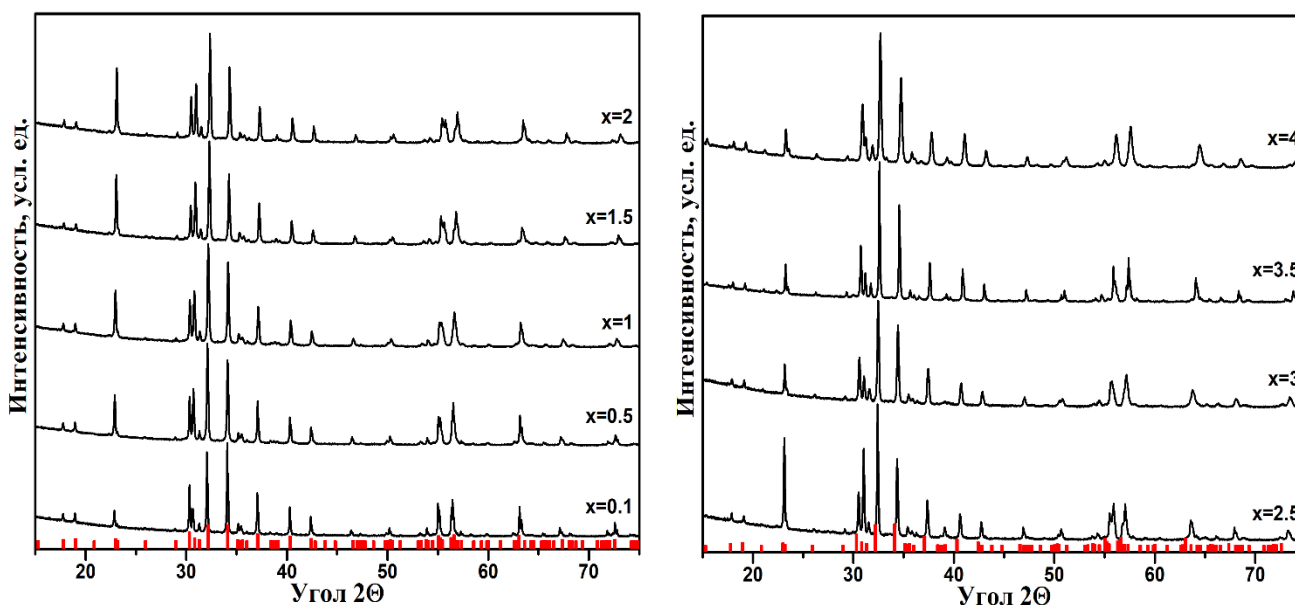


Рисунок 5.3 – Спектр рентгеновской дифракции образцов $\text{BaFe}_{11-x}\text{Al}_x\text{TiO}_{19}$

Согласно рентгенофазовому анализу все полученные образцы являются монофазными и имеют гексагональную кристаллическую структуру магнетоплюмбита с пространственной группой $R\bar{6}_3/mmc$ (194) [00-074-1121].

Зависимости параметров кристаллической решетки для дизаменщенного гексаферрита бария приведены на рисунках 5.4-5.6. Объём кристаллической решетки образцов был посчитан по формуле 4,1 на основании полученных значений параметров кристаллической решетки.

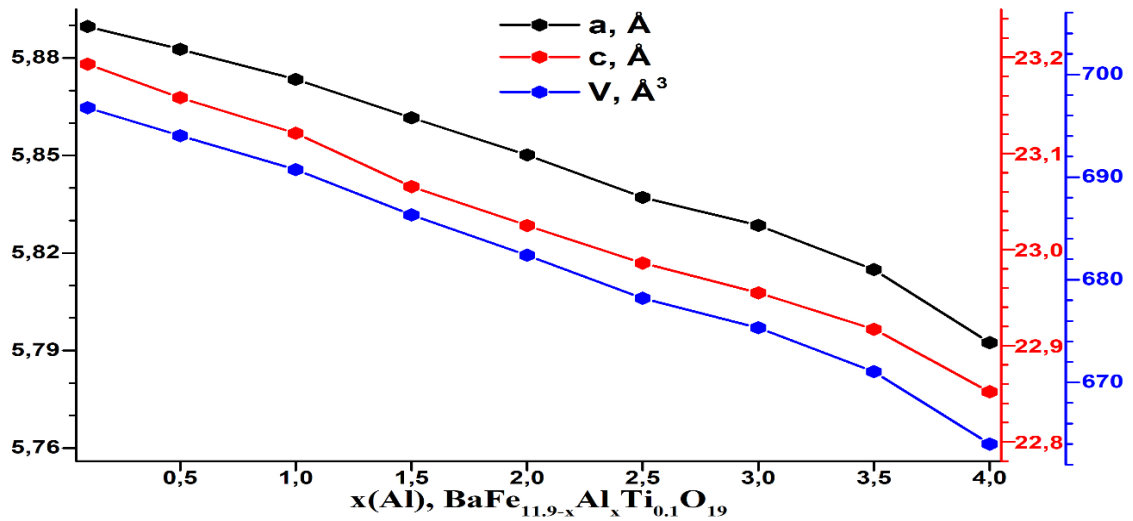


Рисунок 5.4 – Зависимость параметров кристаллической решетки от $x(\text{Al}^{3+})$ для образцов $\text{BaFe}_{11.9-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{19}$

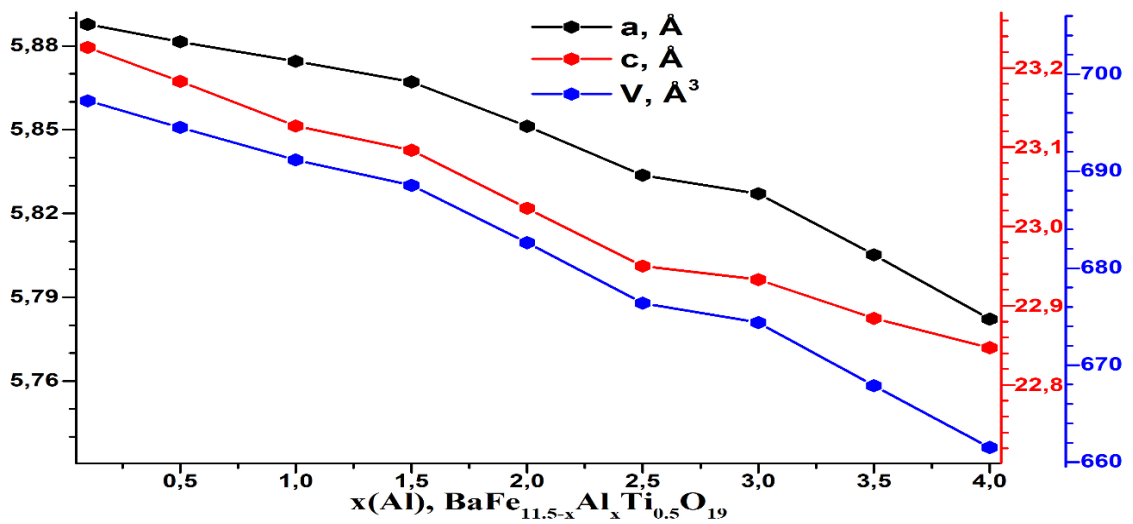


Рисунок 5.5 – Зависимость параметров кристаллической решетки от $x(\text{Al}^{3+})$ для образцов $\text{BaFe}_{11.5-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{19}$

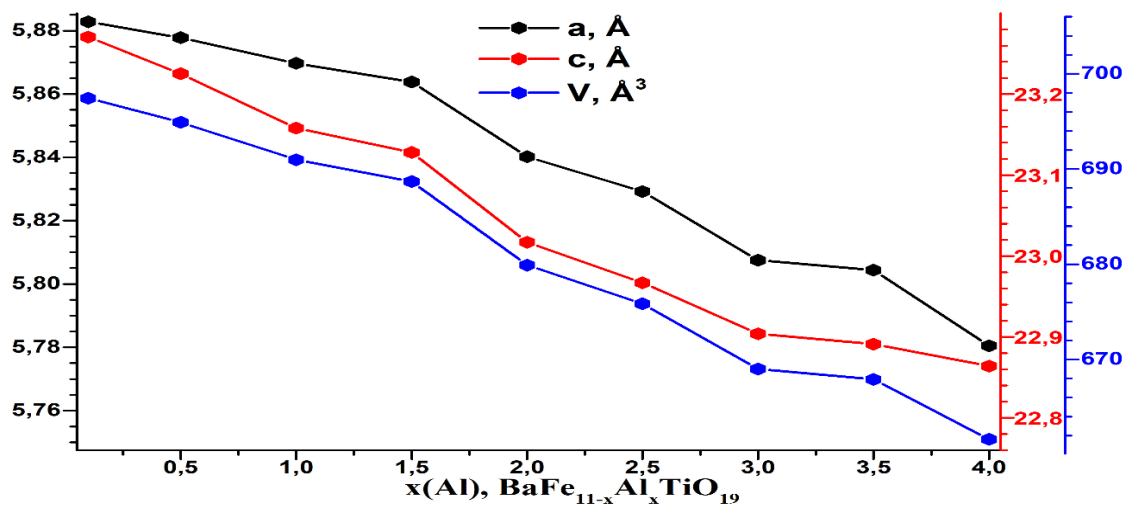


Рисунок 5.6 – Зависимость параметров кристаллической решетки от $x(\text{Al}^{3+})$ для образцов $\text{BaFe}_{11-x}\text{Al}_x\text{TiO}_{19}$

Таблица 5.1 – Параметры кристаллической решетки и объем кристаллической решетки образцов $\text{BaFe}_{12-x-y}\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_{19}$

$\text{BaFe}_{12-x-y}\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_{19}$ (x=0,1-4, y=0,1, 0,5, 1)					
№	Заданная формула	Параметры и объем			
		a, Å	c, Å	c/a	V, Å ³
$\text{BaFe}_{11,9-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$					
1	$\text{BaFe}_{11,8}\text{Al}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$	5,8897(4)	23,1929(9)	3,9379	696,75(8)
2	$\text{BaFe}_{11,4}\text{Al}_{0,5}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$	5,8824(5)	23,1593(10)	3,9370	694,01(9)
3	$\text{BaFe}_{10,9}\text{Al}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$	5,8734(6)	23,121(2)	3,9366	690,73(12)
4	$\text{BaFe}_{10,4}\text{Al}_{1,5}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$	5,8616(7)	23,0654(10)	3,9350	686,32(11)
5	$\text{BaFe}_{9,9}\text{Al}_2\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$	5,8502(14)	23,025(6)	3,9358	682,4(3)
6	$\text{BaFe}_{9,4}\text{Al}_{2,5}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$	5,8371(10)	22,986(4)	3,9379	678,2(2)
7	$\text{BaFe}_{8,9}\text{Al}_3\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$	5,8285(8)	22,955(3)	3,9384	675,33(16)
8	$\text{BaFe}_{8,4}\text{Al}_{3,5}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$	5,8149(9)	22,917(4)	3,9411	671,06(17)
9	$\text{BaFe}_{7,9}\text{Al}_4\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$	5,7924(9)	22,852(4)	3,9452	664,00(19)
$\text{BaFe}_{11,5-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$					
10	$\text{BaFe}_{11,4}\text{Al}_{0,1}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$	5,8877(4)	23,2258(17)	3,9448	697,25(8)
11	$\text{BaFe}_{11}\text{Al}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$	5,8815(5)	23,183(2)	3,9417	694,51(11)
12	$\text{BaFe}_{10,5}\text{Al}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$	5,8745(8)	23,1267(12)	3,9368	691,16(13)
13	$\text{BaFe}_{10}\text{Al}_{1,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$	5,8671(7)	23,096(3)	3,9365	688,53(15)
14	$\text{BaFe}_{9,5}\text{Al}_2\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$	5,8512(4)	23,023(2)	3,9347	682,63(9)
15	$\text{BaFe}_9\text{Al}_{2,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$	5,8337(14)	22,950(2)	3,9340	676,4(2)
16	$\text{BaFe}_{8,5}\text{Al}_3\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$	5,8271(7)	22,933(7)	3,9356	674,4(3)
17	$\text{BaFe}_8\text{Al}_{3,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$	5,8052(9)	22,884(4)	3,9420	667,88(18)
18	$\text{BaFe}_{7,5}\text{Al}_4\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$	5,7822(7)	22,847(3)	3,9513	661,52(15)
$\text{BaFe}_{11-x}\text{Al}_x\text{TiO}_{19}$					
19	$\text{BaFe}_{10,9}\text{Al}_{0,1}\text{TiO}_{19}$	5,8828(4)	23,2706(18)	3,9557	697,43(9)
20	$\text{BaFe}_{10,5}\text{Al}_{0,5}\text{TiO}_{19}$	5,8778(6)	23,2253(9)	3,9514	694,91(11)
21	$\text{BaFe}_{10}\text{AlTiO}_{19}$	5,8697(9)	23,158(4)	3,9453	690,98(18)
22	$\text{BaFe}_{9,5}\text{Al}_{1,5}\text{TiO}_{19}$	5,8638(8)	23,128(3)	3,9442	688,69(17)
23	$\text{BaFe}_9\text{Al}_2\text{TiO}_{19}$	5,8402(9)	23,017(4)	3,9411	679,90(19)
24	$\text{BaFe}_{8,5}\text{Al}_{2,5}\text{TiO}_{19}$	5,8292(8)	22,967(4)	3,9400	675,86(17)
25	$\text{BaFe}_8\text{Al}_3\text{TiO}_{19}$	5,8075(6)	22,904(3)	3,9439	669,00(13)
26	$\text{BaFe}_{7,5}\text{Al}_{3,5}\text{TiO}_{19}$	5,8044(10)	22,8911(19)	3,9437	667,91(9)
27	$\text{BaFe}_7\text{Al}_4\text{TiO}_{19}$	5,7805(10)	22,864(4)	3,9554	661,608(2)

Из рисунков 5.4-5.6 видно, что одновременное замещение ионов Fe^{3+} изовалентным замещением (Al^{3+}), концентрация которого увеличивается, и гетеровалентным ионом (Ti^{4+}), который имеет постоянную концентрацию в каждой из серии $\text{BaFe}_{11,9-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{11,5-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{11-x}\text{Al}_x\text{TiO}_{19}$ ($x=0,1-4$) приводит к монотонному уменьшению параметров и объема кристаллической структуры для всей серии, что проявляется в сдвиге рентгеновских рефлексов в сторону больших углов (рис. 5.1-5.3). Как выше в параграфе 4.1.1 и 4.2.1 упоминалось, что такое поведение связано с ионным радиусом замещающего иона [Fe^{3+}] и ионов заместителя [Al^{3+} , Ti^{4+}]. Численные значения параметров кристаллической решетки и объем для всех образцов серии приведены в таблице 5.1.

Соотношение параметров c/a для Al^{3+} - Ti^{4+} -замещенных ферритов составов $\text{BaFe}_{11,9-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{11,5-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{11-x}\text{Al}_x\text{TiO}_{19}$ находятся в диапазоне 3,9340-3,9557, что подтверждает сохранение типа исходной структуры магнетоплюмбита, как и в случае монозамещенных ферритов составов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{19}$.

5.1.2 Рентгеноспектральный и электронно-микроскопический анализ

Химический состав дизамещенных образцов после синтеза при температуре 1400 °С исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным спектрометром. В таблице 5.2 приведены средние значения химических составов полученных образцов в атомных процентах. Согласно элементному анализу химический состав полученных образцов в большинстве случаев соответствуют расчетным формулам шихтовки.

Таблица 5.2 – Элементный анализ полученных образцов $\text{BaFe}_{12-x-y}\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_{19}$

$\text{BaFe}_{12-x-y}\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_{19}$ (x=0,1-4, y=0,1, 0,5, 1)							
№	Заданная формула	Концентрация (ат, %)					Полученная формула
		Ba	Fe	Al	Ti	O	
$\text{BaFe}_{11,9-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$							
1	$\text{BaFe}_{11,8}\text{Al}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$	4,04	43,45	0,48	0,54	51,49	$\text{BaFe}_{11,72}\text{Al}_{0,13}\text{Ti}_{0,15}\text{O}_{19}$
2	$\text{BaFe}_{11,4}\text{Al}_{0,5}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$	4,05	42,30	1,70	0,47	51,48	$\text{BaFe}_{11,41}\text{Al}_{0,46}\text{Ti}_{0,13}\text{O}_{19}$
3	$\text{BaFe}_{10,9}\text{Al}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$	4,01	40,78	3,26	0,40	51,55	$\text{BaFe}_{11,01}\text{Al}_{0,88}\text{Ti}_{0,11}\text{O}_{19}$
4	$\text{BaFe}_{10,4}\text{Al}_{1,5}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$	4,08	39,00	4,93	0,51	51,48	$\text{BaFe}_{10,53}\text{Al}_{1,33}\text{Ti}_{0,14}\text{O}_{19}$
5	$\text{BaFe}_{9,9}\text{Al}_2\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$	3,91	35,69	7,73	0,49	52,18	$\text{BaFe}_{9,75}\text{Al}_{2,11}\text{Ti}_{0,13}\text{O}_{19}$
6	$\text{BaFe}_{9,4}\text{Al}_{2,5}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$	4,04	33,91	9,06	0,49	52,50	$\text{BaFe}_{9,36}\text{Al}_{2,5}\text{Ti}_{0,14}\text{O}_{19}$
7	$\text{BaFe}_{8,9}\text{Al}_3\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$	3,98	31,21	11,35	0,41	52,99	$\text{BaFe}_{8,73}\text{Al}_{3,11}\text{Ti}_{0,16}\text{O}_{19}$
8	$\text{BaFe}_{8,4}\text{Al}_{3,5}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$	4,11	30,54	11,71	0,47	53,17	$\text{BaFe}_{8,58}\text{Al}_{3,29}\text{Ti}_{0,13}\text{O}_{19}$
9	$\text{BaFe}_{7,9}\text{Al}_4\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$	4,05	29,00	14,94	0,51	51,50	$\text{BaFe}_{7,83}\text{Al}_{4,03}\text{Ti}_{0,14}\text{O}_{19}$
$\text{BaFe}_{11,5-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$							
10	$\text{BaFe}_{11,4}\text{Al}_{0,1}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$	4,14	41,79	0,66	1,87	51,54	$\text{BaFe}_{11,31}\text{Al}_{0,18}\text{Ti}_{0,51}\text{O}_{19}$
11	$\text{BaFe}_{11}\text{Al}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$	4,15	40,42	1,91	2,02	51,50	$\text{BaFe}_{10,94}\text{Al}_{0,52}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_{19}$
12	$\text{BaFe}_{10,5}\text{Al}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$	4,11	38,26	3,48	2,19	51,96	$\text{BaFe}_{10,45}\text{Al}_{0,95}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_{19}$
13	$\text{BaFe}_{10}\text{Al}_{1,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$	4,11	36,46	5,14	2,01	52,28	$\text{BaFe}_{10,03}\text{Al}_{1,41}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_{19}$
14	$\text{BaFe}_{9,5}\text{Al}_2\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$	4,13	33,64	7,07	2,26	52,90	$\text{BaFe}_{9,39}\text{Al}_{1,98}\text{Ti}_{0,63}\text{O}_{19}$
15	$\text{BaFe}_{9}\text{Al}_{2,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$	4,09	32,33	9,02	2,03	52,53	$\text{BaFe}_{8,93}\text{Al}_{2,5}\text{Ti}_{0,56}\text{O}_{19}$
16	$\text{BaFe}_{8,5}\text{Al}_3\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$	4,19	30,90	9,68	1,96	53,27	$\text{BaFe}_{8,71}\text{Al}_{2,73}\text{Ti}_{0,55}\text{O}_{19}$
17	$\text{BaFe}_8\text{Al}_{3,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$	3,99	28,02	12,04	1,96	53,99	$\text{BaFe}_8\text{Al}_{3,44}\text{Ti}_{0,56}\text{O}_{19}$
18	$\text{BaFe}_{7,5}\text{Al}_4\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$	3,94	24,64	14,37	2,31	54,74	$\text{BaFe}_{7,15}\text{Al}_{4,13}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_{19}$
$\text{BaFe}_{11-x}\text{Al}_x\text{TiO}_{19}$							
19	$\text{BaFe}_{10,9}\text{Al}_{0,1}\text{TiO}_{19}$	4,03	33,45	0,58	3,21	58,73	$\text{BaFe}_{10,8}\text{Al}_{0,16}\text{Ti}_{1,04}\text{O}_{19}$
20	$\text{BaFe}_{10,5}\text{Al}_{0,5}\text{TiO}_{19}$	4,03	37,73	1,96	3,86	52,42	$\text{BaFe}_{10,4}\text{Al}_{0,54}\text{Ti}_{1,06}\text{O}_{19}$
21	$\text{BaFe}_{10}\text{AlTiO}_{19}$	4,01	35,73	3,33	4,06	52,87	$\text{BaFe}_{9,94}\text{Al}_{0,93}\text{Ti}_{1,13}\text{O}_{19}$
22	$\text{BaFe}_{9,5}\text{Al}_{1,5}\text{TiO}_{19}$	3,94	34,40	4,55	3,98	53,13	$\text{BaFe}_{9,62}\text{Al}_{1,27}\text{Ti}_{1,11}\text{O}_{19}$
23	$\text{BaFe}_9\text{Al}_2\text{TiO}_{19}$	3,90	31,06	7,37	3,88	53,79	$\text{BaFe}_{8,81}\text{Al}_{2,09}\text{Ti}_{1,1}\text{O}_{19}$
24	$\text{BaFe}_{8,5}\text{Al}_{2,5}\text{TiO}_{19}$	3,97	29,12	8,89	3,86	54,16	$\text{BaFe}_{8,34}\text{Al}_{2,55}\text{Ti}_{1,11}\text{O}_{19}$
25	$\text{BaFe}_8\text{Al}_3\text{TiO}_{19}$	3,94	27,04	11,02	4,00	54,00	$\text{BaFe}_{7,65}\text{Al}_{3,18}\text{Ti}_{1,16}\text{O}_{19}$
26	$\text{BaFe}_{7,5}\text{Al}_{3,5}\text{TiO}_{19}$	3,96	26,05	11,43	3,80	54,76	$\text{BaFe}_{7,57}\text{Al}_{3,32}\text{Ti}_{1,11}\text{O}_{19}$
27	$\text{BaFe}_7\text{Al}_4\text{TiO}_{19}$	3,89	23,95	13,63	3,71	54,82	$\text{BaFe}_{6,96}\text{Al}_{3,96}\text{Ti}_{1,08}\text{O}_{19}$

5.1.3 Магнитные свойства

На рисунках 5.7-5.9 представлены зависимости удельной намагниченности от приложенного внешнего магнитного поля $\text{Al}^{3+}\text{-Ti}^{4+}$ -замещенного гексаферрита бария составов $\text{BaFe}_{11,9-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{11,5-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{11-x}\text{Al}_x\text{TiO}_{19}$, измеренные при комнатной температуре.

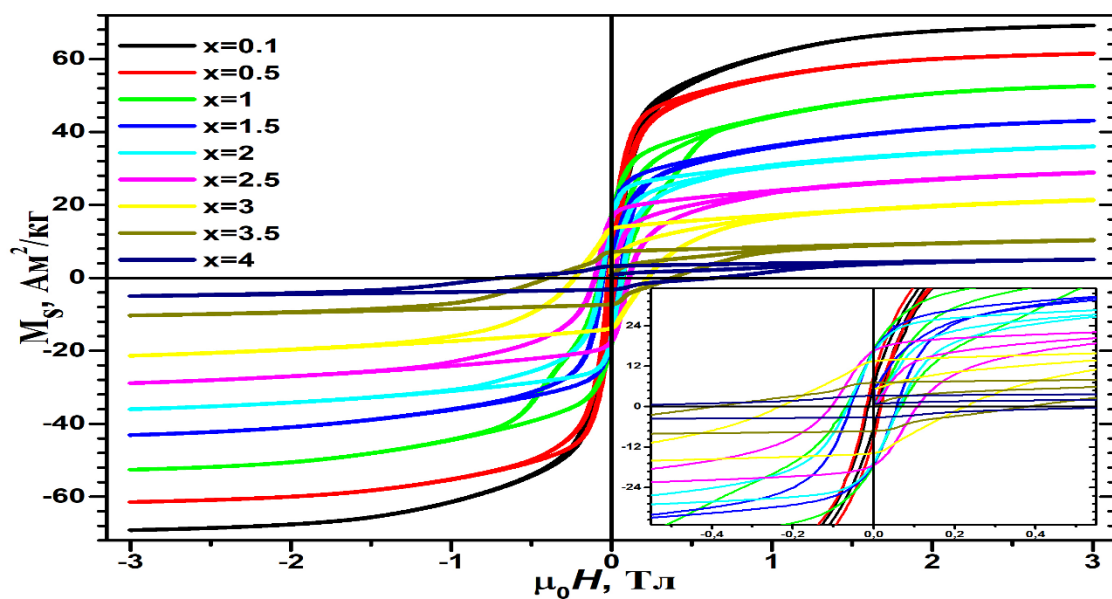


Рисунок 5.7 – Полевые зависимости удельной намагниченности твердых растворов $\text{BaFe}_{11,9-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$

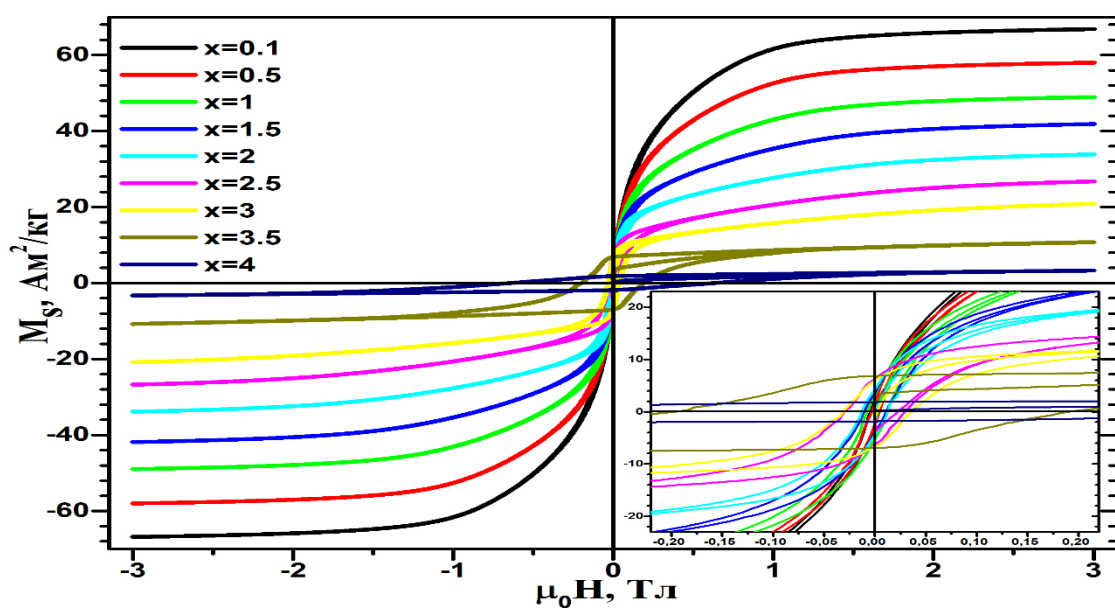


Рисунок 5.8 – Полевые зависимости удельной намагниченности твердых растворов $\text{BaFe}_{11,5-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$

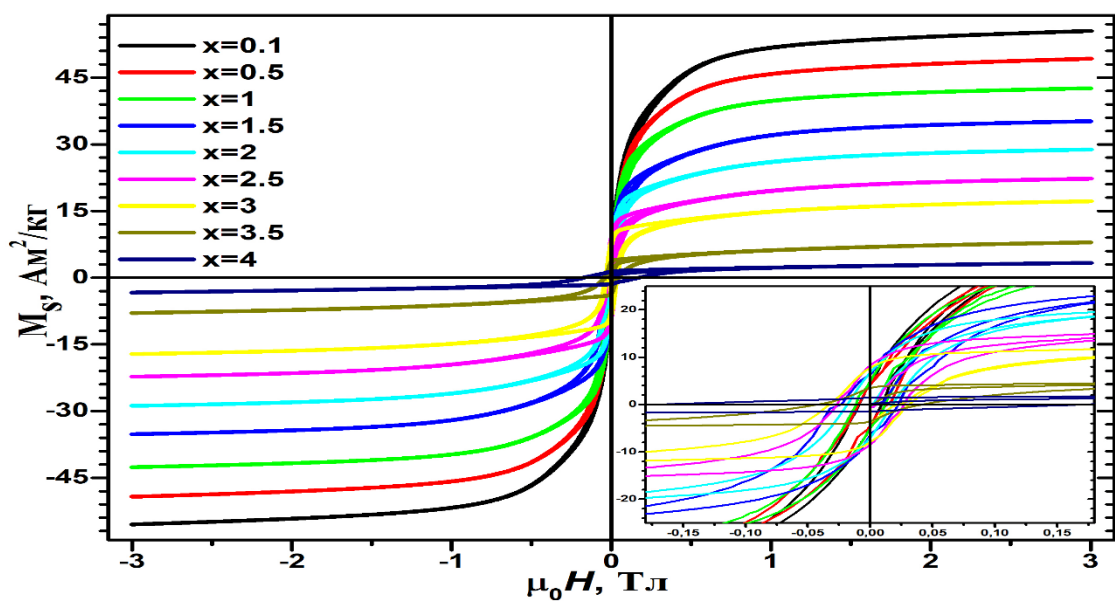


Рисунок 5.9 – Полевые зависимости удельной намагниченности твердых растворов $\text{BaFe}_{11-x}\text{Al}_x\text{TiO}_{19}$

Измерения были проведены в диапазоне внешних магнитных полей от -3 до 3Тл. Концентрационные зависимости магнитных свойств, такие как намагниченности насыщения, остаточной намагниченности и коэрцитивной силы для данных составов представлены на рисунках 5.10-5.12, а их численные значения приведены в таблице 5.3.

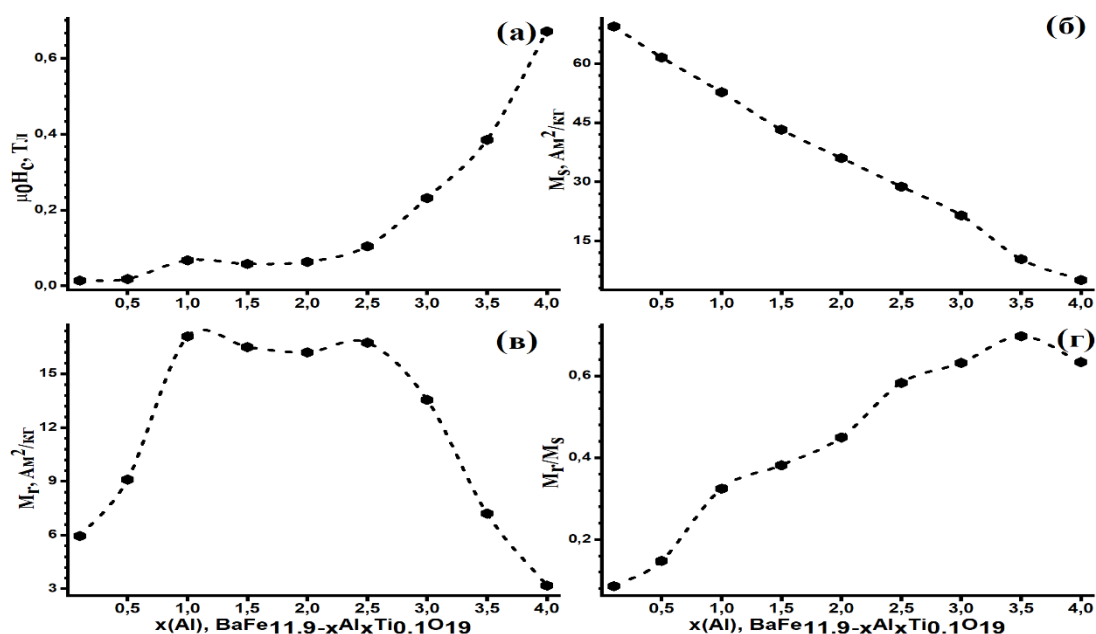


Рисунок 5.10 – Зависимость M_s , M_r и H_c от $x(\text{Al}^{3+})$ для $\text{BaFe}_{11.9-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{19}$

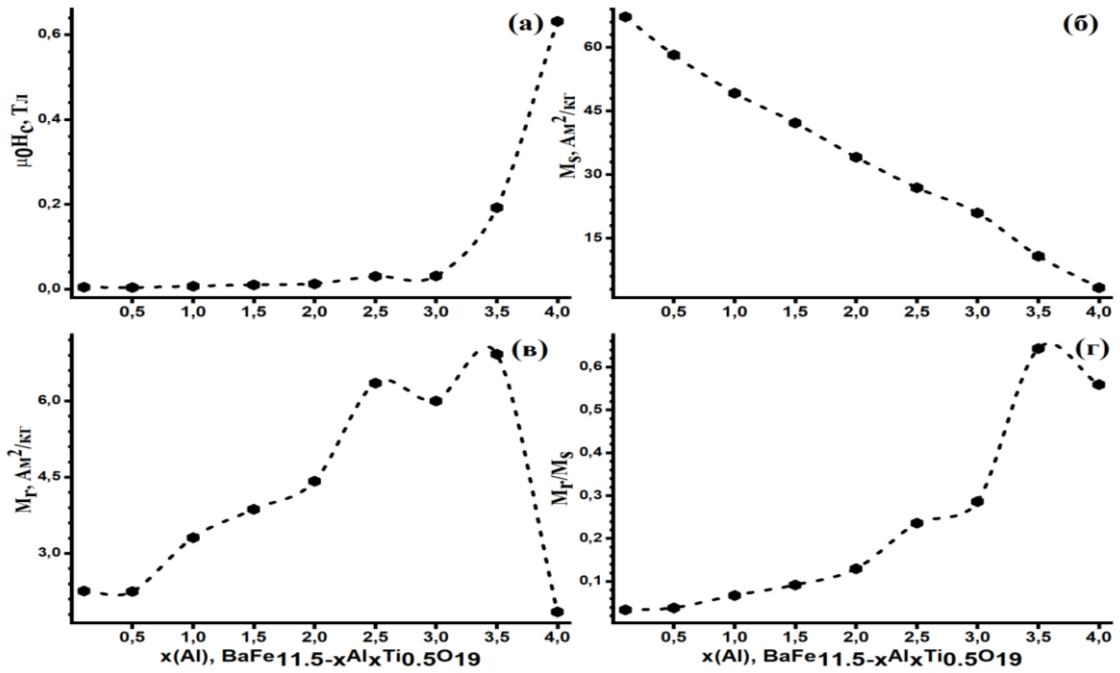


Рисунок 5.11 – Зависимость M_s , M_r и H_c от $x(\text{Al}^{3+})$ для $\text{BaFe}_{11.5-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{19}$

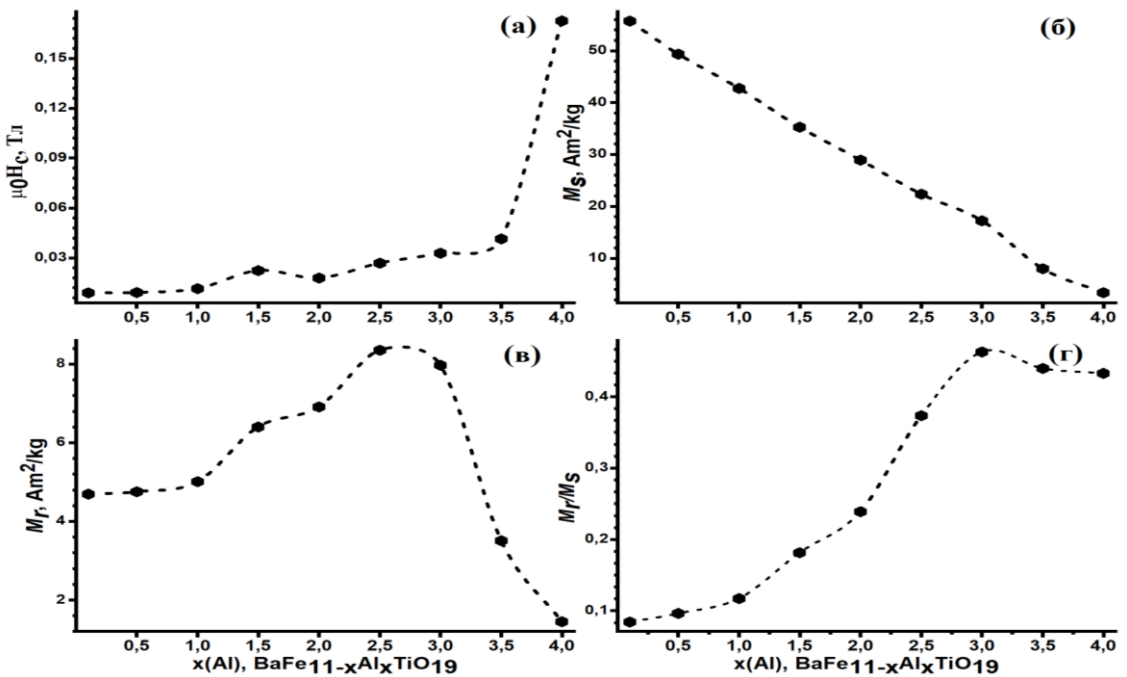


Рисунок 5.12 – Зависимость M_s , M_r и H_c от $x(\text{Al}^{3+})$ для $\text{BaFe}_{11-x}\text{Al}_x\text{TiO}_{19}$

Как видно из рисунках 5.10-5.12 увеличение концентрации Al^{3+} в структуре $\text{BaFe}_{11.9-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{11.5-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{11-x}\text{Al}_x\text{TiO}_{19}$, как и в случае $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$, привело к монотонному уменьшению намагниченности насыщения. При этом наблюдали монотонное увеличение коэрцитивной силы.

Как выше упоминалось монотонное уменьшение M_s связано с замещением магнитных ионов Fe^{3+} с магнитным моментом $5\mu_B$ немагнитными ионами Al^{3+} и Ti^{4+} . Увеличение H_c может быть связано с уменьшением размеров частиц. Величина коэрцитивной силы также зависит от величины магнитокристаллической анизотропии и поля анизотропии исследуемого образца [77, 107, 130, 161, 178], изучение которых не входило в перечень задач данной диссертационной исследований.

Остаточная намагниченность согласно рисунку 5.10 с увеличением $x(Al^{3+})$ до 2,5 возрастает для состава $BaFe_{11,9-x}Al_xTi_{0,1}O_{19}$, после чего наблюдали снижение. Аналогичный результат получен и для следующих составов $BaFe_{11,5-x}Al_xTi_{0,5}O_{19}$ и $BaFe_{11-x}Al_xTiO_{19}$ (рис. 5.11 и 5.12). Отношение остаточной намагниченности к намагниченности насыщения (M_r/M_s) указывает на доменную структуру исследуемых компонентов. Значение равное $M_r/M_s \approx 0.5$ указывает на однодоменную структуру, а более низкий значение M_r/M_s связано с многодоменной [183]. Исходя из этого можно сделать вывод о том, что хаотичное изменение величины M_r связано с моно- и многодоменности структуры исследуемых компонентов, что и наблюдается в соотношении M_r/M_s представленные в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Основные характеристики образцов $BaFe_{12-x-y}Al_xTi_yO_{19}$

$BaFe_{12-x-y}Al_xTi_yO_{19}$ ($x=0,1-4, y=0,1, 0,5, 1$)					
№	Химическая формула	H_c, Тл	M_s, Ам²/кг	M_r, Ам²/кг	M_r/M_s
$BaFe_{11,9-x}Al_xTi_{0,1}O_{19}$					
1	$BaFe_{11,8}Al_{0,1}Ti_{0,1}O_{19}$	0,0141	69,45	5,95	0,0857
2	$BaFe_{11,4}Al_{0,5}Ti_{0,1}O_{19}$	0,0183	61,6	9,1	0,1477
3	$BaFe_{10,9}AlTi_{0,1}O_{19}$	0,0675	52,75	17,1	0,3242
4	$BaFe_{10,4}Al_{1,5}Ti_{0,1}O_{19}$	0,0579	43,25	16,5	0,3815
5	$BaFe_{9,9}Al_2Ti_{0,1}O_{19}$	0,0635	36,05	16,20	0,4494
6	$BaFe_{9,4}Al_{2,5}Ti_{0,1}O_{19}$	0,1045	28,75	16,75	0,5826
7	$BaFe_{8,9}Al_3Ti_{0,1}O_{19}$	0,2315	21,45	13,55	0,6317
8	$BaFe_{8,4}Al_{3,5}Ti_{0,1}O_{19}$	0,3850	10,33	7,20	0,6970
9	$BaFe_{7,9}Al_4Ti_{0,1}O_{19}$	0,6710	5,02	3,18	0,6335

BaFe_{11,5-x}Al_xTi_{0,5}O₁₉					
10	BaFe _{11,4} Al _{0,1} Ti _{0,5} O ₁₉	0,0043	67,22	2,26	0,0336
11	BaFe ₁₁ Al _{0,5} Ti _{0,5} O ₁₉	0,0036	58,25	2,25	0,0386
12	BaFe _{10,5} AlTi _{0,5} O ₁₉	0,0068	49,21	3,31	0,0673
13	BaFe ₁₀ Al _{1,5} Ti _{0,5} O ₁₉	0,0101	42,19	3,87	0,0917
14	BaFe _{9,5} Al ₂ Ti _{0,5} O ₁₉	0,0125	34,1	4,42	0,1296
15	BaFe ₉ Al _{2,5} Ti _{0,5} O ₁₉	0,0299	26,9	6,35	0,2361
16	BaFe _{8,5} Al ₃ Ti _{0,5} O ₁₉	0,0307	20,95	6	0,2864
17	BaFe ₈ Al _{3,5} Ti _{0,5} O ₁₉	0,1922	10,76	6,92	0,6431
18	BaFe _{7,5} Al ₄ Ti _{0,5} O ₁₉	0,6315	3,31	1,85	0,5589
BaFe_{11-x}Al_xTiO₁₉					
19	BaFe _{10,9} Al _{0,1} TiO ₁₉	0,009	55,72	4,69	0,0842
20	BaFe _{10,5} Al _{0,5} TiO ₁₉	0,0092	49,35	4,75	0,0963
21	BaFe ₁₀ AlTiO ₁₉	0,0115	42,75	5,01	0,1172
22	BaFe _{9,5} Al _{1,5} TiO ₁₉	0,0224	35,25	6,40	0,1816
23	BaFe ₉ Al ₂ TiO ₁₉	0,0179	28,92	6,91	0,2389
24	BaFe _{8,5} Al _{2,5} TiO ₁₉	0,0268	22,36	8,35	0,3734
25	BaFe ₈ Al ₃ TiO ₁₉	0,0328	17,22	7,97	0,4628
26	BaFe _{7,5} Al _{3,5} TiO ₁₉	0,0415	7,98	3,51	0,4398
27	BaFe ₇ Al ₄ TiO ₁₉	0,1725	3,35	1,45	0,4328

5.1.4 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Согласно литературе [184, 185] изменение T_c в легированных ферритах объясняется спиновым наклоном и силой сверхобменного взаимодействия между ионами Fe^{3+} и легирующих элементов. Стоит отметить, что данные параметры в своем порядке зависят от магнитного момента легирующего элемента. На рисунке 5.13 представлена зависимость температуры Кюри (T_c) от степени замещения Al^{3+} , для образцов состава $BaFe_{11,9-x}Al_xTi_{0,1}O_{19}$ $x=0,1-3$, $BaFe_{11,5-x}Al_xTi_{0,5}O_{19}$ $x=0,1-2,5$ и $BaFe_{11-x}Al_xTiO_{19}$ $x=0,1-2$.

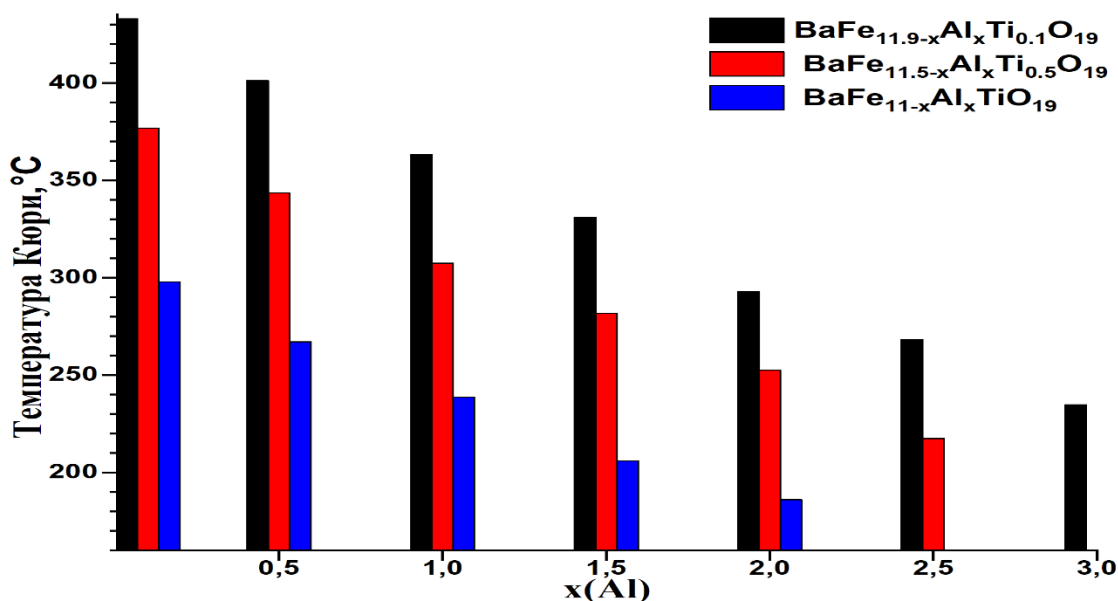


Рисунок 5.13 – Зависимость температуры Кюри от $x(\text{Al}^{3+})$ для образцов $\text{BaFe}_{12-x-y}\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_{19}$

С ростом замещения ионов железа (III) алюминием температура фазового перехода монотонно уменьшается. Аналогичного результата можно наблюдать и в других дизамещенных гексаферритах магнетоплюмбитного типа [78, 128, 164]. Это указывает на то, что некоторое межрешеточное обменное взаимодействие сильно уменьшается, что происходит из-за разрушения косвенного обменного взаимодействия ионов Fe^{3+} через немагнитных ионов Al^{3+} и Ti^{4+} ($\text{Al}^{3+}\text{-Ti}^{4+}\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Fe}^{3+}\text{(Al}^{3+}\text{-Ti}^{4+})$). Утверждение этому могут стать результаты месбауэровского исследования, представленные в работе [30, 128].

При более высоких степенях замещения ($x+y>3$) на кривых ДСК температуру фазового перехода трудно наблюдать. Это связано с встраиванием немагнитных ионов Al^{3+} и Ti^{4+} в структуру гексаферрита бария, которые замещают в некоторых позициях магнитные ионы Fe^{3+} , из-за чего разрушается или сильно ослабляется обменное взаимодействие между магнитными ионами.

Таблица 5.4 – Численные значения температуры Кюри полученных образцов $\text{BaFe}_{12-x-y}\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_{19}$ ($x=0,1-4$, $y=0,1, 0,5, 1$)

$\text{BaFe}_{11,9-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$									
x	0,1	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4
T_c, °C	432,9	401,2	363,2	331	292,8	268,2	234,8	-	-
$\text{BaFe}_{11,5-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$									
T_c, °C	376,8	343,4	307,4	281,8	252,5	217,5	-	-	-
$\text{BaFe}_{11-x}\text{Al}_x\text{TiO}_{19}$									
T_c, °C	298	267,2	238,6	206	186	-	-	-	-

Выводы по пятой главе

В пятой главе диссертационного исследования представлены результаты изучения кристаллической структуры, химического состава, изучения магнитных свойств материалов систем $\text{BaFe}_{11,9-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{11,5-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{11-x}\text{Al}_x\text{TiO}_{19}$.

Как и в случае монозамещенных гексаферритов, данные исследуемые образцы были синтезированы твердофазным методом при температуре 1400 °C с пяти часовой выдержкой. Затем проведен рентгенофазовый анализ дизамененных компонентов состава $\text{BaFe}_{11,9-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{11,5-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{11-x}\text{Al}_x\text{TiO}_{19}$, где величина x изменяется в диапазоне 0,1-4. В результате рентгенофазового анализа установлено, что все полученные образцы являются монофазными и имеют гексагональную структуру М-типа. Параметры кристаллической решетки были рассчитаны на основе полученных дифрактограмм. Замещение ионов Fe^{3+} ионами Al^{3+} и Ti^{4+} в структуре исследуемых компонентов приводило к монотонному уменьшению параметров (a и c) и объема (V) кристаллической решетки, как и в случае $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$. Это связано с тем, что ион Ti^{4+} имели постоянную величину (0,1, 0,5 и 1) в каждой серии экспериментов, в то время как $x(\text{Al}^{3+})$ изменяли от 0,1 до 4. На основе результатов элементного анализа рассчитаны брутто формулы образцов.

Одновременное замещение немагнитных ионов Al^{3+} - Ti^{4+} в структуре гексаферрита бария привело к монотонному уменьшению T_c и M_s . Это объясняется уменьшением общего числа магнитных моментов, которое в свою очередь зависит от типа катионов и их местоположения в кристаллографических позициях, что определяет обменное взаимодействие в кристаллической структуре. Изменение H_c объясняется формами и размером частиц, которые зависят от допанта в данных условиях синтеза. Немонотонное изменение M_r объясняется изменением доменной структуры исследуемого материала.

ВЫВОДЫ

1. Изучены процессы фазообразования гексаферрита бария М-типа и твёрдых растворов составов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{12-x-y}\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_{19}$, в диапазоне температур 200–1400 °С. Отработаны комплексы физико-химических параметров, обеспечивающие гарантированное получению монофазных компонентов твердофазным методом синтеза.

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

3. Отработана масштабируемая методика твердофазного синтеза монофазных моно- и дызамещенных образцов ферритов следующего состава: а) $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ при x от 0 до 6; б) $\text{BaFe}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{19}$ при y от 0,1 до 1; и в) $\text{BaFe}_{12-x-y}\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_{19}$ при x от 0,1 до 4, y – 0,1; 0,5; 1.

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

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

4.2. Увеличение концентрации Al^{3+} в гексаферритах $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{11,9-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{11,5-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{11-x}\text{Al}_x\text{TiO}_{19}$ привело к монотонному уменьшению параметров (a и c) и, как следствие, к уменьшению объему кристаллической решетки, что обусловлено меньшим ионным радиусом Al^{3+} по сравнению с Fe^{3+} . В случае $\text{BaFe}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{19}$ наблюдали монотонное уменьшение параметра a и монотонное увеличение параметра c , что связано с эффектом Яна-Теллера.

5. Изучены магнитные характеристики созданных материалов и установлены их зависимости от концентрации легирующих ионов

монофазных образцов состава $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0 \dots 5$), $\text{BaFe}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{19}$ ($y = 0 \dots 1$), $\text{BaFe}_{11,9-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{11,5-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{11-x}\text{Al}_x\text{TiO}_{19}$ ($x = 0, 1 \dots 4$). Установлено, что увеличение степени замещения ионов Fe^{3+} немагнитными ионами Al^{3+} и Ti^{4+} в гексаферритах $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x=0-5$), $\text{BaFe}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{19}$ ($y=0-1$), $\text{BaFe}_{11,9-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{11,5-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{11-x}\text{Al}_x\text{TiO}_{19}$ ($x = 0, 1 \dots 4$), приводит к следующему модифицированию свойств материалов:

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

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

5.3. увеличению коэрцитивной силы для составов $\text{BaFe}_{11,9-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{11,5-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{11-x}\text{Al}_x\text{TiO}_{19}$ и разнонаправленному изменению этой характеристики для $\text{BaFe}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{19}$; для составов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ - к росту этого параметра вплоть до степени замещения алюминием до $x=3,5$ с последующим снижением.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Gamba, J. Fundamentals of Radar Systems / J. Gamba // In: Radar Signal Processing for Avtonomous Driving. Signals and Communication Technology. – 2020. – V. 147. – P. 1–14.
2. Rosloniec, S. Fundamentals of the Radiolocation and Radionavigation / S. Rosloniec - Springer Cham: Издательство иностранной литературы, 2023. – 453 с.
3. An, G.H. Barium hexaferrite nanoparticles with high magnetic properties by salt-assisted ultrasonic spray pyrolysis / G.H. An, T.Y. Hwang, J. Kim et al. // J. Alloys Compd. – 2014. – V. 583. – P. 145–150.
4. Afzali, A. Electromagnetic properties of absorber fabric coated with BaFe₁₂O₁₉ / MWCNTs/PANi nanocomposite in X and Ku bands frequency / A. Afzali, V. Mottaghitalab, S.S. Seyyed Afghahi et al. // J. Magn. Magn. Mater. – 2017. – V. 442. – P. 224–230.
5. Timofeev, A.V. Magnetic Properties of Barium Hexaferrite Compacted Nanopowders / A.V. Timofeev, V.G. Kostishin, D.B. Makeev et al. // Tech. Phys. – 2019. – V. 64(10). – P. 1484–1487.
6. Fu, Y.-P. Barium ferrite powders prepared by microwave-induced combustion process and some of their properties / Y.P. Fu, C.H. Lin, K.Y. Pan // J. Alloys Compd. – 2004. – V. 364(1–2). – P. 221–224.
7. Meng, Y.Y. Synthesis of barium ferrite ultrafine powders by a sol–gel combustion method using glycine gels / Y.Y. Meng, M.H. Me, Q. Jiao et al. // J. Alloys Compd. – 2014. – V. 583. – P. 220–225.
8. Li, Y. Synthesis, characterization and magnetic properties on nanocrystalline BaFe₁₂O₁₉ ferrite / Y. Li, Q. Wang, H. Yang // Curr. Appl. Phys. – 2009. – V. 9(6). – P. 1375–1380.
9. Vinnik, D.A. Tungsten substituted BaFe₁₂O₁₉ single crystal growth and characterization / D.A. Vinnik, D.A. Zherebcov, L.S. Mashkovceva et al. // Mater. Chem. Phys. – 2015. – V. 155. – P. 99–103.

10. Rianna, M. Microstructure and Magnetic Properties of $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Mg}_x\text{Al}_x\text{O}_{19}$ for Microwave Absorbing Materials / M. Rianna, T. Sembiring, C. Kurniawan et al. // *Int. J. Appl. Eng. Res.* – 2017. – V. 12(17). – P. 6586–6590.
11. Semaida, A.M. Impact of Nd^{3+} Substitutions on the Structure and Magnetic Properties of Nanostructured $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ Hexaferrite / A.M. Semaida, M.A. Darwish, M.M. Salem et al. // *Nanomaterials.* – 2022. – V. 12(19). – P. 3452.
12. Mishra, D.D. Multiferroic properties of $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ – PbTiO_3 composite ceramics / D.D. Mishra, D.M. Tewelde, M. Wang, G. Tang // *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* – 2019. – V. 30. – P. 10830–10834.
13. Pardavi-Horvath, M. Microwave applications of soft ferrites / M. Pardavi-Horvath // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2000. – V. 215–216. – P. 171–183.
14. Воронин, Д.В. Магнитные композиты с наночастицами магнетита: получение, управление физическими свойствами, применение / Д.В. Воронин, А.В. Садовников, Д.Г. Щукин и др. // *Известия Саратов. ун-та. Нов. сер. Серия. Физика.* – 2013. – Т. – 13(2). – С. 50–54.
15. Harris, V.G. Modern Microwave Ferrites / V.G. Harris // *IEEE Trans. Magn.* – 2012. – V. 48(3). – P. 1075–1104.
16. Coey, J.M.D. Permanent magnets: Plugging the gap / J.M.D. Coey // *Scr. Mater.* – 2012. – V. 67(6). – P. 524–529.
17. Valenzuela, R. Novel Applications of Ferrites / R. Valenzuela // *Phys. Res. Int.* – 2012. – V. 2012. – P. 1–9.
18. Shakirzianov, F.N. The effect of nanotubes on electromagnetic waves absorption in composite radioabsorbing materials on the basis of hexagonal ferrites / F.N. Shakirzianov, Baozhong HAN, A.A. Kitaitsev et al. // *IEEE 9th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials (ICPADM).* – 2009. – P. 1211–1214.
19. Brijesh, S. Applications of Hexagonal Ferrites in Ultra High Frequency Range Especially in GHz Range / S. Brijesh, P. Bharti, M. Tulika // *Int. J. Comput. Sci. Technol.* – 2016. – V. 7. – P. 82–83.

20. Pullar, R.C. Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics / R.C. Pullar // *Prog. Mater. Sci.* – 2012. – V. 57(7). – P. 1191–1334.
21. Rodrigue, G.P. A generation of microwave ferrite devices / G.P. Rodrigue // in *Proceedings of the IEEE.* – 1988. – V. 76(2). – P. 121–137.
22. Ustinov, A.B. Al substituted Ba-hexaferrite single-crystal films for millimeter-wave devices / A.B. Ustinov, A.S. Tatarenko, G. Srinivasan and A.M. Balbashov // *J. Appl. Phys.* – 2009. – V. 105(2). – P. 023908 (1–4).
23. Wang, S. High coercivity in mechanically alloyed $\text{BaFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ / S. Wang, J. Ding, Y. Shi et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2000. – V. 219. – P. 2016–212.
24. 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) 10(8). – P. 789.
25. Feng, W. Preparation and microwave absorption property of $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ /carbonyl iron powder nanocomposites / W. Feng, Y. Cao, J. Gang et al. // *Integr. Ferroelectr.* – 2018. – V. 190. – P. 63–70.
26. Vinnik, D.A. Electromagnetic of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}:\text{Ti}$ at centimeter wavelengths / D.A. Vinnik, D.S. Klygach, V.E. Zhivulin et al. // *J. Alloys Compd.* – 2018. – V. 755. – P. 177–183.
27. Alsmadi, A.M. Magnetic study of M-type doped barium hexaferrite nanocrystalline particles / A.M. Alsmadi, I. Bsoul, S.H. Mahmood et al. // *J. Appl. Phys.* – 2013. – V. 114(24). – P. 243910.
28. Ertuş, E.B. Effect of La^{3+} and Ti^{4+} Ions on the Magnetic Properties of Barium Hexaferrite Powders Synthesized Using Sol-Gel Method / E.B. Ertuş, S. Yildirim, E. Çelik // *J. Magn.* – 2016. – V. 21(4). – P. 496–502.
29. Bsoul, I. Magnetic and structural properties of $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$ nanoparticles / I. Bsoul, S.H. Mahmood // *J. Alloys Compd.* – 2010. – V. 489(1). – P. 110–114.
30. Dahal, J.N. Synthesis and magnetic properties of $\text{SrFe}_{12-x-y}\text{Al}_x\text{Co}_y\text{O}_{19}$ nanocomposites prepared via autocombustion technique / J.N. Dahal, L. Wang, S.R. Mishra et al. // *J. Alloys Compd.* – 2014. – V. 595. – P. 213–220.

31. Koutzarova, T. Nanosized Barium Hexaferrite Powders Obtained by a Single Microemulsion Technique / T. Kourtazova, S. Kolev, K. Grigorov et al. // *Solid State Phenom.* – 2008. – V. 140. – P. 55–60.
32. Ding, J. High coercivity Ba hexaferrite prepared by mechanical alloying / J. Ding, H. Yang, W.F. Miao // *J. Alloys Compd.* – 1995. – V. 221. – P. 70–73.
33. Zi, Z.F. Structural and magnetic properties of SrFe₁₂O₁₉ hexaferrite synthesized by a modified chemical co-precipitation method / Z.F. Zi, Y.P. Sun, X.B. Zhu et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2008. – V. 320. – P. 2746–2751.
34. Liu, X. Improving the magnetic properties of hydrothermally synthesized barium ferrite / X. Liu, J. Wang, L.M. Gan et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1999. – V. 195. – P. 452–459.
35. Ding, J. Hexaferrite magnetic materials prepared by mechanical alloying / J. Ding, D. Maurice, W.F. Miao et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1995. – V. 150. – P. 417–420.
36. Li, L. Attractive microwave-absorbing properties of M-BaFe₁₂O₁₉ ferrite / L. Li, K. Chen, H. Liu et al. // *J. Alloys Compd.* – 2013. – V. 557. – P. 11–17.
37. Drmota, A. Microemulsion Method for Synthesis of Magnetic Oxide Nanoparticles / A. Drmota, M. Drofenik, J. Koselj et al. // *Mater. Sci. Chem.* – 2012. – P. 191–214.
38. Trukhanov, A.V. Crystal structure, magnetic, and microwave properties of solid solutions BaFe_{12-x}Ga_xO₁₉ (0.1 ≤ x ≤ 1.2) / A.V. Trukhanov, V.S. Trukhanov, V.A. Turchenko et al. // *Phys. Solid State.* – 2016. – V. 58(9). – P. 1792–1797.
39. Mishra, D. X-ray diffraction studies on aluminum-substituted barium hexaferrite / D. Mishra, S. Anand, R.K. Panda et al. // *Mater. Lett.* – 2004. – V. 58(7–8). – P. 1147–1153.
40. Zhu, Y. Identification of the chemical state of Fe in barium hexaaluminate using Rietveld refinement and ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy / Y. Zhu, X. Wang, A. Wang et al. // *J. Catal.* – 2011. – V. 283(2). – P. 149–160.

41. Fang, Q. Magnetic properties and formation of Sr ferrite nanoparticle and Zn, Ti/Ir substituted phases / Q. Fang, Y. Liu, P. Yin et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2001. – V. 234. – P. 366–370.
42. Wang, H.Z. Study of formation mechanism of barium hexaferrite by sintering curve / H.Z. Wang, Q. He, G.H. Wen et al. // *J. Alloys Compd.* – 2010. – V. 504. – P. 70–75.
43. Shalini, M.G. Phase evolution and temperature dependent magnetic properties of nanocrystalline barium hexaferrite / M.G. Shalini, A. Subha, B. Sahu et al. // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* – 2019. – V. 504. – P. 70–75.
44. Wang, H.Z. Improvement of the coercitivity of strontium hexaferrite induced by substitution of Al³⁺ ion for Fe³⁺ ions / H.Z. Wang, B. Yao, Q. Xu et al. // *J. Alloys Compd.* – 2012. – V. 537. – P. 43–49.
45. Rostami, M. An investigation on the microwave absorption properties of Co–Al–Ti substituted barium hexaferrite-MWCNT nanocomposites / M. Rostami, M. Jafarpour, M.H.M. Ara // *J. Alloys Compd.* – 2021. – V. 872. – P. – 159656.
46. Ситидзе, Ю. Ферриты / Ю. Ситидзе, Х. Сато – М.: Мир, 1964. – 408 с.
47. Смит, Я. Ферриты / Я. Смит, Х. Вейн – М.: Издательство иностранной литературы, 1962. – 504 с.
48. Biasotto, G. A novel synthesis of perovskite bismuth ferrite nanoparticles / G. Biasotto, A.Z. Simões, C.R. Foschini et al. // *Proc. Appl. Ceram.* – 2011. – V. 5(3). – P. 171–179.
49. Gorter, E.W. Saturation magnetization of some ferrimagnetic oxides with hexagonal crystal structures / E.W. Gorter // *Proc. IEE B: Radio Electron. Eng.* – 1957. – V. 104(5S). – P. 255–260.
50. Özgür, Ü. Microwave ferrites, part 1: fundamental properties / Ü. Özgür, Y. Alivov, H. Morkoç // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* – 2009. – V. 20(9). – P. 789–834.
51. Anantharaman, A. Synthesis of Perovskite Phase Strontium Substituted Cerium Ferrites for its Photocatalytic Application / A. Anantharaman, V.M. Teresita, B.A.

Josephine et al. // *Int. J. Res. Appl. Sci. Eng. Technol.* – 2018. – V. 6(3). – P. 2363–2643.

52. 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. Perrota // *Z. Kristallogr.* – 1967. – V. 125. – P. 437–449.

53. Obradors, X. X-Ray Analysis of the Structural and Dynamic Properties of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ Hexagonal Ferrite at Room Temperature / X. Obradors, A. Collomb, M. Pernet // *J. Solid State Chem.* – 1985. – V. 56. – P. 171–181.

54. Nguyen, H.H. Electronic structure, and magnetic microwave absorption properties of Co-doped $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrites / H.H. Nguyen, N. Tran, T.L. Phan et al. // *Ceram. Int.* – 2020. – V. 46. – P. 19506–19513.

55. González-Angeles, A. Effect of (Ni, Zn)Ru mixtures on magnetic properties of barium hexaferrites yielded by high-energy milling / A. Gonzalez-Angeles, G. Mendoza-Suarez, A. Grushova et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2005. – V. 285(3). – P. 450–455.

56. Afghahi, S.S.S. Microstructural and magnetic studies on $\text{BaMg}_x\text{Zn}_x\text{X}_{2x}\text{Fe}_{12-4x}\text{O}_{19}$ (X=Zr, Ce, Sn) prepared via mechanical activation method to act as a microwave absorber in X-band / S.S.S. Afghani, M. Jafarian, Y. Attasi // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2016. – V. 406. – P. 184–191.

57. Rane, M.V. Magnetic properties of NiZr substituted barium ferrite / M.V. Rane, D. Bahadur, S.D. Kulkarni et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1999. – V. 195. – P. 256–260.

58. Rane, M.V. Mossbauer and FT-IR studies on non-stoichiometric bariumhexaferrites / M.V. Rane, D. Bahadur, A.K. Nigam et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1999. – V. 195. – P. 288–296.

59. Костишин, В.Г. Особенности катионного распределения и магнитных свойств гексаферритов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Y}_x\text{O}_{19}$ / В.Г. Костишин, В.В. Коровушкин, И.М. Исаев и др. // *Физика твердого тела.* – 2021. – Т. 63(2). – С. 229–236.

60. Kostishyn, V. Study of the features of the magnetic and crystal structures of the $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ and $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$ substituted hexagonal ferrites / V. Kostishyn, V.

Korovushkin, I. Isaev et al. // Eastern-European J. Enterp. Technol. – 2017. – V. 85. – P. 10–15.

61. Камзин, А.С. Мессбауэровские исследования магнитной структуры поверхности объема скандий-замещенных гексаферритов типа Ва–М / А.С. Камзин, Л.П. Ольховик, В.Л. Розенбаум // Физика твердого тела. – 1999. Т. 41(3). – С. 483–190.

62. Qiu, J. Effect of titanium dioxide on microwave absorption properties of barium ferrite / J. Qiu, L. Lan, H. Zhan et al. // J. Alloys Compd. – 2008. – V. 453(1–2). – P. 261–264.

63. Dushaq, G.H. Effects of molybdenum concentration and valence state on the structural and magnetic properties of $\text{BaFe}_{11,6}\text{Mo}_x\text{Zn}_{0,4-x}\text{O}_{19}$ hexaferrites / G.H. Dushaq, S.H. Mahmood, I. Bsoul et al. // Acta Metall. Sin-Engl. – 2013. – V. 26(5). – P. 509–516.

64. González-Angeles, A. (Ni, Zn, Sn) Ru and (Ni, Sn) Sn substituted barium ferrite prepared by mechanical alloying / A. Gonzalez-Angeles, J. Lipka, A. Grushova et al. // Hyperfine Interact. – 2008. – V. 184(1–3). – P. 135–141.

65. Afghahi, S.S.S. Novel approach for designing a thin and broadband microwave absorber in Ku band based on substituted M-hexaferrites / S.S.S. Afghani, M. Jafarian, Y. Attasi // J. Magn. Magn. Mater. – 2016. – V. 419. – P. 62–67.

66. Phan, T.L. Crystalline and electronic structures and magnetic properties of $\text{BaCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_{11}\text{O}_{19}$ hexaferrites / T.L. Phan, N. Tran, H.H. Nguyen et al. // J. Alloys Compd. – 2019. – V. 816. – P. 152528.

67. Morel, A. Sublattice occupation in $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ hexagonal ferrite analyzed by Mossbauer spectrometry and Raman spectroscopy / A. Morel, J.M. Le Breton, J. Kreisel et al. // J. Magn. Magn. Mater. – 2002. – V. 242–245. – P. 1405–1407.

68. Bsoul, I. Structural and magnetic properties of $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Ti}_x\text{Ru}_x\text{O}_{19}$ / I. Bsoul, S.H. Mahmood, A.F. Lehlooh // J. Alloys Compd. – 2010. – V. 498(2). – P. 157–161.

69. Asghar, G. Structural, dielectric and magnetic properties of Cr–Zn doped strontium hexa-ferrites for high frequency applications / G. Asghar, M. Anis-ur-Rehman // *J. Alloys Compd.* – 2012. – V. 526. – P. 85–90.
70. Gerber, R. Magnetism and magneto-optics of hexaferrite layers / R. Gerber, R. Atkinson, Z. Sima // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1997. – V. 175. – P. 79–89.
71. Watanabe, K. Growth and characterization of minute $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Ti}_x\text{Co}_x\text{O}_{19}$ crystals from high-temperature solution / K. Watanabe, J. Kawabe // *J. Mater. Chem.* – 1997. – V. 7(9). – P. 1797–1800.
72. Haneda, K. Magnetization reversal process in chemically precipitated and ordinary prepared $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ / K. Haneda, H. Hojima // *J. Appl. Phys.* – 1973. – V. 44(8). – P. 3760–3762.
73. Neel, L. Magnetism and the local molecular field / L. Neel // Nobel Lecture, December 11. – 1970. – P. 318–341.
74. Blackman, L.C.F. A Review of the Structure and some Magnetic Properties of Ferrites / L.C.F. Blackman // *J. Electron. Contr.* – 1955. – V. 1(1). – P. 64–77.
75. Han, D.H. Cation site preference and magnetic properties of Co-Sn-substituted Ba ferrite particles / D.H. Han, Z. Yang, H.X. Zeng et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1994. – V. 137. – P. 191–196.
76. Lisjak, D. Synthesis and characterization of A–Sn-substituted (A=Zn, Ni, Co) BaM –hexaferrite powders and ceramics / D. Lisjak, M. Drogenik // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2004. – V. 24(6). – P. 1841–1845.
77. Soman, V.V. Dielectric and magnetic properties of Mg–Ti substituted barium hexaferrite / V.V. Soman, V.M. Nanoti, D.K. Kulkarni // *Ceram. Int.* – 2013. – V. 39(5). – P. 5713–5723.
78. Meng, X. Microstructure and properties of lanthanide series M-type hexaferrites / X. Meng, X. Liu, C. Liu et al. // *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* – 2017. – V. 28(8). – P. 6352–6357.
79. Huang, K. Synthesis and characterizations of magnesium and titanium doped M-type barium calcium hexaferrites by a solid state reaction method / K. Huang, J. Yu, L. Zhang et al. // *J. Alloys Compd.* – 2020. – V. 825. – P. 154072.

80. Gultom, G. The effect of Mg–Al binary doped barium hexaferrite for enhanced microwave absorption performance / G. Gultom, M. Rihanna, P. Sebayang et al. // *Case Stud. Therm. Eng.* – 2019. – V. 18. – P. 100580.
81. Rane, V.A. Synthesis of Low Coercive BaFe₁₂O₁₉ Hexaferrite for Microwave Applications in Low-Temperature Cofired Ceramic / V.A. Rane, S.S. Meena, S.P. Gokhale et al. // *J. Electron. Mater.* – 2013. – V. 42(4). – P. 761–768.
82. Jean, M. Synthesis and characterization of SrFe₁₂O₁₉ powder obtained by hydrothermal process / M. Jean, V. Nachbaur, J. Baran et al. // *J. Alloys Compd.* – 2010. – V. 496(1-2). – P. 306–312.
83. Yang, Y. Influence of Nd-NbZn co-substitution on structural, spectral and magnetic properties of M-type calcium-strontium hexaferrites Ca_{0.4}Sr_{0.6-x}Nd_xFe_{12-x}(Nb_{0.5}Zn_{0.5})_xO₁₉ / Y. Yang, F. Wang, J. Shao et al. // *J. Alloys Compd.* – 2018. – V. 765. – P. 616–623.
84. Алпатов Н.И. Ферриты в электронных схемах: учебное пособие / Н.И. Алпатов. Москва: Воениздат МО СССР, 1962. – 112 с.
85. Sözeri, H. Effect of pelletization on magnetic properties of BaFe₁₂O₁₉ / H. Sözeri // *J. Alloys Compd.* – 2009. – V. 486(1–2). – P. 809–814.
86. Olkhovik, L.P. Magnetic State of a System of Barium Hexaferrite Nanocrystals in the Vicinity of the Curie Temperature / L.P. Olkhovik, Z.I. Sizova, A.S. Kamzin // *Phys. Solid State.* – 2003. – V. 45(11). – P. 2136–2139.
87. Sharma, M. Enhancement of Curie temperature of barium hexaferrite by dense electronic excitations / M. Sharma, S.C. Kashyap, H.C. Gupta // *AIP Adv.* – 2014. – V. 4(7). – P. 077129.
88. Korovushkin, V.V. Study of Features of the Composition, Magnetic, and Crystal Structure of Barium Hexaferrite BaFe_{12-x}Ti_xO₁₉ / V.V. Korovushkin, A.V. Trukhanov, V.G. Kostishin et al. // *Phys. Solid State.* – 2020. – V. 62(5). – P. 789–798.
89. Li, Z. High-frequency magnetic properties at K and Ka bands for barium-ferrite/silicone composites / Z.W. Li, Z.H. Yang, L.B. Kong et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2013. – V. 325. – P. 82–86.

90. Rewatkar, K.G. Synthesis and magnetic study of Co–Al substituted calcium hexaferrite / K.G. Rewatkar, N.M. Patil, S.R. Gawali // *Bull. Mater. Sci.* – 2005. – V. 28(6). – P. 585–587.
91. Deshpande, A.D. Study of Morphology and Magnetic Properties of Nanosized Particles of Zirconium – Cobalt Substituted Calcium Hexaferrites / A.D. Deshpande, K.G. Rewatkar, V.M. Nanoti // *Mater. Today.* – 2017. – V. 4. – P. 12174–12179.
92. Wang, J. Finite-size scaling relation of the Curie temperature in barium hexaferrite platelets / J. Wang, F. Zhao, W. Wu et al. // *J. Appl. Phys.* – 2011. – V. 110(12). – P. 123909.
93. Kramers, H.A. L'interaction Entre les Atomes Magnétogènes dans un Cristal Paramagnétique / H.A. Kramers // *Phys.* – 1934. – V. 1(1–6). – P. 182–192.
94. Anderson, P.W. Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction / P.W. Anderson // *Phys. Rev.* – 1950. – V. 79(2). – P. 350–356.
95. Isalque, A. Exchange Interactions in BaFe₁₂O₁₉ / A. Isalque, A. Labarta, J. Tejada and X. Obradors // *App. Phys. A.* – 1986. – V. 39. – P. 221–225.
96. Курилин, С.Л. Электротехнические материалы и технология электромонтажных работ (диэлектрические и магнитные материалы): учебно-методическое пособие / С.Л. Курилин. – Гомель: Изд-во БГУТ, – 2009. 2. – 92 с.
97. Гареев, К.Г. Применение магнитных материалов: учебное пособие / К.Г. Гареев, В.П. Мирошкин, О.А. Тестов. – Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2019. – 343 с.
98. Kubo, O. Properties of Ba ferrites particles for perpendicular magnetic recording media / O. Kubo, T. Ido, H. Yokoyama // *IEEE Trans. Magn.* – 1982. – V. 18(1). – P. 1122–1124.
99. Morisako, A. Ba-Ferrite Thin Film Rigid Disk for High Density Perpendicular Magnetic Recordins / A. Morisako, M. Matsumoto, M. Naoe // *IEEE Trans. Magn.* – 1986. – V. 22(5). – P. 1146–1148.

100. Morisako, A. The Effect of Oxygen Gas Pressure on Ba-ferrite Sputtered Films for Perpendicular Magnetic Recording Media / A. Morisako, M. Matsuioto, M. Naoe // *IEEE Trans. Magn.* – 1988. – V. 24(6). – P. 3024–3026.
101. Morisako, A. Preparation of Double Layer Hexagonal Ferrites Films for High Density Longitudinal Magnetic Recording Media / A. Morisako, M. Naoe // *IEEE Trans. Magn.* – 1984. – V. 20(5). – P. 815–817.
102. Özgür, Ü. Microwave ferrites, part 2: passive components and electrical tuning / Ü. Özgür, Y. Alivov, H. Morkoç // *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* – 2009. – V. 20(10). – P. 911–952.
103. Устинов, А. Ферритовые материалы для устройств СВЧ-электроники / А. Устинов, В. Кочемасов, Е. Хасьянова // *Электроника.* – 2015. – (8). – С. 86–92.
104. Bierlich, S. Low-Temperature Firing of Substituted M-Type Hexagonal Ferrites for Multilayer Inductors / S. Bierlich, J. Topfer // *IEEE Trans. Magn.* – 2012. – V. 48(4). – P. 1556–1559.
105. Darwish, M.A. Heterovalent substituted $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ ($0.1 \leq x \leq 1.2$) M-type hexaferrite: Chemical composition, phase separation, magnetic properties and electrodynamic features / M.A. Darwish, V.A. Turchenko, A.T. Morchenko et al. // *J. Alloys Compd.* – 2022. – V. 896. – P. 163117.
106. Sai, R. Co/Ti-substituted SrM-based composite sheets: High frequency permeability and electromagnetic noise suppression above 6 GHz / R. Sai, M. Sato, S. Takeda // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2018. – V. 459. – P. 49–56.
107. Ghasemi, A. Static and high frequency magnetic properties of Mn–Co–Zr substituted Ba-ferrite / A. Ghasemi, A. Morisako // *J. Alloys Compd.* – 2008. – V. 456(1–2). – P. 485–491.
108. Tyagi, S. Synthesis and characterization of RADAR absorbing $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ magnetic nanocomposite / S. Tyagi, V.S. Pandey, S. Goel et al. // *Integr. Ferroelectr.* – 2018. – V. 186(1). – P. 25–31.
109. Alam, R.S. Magnetic and microwave absorption properties of $\text{BaMg}_{x/2}\text{Mn}_{x/2}\text{Co}_x\text{Ti}_{2x}\text{Fe}_{12-4x}\text{O}_{19}$ hexaferrite nanoparticles / R.S. Alam, M. Moradi, H. Nikmanesh et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2016. – V. 402. – P. 20–27.

110. Ohlan, A. Microwave absorption properties of conducting polymer composite with barium ferrite nanoparticles in 12.4–18GHz / A. Ohlan, K. Singh, A. Chandra et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V. 93(5). – P. 053114.
111. Nicholson, D. A high performance hexagonal ferrite tunable bandpass filter for the 40-60 GHz region / D. Nicholson // *IEEE MTT-S International Microwave Symposium Digest.* – 1985. – P. 229–232.
112. Roschmann, P. Anisotropy fields and FMR linewidth in single-crystal Al, Ga and Sc substituted hexagonal ferrites with M-structure / P. Roschmann, M. Lemke, W. Tolksdorf et al. // *Mater. Res. Bull.* – 1984. – V. 19. – P. 385–392.
113. Gorbachev, E.A. Hexaferrite materials displaying ultra-high coercivity and sub-terahertz ferromagnetic resonance frequencies / E.A. Gorbachev, L.A. Trusov, E.A. Sleptsova et al. // *Mater. Today.* – 2019. – V. 32. – P. 13–18.
114. Paimozd, E. Influence of acid catalysts on the structural and magnetic properties of nanocrystalline barium ferrite prepared by sol– gel method / E. Paimozd, A. Ghasemi, A. Jafari et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2008. – V. 320. – P. 137–140.
115. Baniasadi, A. Effect of Ti–Zn substitution on structural, magnetic and microwave absorption characteristics of strontium hexaferrite / A. Baniasadi, A. Ghasemi, A. Nemati et al. // *J. Alloys Compd.* – 2014. – V. 583. – P. 325–328.
116. Parauha, Y.R. Prospective of combustion method for preparation of nanomaterials: A challenge / Y.R. Parauha, V. Sahu, S.J. Dhoble // *Mater. Sci. Eng: B.* – 2021. – V. 267. – P. 115054.
117. Gabal, M.A. Synthesis and characterization of nano-sized CoFe_2O_4 via facile methods: A comparative study / M.A. Gabal, A.A. Al-Juaid, S. El-Rashed // *Mater. Res. Bull.* – 2017. – V. 89. – P. 68–78.
118. Gabal, M.A. Auto-combustion synthesis and characterization of perovskite-type LaFeO_3 nanocrystals prepared via different routes / M.A. Gabal, F. Al-Solami, Y. M. Al-Angari et al. // *Ceram. Int.* – 2019. – V. 45(13). – P. 16530–16539.

119. Manoharan, S.S. Preparation of fine particle chromites: a combustion approach / S.S. Manoharan, N.R.S. Kumar and K.C. Patil // *Mat. Res. Bull.* – 1990. – V. 25(6). – P. 731–738.
120. Mahapatro, J. Effect of Eu^{3+} ions on electrical and dielectric properties of barium hexaferrites prepared by solution combustion method / J. Mahapatro, S. Agrawal // *Ceram. Inter.* – 2021. – V. 47(14). – P. 20529–20543.
121. Ataie, A. Effect of hydrothermal synthesis environment on the particle morphology, chemistry and magnetic properties of barium hexaferrite / A. Ataie, M.R. Piramoon, I.R. Harris et al. // *J. Mater. Sci.* – 1995. – V. 30. – P. 5600–5606.
122. Ashima. Structure refinement and dielectric relaxation of M-type Ba, Sr, Ba-Sr, and Ba-Pb hexaferrites / Ashima, S. Sanghi, A. Agarwal et al. // *J. Appl. Phys.* – 2012. – V. 112. – P. 014110.
123. Dairy, A.R.A. Magnetic and Structural Properties of Barium Hexaferrite Nanoparticles Doped with Titanium / A.R.A. Dairy, L.A. Al-Hmoud, H.A. Khatabeh // *Symmetry.* – 2019. – V. 11(6). – P. 732.
124. Jiang, X. Cation distribution and magnetic characteristics of textured $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$ hexaferrites: Experimental and theoretical evaluations / X. Jiang, H. Jia, C. Wu et al. // *J. Alloys Compd.* – 2020. – V. 835. – P. 155202.
125. Shoushtari, M.Z. Synthesis and Magnetic Properties of $\text{SrFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($x=0-2$) Hexaferrite Nanoparticles / M.Z. Shoushtari, S.E.M. Ghahfarokhi, F. Ranjbar // *Adv. Mater. Res.* – 2012. – V. 622–623. – P. 925–929.
126. Hakeem, A.M.A. Dielectric, magnetic and structural properties of Co-doped hexaferrite synthesized by microwave digestion system / A.M.A. Hakeem, E.M.M. Ibrahim, H.M. Ali et al. // *J. Alloys Compd.* – 2021. – V. 872. – P. 159669.
127. Alange, R.C. Structural, magnetic and dielectrical properties of Al–Cr Co-substituted M-type barium hexaferrite nanoparticles / R.C. Alange, P.P. Khirade, S.D. Birajdar et al. // *J. Mol. Struct.* – 2016. – V. 1106. – P. 460–467.
128. An, S.Y. Mössbauer and magnetic properties of Co–Ti substituted barium hexaferrite nanoparticles / S.Y. An, I.B. Shim, C.S. Kim // *J. Appl. Phys.* – 2002. – V. 91(10). – P. 8465.

129. Khandani, M. An investigation of structural and magnetic properties of Ce–Nd doped strontium hexaferrite nanoparticles as a microwave absorbent / M. Khandani, M. Yousefi, S.S.S. Afghani et al. // *Mater. Chem. Phys.* – 2019. – V. 235. – P. 121722.
130. Godara, S.K. Impact of Zn²⁺-Zr⁴⁺ substitution on M-type Barium Strontium Hexaferrite's structural, surface morphology, dielectric and magnetic properties / S.K. Godara, V. Kaur, K. Chuchra et al. // *Results Phys.* – 2021. – V. 22. – P. 103892.
131. Nikmanesh, H. Study of the structural, magnetic, and microwave absorption properties of the simultaneous substitution of several cations in the barium hexaferrite structure / H. Nikmanesh, S. Hoghoghifard, B. Hadi-Sichami // *J. Alloys Compd.* – 2018. – V. 775. – P. 1101–1108.
132. Bibi, F. Evaluation of structural, dielectric, magnetic and photocatalytic properties of Nd and Cu co-doped barium hexaferrite / F. Bibi, S. Iqbal, H. Sabeeh et al. // *Ceram. Int.* – 2021. – V. 47(21). – P. 30911–30921.
133. Shannon, R.D. Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides / R.D. Shannon, C.T. Prewitt // *Acta Crystallogr. B: Struct. Cryst. Cryst. Chem.* – 1969. – V. 25(5). – P. 925–946.
134. Shirtcliffe, N.J. Highly aluminium doped barium and strontium ferrite nanoparticles prepared by citrate auto-combustion synthesis / N.J. Shirtcliffe, S. Thompson, E.S. O'Keefe et al. // *Mater. Res. Bull.* – 2007. – V. 42(2). – P. 281–287.
135. Mustofa, S. Study of Raman Spectra of Aluminum Powder-Substituted Barium Hexaferrite (BaM) BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ as a Result of Solid State Reaction Process / S. Mustofa, R. Rizaldy, W.A. Adi // *IOP Conference Series: Mater. Sci. Eng.* – 2017. – V. 202. – P. 012040.
136. Groppi, G. BaFe_xAl_(12-x)O₁₉ System for High-Temperature Catalytic Combustion: Physico-Chemical Characterization and Catalytic Activity / G. Groppi, C. Cristiani, P. Forzatti // *J. Catal.* – 1997. – V. 168. – P. 95–103.
137. Han, G. Structure and magnetic properties of the porous Al-substituted barium hexaferrites / G. Han, R. Sui, Y. Yu et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2021. – V. 528. – P. 167824.

138. Zhu, Y. Evolution of Fe Crystallographic Sites from Barium Hexaaluminate to Hexaferrite / Y. Zhu, X. Wang, G. Wu et al. // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – V. 116(1). – P. 671–680.
139. Luo, H. Physical and magnetic properties of highly aluminum doped strontium ferrite nanoparticles prepared by auto-combustion route / H. Luo, B.K. Rai, S.R. Mishra et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2012. – V. 324(17). – P. 2602–2608.
140. Sandiumenge, F. X-ray profile analysis of cation distribution in $\text{SrAl}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ solid solution / F. Sandiumenge, S. Gali, J. Rodriguez // *Mater. Res. Bull.* – 1988. – V. 23. – P. 685–692.
141. Khorashadizade, E. Doping Effect on Crystal Structure and Magnetic Properties of Highly Al-Substituted Strontium Hexaferrite Nanoparticles / E. Khorashadizade, H. Arabi, A. Yousefi // *Appl. Mech. Mater.* – 2012. – V. 229–231. – P. 210–214.
142. Nga, T.T.V. Composition and magnetic studies of ultrafine Al-substituted Sr hexaferrite particles prepared by citrate sol–gel method / T.T.V. Nga, N.P. Duong, T.D. Hien // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2012. – V. 324(6). – P. 1141–1146.
143. Torkian, S. Structural and Magnetic Properties of High Coercive Al-Substituted Strontium Hexaferrite Nanoparticles / S. Torkian, A. Ghasemi, R.S. Razavi et al. // *J. Supercond. Nov. Magn.* – 2016. – V.29(6). – P. 1627–1640.
144. Winatapura, D.S. Mechanosynthesis, crystal structure, magnetic and absorption properties of Al substituted $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ / D.S. Winatapura, D. Deswita, A. Fishi et al. // *J. Teknol.* – 2019. – V. 81(5). – P. 179–184.
145. Poudel, T.P. Novel Molten Salt Assisted Autocombustion Method for the Synthesis of Aluminum-Doped $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ Hexaferrite Nanoparticles / T.P. Poudel, D. Guragain, J. Mohapatra et al. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2020. – V. 20(12). – P. 7735–7742.
146. Moon, K.W. Synthesis and Magnetic Properties of $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ Nanopowders / K.W. Moon, K.W. Jeon, J. Kim // *IEEE Trans. Magn.* – 2009. – V. 45(10). – P. 4405–4408.

147. Mamatha, C. Structural and Electrical Properties of Aluminium Substituted Nano Calcium Ferrites / C. Mamatha, M. Krishnaiah, C.S. Prakash et al. // *Procedia Mater. Sci.* – 2014. – V. 5. – P. 780–786.
148. Mamatha, Ch. Structural, Electrical and Magnetic properties of Aluminum Substituted Nanocalcium Hexaferrites / Ch.Mamatha, M. Krishnaiah, C.S. Prakash et al. // *Int. J. Chem. Tech. Res.* – 2014. – V. 6(3). – P. 2165–2167.
149. Najafabadi, A.H. Microstructural Characteristics and Magnetic Properties of Al-Substituted Barium Hexaferrite Nanoparticles Synthesized by Auto-Combustion Sol–Gel Processing / A. H. Najafabadi, R. Mozaffarinia, A. Ghasemi // *J. Supercond. Nov. Magn.* – 2015. – V. 28(9). – P. 2821–2830.
150. Shinde, V.S. Synthesis and characterization of aluminium substituted calcium hexaferrite / V.S. Shinde, S.G. Dahotre, L.N. Singh // *Heliyon.* – 2020. – V. 6(1). – P. 03186.
151. Dong, H.C. Mossbauer studies and magnetic properties of $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ grown by a wet chemical process / H.C. Dong, W.L. Sang, Y.A. Sung et al. // *IEEE Trans. Magn.* – 2003. – V. 39(5). – P. 2884–2886.
152. Mahadevan, S. Structural, dielectric and magnetic properties of $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ hexaferrite thick films / S. Mahadevan, C. Pahwa, S.B. Narang et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2017. – V. 441. – P. 465–474.
153. El-Sayed, S.M. Magnetic behavior and dielectric properties of aluminum substituted M-type barium hexaferrite / S.M. El-Sayed, T.M. Meaz, M.A. Amer et al. // *Phys. B: Condens. Matter.* – 2013. – V. 426. – P. 137–143.
154. El-Sayed, S.M. Effect of Trivalent Ion Substitution on the Physical Properties of M-Type Hexagonal Ferrites / S.M. El-Sayed, T.M. Meaz, M.A. Amer et al. // *Part. Sci. Technol.* – 2013. – V. 32(1). – P. 39–45.
155. Kumar, S. Multiple electrical phase transitions in Al substituted barium hexaferrite / S. Kumar, S. Supria, M. Kar // *J. Appl. Phys.* – 2017. – V. 122(22). – P. 224106.
156. 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. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2020. – V. 498. – P. 166117.

157. 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. // *J. Alloys Compd.* – 2021. – V. 859. – P. 158365.

158. Vinnik, D.A. Structure and magnetodielectric properties of titanium substituted barium hexaferrites / D.A. Vinnik, A.Yu. Starikov, V.E. Zhivulin et al. // *Ceram. Int.* – 2021. – V. 47. – P. 17293–17306.

159. 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. // *Appl. Electron. Mater.* – 2021. – V. 3(4). – P. 1583–1593.

160. Koga, N. Preparation of substituted barium ferrite $\text{BaFe}_{12-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_x\text{O}_{19}$ by citrate precursor method and compositional dependence of their magnetic properties / N. Koga, T. Tsutaoka // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2007. – V. 313. – P. 168–175.

161. Kim, Y.J. Magnetic and microwave absorbing properties of Ti and Co substituted M-hexaferrites in Ka-band frequencies (26.5-40 GHz) / Y.J. Kim, S.S. Kim // *J. Electroceramics.* – 2010. – V. 24(4). – P. 314–318.

162. Baniyasi, A. Effect of Ti-Zn substitution on structural, magnetic and microwave absorption characteristics of strontium hexaferrite / A. Baniyasi, A. Ghasemi, A. Nemati et al. // *J. Alloys Compd.* – 2014. – V. 583. – P. 325–328.

163. Gonzalez-Angeles, A. Magnetic studies of Zn-Ti-substituted barium hexaferrites prepared by mechanical milling / A. Gonzalez-Angeles, G. Mendoza-Suarez, A. Gruskova et al. // *Mater. Latt.* – 2005. – V. 59. – P. 26–31.

164. Neupane, D. Synthesis and characterization of co-doped $\text{SrFe}_{12-x}(\text{DyAl})_x\text{O}_{19}$ hexaferrite / D. Neupane, L. Wang, H. Adhikari et al. // *J. Alloys Compd.* – 2017. – V. 701. – P. 138–146.

165. Jazirehpour, M. Modified sol-gel synthesis of nanosized magnesium titanium substituted barium hexaferrite and investigation of the effect of high substitution

- levers on the magnetic properties / M. Jazirehpour, M.H. Shams, O. Khani // *J. Alloys Compd.* – 2012. – V. 545. – P. 32–40.
166. Jazirehpour, M. Microwave Absorption Properties of Ba-M Hexaferrite with High Substitution Levers of Mg-Ti in X Band / M. Jazirehpour, M.H. Shams // *J. Supercond. Nov. Magn.* – 2017. – V. 30. – P. 171–177.
167. Mendoza-Suarez, G. Magnetic Properties of $\text{BaFe}_{11.6-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ particles produced by sol-gel and spray-drying / G. Mendoza-Suarez, J.C. Corral-Huacuz, M.E. Contreras-Garcia et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2001. – V. 234. – P. 73–79.
168. Sarma, K.S. Enhanced structural and magnetic properties of Al-Cr substituted $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrite system / K.S. Sarma, Ch. Rambaby, G.V. Priya et al. // *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Proc.* – 2022. – V. 128(26). – P. 1-10.
169. Hong, Y.S. Synthesis of nanocrystalline $\text{Ba}(\text{MnTi})_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$ powders by the sol-gel combustion method in citrate acid-metal nitrates system ($x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$) / Y.S. Hong, C.M. Ho, H.Y. Ho et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2004. – V. 279. – P. 401–410.
170. Rianna, M. The effect of Mg-Al additive composition on microstructure, magnetic properties, and microwave absorption on $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Mg}_x\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x=0-0.5$) material synthesized from natural iron sand / M. Rianna, M. Situmorang, C. Kurniawan et al. // *Mater. Latt.* – 2019. – V. 595. – P. 126612.
171. Shipko, M.N. Magnetic Microstructure Aluminum-substituted Barium Hexaferrite for Microwave Devices mm-Wavelength Range / M.N. Shipko, V.V. Korovushkin, V.G. Kostishyn et al. // *J. Nano- Electron. Phys.* – 2015. – V. 7(4). – P. 04075 (5).
172. Oitmaa, J. Curie and Neel temperatures of quantum magnets / J. Oitmaa, W. Zheng // *J. Phys: Condens. Matter.* – 2004. – V. 16. – P. 8653–8660.
173. Mahmood, S.H. Effect of Heat Treatment on the Phase Evolution, Structural, and Magnetic Properties of Mo-Zn Doped M-type Hexaferrites / S.H. Mahmood, A.N. Aloqaily, Y. Maswadeh et al. // *Solid State Phenom.* – 2015. – V. 232. – P. 65–92.

174. Verma, S. Understanding the phase evolution with temperature in pure ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) and zinc-zirconium co-doped barium hexaferrite ($\text{BaZnZrFe}_{10}\text{O}_{19}$) samples using Pawley and Rietveld analysis / S. Verma, A. Chawla, I. Pushkarna et al. // *Mater. Today Commun.* – 2021. – V. 27. – P. 102291.
175. Shafie, M.S.E. Magnetic M–H loops family characteristics in the microstructure evolution of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ / M.S.E. Shafie, M. Hashim, I. Ismail et al. // *J. Mater Sci: Mater Electron.* – 2014. – V. 25. – P. 3787–3794.
176. Werstegen, J.M.P.J. The relation between crystal structure and luminescence in β -alumina and magnetoplumbite phases / J.M.P.J. Werstegen, A.L.N. Stevels // *J. Lumin.* – 1974. – V. 9(5). – P. 406–414.
177. Wagner, T.R. Preparation and Crystal Structure Analysis of Magnetoplumbite-Type $\text{BaGa}_{12}\text{O}_{19}$ / T.R. Wagner // *J. Solid State Chem.* – 1998. – V. 136. – P. 120–124.
178. Mahmood, S.H. Magnetic Properties and Hyperfine Interactions in M-Type $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Mo}_x\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ Hexaferrites / S.H. Mahmood, G.H. Dushaq, I. Bsoul et al. // *J. Appl. Math. Phys.* – 2014. – V. 2. – P. 77–87.
179. Jahn, H.A. Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. I-Orbital Degeneracy / H.A. Jahn and E. Teller // *Proc. Math. Phys. Eng. Sci.* – 1937. – V. 147. – P. 220–235.
180. Bersuker, I.B. Pseudo-Jahn–Teller Effect – A Two-State Paradigm in Formation, Deformation, and Transformation of Molecular Systems and Solids / I.B. Bersuker // *J. Chem. Rev.* – 2013. – V. 113. – P. 1351–1390.
181. Gudkov, V.V. Sub-lattice of Jahn-Teller centers in hexaferrite crystal / V.V. Gudkov, M.N. Sarychev, S. Zherlitsyn et al. // *Sci. Rep.* – 2020. – V. 10. – P. 1–15.
182. Rathenau, G.W. Saturation and Magnetization of Hexagonal Iron Oxide Compounds / G.W. Rathenau // *Rev. Mod. Phys.* – 1953. – V. 25(1). – P. 297–301.
183. Jiles, D.C. Recent advances and future directions in magnetic materials / D.C. Jiles // *J. Acta Mater.* – 2003. – V. 51. – P. 5907–5939.

184. Albanese, G. Temperature Dependence of the Sublattice Magnetizations in Al - and Ga-Substituted M-Type Hexagonal Ferrites / G. Albanese, M. Garbucicchio and A. Deriu // *J. Phys. Status Solidi*. – 1974. – V. 23(2). – P. 351–358.
185. Albanese, G. Messbauer investigation of aluminium substituted barium hexaferrite in the paramagnetic state / G. Albanese // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1995. – V. 147. – P. 421–426.