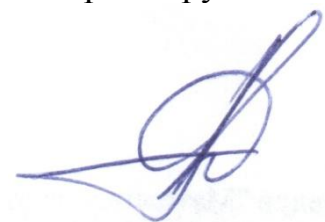


На правах рукописи



Винник Денис Александрович

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ
МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ ФЕРРИТОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ЭЛЕКТРОНИКЕ
СВЕРХВЫСОКИХ ЧАСТОТ

Специальность 02.00.04 — физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Челябинск — 2017

Работа выполнена на кафедре "Материаловедение и физико-химия материалов", в лаборатории роста кристаллов НОЦ "Нанотехнологии" ФГАОУ ВО "Южно-Уральский государственный университет (НИУ)"

Научный консультант: д.т.н., профессор Михайлов Геннадий Георгиевич, заведующий кафедрой материаловедения и физико-химии материалов ЮУрГУ

Официальные оппоненты: д.х.н., профессор Базуев Геннадий Васильевич, главный научный сотрудник, Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург)

д.х.н., профессор Трунин Александр Сергеевич, Самарский государственный технический университет (г. Самара)

д.х.н., профессор Аветисов Игорь Христофорович, заведующий кафедрой химии и технологии кристаллов, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева (г. Москва)

Ведущая организация: Национальный исследовательский технологический университет МИСиС (г. Москва)

Защита состоится 28 марта 2018 г., в 14 часов 00 минут, на заседании диссертационного совета Д 212.298.04 при Южно-Уральском государственном университете по адресу: 454080, г. Челябинск, ул. Ленина, д. 76, ауд. 1001.

С полным текстом диссертации и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке Южно-Уральского государственного университета, а также по адресу: <https://www.susu.ru/ru/dissertation/d-21229804/vinnik-denis-aleksandrovich>.

Отзывы на автореферат (в двух экземплярах), заверенные печатью организации, просьба отправлять в диссертационный совет на имя ученого секретаря, электронный адрес: morozovsi@susu.ru.

Автореферат разослан 22 декабря 2017 г.

Учёный секретарь диссертационного совета

к.ф.-м.н., доцент



С.И. Морозов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Современное развитие технологий предъявляет новые требования к материалам, формируя тем самым новые принципы и подходы в химической науке и материаловедении. Возрастающую актуальность имеет не только моделирование и прогнозирование свойств материалов, но и возможность варьирования их характеристик на всех этапах получения.

В электронике востребован материал, способный контролируемым образом преобразовывать сигнал в диапазонах сверхвысоких (СВЧ: 3–30 ГГц) и крайне высоких (КВЧ: 30–300 ГГц) частот, сохраняя при этом высокую точность его регулирования. Материалы излучающих устройств и регуляторов мощности должны обеспечивать возможность получения узкого диапазона рабочей частоты. Таким требованиям отвечают объемные монокристаллы, которые вследствие низкой плотности дефектов имеют узкие пики резонансов. Поглощающие элементы, напротив, должны обеспечивать снижение интенсивности излучения в широком диапазоне частот. Для создания этих устройств используют порошки, обладающие определенным сочетанием диэлектрических и магнитных потерь.

В указанной области электроники хорошо зарекомендовали себя гексагональные ферриты М типа. Благодаря своему кристаллическому строению эти материалы обладают анизотропией свойств, высокой частотой естественного ферромагнитного резонанса (ЕФМР), высокими значениями диэлектрической проницаемости и магнитной восприимчивости. Кроме того, замещение железа в кристаллической решетке гексаферритов ионами с отличающимся магнитным моментом приводит к изменению магнитной структуры кристалла. Это обеспечивает возможность регулирования функциональных характеристик материала, что имеет особое значение для оптимизации электродинамических характеристик под требования конкретных приложений.

К настоящему времени опубликовано значительное количество работ, посвящённых получению гексагональных ферритов и твердых растворов на их основе. Однако в данных работах имеются следующие недостатки (упущения). Доля исследований, посвященная получению объемных монокристаллов указанных материалов, крайне мала. Опубликованные же результаты исследования ряда систем не содержат термодинамического анализа и обоснования выбора используемых для получения ферритов физико-химических параметров, а основаны на эмпирическом подборе химического состава исходной шихты и температурного режима процесса роста. Кроме того, руководствуясь преимущественно, соблюдением правила электронейтральности, специалисты в данной области зачастую для модифицирования кристаллической структуры используют замещение двумя и более ионами, что создает серьезные сложности в интерпретации влияния каждого из легирующих элементов на структуру и свойства полученного материала.

Текущее состояние научного направления делает актуальным проведение исследования, сочетающего этапы термодинамического проектирования и вы-

ращивание монокристаллов с последующими исследованиями структуры и свойств полученных материалов. Такой подход позволяет разработать принципы обоснованного выбора физико-химических параметров получения монокристаллов из раствора, провести оценку эффективности используемых растворителей – способности понижать температуру ликвидус ферритсодержащей системы. Термодинамическое моделирование позволило сформулировать рекомендации по выбору физико-химических параметров, обеспечивающих получение монокристаллов ферритов $(\text{Ba,Pb})\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ и твердых растворов на их основе. Исследование влияния изменения химического состава и условий получения монокристаллов на их кристаллическую структуру и свойства привело к развитию представлений о механизме замещения и взаимосвязи элементов цепочки "состав-структура-свойства". На основе результатов изучения функциональных характеристик сформулированы рекомендации по наиболее перспективным применениям полученных материалов в устройствах электроники сверхвысоких частот.

Цель диссертационного исследования – разработать и реализовать системный подход к изучению физико-химических основ получения монокристаллических гексагональных ферритов и твердых растворов на их основе путем термодинамического проектирования ферритсодержащих систем, выращивания монокристаллов и изучения их структуры и свойств, в том числе обоснование возможности их применения в устройствах электроники сверхвысоких частот.

Задачи

1. Осуществить термодинамическое моделирование фазовых равновесий, реализующихся в системах $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-PbO}$, $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3$, $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-PbO-V}_2\text{O}_3$. Опираясь на результаты проведенного моделирования, оценить эффективность использования различных растворителей для получения объемных монокристаллов гексагональных ферритов.

2. Разработать универсальный лабораторный комплекс для получения материалов. Указанное оборудование должно обеспечивать возможность высокоточного регулирования температуры выше $600\text{ }^\circ\text{C}$; вращение растущего кристалла с частотой от 3 до 600 об/мин.; вертикальное перемещение со скоростью до 0,1 до 300 мм/сутки. Максимальная температура должна составлять не менее $1300\text{ }^\circ\text{C}$.

3. Разработать методику выбора физико-химических параметров, обеспечивающих получение объемных гексагональных ферритов $(\text{Ba,Sr})_{1-y}\text{Pb}_y\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ и твердых растворов $\text{Ba}_{1-y}\text{Pb}_y\text{Fe}_{12-x}\text{Me}_x\text{O}_{19}$ ($\text{Me} - \text{Al/Ti/Mn/Co/Ni/Cu/W/Zn/Cr}$). Вырастить объемные монокристаллы перечисленных составов.

4. Изучить влияние условий получения и химического состава гексагональных ферритов $(\text{Ba,Sr})_{1-y}\text{Pb}_y\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, а также растворов $\text{Ba}_{1-y}\text{Pb}_y\text{Fe}_{12-x}\text{Me}_x\text{O}_{19}$ на кристаллическую структуру и магнитные свойства. Установить механизмы замещения атомов железа при образовании $\text{Ba}_{1-y}\text{Pb}_y\text{Fe}_{12-x}\text{Me}_x\text{O}_{19}$. Установить связь между кристаллическим строением, магнитной структурой и свойствами полученных материалов.

5. Исследовать электродинамические характеристики полученных монокристаллов. Подтвердить возможность их применения в устройствах электроники сверхвысоких частот.

Научная новизна работы

➤ Впервые посредством термодинамического моделирования построены согласованные фазовые диаграммы систем $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--PbO}$, BaO--PbO , $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$, $\text{PbO--B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO--Fe}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O}$, $\text{BaO--Fe}_2\text{O}_3\text{--PbO}$, $\text{BaO--Fe}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO--Fe}_2\text{O}_3\text{--PbO--B}_2\text{O}_3$.

➤ Опираясь на результаты проведенного моделирования впервые выполнена оценка эффективности использования в качестве растворителей Na_2O , B_2O_3 , PbO , $\text{PbO--B}_2\text{O}_3$.

➤ Впервые определен комплекс физико–химических параметров (состав питающего раствора, температурный режим), обеспечивающий гарантированное получение объемных монокристаллов составов $\text{Ba}_{1-y}\text{Pb}_y\text{Fe}_{12-x}\text{Me}_x\text{O}_{19}$: (Me – Al/Ti/Mn/Co/Ni/Cu/W/Zn/Cr, x до 5, y – до 0,8).

➤ Впервые установлено влияние частичного замещения железа атомами Al/Ti/Mn/Co/Ni/Cu/W/Zn/Cr в объемных монокристаллах твердых растворов на основе гексагональных ферритов, выращенных из раствора на основе оксидов натрия и свинца, на структуру и магнитные свойства полученных монокристаллов.

➤ Впервые установлена возможность использования полученных объемных монокристаллов $\text{Ba}_{1-y}\text{Pb}_y\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ в качестве элементов устройств электроники высоких частот. Выращенный из раствора на основе оксида натрия монокристалл состава $\text{BaFe}_{11,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{19}$ обладает резонансной частотой 78,5 ГГц и полосой пропускания 1,6 ГГц на уровне -3 дБ от максимального значения вносимых потерь. Выращенный из раствора на основе оксида свинца монокристалл состава $\text{Ba}_{0,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ характеризуется резонансной частотой 80 – 90 ГГц в зависимости от регулирующего внешнего магнитного поля, полной шириной кривой резонанса 170 Э, гиромагнитным соотношением 2,8 МГц/Э.

Практическая значимость работы. Предложенный подход к получению объемных монокристаллов гексагональных ферритов, включающий стадию термодинамического моделирования диаграмм состояния оксидных систем, выращивание и детальное исследование структуры и свойств, обоснование применимости полученных материалов в конкретной области электроники сверхвысоких частот, представляет значительный практический интерес. Его применение позволяет оптимизировать экспериментальную работу, обоснованно выбирать технологические параметры процесса роста монокристаллов. В представленной работе доказана применимость данной методики для получения монокристаллов ферритов М типа и твердых растворов на их основе.

Проведенное системное изучение фазовых диаграмм ферритсодержащих систем позволяет существенно пополнить термодинамические базы FactSage 7.0, а также сформировать пользовательские базы данных, что имеет

практический интерес для специалистов с точки зрения решения технологических задач.

Рассчитаны фазовые диаграммы изученных оксидных систем. Результаты расчётов представлены в виде Т–х диаграмм, изотермических и политермических разрезов фазовых диаграмм, а также поверхностей ликвидуса исследуемых систем. Рассчитаны изобары, отражающие равновесные парциальные давления используемых растворителей.

Установленные комплексы физико-химических параметров обеспечивают получение объемных монокристаллов твердых растворов на основе гексагональных ферритов, пригодных для изготовления устройств электроники сверхвысоких частот.

Создан макет вентиля на основе монокристалла $\text{BaFe}_{11,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{19}$ с рабочей частотой 78,5 ГГц, полосой пропускания 1,6 ГГц на уровне -3дБ от максимального значения вносимых потерь.

На защиту выносятся:

1. Разработанный и апробированный для случая создания объемных монокристаллов гексагональных ферритов и твердых растворов на их основе системный подход, сочетающий в себе термодинамическое проектирование диаграмм состояния оксидных систем, выращивание монокристаллов, комплексное изучение их структуры и свойств.

2. Комплекс фазовых диаграмм систем $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-PbO}$, $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$, $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-PbO-V}_2\text{O}_5$, а также фазовых диаграмм двойных систем, входящих в состав перечисленных композиций. Самосогласованные наборы термодинамических характеристик, позволяющие моделировать фазовые равновесия, реализующиеся в изученных системах в условиях равновесия оксидного расплава с ферритсодержащими фазами. Результаты оценки эффективности использования растворителей на основе Na_2O , BaV_2O_5 , PbO , $\text{PbO-V}_2\text{O}_5$ для получения объемных монокристаллов гексагональных ферритов.

3. Установленные с применением термодинамического моделирования концентрационные и температурные поля устойчивого фазообразования гексагональных ферритов в системах с Na_2O : 1260–1116 °С, 90,85–85,99 масс. %; BaV_2O_5 : 1260–1106 °С, 65,90–57,94 масс. %; PbO : 1260–953 °С, 42,12–18,05 масс. %; $0,8\text{PbO}\cdot 0,2\text{V}_2\text{O}_5$: 1260–981 °С, 45,81–15,14 масс. %).

4. Экспериментальные данные по термодинамическим параметрам (температуры, парциальные давления, химические составы), обеспечивающие гарантированное получение монокристаллов гексагональных ферритов и твердых растворов на их основе:

а) $\text{Ba}_{1-y}\text{Pb}_y\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, где y от 0 до 0,8;

б) $\text{BaFe}_{12-x}\text{Me}_x\text{O}_{19}$, где Me – Al/Ti/Mn/Co/Ni/Cu/W/Zn/Cr, степень замещения $x(\text{Al})$ – до 1,1, $x(\text{Ti})$ – до 1,3, $x(\text{Mn})$ – до 1,7, $x(\text{Ni})$ – до 0,29, $x(\text{Co})$ – до 0,31, $x(\text{Cu})$ – до 0,032, $x(\text{W})$ – до 0,06, $x(\text{Zn})$ – до 0,065, $x(\text{Cr})$ – до 0,07;

в) $\text{Ba}_{1-y}\text{Pb}_y\text{Fe}_{12-x}\text{Me}_x\text{O}_{19}$, где Me – Al/Ti, степень замещения $x(\text{Al})$ – до 5, $x(\text{Ti})$ до 1, y – до 0,3.

5. Обобщенные закономерности структурных параметров и функциональных характеристик твердых растворов ферритов $Ba_{1-y}Pb_yFe_{12-x}Me_xO_{19}$:

а) для Al/Ti/Mn/Co/Ni/Cu/W/Zn/Cr – зависимость параметров кристаллической решетки объемных монокристаллов твердых растворов на основе гексагональных ферритов от содержания и ионного радиуса замещающих железо элементов; зависимость магнитных характеристик - температуры Кюри, намагниченности насыщения от содержания и магнитного момента замещающих железо ионов;

б) для Ti/Mn/Cr – механизм замещения титаном, марганцем, хромом в объемных монокристаллах твердых растворов на основе гексагональных ферритов;

в) для Al/Ti – связь между кристаллическим строением, магнитной структурой и свойствами;

г) для Al – зависимость электродинамических характеристик от содержания замещающего железо иона и значения внешнего магнитного поля.

Степень достоверности полученных результатов. Обоснованность и достоверность результатов проведенного исследования определяется применением современных программных пакетов, методик и средств измерений химического состава, морфологии, структуры и свойств монокристаллов: программное обеспечение для термодинамического моделирования FactSage 7.0, растровая электронная микроскопия, порошковая и монокристаллическая дифрактометрия, спектроскопия рентгеновского поглощения, дифференциальная сканирующая калориметрия, вибрационная магнитометрия, микроволновая характеристика. Полученные результаты коррелируют с ранее опубликованными теоретическими и экспериментальными результатами и не противоречат современным теоретическим представлениям.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности. В соответствии с формулой специальности 02.00.04 – «Физическая химия», являющаяся разделом химической науки об общих законах, определяющих строение веществ, направление и скорость химических превращений при различных внешних условиях, включающая учение о строении молекул вещества, химическую термодинамику и химическую кинетику в диссертационной работе:

➤ проведено экспериментальное определение термодинамических характеристик компонентов ферритсодержащих систем, проведен расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, проведено изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов (п. 2);

➤ реализованы процессы кристаллизации – выращивание монокристаллов (п. 7);

➤ установлены физико-химические основы процессов химической технологии – получения функциональных монокристаллических материалов с контролируемым составом, структурой и свойствами (п. 11).

Апробация работы. Материалы диссертации представлены на:

- 1) Московском международном симпозиуме по магнетизму (Москва, 2017);
- 2) International Baltic Conference on Magnetism (Светлогорск, 2017);

- 3) XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2017);
- 4) I Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых и специалистов организаций – ассоциированных членов Академии «Молодежь. Наука. Инновации в оборонно-промышленном комплексе» (Москва, 2017);
- 5) 5th Advanced Electromagnetics Symposium (AES) (Корея, 2017);
- 6) Conference on Strongly Correlated Electron Systems, SCES 2017 (Чехия, 2017);
- 7) Международной научно-практической конференции «Пром-Инжиниринг» (Санкт-Петербург, 2017);
- 8) 59-й Научной конференции МФТИ с международным участием (Долгопрудный, 2016);
- 9) XV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России «RTAC-2016» (Санкт-Петербург, 2016);
- 10) XX Менделеевском съезде (Екатеринбург, 2016);
- 11) Международной научно-практической конференции «Пром-Инжиниринг» (Челябинск, 2016);
- 12) XI Международном курнаковском совещании по физико-химическому анализу (Воронеж, 2016);
- 13) XIV Международной школе-семинаре «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах», ЭДС-2016 (Барнаул, 2016);
- 14) 25th Deutsche Gesellschaft für Kristallography (Германия, 2016);
- 15) Международной молодежной конференции ФизикА.СПб (Санкт-Петербург, 2015);
- 16) XLIX Annual conference of the Finnish physical society (Финляндия, 2015);
- 17) Международной научно-практической конференции «Пром-Инжиниринг» (Челябинск, 2015);
- 18) XLIX Школе ПИЯФ по физике конденсированного состояния (Санкт-Петербург, 2015);
- 19) 24th Deutsche Gesellschaft für Kristallography (Германия, 2015);
- 20) Московском международном симпозиуме по магнетизму (Москва, 2015);
- 21) VI Байкальской международной конференции «Магнитные Материалы. Новые технологии» (Иркутская область, 2015);
- 22) 65-й, 66-й, 67-й Научной конференции «Наука. Южно-Уральский Государственный Университет» (Челябинск, 2013, 2014, 2015);
- 23) XIV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России «RTAC-2013» (Санкт-Петербург, 2013);
- 24) XIII научно-практической конференции «Дни науки ОТИ НИЯУ МИФИ-2013» (Озерск, 2013);
- 25) Международной научно-технической конференции «Высокие технологии в машиностроении» (Курган, 2012).

Публикация результатов работы. Основное содержание диссертации изложено в 33 публикациях, из них 12 публикаций в изданиях, рекомендованных ВАК для опубликования результатов работ, представленных на соискание учё-

ной степени доктора наук, 21 публикация в изданиях, индексируемых в системах Web of Science и Scopus.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы из 239 наименований, 2 приложений и содержит 215 страниц текста, 119 рисунков и 58 таблиц.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках Государственного задания (4.1346.2017/4.6), совета по грантам Президента РФ (СП-332.2016.3, СП-335.2012.1), Правительства Российской Федерации (постановление №211 от 16.03.2013 г., соглашение №02.А03.21.0011), Российского фонда фундаментальных исследований (15-32-51192 мол_нр, 16-32-50106 мол_нр, 16-08-01043 А), Министерства образования и науки Челябинской области (2012, 2013).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении отражены актуальность исследований, сформулирована цель, определены задачи, а также научная новизна и практическая значимость исследования.

В первой главе приведен аналитический обзор литературных сведений о строении и свойствах гексагональных ферритов.

Рассмотрены современные представления о кристаллической структуре гексагональных ферритов: типы и их блочное строение. Представлена информация о магнитных структурочувствительных характеристиках – намагнитченности насыщения, анизотропии и коэрцитивной силе.

Приведен обзор ранее опубликованных результатов выращивания из флюса объемных кристаллов гексагональных ферритов, в котором рассмотрены физико-химические параметры процессов кристаллизации, результаты выращивания и исследования свойств материалов.

Описаны наиболее востребованные и актуальные сферы применения гексаферритов и твердых растворов на их основе. В частности, показано, что данные материалы находят применение в информационно-телекоммуникационных системах (связь наземная и космическая, радиолокация, радионавигация), устройствах радиофотоники, в системах безопасности и противодействия терроризму (радиовидение, георадары, радиопоглощающие покрытия), элементах приборов общего и специального назначения для СВЧ и КВЧ диапазонов (фильтры, фазовращатели, вентили, генераторы, шумоподавители и др.), устройствах магнитной записи и хранения информации, измерительной СВЧ технике.

Во второй главе приведено описание разработанного в рамках данного диссертационного исследования комплекса оборудования, который обеспечивает реализацию всех этапов получения кристаллических материалов в атмосфере воздуха в широком диапазоне температур. Данный комплекс включает: печь для предварительной термической обработки исходных материалов с рабочей температурой до 1000 °С; установку для выращивания кристаллов мето-

дом спонтанной кристаллизации для работы с объемом раствора до 30 мл при температуре до 1300 °С и установку для выращивания кристаллов на затравку для работы с объемом раствора до 500 мл при температуре до 1300 °С.

В третьей главе представлены результаты термодинамического анализа ряда систем вида $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Me}_{(n)}\text{O}$, а также проведённой по итогам термодинамического моделирования оценки эффективности различных растворителей.

К наиболее перспективным оксидам-растворителям, добавление которых в систему $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3$ позволяет снизить минимальную температуру процесса выращивания кристаллов (в ряде случаев до 900 °С, что упрощает условия проведения процесса), относят оксиды натрия, свинца и бора. Проведение термодинамического анализа систем $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-PbO}$, $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$, моделирование фазовых равновесий, реализующихся в этих системах, является чрезвычайно важным, поскольку позволяет определить области концентраций компонентов раствора, обеспечивающего образование гексаферритов, а также определить температурный интервал, в котором можно проводить процесс выращивания данных кристаллов.

Анализ трёхкомпонентных и более сложных систем требует предварительного моделирования двойных оксидных систем. Поэтому в рамках работы было проведено моделирование и двойных оксидных систем: $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$, BaO-PbO , $\text{BaO-Na}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$, $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$.

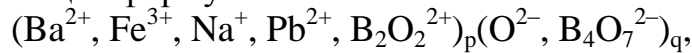
Необходимо отметить, что, несмотря на проявляемый к ферритным системам интерес исследователей, начиная с 60-х годов XX века до настоящего времени, не сформулированы общепринятые представления даже о виде диаграммы состояния бинарной системы $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3$, являющейся основой этого класса материалов, о температурных диапазонах устойчивости соединений системы, значениях температур и термодинамических характеристик процесса их плавления. Опубликованные в литературе варианты диаграммы состояния системы $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3$ существенно отличаются друг от друга не только количественно, но и часто качественно.

Проведённый поиск не позволил обнаружить работ, посвященных моделированию фазовых равновесий в системе $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3$. Известные базы данных TDnucl и FTnucl позволяют рассчитать координаты фазовой диаграммы этой системы. Однако в результате расчетов, основанных на имеющихся в базе термодинамических параметрах, могут быть получены два варианта диаграммы, которые существенно отличаются между собой. Если же от двухкомпонентной системы перейти к трёхкомпонентной, добавив ещё один оксид, получаемые результаты расчёта не соответствуют имеющейся небольшой информации по этим системам даже на качественном уровне.

В процессе данного исследования для подбора термодинамических характеристик, оптимизации модельных параметров и расчёта фазовых диаграмм использовали программный комплекс FactSage (версия 7.0).

Для описания энергии Гиббса оксидного расплава для исследуемых систем использована двухподрешёточная модель ионной жидкости [B. Sundman и др.,

1985, В. Sundman 1991]. Компонентами катионной подрешётки считают положительные ионы (Ba^{2+} , Fe^{3+} , Na^+ , Pb^{2+} , а также $\text{B}_2\text{O}_2^{2+}$ для систем с участием оксида бора). Анионная подрешётка состоит из ионов O^{2-} , а также (для систем, включающих оксид бора) включает в себя ионы $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$. Для описания отклонения раствора компонентов подрешёток от идеальности использовали полиномы Редлиха-Кистера. В рамках модели жидкость рассматривали как фазу, которая может быть описана общей формулой:



где p и q – числа ионов (катионов и анионов, соответственно), вычисляемые по специальным формулам.

Благодаря широкой распространенности этой модели в работах, связанных с моделированием ионных расплавов, полученные результаты (в частности, параметры модели) могут быть использованы другими исследователями, специализирующимися в данной области.

Моделирование в ряде случаев основано на экспериментальных данных различных авторов, представленных в литературе. В других случаях были проведены собственные экспериментальные исследования двух- и трёхкомпонентных оксидных систем, направленные прежде всего на определение координат линий ликвидуса. В частности предметом такого исследования стало определение температур плавления двойных оксидов, образующихся в системе $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Такие исследования проводили с использованием методов электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, рентгенофазового анализа и дифференциального термического анализа. Результаты моделирования фазовых равновесий в системе $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ представлены на рисунке 1. Анализируя

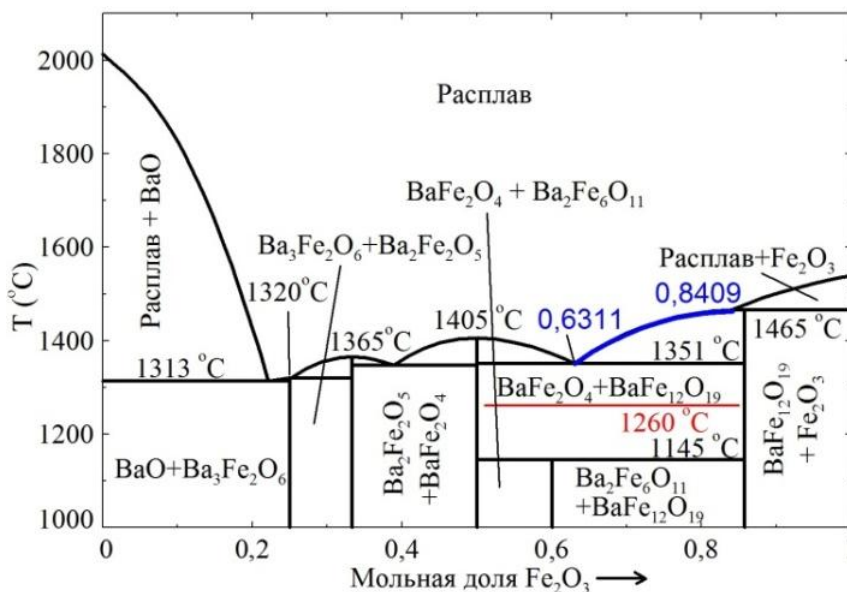


Рисунок 1. Фазовая диаграмма системы $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$

диаграмму с точки зрения возможности выращивания кристаллов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ из оксидного расплава следует обратить внимание на температурный интервал, в котором гексаферрит находится в равновесии с расплавом. Согласно представленным данным выращивание кристаллов (из собственного флюса) возможно в интервале температур 1351–1465 °С.

Целесообразно определить, какие растворители расширят этот интервал и при этом снизят рабочие температуры. Результаты расчётов систем, вклю-

чающих более двух компонентов, представлены в работе в виде изотермических сечений фазовых диаграмм, поверхностей ликвидуса исследованных систем и политермических сечений диаграмм (рисунки 2-5), которые позволяют наглядно представить области концентраций и температур, обеспечивающие получение гексаферритов. Анализ полученных данных позволил прийти к следующим выводам.

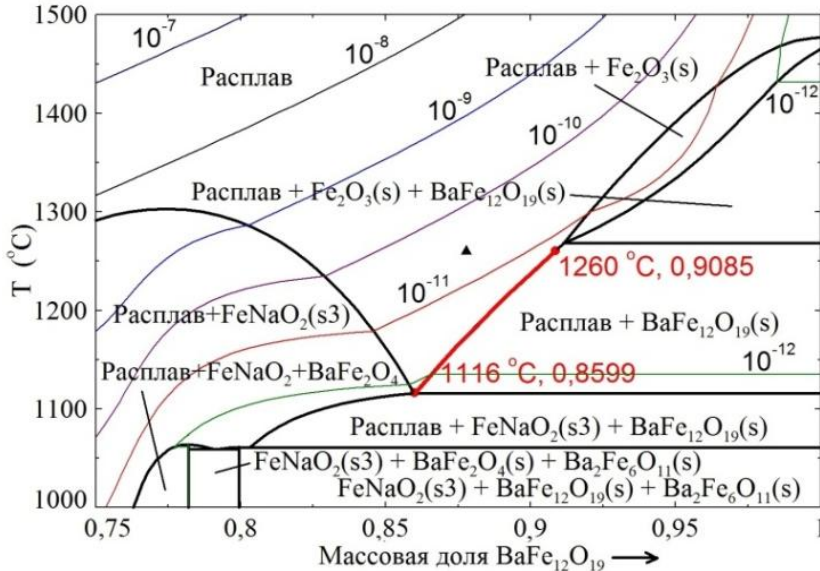


Рисунок 2. Политермический разрез фазовой диаграммы системы $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ на линии $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}-\text{Na}_2\text{O}$ в масс. долях (прерывистые линии – равновесное парциальное давление Na_2O)

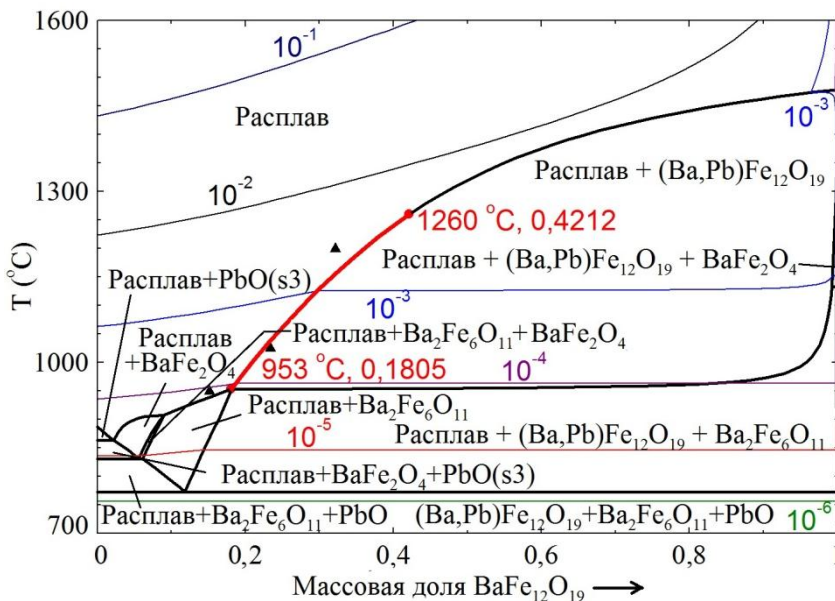


Рисунок 3. Политермический разрез фазовой диаграммы системы $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{PbO}$ на линии $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}-\text{PbO}$ в масс. долях (прерывистые линии – равновесное парциальное давление PbO)

1. Использование оксида натрия в качестве растворителя позволяет добиваться заметного снижения температуры процесса. Нижняя граница ликвидуса в интересующем нас в первую очередь разрезе $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ смещена до величины около $1116\text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 2). При этом в область более низких температур смещается и верхняя граница диапазона, в котором может происходить выращивание кристаллов. Кроме того, показано, что увеличение содержания оксида натрия в системе выше некоторого предела (конкретная величина которого зависит от температуры и может быть оценена по политермическому разрезу $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) приводит к прекращению образования гексаферрита бария.

2. Использование в качестве растворителя оксида свинца позволяет снизить минимальную температуру выращивания кристаллов на сечении $\text{PbO}-\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ до величины около $960\text{ }^\circ\text{C}$ и при этом

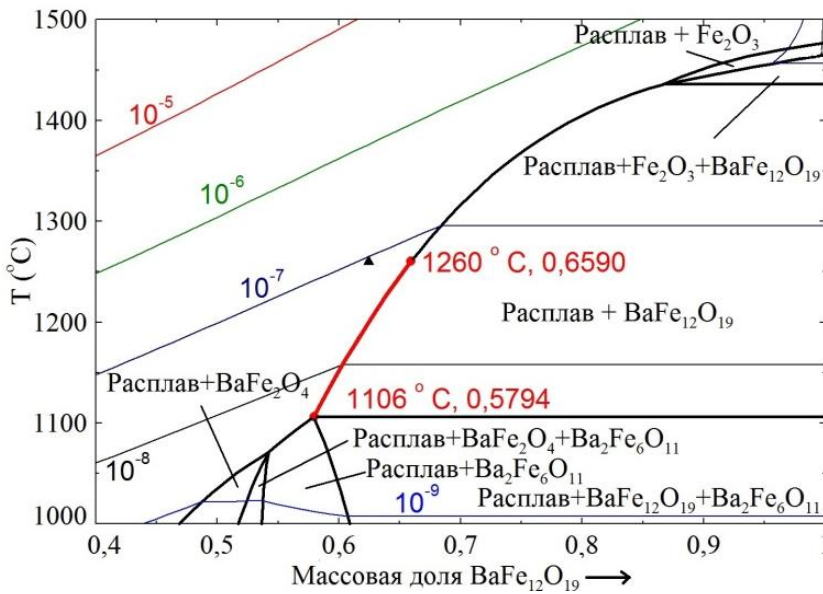


Рисунок 4. Политермический разрез фазовой диаграммы системы $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_3$ на линии $\text{BaV}_2\text{O}_4-\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в масс. долях (прерывистые линии – равновесное парциальное давление V_2O_3)

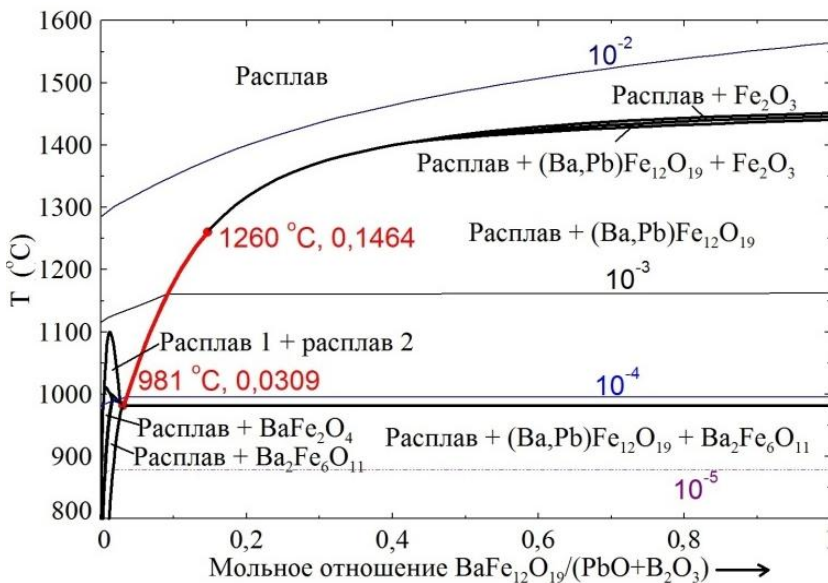


Рисунок 5. Политермический разрез фазовой диаграммы системы $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{PbO}-\text{V}_2\text{O}_3$ на линии $0,8\text{PbO}\cdot 0,2\text{V}_2\text{O}_3-\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в мольных долях (прерывистые линии – равновесное парциальное давление PbO)

использовать возможный интервал температур около $500\text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 3). Особенностью данного растворителя является то, что образующиеся в результате кристаллы гексаферрита будут представлять собою твёрдый раствор $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}-\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$. Однако при интересующих нас условиях будет преобладать содержание гексаферрита бария. Основным недостатком использования такого растворителя является высокое давление его паров (о котором позволяют судить, в частности, изобары, нанесённые на рисунке 3).

3. Согласно построенным диаграммам, оптимальные условия для выращивания кристаллов в системе $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_3$ будут достигаться на сечении $\text{BaV}_2\text{O}_4-\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Кроме того, расплавы системы $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_3$ ввиду большой вязкости обеспечивают лишь кристаллизацию гексагональных пластин (фактор, не связанный с фазовыми равновесиями, однако обнаруженный в процессе проведённых нами экспериментов).

4. Проведённые исследования показали, что перспективным растворителем для выращивания кристаллов гексаферрита следует считать растворитель

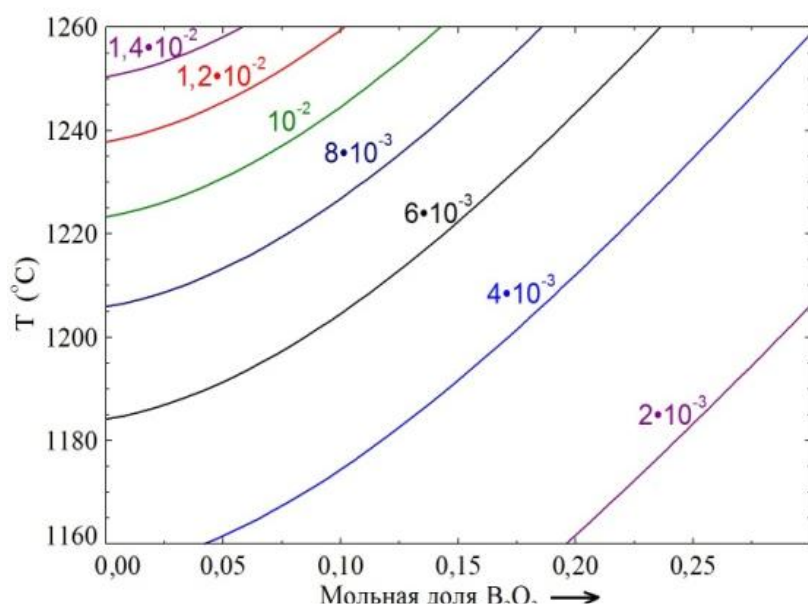


Рисунок 6. Изобары, отражающие равновесное парциальное давление PbO (бар) в системе PbO-B₂O₃

0,8PbO·0,2B₂O₃, который позволяет проводить процесс до температур порядка 1000 °С (рисунок 5) на сечении "растворитель–гексаферрит". Некоторое снижение содержания в расплаве оксида свинца позволяет при температурах ниже 1300 °С вести процесс выращивания без специальных мер по предотвращению испарения растворителя. Количественная оценка парциального давления оксида свинца в системе PbO-B₂O₃ позволяет прийти к заключению, что содержание оксида бора

20 мол. % снижает парциальное давление оксида свинца при температуре 1260 °С в два раза (рисунок 6).

В рамках диссертационного исследования для решения задач в части получения объемных кристаллических матриц гексагональных ферритов и частично замещенных структур на их основе в **четвертой главе** с учетом результатов термодинамического моделирования были проведены три серии экспериментов.

1. Серия «А» проведена для апробации разработанных в главе 3 физико-химических параметров, которые обеспечивают стабильное фазообразование кристаллов (Ba/Sr)Fe₁₂O₁₉ из растворов на основе PbO, Na₂O, BaB₂O₄.

2. В серии «Б» проведено выращивание и исследование частично замещенных Al/Ti/Mn/Co/Ni/Cu/W/Zn/Cr кристаллов гексаферрита бария из раствора на основе оксида натрия.

3. Серия «В» была проведена для повышения степени замещения алюмином и титаном путем применения раствора на основе PbO.

Ниже подробно описан процесс получения, а также изложены результаты исследования кристаллической структуры и свойств кристаллов гексагональных ферритов, а также твердых растворов на их основе. Приведены основные результаты экспериментальной работы по исследованию влияния замещения на параметры кристаллической решетки, температуру Кюри и намагниченность насыщения. Для ряда составов методом монокристаллической дифрактометрии определено распределение легирующих элементов по кристаллографическим позициям; путем исследования тонкой структуры полученных твердых растворов методом спектроскопии фотопоглощения в мягкой рентгеновской области установлены механизмы замещения; установлена связь между кристаллическим строением, магнитной структурой и свойствами полученных материалов.

Описание экспериментальной серии «А»

С учетом полученных в главе 3 данных термодинамического моделирования было проведено выращивание кристаллов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ из растворов на основе PbO , Na_2O , BaB_2O_4 .

В результате проведенной серии экспериментов установлено, что использование Na_2CO_3 и BaB_2O_4 (№№ 1-2, таблица 1) обеспечивает наименьшую плотность дефектов растущих слоев кристалла. При этом использование раствора на основе бората бария вследствие большей вязкости способствует образованию кристаллов в виде плоских пластин. В то время как раствор на основе оксида натрия обеспечивает образование объемных кристаллов.

Таблица 1. Состав исходной шихты, брутто формула выращенных кристаллов, температуры гомогенизации

№	Концентрации компонентов, мол. %			Химическая формула флюса	Брутто формула кристалла	Т, °С
	BaCO_3	Fe_2O_3	Флюс			
1	10,529	63,171	26,3	Na_2CO_3	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	1260
2	60	10	30	BaB_2O_4	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	1260
3	5,714	34,286	60	PbO	$\text{Ba}_{0,77}\text{Pb}_{0,23}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	1200
4	4,286	25,714	70	PbO	$\text{Ba}_{0,56}\text{Pb}_{0,44}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	1025
5	2,857	17,143	80	PbO	$\text{Ba}_{0,20}\text{Pb}_{0,80}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	950

В образцах, выращенных из раствора на основе PbO (№№ 3-5, таблица 1) обнаружено частичное замещение бария свинцом, что согласуется с данными главы 3. Приведенные брутто формулы получены в результате рентгеноструктурного анализа монокристаллических образцов. Детальное исследование структуры позволило установить, что атомы свинца распределены по шести расщепленным позициям $12j$ с заполнением $1/6$. Эти позиции находятся в плоскости ab и не оказывают влияния на симметрию кристалла.

В таблице 2 представлены результаты исследования структуры и свойств выращенных кристаллов. Значения параметров кристаллической решетки и магнитных характеристик близки к литературным данным [Q. Mohsen, 2010, P. Quoigoz и др., 2001]. Повышение степени замещения бария свинцом приводит к уменьшению параметров кристаллической решетки, что может быть объяснено меньшим значением ионного радиуса ($r(\text{Ba}^{2+}) = 1,61 \text{ \AA}$; $r(\text{Pb}^{2+}) = 1,49 \text{ \AA}$ при КЧ = 12). Упорядоченности распределения свинца не обнаружено.

В этой же серии экспериментов для исследования возможности получения гексаферрита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ использовали раствор на основе оксида натрия. Доля растворителя – 26,3 ат. % (состав №1, таблица 1). Установлено, что методика, предложенная для получения кристаллов гексаферрита бария, также эффективна для выращивания гексаферрита стронция.

Таблица 2. Значения параметров решетки, температуры Кюри и намагниченности насыщения $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

№	Брутто формула	Растворитель	a , Å	c , Å	V , Å ³	T_C , °C	M_s , Гс·с м ³ /Г
	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [1-2]		5,893	23,194	697,5	450	72
1	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	Na_2CO_3	5,8929(4)	23,194(2)	697,54(6)	455	71
2	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	BaB_2O_4	5,8915(2)	23,1917(8)	697,13(4)	452	68
3	$\text{Ba}_{0,77}\text{Pb}_{0,23}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	60% PbO	5,8962(4)	23,1927(1)	698,28(6)	448	59,3
4	$\text{Ba}_{0,56}\text{Pb}_{0,44}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	70% PbO	5,8948(3)	23,1780(8)	697,51(4)	449	60,1
5	$\text{Ba}_{0,20}\text{Pb}_{0,80}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	80% PbO	5,8917(9)	23,173(3)	696,60(19)	451	58,8

[1] Q. Mohsen, 2010

[2] P. Quoiroz и др., 2001

Выводы по экспериментальной серии «А»:

1) апробированы разработанные в результате термодинамического моделирования условия выращивания кристаллов $(\text{Ba,Sr})_{1-y}\text{Pb}_y\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ из растворов на основе Na_2O , PbO , BaB_2O_4 ;

2) растворы на основе оксида натрия и бората бария обеспечивают стабильность условий кристаллизации; менее вязкий раствор на основе Na_2O обеспечивает получение объемных кристаллов (более развитую огранку);

3) подтверждено, что оксид свинца эффективно понижает температуру гомогенизации раствора; использование PbO в качестве растворителя приводит к образованию твердых растворов $\text{Ba}_{1-y}\text{Pb}_y\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ при y до 0,8; существенного влияния частичного замещения бария свинцом на магнитные свойства не установлено.

Описание экспериментальной серии «Б»

Методом спонтанной кристаллизации были получены кристаллы частично замещенного гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12-x}(\text{Al,Ti,Mn,Cr,Ni,Co,Cu,W,Zn})_x\text{O}_{19}$ размером до 10 мм. В качестве исходных компонентов использовали оксиды Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , MnO , Cr_2O_3 , NiO , CoO , CuO , WO_3 , ZnO , а также карбонаты натрия и бария. Данные о химическом составе (брутто формулы) полученных кристаллов, параметрах кристаллической решетки, значениях температуры Кюри и намагниченности насыщения представлены в таблице 3. Кроме того, в таблице 3 приведены значения ионных радиусов железа и замещающих элементов для координационного числа 4 (исключая Mn^{3+} , для которого приведены значения для КЧ = 6).

В результате анализа зависимости параметров решетки от типа и концентрации легирующей добавки установлено преимущественное влияние ионного радиуса допанта на кристаллическую структуру. Так, объем кристаллической решетки легированного алюминием гексаферрита бария уменьшается с ростом концентрации Al, что может быть объяснено меньшим ионным радиусом Al^{3+} ($r(\text{Al}^{3+}) = 0,53$ Å) относительно замещаемого иона Fe^{3+} ($r(\text{Fe}^{3+}) = 0,63$ Å) при одинаковом координационном числе КЧ=4 [R.D. Shannon, 1976].

Таблица 3. Брутто формулы кристаллов, параметры и объем кристаллической решетки, значения температуры Кюри и намагниченности насыщения, а также ионных радиусов железа и допантов

Брутто формула	a , Å	c , Å	V , Å ³	T_c , °C	M_s , Гс·см ³ Г	r_i , Å
BaFe ₁₂ O ₁₉	5,8929(4)	23,194(2)	697,54(6)	450	71	Fe ³⁺ –0,63 Fe ²⁺ –0,77
BaFe _{11,8} Al _{0,2} O ₁₉	5,8891(3)	23,178(2)	696,2(1)	440	68	Al ³⁺ –0,53
BaFe _{11,6} Al _{0,4} O ₁₉	5,8885(2)	23,1752(6)	695,93(3)	429	64	
BaFe _{11,4} Al _{0,6} O ₁₉	5,876(3)	23,159(11)	695,4(4)	415	57	
BaFe _{11,84} Ti _{0,16} O ₁₉	5,8952(4)	23,205(2)	698,41(7)	423	64	Ti ⁴⁺ –0,42
BaFe _{11,54} Ti _{0,46} O ₁₉	5,8977(4)	23,213(1)	699,24(6)	376	61	
BaFe _{11,22} Ti _{0,78} O ₁₉	5,900(1)	23,237(3)	700,6(2)	322	59	
BaFe _{11,1} Ti _{0,9} O ₁₉	5,8990(3)	23,2334(2)	700,17(5)	287	52	
BaFe _{10,7} Ti _{0,3} O ₁₉	5,8972(4)	23,2238(2)	699,45(5)	251	24	
BaFe _{11,4} Mn _{0,6} O ₁₉	5,8932(5)	23,193(2)	697,58(8)	434	71	Mn ²⁺ –0,80
BaFe _{11,2} Mn _{0,8} O ₁₉	5,8939(2)	23,1903(8)	697,65(4)	415	68	Mn ³⁺ –0,785
BaFe _{10,5} Mn _{1,5} O ₁₉	5,8946(2)	23,1870(6)	697,73(3)	380	62	Mn ⁴⁺ –0,53
BaFe _{11,97} Cr _{0,03} O ₁₉	5,8934(4)	23,1975(13)	697,77(6)	452	65	Cr ³⁺ –0,755
BaFe _{11,96} Cr _{0,04} O ₁₉	5,8939(5)	23,1992(16)	697,94(7)	450	63	
BaFe _{11,94} Cr _{0,06} O ₁₉	5,8947(6)	23,2029(17)	697,99(13)	448	63	
BaFe _{11,93} Cr _{0,07} O ₁₉	5,8951(4)	23,2055(17)	698,39(7)	446	52	
BaFe _{11,91} Ni _{0,09} O ₁₉	5,8941(3)	23,197(1)	697,89(5)	453	65	
BaFe _{11,87} Ni _{0,13} O ₁₉	5,8939(4)	23,196(1)	697,82(6)	452	65	
BaFe _{11,85} Ni _{0,15} O ₁₉	5,8934(4)	23,193(1)	697,64(6)	451	64	
BaFe _{11,71} Ni _{0,29} O ₁₉	5,8923(5)	23,190(2)	697,27(8)	451	63	
BaFe _{11,91} Co _{0,09} O ₁₉	5,8935(5)	23,196(2)	697,72(8)	453	66	Co ²⁺ –0,72
BaFe _{11,88} Co _{0,12} O ₁₉	5,8932(4)	23,194(2)	697,60(7)	452	64	
BaFe _{11,82} Co _{0,18} O ₁₉	5,8925(5)	23,192(2)	697,40(8)	450	63	
BaFe _{11,69} Co _{0,31} O ₁₉	5,8914(5)	23,189(2)	697,00(7)	447	60	
BaFe _{11,984} Cu _{0,016} O ₁₉	5,8924(7)	23,193(3)	697,37(11)	456	65	
BaFe _{11,978} Cu _{0,022} O ₁₉	5,8933(4)	23,1960(16)	697,68(7)	454	63	
BaFe _{11,968} Cu _{0,032} O ₁₉	5,8940(3)	23,1967(13)	697,87(6)	451	62	
BaFe _{11,98} W _{0,02} O ₁₉	5,8929(2)	23,193(1)	697,52(5)	454	69	W ⁶⁺ –0,42
BaFe _{11,96} W _{0,04} O ₁₉	5,8928(2)	23,1924(6)	697,46(3)	454	67	
BaFe _{11,94} W _{0,06} O ₁₉	5,8923(5)	23,192(2)	697,33(7)	453	64	
BaFe _{11,975} Zn _{0,025} O ₁₉	5,8939(6)	23,1972(22)	697,87(10)	450	63	Zn ²⁺ –0,74
BaFe _{11,955} Zn _{0,045} O ₁₉	5,8941(5)	23,1992(18)	697,98(8)	448	62	
BaFe _{11,935} Zn _{0,065} O ₁₉	5,8949(4)	23,2031(15)	698,27(6)	445	54	

Элементы ряда Ti, Mn, Co, Ni, Cu, Zn относятся к $3d$, с разным количеством валентных электронов. На основании экспериментальных данных можно сде-

лать предположение, что чем ближе замещаемый элемент по своей электронной конфигурации к атомам железа, тем меньше отклонения от линейного характера зависимости между размерами кристаллической решетки и концентрации примесных атомов. Для случая введения в $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ титана существует два механизма замещения. Первый основан на стремлении системы к электронейтральности, вследствие чего при замещении ионов Fe^{3+} на Ti^{4+} , эквивалентное количество ионов железа может перейти из состояния Fe^{3+} в Fe^{2+} , что приводит к росту элементарной ячейки (КЧ = 4: $r(\text{Fe}^{3+}) = 0,63 \text{ \AA}$, $r(\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ \AA}$) [Ю. Ситидзе и др., 1964, Т. Siegrist и др., 2003]. Второй механизм предполагает уменьшение размеров ячейки за счет разницы ионных радиусов Ti^{4+} и Fe^{3+} при КЧ = 4: $r(\text{Ti}^{4+}) = 0,42 \text{ \AA}$. На основании экспериментальных данных о параметрах ячейки можно предположить, что, при x до 0,8 преобладает первый механизм, что приводит к росту объема кристаллической решетки $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, а при x больше 0,8 объем кристаллической решетки начинает уменьшаться, что может быть объяснено вторым механизмом.

Аналогично влиянию титана на объем кристаллической решетки влияют кобальт и никель. Эти элементы присутствуют в кристалле в двухвалентном состоянии, обуславливающим их большой ионный радиус (КЧ = 4: $r(\text{Co}^{2+}) = 0,72 \text{ \AA}$, $r(\text{Ni}^{2+}) = 0,69 \text{ \AA}$) [R.D. Shannon, 1976]) [L. Shlyk и др., 2008, 2013]. При замещении ионов Fe^{3+} ионами Co^{2+} или Ni^{2+} при низких степенях замещения объем кристаллической решетки $\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ni}_x\text{O}_{19}$ растет. Однако замещение ионов Fe^{3+} на Co^{2+} и Ni^{2+} создает благоприятные условия для образования вакансий, что с дальнейшим ростом концентрации легирующей добавки приводит к уменьшению параметров кристаллической решетки.

Замещение ионов Fe^{3+} марганцем приводит к разнонаправленному изменению параметров решетки: параметр a увеличивается, c – уменьшается. Причиной такого изменения структуры может являться наличие ионов марганца с разным валентным состоянием. Результаты изучения механизма замещения марганцем будут рассмотрены ниже.

Ионы меди Cu^{2+} в гексаферрите бария оказывают схожее с Co^{2+} влияние. Отличие заключается в том, что ионы Cu^{2+} имеют меньший радиус ($r(\text{Cu}^{2+}) = 0,57 \text{ \AA}$), чем ионы Fe^{3+} , что приводит к более резкому уменьшению объема кристаллической решетки гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ при низком содержании меди. Однако при $x = 0,016$ объем кристаллической решетки начинает расти, что может быть связано с образованием более крупных ионов Cu^+ ($r = 0,74 \text{ \AA}$).

Зависимости объемов кристаллической решетки гексаферрита бария от концентраций легирующих атомов Zn и W монотонны и могут быть объяснены разницей ионных радиусов Zn^{2+} , W^{6+} и Fe^{3+} ($r(\text{Zn}^{2+}) = 0,74 \text{ \AA}$, $r(\text{W}^{6+}) = 0,42 \text{ \AA}$ при КЧ = 4). Объем кристаллической решетки $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ увеличивается с ростом концентрации легирующего элемента, а $\text{BaFe}_{12-x}\text{W}_x\text{O}_{19}$ – уменьшается.

Магнитные свойства кристаллов определяются в первую очередь кристаллической структурой и магнитным моментом элементарной ячейки. Магнитный момент элементарной ячейки зависит от магнитного момента каждого иона в решетке и его направления (спина). В кристаллах гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ магнитным ионом, определяющим магнитный момент системы, являются ионы железа Fe^{3+} , которые могут занимать пять различных позиций $4f_2$, $12k$, $2a$ (октаэдрическое положение), $4f_1$ (тетраэдрическое положение) и $2b$ (тригональная бипирамида). При этом число ионов железа в каждой из позиций составляет 2, 6, 1, 2 и 1 соответственно. Следует отметить, что магнитные моменты Fe^{3+} в позиции $12k$, $2a$, $2b$ направлены параллельно, а в положении $4f_1$ и $4f_2$ – антипараллельно. В зависимости от позиций замещения ионов железа ионами других элементов изменяется магнитный момент системы. Для ионов элементов с конфигурацией d_1 , d_2 , d_3 , d_4 предпочтительным оказывается замещение тетраэдрической позиции, при этом ионы с электронной конфигурацией d_6 , d_7 , d_8 , d_9 в первую очередь вытесняют железо с октаэдрических позиций [A. Gonzales-Angelesi др., 2005, M.V. Rane и др., 1999]. С энергетической точки зрения октаэдрические позиции ионов не равнозначны. По этой причине замещение определяется также магнитными моментами легирующего иона и его ионным радиусом. Так среди ряда элементов Al, Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, W ионы с минимальным или нулевым собственным магнитным моментом (Al, Ti), вытеснившие Fe с октаэдрических позиций, продемонстрировали высокую максимальную степень замещения.

Температуре Кюри соответствует фазовый переход II рода, при котором магнитные моменты кристаллов перестают быть коллинеарными и начинают хаотично поворачиваться вокруг своей оси. При легировании кристаллов гексаферрита бария магнитные моменты системы уменьшаются с ростом концентраций примесей, поэтому для нарушения упорядоченности атомных магнитных моментов требуется меньше энергии теплового движения. Как следствие, происходит монотонное падение значений температуры Кюри с ростом концентраций замещающих элементов.

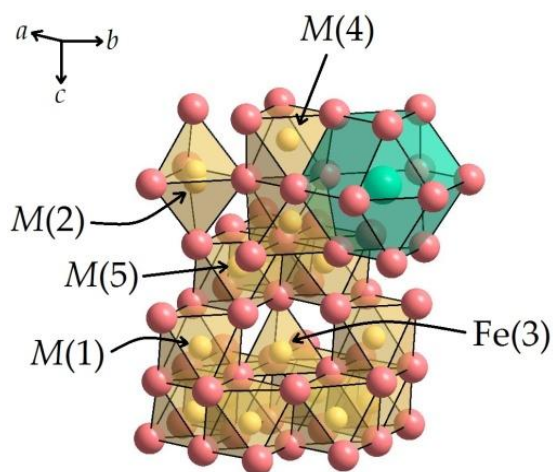


Рисунок 7. Фрагмент кристаллической решетки $\text{BaFe}_{10,9}\text{Al}_{1,1}\text{O}_{19}$

Кроме того, в главе 4 для выявления взаимосвязи между изменением кристаллической решетки твердых растворов на основе гексаферрита бария и их магнитными свойствами для ряда допантов было проведено исследование распределения катионов по кристаллографическим позициям, а также их валентного состояния.

Расположения катионов алюминия по позициям железа в кристаллической решетке матрицы гексаферрита бария было установлено с применением монокристаллической дифрактометрии. Для этого исследовали

кристалл состава $\text{BaFe}_{10,9}\text{Al}_{1,1}\text{O}_{19}$. Кристаллический блок структуры гексаферрита бария представлен на рисунке 7. Распределение алюминия приведено в таблице 4. Полученные данные согласуются с ранее опубликованными [В.Г. Костишин и др., 2015].

Блок кристаллической решетки $\text{BaFe}_{11,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_{19}$ представлен на рисунке 8. Проведенные с применением монокристаллической дифрактометрии исследования нескольких образцов дают основания полагать, что в позициях $2a$ (ион $\text{Fe}(1)$) и $12k$ (ион $\text{Fe}(5)$) не происходит существенного изменения электронной плотности, что свидетельствует об отсутствии замещения титаном. При этом в позициях $2b$ (ион $\text{Fe}(2)$), $4f_1$ (ион $\text{Fe}(3)$) и $4f_2$ (ион $\text{Fe}(4)$) присутствует титан. В таблице 5 представлена информация о структуре, позициях замещения и степени заполненности.

Таблица 4. Распределение катионов по кристаллографическим позициям в монокристалле $\text{BaFe}_{10,9}\text{Al}_{1,1}\text{O}_{19}$

Атом	Ba	Fe(1)/Al(1)	Fe(2)/Al(2)	Fe(3)	Fe(4)/Al(4)	Fe(5)/Al(5)
Позиция	$2d$	$2a$	$2b$	$4f_1$	$4f_2$	$12k$
Заполнение	1	0,74(2)/0,26	0,90(2)/0,10	1	0,93(1)/0,07	0,90(1)/0,10

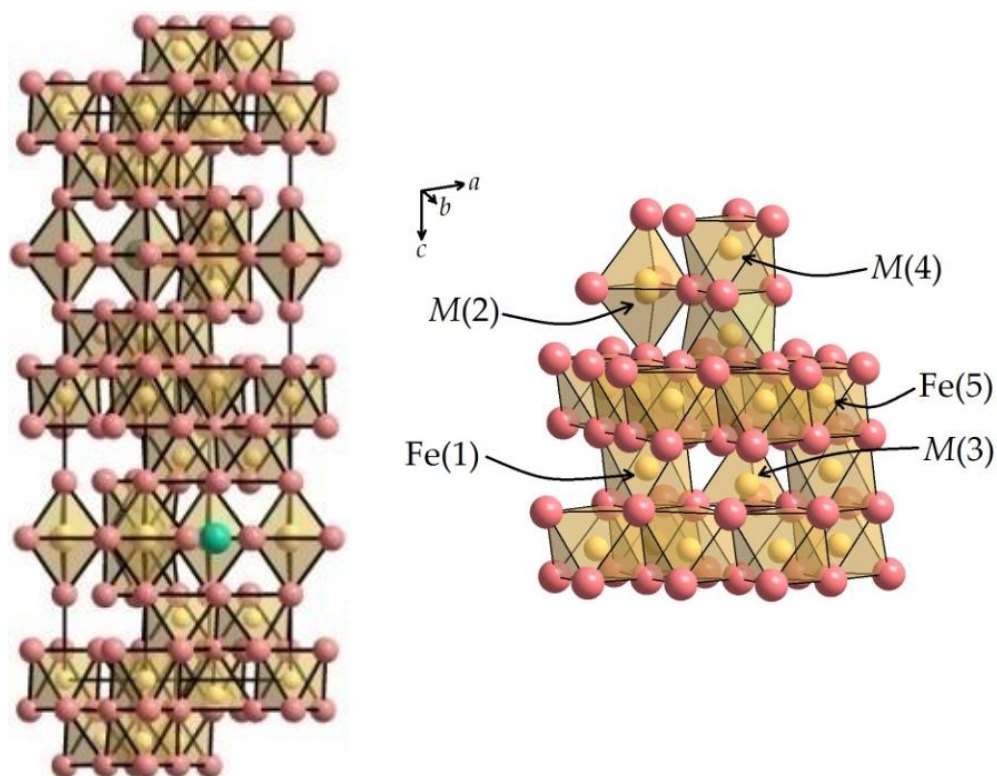


Рисунок 8. Блок кристаллической решетки $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$. Слева – чередование атомов с указанием R и S блоков. Справа – с указанием катионов $\text{Fe}(1)$ в $2a$ (октаэдрическое окружение), $\text{M}(2)$ в $2b$ (тетраэдрическое со степенью заполнения 50 %), $\text{M}(3)$ в $4f_1$ (тетраэдрическое), $\text{M}(4)$ в $4f_2$ (октаэдрическое), и $\text{Fe}(5)$ в $12k$ (октаэдрическое). Позиции M могут занимать как Fe, так и Ti

Таблица 5. Распределение катионов по кристаллографическим позициям в кристалле $\text{BaFe}_{11,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_{19}$

Атом	Ba	Fe(1)	Fe(2)/Ti(2)	Fe(3)/Ti(3)	Fe(4)/Ti(4)	Fe(5)
Позиция	$2d$	$2a$	$2b$	$4f_1$	$4f_2$	$12k$
Заполнение	1	1	0,88(2)/0,12	0,88(2)/0,12	0,86(2)/0,14	1

Механизм замещения был установлен для легированных титаном, марганцем и хромом образцов путём проведения исследования тонкой структуры методом спектроскопии фотопоглощения в мягкой рентгеновской области.

В монокристаллах $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ было установлено сосуществование марганца в трех состояниях $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Mn^{2+} расположен только в тетраэдрических позициях. $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ замещают железо в октаэдрах. Позиция тригональной бипирамиды не содержит марганца.

При степени замещения x , равной 1,7, соотношение марганца $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ равно 0,19/0,57/0,24. При внесении марганца в кристаллическую решетку гексаферрита в данных условиях бария происходит преимущественно изовалентное замещение железа Fe^{3+} на Mn^{3+} . Присутствует также гетеровалентное замещение Mn^{2+} и Mn^{4+} , содержание которых сопоставимо, т.к. должно поддерживаться условие электронейтральности.

В монокристаллах $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ установлено, что хром и железо имеют только состояние Cr^{3+} и Fe^{3+} соответственно, что свидетельствует об изовалентном механизме замещения.

Результаты исследования $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ свидетельствуют о наличии ионов Fe^{2+} и Ti^{4+} . Механизм замещения гетеровалентный.

Выводы по экспериментальной серии «Б»

1. Из высокотемпературного раствора на основе оксида натрия выращены объемные кристаллы $\text{BaFe}_{12-x}\text{Me}_x\text{O}_{19}$. Перечень легирующих элементов и достигнутые уровни замещения приведены в таблице 6.

Таблица 6. Перечень допантов (Me) и достигнутые степени замещения (x) для кристаллов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Me}_x\text{O}_{19}$, выращенных из раствора на основе Na_2O

№	Me	x	Брутто формула
1	Al	1,1	$\text{BaFe}_{10,9}\text{Al}_{1,1}\text{O}_{19}$
2	Ti	1,3	$\text{BaFe}_{10,7}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{19}$
3	Mn	1,7	$\text{BaFe}_{10,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_{19}$
4	Cr	0,07	$\text{BaFe}_{11,93}\text{Cr}_{0,07}\text{O}_{19}$
5	Co	0,31	$\text{BaFe}_{11,69}\text{Co}_{0,31}\text{O}_{19}$
6	Ni	0,29	$\text{BaFe}_{11,71}\text{Ni}_{0,29}\text{O}_{19}$
7	W	0,06	$\text{BaFe}_{11,94}\text{W}_{0,06}\text{O}_{19}$
8	Zn	0,065	$\text{BaFe}_{11,935}\text{Zn}_{0,065}\text{O}_{19}$
9	Cu	0,032	$\text{BaFe}_{11,968}\text{Cu}_{0,032}\text{O}_{19}$

2. Установлено влияние замещения железа ионами Al/Ti/Mn/Co/Ni/Cu/W/Zn/Cr на кристаллическую структуру. Изменения параметров кристаллической решетки могут быть объяснены разницей ионных радиусов замещающего элемента и железа.

3. Установлено влияние степени замещения на магнитные характеристики материалов (температура Кюри, намагниченность насыщения). Установлено преимущественное влияние магнитного момента замещающего иона на суммарный магнитный момент материала, а также влияние железа Fe^{2+} , присутствие которого доказано для случая замещения титаном.

4. Для Al/Ti установлено распределение катионов по кристаллографическим позициям матрицы.

5. Методом спектроскопии фотопоглощения в мягкой рентгеновской области определены состояния замещающего катиона в кристаллической решетке гексаферрита бария.

а) $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$. Титан находится в состоянии Ti^{4+} . Механизм замещения гетеровалентный. Присутствует Fe^{2+} .

б) $BaFe_{12-x}Mn_xO_{19}$. В решетке присутствует марганец в трех состояниях $Mn^{2+}, Mn^{3+}, Mn^{4+}$. Для $x=1,7$ соотношение марганца $Mn^{2+}:Mn^{3+}:Mn^{4+}$ равно 0,19:0,57:0,24. Механизм замещения смешанный.

в) $BaFe_{12-x}Cr_xO_{19}$. Состояние хрома – Cr^{3+} . Механизм замещения изовалентный.

Описание экспериментальной серии «В»

С целью более значительного модифицирования свойств, в частности смещения резонансных частот в область более высоких частот (Al) и более низких (Ti) относительно чистого гексаферрита бария путём повышения степени замещения алюминием и титаном, была проведена серия экспериментов по выращиванию кристаллов из раствора-расплава, содержащего оксида свинца.

Рост, структура, магнитные свойства $Ba_{1-y}Pb_yFe_{12-x}Al_xO_{19}$ из PbO (y до 0,2, x до 4,8). Методом спонтанной кристаллизации из раствора были получены кристаллы размерами до 5 мм. В качестве флюса использовали оксид свинца PbO, содержание которого составляло 60 ат. %. В таблице 7 приведены результаты измерений концентрации алюминия в виде брутто формулы полученного кристаллического материала, а также значения параметров решетки и магнитных характеристик.

Таблица 7. Значения параметров решетки и намагниченности насыщения $Ba_{1-y}Pb_yFe_{12-x}Al_xO_{19}$

№	Кристалл	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$M_s, \text{Гс} \cdot \text{см}^3/\text{Г}$
	$Ba_{0,77}Pb_{0,23}Fe_{12}O_{19}$	5,8962(4)	23,1927(2)	698,28(6)	59,3
1	$Ba_{0,8}Pb_{0,2}Fe_{9,2}Al_{2,8}O_{19}$	5,859(7)	23,00(3)	683,7(9)	14,6
2	$Ba_{0,8}Pb_{0,2}Fe_{8,4}Al_{3,6}O_{19}$	5,827(6)	22,972(3)	675,6(9)	10,1

Монокристаллический образец с брутто формулой $Ba_{0,84}Pb_{0,16}Fe_{7,18}Al_{4,82}O_{19}$ исследовали методом рентгеноструктурного анализа. Информация о распреде-

лении алюминия по кристаллографическим позициям приведена в таблице 8. Распределение алюминия в кристалле $Ba_{0,84}Pb_{0,16}Fe_{7,18}Al_{4,82}O_{19}$, выращенном из раствора на основе оксида свинца, преимущественно соответствует распределению в кристалле $BaFe_{10,9}Al_{1,1}O_{19}$, полученному из раствора, содержащего оксид натрия. Отличие заключается в появлении замещения Fe(3), доля замещения которого алюминием составляет 0,18.

Таблица 8. Распределение катионов по кристаллографическим позициям

Катион	Позиция	$BaFe_{10,9}Al_{1,1}O_{19}$	$Ba_{0,84}Pb_{0,16}Fe_{7,18}Al_{4,82}O_{19}$
Ba/Pb	$2d$	1	0,84(1)/0,16
Fe/Al(1)	$2a$	0,74(2)/0,16	0,09(1)/0,91
Fe/Al(2)	$2b$	0,45(1)/0,05	0,45(1)/0,05
Fe/Al(3)	$4f_1$	1	0,82(1)/0,18
Fe/Al(4)	$4f_2$	0,93(1)/0,07	0,87(1)/0,13
Fe/Al(5)	$12k$	0,90(1)/0,10	0,47(1)/0,53

В результате проведенной серии экспериментов по выращиванию частично замещенных свинцом кристаллов гексаферрита бария были получены образцы со степенью замещения до 4,8. Изменения параметров решетки и значений магнитных характеристик аналогичны полученным в кристаллах, выращенных из раствора на основе оксида натрия.

Рост, структура, магнитные свойства $Ba_{1-y}Pb_yFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ из PbO (y до 0,3, x до 1). В таблице 9 приведены результаты измерений концентрации алюминия, формула полученного кристаллического материала, параметры решетки, а также магнитные характеристики – температура Кюри и намагниченность насыщения. Размер полученных методом спонтанной кристаллизации кристаллов составил до 5 мм. Доля растворителя (оксида свинца PbO) в шихте достигала 60 ат. %.

Таблица 9. Данные о структуре и свойствах выращенных кристаллов

№	Состав кристалла	a , Å	c , Å	V , Å ³	T_C , °C	M_s , Гс·см ³ /Г
	$Ba_{0,77}Pb_{0,23}Fe_{12}O_{19}$	5,8962(4)	23,1927(1)	698,28(6)	448	59,3
1	$Ba_{0,83}Pb_{0,17}Fe_{11,25}Ti_{0,75}O_{19}$	5,8894(9)	23,233(4)	697,87(15)	363	56,8
2	$Ba_{0,7}Pb_{0,3}Fe_{11}TiO_{19}$	5,8876(6)	23,211(2)	696,79(9)	358	52,2

Выводы по экспериментальной серии «В»

1. Установлен комплекс физико-химических параметров, обеспечивающий стабильное образование гексаферрита бария $Ba_{1-y}Pb_yFe_{12-x}(Al,Ti)_xO_{19}$ при y до 0,3, x для алюминия и титана - до 4,82 и 1 соответственно;

2. Установлено распределение алюминия по кристаллографическим позициям. Для $\text{Ba}_{0,84}\text{Pb}_{0,16}\text{Fe}_{7,18}\text{Al}_{4,82}\text{O}_{19}$ установлено преимущественное замещение позиции Fe/Al(1), что согласуется с распределением в кристалле $\text{BaFe}_{10,9}\text{Al}_{1,1}\text{O}_{19}$.

3. Установлено влияние замещения на магнитные характеристики: для образцов $\text{Ba}_{0,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Fe}_{8,4}\text{Al}_{3,6}\text{O}_{19}$ значение намагниченности насыщения вдоль оси легкого намагничивания составляют $10,1 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$; для образцов $\text{Ba}_{0,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Fe}_{10,7}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{19}$ значения температуры Кюри и намагниченности насыщения вдоль оси легкого намагничивания составляют $358 \text{ }^\circ\text{C}$ и $52,2 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$ соответственно.

Систематизация и обобщение результатов исследований распределения легирующих элементов, их состояния и магнитных характеристик позволили установить **взаимосвязь между структурой и свойствами**.

Гексаферрит бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ имеет ферримагнитное упорядочение с антипараллельно направленными спинами Fe в позициях $4f_1$ (Fe(3)), $4f_2$ (Fe(4)) относительно Fe(1) (2a), Fe(2) (2b) и Fe(5) (12k). Суммарный магнитный момент кристаллографической ячейки равен сумме магнитных моментов катионов. Результирующий магнитный момент гексаферрита бария равен разности суммы моментов семи ионов октаэдрической, одного иона бипирамидальной координации блоков R и S и противоположно направленных моментов двух других ионов в тетраэдрических узлах блока R. Тогда намагниченность формальной структурной единицы равна $(\text{Fe}(1)+6\cdot\text{Fe}(5)+\text{Fe}(2)-2\cdot\text{Fe}(3)-2\cdot\text{Fe}(4)) = (1+6+1-2-2)\cdot 5 = 20$ магнетонов Бора.

Результаты количественной оценки представлены в таблице 10 и на рисунке 9 (для случая замещения алюминием). На рисунке 9 также представлены экспериментальные значения намагниченности насыщения образцов замещенного алюминием гексаферрита.

Таблица 10. Данные о распределении катионов и магнитных характеристиках образцов $\text{Ba}_{1-y}\text{Pb}_y\text{Fe}_{12-x}(\text{Al},\text{Ti})_x\text{O}_{19}$

Состав	Распределение Fe/Ti по кристаллографическим позициям					Магнитный момент, μB	M_s , $\text{Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$
	2a	2b	$4f_1$	$4f_2$	12k		
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	1,00/ 0	1,00/ 0	1,00/ 0	1,00/ 0	1,00/ 0	20	100,1
$\text{BaFe}_{10,9}\text{Al}_{1,1}\text{O}_{19}$	0,74/ 0,26	0,90/ 0,10	1,00/ 0	0,93/ 0,07	0,90/ 0,10	15,9	82,3
$\text{Ba}_{0,84}\text{Pb}_{0,16}\text{Fe}_{7,18}\text{Al}_{4,82}\text{O}_{19}$	0,09/ 0,91	0,90/ 0,10	0,82/ 0,18	0,87/ 0,13	0,47/ 0,53	2,15	12,3
$\text{BaFe}_{11,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_{19}$	1,00/ 0	0,88/ 0,12	0,88/ 0,12	0,86/ 0,14	1,00/ 0	22	111,0

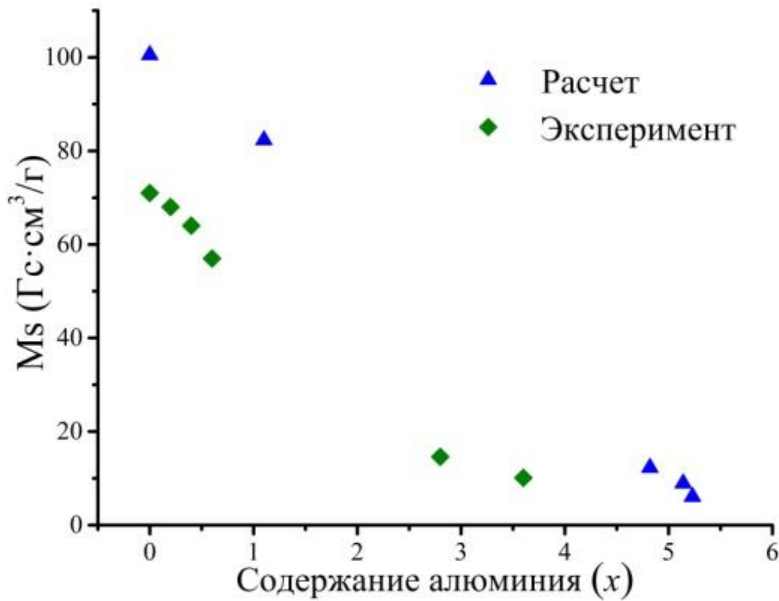


Рисунок 9. Зависимость теоретических и экспериментальных значений намагниченности насыщения от степени замещения алюминием x в феррите $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$

На основе данных о распределении легирующего катиона по кристаллографическим позициям кристалла для замещенных алюминием и титаном $\text{BaFe}_{12-x}(\text{Al}/\text{Ti})_x\text{O}_{19}$ образцов были рассчитаны магнитные моменты полученного материала. С учетом приведенной в работе [М.А. Amer и др., 2015] формулы были рассчитаны значения намагниченности насыщения M_s .

Характер рассчитанной на основе данных о структуре зависимости намагниченности насыщения от содержания алюминия качественно совпадают с экспериментальной.

Количественные отличия вызваны тем, что в расчетах не учтены тепловые колебания, разупорядочивающие систему, а также наличие в случае замещения титаном влияния Fe^{2+} , имеющего магнитный момент $4 \mu\text{B}$, что на 20 % ниже, чем для Fe^{3+} .

В результате проведенного исследования установлена связь между кристаллическим строением, магнитной структурой и свойствами (намагниченностью насыщения) для замещенных титаном и алюминием кристаллов гексагональных ферритов $\text{BaFe}_{12-x}(\text{Al}/\text{Ti})_x\text{O}_{19}$.

В пятой главе приведены результаты исследования функциональных характеристик созданных образцов гексагональных ферритов, что позволяет сделать вывод о возможности их практического применения.

Измерение вносимых потерь прямой и обратной волн электромагнитного излучения проведено для кристалла состава $\text{BaFe}_{11,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{19}$. Из ранее опубликованных данных известно, что ферромагнитный резонанс для состава $\text{BaFe}_{11,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{19}$ наблюдается в диапазоне частот 50–70 ГГц в магнитном поле $H = 0\text{--}10$ кЭ, а электромагнитный – в диапазоне частот 75–100 ГГц. На рисунке 10 представлена частотная зависимость вносимых потерь волн прямого S_{21} и обратного S_{12} направлений (для выращенного монокристаллического образца $\text{BaFe}_{11,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{19}$). Электромагнитный резонанс происходит при частотах 78,6 ГГц и 96,3 ГГц. При нулевом магнитном поле кривые совпадают (рисунок 10, а). Абсорбция резонанса для обоих направлений электромагнитной волны одинакова. Наличие магнитного поля приводит к появлению отличий в распространении тестового электромагнитного сигнала в прямом и обратном на-

правлениях (рисунок 10, б). Такая зависимость характерна для резонаторов на основе ферритсодержащих волноводов. В отсутствии магнитного поля резонансная частота f составила 78,74 ГГц. Увеличение значения напряженности внешнего поля до 2820 Э приводит к резкому снижению абсорбции резонанса волны обратного направления (S_{12}) и максимуму абсорбции в прямом направлении (S_{21}).

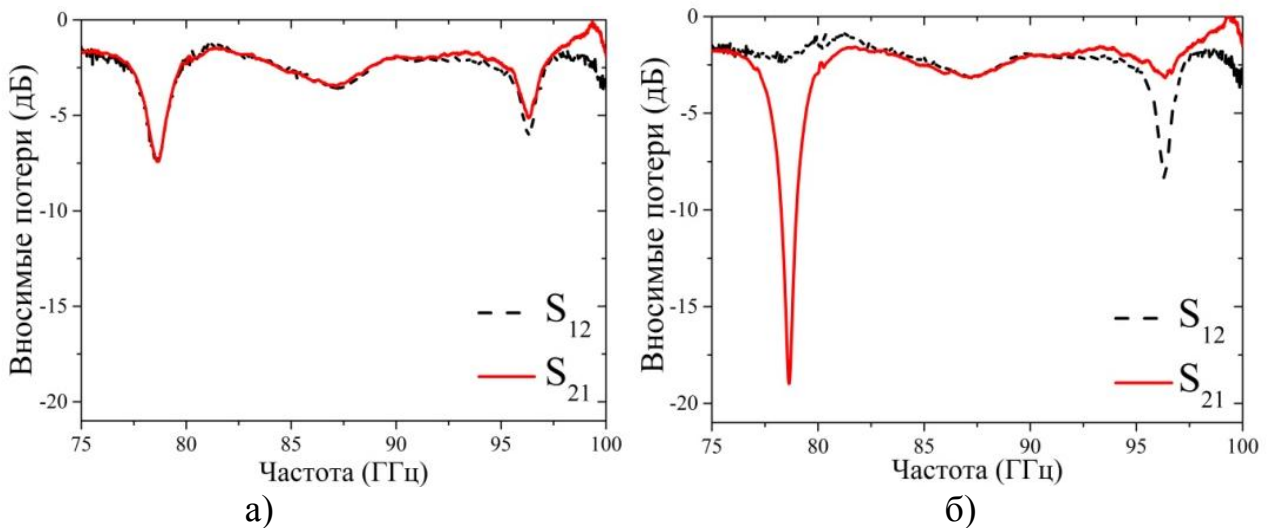


Рисунок 10. Характеристики прохождения прямой S_{21} и обратной S_{12} волн, измеренные при нулевом магнитном поле (а) и в поле $H = 4670$ Э (б)

Частота резонанса волны прямого направления S_{21} незначительно возросла до 78,27 ГГц. Дальнейшее увеличение значения напряженности магнитного поля до 3265 Э не привело к видимым изменениям. Для величины поля выше 3265 Э дальнейшее его увеличение ведет к росту частоты f и уменьшению абсорбции. Результаты проведенных измерений характеристик S_{21} и S_{12} представлены на рисунке 11.

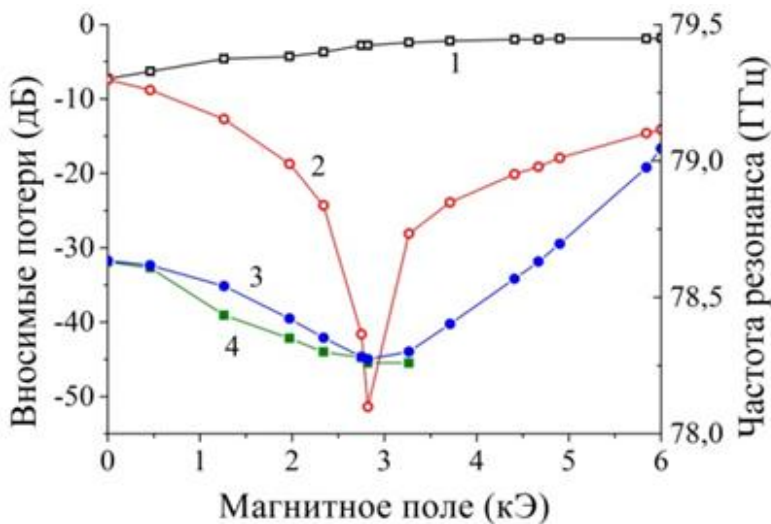


Рисунок 11. Зависимости вносимых потерь при резонансной частоте прямой S_{21} (кривая 1) и обратной S_{12} (кривая 2) волн и частоты резонанса прямой S_{21} (кривая 3) и обратной S_{12} (кривая 4) от приложенного магнитного поля

Для величины поля выше 3265 Э дальнейшее его увеличение ведет к росту частоты f и уменьшению абсорбции. Результаты проведенных измерений характеристик S_{21} и S_{12} представлены на рисунке 11.

Кривая абсорбции монокристалла $\text{BaFe}_{11,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{19}$ близка к Лоренцовскому профилю. Полученный Q -фактор имеет значение, типичное для диэлектрических мод в W -диапазоне и равен 47. Полученные характери-

стики показывают, что выращенные кристаллы имеют хорошее качество и могут быть использованы для изготовления элементов устройств миллиметрового диапазона длин волн. Примерами таких устройств являются вентили, управляемые магнитным полем атеньюаторы, режекторные фильтры. Рабочая частота устройств составит 78,5 ГГц. Полоса пропускания на уровне -3 дБ от максимального значения вносимых потерь равна 1,6 ГГц.

Также экспериментальное исследование электродинамических характеристик было проведено для монокристалла $Pb_{0,8}Ba_{0,2}Fe_{10}Al_2O_{19}$ путем измерения резонансных кривых при различных значениях внешнего магнитного поля смещения. Образец приклеивали на латунную пластину толщиной 3 мм. Платину с образцом крепили к фланцу с открытого конца волновода образцом вовнутрь. Латунная пластина выполняла роль короткого замыкания волновода. Таким образом, измерительной ячейкой являлся закороченный фланец волновода с образцом. Резонаторы были намагничены однородным магнитным полем, направленным перпендикулярно к их плоскости, то есть параллельно легкой оси гексаферрита. Резонансные кривые исследовали в частотном диапазоне 75-110 ГГц. Типичные кривые поглощения гексаферритового резонатора состава $Pb_{0,8}Ba_{0,2}Fe_{10}Al_2O_{19}$ представлены на рисунке 12.

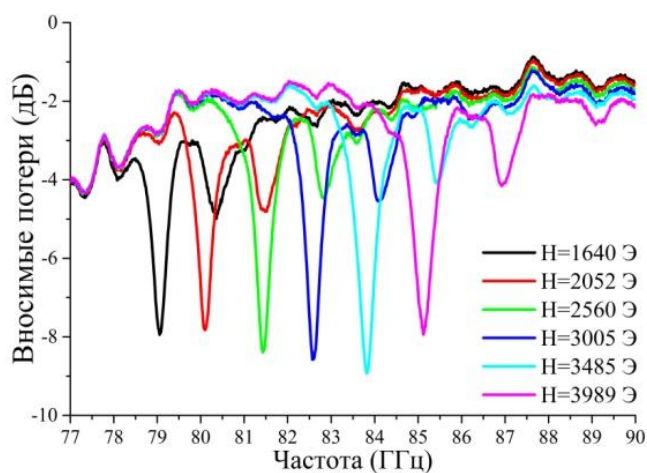


Рисунок 12. Зависимость вносимых потерь от частоты для образца $Pb_{0,8}Ba_{0,2}Fe_{10}Al_2O_{19}$

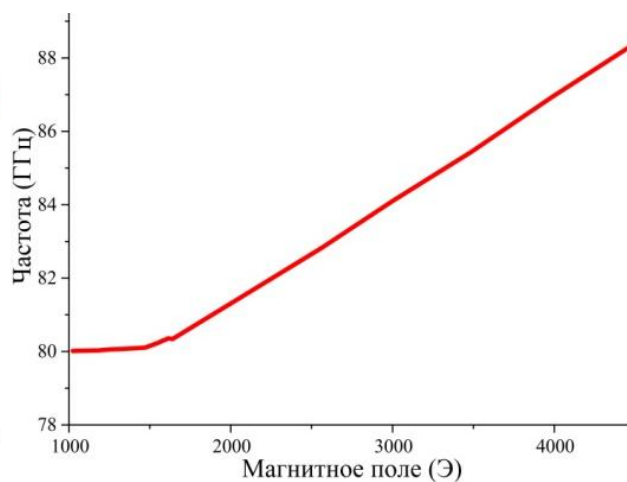


Рисунок 13. Зависимость частоты ферромагнитного резонанса от внешнего магнитного поля

На рисунке 13 показана зависимость частоты ферромагнитного резонанса f от внешнего магнитного поля H_{ext} . Нижняя кривая соответствует первому резонансу, верхняя – второму. Зависимость f от H_{ext} линейна для полей смещения выше насыщения, что соответствует теории ферромагнитного резонанса.

Анализ результатов исследований монокристалла $Pb_{0,8}Ba_{0,2}Fe_{10}Al_2O_{19}$ показывает, что частота ФМР равна 80 – 90 ГГц в зависимости о приложенного магнитного поля. Значение гиромагнитного соотношения $\gamma_{exp}/2\pi$ составило 2,84. Значение полной ширины кривой ФМР $2\Delta H$ составило 170 Э.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Разработан и апробирован системный подход для создания объемных монокристаллов гексагональных ферритов и твердых растворов на их основе, сочетающий в себе термодинамическое моделирование диаграмм состояния, выращивание монокристаллов, комплексное изучение их структуры и свойств.

2. На основе результатов термодинамического моделирования подобраны и оптимизированы самосогласованные термодинамические параметры, позволяющие моделировать фазовые равновесия, реализующиеся в системах BaO–Fe₂O₃, PbO–Fe₂O₃, Na₂O–Fe₂O₃, BaO–PbO, BaO–Na₂O, Fe₂O₃–B₂O₃, BaO–B₂O₃, PbO–B₂O₃, BaO–Na₂O–Fe₂O₃, BaO–PbO–Fe₂O₃, BaO–B₂O₃–Fe₂O₃ и BaO–B₂O₃–PbO–Fe₂O₃. Сформирована пользовательская база данных, позволяющая проводить расчёты с помощью программного пакета "FactSage". Рассчитаны фазовые диаграммы изученных оксидных систем. Результаты расчётов представлены в виде T–x диаграмм, изотермических и политермических разрезов фазовых диаграмм, а также поверхностей ликвидуса исследуемых систем. Рассчитаны изобары, отражающие равновесные парциальные давления используемых растворителей.

3. Разработана методика обоснованного выбора режимов выращивания кристаллов из флюса. Сформулированы рекомендации о целесообразности использования в качестве растворителей оксидов свинца, натрия или бора при выращивании кристаллов гексаферрита бария. Установлены температурные и концентрационные интервалы, обеспечивающие получение гексаферритов.

4. Для проведения высокотемпературных экспериментов разработан и изготовлен лабораторный комплекс, который позволяет реализовать полный цикл работ по получению объемных кристаллических материалов. Комплекс оборудования включает в себя: печь предварительной подготовки исходных компонентов растворов с рабочей температурой до 1000 °С, установку для выращивания монокристаллов методом спонтанной кристаллизации для работы с объемом 30 мл при температуре до 1300 °С, установку для выращивания монокристаллов на затравку для работы с объемом 500 мл раствора при температуре до 1300 °С. Оборудование обеспечивает возможность работы с объемом расплава до 500 мл, высокоточное регулирование температуры выше 600 °С, вращение растущего кристалла с частотой от 3 до 600 об/мин, вертикальное перемещение со скоростью от 0,1 до 300 мм/сутки.

5. Экспериментально установлены термодинамические параметры (состав питающего раствора, температурный режим), использование которых позволяет получать монокристаллы гексагональных ферритов и твердых растворов на их основе. Выращены пригодные для исследования структуры и свойств моно-

кристаллы гексагональных ферритов и твердых растворов на их основе размером до 20 нм., в т.ч.

а) $Ba_{1-y}Pb_yFe_{12}O_{19}$, где y от 0 до 0,8;

б) $BaFe_{12-x}Me_xO_{19}$, где $Me - Al/Ti/Mn/Co/Ni/Cu/W/Zn/Cr$, степень замещения $x(Al) -$ до 1,1, $x(Ti) -$ до 1,3, $x(Mn) -$ до 1,7, $x(Ni) -$ до 0,29, $x(Co) -$ до 0,31, $x(Cu) -$ до 0,032, $x(W) -$ до 0,06, $x(Zn) -$ до 0,065, $x(Cr) -$ до 0,07;

в) $Ba_{1-y}Pb_yFe_{12-x}Me_xO_{19}$, где $Me - Al/Ti$, степень замещения $x(Al) -$ до 5, $x(Ti)$ до 1, $y -$ до 0,3.

6. Изучено влияние химического состава на кристаллическую структуру твердых растворов на основе гексагональных ферритов. Установлена зависимость параметров кристаллической решетки объемных кристаллов твердых растворов на основе гексагональных ферритов $Ba_{1-y}Pb_yFe_{12-x}Me_xO_{19}$ ($Me - Al/Ti/Mn/Co/Ni/Cu/W/Zn/Cr$) от ионного радиуса и содержания замещающих железо элементов. Установлен механизм замещения титаном, марганцем, хромом в объемных кристаллах твердых растворов на основе гексагональных ферритов. Установлено распределение титана и алюминия по кристаллографическим позициям гексагональных ферритов. Кроме того, рассмотрена взаимосвязь между кристаллическим строением $Ba_{1-y}Pb_yFe_{12-x}Me_xO_{19}$ ($Me - Al/Ti$), магнитной структурой и свойствами полученных материалов.

7. Установлена зависимость магнитных характеристик – температура Кюри, намагниченность насыщения – объемных кристаллов $Ba_{1-y}Pb_yFe_{12-x}Me_xO_{19}$ от содержания замещающих железо ионов и их магнитных моментов. Определены электродинамические параметры полученных материалов. Доказана возможность применения данных материалов для конкретных областей техники. Выраженные кристаллы $Ba_{1-y}Pb_yFe_{12-x}Al_xO_{19}$ пригодны для изготовления элементов устройств электроники сверхвысоких частот с управляемыми характеристиками (вентили, управляемые магнитным полем аттенюаторы, режекторные фильтры).

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарит за помощь в проведении измерений и обсуждении результатов:

- д.т.н. Михайлова Г.Г., к.х.н. Жеребцова Д.А., Южно-Уральский государственный университет (консультирование по вопросам диссертационного исследования, а также методикам характеристики материалов),
- Prof. Dr. rer. nat. Niewa R., Institut für Anorganische Chemie Universität Stuttgart (монокристалльная дифрактометрия, исследование тонкой структуры),
- д.ф.-м.н. Перова Н.С., Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (магнитные измерения),

- д.ф.-м.н. Устинова А.Б., Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ «ЛЭТИ») (микроволновая характеристика),
- д.т.н. Исаенко Л.И., Институт геологии и минералогии СО РАН (консультирование по вопросам роста монокристаллов).

Статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ, а также статьи, проиндексированные международными системами Web of science и Scopus

1. **Винник, Д.А.** Получение монокристаллов феррита бария из раствора / **Д.А. Винник, Л.С. Машковцева, Д.А. Жеребцов, В.В. Дьячук, Г.Г. Михайлов** // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Metallurgy. – 2011. – Т. 253. – № 36. – С. 41-44.
2. **Винник, Д.А.** Выращивание монокристаллов бората железа / **Д.А. Винник, Л.С. Машковцева, Д.М. Галимов, В.В. Дьячук** // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Metallurgy». – 2012. – Т. 298. – № 39. – С. 22-24.
3. **Винник, Д.А.** Выращивание легированных монокристаллов феррита бария из флюса / **Д.А. Винник, Д.А. Жеребцов, Л.С. Машковцева** // Доклады Академии Наук. Физическая химия. – 2013. – Т. 449. – № 2. – С. 174-175.
4. **Винник, Д.А.** Резистивная печь для выращивания монокристаллов / **Винник Д.А.** // Бутлеровские сообщения. – 2014. – Т. 39. – № 9. – С. 153-154.
5. **Vinnik, D.A.** Ti-Substituted $BaFe_{12}O_{19}$ single crystal growth and characterization / **D.A. Vinnik, D.A. Zherebtsov, L.S. Mashkovtseva, S. Nemrava, N.S. Perov, A.S. Semisalova, I.V. Krivtsov, L.I. Isaenko, G.G. Mikhailov, R. Niewa** // Crystal growth and design. – 2014. – Vol. 14. – Issue 11. – P. 5834–5839.
6. **Vinnik, D.A.** Growth, structural and magnetic characterization of Al-substituted barium hexaferrite single crystals / **D.A. Vinnik, D.A. Zherebtsov, L.S. Mashkovtseva, S. Nemrava, M. Bischoff, N.S. Perov, A.S. Semisalova, I.V. Krivtsov, L.I. Isayenko, G.G. Mikhailov, R. Niewa** // Alloys and compounds. – 2015. – Vol. 615. – P. 1043-1046.
7. **Винник, Д.А.** Изучение структуры легированных хромом и алюминием монокристаллов феррита бария, полученных методом спонтанной кристаллизации / **Винник Д.А., Л.С. Машковцева, Д.А. Жеребцов, С. Немрава, Р. Нива, Е.В. Еремин, Л.И. Исаенко** // Электротехнология. – 2015. – Т. 39. – № 8. – С. 31-33.
8. **Vinnik, D.A.** Tungsten substituted $BaFe_{12}O_{19}$ single crystal growth and characterization / **D.A. Vinnik, D.A. Zherebtsov, L.S. Mashkovtseva, S. Nemrava, A.K. Yakushechkina, A.S. Semisalova, S.A. Gudkova, A.N. Anikeev, N.S. Perov,**

L.I. Isaenko, R. Niewa // *Materials chemistry and physics*. – 2015. – Vol. 155. – P. 99-103.

9. **Vinnik, D.A.** Growth, Structural and Magnetic Characterization of Co- and Ni-substituted Barium Hexaferrite Single Crystals / **D.A. Vinnik**, D.A. Zherebtsov, L.S. Mashkovtseva, S. Nemrava, A.S. Semisalova, D.M. Galimov, L.I. Isaenko, R. Niewa // *Alloys and compounds*. – 2015. – Vol. 628. – P. 480–484.

10. **Vinnik, D.A.** Cu-substituted barium hexaferrite crystal growth and characterization / **D.A. Vinnik**, A. Tarasova, D.A. Zherebtsov, L.S. Mashkovtseva, S.A. Gudkova, S. Nemrava, A.K. Yakushechkina, A.S. Semisalova, L.I. Isaenko, R. Niewa // *Ceramics International*. – 2015. – Vol. 41. – P. 9172–9176.

11. **Vinnik, D.A.** Structural and millimeter-wave characterization of flux grown Al substituted barium hexaferrite single crystals / **D.A. Vinnik**, A.B. Ustinov, D.A. Zherebtsov, V.V. Vitko, S.A. Gudkova, I. Zakharchuk, E. Lähderanta, R. Niewa // *Ceramics International*. – 2015. – Vol. 41. – P. 12728-12733.

12. **Vinnik, D.A.** Growth, structural and magnetic characterization of Zn-substituted barium hexaferrite single crystals / **D.A. Vinnik**, A.S. Semisalova, A.K. Yakushechkina, S. Nemrava, S.A. Gudkova, D.A. Zherebtsov, N.S. Perov, L.I. Isaenko, R. Niewa // *Materials Chemistry and Physics*. – 2015. – Vol. 163. – P. 416-420.

13. Shlyk L. Single crystal growth, structural characteristics and magnetic properties of chromium substituted M-type ferrites / L. Shlyk, **D.A. Vinnik**, D.A. Zherebtsov, Z. Hu, C.-Y. Kuo, C.-F. Chang, H.-J. Lin, L.-Y. Yang, A.S. Semisalova, N.S. Perov, T. Langer, R. Pottgen, S. Nemrava, R. Niewa // *Solid State Sciences*. – 2015. – Vol. 50. – P. 23-31.

14. **Vinnik, D.A.** Growth of lead and aluminum substituted barium hexaferrite single crystals from lead oxide flux / **D.A. Vinnik**, S.A. Gudkova, R. Niewa // *Materials Science Forum*. – 2016. – Vol. 843. – P. 3-9.

15. **Vinnik, D.A.** Magnetic properties of Mn substituted barium hexaferrite single crystals / **D.A. Vinnik**, I. Zakharchuk, E. Lähderanta // *Materials Science Forum*. – 2016. – Vol. 843. – P. 155-160.

16. **Vinnik, D.A.** Experimental study and thermodynamic modeling of phase equilibria in the system BaO-Fe₂O₃ / **D.A. Vinnik**, E. Trofimov, D. Zherebtsov // *Materials Science Forum*. – 2016. – Vol. 843. – P. 16-21.

17. **Винник, Д.А.** Получение монокристаллов гексаферрита бария свинца из раствора / **Винник Д.А.** // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Металлургия*. – 2016. – Т. 16. – № 1. – С. 7-12.

18. Atuchin, V.V. Flux crystal growth and electronic structure of BaFe₁₂O₁₉ hexaferrite / V.V. Atuchin, **D.A. Vinnik**, T.A. Gavrilova, S.A. Gudkova,

- L.I. Isaenko, X. Jiang, L.D. Pokrovsky, I.P. Prosvirin, L.S. Mashkovtseva, Z. Lin // Physical chemistry chemical physics. – 2016. – Vol. 120. – №. – P. 5114 -5123.
19. Ustinov A.B. Millimetre-wave isolator based on Al substituted Ba ferrite / A.B. Ustinov, **D.A. Vinnik**, P.Yu. Belyavskii, S.A. Gudkova, I. Zakharchuk, E. Lähderanta // Journal of physics: conference series. – 2016. – Vol. 769 – P. 1-5.
20. **Винник, Д.А.** Получение монокристаллов $\text{BaFe}_{10,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_{19}$ из раствора / **Д.А. Винник**, И. Захарчук, Э. Ляхдеранта // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Metallurgia. – 2016. – Т. 16. – № 2. – С. 28-33.
21. **Винник, Д.А.** Выращивание монокристаллов феррита стронция из раствора / **Д.А. Винник**, Л.С. Машковцева, С.А. Гудкова, Д.А. Жеребцов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Metallurgia. – Т. 16. – № 2. – С. 34-39.
22. **Vinnik, D.A.** Experimental study and thermodynamic modeling of phase equilibria in the $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3$ system / **D.A. Vinnik**, E. Trofimov, D. Zherebtsov // Materials Science Forum. – 2016. – Vol. 870. – P. 282-285.
23. **Vinnik, D.A.** Barium hexaferrite single crystal growth using PbO and Na_2O based flux / **D.A. Vinnik**, S.A. Gudkova, R. Niewa // Materials Science Forum. – 2016. – Vol. 870. – P. 66-69.
24. **Vinnik, D.A.** Experimental study of compounds in $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3$ system / **D.A. Vinnik**, M.V. Sudarikov, V.E. Zhivulin // Materials Science Forum. – 2016. – Vol. 870. – P. 70-73.
25. **Винник, Д.А.** Исследование замещенных алюминием монокристаллов гексаферрита бария-свинца $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Al}_y\text{O}_{19}$, полученных методом спонтанной кристаллизации / **Винник Д.А.**, И.А. Устинова, А.Б. Устинов // Известия вузов России. Радиоэлектроника. – 2016. – Т. 6. – С. 38-41.
26. Nemrava, S. Three oxidation states of Mn in the barium hexaferrite $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ / S. Nemrava, **D.A. Vinnik**, Z. Hu, M. Valldor, C.-Y. Kuo, D.A. Zherebtsov, S.A. Gudkova, C.-T. Chen, L.-H. Tjeng, R. Niewa // Journal of inorganic chemistry. – 2017. – Vol. 56. – P. 3861–3866.
27. **Vinnik, D.A.** Magnetic and structural properties of barium hexaferrite from various growth techniques / **D.A. Vinnik**, A.Yu. Tarasova, D.A. Zherebtsov, S.A. Gudkova, D.M. Galimov, V.E. Zhivulin, S. Nemrava, N.S. Perov, L.I. Isaenko, R. Niewa // Materials. – 2017. – Vol. 10. – P. 2–11.
28. **Винник, Д.А.** Анализ фазовых равновесий в системе $\text{BaO-PbO-Fe}_2\text{O}_3$ / **Д.А. Винник**, Е.А. Трофимов, О.В. Зайцева, В.Е. Живулин, А.С. Чернуха, А.В. Сенин, Г.Г. Михайлов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Химия. – 2017. – Т. 9. – № 3. – С. 48-58.
29. **Винник, Д.А.** Термодинамический анализ возможности использования расплавов системы $\text{BaO-Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$ для выращивания кристаллов гексаферрита

бария / **Д.А. Винник**, Е.А. Трофимов, Д.П. Галкина, В.Е. Живулин, А.С. Чернуха, А.В. Сенин, Г.Г. Михайлов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия». 2017. – Т. 17. – № 3. – С. 34-45.

30. **Винник, Д.А.** Твердофазный синтез частично замещенного титаном гексаферрита бария $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ / Д.А. Винник, Д.С. Клыгач, А.С. Чернуха, В.Е. Живулин, Д.М. Галимов, А.Ю. Стариков, А.В. Резвый, М.Е. Семенов, М.Г. Вахитов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия». – 2017. – Т. 17, № 3. – С. 28 –33.

31. Zeyde, K.M. Investigation of barium hexaferrite $BaFe_{12}O_{19}$ electro physical parameters using open-ended coaxial probe method / K.M. Zeyde, S.A. Gudkova, **D.A. Vinnik** // Solid state phenomena. – 2017. – Vol. 265. – P. 834-838.

32. **Vinnik, D.A.** Investigation of Ba-Fe-O system in the $BaFe_{12}O_{19}$ region/ **D.A. Vinnik**, E. Trofimov, D. Zhrebtsov // Solid state phenomena. – 2017. – Vol. 265. – P. 475-480.

33. **Vinnik, D.A.** Millimeter –wave characterization of aluminum substituted barium lead hexaferrite single crystals grown from $PbO-B_2O_3$ flux / **D.A. Vinnik**, I.A. Ustinova, A.B. Ustinov, S.A. Gudkova, D.A. Zhrebtsov, E.A. Trofimov, N.S. Zabeivorota, G.G. Mikhailov, R. Niewa // Ceramics International. – 2017. – Vol. 43. – P. 15800–15804.

Наиболее значимые труды конференций, проиндексированные РИНЦ

1. Винник, Д.А. Исследование системы $BaO-Fe_2O_3$ вблизи состава $BaFe_{12}O_{19}$ / Д.А. Винник, С.А. Чернуха, В.Е. Живулин // В сборнике: Перспективы развития фундаментальных наук. Сборник научных трудов XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Национальный исследовательский Томский политехнический университет. 2017. – С. 157-159.

2. Trofimov, E.A. Thermodynamic modeling of phase equilibria in the ferrite containing oxide systems / E.A. Trofimov, D.A. Vinnik, O.V. Zaiceva, A.S. Chernukha, M.V. Sudarikov, V.E. Zhivulin, D.A. Zhrebtsov // В книге: XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2017) (June 26-30, 2017, Novosibirsk, Russia): ABSTRACTS School-Conference on Chemical Thermodynamics for Young Scientists. 2017. – P. 256.

3. Atuchin, V.V. Flux crystal growth and the electronic properties of $BaFe_{12}O_{19}$ hexaferrite/ V.V. Atuchin, D.A. Vinnik, T.A. Gavrilova, S.A. Gudkova, L.I. Isaenko, J. Xingxing, L.D. Pokrovsky, I.P. Prosvirin, L.S. Mashkovtseva, L. Zheshuai // В книге: Эволюция дефектных структур в конденсированных средах сборник тезисов XIV Международной школы-семинара (ЭДС-2016). 2016. – P. 18.

4. Трофимов, Е.А., Совершенствование параметрической базы для описания фазовых равновесий в оксидных системах, включающих ферриты бария / Е.А. Трофимов, Д.А.Винник, А.С.Чернуха, Д.А.Жеребцов, В.Е. Живулин //

В книге: XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии Тезисы докладов в 5 томах. Уральское отделение Российской академии наук. 2016. – С. 210.

5. Винник, Д.А. Выращивание монокристаллов гексагональных ферритов из раствора / Д.А. Винник, А.С.Чернуха, Л.С. Машковцева, В.Е. Живулин, С.А. Гудкова, Д.А. Жеребцов, Е.А. Трофимов // В книге: XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии тезисы докладов в пяти томах. Уральское отделение Российской академии наук. 2016. – С. 229.

6. Винник, Д.А. Замещение железа в монокристаллах гексаферрита бария $BaFe_{12-x}Me_xO_{19}$ ($Me = Al, Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, W$) / Д.А. Винник, С.А.Гудкова // В сборнике: Проблемы современной физики-2016 Труды 59-й научной конференции МФТИ. Под общей редакцией А.Г. Леонова. Составитель Е.Ю. Чиркина. 2016. – С. 62-64.

7. Винник, Д.А. Выращивание монокристаллов частично замещенного алюминием гексаферрита бария из раствора на основе оксида свинца/ Д.А. Винник, С.А. Гудкова, Р. Нива // В сборнике: Пром-Инжиниринг труды международной научно-технической конференции. ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет). 2015. – С. 127-130.

8. Винник, Д.А. Экспериментальное исследование и термодинамическое моделирование фазовых равновесий в системе $BaO-Fe_2O_3$ / Д.А. Винник, Е.А. Трофимов, Д.А. Жеребцов // В сборнике: Пром-Инжиниринг труды международной научно-технической конференции. ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет). 2015. – С. 98-101.

9. Винник, Д.А. Выращивание монокристаллов феррита бария, легированного кобальтом / Д.А. Винник, Машковцева Л.С., Михайлов Г.Г. // В сборнике: Наука ЮУрГУ Материалы 66-й научной конференции (Электронный ресурс). Ответственный за выпуск: Ваулин С.Д.. 2014. – С. 808-809.

10. Винник, Д.А. Исследование функциональных свойств монокристаллов $BaFe_{12}O_{19}$, легированных Ni, Cr, Al / Д.А.Винник, Л.С. Машковцева, Е.В. Еремин, Д.М. Галимов // В сборнике: Наука. Южно-Уральский государственный университет материалы 65-ой Научной конференции. 2013. – С. 39-42.

Винник Денис Александрович

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ
МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ ФЕРРИТОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ЭЛЕКТРОНИКЕ
СВЕРХВЫСОКИХ ЧАСТОТ

Специальность 02.00.04 — физическая химия

Автореферат на соискание ученой степени
доктора химических наук

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 15.12. 2017. Формат 60×84 1/16. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 1,86. Тираж 120 экз. Заказ 431/693.

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