

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



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»

Диссертация
на соискание учёной степени
доктора химических наук

Научный консультант:
доктор технических наук, профессор
Михайлов Геннадий Георгиевич

Челябинск, 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ.....	11
1.1. Теоретические основы строения и свойств гексагональных ферритов....	11
1.1.1. Строение ферритов	11
1.1.2. Современные тенденции развития гексагональных ферритов.....	13
1.1.3. Типы гексагональных ферритов	14
1.1.4. Свойства гексагональных ферритов	18
1.2. Обзор и систематизация результатов получения гексагональных ферритов М типа	26
1.2.1. Выращивание гексаферрита бария из растворов Na_2O , $\text{Na}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_3$, $\text{BaO}-\text{V}_2\text{O}_3$, $\text{BaO}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{PbO}$, BaO	26
1.2.2. Выращивание частично замещенного гексаферрита бария из V_2O_3 , BaV_2O_4 , Na_2O и NaFeO_2	37
1.3. Применения гексагональных ферритов	38
Выводы по главе 1	45
ГЛАВА 2. ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ.....	46
2.1. Печь для предварительной термической обработки материалов	46
2.2. Высокотемпературная печь.....	47
2.3. Установки для роста кристаллов	48
Выводы по главе 2.....	54
ГЛАВА 3. АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ, РЕАЛИЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМАХ, ЯВЛЯЮЩИХСЯ ОСНОВОЙ РАСТВОРОВ ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ.....	55
3.1. Анализ фазовых равновесий, реализующихся в двухкомпонентных системах	56
3.1.1. Фазовая диаграмма системы $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$	56
3.1.2. Фазовая диаграмма системы $\text{PbO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$	64
3.1.3. Фазовая диаграмма системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$	67
3.1.4. Фазовая диаграмма системы $\text{BaO}-\text{Na}_2\text{O}$	73
3.1.5. Фазовая диаграмма системы $\text{BaO}-\text{PbO}$	74
3.1.6. Фазовая диаграмма системы $\text{BaO}-\text{V}_2\text{O}_3$	75
3.1.7. Фазовая диаграмма системы $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_3$	77
3.1.8. Фазовая диаграмма системы $\text{PbO}-\text{V}_2\text{O}_3$	78
3.2. Фазовые равновесия, реализующиеся в системах с числом компонентов три и более	80
3.2.1. Фазовые равновесия в системе $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{FeO}$	80
3.2.2. Фазовая диаграмма системы $\text{BaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$	87
3.2.3. Фазовая диаграмма системы $\text{BaO}-\text{PbO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$	92
3.2.4. Фазовая диаграмма системы $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_3$	96
3.2.5. Фазовая диаграмма системы $\text{BaO}-\text{PbO}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$	101
Выводы по главе 3.....	108
ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ ФЕРРИТОВ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ	109

4.1. Методики получения и исследования ферритов.....	109
4.2. Получение и исследование $(\text{Ba,Sr})_{1-y}\text{Pb}_y\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	109
4.2.1. Выращивание $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ из раствора на основе Na_2O	109
4.2.2. Выращивание $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ из раствора на основе BaB_2O_4	110
4.2.3. Выращивание $\text{Ba}_{1-y}\text{Pb}_y\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ из раствора на основе PbO	110
4.2.4. Твердофазный синтез $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	114
4.2.5. Сравнительный анализ структуры и свойств $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, полученных разными способами.....	119
4.2.6. Выращивание $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ из раствора на основе Na_2O	121
4.3. Получение и исследование $\text{BaFe}_{12-x}\text{Me}_x\text{O}_{19}$	123
4.3.1. $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$	123
4.3.2. $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$	136
4.3.3. $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$	146
4.3.4. $\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$	149
4.3.5. $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ni}_x\text{O}_{19}$	153
4.3.6. $\text{BaFe}_{12-x}\text{W}_x\text{O}_{19}$	157
4.3.7. $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$	161
4.3.8. $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$	165
4.3.9. $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$	169
4.3.10. Взаимосвязь между структурой и свойствами полученных монокристаллов.....	171
Выводы по главе 4.....	172
ГЛАВА 5. МИКРОВОЛНОВАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ КАК ОБОСНОВАНИЕ ПРИМЕНИМОСТИ ВЫРАЩЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ В КОНКРЕТНЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВАХ.....	175
5.1. $\text{BaFe}_{11,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{19}$	175
5.2. $\text{Pb}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$	177
Выводы по главе 5.....	180
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ	181
ПРИЛОЖЕНИЕ	199
Приложение А. Параметры пользовательской базы термодинамических параметров.....	199
Таблица А1. Термодинамические характеристики оксидов, использованные в ходе работы.....	199
Таблица А2. Термодинамические характеристики двойных оксидов.....	203
Таблица А3. Подобранные в ходе работы параметры модели, использованные для описания оксидных расплавов.....	208
Приложение Б. Письма и акты об использовании результатов диссертационной работы.....	210
Б1. Письмо ООО «ЛЕА».....	210
Б2. Акт ООО «АРГУС-ЭТ».....	211
Б3. Акт ООО «Часкомплект»	212
Б4. Акт НПО «Исток» имени А.И. Шохина	214

ВВЕДЕНИЕ

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 выращивание монокристаллов с последующими исследованиями структуры и свойств полученных материалов. Такой подход позволяет разработать принципы обоснованного выбора физико-химических параметров получения монокристаллов из раствора и 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 $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-PbO}$, $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$. Опираясь на результаты проведённого 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 $\text{Ba}_{1-y}\text{Pb}_y\text{Fe}_{12-x}\text{Me}_x\text{O}_{19}$ (Me – 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

$Ba_{1-y}Pb_yFe_{12-x}Me_xO_{19}$ на кристаллическую структуру и магнитные свойства. Установить механизмы замещения атомов железа при образовании $Ba_{1-y}Pb_yFe_{12-x}Me_xO_{19}$. 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 Fe_2O_3-PbO , $BaO-PbO$, $Fe_2O_3-B_2O_3$, $PbO-B_2O_3$, $BaO-Fe_2O_3-Na_2O$, $BaO-Fe_2O_3-PbO$, $BaO-Fe_2O_3-B_2O_3$, $BaO-Fe_2O_3-PbO-B_2O_3$.

➤ Опираясь на результаты проведённого моделирования впервые выполнена оценка эффективности использования в качестве растворителей Na_2O , B_2O_3 , PbO , $PbO-B_2O_3$.

➤ Впервые определён комплекс физико-химических параметров (состав питающего раствора, температурный режим), обеспечивающий гарантированное получение объемных монокристаллов составов $Ba_{1-y}Pb_yFe_{12-x}Me_xO_{19}$: (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 $Ba_{1-y}Pb_yFe_{12-x}Al_xO_{19}$ в качестве элементов устройств электроники высоких частот. Выращенный из раствора на основе оксида натрия монокристалл состава $BaFe_{11,5}Al_{0,5}O_{19}$ 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 $Ba_{0,8}Pb_{0,2}Fe_{10}Al_2O_{19}$ характеризуется резонансной частотой 80 – 90 ГГц в зависимости от регулирующего внешнего магнитного поля, полной шириной кривой резонанса 170 Э, гиромангнитным 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.

Полученные 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 у 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 $\text{Ba}_{1-y}\text{Pb}_y\text{Fe}_{12-x}\text{Me}_x\text{O}_{19}$:

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 – температура Кюри, намагниченность 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-семинар «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 11 публикаций в изданиях, рекомендованных ВАК для опубликования результатов работ, представленных на соискание учёной степени доктора наук, 22 публикации в изданиях, индексируемых в системах Web of Science и Scopus.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ

1.1. Теоретические основы строения и свойств гексагональных ферритов

1.1.1. Строение ферритов

Простейший вид феррита – магнетит (магнитный железняк). Со времени его открытия усилия многих ученых мира были направлены на формирование новых знаний в этой области. В середине XIX века начало этому положил ученый Лист, который определил химический состав магнитных окислов – MeO ($Me - Mg, Mn, Zn, Ni, Cu$) и Fe_2O_3 , а также Вейс, который измерил магнитные свойства магнетита, а именно, определил величину его магнитного насыщения и температуры точки Кюри. В первом десятилетии XX века Гильперт зарегистрировал первый объект интеллектуальной собственности – патент – на применение этих материалов для высокочастотных сердечников [1]. Именно тогда был сформирован фундамент из результатов химических и физических исследований ферритов, на котором основан современный уровень развития этих материалов.

К настоящему времени известны следующие магнитные структуры: шпинели, гексагональные ферриты (магнетоплюмбиты), ферриты-гранаты (гранаты), ортоферриты (перовскиты). В этих структурах анионом является кислород. При описании их кристаллической решетки может быть использован принцип плотнейшей упаковки анионов, т.к. размеры кислорода в большинстве случаев значительно больше катионов. Анионы могут образовывать плотнейшую упаковку по одному из возможных типов. Катионы располагаются в образованных анионами пустотах [2].

В реальных соединениях, как правило, присутствуют два варианта образования плотнейшей упаковки – гексагональная и кубическая (рисунок 1) [2].

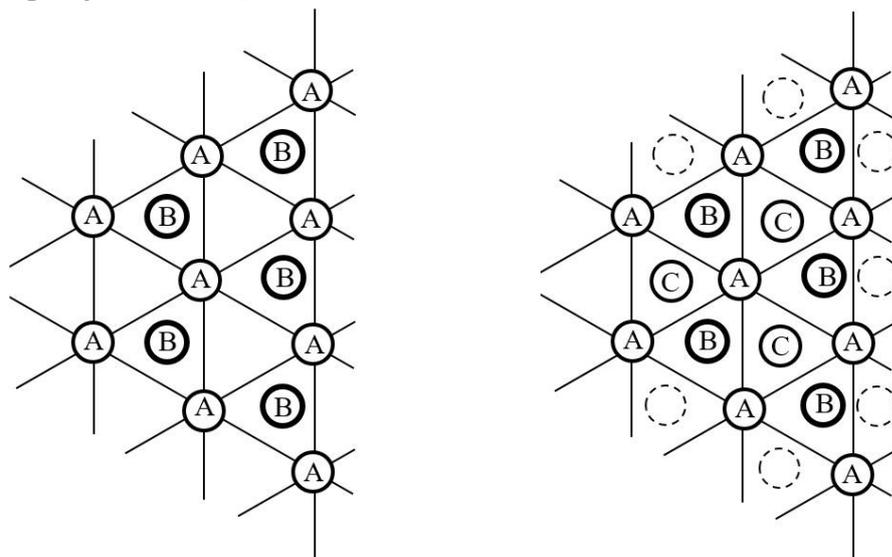


Рисунок 1 – Схематичное изображение типов плотнейшей упаковки: слева – гексагональная, справа – кубическая

В этих двух вариантах первые два слоя уложены одинаково: в образованную тремя шарами первого плотноупакованного слоя A лунку уложен шар второго слоя B . Для случая гексагональной сингонии третий слой повторяет первый, четвертый – второй. Т.о. центры шаров первого и третьего, второго и четвертого слоев выстроены на прямой, перпендикулярной плоскости укладки. Чередование слоев кристаллической решетки может быть представлено в виде $ABABAB\dots$. Для случая кубической сингонии шар третьего слоя C уложен в лунку, образованную шарами B второго слоя. При чередовании слоев четвертый совпадает с первым, пятый – со вторым, шестой – с третьим. Тогда тип решетки может быть представлен в виде $ABCABC\dots$.

Упаковка $ABABAB$ приводит к образованию гексагональной элементарной ячейки, которая базисной плоскостью совпадает с плоскостью плотнейшей упаковки, которая перпендикулярна оси симметрии шестого порядка. Упаковкой $ABCABC$ образована гранецентрированная кубическая решетка. В ней плоскость плотноупакованных шаров совпадает с плоскостью (111).

Различия в симметрии расположения шаров приводит к отличию свойств кристаллов. При этом в обоих случаях плотность заполнения шарами одинакова и равна 74,05 %. Остальная часть – 25,95 % – пустоты между шарами.

В плотнейших упаковках пустоты бывают двух типов: тетраэдрические, образованные в вершинах тетраэдра (рисунок 2 (а)), и октаэдрические, образованные восемью шарами, расположенными в вершинах октаэдра (рисунок 2 (б)). При этом на каждый шар плотнейшей упаковки приходится одна октаэдрическая и две тетраэдрических пустоты [2].

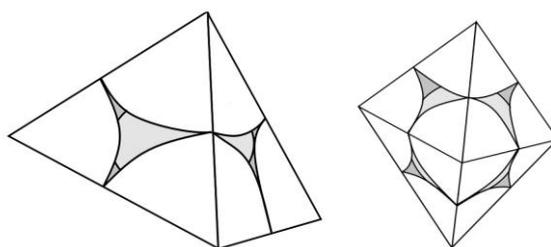


Рисунок 2 – Тетраэдрические (слева) и октаэдрические пустоты (справа)

Размер тетраэдрических пустот составляет $0,227 r$, октаэдрической – $0,410 r$. Различными комбинациями заполнения пустот образуются разные типы кристаллических структур. Например, структура типа шпинели образована заполнением $1/8$ тетраэдрических и половины октаэдрических пустот ионами двух сортов (например, благородная шпинель $MgAl_2O_4$).

Ферриты со структурой шпинели

Формула шпинели в общем виде имеет вид: $MeFe_2O_4$ (где Me – это Co^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} или комбинация, например, $Li^+ + Fe^{3+}$ в равных атомных долях), а также $FeMe_2O_4$ (где Me – это, например, Cr^{3+}) Эти ферриты

кристаллизуются в кубической кристаллической решетке, пространственная группа $Fd\bar{3}m$.

Ферриты со структурой граната

Формула ферритов с кристаллической решеткой, изотропной гранату $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$ или $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$, имеет вид $\text{Me}_3\text{Fe}_2(\text{FeO}_4)_3$, где Me – ион Y^{3+} или одного из лантаноидов. Ферриты со структурой граната имеют кубическую кристаллическую решетку. Пространственная группа – $Ia\bar{3}d$.

Ферриты со структурой перовскита

Формула этого типа ферритов, которые также называют ортоферритами, имеет вид RFeO_3 , где R – редкоземельный элемент. Они имеют ромбическую структуру типа искаженной структуры минерала перовскита CaTiO_3 . Пространственная группа $R\bar{3}m$. Структура ферритов типа перовскита, как и другие ферриты других структур, позволяет создавать изоморфные замещения в достаточно широких диапазонах концентраций. Ортоферриты - антиферромагнетики и только при очень низких температурах (несколько градусов К и ниже) становятся ферримагнетиками.

Ферриты со структурой магнетоплюмбита

Природный магнетоплюмбит имеет формулу $\text{PbFe}_{7,5}\text{Mn}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$. Структуру такого типа имеет гексаферрит бария/стронция, химическая формула которого в общем виде имеет вид $(\text{Ba},\text{Sr})\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$. Ферриты со структурой магнетоплюмбита имеют гексагональную кристаллическую решетку, пространственную группу $P63/mmc$.

1.1.2. Современные тенденции развития гексагональных ферритов

Интерес к гексаферриту бария, открытому в 50-е годы XX века, остается высоким и особенно возрастает в последние годы, о чем свидетельствует в том числе рост научных публикаций всего мира. Усилия ученых направлены как на разработку новых методов получения магнитных материалов, так и на модифицирование структур известных кристаллических матриц. Установлено, что функциональные свойства ферритов бария могут быть значительно изменены путем частичного или полного замещения катионов примесными атомами. Такое изменение структуры позволяет значительно варьировать свойства ферритов бария, в частности изменить степень одноосной магнитной анизотропии, величину коэрцитивной силы, температуру точки Кюри [3-15].

Особенностями гексагональных ферритов бария являются высокая температура Кюри, одноосная магнитная анизотропия, химическая инертность, механическая твердость и износостойкость [16].

Ферриты бария нашли применение в различных отраслях промышленности в качестве магнитотвердых материалов для постоянных магнитов и магнитных композитов, устройств хранения информации, магнитооптических устройствах [16-18].

В последние годы гексагональные ферриты все чаще находят применение в устройствах миллиметрового диапазона частот. Такими

устройствами являются, например, перестраиваемые резонаторы [18-22], вентили [22] и радиопоглощающие покрытия, в которых гексаферриты бария применяют как в виде пленок, так и в виде объемных материалов [7].

К настоящему времени разработано множество способов, обеспечивающих получение ферритов бария в разной форме. Например, для получения тонких пленок применяют жидкофазную эпитаксию [23], импульсное лазерное осаждение [24-25], трафаретную печать [26], осаждение металлоорганических соединений [5]. Основными способами получения нано- и микрочастиц являются методы химического соосаждения [27], гидротермальный [28], золь-гель [29], метод окисления в расплаве [4], спекание [30], механотермическая обработка [31] и метод микроэмульсии [32]. Отдельный интерес представляет метод радиационно-термического спекания, который позволяет получать анизотропный поликристаллический гексаферрит [33]. Сущность технологии РТС состоит в прессовании в сильном магнитном поле заготовок и их дальнейшем спекании в пучке быстрых электронов. Объемные монокристаллы выращивают методами зонной плавки [34] или из раствора [35-36]. Подробно гексагональные ферриты рассмотрены в обзорной статье [37].

1.1.3. Типы гексагональных ферритов

Кроме непосредственно гексаферрита М-типа – $(\text{Ba},\text{Sr})\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, имеющего структуру магнетоплюмбита, существует целая группа ферромагнитных оксидных соединений, которые имеют гексагональную кристаллическую структуру [38-39]. На рисунке 3 представлена диаграмма этой группы соединений. Углами изображенного треугольника являются оксиды бария, железа и металла, которым, как и в формуле ферритов со шпинельной структурой, может быть двухвалентный ион или комбинация ионов, имеющая суммарный заряд +2.

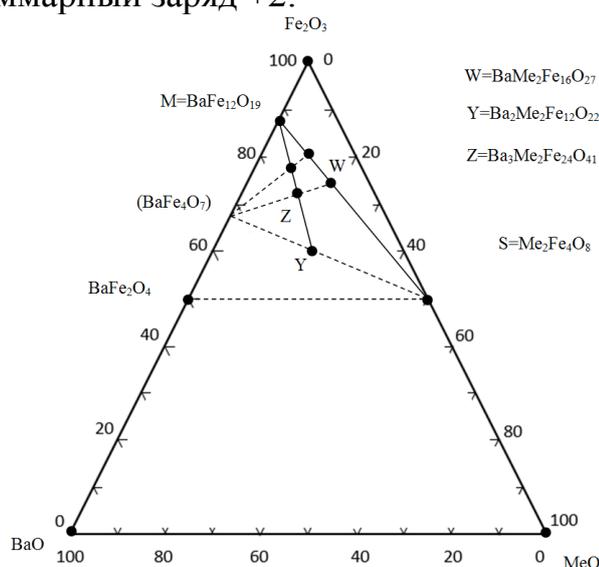


Рисунок 3 – Диаграмма составов ферромагнитных ферритов. Символом Me обозначен двухвалентный ион (или комбинация двухвалентных ионов)

Химические формулы наиболее изученных ферритов имеют вид: М – $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{BaO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, W – $\text{BaMe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}/\text{BaO}\cdot 2\text{MeO}\cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$, Y – $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}/2\text{BaO}\cdot 2\text{MeO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, Z – $\text{Ba}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}/3\text{BaO}\cdot 2\text{MeO}\cdot 12\text{Fe}_2\text{O}_3$. На диаграмме также указаны составы шпинели $\text{Me}_2\text{Fe}_4\text{O}_8$ (точка S) и BaFe_2O_4 .

Гексагональные ферриты можно рассматривать с позиций плотнейшей упаковки [2]. Ионы O^{2-} и Ba^{2+} , имеющие близкие размеры [40], образуют плотнейшую упаковку. Ионы Fe^{3+} и Me^{2+} размещаются в пустотах. Параметр ячейки в базисной плоскости – a – у гексагональных ферритов имеет значение, равное (близкое) $4,88\text{\AA}$. При этом параметр c варьируется в широких пределах (таблица 1).

Таблица 1 – Основные сведения о кристаллической решетке ферритов

Феррит	Символьное обозначение	Очередность блоков	Число слоев в элементарной ячейке	c , \AA	Рентгеновская плотность, г/см^3
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	M	RSR*S*	10	23,2	5,28
$\text{Me}_2\text{Fe}_4\text{O}_8$	S	S	-	-	5,24
$\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$	Y	(TS) ₃	3x6	3x14,5	5,39
$\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$	MS(W)	RS ₂ R*S ₂	14	32,8	5,31
$\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$	M2S	(RSR*S ₂ *)*	3x12	3x28,0	5,29
$\text{Ba}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$	MY(Z)	RSTSR*S*T*S*	22	52,3	5,33
$\text{Ba}_4\text{Me}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$	M2Y	RSR*S*T*S*	16	38,1	5,31

Для формирования системного понимания структуры гексагональных ферритов с точки зрения кристаллографии, целесообразно их разделить на отдельные блоки вдоль гексагональной оси c . Тогда структуры M, Y, S могут быть построены из трех типов блоков.

Блок S. Известно, что базисная плоскость гексагональной плотной упаковки – это плоскость плотнейшей упаковки. Для кубической ячейки плоскостью плотнейшей упаковки является плоскость (111). Блок S – шпинельный блок – входит в структуру гексагональных ферритов, вырезан из решетки шпинели в направлении оси (111) (рисунок 4). Каждый блок S состоит из двух слоев анионов кислорода. Химическая формула – $\text{Me}_2\text{Fe}_2\text{O}_8$.

Блок R. Содержит катион бария, который создает гексагональную симметрию этого блока (рисунок 4).

Блок T. В этом блоке ионы кислорода и бария образуют гексагональную плотную упаковку.

Блоки S, R*, T*.* Получены из блоков S, R, T при их повороте на 180° .

Путем комбинирования описанных выше блоков S, R, T, S*, R*, T* могут быть построены решетки всех гексагональных ферритов (таблица 1) [41].

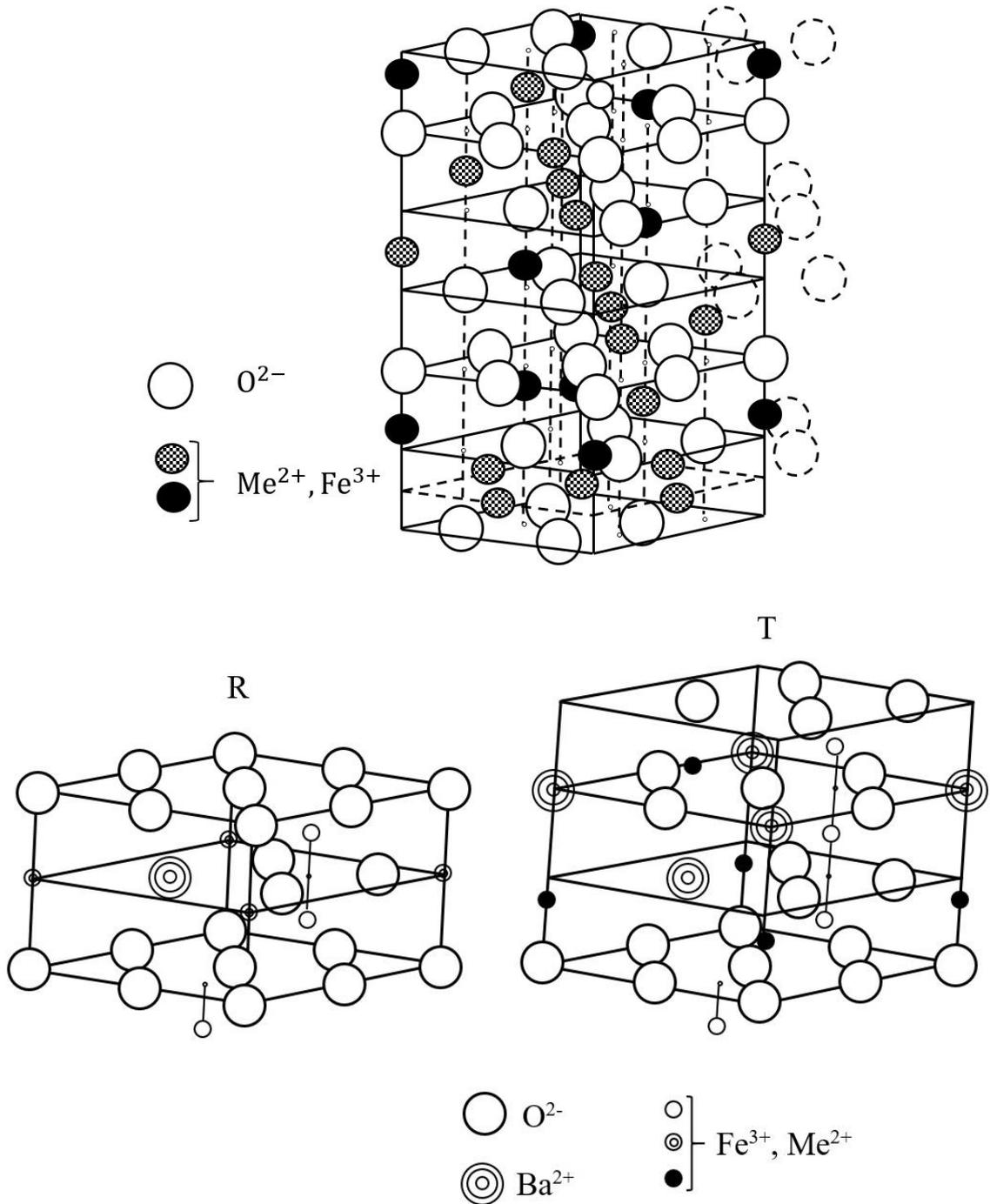
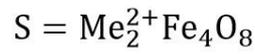


Рисунок 4 – Схема блоков S, R, T (ось c направлена вертикально). Ионы в октаэдрических и тетраэдрических позициях обозначены заштрихованными и черными кружками

На рисунке 5 (а)-(д) представлены сечения структур S, Y, M, W, Z. Вертикальные линии соответствуют осям симметрии третьего порядка. Малыми светлыми и черными кругами обозначены ионы в октаэдрических и тетраэдрических узлах. Стрелками указаны направления магнитных моментов этих ионов в узлах.

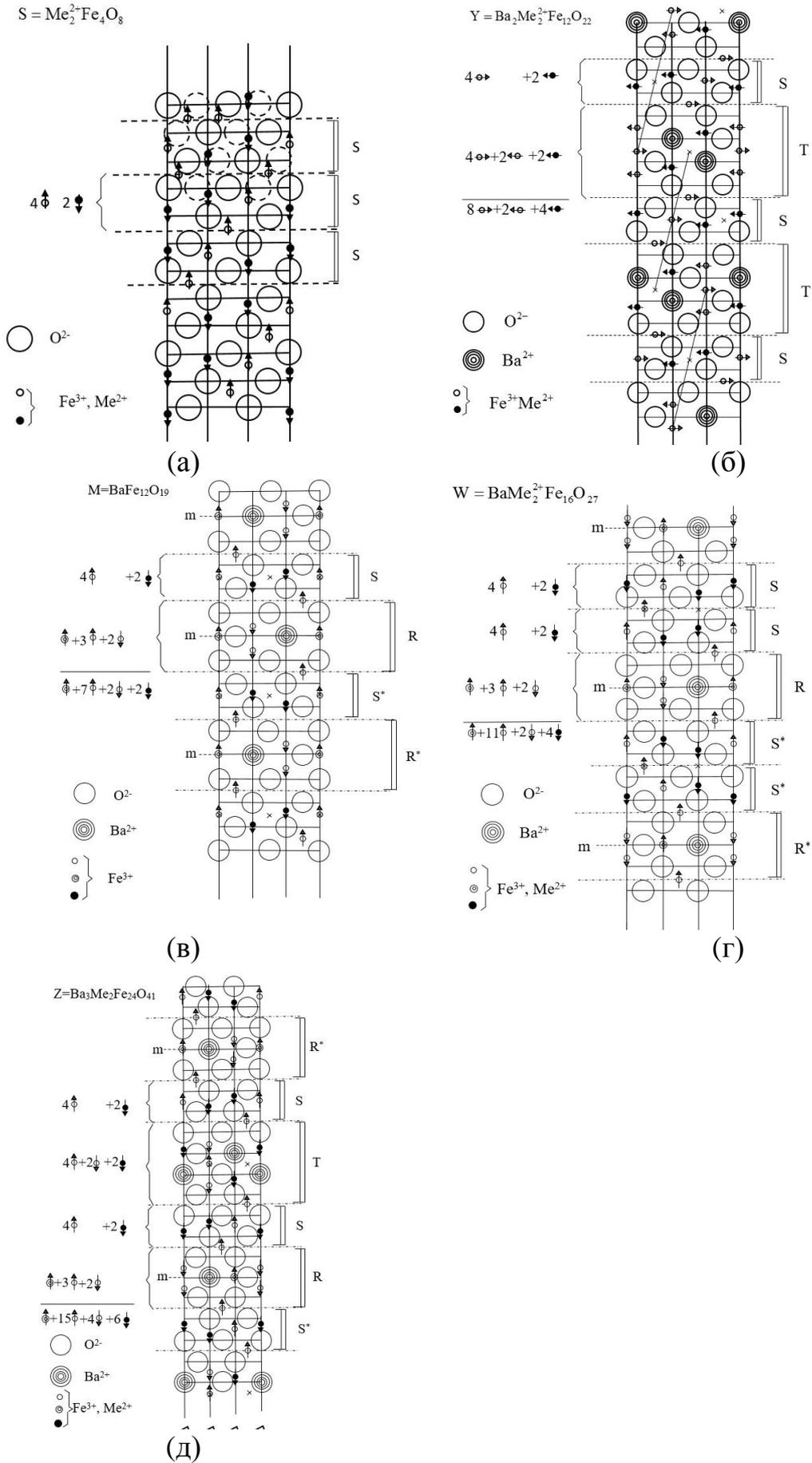


Рисунок 5 – Сечения кристаллических структур: (а) - S тип, (б) - Y тип, (в) - M тип, (г) - W тип, (д) - Z тип

Структура гексаферрита бария содержит ионы Fe^{3+} трех разных типов. Так же, как в структуре шпинели, гексаферриты бария содержат октаэдрические и тетраэдрические пустоты. Третий тип пустот образован в блоке R, который содержит катион бария. Эти пустоты образованы пятью ионами кислорода, которые образуют тригональную бипирамиду. Ион Fe^{3+} занимает место в плоскости совмещенных оснований пирамид между тремя ионами кислорода. Эта пустота еще меньше, чем тетраэдрическая пустота. Поэтому в данном месте имеет место фактически искажение решетки: три иона кислорода O^{2-} , окружающие Fe^{3+} , раздвинуты. Шпинельный блок содержит четыре иона в октаэдрической координации и два в тетраэдрической, а в блоке R – один ион в тригональной бипирамиде и пять – в октаэдрических позициях. Учитывая строение гексаферрита бария M типа – RSR^*S^* – его элементарная ячейка содержит 18 ионов в октаэдрических, 4 иона в тетраэдрических и 2 иона в бипирамидальных пустотах.

Блок T содержит тетрагональные и октаэдрические пустоты. Количество тетрагональных пустот на одну элементарную ячейку – две, октаэдрических – шесть. Распределение катионов по пустотам, а также схематичное изображение направлений спинов в каждом блоке приведено в таблице 2 [41].

Таблица 2 – Распределение ионов и схематичное изображение направлений спинов в блоках S, R, T

Блок	Типы пустот и ориентаций			
	Тетраэдрические	Октаэдрические	Бипирамидальные	
R	-	3 \uparrow	2 \downarrow	1 \uparrow
S	2 \downarrow	4 \uparrow	-	-
T	2 \downarrow	4 \uparrow	2 \downarrow	-

1.1.4. Свойства гексагональных ферритов

1.1.4.1. Сверхобменное взаимодействие в гексагональных ферритах

В гексагональных ферритах, как и в шпинельных структурах, сверхобменное взаимодействие осуществляется через ионы кислорода. По мнению авторов [42] величина обменного взаимодействия зависит от расстояния $l(Me-O-Me)$ и соответствующих углов ϕ . Его интенсивность возрастает при стремлении угла $Me_1-O^{2-}-Me$ к 180° и с уменьшением расстояния $Me_1-O^{2-}-Me$ (где Me_1, Me – катионы в пустотах решетки) [2].

В каждом блоке S гексагональной структуры феррита есть два иона в тетраэдрических и четыре в октаэдрических узлах с противоположно направленными моментами. На рисунке 6 моменты указаны стрелками. Основные косвенные обменные взаимодействия происходят в блоках R и T.

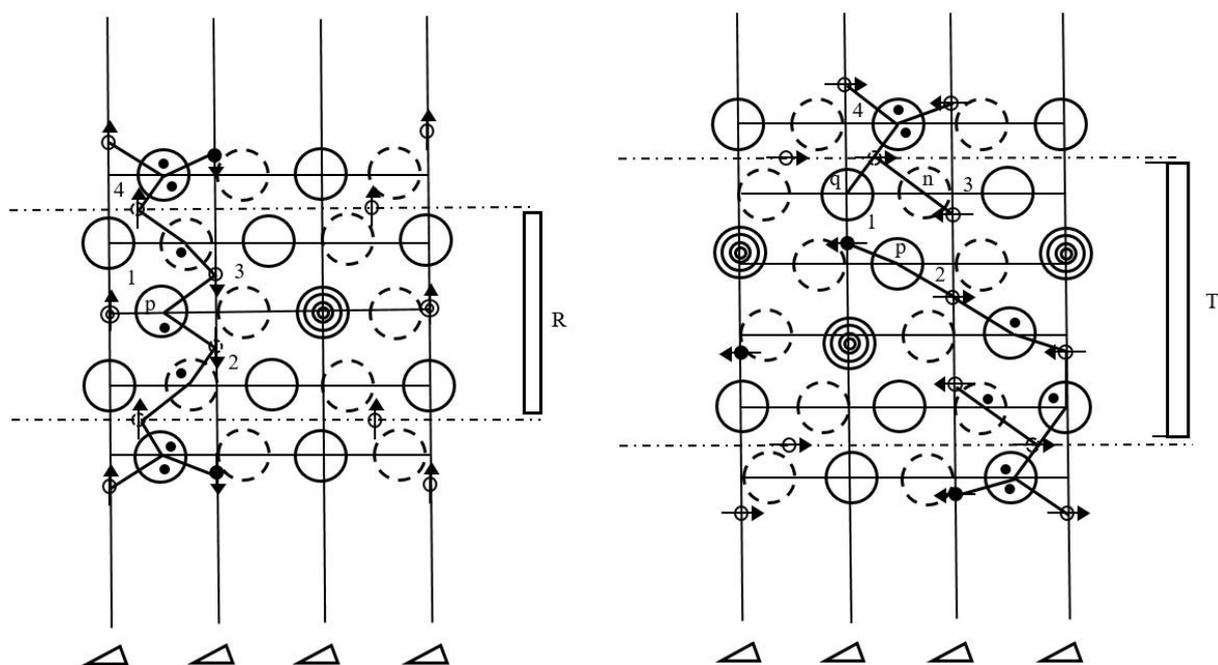


Рисунок 6 – Магнитное взаимодействие ионов в блоках R и T

В блоке R, который занимает половину элементарной ячейки гексаферрита типа M, сверхобменное взаимодействие катионов, которые размещены вокруг аниона, обозначенного буквой p на рисунке 6, приводит к антипараллельной ориентации магнитных моментов катионов 1 одной, 2 и 3 – с другой стороны. Позникновение такой ориентации вызвано тем, что взаимодействие по типу $Fe_1^{3+}-O_p^{2-}-Fe_2^{3+}$ и $Fe_1^{3+}-O_p^{2-}-Fe_3^{3+}$ имеет угол 140° . Взаимодействие по типу $Fe_2^{3+}-O_p^{2-}-Fe_3^{3+}$ – 80° . Различия расстояний между ионами во всех трех схемах взаимодействия пренебрежимо малы.

Следовательно, сверхобменное взаимодействие, имеющее больший угол связи $Me_1-O^{2-}-Me$, будет преобладать. Это приведет к ориентации магнитных моментов катионов вокруг атома O_p^{2-} .

Магнитное взаимодействие катионов 1 и 3 с катионом 4, который для случая структуры типа M находится в блоке S может происходить по типам $Fe_3^{3+}-O_q^{2-}-Fe_4^{3+}$ и $Fe_1^{3+}-O_n^{2-}-Fe_4^{3+}$. Однако расстояние $Fe_1^{3+}-O_n^{2-}$ равно $2,3 \text{ \AA}$ и превышает $Fe_3^{3+}-O_q^{2-}$, взаимодействие $Fe_3^{3+}-O_q^{2-}-Fe_4^{3+}$ сильнее. Тогда ионы 4 и 3 будут иметь антипараллельные направления магнитных моментов. По этой схеме сверхобменное взаимодействие распространяется по всему кристаллу [40].

В случае сверхобменного взаимодействия в блоке T за точку отсчета принят ион, обозначенный p . Катионами в этом блоке могут быть Fe^{3+} и Me^{2+} . В этом блоке взаимодействие по типу $1-O_p^{2-}-2$ не равно взаимодействию $1-O_p^{2-}-3$, как и в блоке R. Это вызвано тем, что ион 3 смещен вверх [42], что уменьшает угол и увеличивает расстояние в случае $3-O_p^{2-}-1$ по сравнению с $2-O_p^{2-}-1$. Аналогично взаимодействие $4-O_q^{2-}-1$ становится сравнимым с взаимодействием по типу $1-O_p^{2-}-3$ и ориентация магнитного момента иона 3

определяется взаимодействием типа $4-O_n^{2-}-3$. Т.е. в блоке Т магнитные моменты ионов 1 и 3 ориентированы в одну сторону и антипараллельны иону 2, что не совпадает с ориентацией ионов в блоке R [2].

Описанная схема имеет допущенные неточности (расстояния между ионами, данные по углам взаимодействия), тем не менее подтверждается практикой магнитных измерений [2].

На рисунке 6 в блоках Т направление магнитных моментов катионов указано перпендикулярно оси c , а в блоке R – параллельно. Это не очевидно из вышеизложенных рассуждений о схемах сверхобменного взаимодействия. Но на практике соединения, состоящие только из блоков R, S (например, гексаферрит М типа) обладают осью легкого намагничивания, которая совпадает с осью c . А соединения, состоящие из блоков Т, S (например, гексаферрит Y типа), имеют плоскость легкого намагничивания, которая совпадает с базисной плоскостью.

1.1.4.2. Намагниченность насыщения

Согласно квантовой теории в ферромагнитных материалах магнитный момент, сформированный $3d$ электронами, вследствие положительного обменного взаимодействия вызывает внутри одного магнитного домена взаимно параллельное расположение спинов в т.ч. при отсутствии внешнего поля. Это формирует намагниченность насыщения. На рисунке 7 (а) схематично представлена модель расположения спинов ферромагнетика.

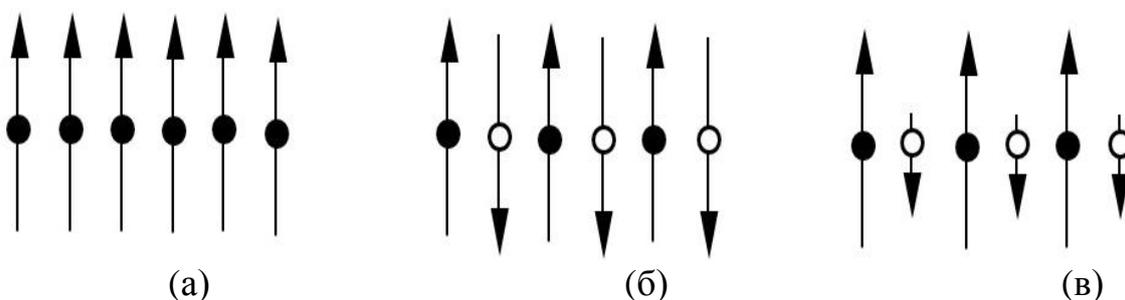


Рисунок 7 – Схематическая модель расположения спинов: (а) – ферромагнитное, (б) – антиферромагнитное, (в) – ферримагнитное

Спины рядом расположенных магнитных ионов антиферромагнетиков антипараллельны из-за отрицательного обменного взаимодействия. Это компенсирует магнитные моменты ионов и намагниченность не наблюдается (рисунок 7 (б)).

Для случая ферритов их спины магнитных моментов (рисунок 7 (в)) расположены как и у антиферромагнетиков, но их величины неравны. Поэтому полной компенсации не происходит. Разность модулей величин определяет значение величины намагниченности насыщения. Это основная особенность ферримагнетизма. Механизм возникновения такого рода намагниченности формирует структура кристаллов. Это было доказано Неелем на примере структуры шпинели [1].

Намагниченность насыщения гексаферритов S типа. Рассмотрим два вида ионов в структуре типа шпинели как подрешетки типа *A* и *B*. Предположим, что между подрешетками происходит сильное подрешетки происходит сильное отрицательное обменное взаимодействие и что между самими ионами в подрешетках *A* и *B* происходит слабое отрицательное обменное взаимодействие. Тогда спины ионов *A* и спины ионов *B* антипараллельны. А в случае возникновения антипараллельности среди спинов ионов *A* и спинов *B* (внутри подрешеток) из-за сильного обменного взаимодействия подрешеток спины станут взаимнопараллельными [1]. Тогда результирующий спиновый момент M_S будет равен разности между спиновыми моментами подрешеток *A* и *B*:

$$|M_S| = |M_{SA} - M_{SB}|,$$

Магнитные моменты ионов железа Fe^{3+} в структуре шпинели взаимно компенсируются. Результирующий момент равен моменту иона Me^{2+} . Рассчитанные Неелем значения насыщения для простых ферритов хорошо согласуются с экспериментальными данными [1].

Намагниченность насыщения гексаферритов M типа. Магнитный момент катионов структуры $BaFe_{12}O_{19}$ равен пяти магнетонам Бора. Результирующий магнитный момент гексаферрита бария M типа равен разности суммы моментов семи ионов октаэдрической и одного иона бипирамидальной координаций блоков R и S и противоположно направленных моментов двух других ионов в тетраэдрических узлах блока R. Тогда намагниченность формальной структурной единицы равна $(1+7-2-2) \cdot 5 = 20$ магнетонов Бора. Данное значение хорошо согласуется с экспериментальными данными для поликристаллических образцов $BaFe_{12}O_{19}$ при температуре жидкого водорода (до 26 кЭ) [40].

1.1.4.3. Анизотропия и намагничивание

Ферромагнетики при температуре ниже точки Кюри состоят из структурных областей – магнитных доменов. Из-за наличия положительного обменного взаимодействия спины внутри каждого домена параллельны и имеют одинаковое направление. Учитывая разность магнитных моментов подрешеток ферромагнетиков их можно также рассматривать как состоящими из доменов. Каждый домен имеет значение намагниченности насыщения, не равное нулю. При этом сумма магнитных моментов доменов может принимать и нулевое значение. Если воздействовать на домены внешним магнитным полем, то их векторы намагниченности будут ориентированы в направлении приложенного поля. Это приведет к намагничиванию материала. Чувствительность направлений спинов доменов к внешнему полю характеризуется величиной магнитной проницаемости, которая обратно пропорциональна величине необходимого для создания намагниченности внешнего поля. В реальных кристаллах на величину магнитной проницаемости влияют, например, кристаллографическая

магнитная анизотропия; анизотропия вследствие магнитострикции и механических напряжений; анизотропия, вызванная размагничивающим полем и т.д. [1].

1.1.4.3.1. Кристаллографическая магнитная анизотропия

Кристаллографическая магнитная анизотропия – это работа, которую необходимо затратить, чтобы повернуть вектор намагниченности из легкого намагничивания в направление трудного намагничивания [40].

Как правило, вектор намагниченности домена в некоторой степени ориентирован относительно определенного кристаллографического направления, которое влияет на процесс намагничивания. Энергия намагничивания E_C зависит от вектора намагниченности относительно оси кристалла [1].

Эксперименты показали, что для описания кристаллографической магнитной анизотропии можно ограничиться первыми двумя/тремя членами бесконечного ряда, представляющего собой разложение выражения для магнитной энергии кристалла по направляющим косинусам вектора намагниченности относительно кристаллографических осей [40].

Для случая кубической структуры шпинели энергия намагниченности имеет вид:

$$E_C = K_1(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2) + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2,$$

где $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ – направляющие косинусы вектора намагниченности по отношению к осям кристалла.

Если пренебречь величиной K_2 , то при $K_1 > 0$ величина E_C становится крайне малой, например, при $\alpha_1 = 1, \alpha_2 = \alpha_3 = 0$. Это значит, что состояние, при котором вектор намагничивания ориентирован вдоль направления [100] является наиболее устойчивым. Поэтому направление [100] называют осью легкого намагничивания. При $K_1 < 0$ величина E_C становится крайне малой, например, при $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3$. Тогда направлением легкого намагничивания становится направление [111].

Большинство ферритов имеет отрицательное значение K_1 . Для ферромагнетиков величина K_1 уменьшается с ростом температуры и стремится к нулю при достижении точки Кюри [1].

Для случая гексагональной структуры энергия намагниченности имеет вид [40]:

$$E_C = K_1 \sin^2 \Theta + K_2 \sin^4 \Theta + K_3' \sin^6 \Theta + K_3 \sin^6 \Theta \cos 6(\varphi - \psi).$$

Величина энергии кристаллографической анизотропии может быть найдена с помощью измерения намагниченности монокристалла в зависимости от поля по направлению гексагональной оси и перпендикулярно ей. Значения константы анизотропии, намагниченности насыщения и поле анизотропии некоторых гексагональных ферритов при 20 °С приведено в таблице 3.

Таблица 3 – Значения константы анизотропии, намагниченности насыщения и поле анизотропии некоторых гексагональных ферритов при 20 °С

Соединение	Символ	K ₁	K ₁ + K ₂	M _s , Гс·см ³ /Г	H _A , кЭ
		10 ⁴ эрг/см ³			
BaFe ₁₂ O ₁₉	M	+3,3		380	17
BaFe ₁₈ O ₂₇	Fe ₂ W	+3,0		314	19
BaZnFe ₁₇ O ₂₇	FeZn W	+2,4		380	12,5
BaZn _{1,5} Fe _{17,5} O ₂₇	Fe _{0,5} Zn _{1,5} W	+2,1		380	11,1
BaMnFe ₁₆ O ₂₇	MnZn W	+1,9		370	10,2
BaNi ₂ Fe ₁₆ O ₂₇	Ni ₂ W	+2,1		330	12,7
BaNi _{0,5} ZnFe _{16,5} O ₂₇	Fe _{0,5} Ni _{0,5} Zn W	+1,6		350	9,1
BaCo _{0,5} Zn _{0,75} Fe _{16,5} O ₂₇	Fe _{0,5} Co _{0,5} Zn _{0,75} W		-0,4	360	2,2
Ba ₂ Mg ₂ Fe ₁₂ O ₂₂	Mg ₂ Y		-0,6	119	10
Ba ₂ Ni ₂ Fe ₁₂ O ₂₂	Ni ₂ Y		-0,9	127	14
Ba ₂ Zn ₂ Fe ₁₂ O ₂₂	Zn ₂ Y		-1,0	227	9
Ba ₂ Ni _{1,5} Fe _{12,5} O ₂₂	Fe _{0,5} Zn _{1,5} Y		-0,9	191	9,5
Ba ₂ Co ₂ Fe ₁₂ O ₂₂	Co ₂ Y		-2,6	185	28
Ba ₃ Co ₂ Fe ₂₄ O ₄₁	Co ₂ Z		-1,8	270	13

1.1.4.3.2. Анизотропия вследствие магнитоэластики и механических напряжений

При намагничивании стержня из ферромагнетика вдоль большей оси длина стержня изменяется. Это явление называется магнитоэластикой. Если длина увеличивается, то магнитоэластика положительная. Если уменьшается – отрицательная. Отношение изменения длины при намагничивании до насыщения к начальной длине является магнитоэластикой насыщения λ_s . При $\lambda_s > 0$ вектор намагниченности устойчив в случае направленности в сторону растяжения. Для $\lambda_s < 0$ устойчиво направление, обратное растяжению. В реальных кристаллах в случае отсутствия внешнего приложенного напряжения вектор намагниченности также удерживают внутренние напряжения.

Энергия анизотропии, вызванная внешним растягивающим напряжением, может быть выражена в виде:

$$E_\sigma = 3/2 \lambda_s \sigma,$$

где σ – величина растягивающего напряжения.

Большинство ферритов со структурой шпинели имеет значение λ_s меньше нуля (порядок 10^{-5} – 10^{-6}) [1]. При величине растягивающего напряжения 10 кг/мм^2 энергия анизотропии составит 10^3 – 10^4 эрг/см³. С ростом температуры происходит снижение величины λ_s .

1.1.4.3. Анизотропия, вызванная размагничивающим полем

Размагничивающее поле действует внутри намагниченного материала вследствие появления свободных магнитных полюсов на его поверхности. В реальных кристаллах размагничивающее поле возникает на поверхности пор или немагнитных включений.

Формула для оценки энергии размагничивающего поля E_d :

$$E_d = \frac{1}{2} (N_x I_x^2 + N_y I_y^2 + N_z I_z^2),$$

где N_x, N_y, N_z – три коэффициента, определяемые формой эллипсоида, I_x, I_y, I_z – составляющие I по осям x, y, z . Для шара $N_x = N_y = N_z = 4\pi/3$. Для очень длинного цилиндра $N_x = N_y = 2\pi, N_z = 0$. Для очень тонкой пластинки $N_x = N_y = 0, N_z = 4\pi$. Энергии ферритов структуры шпинели имеет величину $10^5 - 10^6$ эрг/см³.

1.1.4.4. Процесс изменения направления векторов намагниченности

Резюмируя изложенное выше касательно анизотропии и намагниченности следует отметить, что вектор намагниченности под влиянием различных видов анизотропии принимает наиболее устойчивое направление. Под влиянием внешнего магнитного поля в направлениях векторов каждого магнитного домена возникают структурные изменения и возникает намагниченность [1].

Известны два основных типа изменения векторов намагниченности.

Первый тип определяется смещением доменных границ. Этот механизм намагничивания возникает под действием слабого магнитного поля.

На границе между доменами не может быть резких изменений направления векторов, что определяется обменным взаимодействием (рисунок 8).

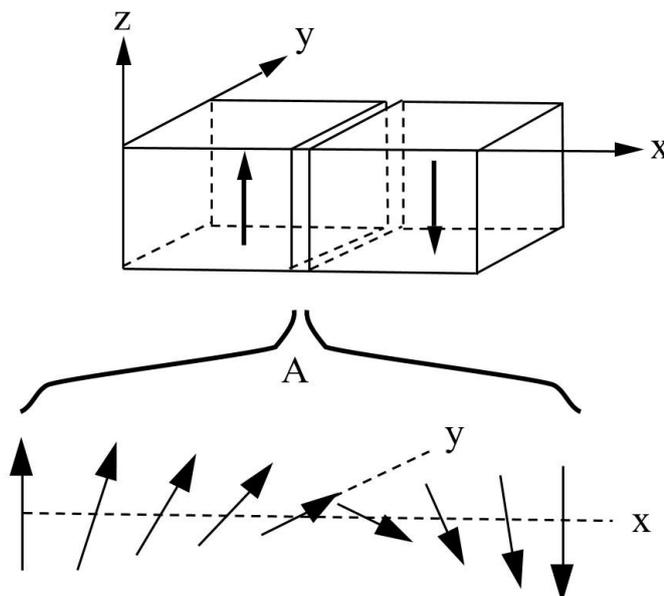


Рисунок 8 – Схема границы противоположно направленных векторов намагниченности доменов. А – граница доменов

Это приводит к образованию промежуточного слоя, в котором происходит постепенное изменение направлений векторов намагниченности. Пограничный слой называют границей или стенкой домена. Его минимальная толщина зависит от энергии анизотропии и обменной энергии. Известно, у ферритов толщина пограничного слоя составляет около 10^{-5} см. Предположим, что на рисунке 8 действует внешнее магнитное поле в направлении оси z . Направления векторов намагничивания спинов внутри доменной границы начинают поворачиваться так, чтобы приблизиться к направлению силовых линий приложенного поля, что приводит к смещению доменной границы в направлении оси x . Происходит увеличение объема доменов, направления векторов намагниченности которых совпадают с направлением магнитного поля. При этом не происходит больших изменений энергии. Поэтому для смещения доменных границ достаточно даже малой напряженности внешнего магнитного поля [1].

Второй тип процесса намагничивания состоит в одновременном повороте всех векторов намагниченности каждого домена и в сближении их с направлением магнитного поля. Этот механизм намагничивания, основанный на вращении векторов, требует большей энергии. Поэтому процесс вращения возникает при значительном магнитном поле.

На практике для ферритов и ферромагнитных сплавов (для которых K_1 велика) процесс намагничивания на начальном этапе обусловлен, в первую очередь, смещением доменных границ. Но в реальных кристаллических структурах поры или включения могут удерживать доменные границы (рисунок 9). Это объясняется уменьшением энергии магнитных полюсов, расположенных на поверхности пор.

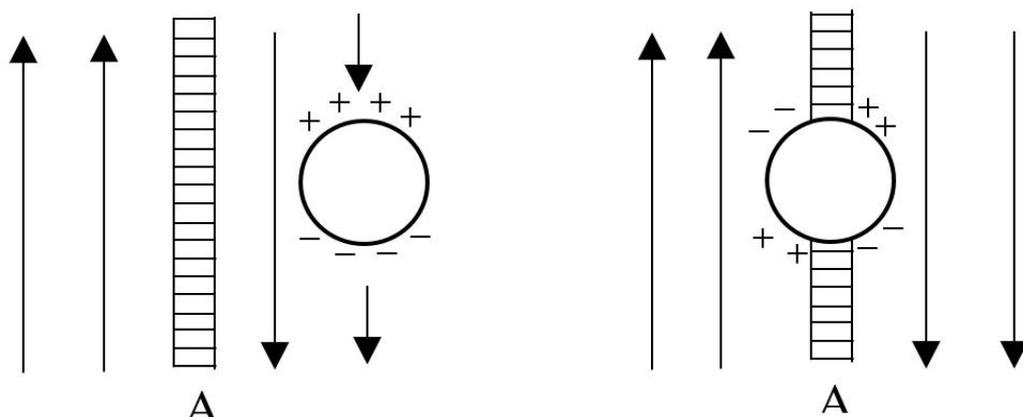


Рисунок 9 – Аглотирование доменных границ порами. А – доменная граница

Полученные методом твердофазного синтеза ферриты имеют пористую структуру. Как следствие магнитная проницаемость ферритов обусловлена в первую очередь намагничиванием, основанным на вращении векторов [43]. Когда кристаллические зерна ферритов представляют собой чрезвычайно малые частицы, и их размеры меньше ширины доменной границы, то доменные границы не могут проходить внутри этих частиц. Вследствие этого намагниченность протекает путем вращения векторов намагниченности. По этой же причине намагничивание постоянных магнитов из ферритов

обусловлено процессом вращения векторов. Коэрцитивная сила H_C становится исключительно высокой.

Для случая намагничивания только вследствие вращения векторов намагниченности и при отрицательной кристаллографической магнитной анизотропии начальная магнитная проницаемость равна:

$$\mu_0 - 1 = 2\pi I_S^2 / |K_1|.$$

1.1.4.5. Коэрцитивная сила

Важными характеристиками магнитных материалов является высокая коэрцитивная сила и большая величина остаточной индукции. Высокая коэрцитивная сила бариевых ферритов позволяет резко уменьшить размеры изделий, а также создавать полюса в произвольном месте и в любом количестве [1]. Коэрцитивная сила материала есть сила сопротивления, препятствующая смещению доменных границ. Некоторую величину порядка десятков эрстед могут создать примеси внутри материала или внутренние напряжения. Механизм формирования высоких значений коэрцитивной силы иной. Для случая монодоменной частицы намагничивание происходит путем поворота векторов намагниченности домена. Противодействие этому процессу осуществляют три вида анизотропии, что обуславливает более высокую анизотропию по сравнению с тем случаем, когда намагниченность происходит за счет смещения доменных границ. Следовательно, у материалов с более значительной анизотропией следует ожидать более высокую коэрцитивную силу.

1.2. Обзор и систематизация результатов получения гексагональных ферритов М типа

1.2.1. Выращивание гексаферрита бария из растворов Na_2O , $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{PbO}$, BaO

Выращивание из высокотемпературных оксидных растворов является наиболее распространенным способом получения объемных монокристаллов гексаферрита бария. В литературе найдены сведения об использовании следующих растворителей: Na_2O [35,43,67,68], $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ [69], NaFeO_2 [68, 70], $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ [68,71-73], $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{PbO}$ [74], Bi_2O_3 [68,75], $\text{BaF}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ [76], BaO [77], $\text{BaCl}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ [78]. В перечисленных работах наиболее полные сведения представлены по росту из Na_2O , $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{PbO}$, BaO .

1.2.1.1. Раствор на основе Na_2O

Вероятно, первой публикацией, наиболее полно отражающей результаты роста объемных монокристаллов гексаферрита бария из раствора системы $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{BaO}-\text{Na}_2\text{O}$, была публикация [38]. Авторы Р.Дж. Гамбино и

Ф. Леонгард провели системное исследование возможности выращивания монокристаллов из растворителя на основе Na_2O , установили оптимальный комплекс физико-химических параметров, обеспечивающих кристаллообразование фазы гексаферрита бария, а также максимальный размер монокристаллов и их массовый выход.

Для проведения экспериментов по росту монокристаллов в качестве исходных компонентов авторы использовали Fe_2O_3 , BaCO_3 , Na_2CO_3 . Шихту сушили при температуре $120\text{ }^\circ\text{C}$, в заданном соотношении помещали в платиновый тигель с крышкой, нагревали до температуры $1200 - 1300\text{ }^\circ\text{C}$ в резистивной печи. После достижения максимальной температуры печь медленно охлаждали со скоростью $4,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{ч}$. При температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$ печь отключали. После чего кристаллическую фазу кипятили в азотной кислоте в течение нескольких дней.

Для построения диаграммы состояния снимали кривые охлаждения синтезированных образцов. Количество образцов каждого состава – не менее двух. Для получения образцов необходимого состава смесь исходных компонентов нагревали до температуры $1250\text{ }^\circ\text{C}$ и охлаждали со скоростью $360\text{ }^\circ\text{C}/\text{ч}$. Для контроля фазового состава из выращенных монокристаллов порошковые образцы исследовали с помощью порошкового дифрактометра с $\text{K}\alpha$ излучением.

Составы исследованных образцов, результаты исследования кривых охлаждения, а также результат эксперимента представлены в виде тройной диаграммы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-BaO-Na}_2\text{O}$ на рисунке 10, а также в таблице 4 [35].

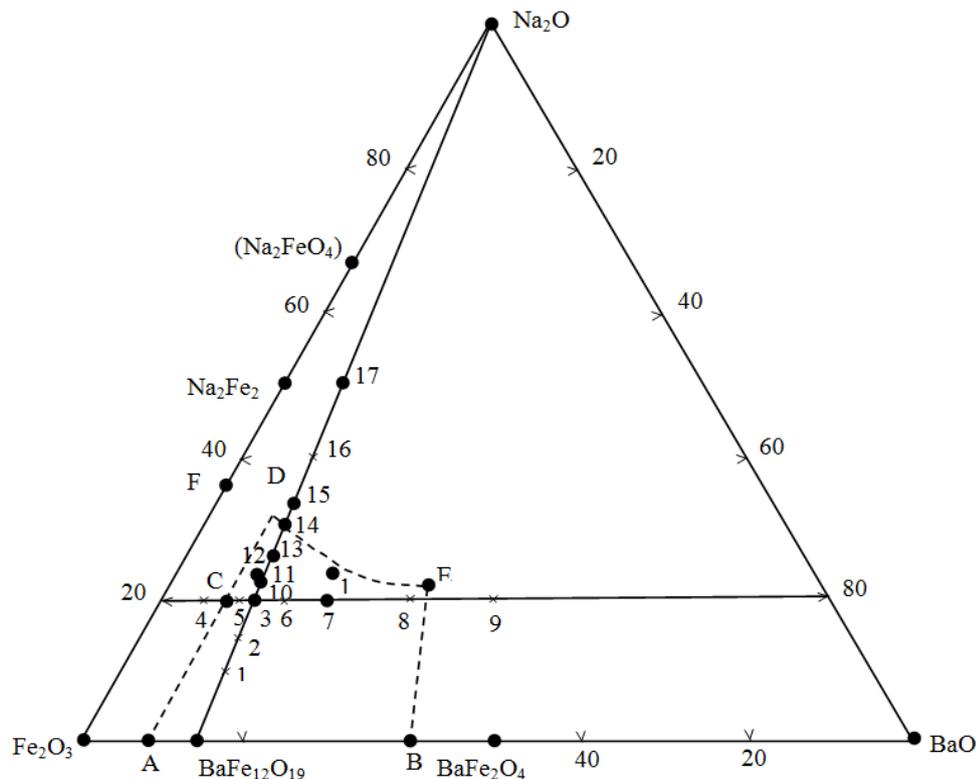


Рисунок 10 – Фазовая диаграмма системы $\text{BaO-Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$. \circ - использовавшиеся для роста монокристаллов составы, \times - изученные методом ДСК составы.

Пунктиром обозначена область кристаллизации $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

Таблица 4 – Составы исследованных образцов системы BaO-Na₂O-Fe₂O₃

№	Na ₂ CO ₃	BaCO ₃	Fe ₂ O ₃	Температура, °С			массовый выход, %
	мол. %			ликвидус	псевдобина рного сечения	эвтектика	
1	10,0	12,86	77,14	1300	1100	-	-
2	15,0	12,14	72,86	1250	1130	1050	
3	20,0	11,43	68,57	-	-	-	40
4	20,0	5,00	75,00	1220	1110	-	-
5	20,0	10,00	70,00	1185	1125	1050	-
6	20,0	15,00	65,00	1210	1120	1060	-
7	20,0	20,0	60,00	1184	1095	1050	22
8	20,0	30,0	50,00	1120	-	1040	-
9	20,0	40,0	40,00	1045	-	1000	-
10	22,2	11,11	66,67	1210	1110	1070	40
11	23,8	9,53	66,67	-	-	-	42
12	23,8	19,05	57,15	-	-	-	7
13	26,3	10,53	63,17	1180	1115	1050	36
14	30,0	10,00	60,00	1120	1110	1050	-
15	33,3	9,52	57,15	-	-	-	-
16	40,0	8,57	51,43	1200	1095	1030	-
17	50,0	7,15	42,85	1170	-	990	-

На основании результатов экспериментальной работы было установлено, что состав 13 является оптимальным, т.к. он позволяет получить высокий массовый выход и наилучшее качество растущих кристаллов. Составы 3 и 10 обеспечивают больший массовый выход, но качество монокристаллов было низким (плохо выраженные грани, поликристаллические сrostки). Авторы объясняют это тем, что температуры ликвидус для состав 3 и 10 – 1225 °С и 1210 °С соответственно (рисунок 11). Эти значения близки к максимальной температуре в экспериментах (1250 °С). Вследствие этого не все кристаллические образования переходили в жидкую фазу и после начала охлаждения являлись центрами кристаллизации. Температуры выше 1250 °С, по мнению авторов, были неперспективными из-за высокой скорости испарения оксида натрия. Это предположение подтверждается низким массовым выходом при синтезе из состава 12. Составы 15 и 17 выходят за границы области кристаллизации гексаферрита бария [35].

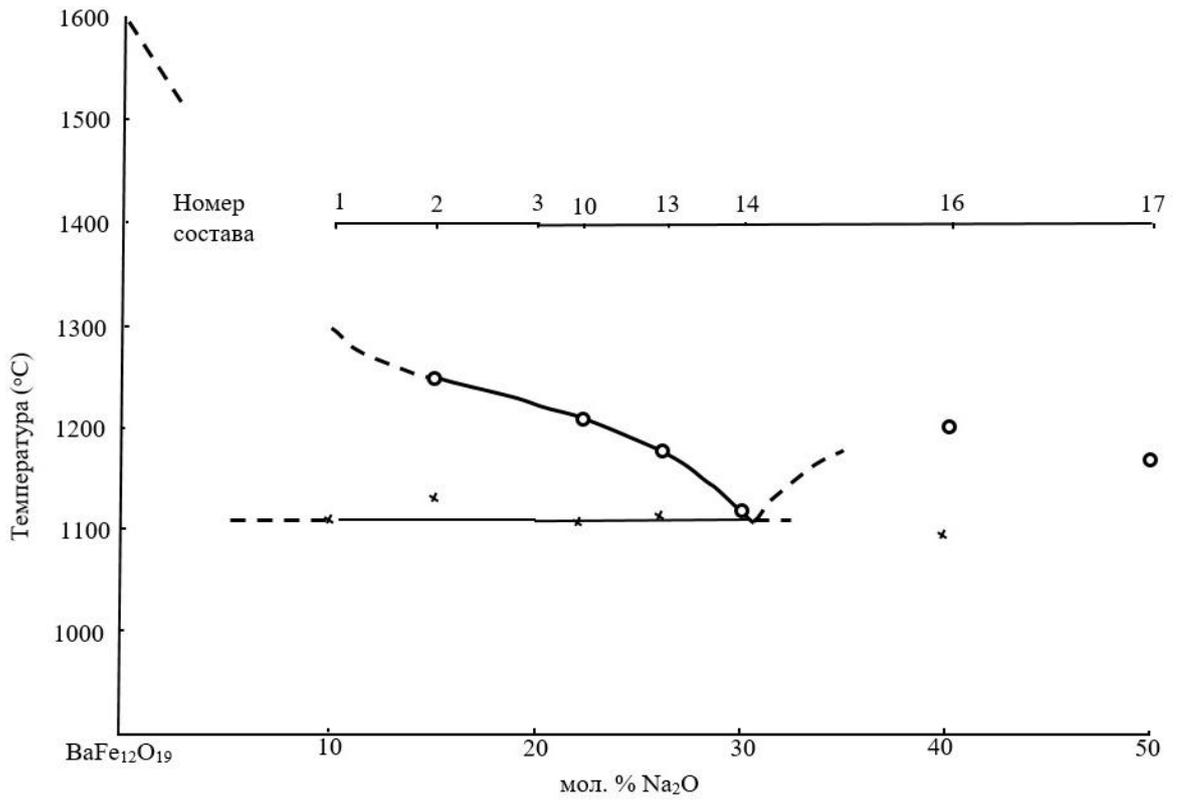


Рисунок 11 – Псевдобинарная диаграмма состояния $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

На рисунке 12 представлено сечение поверхности ликвидус для 20 мол. % Na_2O [35]. Кривая ликвидус имеет максимум для состава 3, резкое снижение температуры для составов с большим содержанием железа и медленное – для составов с более высоким содержанием бария.

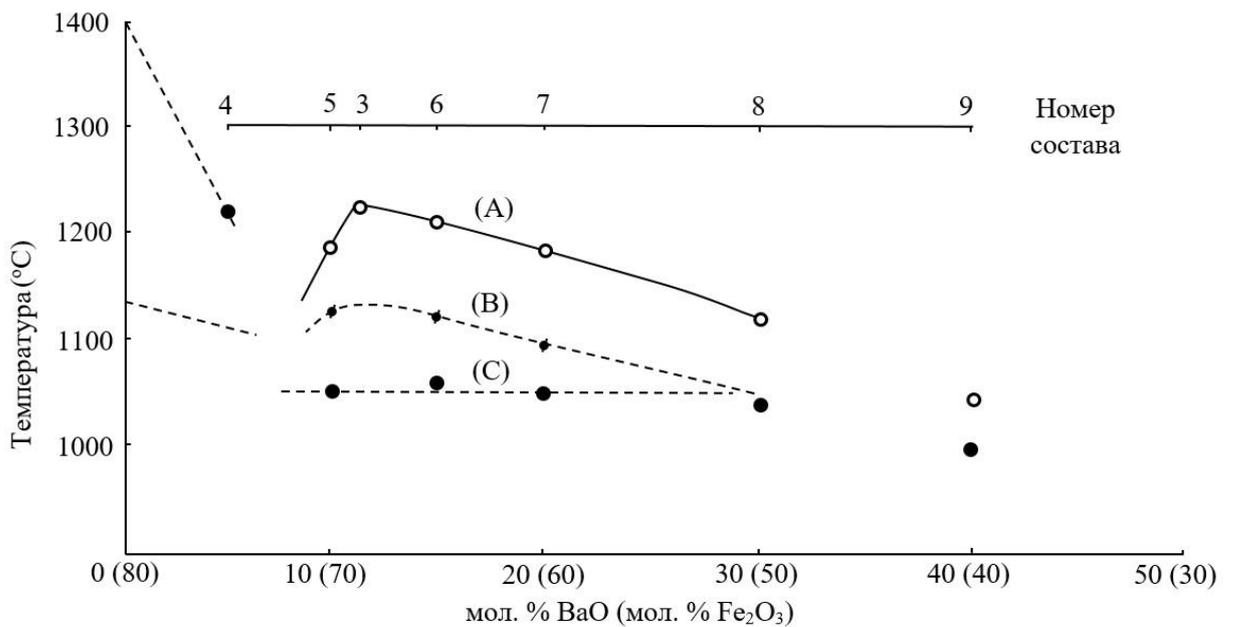


Рисунок 12 – Сечение поверхности ликвидус системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ для 20 мол. % Na_2O

Методом порошковой дифрактометрии были изучены образцы с содержанием оксида натрия от 10 до 50 мол. %, синтезированные при температурах от 1000 до 1450 °С. В диапазоне концентраций до 30 мол. % преимущественно кристаллизуется фаза гексаферрита бария, в то время как при большей концентрации растворителя основной является фаза Na_2FeO_4 . Также в части образцов были обнаружены сигналы фаз BaO , BaFeO_3 , Na_2O , однако из-за низкой интенсивности этих линий, а также их наложений на сигналы основных фаз идентифицировать данные фазы однозначно было невозможно.

После определения оптимального соотношения кристалл-растворитель – $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}\text{-Na}_2\text{O}$ – была проведена работа по оптимизации других параметров процесса кристаллизации. При скорости охлаждения 20 °С/ч были получены кристаллы весом порядка 10^{-1} г и размерами до 5 мм. При скорости охлаждения 4,5 °С/ч средняя масса монокристаллов составляла 2-3 г, максимальная – 5,6 г. Дальнейшее снижение скорости охлаждения не дало заметного результата.

Также были предприняты попытки увеличить массовый выход крупных монокристаллов путем проведения перекристаллизации – проведения нескольких циклов кристаллизации шихты.

Авторы предполагали, что часть монокристаллов растворится, что обеспечит больший размер других. Для реализации этого предположения шихту нагревали до температуры линии ликвидус, затем температуру медленно снижали вплоть до линии солидус. На втором цикле температуру поднимали до значения на несколько градусов меньше температуры ликвидус и медленно снижали до прежнего значения. Нагрев третьего цикла был до температуры на 50 °С меньше температуры ликвидус. После чего раствор кристаллизовали. Реализация данной методики не привела к значимому результату. Скорость растворения образовавшихся при первом охлаждении монокристаллов была низкой. Длительная выдержка при высокой температуре, применяемая для достижения равновесия привела к значительному испарению флюса.

Для решения задачи увеличения размеров монокристаллов и исследования влияния относительного количества растворителя на кристаллизацию объемных монокристаллов в интервале температур была проведена серия экспериментов по выращиванию на затравку. Для этого затравочный кристалл массой 0,2 г помещали на дно тигля с шихтой. Шихту медленно нагревали до температуры ликвидус, после чего охлаждали до температуры 1100 °С со скоростью 4,5 °С/ч. Затем печь отключали и охлаждали до комнатной температуры. Содержимое тигля кипятили, затравку взвешивали. В результате была получена следующая информация: при температуре 1250 °С затравка полностью растворилась, при 1210 °С масса затравки уменьшилась, при 1180 °С вес затравки вырос в два раза. Было установлено, что во всех случаях происходило зарождение других центров кристаллизации. При температуре 1180 °С затравка являлась преимущественным центром кристаллизации.

Авторы статьи исследовали качество выращенных кристаллов. Все кристаллы имели четко выраженную базовую плоскость и плохо выраженные бипирамидальные грани. Изображения рефлексов на рисунке 13 имеют четкий вид, что свидетельствует о высоком качестве кристаллов [35].

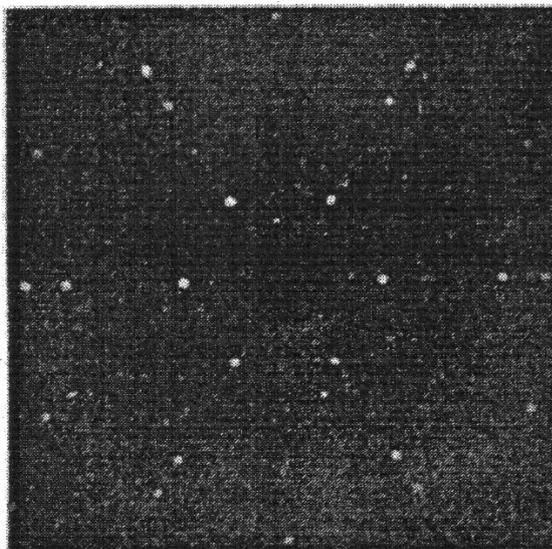


Рисунок 13 – Лауэрограмма монокристалла гексаферрита бария

Экспериментально полученное значение плотности исследованного кристалла $5,27 \text{ г/см}^3$. Эти значения хорошо согласуются с другими данными [60].

В качестве вывода следует отметить, что авторы работы [35] экспериментально установили комплекс физико-химических параметров, обеспечивающий кристаллообразование фазы гексаферрита бария, изучили фазовый состав, структуру и свойства кристаллов.

1.2.1.2. Раствор на основе $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$

Наиболее детальное исследование возможности получения феррита бария из раствора системы $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ было проведено автором К. Ватанабе [49]. В качестве растворителя использовали Na_2O с добавлением 5 масс. % B_2O_3 . На рисунке 14 представлен фрагмент квазибинарной фазовой диаграммы $\text{Na}_2\text{O-BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, содержащей 5 масс. % B_2O_3 . В таблице 5 представлены данные о результатах экспериментов по росту монокристаллов гексаферрита бария [69].

Для построения диаграммы состояния $\text{Na}_2\text{O-BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ смесь исходных компонентов Fe_2O_3 , BaCO_3 , Na_2CO_3 , B_2O_3 помещали в платиновые капсулы объемом 2 мл и нагревали до температуры $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ в резистивной печи. Кривые ДСК снимали в диапазоне температур от комнатной до $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ при скорости изменения температуры $5 \text{ }^\circ\text{C/мин}$. Цикл нагрева-охлаждения повторяли два раза. По полученным кривым определяли температуры плавления и температуры фазовых переходов. Фазовый состав был определен с помощью порошковой дифрактометрии.

Таблица 5 – Химический состав и массовый выход кристаллов

№	Химический состав, масс. %			Массовый выход, %
	Na ₂ O	BaO•Fe ₂ O ₃	B ₂ O ₃	
NB – 7	10,0	90,0	0,0	52,59
NB – 9	10,0	90,0	1,0	59,55
NB – 17	10,0	90,0	3,0	62,68
NB – 18	10,0	90,0	5,0	72,64
NB – 10	10,0	90,0	10,0	85,11
NB – 19	10,0	90,0	20,0	24,96
NB – 3	12,5	87,5	5,0	43,66
NB – 6	15,0	85,0	0,0	4,70
NB – 13	15,0	85,0	1,0	15,37
NB – 14	15,0	85,0	3,0	26,98
NB – 5	15,0	85,0	5,0	23,05
NB – 1	20,0	80,0	5,0	33,42
NB – 4	30,0	70,0	5,0	-
NB – 15	10,0	90,0	1,0	57,62
NB – 16	10,0	90,0	3,0	65,80

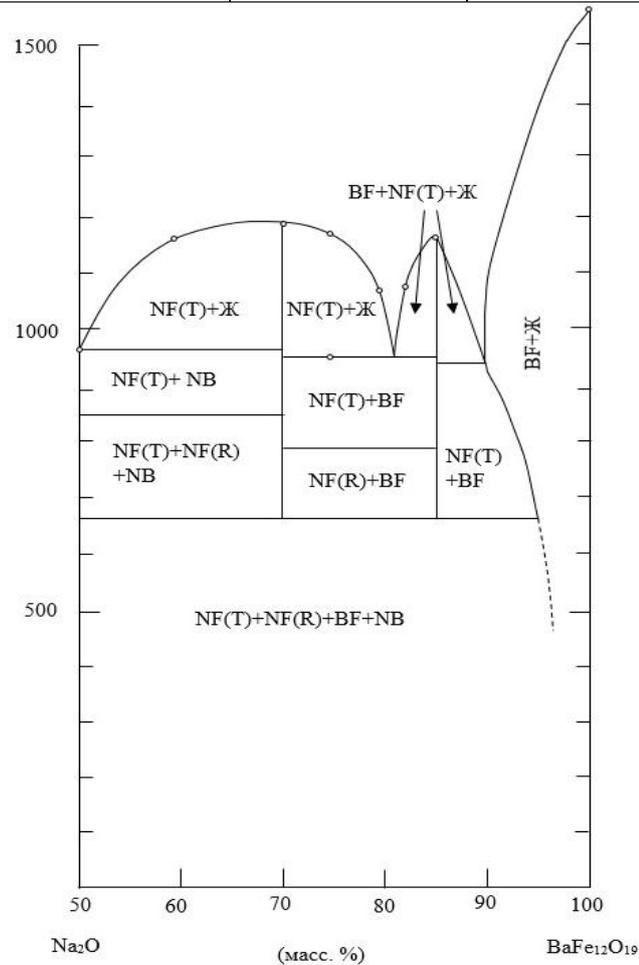


Рисунок 14 – Фрагмент квазибинарной фазовой диаграммы Na₂O-BaFe₁₂O₁₉, содержащей 5 масс.% B₂O₃. BF – BaFe₁₂O₁₉, NF – NaFeO₂, Т – тетрагональная решетка, R – ромбоэдрическая решетка, O – орторомбическая, NB – Na₂B₂O₄, L – жидкость

В экспериментах по росту монокристаллов борный ангидрид использовали для увеличения стабильности процесса кристаллообразования за счет снижения температуры процесса, а также уменьшения испарения растворителя и изменения вязкости раствора. Использовали платиновые тигли объемом 20 мл. Процесс кристаллизации осуществляли в диапазоне температур 1200-800 °С со скоростью охлаждения от 4 до 8 °С/час. Затем тигель извлекали из печи. Кристаллы отделяли от раствора разбавленной соляной кислотой.

Авторы работы [69] ссылаются на работу Гото и Такада [80] в части температуры плавления. По мнению указанных авторов, гексаферрит бария плавится конгруэнтно при температуре 1565 °С. В узком интервале концентраций температура ликвидус резко снижается до значения 940 °С в точке эвтектики. Эта область с содержанием Na_2O до 12,5 масс. % обеспечивает стабильное кристаллообразование гексаферрита бария. Однако в области выше 12,5 масс. % получение гексаферрита также возможно, но в виде смеси с второй фазой – NaFeO_2 .

Авторами работы установлено, что оптимальным составом для получения мелких монокристаллов гексаферрита бария является 10 масс. % Na_2O , 5-10 масс. % B_2O_3 , 85-90 масс. % $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$.

1.2.1.3. Раствор на основе $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}$

Возможность получения растворителей $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO} \cdot 0,6\text{B}_2\text{O}_3$ для выращивания оксидных монокристаллов рассмотрена также в более ранней работе [73]. Но авторами данной статьи не было проведено исследование вязкости растворителей.

Этот пробел был восполнен результатами работы отечественных авторов, которые опубликовали научную статью по синтезу порошков гексаферрита бария из растворов, содержащих борный ангидрид – $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO} \cdot 0,6\text{B}_2\text{O}_3$ [81]. Авторами работы также было установлено, что только использование стеклообразующих растворителей, в частности B_2O_3 , позволяет получать наноразмерный порошок гексаферрита бария. Только такие растворители, обладая высокой вязкостью, создают условия для стеклообразования при закалке [82]. При недостаточной вязкости растворителя не удается получить частицы гексаферрита бария менее 3 мкм [83-85].

Диаграммы состояния квазибинарных систем $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{BaO} \cdot 0,6\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ приведены на рисунке 15 (а), (б) [81].

По диаграммам состояния можно видеть, что обе системы имеют обширные области кристаллизации гексаферрита бария, что подтверждается результатами исследований [81]. При использовании установки с вращающимися со скоростью до 1000 об/мин металлическими каландрами изученные растворители $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO} \cdot 0,6\text{B}_2\text{O}_3$ позволяют получать размер частиц гексаферрита бария 0,1-0,3 мкм.

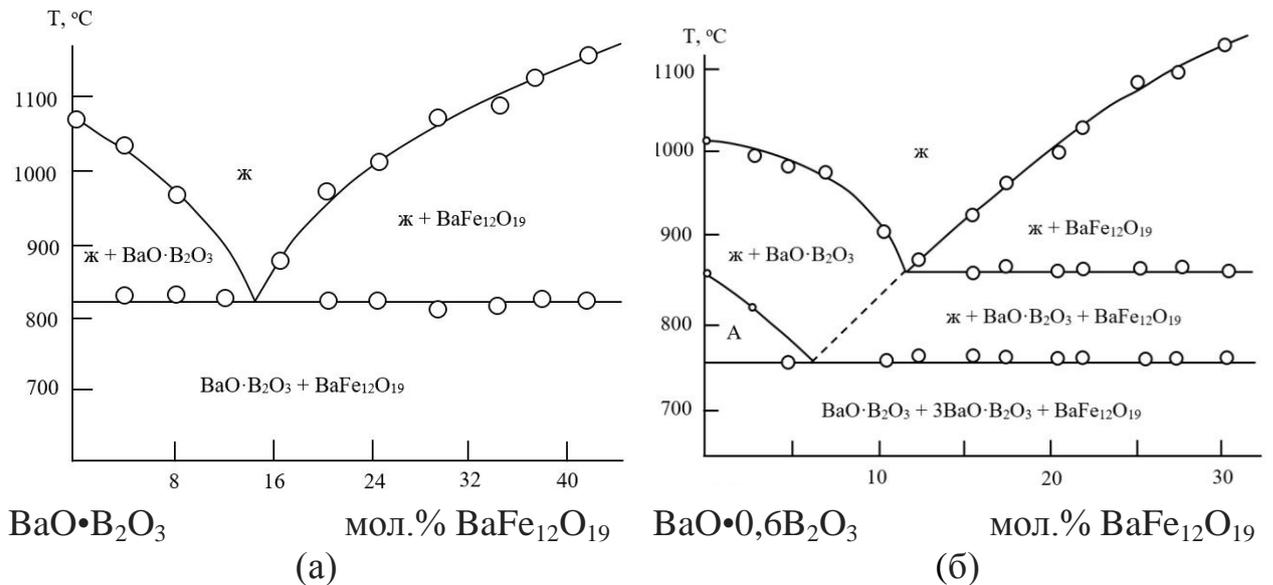


Рисунок 15 – Квазибинарная диаграмма состояния системы: (а) BaO·B₂O₃-BaFe₁₂O₁₉, (б) BaO·0,6B₂O₃-BaFe₁₂O₁₉ (А – ж + BaO·B₂O₃ + 3BaO·0,6B₂O₃ + BaFe₁₂O₁₉)

Монокристаллы из системы BaO-B₂O₃ с добавлением PbO, вероятно, впервые были выращены авторами [74]. Также было изучено влияние добавки PbO на процесс кристаллообразования. Эксперименты показали, что максимальное замещение бария свинцом в матрице гексаферрита бария – 10 мол. %, т.е. Ba_{0,9}Pb_{0,1}Fe₁₂O₁₉.

1.2.1.4. Раствор на основе собственного флюса BaO

Результаты роста монокристаллов из собственного флюса представлены в работах [72,87,88]. Однако публикацией, наиболее полно отражающей результаты как роста, так и оценки свойств полученных кристаллов, является работа [92]. Авторы высказывают мнение, что получение монокристаллов с использованием известных оксидных флюсов может обеспечить получение низкой плотности микроструктурных дефектов. Однако выращивание монокристаллов с высокой степенью химической чистоты возможно только из собственного флюса, т.е. состава, в котором понижение температуры гомогенизации осуществляется путем добавления избытка одного из компонентов кристаллизующегося вещества относительно стехиометрического соотношения. Это подтверждают результаты исследований содержания компонентов флюса (бор, натрий, висмут) в выращенных кристаллах [75,89-91].

В работе [77] использовали диаграмму состояния BaO-Fe₂O₃ [92], фрагмент которой приведен на рисунке 16.

В качестве исходного использовали соотношение 0,33BaO·0,67Fe₂O₃ (67,9 масс. % Fe₂O₃, 32,1 масс. % BaO). Начальная температура – 1400 °C. Исходные компоненты – высокой степени чистоты BaCO₃, Fe₂O₃ с содержанием металлических примесей менее 10⁻⁴ масс. %.

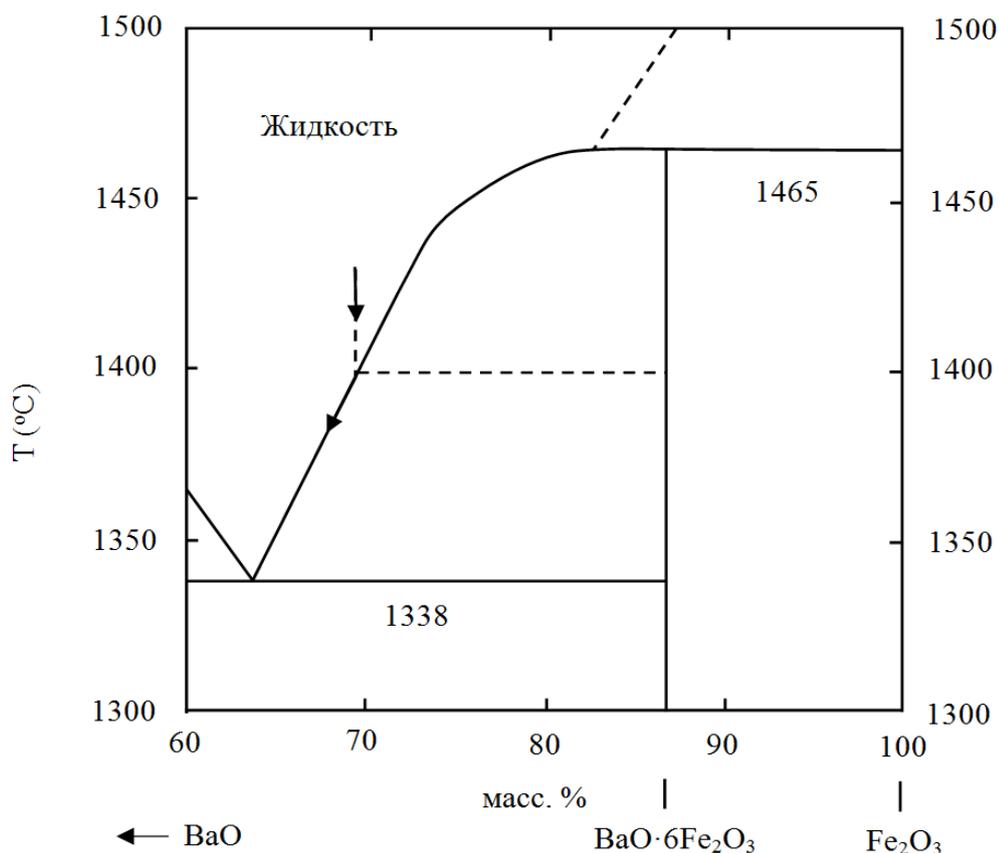


Рисунок 16 – Фрагмент диаграммы состояния $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3$. Начальный состав и его смещение вдоль линии ликвидус обозначены стрелками

Для основной серии экспериментов авторы использовали тигель объемом 30 мл. Шихту стехиометрического состава гексаферрита бария предварительно прокаливали при температуре $980\text{ }^\circ\text{C}$, прессовали в таблетки. Общая масса компонентов при этом составляла 60 г. В течение 6 часов тигель с загруженной в него шихтой нагревали до температуры $1420\text{ }^\circ\text{C}$. После дегазации раствора тигель накрывали платиновой крышкой, температуру повышали на $2\text{ }^\circ\text{C}$. После этого температуру снижали до температуры $1340\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $0,6 - 0,8\text{ }^\circ\text{C/ч}$, а затем до комнатной со скоростью около $100\text{ }^\circ\text{C/ч}$. Кристаллы отделяли от остатков раствора кипячением в азотной кислоте.

Данная методика позволила авторам вырастить кристаллы размером $4 \times 4 \times 2\text{ мм}^3$. Кристаллы изучали методами порошковой дифракции, поляризованной оптической микроскопии, электронной сканирующей микроскопии, вибрационной магнитометрии, а также исследовали химический состав, измеряли электрическое сопротивление, ширину линии ферромагнитного резонанса.

В таблице 6 приведены результаты исследования химического состава гексаферрита бария методом масс-спектропии с индуктивно-связанной плазмой методом прямой плазмы (DSP). Результаты, полученные авторами работы [77], хорошо согласуются с данными, приведенными в работе [93]: в матрице гексаферрита бария оксид бария растворим в количестве до 1,5 %.

Однако авторы работ [79] в качестве предельной указывают концентрацию 4 %.

Таблица 6 – Результаты исследования химического состава гексаферрита бария, выращенного из флюса BaO

Флюс	Масс. %		Ba _x Fe _y O ₁₉		Fe/Ba
	Ba	Fe	x	y	
2BaO•B ₂ O ₃	12,4±0,06	59,9±0,12	0,991±0,005	11,77±0,02	11,88±0,08
BaO	12,4±0,12	60,4±0,3	1,009±0,010	12,09±0,06	11,98±0,018
BaO	12,3±0,06	59,8±0,18	0,976±0,005	11,67±0,04	11,96±0,10

В таблице 7 приведены концентрации примесей гексаферрита бария, выращенного из флюсов BaO и 2BaO•B₂O₃. Следовые концентрации элементов определяли с помощью метода искровой масс-спектрометрии (SSMS). Видно, что основной примесью является платина. Это коррелирует с данными работ [70].

Таблица 7 – Концентрации примесей гексаферрита бария, выращенного из флюсов BaO и 2BaO•B₂O₃

Элемент	Флюс BaO	Флюс 2BaO•B ₂ O ₃
	ppm	
B	0,2	30
Pt	100	150
Ni	6	0,6
Rh	9	2
Mg	2	2
Cl	2	4
S	2	2
Ca	1	6
Na	0,5	0,7
Ir	4	0,5
Mn	0,5	0,8
Cr	0,4	3
La	1	1
K	0,2	0,6
Cu	0,3	0,3
Co	-	0,2
Итого:	129,1	203,7

Использование собственного флюса приводит к снижению общего количества примесей. При этом значения магнитных и электрических характеристик коррелируют с ранее опубликованными.

1.2.2. Выращивание частично замещенного гексаферрита бария из Bi_2O_3 , BaV_2O_4 , Na_2O и NaFeO_2

Вероятно, первой работой, имеющей целью сравнительный анализ эффективности использования ряда растворителей для роста монокристаллов частично замещенного гексаферрита бария, была работа [68].

В данной работе методом спонтанной кристаллизации были выращены монокристаллы из высокотемпературных растворов с использованием растворителей Bi_2O_3 , BaV_2O_4 , Na_2O и NaFeO_2 .

Физико-химические параметры (соотношение концентраций кристалл/флюс, температурный интервал процесса кристаллизации, скорость охлаждения), а также результат роста монокристаллов (массовый выход, размеры кристаллов) приведены в таблице 8.

Рост монокристаллов производили из платиновых тиглей объемом 60 – 300 мл. Выдержку при максимальной температуре 1300-1350 °С производили в течение 24 часов, после чего медленно охлаждали до нижней границы температурного интервала, указанного в таблице 8. В таблице 9 приведены значения коэффициента распределения замещающих железо катионов между кристаллом и раствором [68].

Таблица 8 – Физико-химические параметры для ряда флюсов

Флюс	BaV_2O_4	Na_2O	NaFeO_2	Bi_2O_3
Массовое соотношение концентраций кристалл/флюс	1/1	4/1	1/2	4/6
Температурный интервал процесса кристаллизации, °С	1300/1000	1320/900	1300/1000	1350/850
Скорость охлаждения, °С/ч	1,2	3,5	1,2	3,5
Массовый выход, масс. %	38	20	25	40
Размеры кристаллов, мм	8x7x5	8x7x2	6x5x3	4x4x3

Таблица 9 – Значения коэффициента распределения для ряда флюсов

	BaV_2O_4	Bi_2O_3	Na_2O	NaFeO_2
Ti	0,38	0,46	0,92	0,25
Mn	1,40	1,24	2,50	0,10

Сравнивая эффективность использования ряда растворителей, можно сделать заключение, что с точки зрения получения максимального массового выхода в данных условиях более эффективными являются флюсы BaV_2O_4 и Bi_2O_3 . Для получения наибольшей степени замещения целесообразно использовать в качестве растворителя Na_2O .

1.3. Применения гексагональных ферритов

К наиболее перспективным приложениям гексаферрита бария и материалов на его основе можно отнести следующие:

- информационно-телекоммуникационные системы (связь наземная и космическая, радиолокация, радионавигация);
- разработка новой электронной компонентной базы для миллиметрового и терагерцового диапазонов;
- разработка устройств радиофотоники;
- системы безопасности и противодействия терроризму (радиовидение, георадары, радиопоглощающие покрытия);
- элементы приборов общего и специального назначения для СВЧ, миллиметрового и терагерцового диапазонов (фильтры, фазовращатели, вентили, генераторы, шумоподавители и др.);
- устройства магнитной записи и хранения информации;
- измерительная СВЧ техника,
- постоянные магниты.

1.3.1. Радиопоглощающие материалы и радиопоглощающие покрытия

В 80-х годах XX века было установлено, что изготовленные из гексагональных ферритов сферы могут быть использованы в устройствах миллиметрового диапазона частот [44]. Компания Hewlett Packard разработала и применила магнитоуправляемые фильтры в устройствах U-диапазона (40 – 60 ГГц) и V-диапазона (50 – 75 ГГц) [45].

В Российской Федерации рассматривался закон «О государственном регулировании в области обеспечения электромагнитной совместимости технических средств» [46]. Этот документ должен накладывать ограничения и формулировать требования к уровню электромагнитного излучения электронных и электрических приборов. Задачей данного закона является защита человека от электромагнитного излучения, которое нередко приводит к раковым новообразованиям, а также обеспечение согласованной работы различных устройств [47]. Важность решения этих проблем усиливается вследствие увеличения количества окружающих нас электронных приборов и усиления сопровождающего их работу излучения, создающего электромагнитное загрязнение. Если относительно недавно только специалисты имели дело с микроволновой техникой, то сейчас круг пользователей такого оборудования значительно расширился. Примерами такого оборудования являются СВЧ печи, персональные компьютеры, мобильные телефоны, ближняя беспроводная радиосвязь для устройств разных типов (Wi-Fi, Bluetooth), базовые станции сотовой связи, системы спутниковой связи, системы сигнализации и другие устройства, используемые в повседневной жизни [48].

Экспериментальные исследования биологических последствий длительного воздействия электромагнитных полей высокочастотного и

сверхвысокочастотного диапазонов (100 МГц – 60 ГГц) позволили выявить ряд заболеваний, связанных с микроволновым излучением: обнаружены функциональные изменения в головном мозге, репродуктивных органах, сердечно-сосудистой, эндокринной и иммунной системах [49,50,51].

Комиссией Международного агентства по исследованию рака (IARC) в 2002 году опубликовано заключение о воздействии электромагнитного поля [52]. Пятью годами позже Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) официально признала факт, что электромагнитное излучение оказывает канцерогенное воздействие на живые организмы.

К настоящему времени зарегистрировано большое количество случаев корреляции между воздействием электромагнитных полей высоких частот и возникновением лейкемии. Медики рекомендуют ограничить использование мобильных телефонов, особенно детьми. Однако механизм воздействия излучения на организм человека еще не определен [52,53].

Результаты исследований ВОЗ, приведенные в работах [54,55], свидетельствуют о наличии связи между длительным (более 10 лет) использованием сотовых телефонов и ростом числа возникновения злокачественных опухолей (в частности, слухового нерва, головного мозга).

Поскольку на текущем этапе развития человечеству отказаться от использования электронных устройств невозможно, то становится все более актуальной задача создания средств защиты от воздействия электромагнитного излучения. Для ее решения необходимо создание новых материалов, обладающих необходимыми для современной радиоэлектроники комплексами характеристик [48].

Для снижения взаимных помех в передающих и приемных элементах устройств диапазона 8–36 ГГц необходимо создание радиопоглощающих материалов нового поколения, которые способны обеспечить расширение функциональных и тактико-технических возможностей электронных средств спецтехники. Опубликованные различными авторами результаты исследований показывают, что использование диспергированных поликристаллических ферритов различного химического состава при создании композиционных магнитных материалов обеспечивает совершенствование и развитие помехозащищенности радиоаппаратуры, а также повышает стабильность характеристик радиопоглощающих покрытий. Актуальным является создание новых материалов, которые будут эффективны в качестве радиопоглощающих покрытий и фильтрующих устройств, которые в полосе пропускания будут иметь малые потери, а в полосе заграждения – высокий уровень поглощения [55].

Испытания приборов и устройств на соответствие техническим требованиям проводят в безэховых камерах. Их стены покрыты радиопоглощающими покрытиями (РПП) и радиопоглощающими материалами (РПМ). Такая конструкция обеспечивает защиту персонала и измерительных приборов от переотраженного электромагнитного излучения. Безэховые камеры используют также для тестирования и настройки

чувствительных и высокоточных систем (например, спутниковые системы, георадары, корабельные радиобуи).

Применение в качестве наполнителя в композиционной полимерной матрице (КПМ) малых магнитных частиц, например, из феррита, относится к числу перспективных направлений возможных решений защиты от электромагнитного излучения [57]. Например, РПМ на основе Ni-Zn феррита марки 1000НН используют для безэховых камер. Для этого материала характерны, во-первых, широкий интервал рабочих частот (10 МГц – 1 ГГц), во-вторых, небольшие массогабаритные характеристики – не более 26 кг/м² при толщине не более 5 мм).

Авторами работы [58] проведен системный анализ литературных данных по материалам, обеспечивающим защиту от электромагнитного излучения, а также сформулированы тенденции развития данного направления и увеличения эффективности РПМ и РПП.

1. Увеличение диэлектрических потерь материала достигается за счет увеличения мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ'' . Однако рост проводимости и тепловых потерь приводит к увеличению отражения от передней поверхности материала. Для снижения этого эффекта целесообразно использовать интерференцию отражения от задней поверхности материала. Это означает зависимость толщины поглощающего слоя от частоты излучения. Следовательно, приемлемых значений коэффициента поглощения можно добиться лишь на некоторых фиксированных частотах.

2. Достижение увеличения потерь материала за счёт увеличения мнимой части магнитной проницаемости μ'' и магнитных потерь. Магнитные наполнители обеспечивают большие магнитные потери в материале: в состав композиционных материалов и аморфных сплавов, которые предназначены для экранирования и поглощения электромагнитной энергии вводят ферриты различного состава, нити и порошки из ферромагнитных материалов и сплавов.

3. За счет согласования волновых сопротивлений материала покрытия со средой распространения электромагнитной волны. Для снижения отраженного от границы раздела и обусловленного скачком волнового сопротивления уровня сигнала используют многослойные материалы. Первый слой обладает меньшим ϵ , а, следовательно, меньшим отражением от границы раздела. Предельным случаем являются материалы градиентного типа, значения характеристик которых растут непрерывно вглубь материала. С этой целью используют конструкции в виде пирамид или усеченных конусов. Они обеспечивают плавное изменение электрических характеристик вдоль распространения волны. Недостатками таких конструкций являются сложность изготовления и необходимость использования радиопоглощающих материалов с высотой, сопоставимой с длиной волны в свободном пространстве, что становится критичным для задач снижения

отражений в области частот ниже 1 ГГц, особенно при ограничении на общие габаритные характеристики.

Возникающее из-за рассогласования волновых сопротивлений паразитное отражение от границы раздела подавляют введением в материал компонента с отличной от нуля мнимой частью магнитной проницаемости μ'' . Наряду с электропроводящими наполнителями при создании РПМ и РПП используют магнитные наполнители (например, порошки ферритов, карбонильное железо). В ряде работ предлагают использование композиционных материалов, содержащих смесь из проводящего наполнителя в форме протяженных включений (например, углеродных или металлических волокон) и мелкодисперсный электропроводящий и магнитный порошки в диэлектрической матрице из вспененного полимера.

Применение ферритовых наполнителей в радиопоглощающих материалах является перспективным. Этот материал имеет значительные магнитные потери. Наличие больших значений магнитной проницаемости μ'' позволяет обеспечить лучшее согласование металлических и сильно поглощающих слоёв со свободным пространством [59]. Значительное число публикаций в России и за рубежом посвящено созданию новых ферритовых наполнителей и совместному использованию ферритовых порошков, графитов, металлических волокон.

4. За счет интерференции отражений от разных слоёв покрытия, приводящей к уменьшению отражения от материала, что достигается путем создания многослойных покрытий и покрытий специальной формы. Такой подход обеспечивает создание покрытий, согласованных по волновому сопротивлению со средой. Комплексное волновое сопротивление также уменьшается по мере погружения вглубь покрытия. Это позволяет избежать резких скачков волнового сопротивления и, следовательно, нежелательных отражений. Упрощенным вариантом такой структуры является двухслойное покрытие из материала с разной проводимостью σ , где верхний слой обладает меньшими значениями σ (часто называют согласующим), а нижний, имеющий большие значения σ , является – поглощающим. Формулы расчета коэффициента поглощения для многослойных покрытий содержат большое количество взаимосвязанных частотнозависимых параметров и служат, как правило, для качественного анализа факторов, влияющих на коэффициент поглощения.

В работе [58] рассмотрены теоретические основы создания РПМ. Поглощение электромагнитной энергии – это электрические и магнитные потери в материале, которые происходят за счет процессов релаксации. Переданная поглощающей системе энергия распределяется между собственными типами колебаний. Их амплитуды будут иметь значения, соответствующие термодинамическому равновесию. Процессы релаксации определяют скорость убывания возбужденных внешними силами амплитуд колебаний. Когда действующие на систему внешние силы имеют периодический характер, то процессы релаксации осуществляют

непрерывный отток энергии от первичных типов колебаний и обеспечивают возможность непрерывного поглощения системой энергии внешних сил. В этом случае процессы релаксации определяют диссипативные характеристики системы (мнимые части магнитной проницаемости и восприимчивости, ширину резонансной кривой). В [60] приведены математические модели спин-спиновой, спин-решеточной, ионной релаксации, релаксации с участием носителей тока, – в зависимости от частиц, участвующих в процессе перераспределения энергии. Разделение релаксации на типы условно, так как все частицы связаны силами взаимодействия и одновременно участвуют в процессе перераспределения энергии. Такое разделение возникло из-за сложности цельного описания процесса релаксации в поликристаллическом материале.

Наиболее сильное поглощение энергии связывают с резонансом доменных границ (РДГ) и естественным ферромагнитным резонансом (ЕФМР), которые описаны уравнениями Деринга и Ландау-Лифшица соответственно [60]. Уравнения практически постулированы, но непригодны для решения практических задач. Для их решения используют полученные эмпирическим путем уравнения.

Примеры производимых в России ферритсодержащих радиопоглощающих материалов.

Сверхширокодиапазонный ферритодиэлектрический поглотитель электромагнитных волн (ФДПЭВ) – это трехслойная конструкция, состоящая из металлической подложки, ферритового материала и клиновидных согласующих элементов из пеностекла. Коэффициент отражения на диапазоне частот 30 МГц – 40 ГГц составляет 12÷40 дБ. Производитель: ФГУП «ЦКБ РМ» (Москва) [61].

ВРП-4Н (7,5 – 13,5 ГГц), ВРП-21 (8 – 12,5 ГГц). ВРБ-1 (25 – 37500 МГц) – магнитодиэлектрический материал на основе базальта или асбеста и подложки из спеченного феррита для безэховых камер и защиты от СВЧ-излучения. Производитель: ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, Москва [62].

Несмотря на то, что спрос на безэховые камеры и радиопоглощающие покрытия в России растет, РПМ и сами безэховые камеры приобретают из-за рубежа по высокой цене. Рынок на РПМ в России на текущий момент не сформирован. Данное направление является перспективным с точки зрения импортозамещения.

Для создания РПП низкочастотного диапазона изготавливают пластины толщиной от 3 до 10 мм из Cu-Zn, Cu-Ni-Zn, Ni-Zn, Mg-Zn феррита, приготовленные по керамической технологии. При использовании ферритовых порошков в качестве наполнителей композиционных материалов частота поглощения сдвигается в сторону высоких частот [63]. Следовательно, композиционные РПМ на основе ферритов могут быть использованы практически во всех частотных диапазонах.

На мировом рынке ведущим производителем РПМ является японская фирма ТДК [64]. Компания выпускает широкую номенклатуру РПМ, в том числе, на основе ферритовых порошков.

Например, материал ИСМ, выполненный из неорганической основы и ферритового порошка, обеспечивает магнитные потери. Является материалом градиентного типа (в форме усеченных пирамид). Работает в диапазоне 30 МГц – 18 ГГц. Имеет поглощение не ниже 15 дБ.

IV – ферритовый РПМ, для создания которого используют керамическую технологию. В диапазоне частот от 20 МГц до 700 МГц имеет поглощение не хуже 15 дБ.

Фирма ТДК выпускает также композиционные материалы. Например, материалы класса IP-VX, имеющие высокий уровень поглощения (не ниже 23 дБ) в широком диапазоне частот (70 МГц – 40 ГГц) благодаря электрическим потерям углеродного и магнитным потерям ферритового наполнителей, выполнены на основе пенополистирола. Высота пирамид материала достигает 1,3 м.

Мелкодисперсные порошки из феррошпинелей и гексаферритов используют для создания материалов класса IR, выполненных на основе синтетического каучука. Таким образом, использование ферритовых материалов и наполнителей для создания широкодиапазонных композиционных РПМ является перспективным. Такие композитные материалы – магнитопласты – нашли широкое применение в различных областях техники. В частности, данные материалы могут быть использованы для изготовления элементов электрогенераторов, электродвигателей, тахогенераторов, электроизмерительных приборов, бесконтактных датчиков, акустических систем, магнитных элементов кодовых замков и охранной сигнализации, магнитных фильтров, магнитных сепараторов, устройств для магнитной обработки воды, посевного материала, топлива, масел, выхлопных газов, различные магнитные фиксаторы и прижимы, герметизирующих устройств на основе магнитной резины, магнитных покрытий полов.

1.3.2. Медицина

Гексаферрит бария применяют для ферромагнитной эмболизации. Данная методика основана на введении эмболизирующих ферромагнитных материалов, что обеспечивает быстрый нагрев биологических структур. С помощью регулируемого наружного электромагнитного излучения осуществляют глубокую термодеструкцию опухоли [65].

Метод ферромагнитной эмболизации был разработан в Российском научном центре радиологии и хирургических технологий (РНЦРХТ) в 1995 году при лечении опухоли почки. В качестве базисного материала впервые применили гексаферрит бария. При селективном введении суспензии ферромагнетика в артериальную систему органа, пораженного опухолью под влиянием внешнего магнитного поля образуется гексаферритовый комплекс. Стабильное сцепление частиц ферромагнетика необходимо в дальнейшем для глубокого локального нагревания (до 45 °С) путем наведения электромагнитного поля высокой частоты. Недостатком метода является тугое проведение дисперсионной смеси через катетер, а

также необходимость применения внешних магнитных устройств, обеспечивающих влияние магнитного поля. Эти недостатки были устранены в РНЦРХТ, где был разработан ферритовый материал на полимерной основе – мягкий магнитный эластомер. При эмболизации опухоли данным препаратом было отмечено хорошее его распределение по опухолевым сосудам. Это подтверждали результаты гистологического и микроскопического исследования. В результате 3- и 5-летняя выживаемость после паллиативной эмболизации пациентов составила 18 % и 5 % соответственно [65].

Кроме того, ферриты бария и материалы на его основе применяют в магнитоуправляемых системах и для транспорта лекарств в организме. Выделяют два способа доставки лекарственных веществ с помощью носителей – пассивную и активную. В случае пассивной доставки распределение действующего вещества в организме определяется в первую очередь его физико-химическими свойствами. При активной доставке этот процесс регулируют применением внешних воздействий, в частности, магнитного поля.

1.3.3. Постоянные магниты

Постоянные магниты изготавливают из магнитотвёрдых материалов с широкой петлёй гистерезиса. Принято считать, что магнитотвёрдыми являются материалы с коэрцитивной силой $H_c > 4$ кЭ, однако, у лучших магнитотвёрдых материалов её значение достигает значений 10^3 кЭ [66].

Для постоянных магнитов используют бариевые и стронциевые гексаферриты и кобальтовый феррит со структурой шпинели. Для этих материалов характерны высокие значения коэрцитивной силы H_c (130 – 350 Э) и энергии W_{\max} (3 – 18 кДж/м³), а также высокое удельное электрическое сопротивление. Данные свойства позволяют применять эти материалы при высоких частотах переменного поля. К недостаткам ферритовых магнитов относят высокие твердость и хрупкость, а также ограниченный температурный диапазон использования. Наибольшее применение нашёл бариевый гексаферрит $BaO \cdot 6Fe_2O_3$.

Коммерчески доступны два вида бариевых магнитов: бариевые изотропные (БИ) и бариевые анизотропные (БА). Для получения мелкокристаллической структуры при изготовлении магнитотвёрдых ферритов необходимо производить очень тонкий помол (как правило, в водной среде). Спекание для исключения процесса рекристаллизации проводят при относительно невысоких температурах. Для изготовления анизотропных магнитов порошок бариевого феррита текстурируют. При этом изделие формируют в сильном магнитном поле (с напряжённостью 650 – 800 кЭ). Отключение внешнего поля производят после полного удаления из прессуемого порошка влаги и достижения необходимого давления в пресс-форме.

Коэрцитивная сила магнитов из феррита выше, чем у литых магнитов (240 и 145 кЭ соответственно). Однако по запасённой магнитной энергии ($12,4 \text{ кДж/м}^3$) и остаточной индукции (0,38 Тл) они уступают магнитотвердым сплавам (40 кДж/м^3 и 1,4 Тл). Бариевые магниты удобно изготавливать в виде шайб и тонких дисков, т.к. им характерны высокая стабильность по отношению к воздействию внешних магнитных полей и уточивость к вибрациям. Плотность бариевого феррита примерно в 1,5 – 1,8 раза меньше, чем плотность у литых сплавов. Магниты имеют относительно небольшой вес. Удельное сопротивление бариевого феррита $10^4 - 10^7 \text{ Ом}\cdot\text{м}$. Данный материал может быть использован при высоких частотах. По стоимости бариевые магниты дешевле литых примерно в 10 раз. К недостаткам бариевых магнитов следует отнести низкую механическую прочность, большую хрупкость, сильную зависимость магнитных свойств от температуры. Кроме того, после охлаждения до низких температур ($-60 \text{ }^\circ\text{C}$) они проявляют необратимое изменение магнитных свойств [66] .

Выводы по главе 1

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

Рассмотрены современные представления о строении и свойствах гексагональных ферритов: типы, блочное строение кристаллической решетки. Представлены теоретические основы магнитных структурочувствительных характеристик – намагниченности насыщения, анизотропии, коэрцитивной силы.

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

Описаны наиболее востребованные и актуальные 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), в элементах приборов общего и специального назначения для ВЧ, СВЧ и КВЧ диапазонов (фильтры, фазовращатели, вентили, генераторы, шумоподавители и др.), устройствах магнитной записи и хранения информации, измерительной СВЧ технике.

ГЛАВА 2. ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ

2.1. Печь для предварительной термической обработки материалов

Для предварительной термической обработки шихтовых материалов использовали печь сопротивления с рабочей температурой до 1000 °С. Конструкция приведена на рисунке 17 (а).

В качестве теплоизоляции печи использовали пеношамот (1). Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой (2). Регулирование температуры осуществляли прецизионным одноканальным терморегулятором ОВЕН ТРМ1. В качестве нагревателя использовали нихромовую спираль (3), размещенную в каналах керамической трубы вертикально (4).

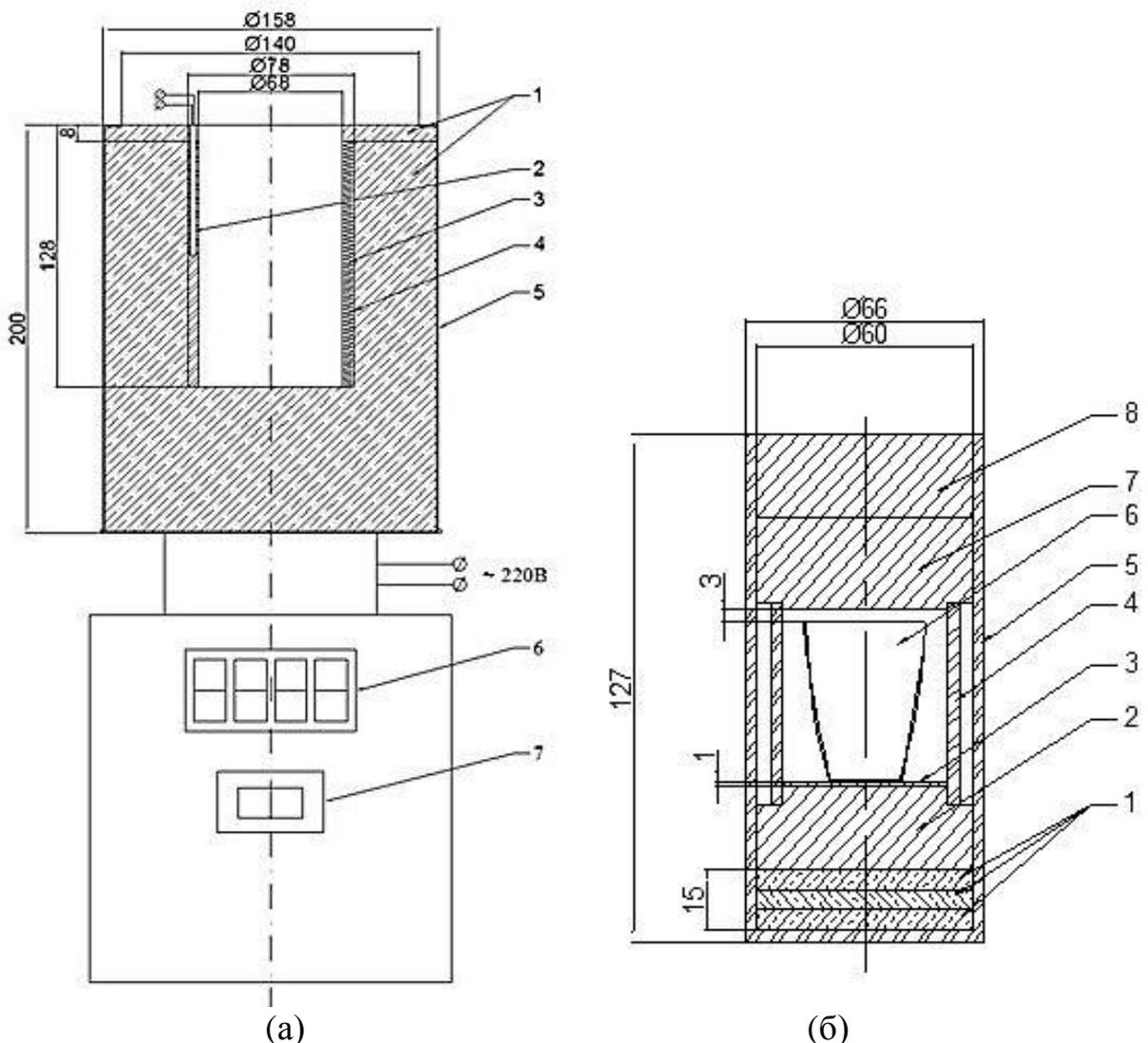


Рисунок 17 – Схема печи для предварительной термической обработки материалов: (а) общий вид (1 – пеношамот, 2 – термопара, 3 – фехралевый нагреватель, 4 – корундовая труба, 5 – корпус печи, 6 – терморегулятор, 7 – автоматический выключатель), (б) общий вид теплового узла печи (1 – листовой асбест; 2 – шайба пеношамота; 3 - корундовая подставка; 4 – корундовая цилиндрическая вставка; 5 – корундовая труба; 6 – тигель; 7, 8 – пеношамот)

Для снижения влияния паров прокаливаемых материалов на керамические элементы в печь помещали сменный кварцевый цилиндр, который при регулярной замене значительно увеличивал срок службы печи.

Для обеспечения равномерного нагрева тигля с исходными веществами в печь помещали тепловой узел (рисунок 17 (б)). В корундовой трубе 5 расположены три асбестовых листа 1 и шайба пеношамота 2, что обеспечивает регулировку тигля, расположенного внутри нагреваемого объема. На подставке из пеношамота 2 размещены корундовая подставка 3 и корундовая вставка 4. В центре расположен тигель с шихтой 6. На корундовую вставку кладут пеношамот 7 и 8 так, чтобы между ним и тиглем оставалось расстояние не меньше 3 мм (во избежание касания с тиглем). Конструкция закрывается пеношамотной крышкой. Высота тепловой зоны – 127 мм, внутренний диаметр 60 мм. Это позволяет работать с тиглем высотой до 40 мм.

2.2. Высокотемпературная печь

Для дальнейшего нагрева и плавления использовали горизонтальную трубчатую печь с карбидкремниевыми нагревателями типа КЭН–А, обеспечивающими максимальную температуру в печи 1450 °С. В качестве утепляющего слоя использовали каолиновую вату, из нее же изготавливали заглушки. Для отделения нагревательных элементов от рабочего объема печи использовали корундовую трубу. Диаметр рабочей камеры составлял 55 мм, длина – 150 мм. Конструкция печи приведена на рисунке 18.

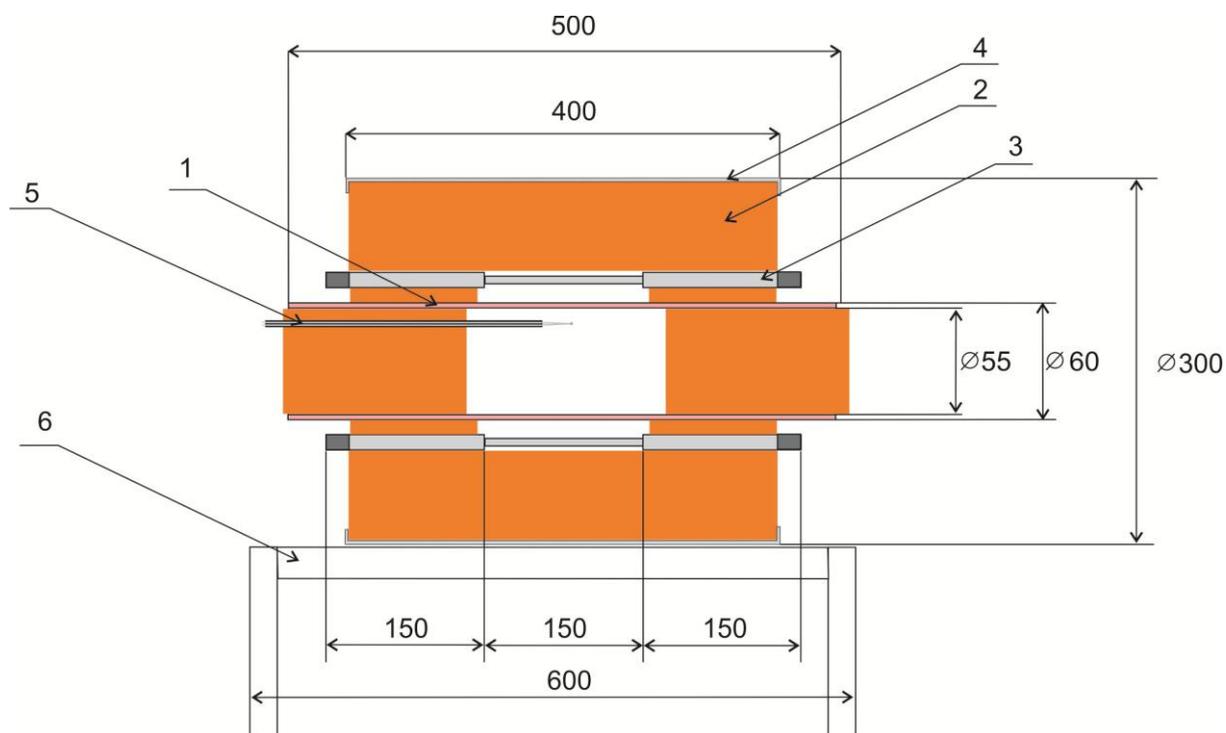


Рисунок 18 – Печь (1 – корундовая труба, 2 – каолиновая вата, 3 – карбидкремниевый нагреватель, 4 – защитный кожух, 5 – термопара, 6 – подставка)

Для регулирования и измерения температуры использовали платина-платинородиевая термопара. Термопару помещали непосредственно вблизи образца. Управление температурой осуществляется при помощи ПИД регулятора ТЕРМОДАТ 12К5.

2.3. Установки для роста кристаллов

2.3.1. Установка для роста кристаллов из тигля объемом 30 мл

Для выращивания монокристаллов использовали печи с фехралевыми нагревателями, обеспечивающие максимальную температуру внутри печи до 1300 °С (рисунок 19). Для изготовления нагревателя проволоку диаметром 3,5 мм и длиной 6,5 м навивали на токарном станке на оправку диаметром 70 мм. Расстояние между витками составляло 3 мм (30 витков). Для предотвращения замыкания между витками, в зазор между ними помещали корундовые вставки, а оставшийся объем между корундовой трубой и нагревателем заполняли каолиновой ватой.

Для измерения температуры резистивной печи использовали платинородиевую термопару ПР30/6, подключённую к термостату, с температурой холодных концов 50 °С. Управление температурой осуществляли регулятором РИФ–101, который состоит из силового и регулирующего блоков. К термостату присоединен регулирующий блок; силовой блок через трансформатор подает напряжение на печь.

В центре корпуса печи 6 (см. рисунок 19) вставлена корундовая труба 4 с фехралевым нагревателем 5. Основным изолирующим материалом является пеношамот 3. В корпусе печи 6 высверлены отверстия для вывода токоподводов 1. Токоподводы изолированы от корпуса печи мелодисперсным корундовым порошком 2. Для того чтобы между пеношамотом 3 и корундовой трубой 4 расположить корундовую засыпку 7: в верхней и нижней частях плотные слои каолиновой ваты 8, как показано на рисунке 19.

Для контроля температурного поля печи был разработан и изготовлен универсальный тепловой узел. В корундовой трубе расположены шайбы пеношамота 1 – 3 (рисунок 20), что обеспечивает регулировку положения тигля по высоте. На подставке из пеношамота 3 размещены корундовая подставка и корундовая цилиндрическая вставка 5. В центре расположен тигель с шихтой 4. На корундовую вставку помещают пеношамот 6 – 8 так, чтобы между ним и тиглем оставалось расстояние не меньше 3 мм (во избежание касания). Конструкция закрывается пеношамотной крышкой 9.

Конструкция теплового узла может быть оптимизирована как под задачи выращивания спонтанной кристаллизацией (рисунок 20 (а)), так и на затравку (рисунок 20 (б)). В случае выращивания на затравку возможно наблюдение за процессом через отверстия в пеношамоте 6 – 9, изменение диаметров отверстий в которых позволяет регулировать осевой температурный градиент.

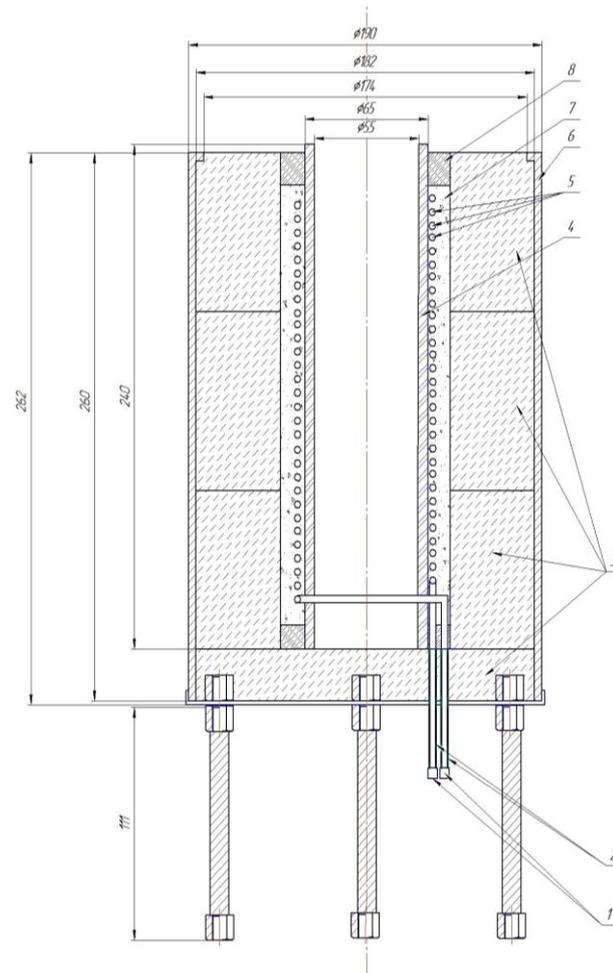


Рисунок 19 – Печь (1 – токоподводы; 2 – корундовая изоляция; 3 – пеношамот; 4 – корундовая труба; 5 – фехральный нагреватель; 6 – корпус печи; 7 – корундовая засыпка; 8 – каолиновая вата)

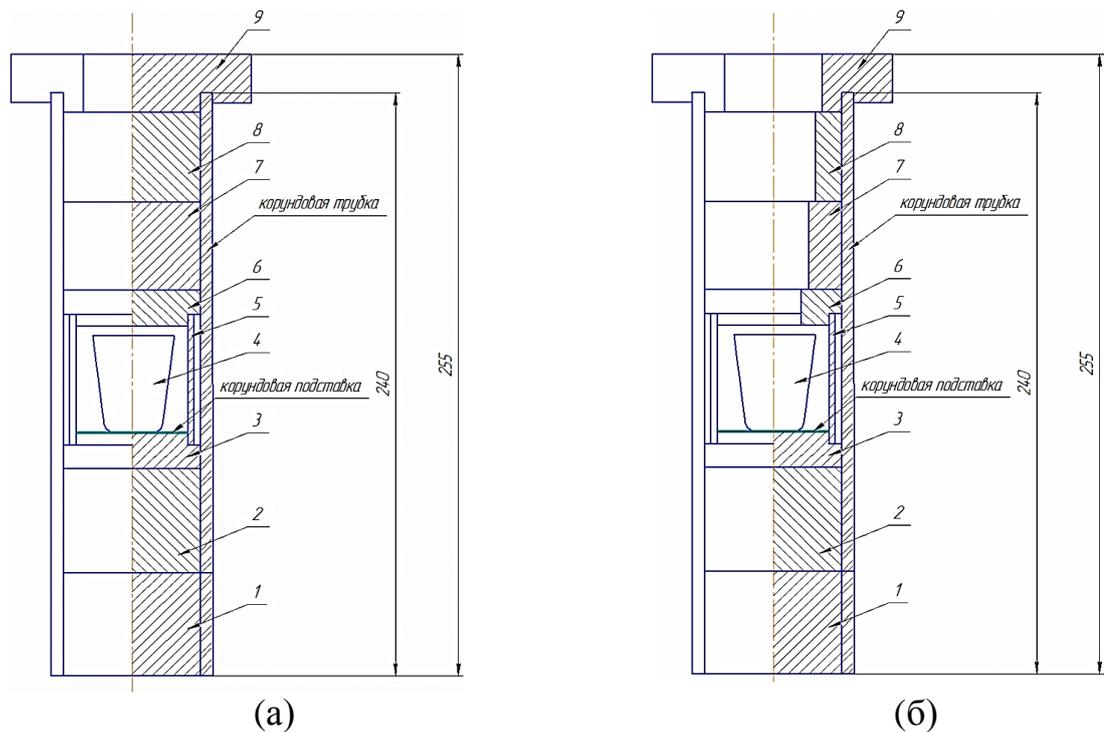


Рисунок 20 – Тепловой узел: (а) для спонтанной кристаллизации; (б) для выращивания на затравку

Блок вращения и перемещения (БВП) монокристалла смонтирован на раме из конструкционного алюминиевого профиля 40x40 мм, на которой жестко закреплен модуль линейного перемещения.

Технические характеристики БВП:

- рабочий ход каретки - 250 мм;
- максимальная частота вращения – 600 об/мин;
- максимальная скорость вытягивания – 300 мм/сут.

Конструкция и система управления приводами БВП обеспечивала перемещение каретки вверх/вниз, вращение кристалла по/против часовой стрелки; предусмотрены основные режимы работы ручной, автоматический, ошибка.

Ручной режим предназначен для задания скорости каждого из приводов, включения и выключения приводов с помощью кнопок, размещенных на панели оператора, перевода системы в автоматический режим работы.

Автоматический режим предназначен для обеспечения работы приводов с заданными скоростью и направлением перемещения; частотой и направлением вращения; отображения пройденного кареткой расстояния.

Режим «Ошибка» аналогичен автоматическому режиму. Возникает в случае, если при работе системы в автоматическом режиме возникало отключение питания. После возобновления подачи питания приводы системы возобновляют работу со скоростями, заданными для автоматического режима. Отсчет перемещения каретки в этом случае будет начат относительно ее положения в момент повторного включения системы.

2.3.2. Установка для роста кристаллов из тигля объемом 500 мл

Установка для роста монокристаллов состоит из следующих основных элементов: электропечь шахтная; модуль линейного перемещения с шаговым приводом; два сменных модуля вращения с шаговыми приводами; блок управления установкой с сенсорной ЖК-панелью; блок питания БП10-23 модуль линейного перемещения; рама ростовой установки; рама блока управления.

На раме ростовой установки печи размещают шахтную печь, модуль линейного перемещения с закрепленным на кронштейне шаговым модулем вращения. Вытягивание монокристаллов из рабочего пространства печи осуществляют при помощи вертикального перемещения кронштейна с вращающимся приводом, с одновременным вращением вытягивающегося кристалла. Общий вид ростовой установки представлен на рисунке 21.

Рама собрана из конструкционного алюминиевого профиля 40x40, 80x40 и 80x80. На раме жестко закреплены печь и модуль линейного перемещения, а также прикреплены кабели и распределительная коробка. Рама установлена на четыре самоустанавливающиеся опоры. Модуль линейного перемещения расположен на вертикальном профиле так, что возможно его легкое перемещение при ослаблении крепящих винтов. Это облегчает регулировку привода и изменение требуемой длины монокристалла.

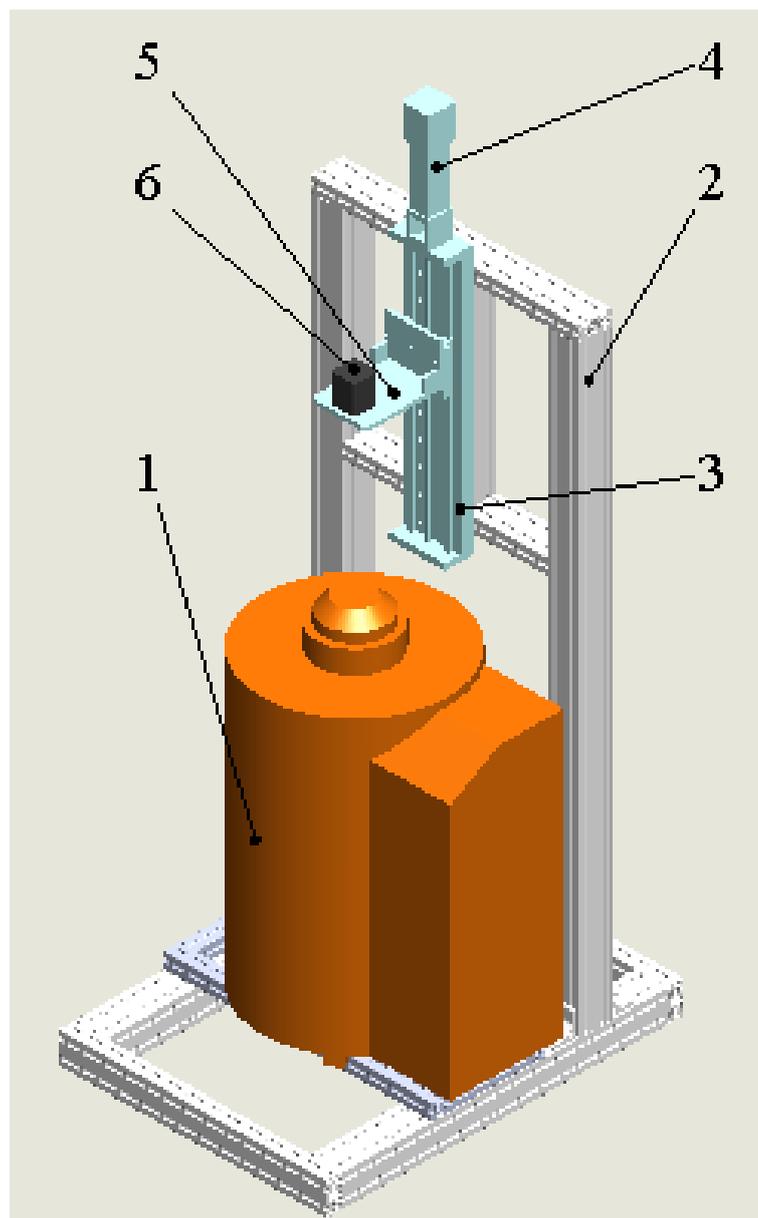


Рисунок 21 – Общий вид ростовой установки (1 – шахтная электропечь, 2 – рама установки, 3 – направляющие модуля линейного перемещения, 4 – привод модуля линейного перемещения, 5 – кронштейн вращающегося шагового привода, 6 – вращающийся шаговый привод)

Блок управления состоит из следующих элементов и узлов: сенсорная панель оператора; блок согласования сенсорной панели и датчиков температуры; блок питания 24 В для питания приводов и датчиков; программируемые блоки управления шаговыми двигателями SMSD-1.5 и SMSD-4.2; микроконтроллер управления и согласования приводов и панели оператора; выключатель питания 220 В; индикатор питания; автоматический защитный выключатель; провода, клеммы и разъемы; корпус блока управления.

Элементы управления установкой (на рисунке не показаны) размещены на раме из алюминиевого анодированного конструкционного профиля. Для размещения блока питания привода БП10-23 и блока измерения температуры применяются полки, закрепленные на раме. Блок управления в виде

металлического ящика закреплен вертикально на верхней части рамы. Также на раме расположена панель с розетками 220 В для подключения блока управления, блока измерения температуры и блока питания привода. Для удобства перемещения рамы к нижней части профиля присоединены колеса.

На передней панели блока управления расположены сенсорная панель оператора, выключатель питания установки поворотного типа и индикатор наличия электропитания установки. На монтажной панели расположены клеммы для подключения проводов и кабелей, автоматический защитный выключатель, два блока питания с выходным напряжением 24 В, блоки управления шаговыми приводами вращения, управляющий микроконтроллер, устройства согласования приводов с микроконтроллером, устройство согласования датчиков с панелью оператора. Соединения между элементами внутри ящика осуществляются жгутами проводов. Соединения между ящиком и внешними устройствами (приводы, датчики) осуществлены при помощи специальных экранированных кабелей. Питание 220 В произведено при помощи силовых кабелей с заземлением.

Схема работает следующим образом. Питание блока управления осуществлено от однофазной сети переменного тока 220 В 50 Гц. Питание датчиков и приводов осуществляется постоянным током с напряжением 24 В от соответствующих блоков питания. Панель оператора запитана от сети переменного тока 220 В.

Панель оператора выполняет функции управления процессами, задания частоты вращения и скорости перемещения приводов, а также индикации процессов (скорость перемещения, скорость вращения, температура). Обмен данными с другими устройствами осуществлён по шине RS485. К этой шине также подключены микроконтроллер управления и устройства согласования датчиков и панели. Микроконтроллер осуществляет подачу управляющих импульсов на приводы по команде от панели оператора. Устройство согласования датчиков получает данные от датчиков температуры, и после преобразования передает их по шине на панель оператора, где эти данные отображаются.

Питание линейного привода осуществлено от отдельного блока питания БП23-10, который выдает высокое напряжение (80 В) для питания двигателя и низкое напряжение (15 В) для питания программируемого блока управления двигателем. Этот блок питания размещён отдельно на раме блока управления.

Принципиальная схема установки выращивания монокристаллов приведена на рисунке 22.

Скорость перемещения и частоту вращения задают с блока управления установкой, который расположен на отдельной раме. Рабочие параметры приводов задают при помощи сенсорной панели оператора блока управления. В блоке управления также расположены программируемый блок управления шаговыми двигателями, блоки питания и автоматика управления. На этой же раме расположены блок питания привода модуля линейного перемещения и блок измерения температуры.

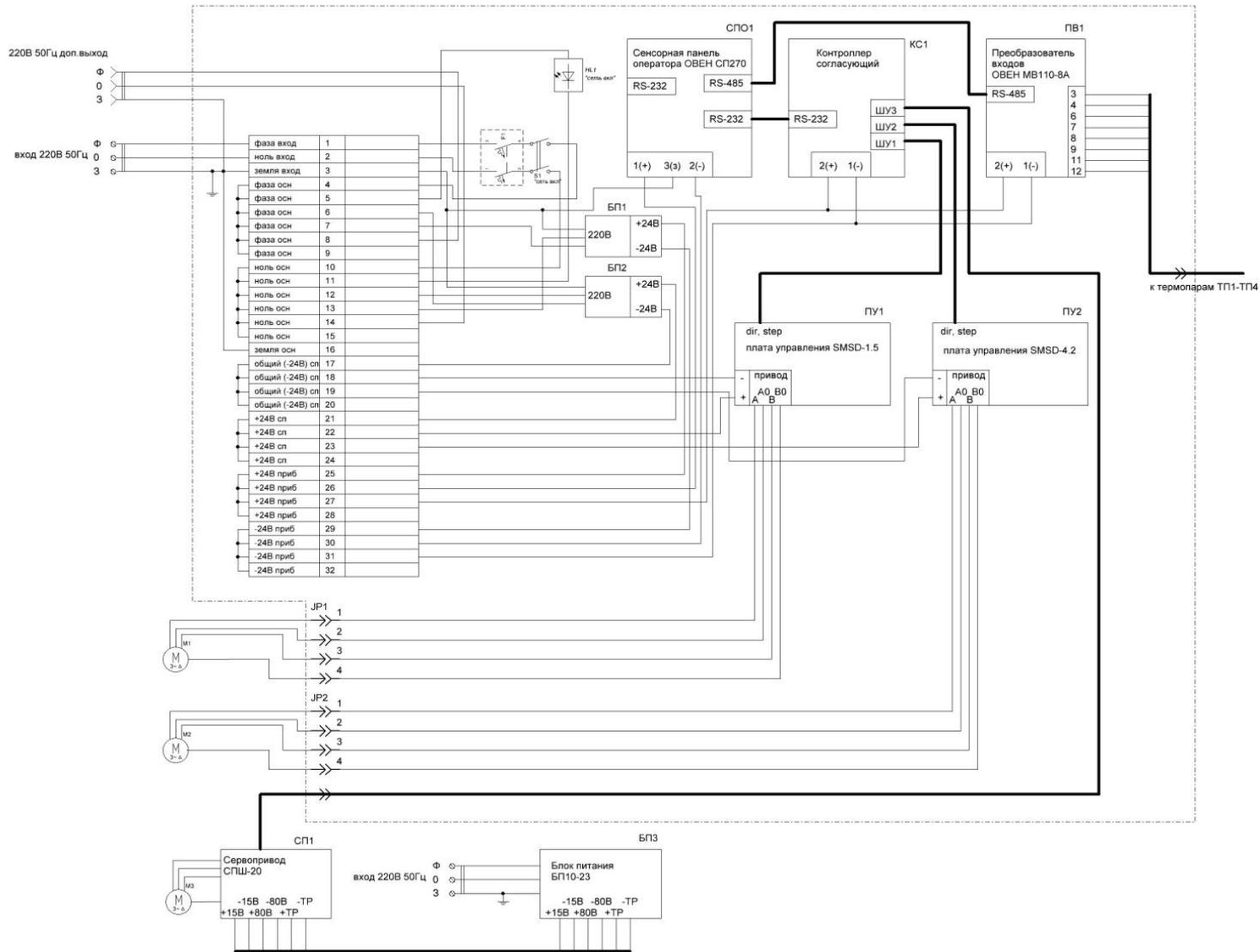


Рисунок 22 – Принципиальная электрическая схема установки выращивания кристаллов

Выводы по главе 2

Во второй главе приведена информация о разработанном в рамках данного диссертационного исследования комплексе 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 монокристаллов методом спонтанной кристаллизации для работы с объемом раствора до 30 мл при температуре до 1300 °С и установку для выращивания монокристаллов на затравку для работы с объемом раствора до 500 мл при температуре до 1300 °С, печь для твердофазного спекания при температуре до 1450 °С.

ГЛАВА 3. АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ, РЕАЛИЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМАХ, ЯВЛЯЮЩИХСЯ ОСНОВОЙ РАСТВОРОВ ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ

Совершенствование технологии выращивания монокристаллов гексаферрита бария (как чистого $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, так и частично замещённых кристаллов) из оксидных расплавов [77] требует достоверной информации о фазовых равновесиях, реализующихся в оксидных системах, лежащих в основе расплавов, питающих рост кристалла. Кроме того, данные по фазовым равновесиям, реализующимся в системах $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Me}_{(n)}\text{O-...}$ полезны с точки зрения совершенствования технологий иммобилизации радионуклидов. Однако 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 систем, о количестве ферритов, входящих в состав бинарной системы, о температурных диапазонах их устойчивости, температурах и термодинамических характеристиках процесса их плавления [92,93,97,100,101,104].

Проведённый поиск не позволил обнаружить работ, посвященных моделированию фазовых равновесий в этой системе. Базы данных TDnucl и FTnucl (2015), входящие в комплект программного пакета «FactSage» производства «Thermfact» (Канада) и «GTT Technologies» (Германия), позволяют рассчитать координаты фазовых диаграмм этой системы. Однако два варианта диаграммы, которые получаются в результате расчётов, существенно отличаются между собой, а набор данных, которые программа использует в процессе расчёта, доступен для пользователя программы только частично, что не позволяет внести в него коррективы. Если же от двухкомпонентной системы перейти к трёхкомпонентной, добавив ещё один оксид, получаются результаты, которые не соответствуют имеющейся небольшой информации по этим системам даже на качественном уровне, что, очевидно, связано с рассогласованностью данных даже для ряда двухкомпонентных систем.

К наиболее перспективным оксидам-растворителям, добавление которых в систему $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3$ позволяет снизить температуру процесса выращивания монокристаллов (в ряде случаев до $900\text{ }^\circ\text{C}$, что упрощает условия проведения процесса), относят оксиды натрия, свинца и бора. Следовательно, проведение термодинамического анализа систем $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-PbO}$, $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, моделирование фазовых равновесий, реализующихся в этих системах, является чрезвычайно важным, поскольку позволит определить области концентраций компонентов расплава, при кристаллизации которого образуются кристаллы именно гексаферритов, а также температурный интервал, в котором можно проводить процесс получения кристаллов.

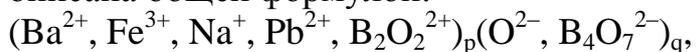
Задачей настоящей части данного диссертационного исследования является проведение такого термодинамического анализа. Анализ трёхкомпонентных и более сложных систем требует предварительного моделирования двойных оксидных систем, поэтому в рамках работы была

решена задача построения фазовых диаграмм не только тройных, но 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 , $\text{BaO-Na}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$, $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$.

В процессе исследования для выбора термодинамических характеристик, оптимизации модельных параметров и расчёта фазовых диаграмм использовали программный комплекс FactSage (версия 7.0) [115, 116], произведённый «Thermfact» (Canada) и «GTT Technologies» (Germany), и созданные в процессе исследования пользовательские базы термодинамических данных, содержание которых представлено в Приложении. Значения термодинамических функций отчасти заимствованы из литературных источников, а отчасти стали результатом оптимизации, направленной на согласование данных с целью получения согласующейся с экспериментальными данными картины фазовых равновесий в моделируемой системе.

Для описания энергии Гиббса оксидного расплава для всех исследуемых систем использована двухподрешётчатая модель ионной жидкости [117,118]. 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 [117,118].

На различных примерах были показаны широкие возможности этой модели для описания жидкостей различных типов, включая и ионные жидкости, и металлические расплавы, и молекулярные расплавы, а также систем, представляющих собою смеси, которые включают в своём составе частицы различной природы (ионы, атомы металлов, молекулы).

Преимуществом этой модели является её достаточно широкая известность и распространённость в работах, связанных с моделированием ионных расплавов. Благодаря указанным обстоятельствам полученные в ходе работы результаты (параметры модели, в частности) могут быть востребованы другими исследователями, специализирующимися в данной области.

3.1. Анализ фазовых равновесий, реализующихся в двухкомпонентных системах

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

Информация о фазовых равновесиях, реализующихся в системе $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3$, необходима для анализа и совершенствования процесса выращивания монокристаллов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ из оксидных расплавов [77]. Кроме того, данные

по фазовым равновесиям в этой системе полезны с точки зрения совершенствования технологий иммобилизации радионуклидов. Несмотря на интерес, который проявляют исследователи к этой системе, начиная с 60-х годов XX века [80,92,93,97,101,104] до настоящего времени не сформулированы общепринятые представления о виде диаграммы состояния этой системы, о количестве ферритов, входящих в её состав, о температурных диапазонах их устойчивости, температурах и термодинамических характеристиках процесса их плавления.

Варианты диаграммы состояния, построенные по экспериментальным данным, которые можно встретить в литературе [80,92,93,97,100,101,104], существенно отличаются друг от друга не только количественно, но и зачастую качественно.

Проведённый поиск не позволил обнаружить работ, посвященных моделированию фазовых равновесий в этой системе. Упомянутые выше базы данных TDnucl и FTnucl (2015), входящие в комплект программного пакета «FactSage», позволяют рассчитать координаты фазовых диаграмм этой системы. Однако два варианта диаграммы, которые были получены в результате расчётов, имеют расхождения, а набор данных, которые программа использует в процессе расчёта, доступен для пользователя программы только частично, что не позволяет внести в него коррективы.

Термодинамические параметры фаз, существующих в системе BaO–Fe₂O₃, значения которых встречаются в опубликованных работах [94-96,107], имеют значительные отличия и, очевидно, нуждаются в оптимизации.

В таких условиях моделирование системы BaO–Fe₂O₃ невозможно без предварительных экспериментальных работ, а также работ по сопоставлению и анализу литературных данных.

Для исследования температуры плавления и его характера в ходе данного исследования синтезированы вещества системы Ba–Fe–O: Ba₃Fe₂O₆, Ba₇Fe₄O₁₃, Ba₂Fe₂O₅, BaFe₂O₄. В качестве исходных компонентов использовали карбонат бария и оксид железа. Шихту перетирали, затем проводили синтез в платиновом тигле в течение 3 часов в печи сопротивления. Для определения оптимальной температуры синтеза были проведены эксперименты при температурах от 1200 до 1450 °С. Оптимальные значения, а также концентрации компонентов в образцах приведены в таблице 10.

На растровом электронном микроскопе Jeol JSM7001F с энергодисперсионным спектрометром Oxford INCA X-max 80 для элементного анализа исследовали состав синтезированных образцов. Химический состав представлен в таблице 10.

Рентгенофазовый анализ проводили на порошковом дифрактометре Rigaku Ultima IV. Измерения проводили в диапазоне углов от 10° до 90° со скоростью 2 °/мин. с использованием излучения CuK_α. Исследование показало, что все соединения имеют конгруэнтный характер плавления, в пользу чего свидетельствует тот факт, что дифрактограммы образцов до и

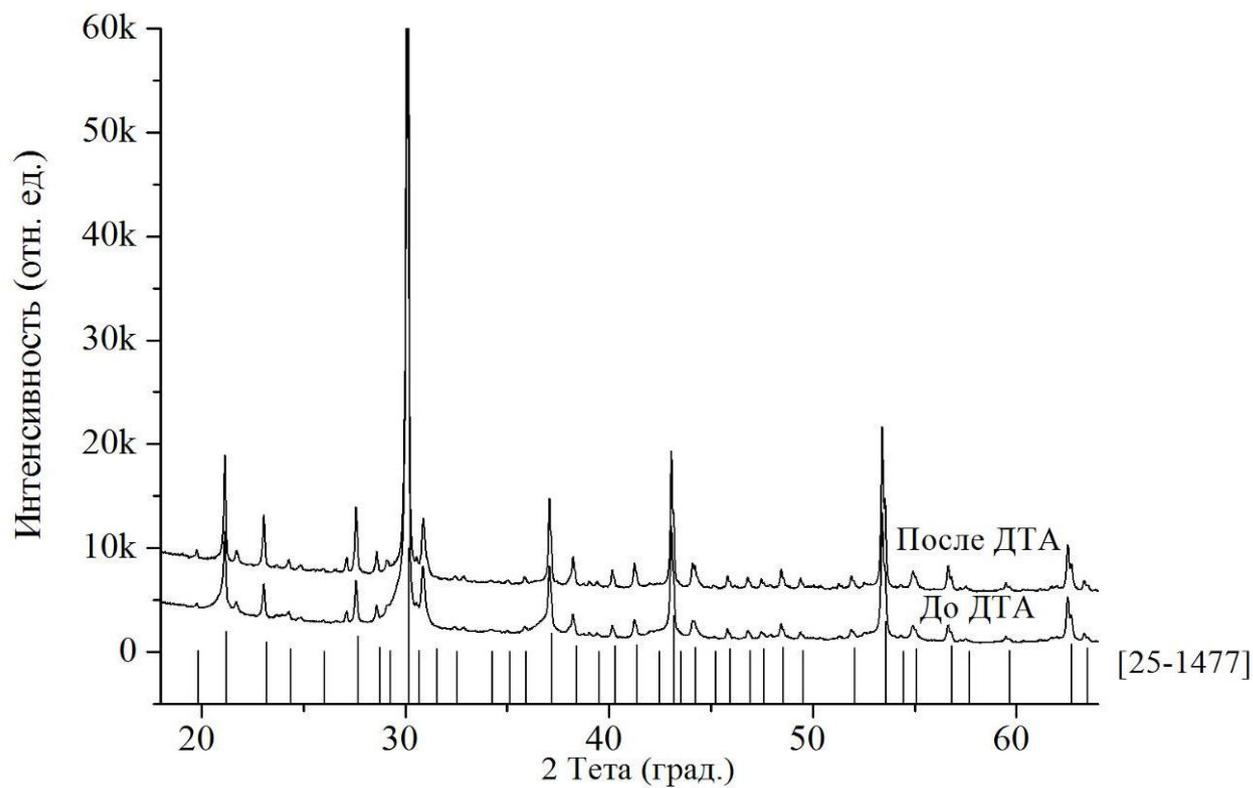
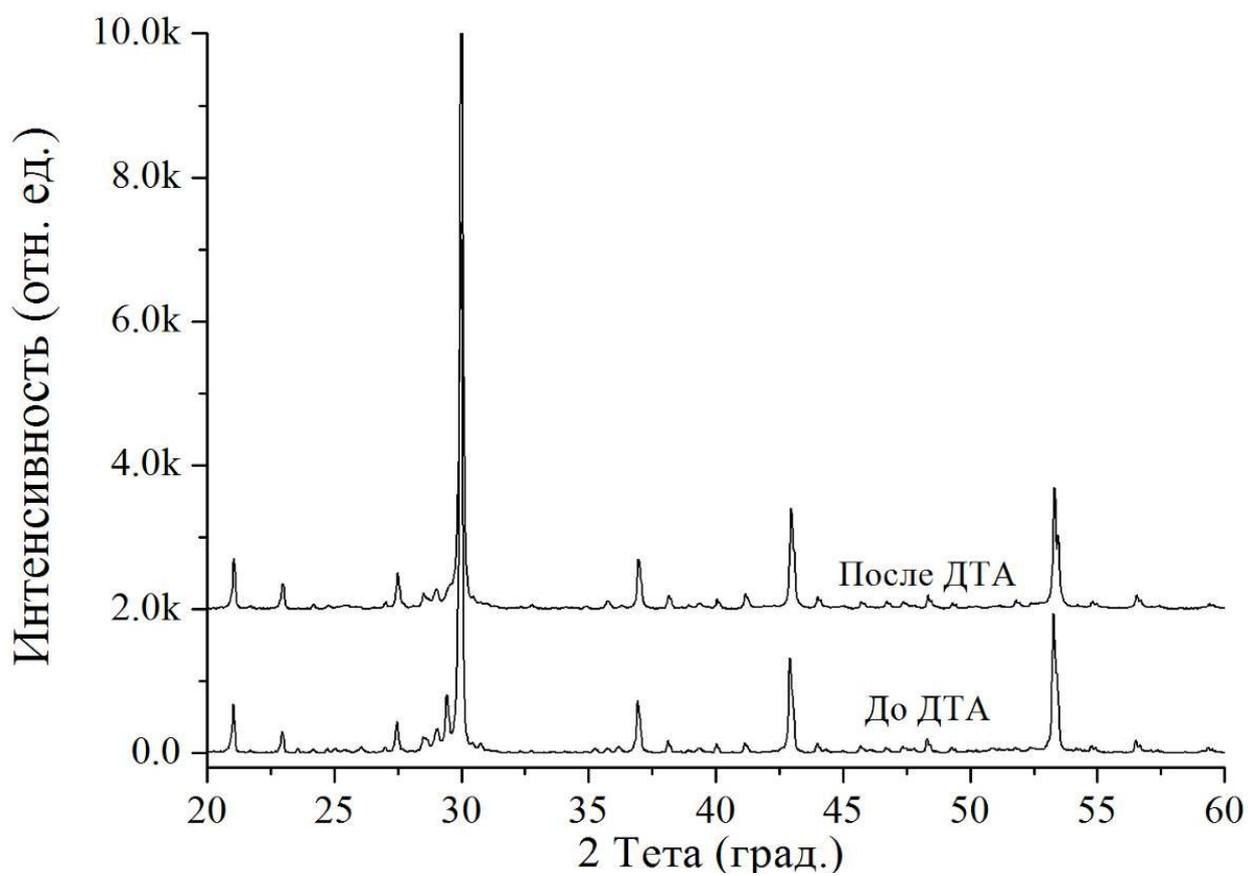
после плавления имеют одинаковые наборы и ширину пиков. Идентичность дифрактограмм $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$, $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ и BaFe_2O_4 литературным данным свидетельствует о низком содержании в образцах посторонних фаз. Данных о структуре $\text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13}$ в литературе не найдено. Рассчитанные по полученным дифрактограммам синтезированных образцов (рисунок 23 (а)-(г)) параметры ячейки, а также представленная в литературе информация приведены в таблице 11.

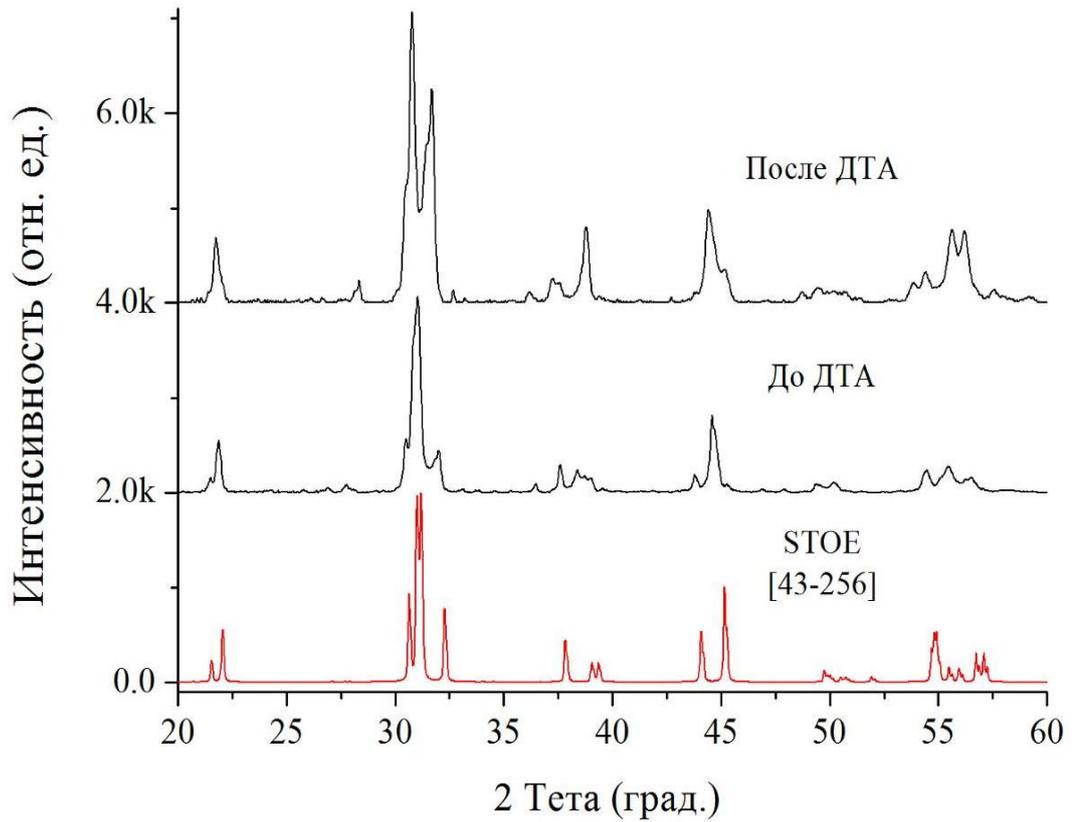
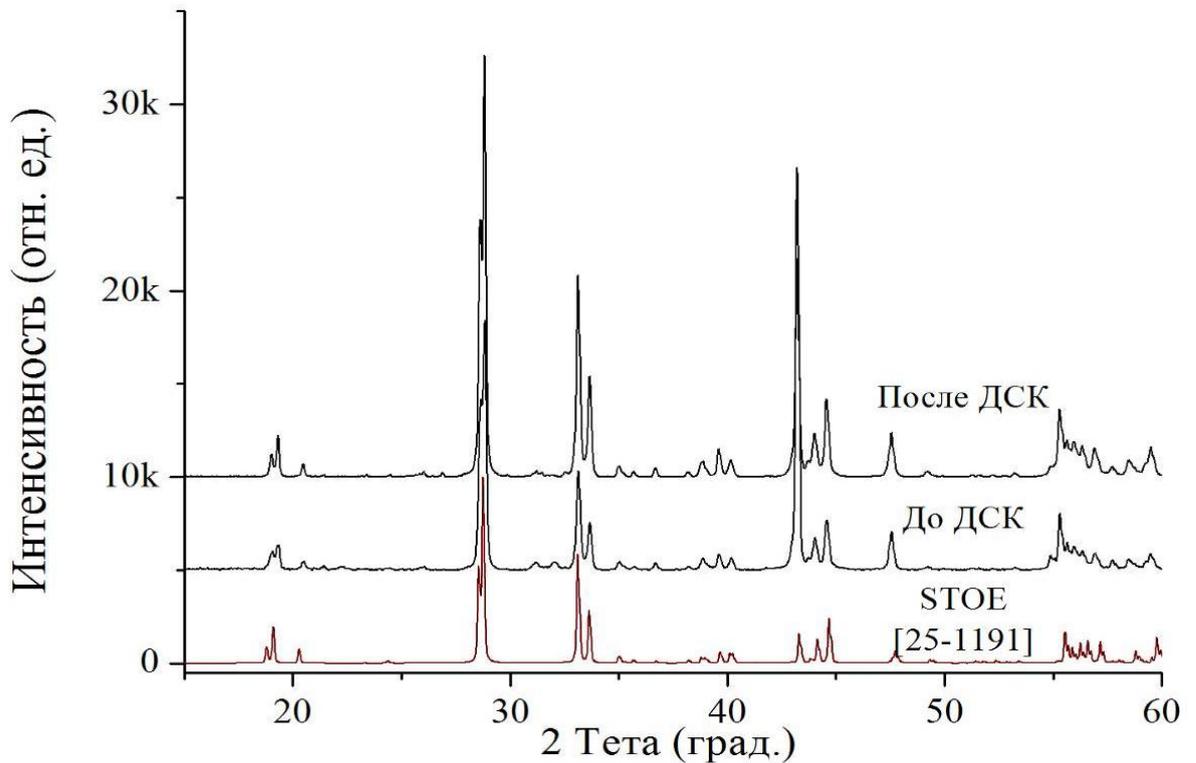
Таблица 10 – Концентрации компонентов шихты и температуры синтеза ферритов бария

Феррит	Температура синтеза, °С	Содержание исходных веществ, масс. %		Элементный состав соединений системы Ba–Fe–O, ат. %		
		BaO	Fe ₂ O ₃	Fe	Ba	Fe/Ba
$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$	1400	74,230	25,770	10,89	17,32	0,63
$\text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13}$	1400	77,067	22,933	10,67	19,74	0,54
$\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	1300	65,757	34,243	24,10	12,35	1,95
BaFe_2O_4	1350	48,984	51,016	19,58	20,77	0,94

Таблица 11 – Значения параметров ячейки ферритов бария

Тип феррита	Источник	Тип решетки	Параметры решетки, Å			
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>V</i>
$\text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13}$	эксперимент	кубическая	16,794(1)	16,794(1)	16,794(1)	4736,1(4)
$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$	эксперимент	кубическая	16,786(2)	16,786(2)	16,786(2)	4729,5(9)
$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$	БД Штое	кубическая	16,744	16,744	16,744	4694,3
$\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	эксперимент	моноклинная	5,804(2)	11,774(13)	24,928(7)	1703,4(16)
$\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	БД Штое	моноклинная	6,969(1)	11,724(1)	23,431(5)	1892,1
BaFe_2O_4	эксперимент	орторомбическая	18,80(4)	5,519(12)	7,743(15)	803,5(18)
BaFe_2O_4	БД Штое	орторомбическая	19,05	5,390	8,448	867,4

Рисунок 23 (а) – Дифрактограммы $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ Рисунок 23 (б) – Дифрактограммы $\text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13}$

Рисунок 23 (в) – Дифрактограммы $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ Рисунок 23 (г) – Дифрактограммы BaFe_2O_4

Температуру плавления определяли по пику плавления на дериватографе. Скорость нагрева и охлаждения составляла $7,5\text{ }^\circ\text{C}$. Образец помещали в платиновую лодочку, затем в стандартный корундовый тигель.

Для каждого состава исследовали 2 образца. Отклонения температуры пиков составляли не более 3%. Кривые ДСК представлены на рисунке 24 (а)-(г).

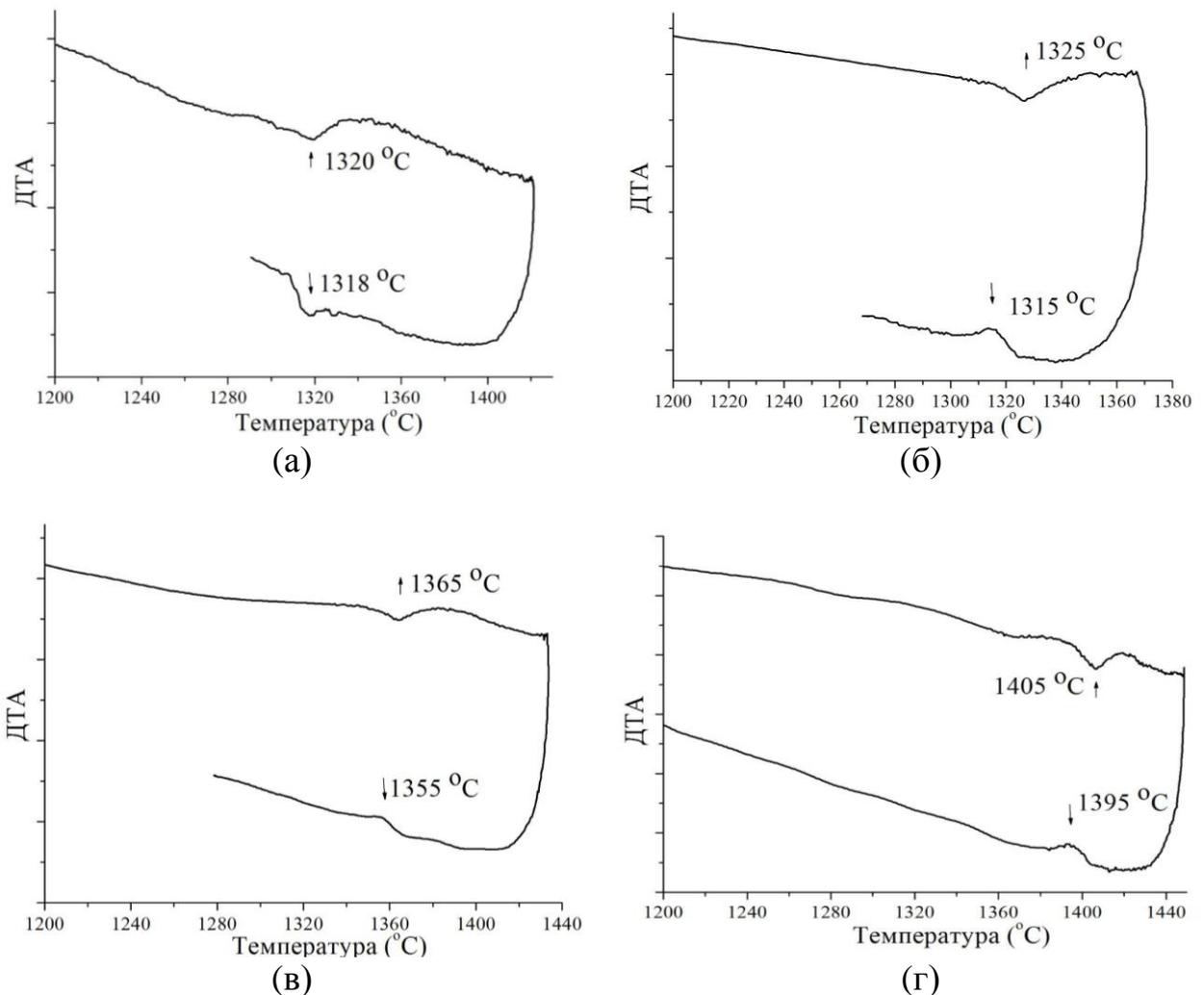


Рисунок 24 – Кривые ДТА образцов ферритов: а) $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$, б) $\text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13}$, в) $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, г) BaFe_2O_4 . Дополнительно указаны температуры плавления и кристаллизации

Таким образом в результате проведенного исследования синтезированных веществ были экспериментально установлены температуры плавления образцов $\text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13}$, $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$, $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, BaFe_2O_4 , которые равны 1325, 1320, 1365, 1405 °C (1598, 1593, 1638, 1678 K) соответственно.

Методом дифференциального термического анализа проведены исследования синтезированных нами монокристаллов, соответствующих по составу $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Нагрев до температуры 1500 °C не привёл к их плавлению. Нагрев на воздухе до 1700 °C с последующим охлаждением вместе с печью и рентгенофазовый анализ продуктов позволяют утверждать, что при давлении воздуха 1 атм гексаферрит бария М-типа плавится инконгруэнтно.

Результаты проведенного исследования в сопоставлении с данными по температурам плавления для соединений, относящихся к системе $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, заимствованным из различных источников, представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Температуры плавления или разложения твёрдых оксидных фаз по литературным данным и данным настоящей работы

	T _m , К			
	Данная работа	[80]	[92]	[93]
BaO*	–	–	–	–
Ba ₇ Fe ₄ O ₁₃	1598	–	–	1599**
Ba ₃ Fe ₂ O ₆	1593	–	–	***
Ba ₂ Fe ₂ O ₅	1638	1643	1645	1653
BaFe ₂ O ₄	1678	1723	1720	1693
Ba ₂ Fe ₆ O ₁₁ ****	–	–	–	–
BaFe ₁₂ O ₁₉	>1773**	1853±50	1728...1808**	1738**
Fe ₂ O ₃ *****	–	–	–	–
	T _m , К			
	[101]	[107]	[121]*****	[122]*****
BaO*	–	2196	2289	2286
Ba ₇ Fe ₄ O ₁₃	–	1603	1598	1595
Ba ₃ Fe ₂ O ₆	–	1593	–	–
Ba ₂ Fe ₂ O ₅	–	1643	1629	1646
BaFe ₂ O ₄	1694±5	1693, 1723	1682	1677
Ba ₂ Fe ₆ O ₁₁ ****	1418±5	–	1418	1431
BaFe ₁₂ O ₁₉	1723**	1723*****	1735**	1742**
Fe ₂ O ₃ *****	–	–	1893	1957

* 2198 К [95];

** инконгруэнтное плавление;

*** существует и образует твёрдый раствор с Ba₇Fe₄O₁₃;

**** температуры разложения на BaFe₂O₄ и BaFe₁₂O₁₉ (помимо представленных в таблице данных – 1423±10 [102], 1383 [103]);

***** в различных справочниках могут быть найдены следующие значения температуры плавления (с разложением): 1812, 1835, 1838, 1839 К;

***** температуры определены по рассчитанной фазовой диаграмме системы BaO–Fe₂O₃;

***** нет данных о характере плавления.

На основе экспериментальных данных о температурах плавления и характере плавления ферритов в системе BaO–Fe₂O₃, а также данных, приводимых в литературных источниках, проведено термодинамическое моделирование фазовых равновесий в этой системе для построения её фазовой диаграммы.

На рисунке 25 представлены результаты расчёта фазовой диаграммы системы BaO–Fe₂O₃. Полученные результаты исследования характера и температур плавления соединений системы, а также результаты моделирования системы BaO–Fe₂O₃ хорошо соответствуют большей части ранее опубликованных данных, о чём свидетельствуют, в частности, данные таблицы 12.

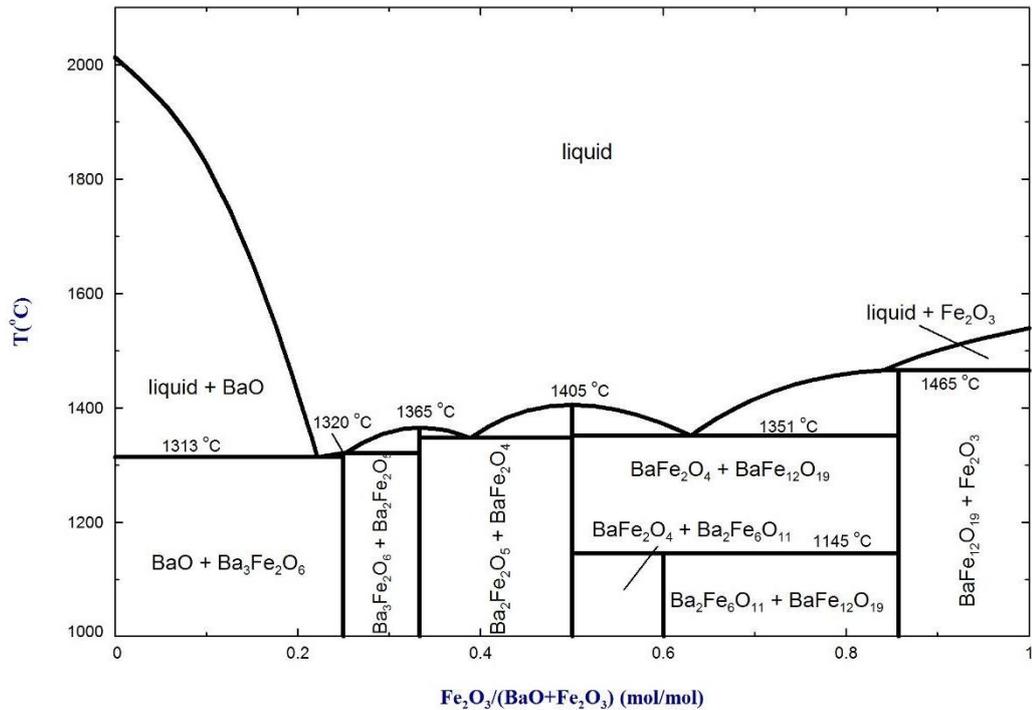


Рисунок 25 – Фазовая диаграмма системы BaO–Fe₂O₃

В то же время исследования данной системы могут быть продолжены до прояснения некоторых дискуссионных вопросов. К таким вопросам следует отнести температуру и характер плавления BaFe₁₂O₁₉. Согласно нашим данным, это вещество плавится инкогруэнтно (что соответствует данным работы [92]), однако при температурах несколько больше, чем указано в этой работе (что, в свою очередь, соответствует данным работы [80]). Сложный характер температурной зависимости теплоёмкости для этого соединения также должен быть исследован более тщательно. Имеющиеся данные экспериментальных исследований этой характеристики [94,96] существенно расходятся количественно и к тому же ограничены максимальной температурой порядка 1450 К [94]. Поэтому в качестве первого приближения в ходе наших расчётов использованы оценки зависимости теплоёмкости из работы [95].

Температуры плавления BaO и Fe₂O₃, как видно из данных таблицы и примечаний к ней, также нуждаются в более однозначном определении. В ходе наших расчётов мы старались использовать надёжные справочные данные. Возможно, они уязвимы для критики, однако данные, которые используются в базах TDnucl и FTnucl, вряд ли более обоснованы.

Наконец, дискуссионным остаётся вопрос о составе фаз в области с высоким содержанием оксида бария. Традиционно, начиная с 60-х годов прошлого века, считают, что в этой области находится соединение Ba₇Fe₄O₁₃. В современных базах данных, которые позволяют рассчитывать фазовую диаграмму интересующей нас системы, также существуют данные о Ba₇Fe₄O₁₃. Вместе с тем в литературе практически не найдено данных о кристаллической структуре этого соединения, в то время как известно, что существует соединение Ba₃Fe₂O₆, термодинамические характеристики

которого (включая и область довольно высоких температур) исследованы в работе [96], а параметры кристаллической ячейки представлены, например, в работе [107]. При этом соединение $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ на диаграммах в литературе практически не встречается. В обзорной части работы [107] указывается на возможность существования обоих веществ. При этом авторы приводят рассматриваемые ферриты бария как разные вещества с тетрагональной ($\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$) и орторомбической ($\text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13}$) сингонией.

Как уже было сказано, проведенные в ходе настоящей работы эксперименты позволили определить, что для веществ, соответствующих обоим составам, характерно конгруэнтное плавление, а также позволили измерить температуру такого плавления. Эти данные были использованы в наших расчётах. Однако проведённые нами рентгенофазовые исследования дают некоторое основание предполагать, что в данной зоне диаграммы существует область твердых растворов на основе $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ кубической сингонии с изменяющимся количеством Fe^{4+} . Такой вывод отчасти согласуется с данными [125], где установлено существование твердых растворов между $\text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13}$ и $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ орторомбической сингонии, а также с данными Р. Vatti [92]. Для уточнения особенностей кристаллической структуры, а также определения границ твердых растворов на основе $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ необходимы дополнительные исследования.

Вместе с тем следует сказать, что с точки зрения задач настоящего исследования качество проведённого моделирования, по-видимому, следует считать вполне удовлетворительным. Анализируя диаграмму с точки зрения возможности выращивания монокристаллов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ из оксидного расплава, следует обратить внимание на температурный интервал, в котором согласно диаграмме гексаферрит существует в равновесии с расплавом. Согласно представленным данным выращивание монокристаллов возможно в интервале температур 1351–1465 °С. Такой интервал нельзя считать вполне приемлемым, что и определяет необходимость поиска растворителей, которые обеспечат расширение этого интервала и при этом снизят рабочие температуры.

3.1.2. Фазовая диаграмма системы $\text{PbO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$

Опубликованные к текущему моменту работы содержат противоречивую информацию о виде данной диаграммы. Представленная в 1955 году статья содержит сведения о следующих веществах, присутствующих в системе $\text{PbO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$: $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, $\text{Pb}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{17}$, $\text{PbFe}_{10}\text{O}_{16}$ [108]. В 1957 Бергер и Павлек обнаружили соединения $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, PbFe_4O_7 , $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ [109]. В 1960 Маргулис и Копылов получили лишь одно соединение $\text{PbFe}_8\text{O}_{13}$ [110]. Однако более подробные результаты исследования данной системы представлены в работах Моунтвала и Равиц в 1986 [111] и Невива и Фешер в 1986 [113], которые обнаружили соединения $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, PbFe_4O_7 , $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$. Наиболее полный обзор работ, посвящённый данной системе (наряду с результатами собственных экспериментов и проведённого термодинамического моделирования),

содержит работа [114]. Несмотря на внимание исследователей, изучение фазовых равновесий, реализующихся в данной системе, не потеряло актуальности.

Для экспериментального исследования фазовых равновесий системы $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3$ в ходе настоящей работы были подготовлены образцы с разным соотношением компонентов. В качестве исходных компонентов использовали оксиды свинца и железа. Смесь перетирала в агатовой ступе и плавил в платиновых лодочках. Температура составляла от 900 до 1400 °С.

Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводили на дифрактометре Rigaku Ultima IV. Измерения проводили в диапазоне углов от 10 до 90° со скоростью 2°/мин. Температуры плавления определяли по максимуму пика на кривой ДТА, полученной на MOM Q-1500 Paulik-Erdey Derivatograf. Скорость изменения температуры составляла 7,5 °С/мин. Образцы помещали в платиновую лодочку, которую затем устанавливали в стандартный корундовый тигель. Состав исходной шихты, температуры пиков и фазовый состав представлены в таблице 13.

Таблица 13 – Состав исходной шихты, температуры пиков и фазовый состав

№	Концентрация PbO , мол. %	Состав шихты, масс. %		Температура пиков ДТА, °С	Фазовый состав
		PbO	Fe_2O_3		
1	85	88,789	11,211	775/780	PbO , $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$
2	80	84,828	15,172	775/890	PbO , $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$
3	75	80,744	19,256	775/860	PbO , $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, PbFe_4O_7
4	50	58,294	41,706	850	PbO , $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$
5	22	28,2758	71,724	1430	Fe_2O_3 , $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$
6	5	6,8523	93,148	1430	Fe_2O_3 , $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$

Анализ собственных и литературных данных позволяет предположить, что в исследуемой системе могут существовать три сложных оксида. В процессе моделирования принималось, что этими соединениями являются $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, PbFe_4O_7 и $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$. Принято считать также, что в системе нет твёрдых растворов между этими соединениями (на образование таких растворов указывают данные работы [111]). Значения коэффициентов в температурных зависимостях теплоёмкости для сложных оксидов получены сложением данных по теплоёмкостям PbO и Fe_2O_3 . Значения энтальпии образования и энтропии для сложных оксидов оптимизированы в процессе проведения моделирования и представлены в Приложении.

Результаты проведённых расчётов фазовой диаграммы системы $\text{PbO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ представлены на рисунке 26. На этом же рисунке представлены экспериментальные данные разных авторов, полученные различными методами.

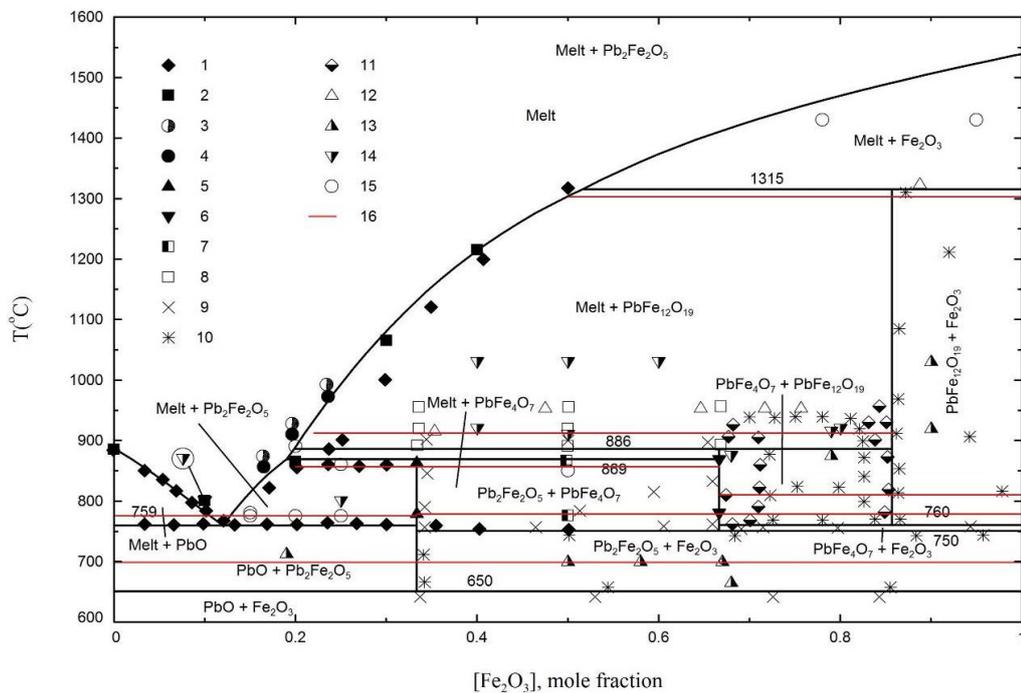


Рисунок 26 – Результат расчета фазовой диаграммы системы $\text{PbO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ (1 – ДТА [113], 2 – ДТА [120], 3 – стартовая точка роста монокристаллов [113], 4 – точка ликвидуса [113], 5 – РФА ($\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) [113], 6 – РФА (PbFe_4O_7) [113], 7 – РФА ($\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{PbFe}_4\text{O}_7$) [113], 8 – РФА ($\text{PbO} + \text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$) [113], 9 и 10 – две твёрдые фазы [111], 11 – одна твёрдая фаза [111], 12 – жидкая и твёрдая фазы [111], 13 – СЭМ и электронный микроанализ, две твёрдые фазы [114], 14 – СЭМ и электронный микроанализ, жидкая и твёрдая фазы [114], 15 – ДТА, полученные в этой работе данные, 16 – усреднённые результаты ДТА, полученные авторами [114])

Результаты моделирования системы $\text{PbO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ соответствуют значительной части ранее опубликованных данных, а также данным, полученным в ходе настоящей работы. Некоторые расхождения по положению линии ликвидуса в исследуемой системе связаны, прежде всего, с особенностями использованной авторами работы [113] методики ДТА (на что указывают сами авторы). В целом, полученный в процессе оптимизации набор термодинамических характеристик позволяет удовлетворительно описывать большую часть имеющихся экспериментальных данных, относящихся к линии ликвидуса.

Необходимо отметить, что проведённое исследование не снимает ряда дискуссионных вопросов. К таким вопросам следует отнести, прежде всего, то, как следует описывать фазы, состав которых в нашей работе принимали соответствующим формулам PbFe_4O_7 и $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$. О наличии твёрдых растворов (в случае PbFe_4O_7 с широкой областью гомогенности) свидетельствуют данные, представленные в работе [111]. Впрочем, эти данные вызывают сомнения уже в силу того, что температура

инконгруэнтного разложения фазы на основе PbFe_4O_7 (γ -фаза) существенно завышена (что очевидно следует из результатов более поздних работ). Однако о существовании области твёрдых растворов в этой области диаграммы свидетельствуют и другие авторы (в частности [114]). При этом две ранее предпринятых попытки термодинамического описания этой системы [113,114] не учитывали возможность существования твёрдых растворов. Результаты собственных исследований авторов работы [114] привели их к выводу о том, что удовлетворительным способом описания средней сложнооксидной фазы является формула $\text{Pb}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{17}$. Однако в пользу такого вывода приводятся данные только об одной экспериментальной точке (68 мол. % Fe_2O_3 , 875 °С) и при этом вывод противоречит данным [111,113], в соответствии с которыми в равновесии с расплавом существует γ -фаза, состав которой в случае реализации двухфазного равновесия лучше описывается формулой PbFe_4O_7 . Поэтому в нашей работе мы считали допустимым приближённо описывать данную фазу именно этой формулой.

К дискуссионным вопросам относится и вопрос о температурах фазовых превращений с участием двойных оксидов. О разбросе имеющихся в литературе значений температур позволяют судить данные таблицы 14.

Для уточнения границ γ -фазы, а также для уточнения температурных интервалов стабильного существования двойных оксидов, вероятно, необходимы будут дополнительные исследования, однако построенная в ходе настоящей работы фазовая диаграмма даже в таком виде может быть востребована при анализе технологии выращивания монокристаллов $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ из оксидных расплавов.

Таблица 14 – Данные о температурах инвариантных равновесий

Инвариантное равновесие	Расчёт	[111]	[113]	Расчет [114]	[120] согласно [114]
$\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 \leftrightarrow \text{PbO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$	650	650	–	680	–
Расплав $\leftrightarrow \text{PbO} + \text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	759	730	760	774	780
$\gamma \leftrightarrow \text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	750	750	750	780	–
$\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19} \leftrightarrow \gamma + \text{Fe}_2\text{O}_3$	760	760	–	800	–
Расплав + $\gamma \leftrightarrow \text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	869	910	870	870	870
Расплав + $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19} \leftrightarrow \gamma$	886	945	880	915	915
Расплав + $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$	1315	1315	1315	1301	1300

3.1.3. Фазовая диаграмма системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$

Различные фрагменты фазовой диаграммы системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ неоднократно были предметом экспериментального изучения. Так, Knick и Kohlmeyer [126] исследовали характер плавления системы, включающей Fe_2O_3 и NaFeO_2 , используя дифференциальный термический анализ. Плавление проводили в закрытых платиновых тиглях. Чтобы избежать

превращения Fe^{3+} в Fe^{2+} , в тигли постоянно вводили кислород. Авторы в своей работе не указали парциальное давление кислорода, но по их данным обнаружено частичное восстановление Fe_2O_3 до Fe_3O_4 , которое может произойти при парциальном давлении кислорода порядка 0,21 атм. Попытка исследовать богатую Na_2O часть системы, по-видимому, не удалась, потому что исходный материал (Na_2CO_3) не был полностью диссоциирован до Na_2O и CO_2 . К другим проблемам такого исследования относят растворимость CO_2 в богатых Na_2O расплавах и испарение Na_2O .

They [127] также изучил часть фазовой диаграммы с преобладанием оксида железа до 1473 К (1200 °С), используя метод достижения равновесия, последующей закалки и рентгенофазного исследования получившихся образцов. Согласно фазовой диаграмме, построенной Knick и Kohlmeyer [126], единственным стабильным промежуточным соединением является NaFeO_2 . С другой стороны, They выявил, что в богатой оксидом железа части фазовой диаграммы существуют два соединения: $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$ и NaFeO_2 . Известно также, что в богатой Na_2O части системы существует ещё шесть соединений $\text{Na}_{14}\text{Fe}_6\text{O}_{16}$, $\text{Na}_4\text{Fe}_2\text{O}_5$, Na_3FeO_3 , $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_{34}\text{Fe}_8\text{O}_{29}$ и Na_5FeO_4 . Вопрос о том, образование каких двойных оксидов следует учитывать при построении фазовой диаграммы системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, заслуживает тщательного исследования.

Известно, что NaFeO_2 имеет место в трех полиморфных модификациях: α , β и γ [127-133]. α - NaFeO_2 (s) с ромбоэдрической кристаллической структурой от комнатной температуры до 870 К (597 °С) превращается в β - NaFeO_2 (s2) с устойчивой орторомбической структурой, которое стабильно до 1270 К (997 °С), когда β - NaFeO_2 превращается в γ - NaFeO_2 (s3) с тетрагональной структурой. γ модификация в конечном счете плавится при 1620 К (1347 °С).

В работах Grey и Li [134] и Grey и др. [135] сообщается об образовании четвертой полиморфной модификации (δ) с кубической кристаллической структурой, устойчивой от 1498 К (1225 °С) до температуры плавления 1620 К (1347 °С). Однако в нашей работе было учтено существование только трёх модификаций NaFeO_2 (α , β и γ) из-за отсутствия термодинамических данных (таких, например, как энтальпия перехода от γ до δ). Если δ - NaFeO_2 существует, его термодинамические свойства, по-видимому, будут очень близки к термодинамическим свойствам γ - NaFeO_2 , поэтому такое приближение не будет вносить существенных искажений в результаты моделирования.

Margrave и Grimley [136] измеряли теплоёмкость NaFeO_2 в пределах от 298 К и до 1400 К (от 25 °С до 1127 °С) с использованием капельного калориметра. Christensen и др. [132] также измеряли высокотемпературную теплоёмкость с помощью капельного калориметра. В результате ими получены уравнения зависимости теплоёмкости от температуры для трех модификаций NaFeO_2 и жидкого NaFeO_2 . Полученные в двух работах результаты измерения энтальпии вполне коррелируют друг с другом. King [137] измерял низкотемпературную теплоёмкость NaFeO_2 в пределах от 53 К до 298 К (от -220 °С до 25 °С) с использованием адиабатического

калориметра, а также установил значение его энтропию при 298 К (25 °С) – 88,34 Дж/(моль·К). Энтальпия образования α - NaFeO_2 при 298 К (25 °С) была измерена Koehler и др. [133]. Несколько исследователей, использующих метод измерения ЭДС, исследовали энергию Гиббса образования NaFeO_2 . Однако сопоставление результатов этих работ, выполненное в работе [138], показывает, что результаты измерения ЭДС по неизвестным причинам совершенно несовместимы друг с другом.

В работе [138] выполнен тщательный анализ существующего объёма данных о системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$. Авторы [138] принимали, что стандартная энтропия образования α - NaFeO_2 при 298 К (25 °С) была наиболее надёжно установлена исследованием, проведенным King [137]. Moosavi-Khoonsari и Jung предположили, что теплоемкости всех трех модификаций NaFeO_2 являются одинаковыми, поскольку известные данные по теплоемкостям не показывают существенных различий. При оценке теплоемкости использовали все низкотемпературные данные о ней, полученные Кингом, и данные по теплоемкости, собранные Margrave и Grimley, а также Christensen и др. Энтальпии перехода от α к β (около 0 кДж / моль) и от β к γ (2,177 кДж/моль) были определены на основе экспериментальных данных, представленных Christensen и др. Впоследствии, на основе этих данных, была вычислена энергия Гиббса NaFeO_2 . Стандартную энтальпию образования при 298 К (25 °С) определяли на основании калориметрических данных, полученных Koehler и др. [133] и данных об энергии Гиббса, полученных с учётом результатов измерения ЭДС. Экспериментальные данные Koehler и др. коррелируют с данными ЭДС, собранными Yamaguchi и др. [139]. Другие данные, полученные в результате измерения ЭДС, не согласуются с энтальпией образования при 298 К (25 °С), сообщенной Koehler и др. Именно поэтому авторы [138] считают данные [139] наиболее точными по сравнению с другими результатами измерения ЭДС.

Относительно стехиометрического состава $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$ в литературе найдены расхождения. They [127], El-Shobaky и др. [130], Zhang и др. [140] определили его как $\text{Na}_{10}\text{Fe}_{16}\text{O}_{29}$, в то время как Rooymans [141], Romers и др. [142], Makukhin и др. [143], Yamaguchi и др. [139], Kale и Srikanth [144] определили его как $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$. Опираясь на данные рентгенофазового анализа, Rooymans [141] сообщил, что $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$ кристаллизуется в моноклинной системе. Позднее это было подтверждено Romers и др. [142] и сделано утверждение, что пространственная группа этой фазы $C2/c$. В литературе существуют также несоответствия относительно области температурной стабильности соединения $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$. В настоящем исследовании диапазон температурной стабильности был зафиксирован в соответствии с диаграммой состояния, изученной They [127]. Нижний предел температуры стабильности этого соединения, измеренный They, очень близок к данным работы, выполненной Kale и Srikanth [144] (они не указали верхний температурный предел области стабильности).

Энергию Гиббса образования $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$ из входящих в ее состав оксидов изучали с использованием измерений ЭДС [127,140,144]. Makukhin и др. [143] также исследовали энергию Гиббса образования $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$ при

переходе от β - NaFeO_2 к Fe_2O_3 с помощью измерений ЭДС в интервале температур между 1223 К и 1373 К (950 °С и 1100 °С). Однако результаты расчёта энергии Гиббса образования $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$, определенные на основе данных об ЭДС, полученных разными авторами, совершенно несовместимы друг с другом. Результаты Zhang и др., а также Kale и Srikanth подобны, но в значительной степени отличны от данных Yamaguchi и др. Так как Zhang и др. [140] рассматривали существование соединения $\text{Na}_{10}\text{Fe}_{16}\text{O}_{29}$, полученное ими значение энергии Гиббса следует делить на 3, чтобы получить сопоставимую с другими данными энергию Гиббса $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$. В нашем исследовании теплоемкость $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$ была определена из суммы теплоемкостей 1,5 Na_2O и 2,5 Fe_2O_3 , а затем ΔH°_{298} и S°_{298} были оптимизированы так, чтобы было обеспечено корректное воспроизведение области термической стабильности на фазовой диаграмме.

Отметим, что экспериментальная теплоемкость NaFeO_2 была очень близка к сумме теплоемкостей 0,5 моль Na_2O и 0,5 моль Fe_2O_3 . Это указывает на то, что оценка теплоемкости соединения по теплоемкости его составляющих оксидов является в данном случае вполне приемлемой. Оптимизированная энергия Гиббса очень близка к результатам, собранным Yamaguchi и др. В то же время в работе [138] отмечена невозможность воспроизведения температурных зависимостей, полученных по данным ЭДС, измеренных Kale и Srikanth, а также и Zhang и др. при расчёте фазовой диаграммы.

С учётом данных рентгенофазового анализа Brachel и Норре [145] сообщили, что $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$ принадлежит к моноклинной пространственной группе $P2_1/c$. Stuve и др. [146] определил низкотемпературную теплоемкость $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$ для диапазона температур от 6 К до 310 К (от -267 °С до 37 °С) с использованием адиабатического калориметра. Авторы [146], используя калориметр, также измеряли ΔH°_{298} образования этого соединения из входящих в него оксидов, а также теплоёмкость от 298 К до 1200 К (от 25 °С до 927 °С) с использованием капельного калориметра. На основе этих данных были вычислены ΔH°_{298} , S°_{298} , а также стандартная энергия Гиббса образования этого соединения.

Оценивая представленную в работе [138] совокупность данных было принято решение считать наиболее достоверными данные Stuve и др. Именно из этой работы были заимствованы данные S°_{298} к по $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$ (437,96 Дж/моль-К). Низко- и высокотемпературные зависимости теплоемкостей $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$, измеренные Stuve и др. [146], использовали для получения функции теплоемкости для высоких температур. Использование данных [146] относительно ΔH°_{298} без каких-либо модификаций, приводит к результатам расчёта, которые противоречат данным о фазовой диаграмме. Поэтому данные о ΔH°_{298} $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$ были скорректированы.

Об образовании Na_3FeO_3 сообщали разные исследователи [147-152]. Его кристаллическую структуру изучали с помощью рентгеновской дифрактометрии. Низкотемпературная модификация (α) принадлежит к моноклинной пространственной группе $P2_1/n$, а высокотемпературная форма (β) – к моноклинной пространственной группе Ia . Используя методы

ДТА и ТГ, Sofin и Jansen [152] установили, что разложение того соединения происходит при 1023 К (750 °С).

Huang и др. [153] выполняли высокотемпературное масс-спектроскопическое исследование реакции: $\text{Na}_4\text{FeO}_3 = \text{Na}_3\text{FeO}_3 + \text{Na}_{(\text{газ})}$.

На основе результатов измерения давления паров натрия и ранее опубликованных данных по энергии Гиббса Na_4FeO_3 они получили энергию Гиббса образования Na_3FeO_3 . Lindemer и др. [154] оценили энтальпию образования Na_3FeO_3 при 298 К (25 °С). Авторы работы [138] в своём исследовании использовали для определения энергии Гиббса Na_3FeO_3 экспериментальные данные Huang и др. Теплоемкость Na_3FeO_3 была оценена по сумме теплоемкостей ее составляющих оксидов (1,5 моль Na_2O и 0,5 моль Fe_2O_3). ΔH°_{298} образования и S°_{298} этого соединения были скорректированы для воспроизведения экспериментальных данных на фазовой диаграмме. В частности, S°_{298} для Na_3FeO_3 был изменён с 165,56 Дж/моль·К до 133,43 Дж/моль·К для воспроизведения экспериментальных данных. Как видно из фазовой диаграммы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, разложение Na_3FeO_3 происходит при температуре около 779 °С, что приемлемо коррелирует с результатами Sofin и Jansen [152].

Известно, что ряд авторов указывают на существование в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ еще пяти соединений. Однако для этих соединений совершенно отсутствуют данные о термодинамических характеристиках.

Brachtel и Норре [155] сообщили, что Na_5FeO_4 имеет орторомбическую кристаллическую структуру, характеризуемую пространственной группой *Pbca*. Furukawa и др. [156] и Huang и др. [150] сообщили, что это соединение существует даже при низких давлениях кислорода. Однако ни области равновесной термической стабильности, ни термодинамические свойства для Na_5FeO_4 экспериментально определены не были.

Collongues and They [129], Hua и др. [157] и Huang и др. [153] сообщали об образовании $\text{Na}_4\text{Fe}_6\text{O}_{11}$, но не привели никаких данных о его кристаллической структуре. Huang и др. [153], используя масс-спектрометрию с эффузионным методом Кнудсена, изучили равновесное давление пара над смесью $2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{Fe}_2\text{O}_3$ в диапазоне температур от 913 К до 1023 К (от 640 °С до 750 °С) и определили ΔH°_{298} $\text{Na}_4\text{Fe}_6\text{O}_{11}$. Авторы предполагали, что эта твердая фаза будет устойчивой при высоких температурах (>1270 К (997 °С)) и будет проходить разложение на другие оксиды, такие как $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$ и NaFeO_2 при низких температурах. Однако точные границы термической стабильности этого соединения не были определены. Существование этой фазы выше 1270 К (997 °С) не коррелирует с экспериментальными результатами Zhang и др. [140], El-Shobaky и др. [130], Yamaguchi и др. [139]. Поэтому можно считать правдоподобным предположение, что эта фаза неустойчива при парциальных давлениях кислорода до 1 атм.

Соединения $\text{Na}_4\text{Fe}_2\text{O}_5$ и $\text{Na}_{14}\text{Fe}_6\text{O}_{16}$ были синтезированы, а их кристаллические структуры были определены Brachtel и Норре [158-160] с использованием рентгеновской дифракции. Первое соединение относят к моноклинной пространственной группе $P2_1/n$, а другое – к триклинной PI пространственной группе. При этом для указанных соединений не были

экспериментально изучены термодинамические свойства, а также области термической устойчивости. Tschudy [147], а также Лыкасов и Павловская [161] сообщали об образовании $\text{Na}_{34}\text{Fe}_8\text{O}_{29}$ (стехиометрия которого очень близка к $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$) и NaFe_5O_8 , соответственно. Однако экспериментальных данных об их кристаллических структурах, термодинамических свойствах и областях температурной стабильности нет. Поэтому при построении диаграммы возможность образования соединений $\text{Na}_{34}\text{Fe}_8\text{O}_{29}$, $\text{Na}_{14}\text{Fe}_6\text{O}_{16}$, $\text{Na}_4\text{Fe}_2\text{O}_5$ и NaFe_5O_8 не учитывали.

Построенная в данной работе фазовая диаграмма системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ представлена на рисунке 27. На этом же рисунке представлены наиболее важные экспериментальные результаты, полученные различными авторами и представленные в литературных источниках [126,127,132,133,137,139,140,142,144,146,162,163].

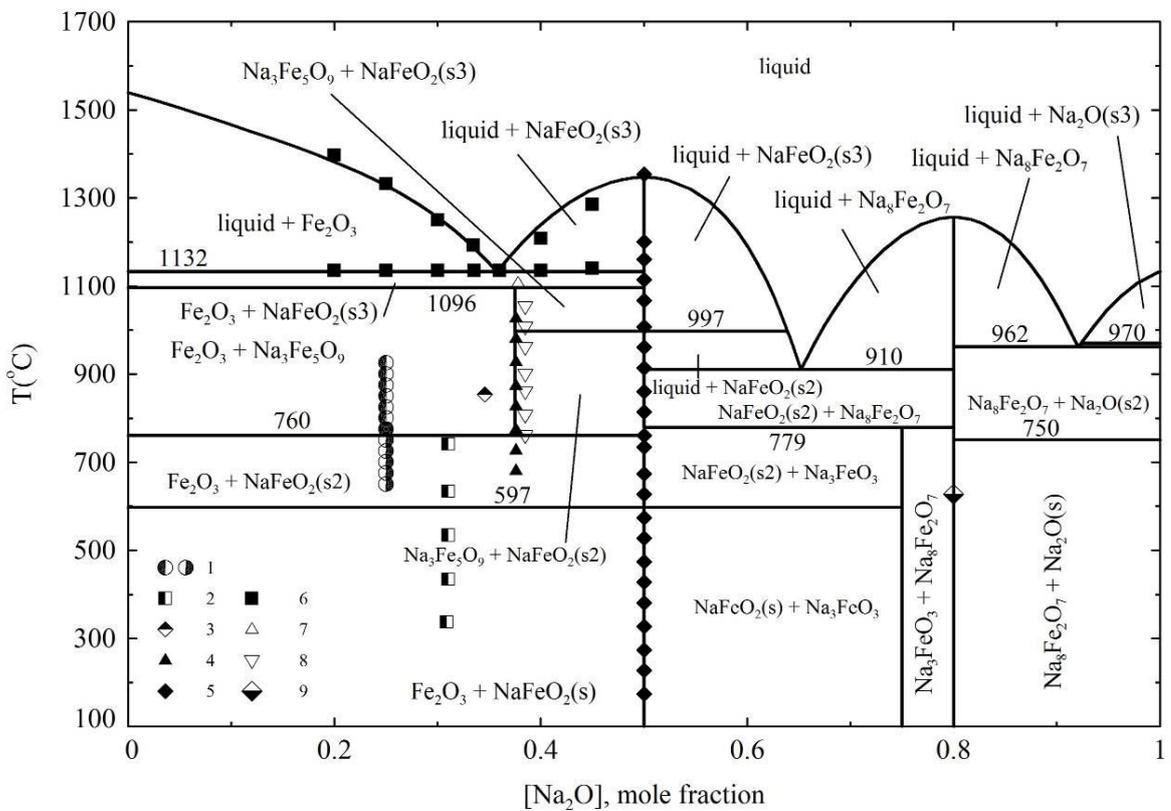


Рисунок 27 – Фазовая диаграмма системы $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ с нанесёнными результатами некоторых экспериментов, описанных в литературе: 1 – [144]; 2 – [140], равновесие Fe_2O_3 с NaFeO_2 ; 3 – [140], равновесие Fe_2O_3 с $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$; 4 – [139]; 5 – [127,132,133,137,162,163], NaFeO_2 ; 6 – [126]; 7 – [142]; 8 – [127]; 9 – [146]

Как можно увидеть на рисунке 27, экспериментальные данные Knick и Kohlmeier [126] были хорошо воспроизведены в нашем исследовании. Область термической стабильности и фазовый переход твердых стехиометрических соединений были определены на основе различных исследований, как показано на фазовой диаграмме. Следует отметить, что положение линии ликвидуса в области, богатой Na_2O , не основано на достоверные экспериментальные данные из-за отсутствия таковых.

В литературе представлена одна попытка расчёта фазовой диаграммы системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$. Авторы работы [138] использовали для моделирования

оксидного расплава модифицированную квазихимическую модель (MQM) [164]. Основное отличие диаграммы, представленной в данной работе, от диаграммы, приводимой авторами [138] – положение линии ликвидуса на участке $\text{NaFeO}_2\text{--Na}_2\text{O}$, относительно которой, как уже было сказано выше, экспериментальные данные отсутствуют.

3.1.4. Фазовая диаграмма системы $\text{BaO--Na}_2\text{O}$

В настоящее время в литературе отсутствуют какие бы то ни было экспериментальные данные относительно положения линии ликвидуса в системе $\text{BaO--Na}_2\text{O}$. Вероятно, это связано с трудностями экспериментального изучения расплавов на основе Na_2O в силу их летучести и агрессивности по отношению к материалам тиглей, которые традиционно считают инертными. Кроме того, нет оснований считать, что в данной системе существуют двойные оксиды (поскольку оба оксида, образующих систему, являются сильно основными), а величина энергии взаимодействия между разнородными положительными ионами в катионной подрешётке этой системы вряд ли сильно отличается от энергии взаимодействия между однородными катионами. Очевидно, такого рода соображения позволили авторам-составителям баз данных FToxid и FTnucl использовать для описания расплавов системы $\text{BaO--Na}_2\text{O}$ "нулевое" приближение, т.е. предположение, согласно которому параметры используемой модели равны нулю.

На рисунке 28 представлена фазовая диаграмма системы $\text{BaO--Na}_2\text{O}$, рассчитанная исходя из предположения, что параметры используемой в настоящей работе модели равны нулю. Именно такое приближение было использовано в дальнейших расчётах для трёхкомпонентной системы $\text{BaO--Fe}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O}$.

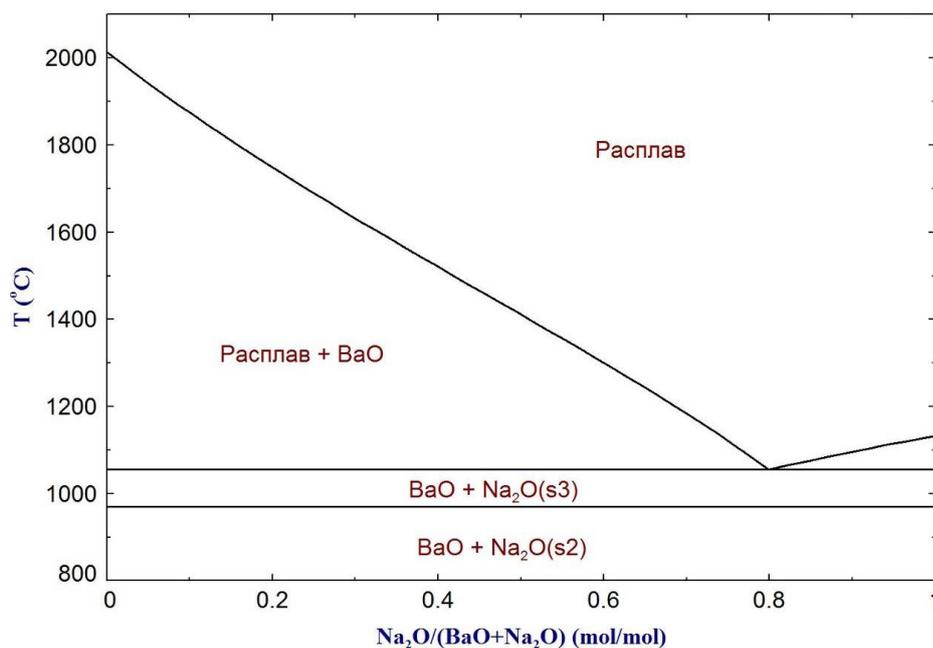


Рисунок 28 – Фазовая диаграмма системы $\text{BaO--Na}_2\text{O}$

3.1.5. Фазовая диаграмма системы BaO–PbO

Экспериментальных данных о фазовой диаграмме системы BaO–PbO в литературе не представлено. По аналогии с системой BaO–Na₂O можно было бы ограничиться расчетом фазовых равновесий в системе BaO–PbO в "нулевом" приближении, однако по ряду причин такой подход в данном случае нецелесообразен. Это связано с необходимостью тщательного описания оксидного расплава, вызванной потребностями анализа процессов, происходящих в системе BaO–Fe₂O₃–PbO в очень широких диапазонах концентраций и температур.

В настоящей работе изучена область низкотемпературных расплавов системы BaO–PbO с преобладанием оксида свинца. Для этого использованы два подхода. Во-первых, с помощью печи сопротивления исследовали температуры плавления и гомогенизации предварительно подготовленных смесей оксида свинца и карбоната бария заданного состава. После охлаждения образцы подвергали рентгеноспектральному исследованию с целью определения полноты разложения карбоната бария. Показано, что во всех образцах в условиях эксперимента произошло полное разложение карбоната, в пользу чего свидетельствует факт отсутствия в них углерода. Также для определения температуры точки эвтектики было проведено исследование образца методом ДТА. Результаты моделирования вместе с результатами проведённых экспериментов представлены на рисунке 29.

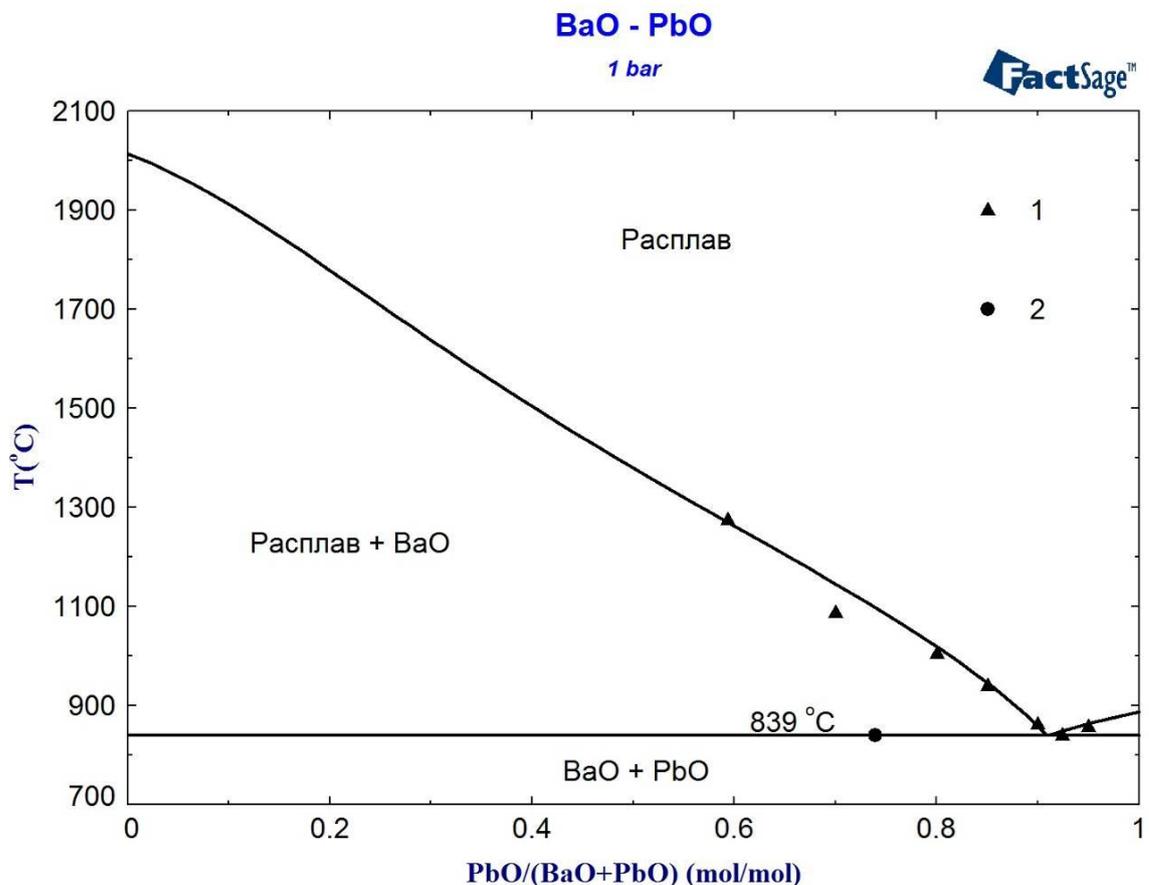


Рисунок 29 – Фазовая диаграмма системы BaO–PbO. Экспериментальные данные настоящей работы: 1 – температура гомогенизации расплава; 2 – ДТА

3.1.6. Фазовая диаграмма системы BaO–B₂O₃

Среди систем, образованных оксидом бора и оксидами щелочных и щелочноземельных металлов, система BaO–B₂O₃ изучена достаточно хорошо, несмотря на значительные трудности, с которыми связано экспериментальное изучение боратных расплавов.

Существует заметный разброс имеющихся в литературе экспериментальных данных по системе BaO–B₂O₃. Levin и McMurdie [165] были первыми, кто представил относительно полную фазовую диаграмму BaO–B₂O₃. Авторами были найдены четыре соединения – BaO·4B₂O₃, BaO·2B₂O₃, BaO·B₂O₃ и 3BaO·B₂O₃. Измерения температуры были позже уточнены Levin и Ugranic [166]. Кроме того, Hamilton и др. [167] установили несколько точек на линии ликвидуса в этой системе и полученные ими результаты, как правило, соответствуют данным [166].

Многие исследователи внесли свой вклад в развитие области несмешиваемости двух жидкостей в системе BaO–B₂O₃ [168-172]. К сожалению, существуют серьезные расхождения между представленными данными, а разброс результатов определения критической температуры находится в диапазоне размером более чем 200 °С. Это демонстрирует, прежде всего, насколько велики экспериментальные трудности изучения этой системы в области купола расслаивания.

Термодинамические данные для системы BaO–B₂O₃ очень ограничены. В работе [173] определены теплоемкости стекловидного и кристаллического BaO·2B₂O₃ и BaO·4B₂O₃. В [174] представлены результаты измерения энтальпии смешения жидкости при 1551 К. Авторы [166] первоначально сообщали, что BaB₂O₄ (BaO·B₂O₃) претерпевает α/β превращение (α – высокотемпературная модификация) при температуре между 100 °С и 400 °С. Однако в работе [175] приведено значение температуры этого процесса 925 °С ± 5 °С. Это подтвердили и более поздние исследования: 920 °С ± 10 °С [176] и 925 °С [177]. Также в работе [177] была определена метастабильная температура плавления β-BaB₂O₄ – 1372 К. Эта температура очень близка к температуре плавления α-BaB₂O₄ (1378 К), что указывает на небольшую разницу в термодинамических свойствах этих двух модификаций.

Нельзя обойти вниманием и вклад отечественных исследователей в изучение системы BaO–B₂O₃. Авторами работ [178-182] получено большое количество экспериментальных точек, прежде всего, в области равновесия оксидного расплава с BaB₂O₄. В этих работах установлено, что в исследуемой системе существуют ещё четыре соединения: 4BaO·B₂O₃, 5BaO·2B₂O₃, 2BaO·3B₂O₃ и 2BaO·5B₂O₃. Разложение 4BaO·B₂O₃ и 2BaO·3B₂O₃ происходит ниже области равновесия с оксидным расплавом, плавление 5BaO·2B₂O₃ – перетектическое, а 2BaO·5B₂O₃ – конгруэнтное. Также в [178] опубликованы сведения об обнаружении еще одной метастабильной фазы у соединения BaO·2B₂O₃ (характер плавления конгруэнтный). В ходе данного диссертационного исследования существование перечисленных фаз не

учитывало, поскольку сам факт их существования нельзя считать вполне подтверждённым, по этим соединениям нет сколько-нибудь надёжных термодинамических данных, а, кроме того, области температур и концентраций диаграммы, на которые оказывало бы существенное влияние наличие перечисленных соединений с точки зрения целей настоящего исследования, не представляют интереса.

Рассчитанная фазовая диаграмма системы $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ представлена на рисунке 30.

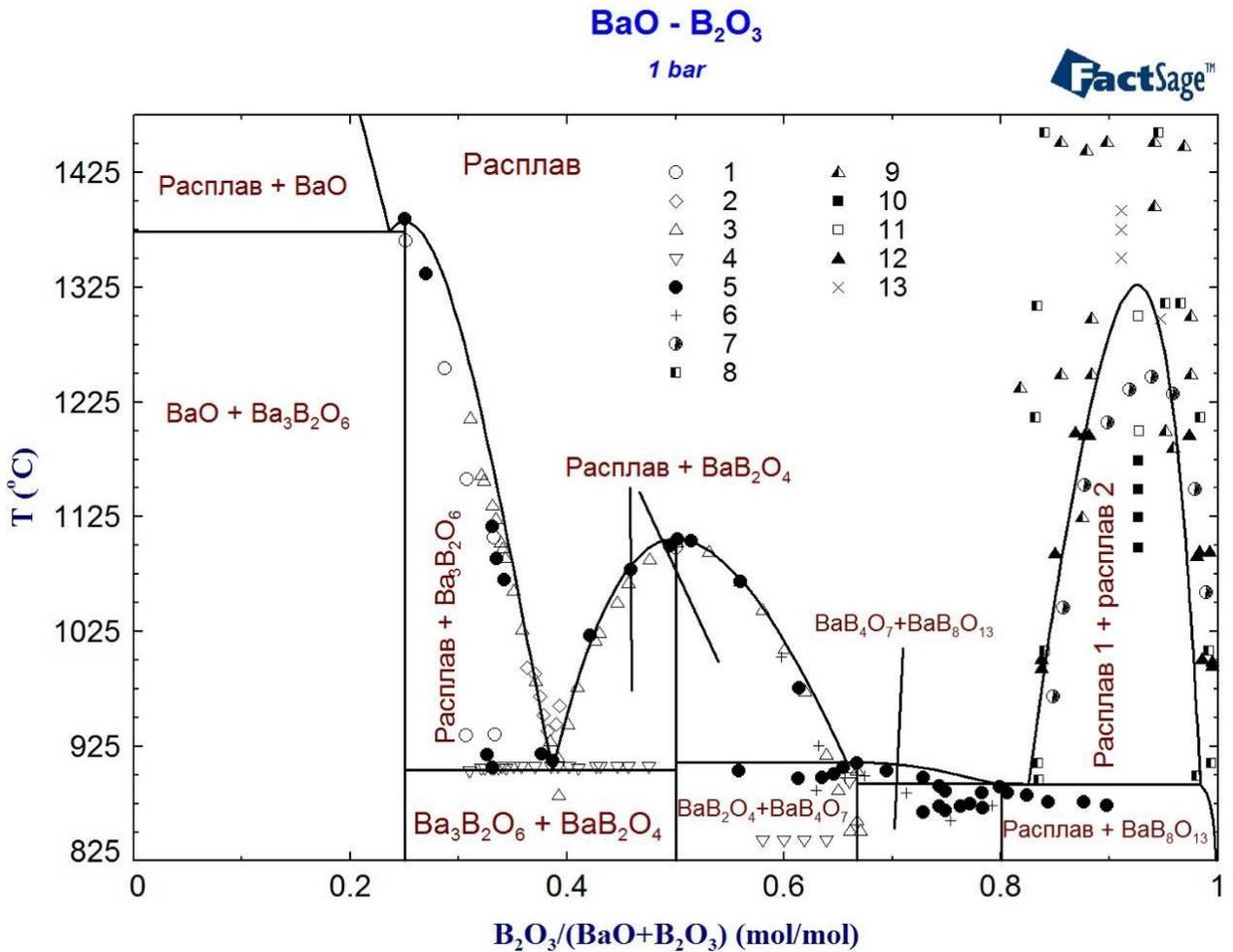
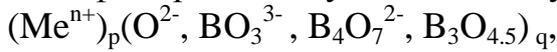


Рисунок 30 – Фазовая диаграмма системы $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$. Экспериментальные данные: 1 – [182], ДТА; 2 – [182], VPA; 3 – [178,179], ВФА; 4 – [178,179], ТА; 5 – [165,166]; 6 – [167]; 7 – [171,172], граница; 8 – [169], граница; 9 – [166,168], граница; 10 – [170], две фазы; 11 – [170], одна фаза; 12 – [172], две фазы; 13 – [171,172], одна фаза

Сложная структура аморфной боратной фазы приводит к многочисленным трудностям при выборе модели жидкости для описания боратных систем. Говоря о попытках термодинамического описания фазовой диаграммы этой системы, следует сказать о работах Q. Chen [183]. В первой работе автор использовал ту же модель (модель ионной жидкости), что и в представленной работе. Был задействован двухподрешеточный её вариант, причём для описания расплавов была предложена следующая формула:



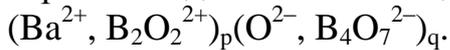
Такой вариант модели позволил удовлетворительно описать систему с барием, а также систему с кальцием. Однако при описании системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ у авторов [184] возникли серьёзные затруднения, поэтому авторы [23] модифицировали эту модель следующим образом:



где Me^{n+} представляет собой катион металла.

Впоследствии этот же вариант модели был использован коллективом с участием Q. Chen [185] для нового описания системы $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$. Эта работа была проведена, прежде всего, с целью получения унифицированной модели для различных боратных расплавов (в рамках этого же подхода была проведена переоценка моделирования системы $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ [187]). По словам авторов, хотя полученные при использовании второго варианта результаты не отличаются значительно от предыдущих расчетов, заметны некоторые улучшения, особенно в области расслоения на две жидкости.

В нашей работе, как уже было сказано ранее, использовали следующий вариант модели ионной жидкости:



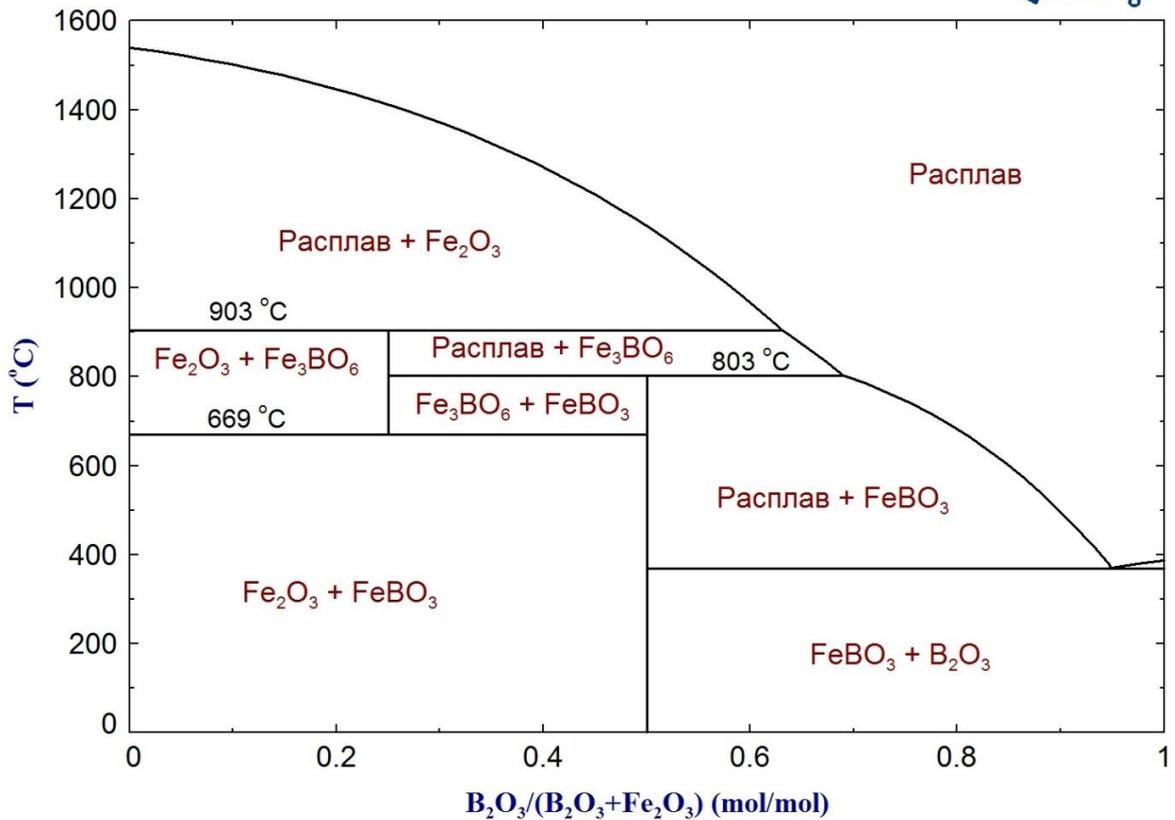
Судить о возможностях такого подхода позволяет рассчитанная фазовая диаграмма этой системы, представленная на рисунке 30.

3.1.7. Фазовая диаграмма системы $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$

До настоящего времени в литературе, посвящённой исследованию системы $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$, не приведено никаких термодимических данных. Joubert и др. [188] в своей работе изучали стабильность двух соединений – Fe_3VO_6 и FeVO_3 . Изучению образования этих соединений в диапазоне температур от 670 °С до 900 °С была посвящена и работа Makram и др. [189]. Исследователи обнаружили, что температуры разложения этих соединений несколько ниже, чем были найдены Joubert и др. [188].

В работе [190] Selcuk исследовал границы областей существования твердых и жидких фаз в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$. Представленная в этой работе картина фазовых равновесий имеет существенные отличия от результатов работ Joubert и Makram. Согласно Selcuk [190] соединения Fe_3VO_6 и FeVO_3 в системе отсутствуют, и при этом было обнаружено новое соединение – $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_9$, о котором ранее не было известно. Таким образом, фазовая диаграмма, полученная в работе [190], не соответствует представленным в работах [188] и [189] результатам.

В работе [191] для описания оксидного расплава $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ использовано идеальное приближение, что, согласно авторам, достаточно для целей проведённого ими исследования. Проведённые нами расчёты показывают, однако, что данный подход недостаточен для построения фазовой диаграммы. Поэтому набор используемых для моделирования диаграммы $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ был оптимизирован. Диаграмма системы $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$, представлена на рисунке 31. Оптимизация была проведена с учётом данных работы [189].

Рисунок 31 – Фазовая диаграмма системы $Fe_2O_3-B_2O_3$

3.1.8. Фазовая диаграмма системы $PbO-B_2O_3$

Система $PbO-B_2O_3$ представляет интерес с точки зрения производства керамических глазурей, а также некоторых стёкол, поэтому неоднократно была предметом исследований. Фазовая диаграмма этой системы впервые построена по экспериментальным данным Geller и Bunting в работе [192]. Позднее эту систему неоднократно изучали экспериментально. Особенный интерес экспериментаторов вызывала область расслаивания на два расплава, существующая в этой системе при содержаниях оксида бора порядка 2–22 мол. % [193-197]. В работе [198] сделана попытка термодинамического описания расслаивания в этой системе (наряду с рядом других систем). Несмотря на значительное число проведённых исследований, положение купола расслаивания на фазовой диаграмме нельзя считать вполне установленным. Температура основания купола, приводимая разными авторами, лежит в пределах от 600 °C [194] до 740 °C [192]. При этом во всех работах критическая точка лежит между 775 и 800 °C. Задачи настоящей работы определяют интерес, прежде всего, к области этой диаграммы, в которой концентрация оксида свинца выше 25 мол. %, а температуры выше 800 °C. Поэтому при оптимизации параметров для расчёта диаграммы внимание было сосредоточено на адекватном термодинамическом описании скорее этой области, без учёта спорных вопросов о положении области расслаивания (рисунок 32).

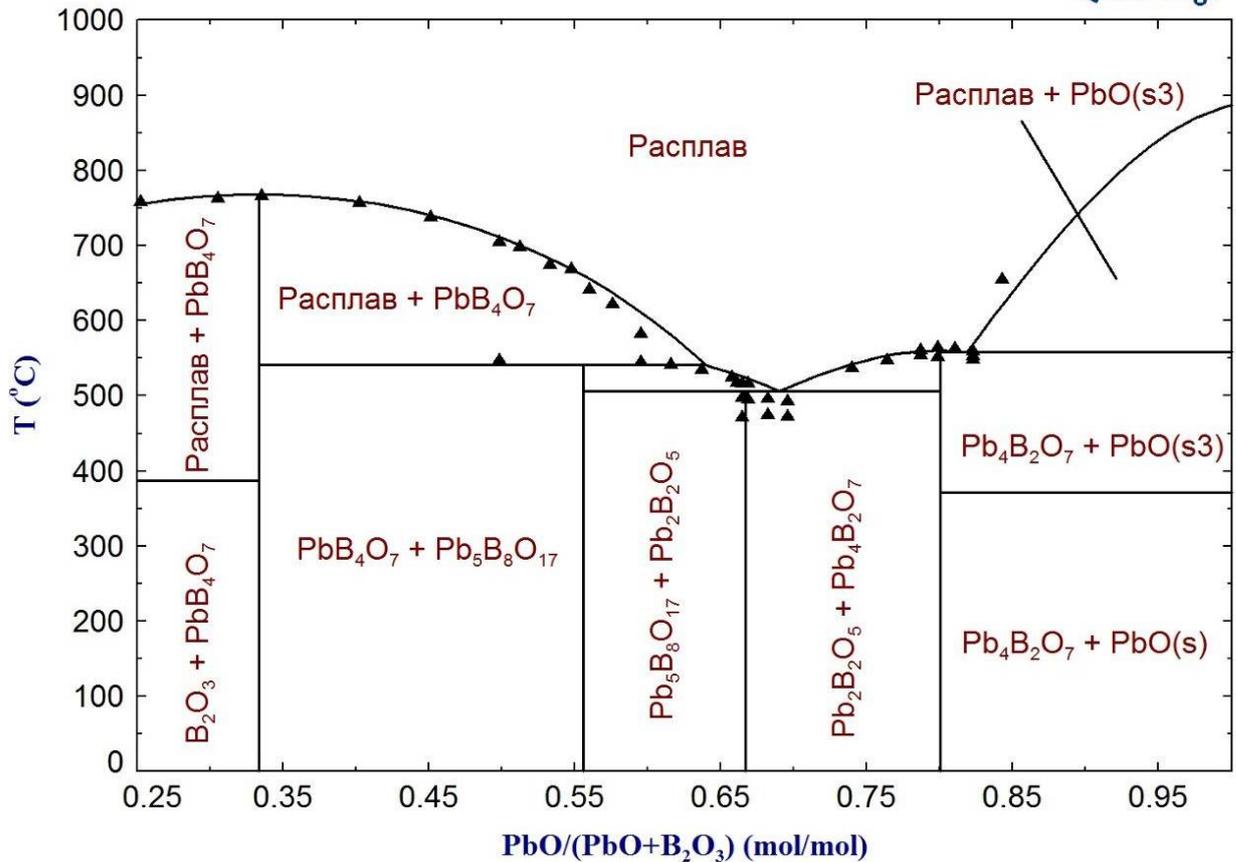


Рисунок 32 – Фазовая диаграмма системы PbO–B₂O₃. Экспериментальные данные [192]

Представленные на рисунке 32 экспериментальные данные позволяют судить о том, насколько корректно описаны результаты работы Geller и Bunting [192].

Линия ликвидуса при всех составах исследуемой системы лежит ниже температуры 900 °С, то есть практически на границе или ниже границы области, которая вызывает интерес с точки зрения выращивания монокристаллов гексаферрита. Однако удовлетворительное качество описания фазовых равновесий требует корректного описания взаимодействий, реализующихся в расплаве PbO–B₂O₃, а такой расплав, как будет показано далее, может служить основой для расплава, из которого могут быть выращены монокристаллы. В такой ситуации задача корректного моделирования расплава весьма актуальна.

На рисунке 33 представлены результаты расчёта парциального давления PbO в системе PbO–B₂O₃ в зависимости от состава и температуры для температур выше 900 °С. Анализ представленных результатов позволяет, помимо прочего, предсказать, в какой степени можно влиять на летучесть оксида свинца, варьируя температуру и/или долю добавленного в расплав оксида бора. Так, содержание оксида бора 20 мол. % снижает парциальное давление оксида свинца при температуре 1260 °С в два раза.

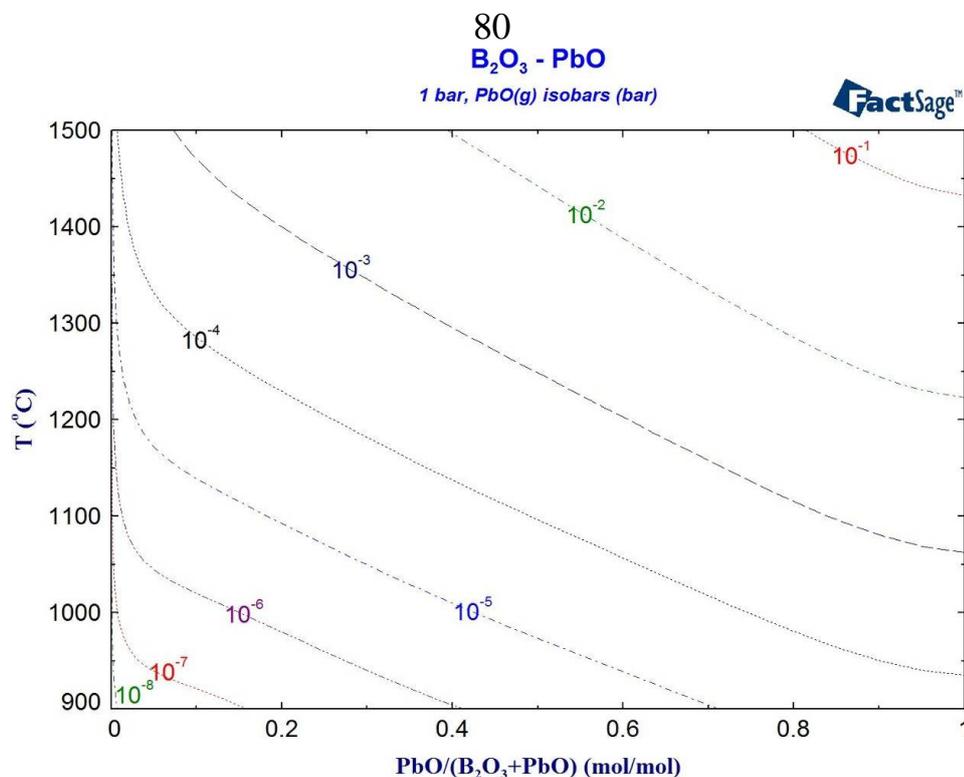


Рисунок 33 – Результат расчёта парциального давления PbO в системе PbO–B₂O₃ в зависимости от состава и температуры

3.2. Фазовые равновесия, реализующиеся в системах с числом компонентов три и более

3.2.1. Фазовые равновесия в системе BaO–Fe₂O₃–FeO

Фазовые равновесия, реализующиеся в системах вида BaO–Fe₂O₃–Me_(n)O–..., в настоящем исследовании рассмотрены без учёта возможности существования железа в форме двухвалентных ионов. В то же время нельзя априори исключать, что превращение $Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$ может иметь место в заметных объёмах и в результате может повлиять на процесс кристаллизации расплавов. В связи с этим целесообразным является экспериментальное уточнение некоторых характеристик фазовой диаграммы системы BaO–FeO_x в области концентраций системы, прилежащей к BaFe₁₂O₁₉.

Для определения характера плавления BaFe₁₂O₁₉ был проведен высокотемпературный эксперимент по контролируемой кристаллизации расплава стехиометрического состава. В качестве исходных компонентов использовали BaCO₃ и Fe₂O₃. Все процессы проводили в атмосфере воздуха. После предварительного прокаливании компонентов шихту взвешивали и перетирали в агатовой ступе. Затем проводили предварительный отжиг при температуре 1100 °С в течение 3 ч. После предварительного отжига спеченный материал перетирали повторно в агатовой ступе и помещали в платиновую лодочку. Нагрев печи до температуры 1300 °С осуществляли со скоростью 500 °С/ч. После этого скорость нагрева снижали до 50 °С/ч и нагревали образец до 1600 °С. После выдержки в течение 1 часа при максимальной температуре печь охлаждали со скоростью 50 °С/ч до температуры 1300 °С. Затем печь выключали. Полученный слиток отделяли от платиновой лодочки.

Морфологическую структуру слитка и его химический состав исследовали на растровом электронном микроскопе Jeol JSM7001F, оснащенный энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным спектрометром Oxford INCA X-max 80 для элементного анализа.

На поверхности слитка были обнаружены четыре фазы – BaFe_2O_4 , $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$ и Fe_3O_4 . Основная фаза – $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$. Она представлена наиболее крупными первичными пластинчатыми кристаллами гексагональной огранки, достигающими в длину 1,5 мм и 0,1 мм в толщину (рисунок 34).

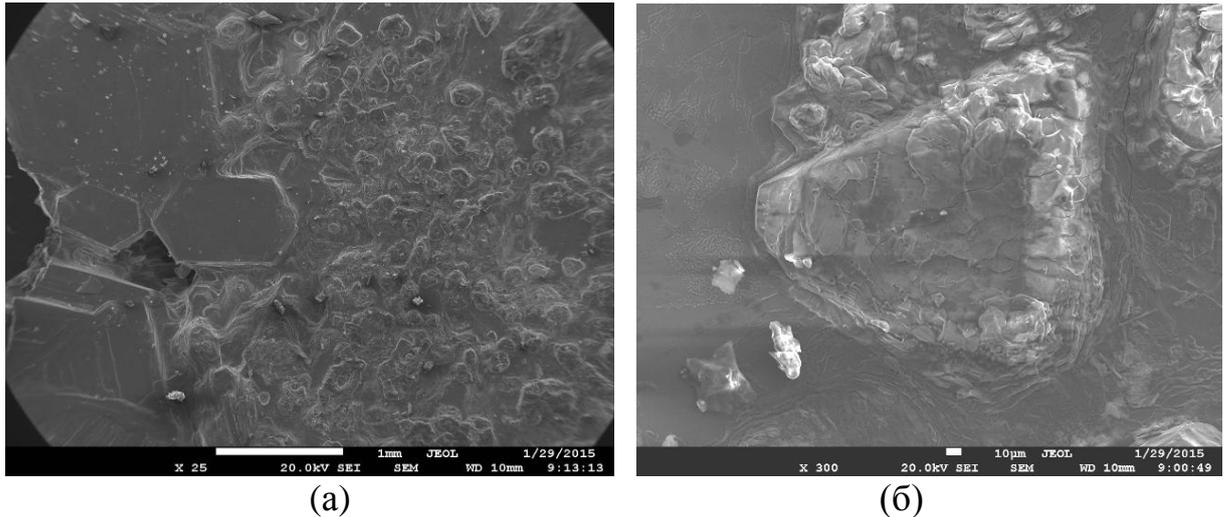


Рисунок 34 – Морфологическая структура областей кристаллизации фаз $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$ и Fe_3O_4 (изображения получены в режиме отраженных электронов): (а) в левой части – крупные первичные кристаллы $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$, в правой – мелкие первичные кристаллы Fe_3O_4 ; (б) увеличенный участок с первичными кристаллами Fe_3O_4

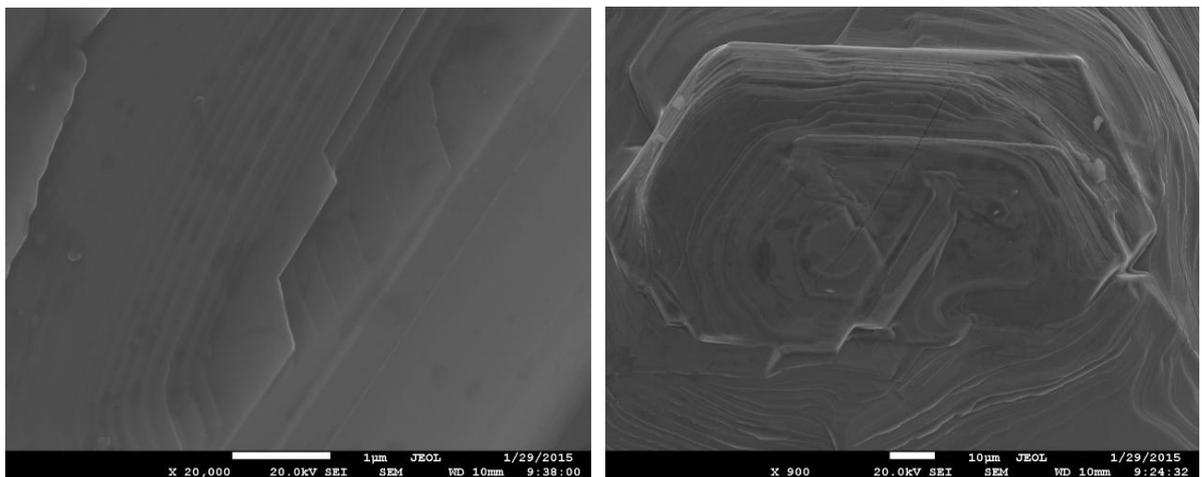


Рисунок 35 – Ступени роста и винтовые дислокации на поверхности монокристаллов $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$

Поверхность монокристаллов $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$ имеет дефекты в виде ямок, ступеней роста и винтовых дислокаций (рисунок 35). Тем не менее, исследование химического состава не выявило существенных отличий между такими участками (таблица 15). Измеренное соотношение Fe/Ba , равное 17,91, свидетельствует об образовании фазы $\text{BaFe}_2^{2+}\text{Fe}_{16}^{3+}\text{O}_{27}$ – феррита бария W типа. Такое предположение коррелирует с литературными

данными о разложении Fe_2O_3 до Fe_3O_4 при плавлении [93], с собственными рентгеновскими данными, подтверждающими присутствие Fe_3O_4 среди продуктов кристаллизации расплава. А также подтверждено характерным для монокристаллов кубической сингонии изометрическим габитусом с преобладанием октаэдрических граней.

Крупные первичные кристаллы $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$ содержат меньше примесей Al и Si, чем в сформированных из перитектической жидкости кристаллах $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (таблицы 16-17).

Таблица 15 – Химический состав пяти крупных первичных монокристаллов $\text{BaFe}_{18}\text{O}_{27}$ (ат. %)

Кристалл	O	Fe	Ba	Fe/Ba
1	61,4	36,57	2,03	18,01
2	61,89	36,1	2,01	17,96
3	61,59	36,35	2,06	17,65
4	61,64	36,32	2,04	17,80
5	61,5	36,49	2,01	18,15
Среднее	61,61	36,36	2,03	17,91

Результаты исследования поверхности слитка приведены на рисунке 36, компонентов эвтектики – в таблице 16 и на рисунке 37. Обнаружено, что малые примеси сравнительно кислых оксидов Al и Si предпочитают концентрироваться в фазе BaFe_2O_4 с более высоким содержанием оксида бария (таблица 16). Элементный состав был взят как среднее из значений, полученных по шести микроучасткам в каждой из трех колоний, расположенных в разных областях слитка, таким образом было проанализировано 18 микроучастков каждой из фаз.

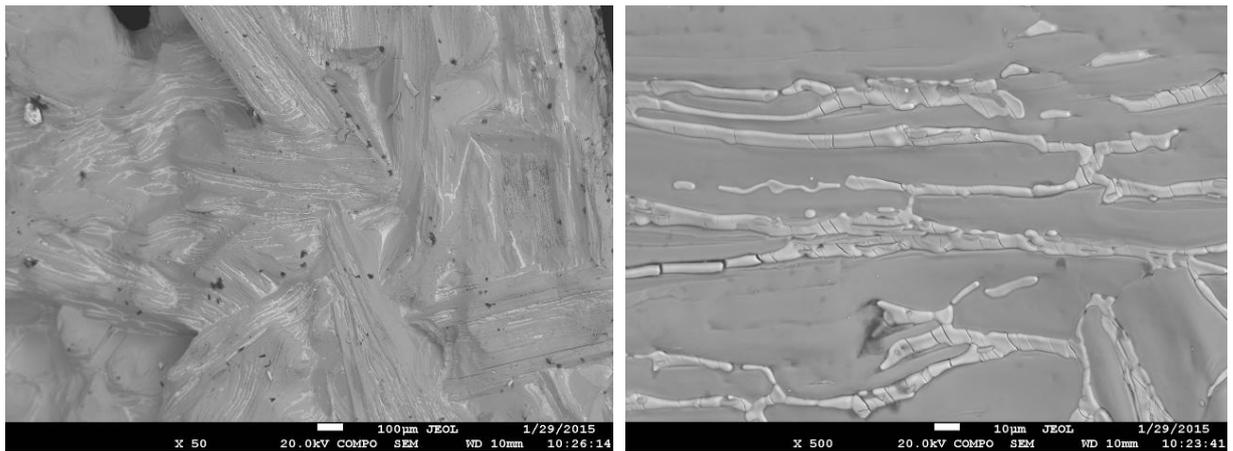


Рисунок 36 – Морфологическая структура пластинчатых колоний эвтектики $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ – BaFe_2O_4 (изображения получены в режиме отраженных электронов)

Таблица 16 – Состав фаз эвтектики $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ – BaFe_2O_4 , ат. %

Фаза	O	Na	Al	Si	Fe	Ba	Fe/Ba	(Fe+Al+Si)/Ba
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	57,34	0,00	0,28	0,13	38,77	3,54	10,90	11,02
BaFe_2O_4	55,38	0,15	0,48	0,73	28,45	14,80	1,92	2,01

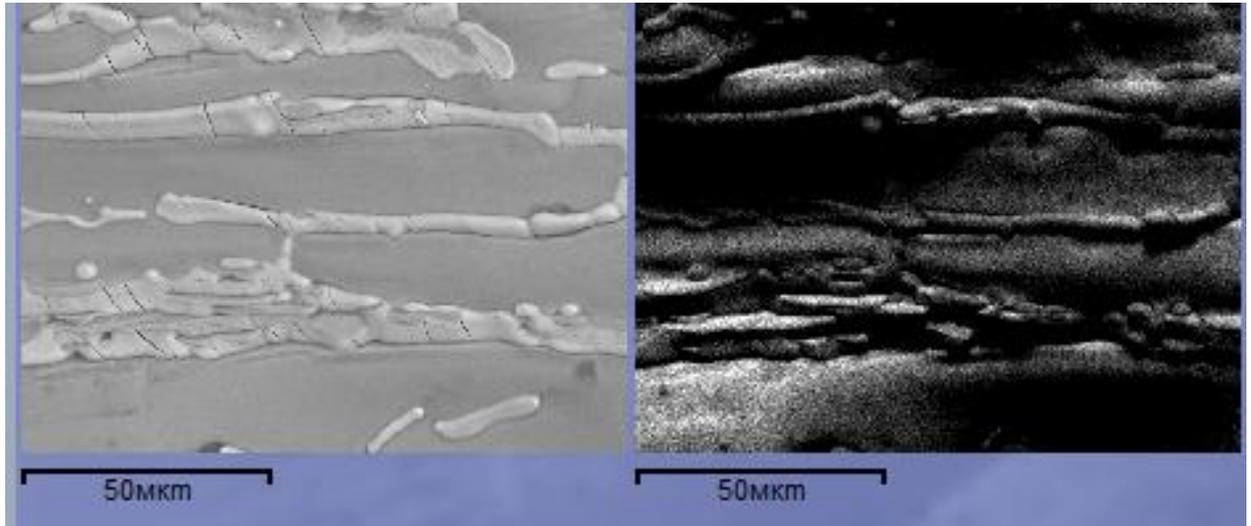


Рисунок 37 – Морфологическая структура эвтектики $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ – BaFe_2O_4

Составы в разных микроучастках хорошо согласуются между собой. Поскольку малые по размеру ионы алюминия и кремния замещают почти исключительно позиции железа, то при расчете отношения числа позиций железа и бария в формуле феррита следует суммировать атомные доли алюминия, кремния и железа $(\text{Fe}+\text{Al}+\text{Si})/\text{Ba}$. При этом состав BaFe_2O_4 с минимальным отклонением соответствует стехиометрической формуле $(\text{Fe}+\text{Al}+\text{Si})/\text{Ba}=2,01$. Состав гексаферрита, равновесный с BaFe_2O_4 , напротив, значительно смещен в сторону бария – $(\text{Fe}+\text{Al}+\text{Si})/\text{Ba} = 11,02$.

После исследования поверхности слитка были изготовлены шлифы вертикального сечения. С применением энергодисперсионного спектрометра было исследовано 15 участков шлифов. На картах присутствовало не менее трёх сосуществующих фазы. В каждой фазе были исследованы не менее четырех микроучастков. Средние арифметические значения концентраций химических элементов 45-ти микроучастков, соответствующих семи фазам, а также отношение Fe/Ba представлены в таблице 17. На рисунке 38 приведена фотография поперечного шлифа.

Таблица 17 – Состав фаз после плавления шихты состава $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, ат. %

№ фазы	Тип феррита бария	Химическая формула	O	Fe	Ba	Fe/Ba	
						Эксп.	Теор.
1	-	Fe_3O_4	60,26	39,71	0,03	-	-
2	W	$\text{BaFe}_2^{2+}\text{Fe}_{16}^{3+}\text{O}_{27}$	61,86	36,12	2,02	17,89	18
3	X	$\text{BaFe}^{2+}\text{Fe}_{14}^{3+}\text{O}_{23}$	62,00	35,68	2,32	15,36	15
4	M	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	62,52	34,38	3,10	11,16	12
5	Y	$\text{Ba}_2\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}_{12}^{3+}\text{O}_{22}$	61,56	33,67	4,77	7,15	7
6	Z	$\text{Ba}_3\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}_{24}^{3+}\text{O}_{41}$	62,10	33,82	4,08	8,32	8,67
7	S	BaFe_2O_4	60,38	25,61	12,79	2,00	2

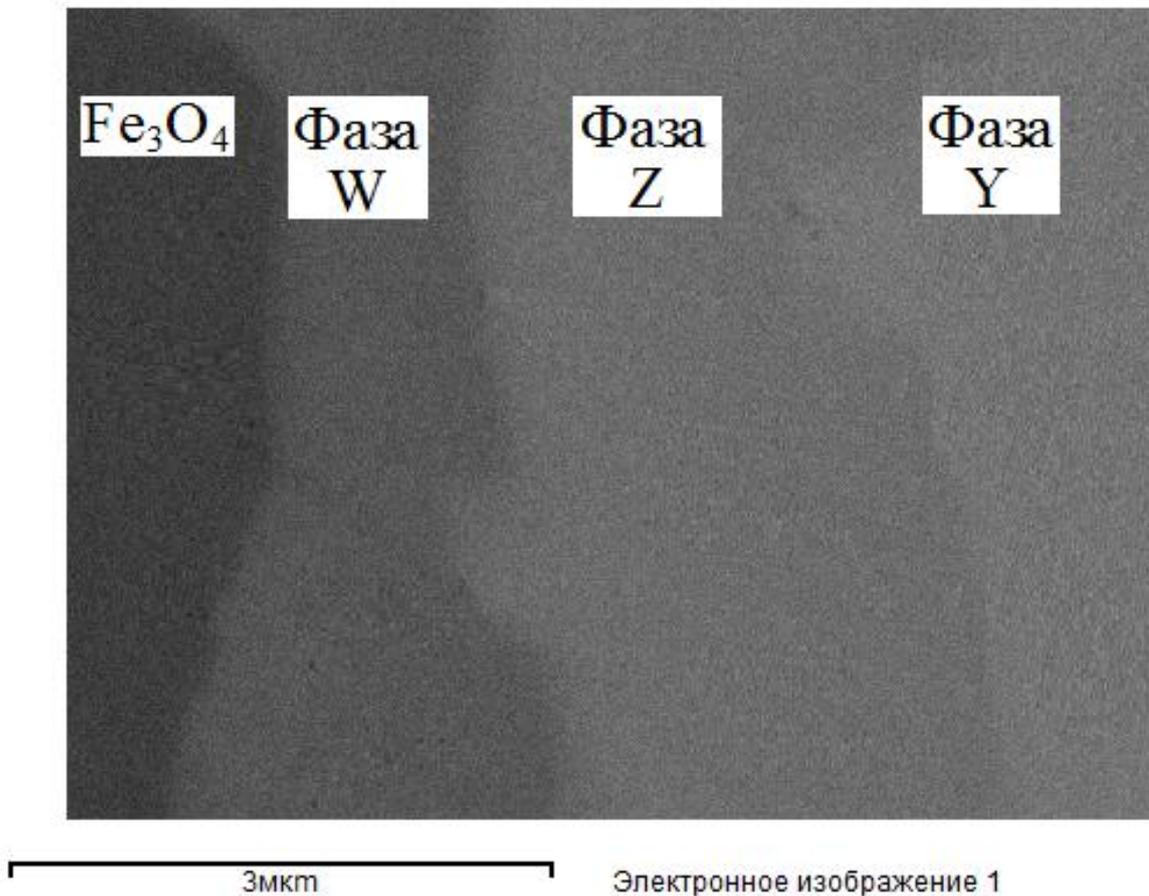


Рисунок 38 – Сосуществующие фазы на шлифе после кристаллизации $BaFe_{12}O_{19}$

Сравнивая экспериментальные значения отношения концентрации железа к барию с теоретическими, следует отметить, что, с одной стороны, энергодисперсионный анализатор позволяет с достаточной точностью определять содержание химических элементов в фазах системы Ba–Fe–O. В то же время, малый размер зерен соседствующих фаз вызывает при измерении состава вклад в рентгеновский спектр от соседних зерен, что вносит некоторую ошибку в измеряемые концентрации элементов исследуемого микроучастка. Именно этим, отчасти, можно объяснить сложности разделения фаз W/X и Y/Z ферритов, а также отклонения экспериментальных и теоретических данных отношения Fe/Ba.

С точки зрения анализа и совершенствования технологии выращивания монокристаллов $BaFe_{12}O_{19}$ из раствора ключевой фрагмент диаграммы – линия ликвидус на участке $BaFe_2O_4$ – Fe_2O_3 . Особенный интерес представляет положение линии ликвидуса, отражающей равновесие расплава с твёрдым гексаферритом.

Несмотря на значительный период времени исследований системы BaO – Fe_2O_3 и её практическое значение, до настоящего времени диаграмма состояния этой системы изучена недостаточно. В таблице 18 приведены все найденные литературные сведения, а также полученные в рамках данной работы данные о физико-химических параметрах соединений системы Ba–Fe–O.

Таблица 18 – Физико-химические параметры соединений системы Ва–Fe–O

Авторы и источник	Состав атмосферы	Характер и температура плавления $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	Координаты точки эвтектики в интервале $\text{BaFe}_2\text{O}_4\text{--FeO}_x$	Температура плавления BaFe_2O_4	Иные особенности
H.J. Van Hook [93]	$P(\text{O}_2) \sim 0,01$ бар	1. ~ 1245 °C распад $\text{Ba}_2\text{Fe}_6\text{O}_{11}$ на $(\text{BaFe}_2\text{O}_4 + \text{FeO} \cdot \text{BaO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3)$; 2. ~ 1280 °C распад $\text{FeO} \cdot \text{BaO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ на $(\text{BaFe}_2\text{O}_4 + 2\text{FeO} \cdot \text{BaO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3)$; 3. ~ 1320 °C распад $2\text{FeO} \cdot \text{BaO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ на $(\text{BaFe}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_3\text{O}_4)$	1425 °C, ~ 60 мол. % Fe_2O_3	1435 °C	эвтектика (ж + Fe_3O_4); выше 1190 °C твёрдая фаза, равновесная с ферритными фазами, – Fe_3O_4
H.J. Van Hook [93]	$P(\text{O}_2) = 1$ бар	1. инконгруэнтное (ж + $\text{FeO} \cdot \text{BaO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$), ~ 1455 °C; 2. инконгруэнтное (ж + $2\text{FeO} \cdot \text{BaO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$), ~ 1495 °C; 3. инконгруэнтное (ж + Fe_3O_4), ~ 1546 °C	1315 °C, ~ 62 мол. % Fe_2O_3	1440 °C	выше 1440 °C твёрдая фаза, равновесная с ферритными фазами, – Fe_3O_4
H.J. Van Hook [93]	$P(\text{O}_2) = 40$ бар	конгруэнтное, ~ 1510 °C	1370 °C, ~ 62 мол. % Fe_2O_3	1450 °C	отсутствует двухвалентное железо
Y. Goto и T. Takada [80, 97]	над расплавом $P(\text{O}_2) = 1$ бар	конгруэнтное, ~ 1600 °C	1370 °C, 60 мол. % Fe_2O_3	~ 1450 °C	области твёрдых растворов ферритов друг в друге заметной ширины
P. Batti [92]	над расплавом $P(\text{O}_2) = 1$ бар	инконгруэнтное, ~ 1450 °C	1320 ± 10 °C, $\sim 61,5$ мол. % Fe_2O_3	1421 ± 5 °C	
Z. Ziolkowski [101]	воздух под давлением 1 бар	инконгруэнтное, ~ 1465 °C	1338 °C, ~ 62 мол. % Fe_2O_3	1420 °C	
настоящая работа	воздух под давлением 1 бар, $(P(\text{O}_2) \sim 0,2$ бар)	инконгруэнтное, > 1500 °C; основной ферритной фазой является по видимому $2\text{FeO} \cdot \text{BaO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Fe}/\text{Ba}=18$)	выше 1300 °C	1405 ± 5 °C	равновесной с ферритными фазами, – Fe_3O_4

В литературе представлены противоречивые данные о количестве и составе различных ферритов бария [94-96], об их термодинамических характеристиках (в частности, о температурных зависимостях их теплоёмкостей и температурах их плавления). Отсутствие важнейшей информации такого рода препятствует разработке полноценной термодинамической модели исследуемой системы.

В 1960 году опубликованы противоречащие друг другу результаты исследований Y. Goto и T. Takada [80,97] и P. Batti [92], которые до настоящего времени служат источником информации для современных авторов [77,99,100] о фазовых равновесиях в системе $\text{BaO}\text{--}\text{Fe}_2\text{O}_3$. Данные о диаграмме, опубликованные Z. Ziolkowski [101], в ключевых пунктах сходятся с данными [92].

Решающий фактор, который определяет картину фазовых равновесий в системе, – величина парциального давления кислорода. Характер этого влияния исследован в работе Н.Ж. Van Hook [93].

Несколько позже в работах G. Slocari [102] и P. Appendino и M. Montorsi [103] информация об участке $\text{BaFe}_2\text{O}_4\text{--Fe}_2\text{O}_3$ была дополнена данными о разложении соединения $\text{Ba}_2\text{Fe}_6\text{O}_{11}$ при температурах 1110–1150 °С.

Ключевые характеристики интересующей нас области диаграммы состояния по данным различных исследователей сведены в таблице 18. В ней данные, полученные в ходе настоящего исследования, сопоставлены с литературными.

Анализ полученных данных о кристаллизации фаз из расплава стехиометрического состава $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ свидетельствует об инконгруэнтном характере его плавления. В представленной работе был дополнительно проведен дифференциальный термический анализ монокристалла стехиометрического $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (выращенный из раствора на основе оксида натрия) при скорости нагрева 10 °С/мин до температуры 1500 °С. При этом не было зарегистрировано каких-либо тепловых эффектов, кроме точки Кюри (450 °С), а монокристалл не изменил своего внешнего вида.

Полученные в данной работе результаты представляют особенную ценность, так как состав атмосферы оказывает на картину фазовых равновесий существенное влияние. Процесс раствор-расплавного выращивания монокристаллов гексаферрита может быть реализован на воздухе при атмосферном давлении. В то время как представленные в литературе результаты (за исключением диаграммы из работы [101]), как это следует из данных таблицы, преимущественно получены для иных условий.

Полученные в данной работе результаты отчасти соответствуют ряду результатов, представленных Van Hook [93] и имеют отличия от представленных в [101]. В данной работе, в отличие от [93], были обнаружены фазы Y и Z типов феррита бария. По составу атмосферы условия нашего эксперимента ($P(\text{O}_2) \sim 0,2$ бар) лежат между $P(\text{O}_2) \sim 0,01$ бар и $P(\text{O}_2) = 1$ бар (условия, исследованные в работе [93]). Наличие в составе равновесных оксидных фаз, соединений, включающих двухвалентное железо, а также температуры характеристических точек, вполне соответствуют представлениям о возможной картине фазовых равновесий для использованных условий. При этом следует учитывать, что фактически полученные данные следует отнести не к двойной, а к тройной оксидной системе $\text{BaO--FeO--Fe}_2\text{O}_3$.

Анализируя приведённые данные с точки зрения цели и задач настоящей работы, следует, прежде всего, отметить тот факт, что получение монокристаллов на воздухе, т.е. в условиях достаточно высокого парциального давления кислорода, при высоких температурах может приводить к получению кристаллического вещества с высокой долей ионов двухвалентного железа. Очевидно, что это нежелательно. Это служит дополнительным аргументом в пользу необходимости работ, направленных на снижение рабочих температур процесса выращивания монокристаллов гексаферрита.

3.2.2. Фазовая диаграмма системы BaO–Na₂O–Fe₂O₃

Единственное представленное в литературе экспериментальное исследование фазовых равновесий, реализующихся в системе BaO–Na₂O–Fe₂O₃ в близкой к BaFe₁₂O₁₉ области, провели Gambino и Leonhard [35]. В рамках изучения возможности выращивания монокристаллов BaFe₁₂O₁₉ из расплава этой системы был проведен ряд экспериментов. Предварительно просушенные исходные компоненты (Fe₂O₃, BaCO₃ и Na₂CO₃) смешивали в сухом виде. Полученную смесь помещали в закрытый платиновый тигель объёмом 50 см³, который нагревали до температур от 1200 до 1300 °С в печи сопротивления. Как только печь достигала требуемой температуры, расплав охлаждали с контролируемой скоростью 4,5 °С в час. По достижении температуры тигля 900 °С печь выключали и она самопроизвольно охлаждалась до комнатной температуры. Кристаллы отделяли от расплава выщелачиванием в горячей 20%-ной (по объёму) азотной кислоте в течение нескольких дней. Затем проводили рентгеноструктурный анализ полученных таким образом образцы (метод Дебая–Шерера с использованием излучения K_α Fe).

Также авторами работы [35] были получены кривые охлаждения. Для этого использовали Pt–Pt10%Rh термопары, погружённые в четырёхграммовые образцы, помещенные в платиновые тигли. Образцы готовили тем же способом, как и те, что использовали для рентгеноструктурного анализа. В ходе исследования образцы нагревали до 1250 °С и затем охлаждали до температуры 360 °С в течение часа. Температура образца и печи непрерывно регистрировали. Для обеспечения воспроизводимости результатов исследования для каждого состава были сделаны как минимум по две кривые.

Результаты, полученные авторами [35] (часть из которых представлена на рисунках 39-40), позволили оптимизировать параметры, характеризующие взаимодействие трёх компонентов в системе BaO–Na₂O–Fe₂O₃ (в дополнение к ранее определённым параметрам, характеризующим фазовые равновесия в граничных двойных системах).

Набор полученных параметров позволил осуществить расчёт изотермических разрезов фазовой диаграммы этой системы (рисунок 41 (а)-(в)), а также координаты поверхности ликвидус для этой системы, представленной на рисунке 42. Для удобства анализа на рисунках 41 (в) и 42 нанесены линии разреза, соответствующего BaFe₁₂O₁₉–Na₂O.

Анализ представленной на рисунках информации позволяет прийти к выводу о том, что использование оксида натрия в качестве растворителя позволяет добиваться заметного снижения температуры процесса (нижняя граница линии ликвидус в интересующем нас прежде всего разрезе Na₂O–BaFe₁₂O₁₉, смещается до величины порядка 1110 °С).

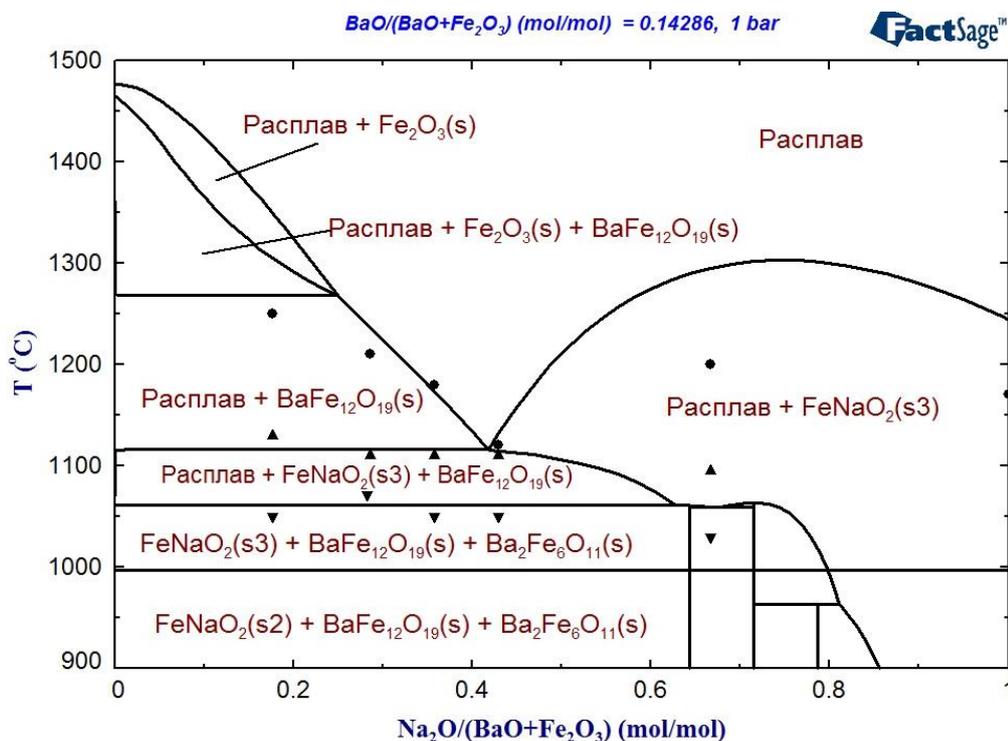


Рисунок 39 – Политермический разрез фазовой диаграммы системы $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ на линии $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}-\text{Na}_2\text{O}$. Экспериментальные данные [35]:
 ● – точки равновесия оксидного расплава с кристаллическими фазами, включая $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$; ▲ – граница пересечения областей фазовых равновесий;
 ▼ – тройная эвтектика

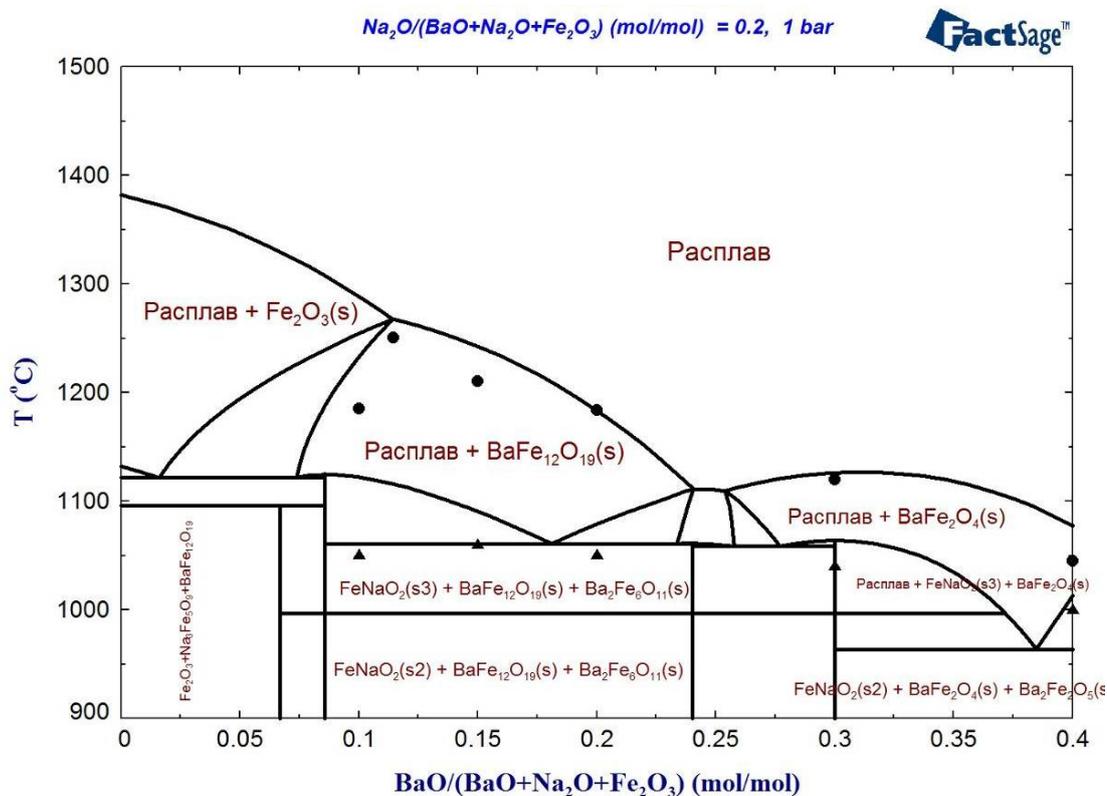


Рисунок 40 – Политермический разрез фазовой диаграммы системы $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ для мольной доли Na_2O в системе равной 0,2. Экспериментальные данные [35] ● – точки равновесия оксидного расплава с кристаллическими фазами, включая $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$; ▲ – граница пересечения областей фазовых равновесий; ▼ – тройная эвтектика

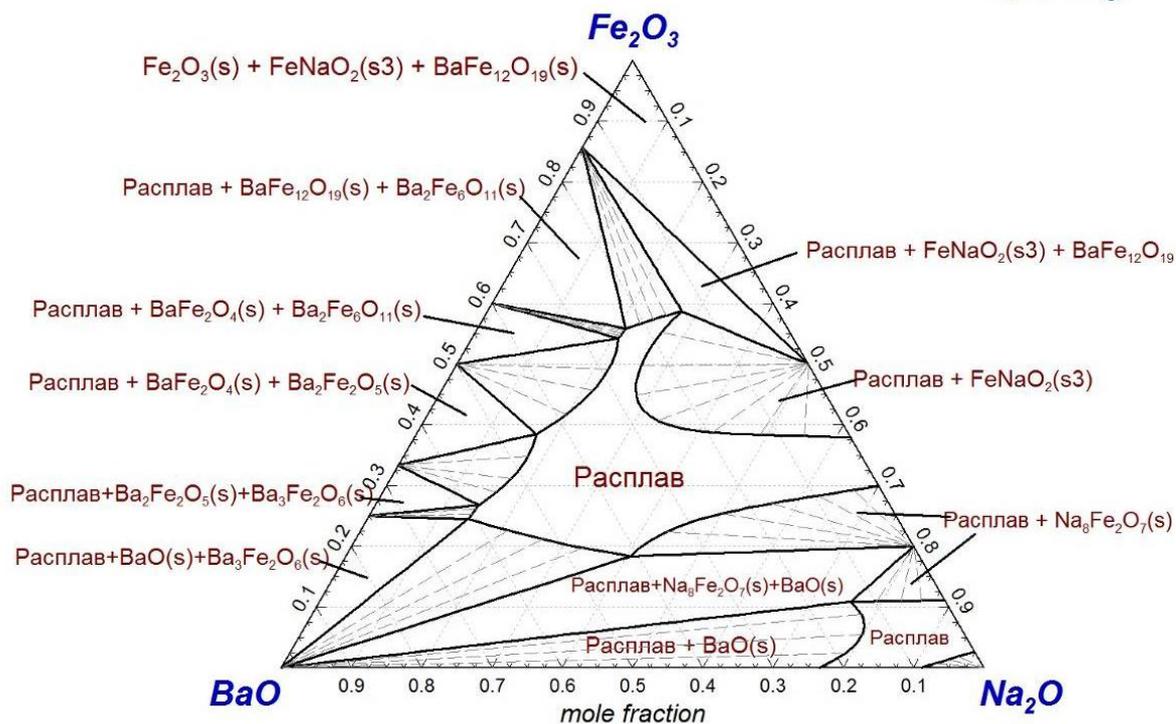


Рисунок 41 (а) – Изотермический разрез фазовой диаграммы системы BaO–Fe₂O₃–Na₂O для T = 1100 °C

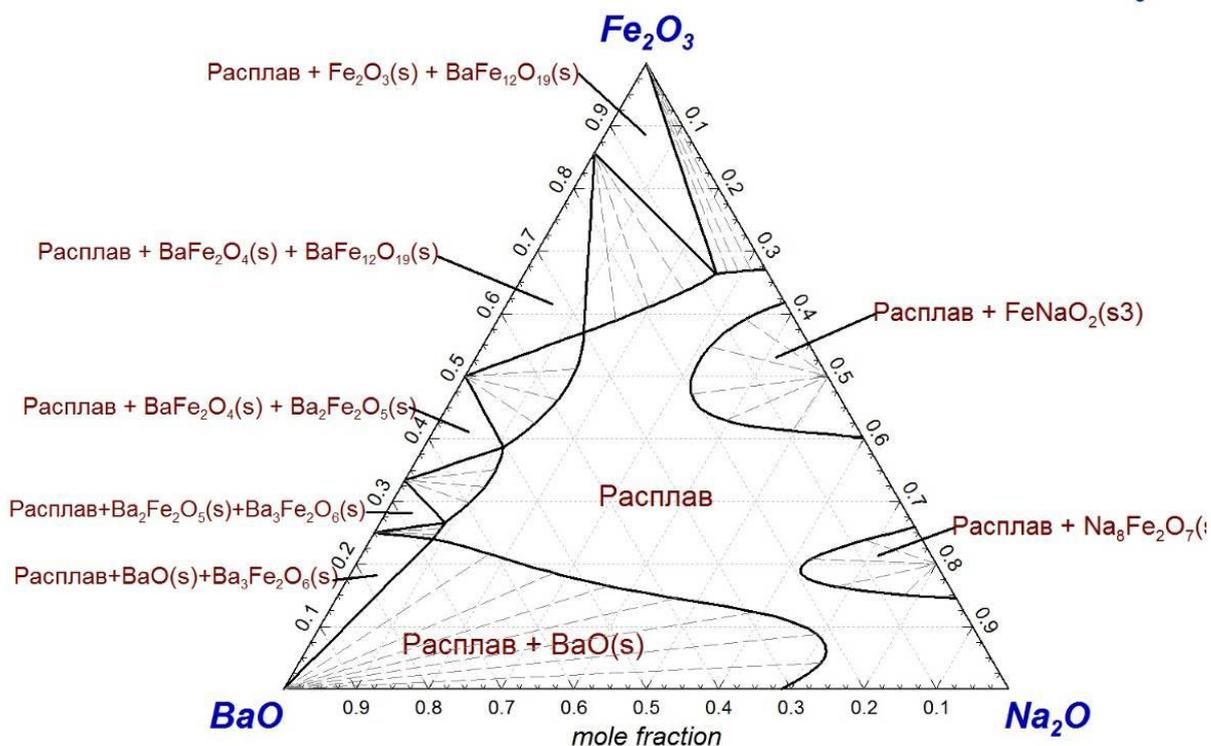


Рисунок 41 (б) – Изотермический разрез фазовой диаграммы системы BaO–Fe₂O₃–Na₂O для T = 1200 °C

BaO - Na₂O - Fe₂O₃

1300 °C, 1 bar

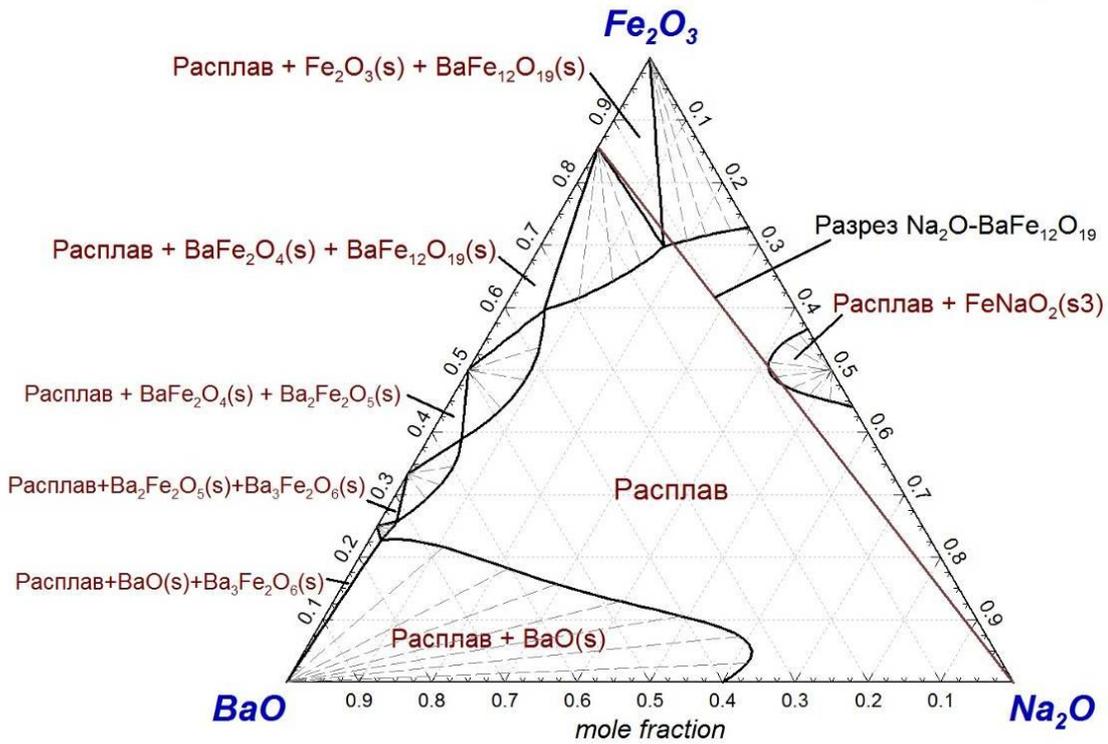


Рисунок 41 (в) – Изотермический разрез фазовой диаграммы системы BaO–Fe₂O₃–Na₂O для T = 1300 °C

BaO - Na₂O - Fe₂O₃

Проекция ликвидуса, 1 bar



Точки равновесия трёх твёрдых фаз с расплавом

- 1: Ba2Fe6O11(s) / BaFe12O19(s) / BaFe2O4(s)
- 2: BaFe12O19(s) / Fe2O3(s) / FeNaO2(s3)
- 3: Ba2Fe6O11(s) / BaFe12O19(s) / FeNaO2(s3)
- 4: Ba2Fe6O11(s) / BaFe2O4(s) / FeNaO2(s3)
- 5: BaFe2O4(s) / FeNaO2(s2) / FeNaO2(s3)
- 6: BaO(s) / Na2O(s2) / Na2O(s3)
- 7: Ba2Fe2O5(s) / BaFe2O4(s) / FeNaO2(s2)
- 8: BaO(s) / Na2O(s2) / Na8Fe2O7(s)
- 9: Ba3Fe2O6(s) / BaO(s) / Na8Fe2O7(s)
- 10: Ba2Fe2O5(s) / Ba3Fe2O6(s) / Na8Fe2O7(s)
- 11: Ba2Fe2O5(s) / FeNaO2_S2(s2) / Na8Fe2O7(s)

	A = Fe2O3	B = BaO	C = Na2O	T °C
1:	0.56105	0.27043	0.16852	1145.00
2:	0.63749	0.02682	0.33569	1121.52
3:	0.55774	0.19071	0.25155	1060.83
4:	0.52880	0.22401	0.24718	1058.70
5:	0.40461	0.32882	0.26656	996.88
6:	0.06226	0.07186	0.86589	970.08
7:	0.38466	0.34322	0.27213	963.20
8:	0.07324	0.05921	0.86755	948.06
9:	0.25409	0.42469	0.32122	854.49
10:	0.27596	0.38024	0.34380	839.70
11:	0.32138	0.24956	0.42906	817.38

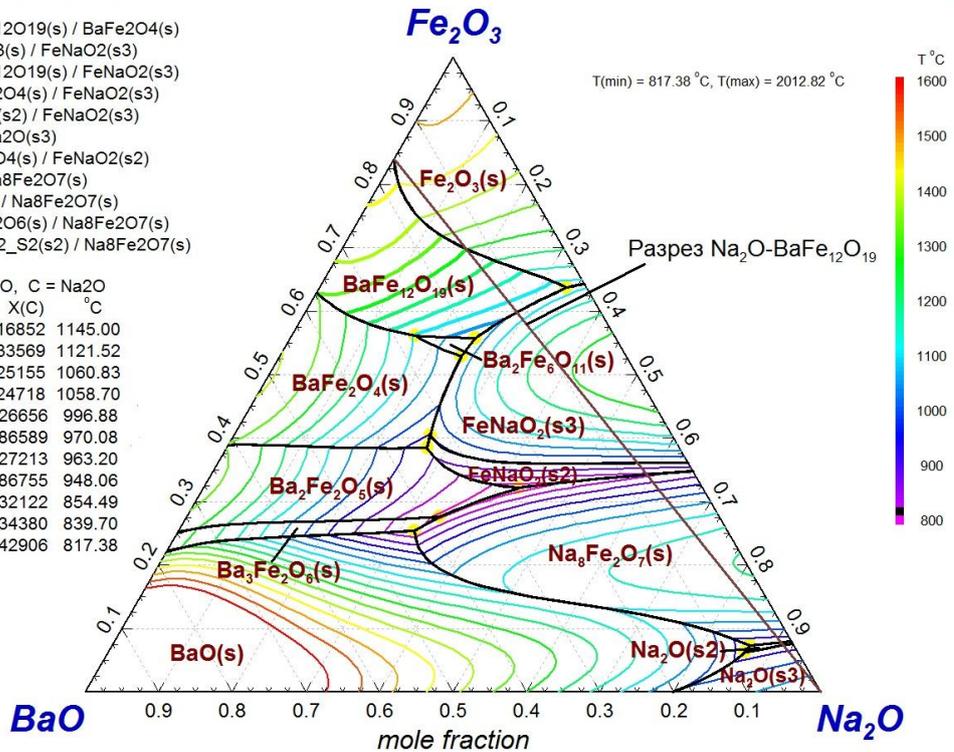


Рисунок 42 – Поверхность ликвидуса для фазовой диаграммы системы BaO–Fe₂O₃–Na₂O

При этом, однако, в область более низких температур смещается и верхняя граница диапазона, в котором может происходить выращивание кристаллов, а, кроме того, можно видеть, 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 превращению образования фазы гексаферрита бария и ведёт к появлению фаз иной природы (прежде всего, феррит натрия). На рисунке 43 представлены результаты расчёта участка политермического разреза 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. Такая форма представления является более удобной для технолога, определяющего необходимый для выращивания монокристаллов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ состав шихты. На этом рисунке нанесены изобары, отражающие равновесное парциальное давление Na_2O . Видно, что в условиях, при которых может происходить процесс выращивания, парциальное давление оксида натрия (самого летучего из оксидов – компонентов системы) не превышает 10^{-11} бар. Отсюда можно сделать вывод, что испарение компонентов не должно мешать проведению процесса.

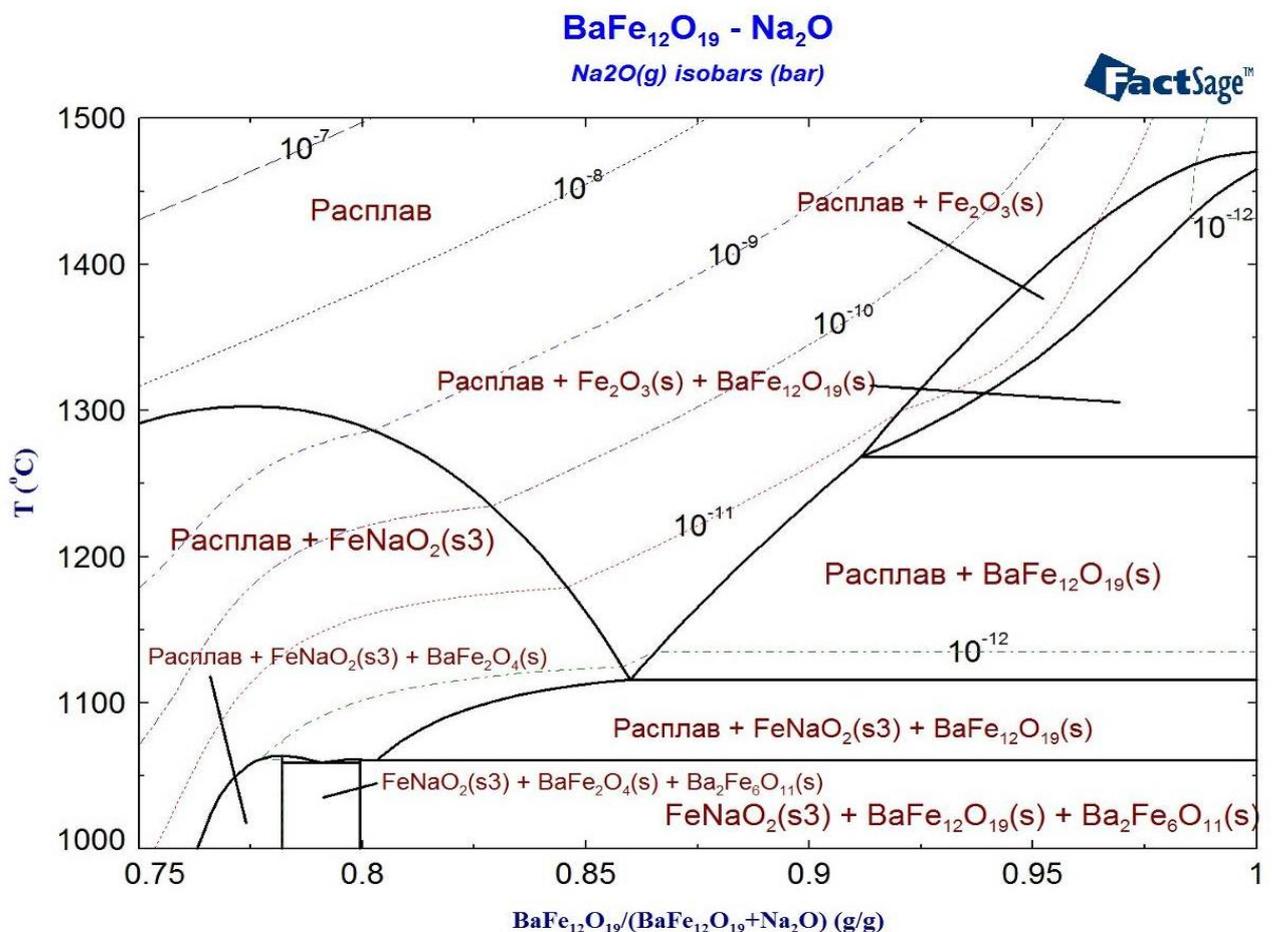


Рисунок 43 – Политермический разрез фазовой диаграммы системы $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ на линии $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}-\text{Na}_2\text{O}$ в масс. долях. Нанесены изобары, отражающие равновесное парциальное давление Na_2O

3.2.3. Фазовая диаграмма системы BaO–PbO–Fe₂O₃

Известно, что ион двухвалентного бария в гексаферрите может быть замещён на ионы других двухвалентных металлов. В частности, в роли такого замещающего иона может выступать свинец Pb²⁺. Относительно степени возможного замещения существуют разные мнения [199].

В ходе наших исследований получены данные [200], которые свидетельствуют в пользу того, что гексаферриты бария и свинца могут образовывать непрерывный ряд твёрдых растворов. Исходя из таких представлений рассчитана изображенная на рисунке 44 фазовая диаграмма системы BaFe₁₂O₁₉–PbFe₁₂O₁₉. Для моделирования термодинамических характеристик твёрдого раствора использована подрешёточная модель, анионную подрешётку которой составляют анионы Fe₁₂O₁₉²⁻, а катионную подрешётку – ионы Ba²⁺ и Pb²⁺. При этом параметры, описывающие взаимодействие между катионами, принимались равными нулю.

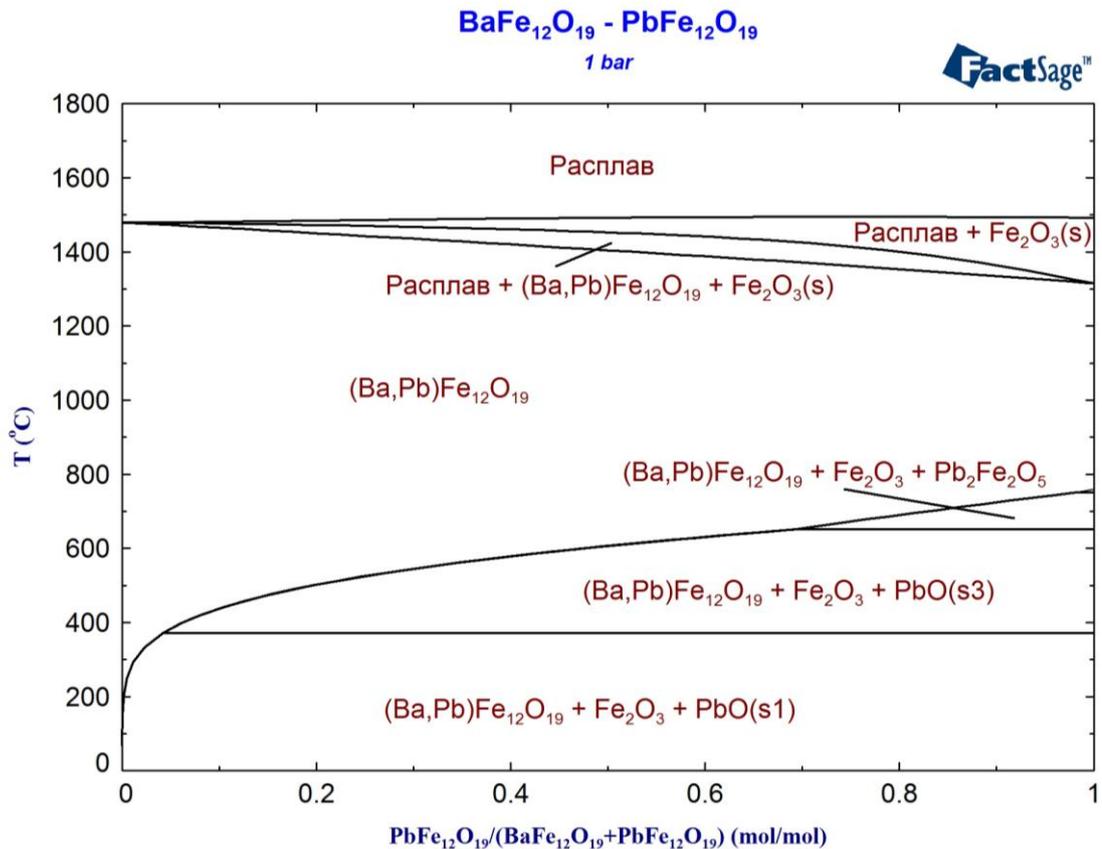


Рисунок 44 – Фазовая диаграмма системы BaFe₁₂O₁₉–PbFe₁₂O₁₉

Помимо информации о двойных граничных системах, а также представления о твёрдых растворах в системе BaFe₁₂O₁₉–PbFe₁₂O₁₉ для моделирования фазовых равновесий в системе BaO–PbO–Fe₂O₃ целесообразно оптимизировать параметры, характеризующие тройное взаимодействие в расплаве этой системы. На рисунке 45 представлены результаты такой оптимизации в сопоставлении с полученными в ходе настоящей работы данными о температурах гомогенизации расплавов различного состава, которые и были использованы в ходе подбора значений параметров.

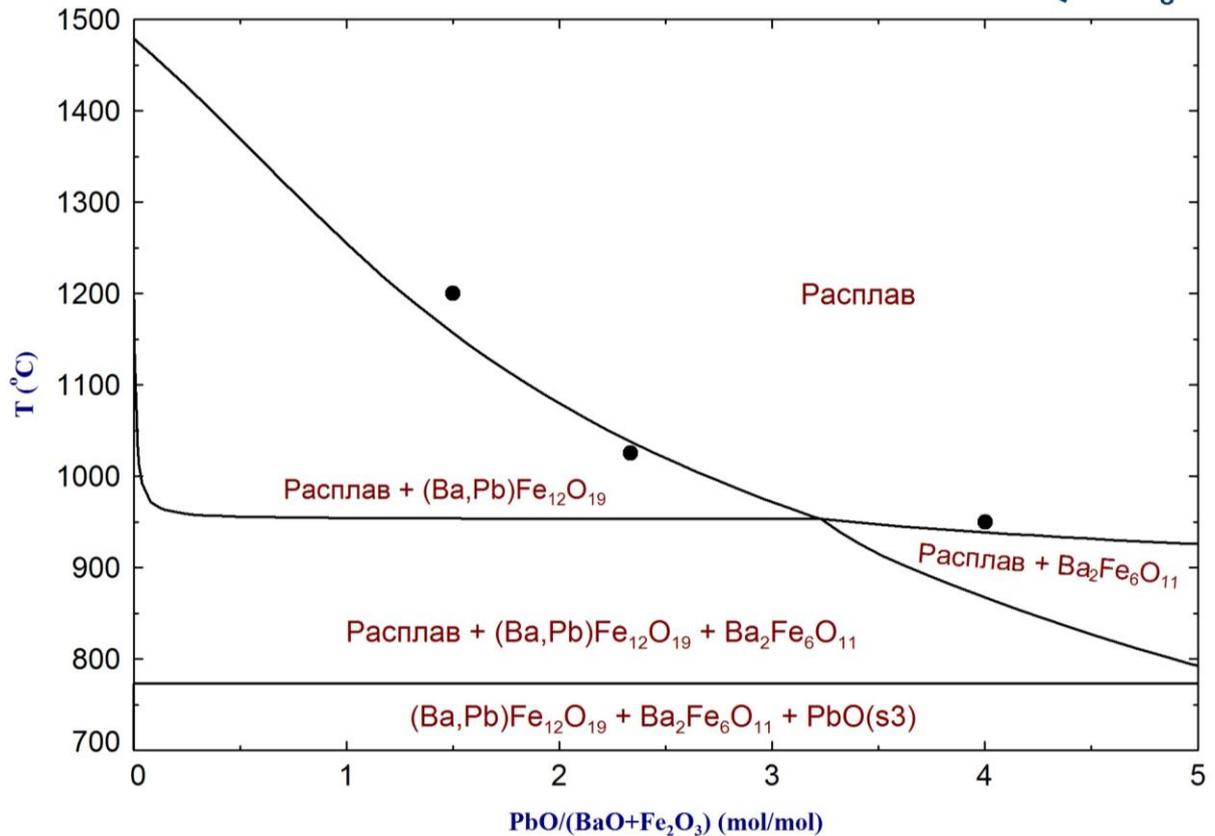


Рисунок 45 – Политермический разрез фазовой диаграммы системы BaO–Fe₂O₃–PbO на линии BaFe₁₂O₁₉–PbO. Точки – экспериментальные данные настоящей работы о температуре гомогенизации расплава

Набор оптимизированных параметров позволил осуществить расчёт изотермических разрезов фазовой диаграммы этой системы BaO–Fe₂O₃–PbO, представленной на рисунках 46 (а)-(в)). На рисунке 47 отображены координаты поверхности ликвидус для этой системы, представленной. На этом же рисунке показано, как проходит линия разреза, соответствующего сечению BaFe₁₂O₁₉–PbO.

Анализ представленных результатов моделирования позволяет утверждать, что использование оксида свинца в качестве растворителя позволяет снизить минимальную температуру выращивания монокристаллов на сечении PbO–BaFe₁₂O₁₉ до величины порядка 960 °С и при этом использовать возможный интервал температур порядка 500 °С. Т.е. данный растворитель теоретически позволяет понизить нижний температурный предел проведения процесса выращивания не снижая его верхнего значения. Особенностью данного растворителя, однако, является то, что растущие в результате кристаллы гексаферрита фактически будут представлять собою твёрдый раствор BaFe₁₂O₁₉–PbFe₁₂O₁₉ (в котором, впрочем, как показывают результаты расчёта гексаферрит бария при интересующих нас условиях будет преобладать).

BaO - PbO - Fe₂O₃

1300°C, 1 bar

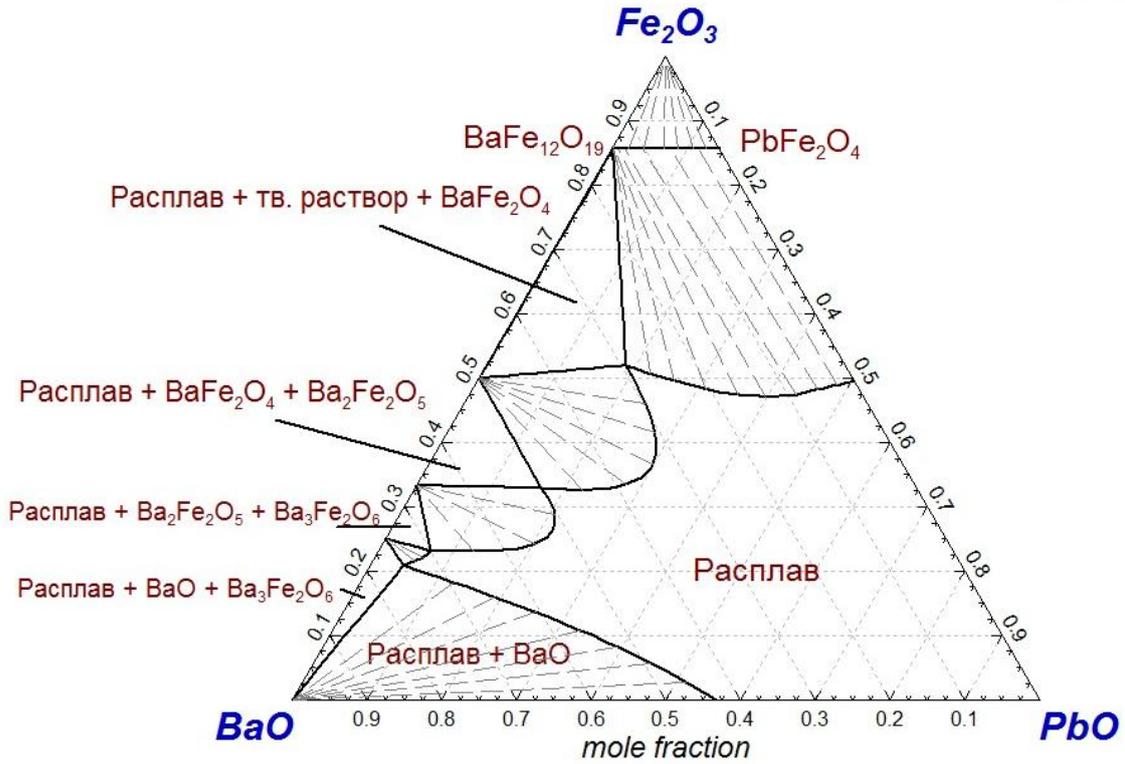


Рисунок 46 (а) – Изотермический разрез фазовой диаграммы системы BaO–Fe₂O₃–PbO для T = 1300 °C

BaO - PbO - Fe₂O₃

1200°C, 1 bar

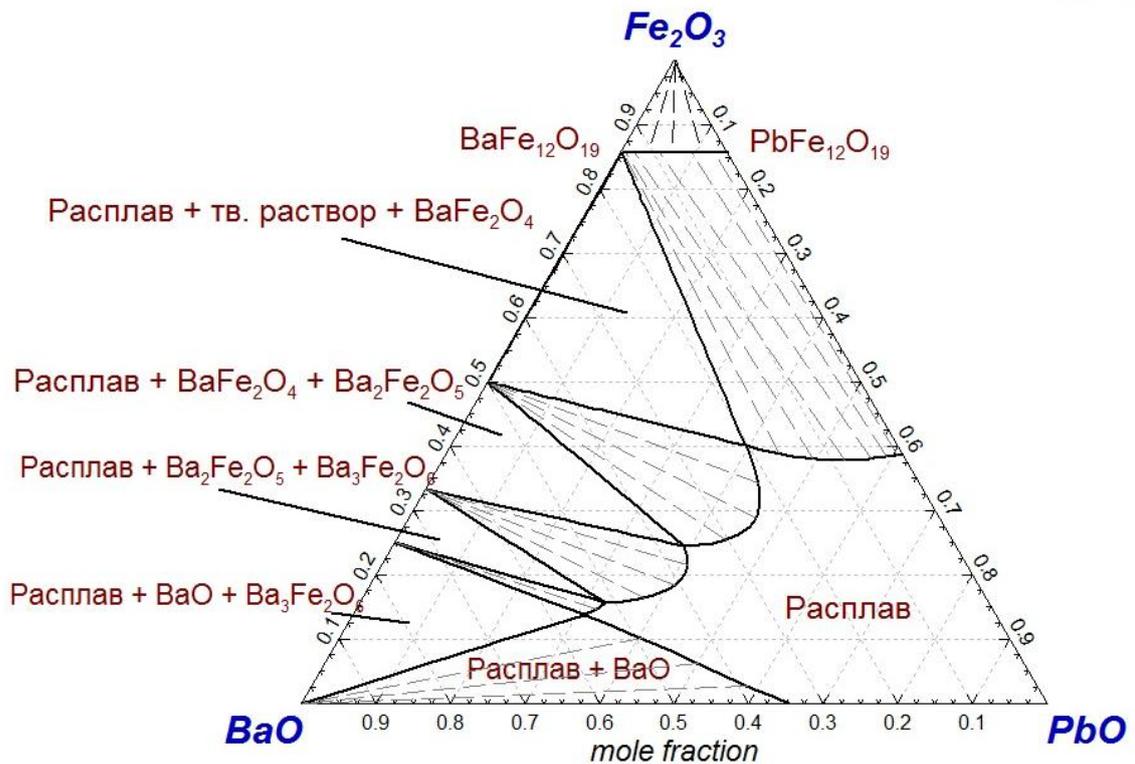


Рисунок 46 (б) – Изотермический разрез фазовой диаграммы системы BaO–Fe₂O₃–PbO для T = 1200 °C

BaO - PbO - Fe₂O₃

1100°C, 1 bar

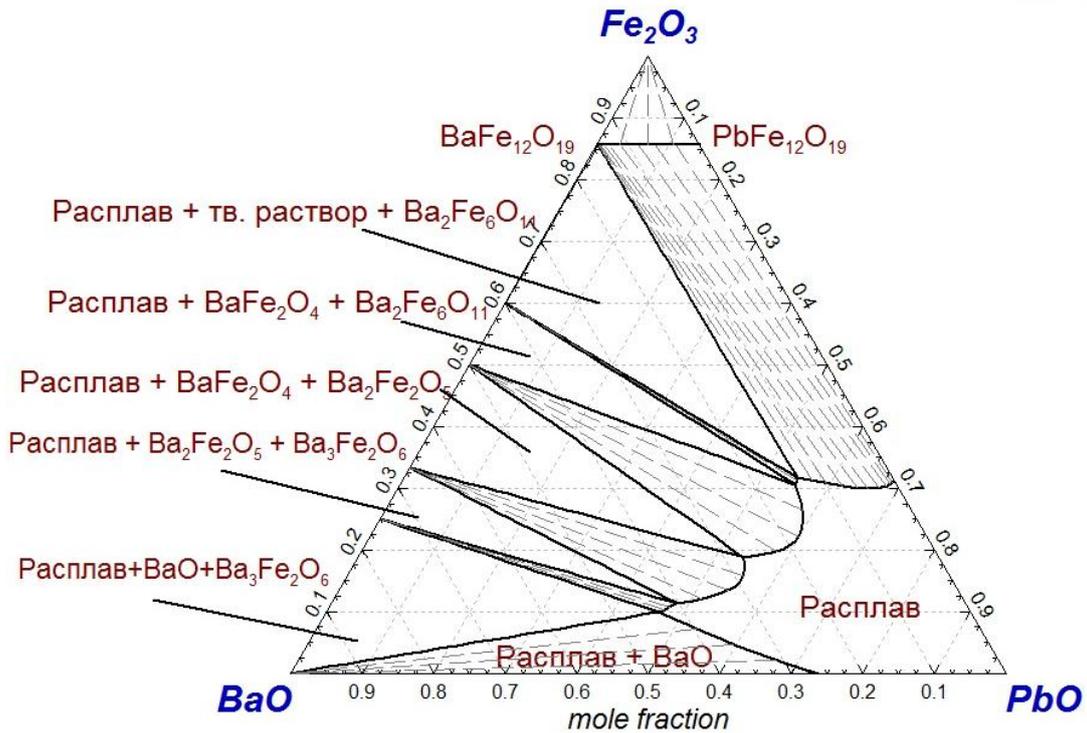


Рисунок 46 (в) – Изотермический разрез фазовой диаграммы системы BaO–Fe₂O₃–PbO для T = 1100 °C

BaO - PbO - Fe₂O₃

Проекция ликвидуса, 1 bar



Точки равновесия трёх твёрдых фаз с расплавом

- 1: Ba₂Fe₆O₁₁ / BaFe₂O₄ / (Ba,Pb)Fe₁₂O₁₉
- 2: Ba₂Fe₂O₅ / BaFe₂O₄ / PbO(s3)
- 3: Ba₂Fe₂O₅ / Ba₃Fe₂O₆ / PbO(s3)
- 4: Ba₃Fe₂O₆ / BaO / PbO(s3)
- 5: Ba₂Fe₆O₁₁ / BaFe₂O₄ / PbO(s3)
- 6: Ba₂Fe₆O₁₁ / (Ba,Pb)Fe₁₂O₁₉ / PbO(s3)

	A = Fe ₂ O ₃	B = BaO	C = PbO	T, °C
1:	0.34443	0.15908	0.49648	1132.79
2:	0.01733	0.01150	0.97116	871.11
3:	0.00514	0.08110	0.91375	850.29
4:	0.00412	0.10418	0.89170	836.98
5:	0.05713	0.00161	0.94126	831.08
6:	0.10819	0.00021	0.89161	772.82

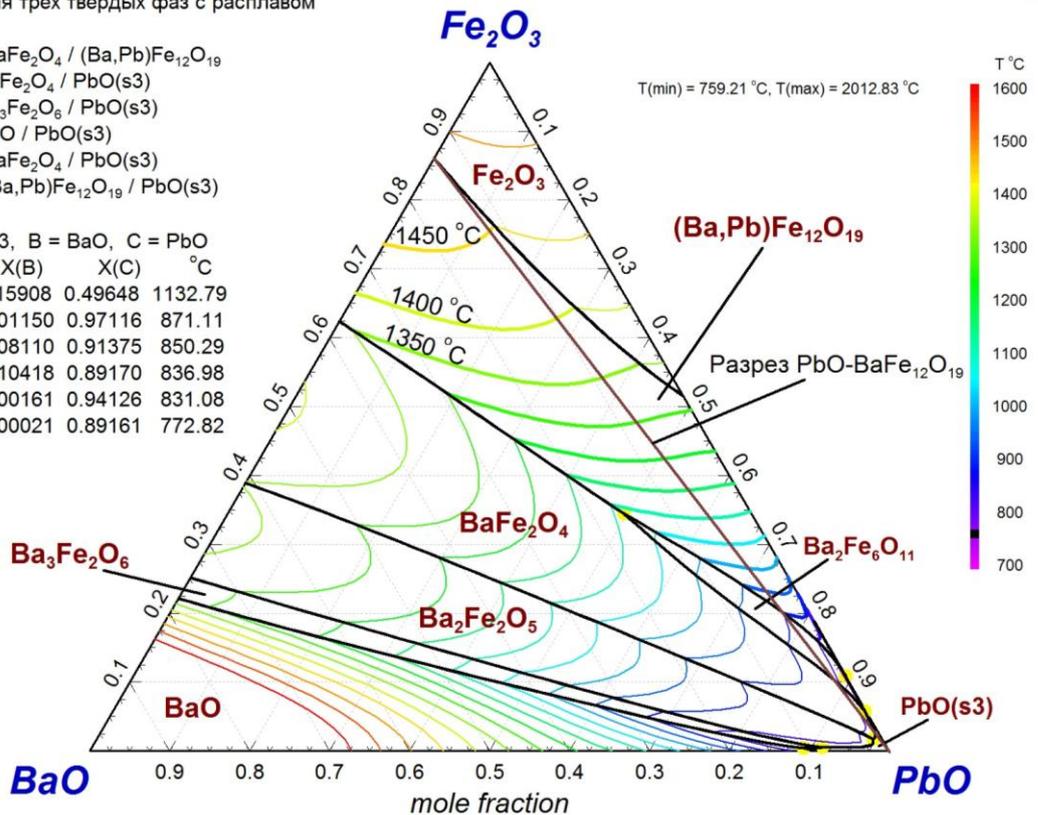


Рисунок 47 – Поверхность ликвидуса для фазовой диаграммы системы BaO–Fe₂O₃–PbO

Представление о соотношениях масс компонентов шихты, которое можно использовать для выращивания монокристаллов гексаферрита, позволяет получить результаты расчёта политермического разреза фазовой диаграммы системы $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{PbO}$ на линии $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}-\text{PbO}$, на которой состав системы выражен в массовых долях (рисунок 48).

Ключевым недостатком использования такого растворителя является высокое давление его паров (о котором позволяют судить, в частности, изобары, нанесённые на рисунке 48), что, учитывая токсичность свинца и требования к простоте конструкции оборудования для выращивания кристаллов, делает использование PbO затруднительным.

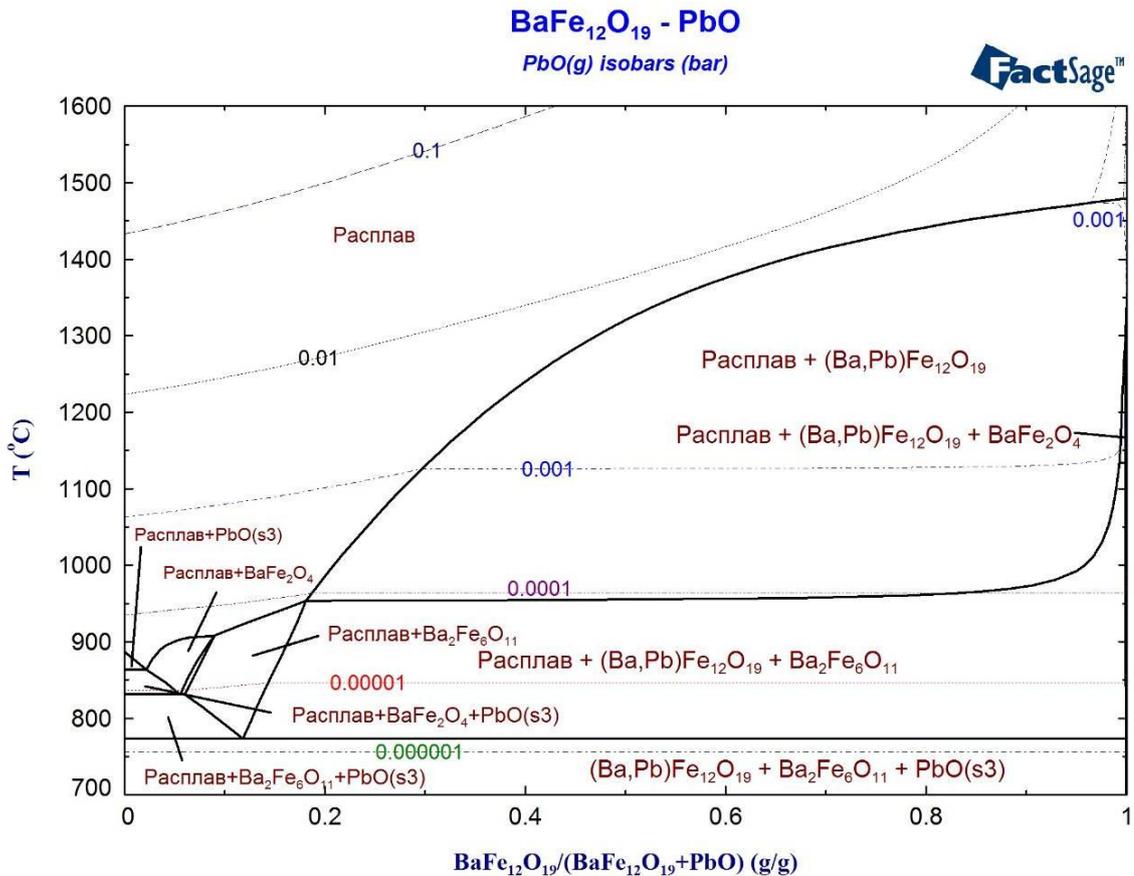


Рисунок 48 – Политермический разрез фазовой диаграммы системы $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{PbO}$ на линии $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}-\text{PbO}$ в масс. долях. Нанесены изобары, отражающие равновесное парциальное давление PbO

3.2.4. Фазовая диаграмма системы $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$

Одним из вариантов растворителя для выращивания монокристаллов гексаферритов является оксид бора. При этом выращивание кристаллов, как правило, проводят не на линии $\text{B}_2\text{O}_3-\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, а на линии $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Результаты проведённого в настоящей работе моделирования позволяют объяснить эту практику. В процессе подбора параметров взаимодействия компонентов трехкомпонентного расплава основным ориентиром были данные, полученные в процессе настоящего исследования. Также были учтены результаты работ [81,98,99]. Следует отметить, что представленные в литературе экспериментальные данные следует использовать с некоторой осторожностью, поскольку они имеют

значительный разброс (рисунок 49), а кроме того, иногда вступают в противоречие с картиной фазовых равновесий в данной системе, следующей из триангуляции, опирающейся на информацию о двухкомпонентных граничных системах. Однако на качественном уровне в интересующих нас областях температур и концентраций в процессе оптимизации было достигнуто приемлемое качество термодинамического описания.

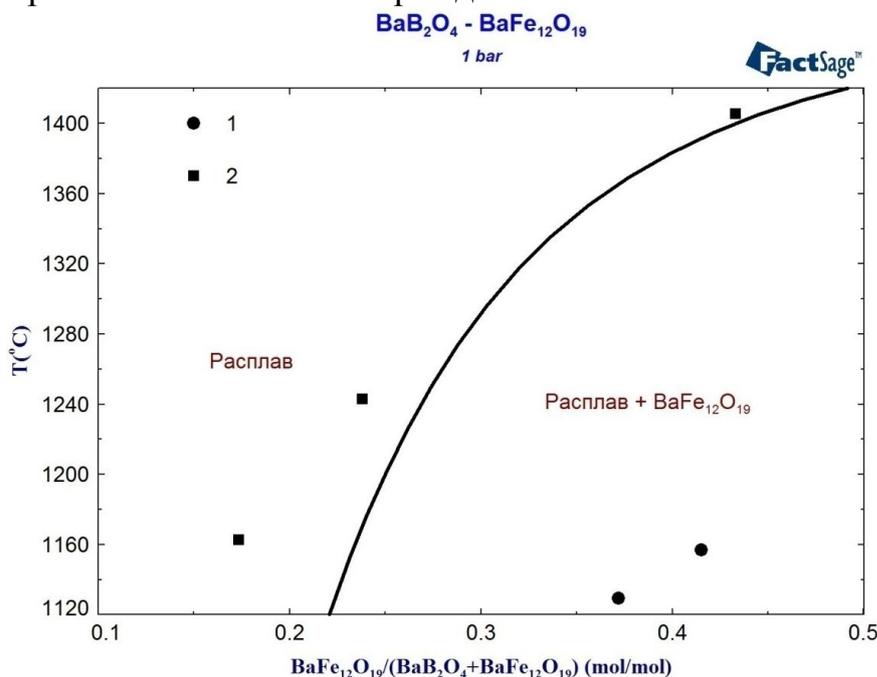


Рисунок 49 – Фрагмент линии ликвидуса фазовой диаграммы системы $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_3$ (разрез $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$). Экспериментальные данные о положении линии: 1 – [81], 2 – [99]

На рисунке 50 (а)-(г) представлены рассчитанные изотермические разрезы фазовой диаграммы исследуемой системы. Можно заметить, что области сосуществования $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ с оксидным расплавом не лежат на линии разреза $\text{V}_2\text{O}_3-\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Более наглядно это позволяет продемонстрировать рисунок 51 (а), на котором представлен политермический разрез фазовой диаграммы системы $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_3$ на линии $\text{V}_2\text{O}_3-\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Очевидно, что попытка выращивания монокристаллов на этом разрезе привела бы к выделению заметного количества гематита, что сделало бы невозможным получение достаточно больших монокристаллов гексаферрита бария.

Разрез $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (рисунок 51 (б)), напротив, представляет собой один из оптимальных вариантов для выращивания кристаллов. Представленные данные демонстрируют, что использование в качестве растворителя оксида бора в определённых условиях позволяет добиваться существенного снижения температуры процесса. Этот растворитель характеризуется достаточно низкой летучестью. При этом, однако, следует учитывать, что расплавы системы $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_3$ даже на сечении $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ обладают слишком большой вязкостью, затрудняющей выращивание монокристаллов больших размеров. Это обстоятельство не связано непосредственно с фазовыми равновесиями, однако обнаружено в процессе проведённых нами экспериментов.

BaO - Fe₂O₃ - B₂O₃

1100°C, 1 bar

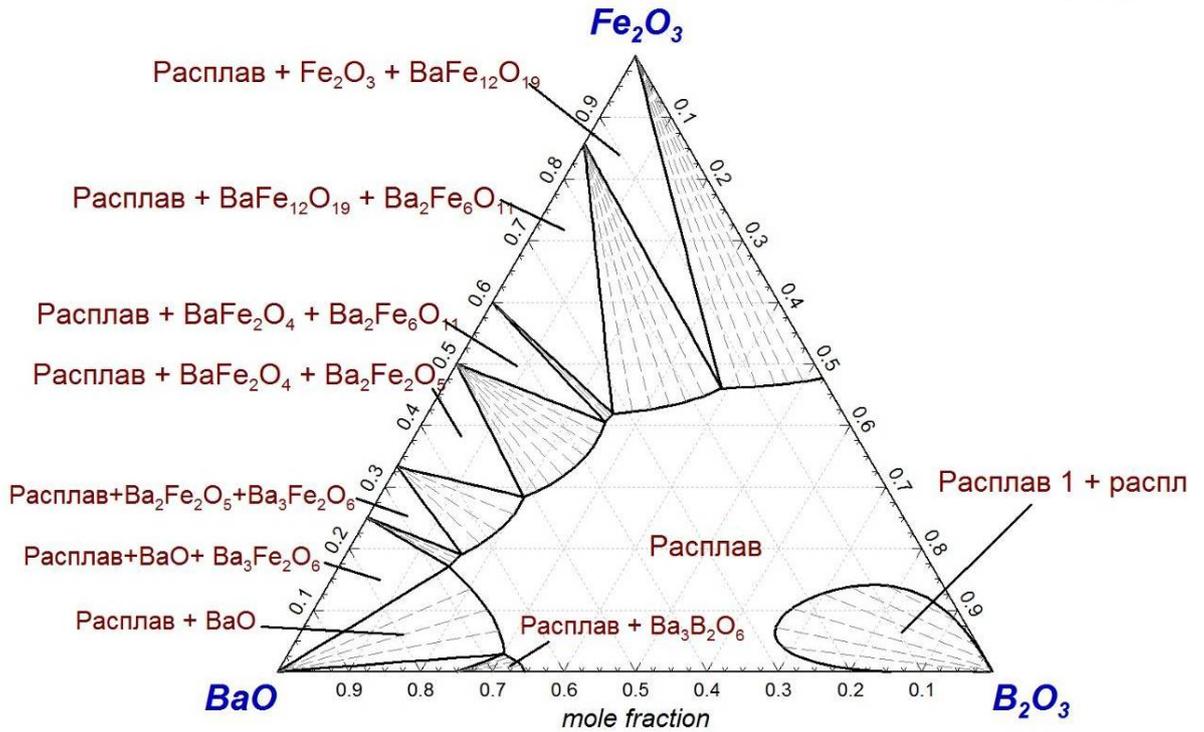


Рисунок 50 (а) – Изотермический разрез фазовой диаграммы системы BaO–Fe₂O₃–B₂O₃ для T = 1100 °C

BaO - Fe₂O₃ - B₂O₃

1200°C, 1 bar

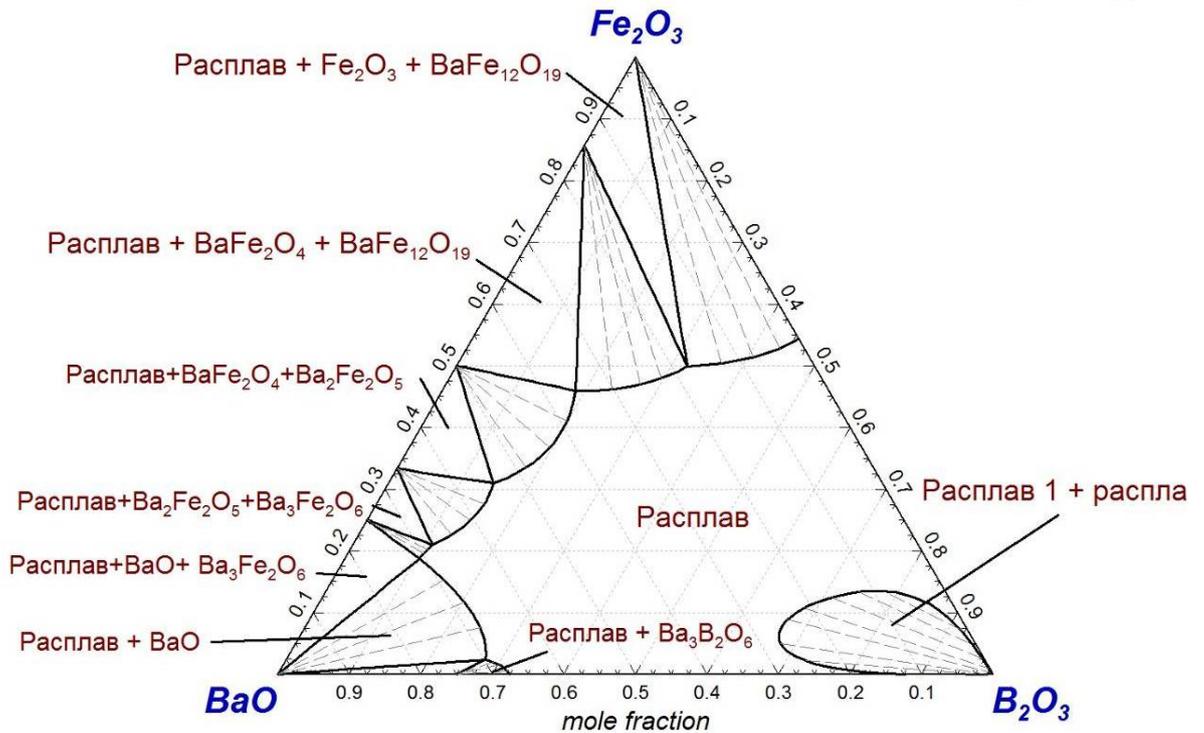


Рисунок 50 (б) – Изотермический разрез фазовой диаграммы системы BaO–Fe₂O₃–B₂O₃ для T = 1200 °C

BaO - Fe₂O₃ - B₂O₃

1300°C, 1 bar

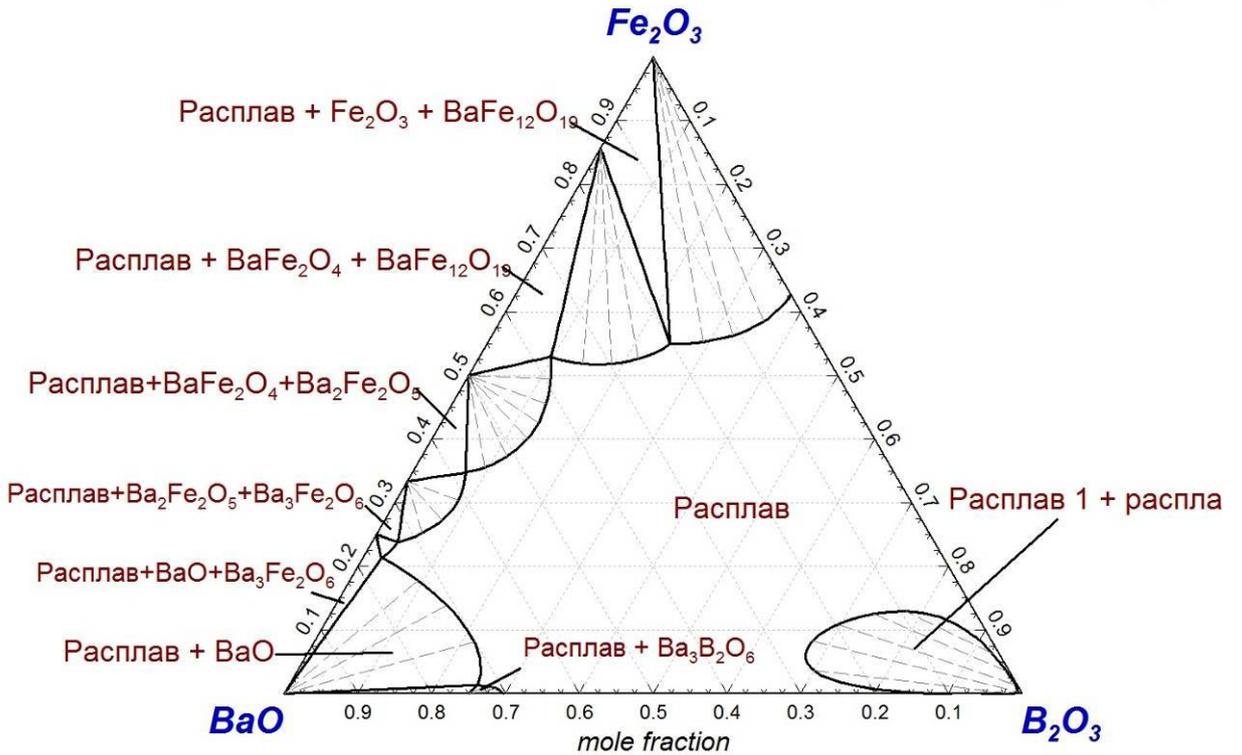


Рисунок 50 (в) – Изотермический разрез фазовой диаграммы системы BaO–Fe₂O₃–B₂O₃ для T = 1300 °C

BaO - Fe₂O₃ - B₂O₃

1350°C, 1 bar

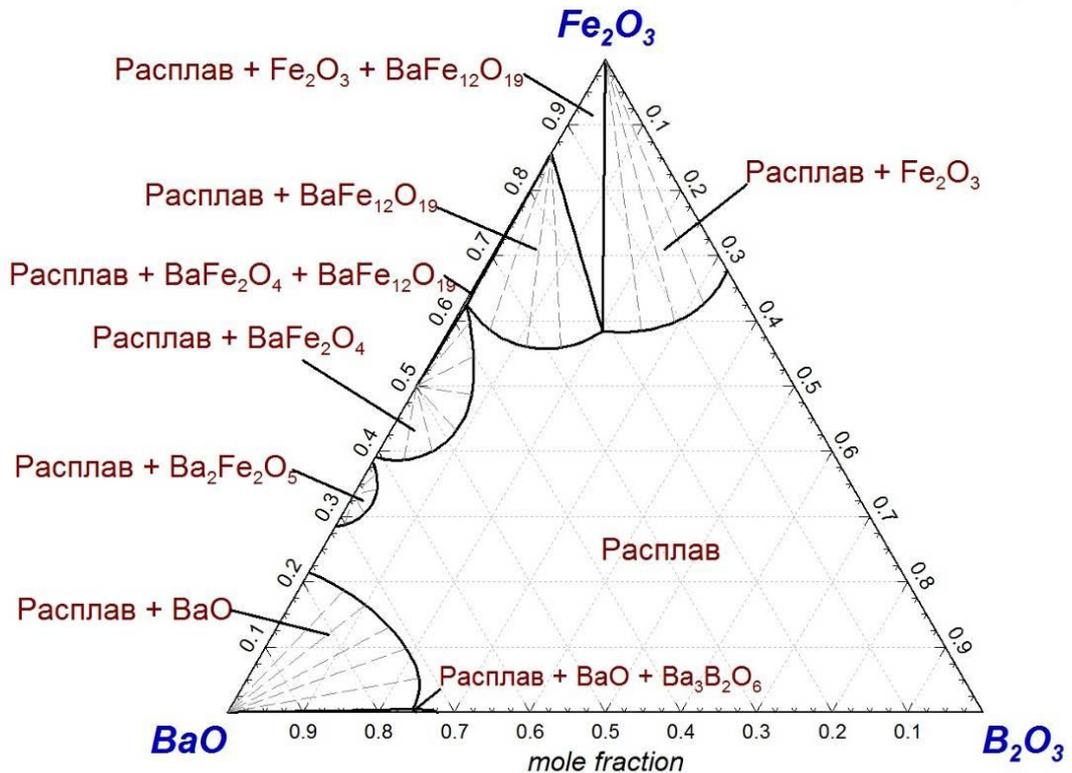


Рисунок 50 (г) – Изотермический разрез фазовой диаграммы системы BaO–Fe₂O₃–B₂O₃ для T = 1350 °C

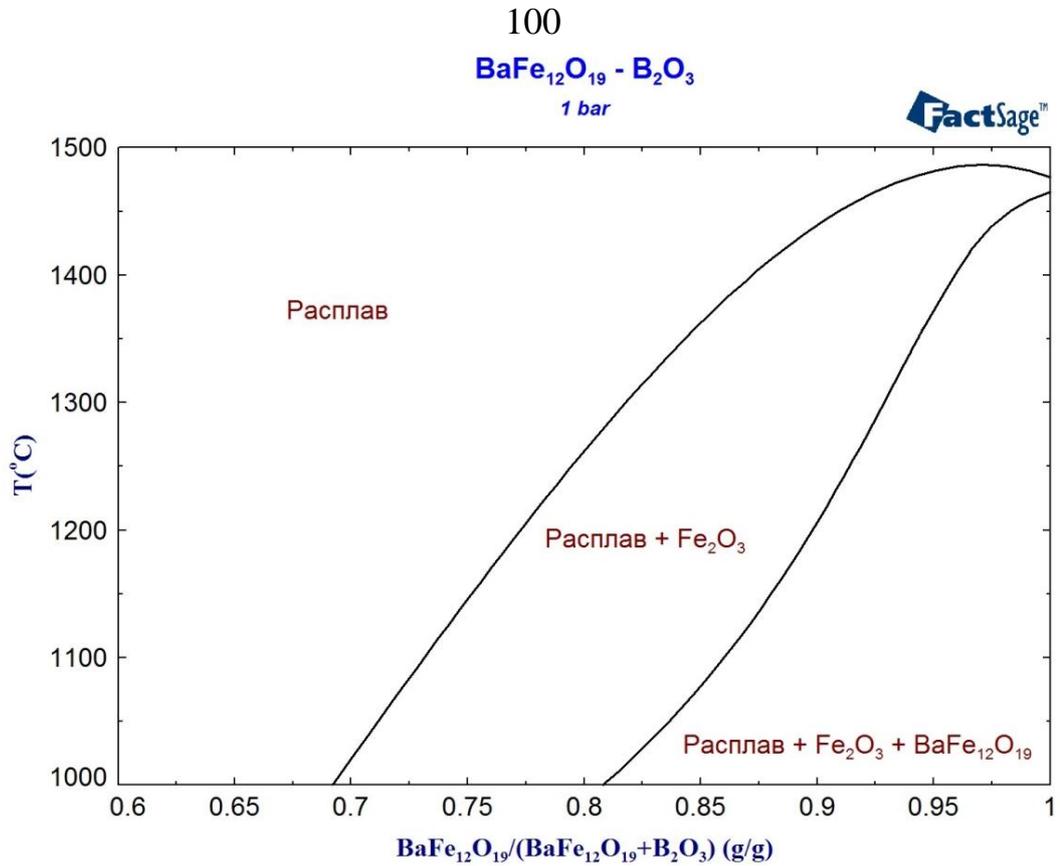


Рисунок 51 (а) – Политермический разрез фазовой диаграммы системы BaO–Fe₂O₃–B₂O₃ на линии B₂O₃–BaFe₁₂O₁₉ в масс. долях

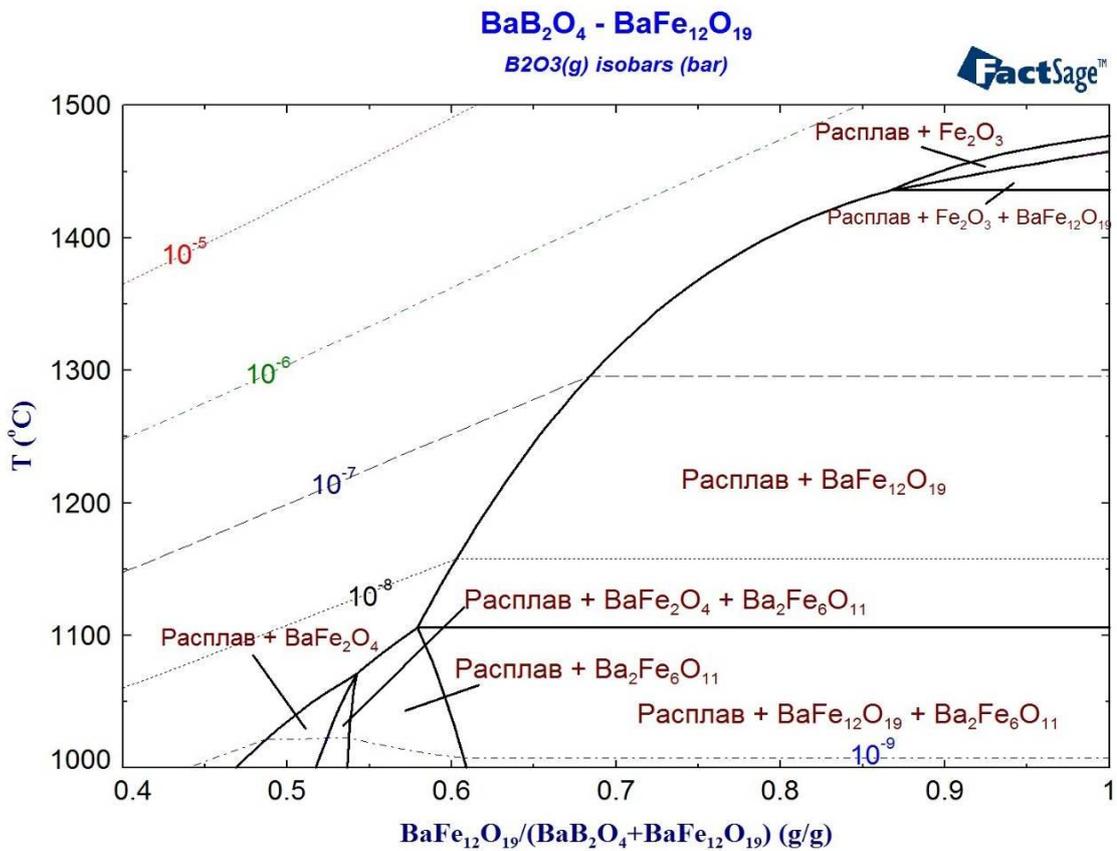


Рисунок 51 (б) – Политермический разрез фазовой диаграммы системы BaO–Fe₂O₃–B₂O₃ на линии BaB₂O₄–BaFe₁₂O₁₉ в масс. долях. Нанесены изобары, отражающие равновесное парциальное давление B₂O₃

3.2.5. Фазовая диаграмма системы $\text{BaO-PbO-B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Моделирование фазовых равновесий в сложных многокомпонентных оксидных системах позволяет определить перспективные композиции для растворителей, которые могут быть лишены недостатков более простых вариантов растворителей и при этом позволяют достигать тех же положительных результатов.

Одним из вариантов таких композиций является смесь оксидов свинца и бора. Присутствие в составе такого растворителя оксида свинца позволит (помимо снижения температуры процесса) проводить процесс выращивания в максимально широком диапазоне температур и выращивать крупные кристаллы благодаря низкой вязкости расплава. При этом наличие в составе расплава заметного количества оксида бора должно позволить предотвратить испарение оксида свинца по причинам как термодинамического, так и кинетического характера.

Определить оптимальное соотношение между оксидами бора и свинца позволяют изотермические разрезы, представленные на рисунке 52 (а)-(е) для мольных долей оксида бора 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,7 и 0,9 соответственно. Можно видеть, что увеличение доли оксида бора приводит к заметному сокращению интервала температур, в котором целесообразно проводить выращивание монокристаллов гексаферрита.

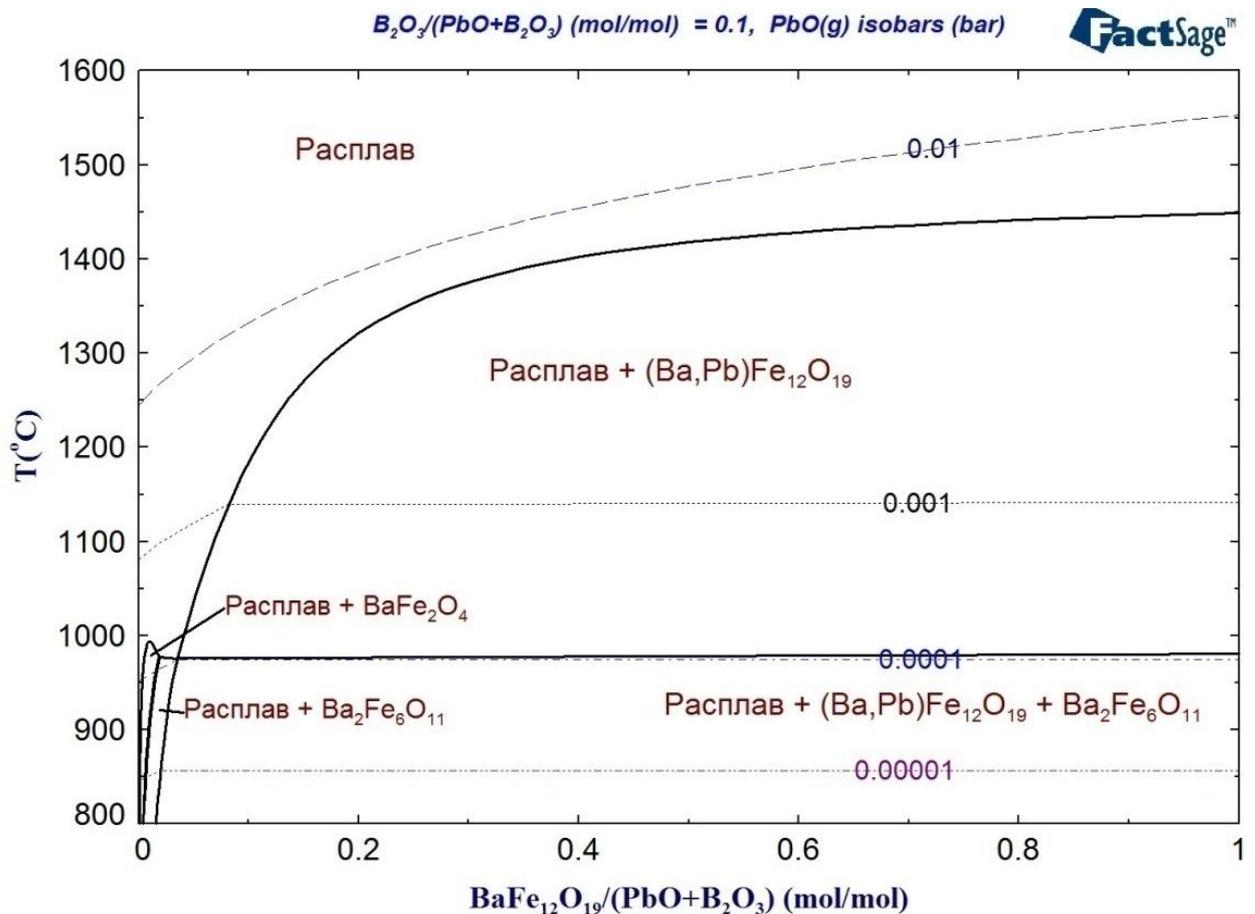


Рисунок 52 (а) – Политермический разрез фазовой диаграммы системы $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ на линии $\text{B}_2\text{O}_3(0,1)\text{PbO}(0,9)\text{-BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в мольных долях. Нанесены изобары, отражающие равновесное парциальное давление PbO

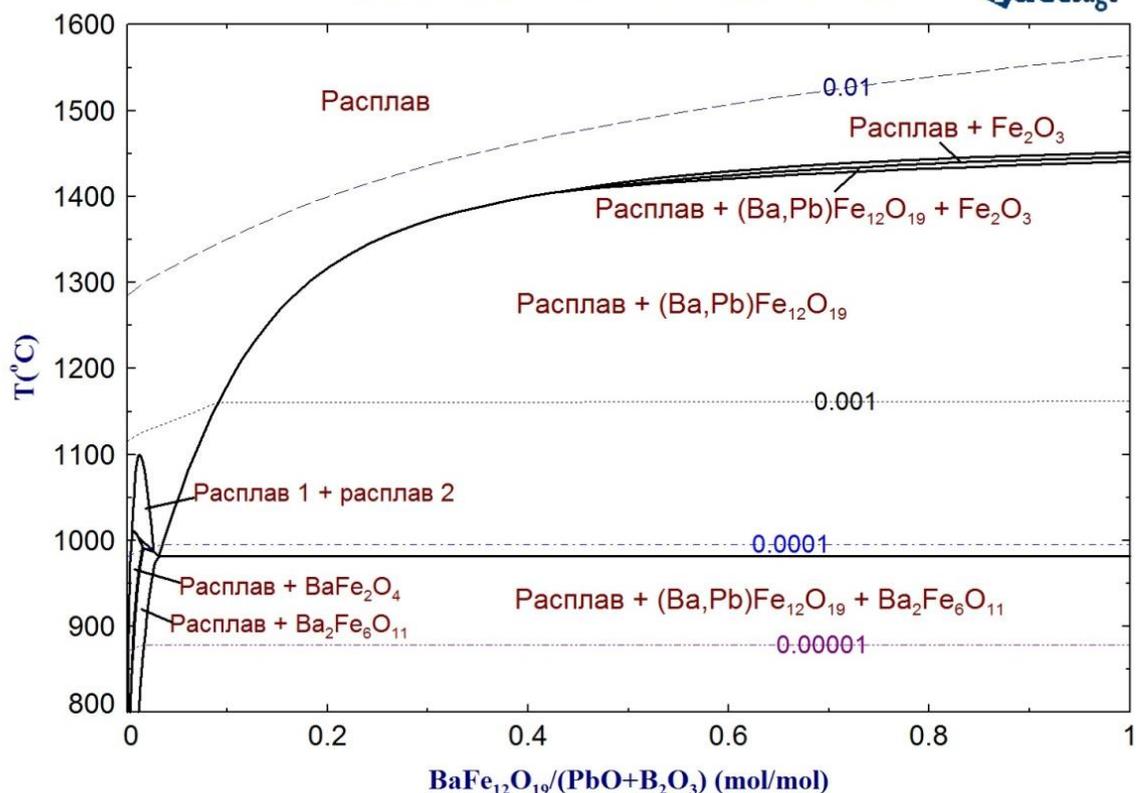


Рисунок 52 (б) – Политермический разрез фазовой диаграммы системы $BaO-Fe_2O_3-PbO-B_2O_3$ на линии $B_2O_3(0,2)PbO(0,8)-BaFe_{12}O_{19}$ в мольных долях. Нанесены изобары, отражающие равновесное парциальное давление PbO

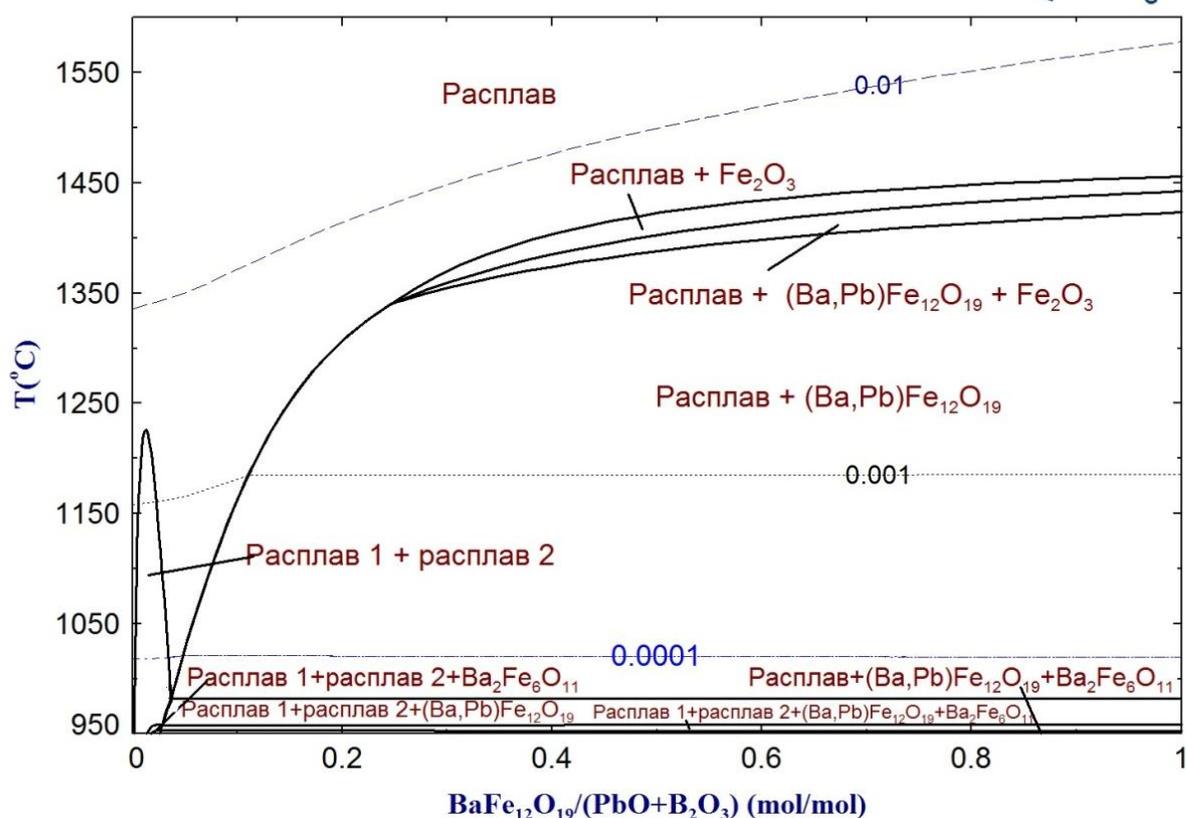


Рисунок 52 (в) – Политермический разрез фазовой диаграммы системы $BaO-Fe_2O_3-PbO-B_2O_3$ на линии $B_2O_3(0,3)PbO(0,7)-BaFe_{12}O_{19}$ в мольных долях. Нанесены изобары, отражающие равновесное парциальное давление PbO

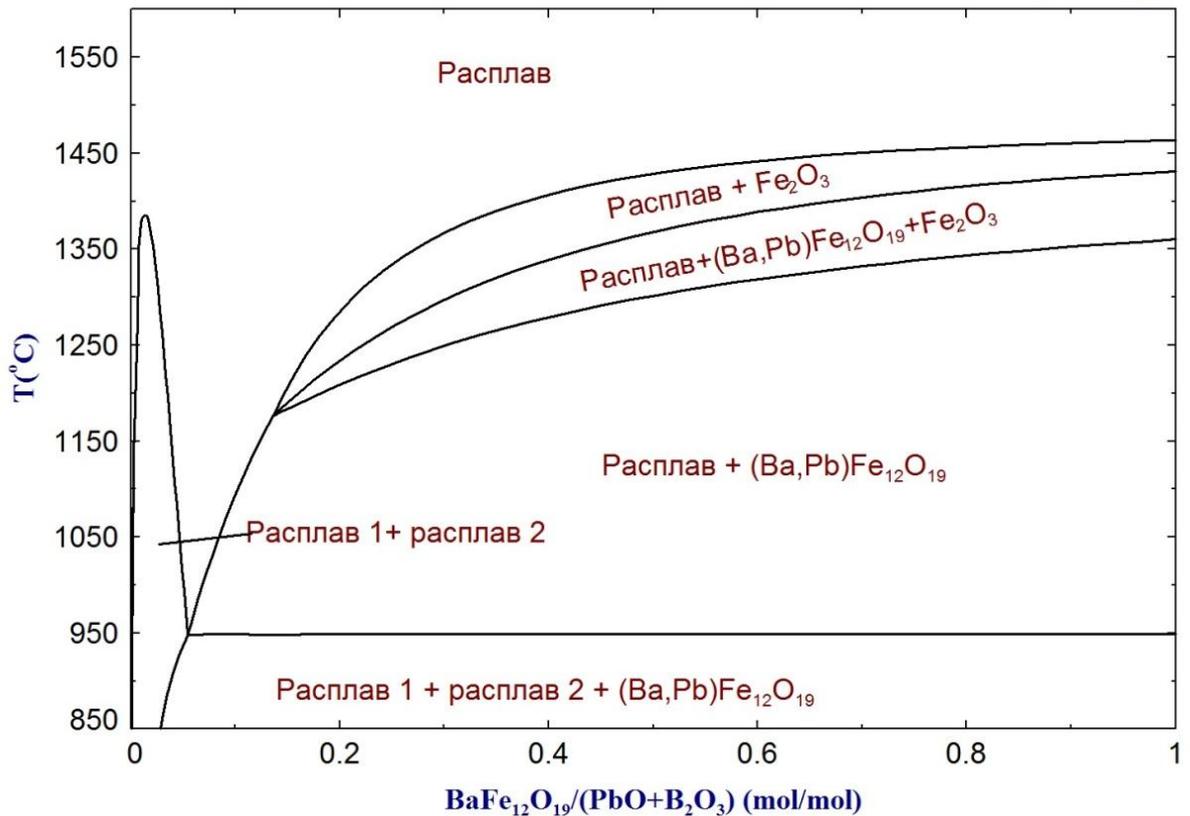


Рисунок 52 (г) – Политермический разрез фазовой диаграммы системы $BaO-Fe_2O_3-PbO-B_2O_3$ на линии $B_2O_3(0,5)PbO(0,5)-BaFe_{12}O_{19}$ в мольных долях

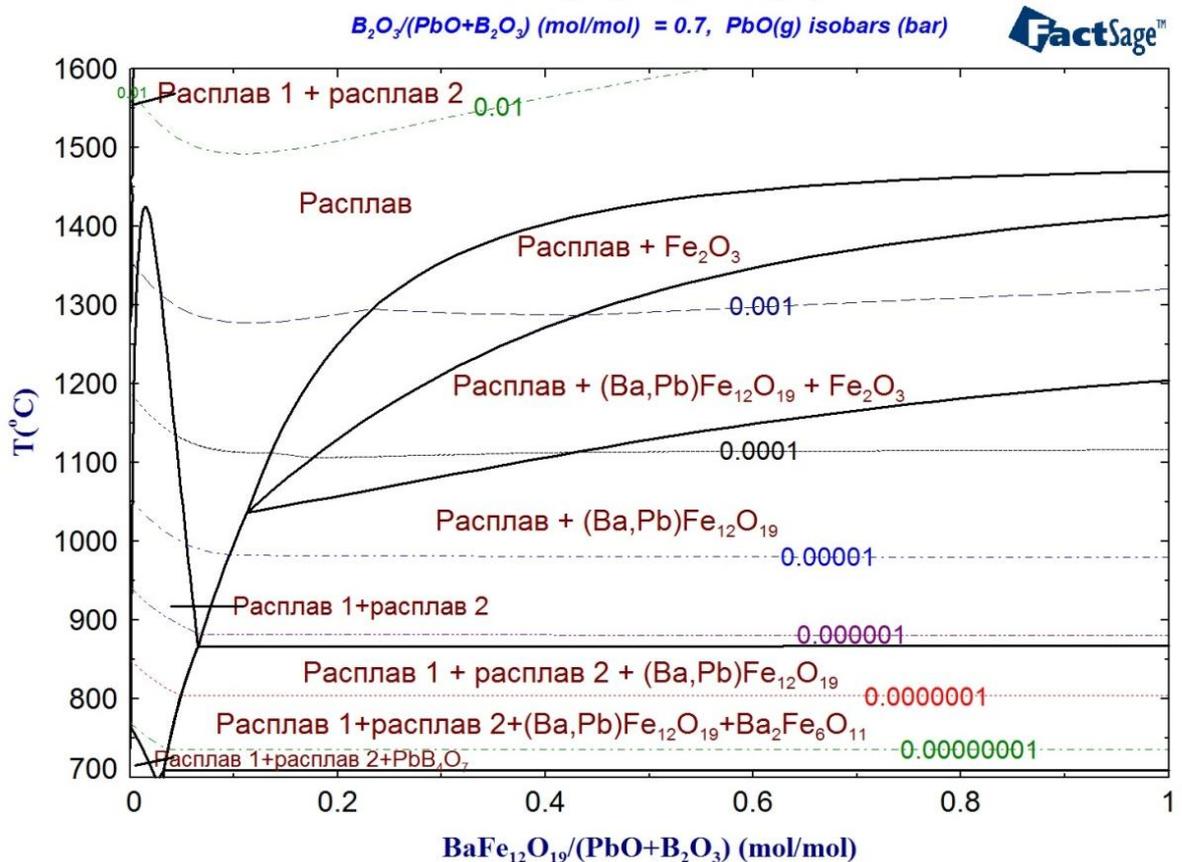


Рисунок 52 (д) – Политермический разрез фазовой диаграммы системы $BaO-Fe_2O_3-PbO-B_2O_3$ на линии $B_2O_3(0,7)PbO(0,3)-BaFe_{12}O_{19}$ в мольных долях. Нанесены изобары, отражающие равновесное парциальное давление PbO

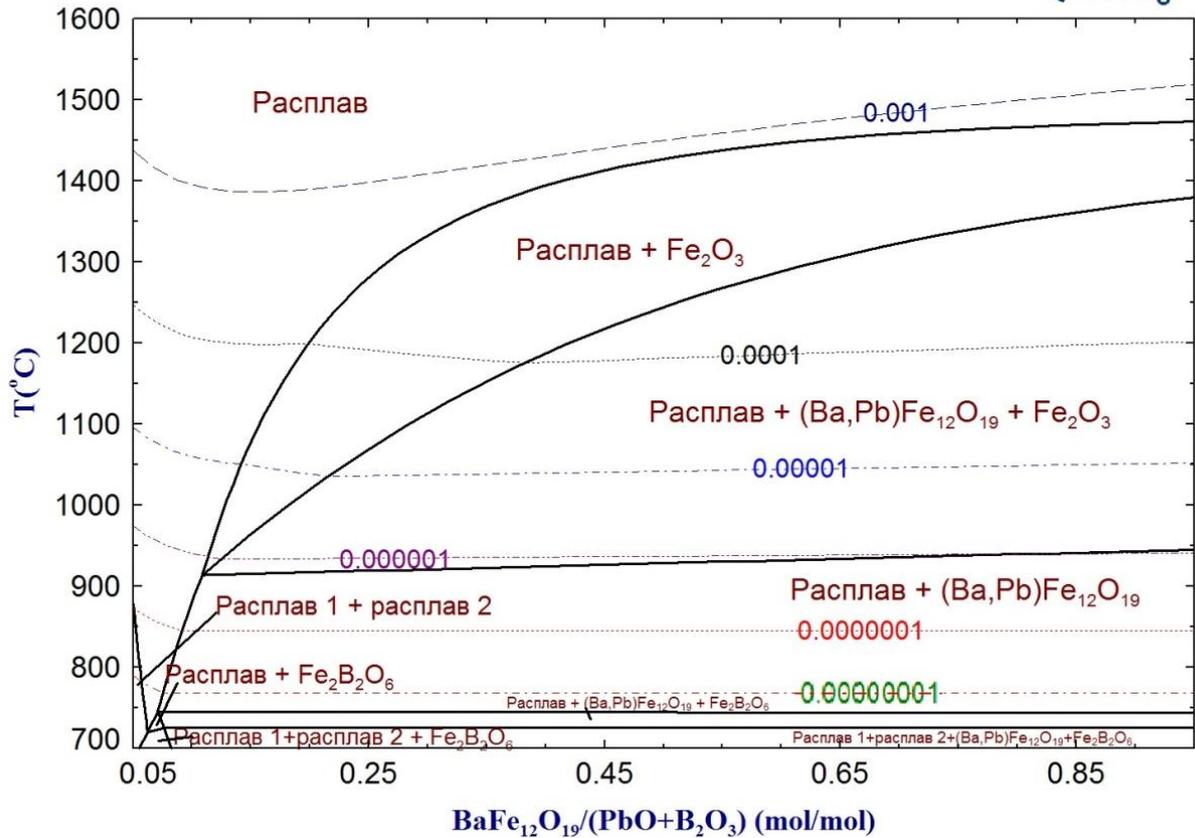


Рисунок 52 (е) – Политермический разрез фазовой диаграммы системы $BaO-Fe_2O_3-PbO-B_2O_3$ на линии $B_2O_3(0,9)PbO(0,1)-BaFe_{12}O_{19}$ в мольных долях. Нанесены изобары, отражающие равновесное парциальное давление PbO

В ходе проведённых экспериментов было показано также, что присутствие в составе растворителя 0,3 (30 %) оксида бора и более значительно увеличивает вязкость расплава. Поэтому оптимальным, вероятно, следует считать растворитель, в составе которого присутствует порядка 0,2 оксида бора. Несмотря на то, что такой состав не обеспечивает значительного снижения равновесного парциального давления оксида свинца (см. рисунок 52 (а-в), а также рисунок 33), проведённые наблюдения за процессом выращивания монокристаллов из расплава близкого к данному по составу показывают, что и при таком составе потери оксида свинца, связанные с его испарением, снижаются до минимума, чему, вероятно, способствуют кинетические факторы.

Анализ изотермических разрезов фазовой диаграммы системы $BaO-Fe_2O_3-B_2O_3-PbO$ для молярного соотношения $B_2O_3/(B_2O_3+PbO) = 0,2$ при различных температурах (рисунок 53 (а)-(г)) показывает, что даже при некотором отклонении состава расплава от идеального сечения $B_2O_3(0,2)PbO(0,8)-BaFe_{12}O_{19}$ продуктом кристаллизации при охлаждении расплава будет фаза гексаферрита. Сделать такой вывод позволяет ширина полосы равновесия расплава с гексаферритом вокруг линии сечения, которую можно провести на этих рисунках от нулевой точки до противоположного ей угла диаграммы (которая будет соответствовать идеальному сечению).

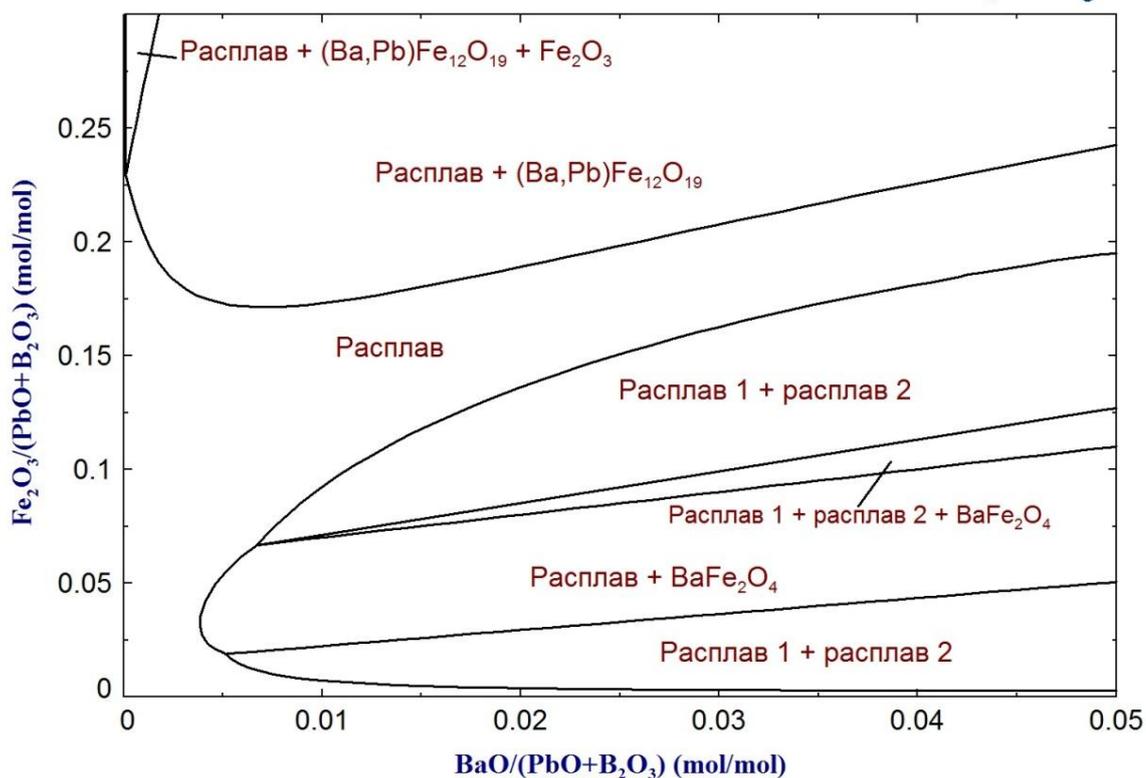


Рисунок 53 (а) – Изотермический разрез фазовой диаграммы системы $BaO-Fe_2O_3-B_2O_3-PbO$ для молярного соотношения $B_2O_3/(B_2O_3+PbO) = 0,2$ при $T = 1000$ °C

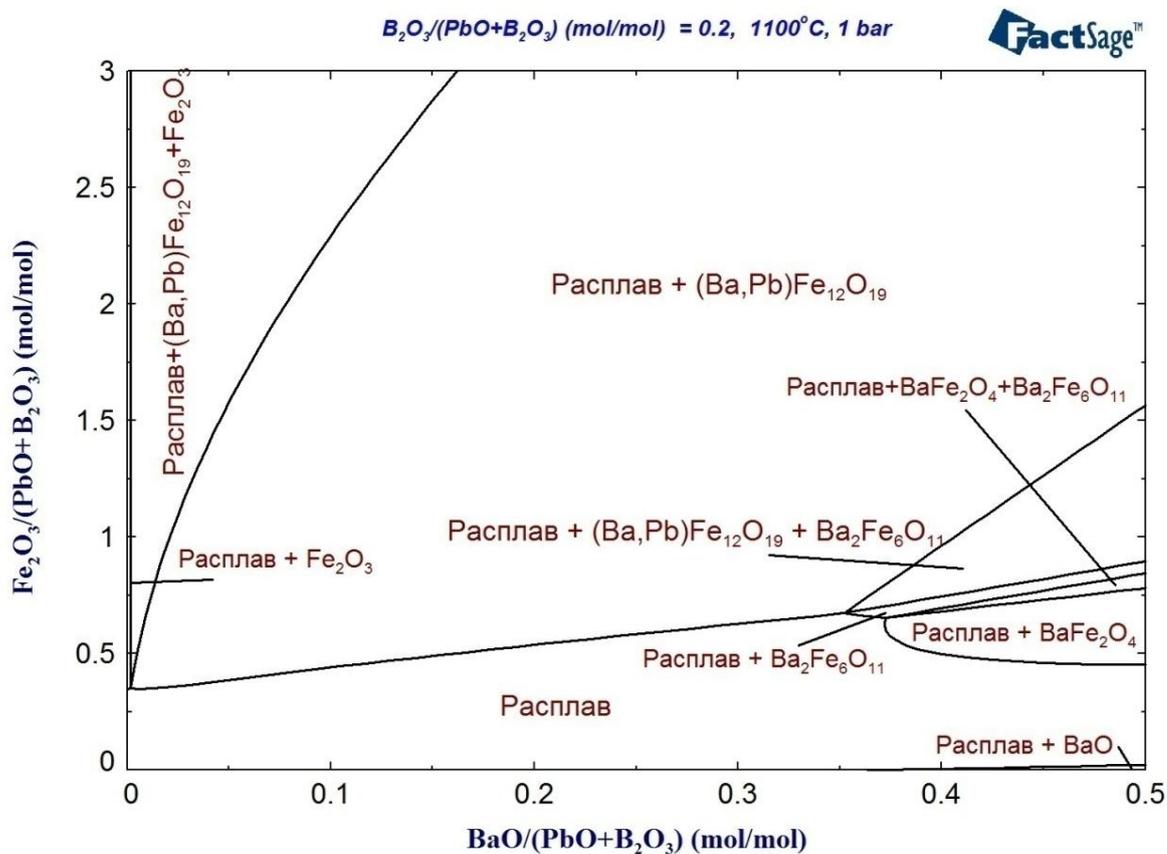


Рисунок 53 (б) – Изотермический разрез фазовой диаграммы системы $BaO-Fe_2O_3-B_2O_3-PbO$ для молярного соотношения $B_2O_3/(B_2O_3+PbO) = 0,2$ при $T = 1100$ °C

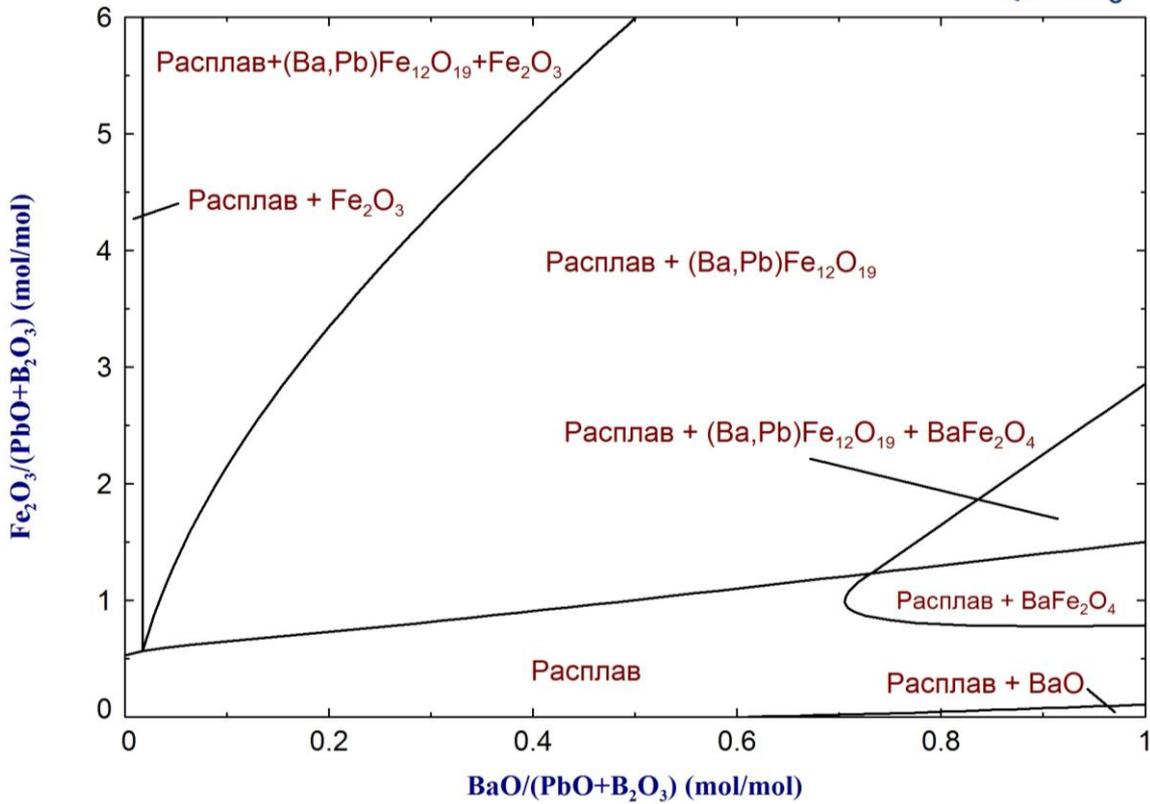


Рисунок 53 (в) – Изотермический разрез фазовой диаграммы системы BaO–Fe₂O₃–B₂O₃–PbO для молярного соотношения B₂O₃/(B₂O₃+PbO) = 0,2 при T = 1200 °C

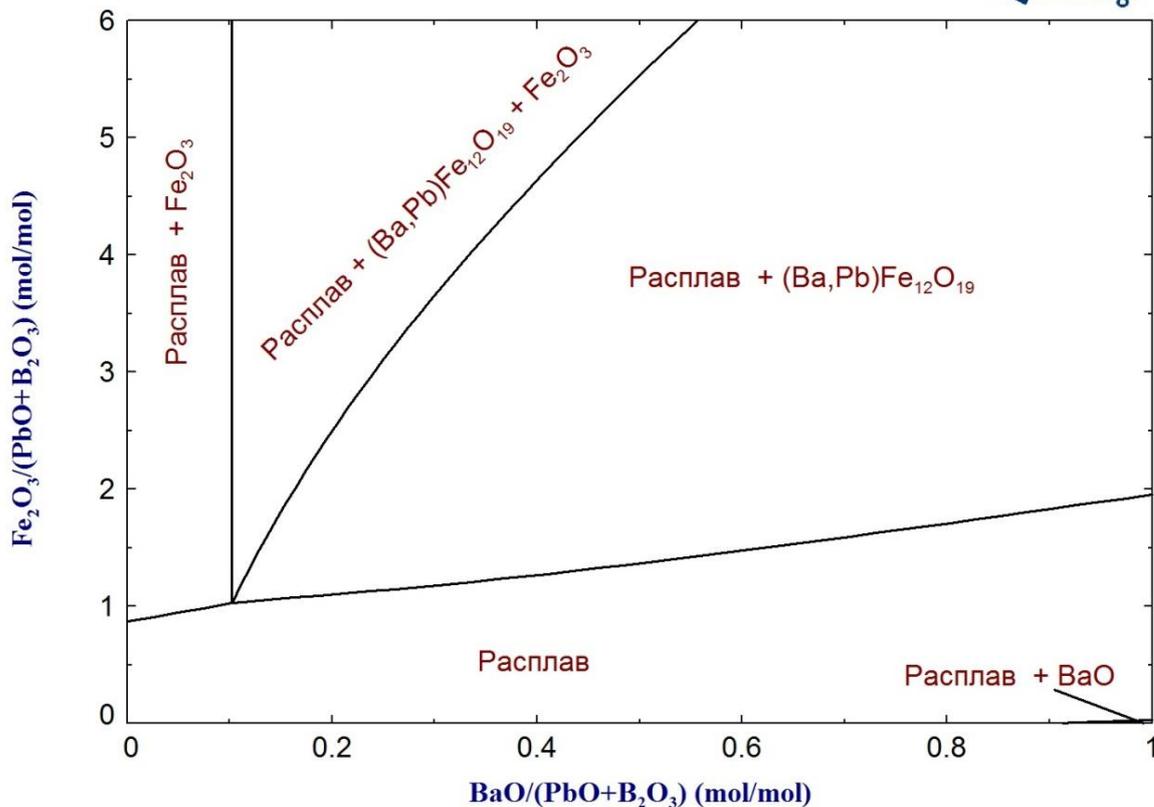


Рисунок 53 (г) – Изотермический разрез фазовой диаграммы системы BaO–Fe₂O₃–B₂O₃–PbO для молярного соотношения B₂O₃/(B₂O₃+PbO) = 0,2 при T = 1300 °C

Этот вывод представляет особенный интерес, во-первых, по причине того, что равновесным продуктом выращивания монокристаллов в системах с участием PbO будет фаза гексаферрита с некоторым присутствием свинца, замещающего барий, а включение свинца в растущий кристалл и эквивалентное исключение и его объёма некоторой части ионов бария будет приводить к отклонению состава расплава от идеального сечения.

Помимо этого, диаграммы на рисунках 53 (а)-(г) принципиально указывают на достаточно широкие возможности модифицирования состава расплава – добавление в него других оксидов с целью легирования выращиваемых монокристаллов с целью замещения в их составе ионов двухвалентных и трёхвалентных металлов кристаллической решетки ферритов для управления физическими характеристиками получаемых материалов.

Общую картину результатов кристаллизации расплавов BaO–Fe₂O₃–V₂O₃–PbO для молярного соотношения V₂O₃/(V₂O₃+PbO) = 0,2 позволяет получить поверхность ликвидус, представленная на рисунке 54.

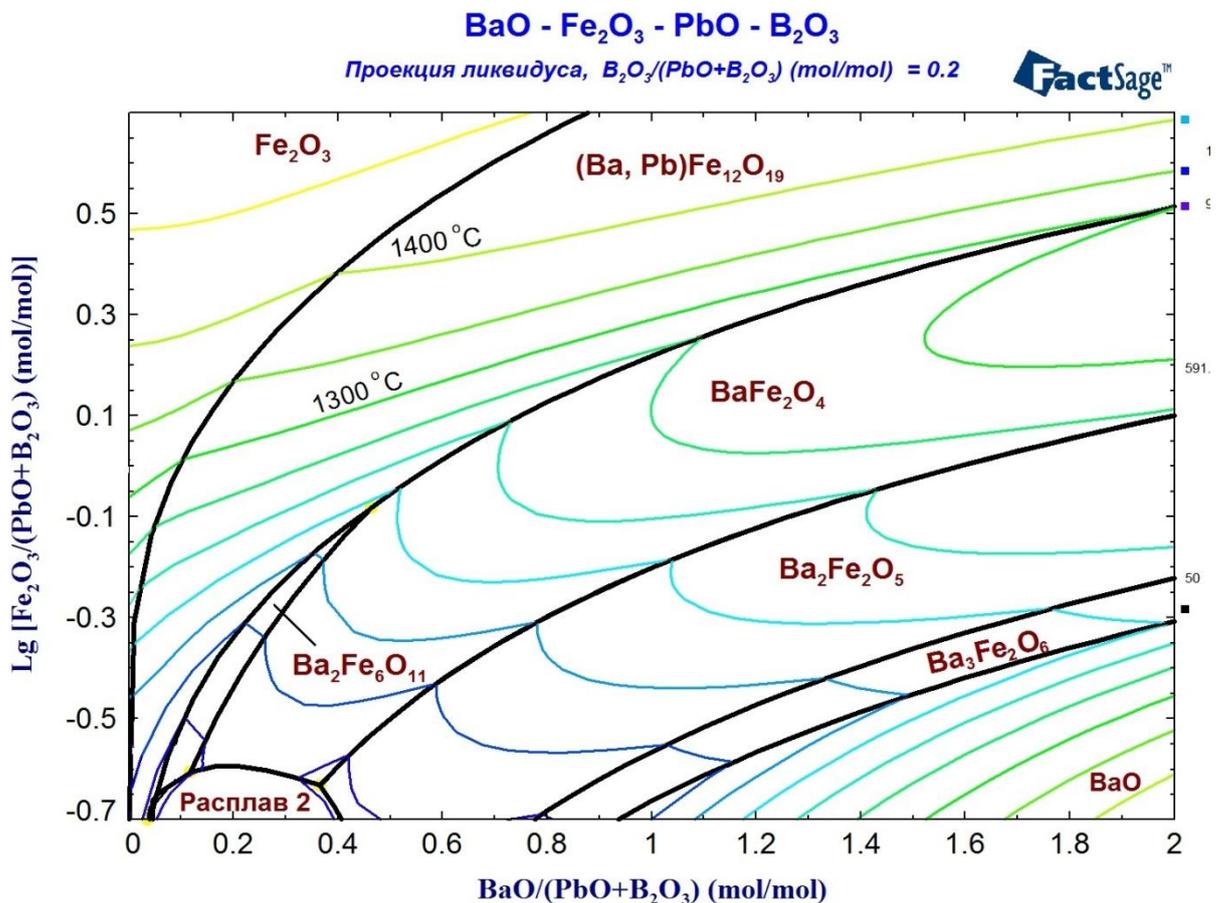


Рисунок 54 – Поверхность ликвидус для фазовой диаграммы системы BaO–Fe₂O₃–V₂O₃–PbO для молярного соотношения V₂O₃/(V₂O₃+PbO) = 0,2

Таким образом, проведённые исследования (экспериментальные и теоретические) показали, что близким к оптимальному для выращивания монокристаллов гексаферрита следует считать растворитель V₂O₃(0,2)PbO(0,8). Некоторое снижение содержания в расплаве оксида свинца позволяет при температурах ниже 1300 °С вести процесс выращивания без специальных мер по предотвращению испарения PbO и

получать кристаллы гексаферрита с приемлемым содержанием свинца. В то же время содержание оксида свинца остаётся достаточным, чтобы поддерживать вязкость расплава на уровне, позволяющем получать большие кристаллы, а также позволяет проводить процесс до температур порядка 1000 °С на сечении "растворитель–гексаферрит", или с отклонениями от этого сечения, открывающими возможность легирования выращиваемых монокристаллов в широких пределах.

Выводы по главе 3

В ходе описанных в данной главе работ получены следующие результаты.

1. Собран, проанализирован и систематизирован значительный объём литературных данных о фазовых равновесиях, реализующихся в оксидных системах $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO-Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$.

2. В необходимом объёме осуществлено экспериментальное исследование фазовых равновесий, реализующихся в системах $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3$, BaO-PbO , $\text{BaO-PbO-Fe}_2\text{O}_3$.

3. На основе экспериментальных данных подобраны и оптимизированы самосогласованные наборы значений термодинамических параметров, позволяющие моделировать фазовые равновесия, реализующиеся в системах $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$, BaO-PbO , $\text{BaO-Na}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$, $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO-Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{BaO-PbO-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-PbO-Fe}_2\text{O}_3$. Сформирована пользовательская база данных, позволяющая проводить расчёты с помощью программного пакета "FactSage".

4. С помощью программного пакета "FactSage" рассчитаны фазовые диаграммы 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 , $\text{BaO-Na}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$, $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO-Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{BaO-PbO-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-PbO-Fe}_2\text{O}_3$. Результаты расчётов представлены в виде T - x диаграмм, изотермических и политермических разрезов фазовых диаграмм, а также поверхностей ликвидуса исследуемых систем. В необходимых случаях на диаграммы нанесены изобары, отражающие равновесные парциальные давления используемых растворителей.

5. Показано, что полученные результаты позволяют рационально подходить к выбору режимов выращивания монокристаллов из расплава. В частности, анализ результатов проведённых работ позволил сделать выводы о возможности и целесообразности использования в качестве растворителей при выращивании монокристаллов гексаферрита бария оксидов свинца, натрия или бора. Установлены температурные интервалы, в которых процесс роста монокристаллов будет наиболее эффективен. Проведённое сопоставление позволило выявить достоинства и недостатки различных растворителей, оценить их возможную эффективность, а также определить диапазоны оптимальных условий для получения монокристаллов.

ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ ФЕРРИТОВ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

4.1. Методики получения и исследования ферритов

Смесь исходных компонентов перетирали в агатовой ступе и засыпали в платиновый тигель объемом 30 мл. Тигель помещали в печь с резистивным нагревателем. Для гомогенизации содержимого тигля при температуре до 1260 °С производили выдержку в течение 3 часов. После этого применяли три методики роста кристаллов: 1) раствор охлаждали со скоростью 4,5 °С/ч до температуры 900 °С, после чего печь отключали; массовый выход составлял около 60 %; кристаллы отделяли от остатков раствора кипячением в азотной кислоте; размер монокристаллов достигал 3 – 15 мм; 2) после гомогенизации при 1260 °С в раствор помещали платиновый стержень; выдерживали в течение 2 – 3 суток; печь отключали; монокристаллы отделяли от остатков раствора кипячением в азотной кислоте; 3) для получения единичного кристалла использовали методику роста на затравочный кристалл при температуре 1260 °С.

Для дальнейшей характеристики отбирали не менее пяти наиболее ограниченных монокристаллов. Порошковые и монокристаллические образцы исследовали с применением следующих методов:

- растровой электронной микроскопии (Jeol JSM7001F с энергодисперсионным спектрометром Oxford INCA X-max 80 для элементного анализа); относительная погрешность измерений составляла не более ±3%; с применением масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой установлено количество неконтролируемых примесей (в первую очередь, Pt, Ca, Al, Si), которое для BaFe₁₂O₁₉ составило не более 300 ppm.
- порошковой дифрактометрии (Rigaku Ultima IV; измерения проводили в диапазоне углов 10° to 80° со скоростью до 2 °/мин. с использованием излучения CuK_α);
- монокристалльной дифрактометрии (NONIUS κ-CCD, Bruker AXS с использованием излучения MoK_α);
- дифференциального термического анализа (Netzsch 449C Jupiter; образцы в платиновом тигле нагревали на воздухе со скоростью 2 °С/мин от 25 до 600 °С; температуры Кюри определяли как среднее арифметическое температур пиков плавления и кристаллизации);
- магнитометрии (VSM LakeShore 7407; Cryogenic S600X SQUID);
- микроволновой характеристики (установка для исследования в диапазоне 75 – 100 GHz);
- спектроскопии фотопоглощения в мягкой рентгеновской области.

4.2. Получение и исследование (Ba,Sr)_{1-y}Pb_yFe₁₂O₁₉

4.2.1. Выращивание BaFe₁₂O₁₉ из раствора на основе Na₂O

В качестве исходных компонентов шихты использовали оксид железа (III) Fe₂O₃, карбонат бария BaCO₃ и карбонат натрия Na₂CO₃.

Как было отмечено в главе 3, наиболее полный анализ физико-химических параметров системы $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, обеспечивающих рост гексаферрита бария, был проведён в 1961 году Р. Гамбино и Ф. Леонардом [35]. Авторами было установлено оптимальное соотношение «кристалл/растворитель» – 73,7/26,3 мол. %.

В экспериментах серии по получению нелегированных монокристаллов состав шихты был следующий: 62,45 мас. % Fe_2O_3 , 18,65 мас. % Na_2CO_3 и 13,9 мас. % BaCO_3 . Исходные компоненты предварительно просушивали при температуре 400 °С в течение 6 часов. Затем шихту перетирали в агатовой ступе и засыпали в платиновый тигель объемом 30 мл. Вес шихты – 20 г. Затем тигель помещали в резистивную печь и нагревали до температуры 1260 °С при скорости 200 °С/ч. Для гомогенизации раствора систему выдерживали в течение 3 часов. При реализации спонтанной кристаллизации включали охлаждение со скоростью 4,5 °С/ч. При температуре 900 °С печь отключали. Полученные кристаллы отделяли от растворителя кипячением в азотной кислоте. При реализации роста на платиновый стержень или затравку температуру фиксировали на уровне 1260 °С.

4.2.2. Выращивание $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ из раствора на основе BaB_2O_4

Принципиальная возможность выращивания монокристаллов гексаферрита бария из флюса BaB_2O_4 была установлена авторами работы [68].

Для получения монокристаллов методом спонтанной кристаллизации массовое соотношение $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{BaB}_2\text{O}_4$ составляло 35/65. Гомогенный раствор выдерживали при температуре 1260 °С в течение 5 часов. После чего раствор охлаждали до 900 °С со скоростью 4,5 °С/ч.

4.2.3. Выращивание $\text{Ba}_{1-y}\text{Pb}_y\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ из раствора на основе PbO

Для выращивания монокристаллов гексаферрита бария свинца $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ в качестве исходных компонентов использовали оксиды свинца, железа и карбонат бария. Размер полученных методом спонтанной кристаллизации образцов достигал 5 мм. Скорость охлаждения – 4 °С/ч. Состав исходной шихты и температура гомогенизации приведены в таблице 19.

Детальное исследование структуры монокристаллов $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ проводили на дифрактометре Nonius κ-CCD. Для уменьшения числа переменных расчет параметров структуры вели для случая изотропных тепловых параметров. Результаты исследования структуры монокристаллов представлены в таблицах 20 (а)-(е).

Определены химические формулы образцов - $\text{Ba}_{0,20(3)}\text{Pb}_{0,80}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Ba}_{0,56(2)}\text{Pb}_{0,44}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Ba}_{0,77(2)}\text{Pb}_{0,23}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$. Видно, что при увеличении концентрации оксида свинца в растворе происходит увеличение его содержания в кристаллах. Для кристалла $\text{Ba}_{0,56(2)}\text{Pb}_{0,44}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ расчет структуры показал значительные значения тепловых параметров для Ba/Pb . Наибольшие значения имеют U_{11} и U_{22} , отвечающие параметрам вдоль кристаллографических осей a и b соответственно. Это достаточно хорошо

коррелирует с ранее опубликованными данными [74]. Атомы свинца распределены по шести расщепленным позициям $12j$ с заполнением $1/6$. Эти позиции находятся в плоскости ab и не оказывают влияния на симметрию.

Таблица 19 – Состав исходной шихты

№	Состав, ат. %			Состав, масс. %			T, °C
	BaCO ₃	Fe ₂ O ₃	PbO	BaCO ₃	Fe ₂ O ₃	PbO	
1	5,714	34,286	60	5,640	27,383	66,977	1200
2	4,286	25,714	70	4,110	19,957	75,933	1025
3	2,857	17,143	80	2,665	12,939	84,396	950

Таблица 20 (а) – Измеренные и рассчитанные данные о структуре

Феррит	Ba _{0,20(3)} Pb _{0,80} Fe ₁₂ O ₁₉	Ba _{0,56(2)} Pb _{0,44} Fe ₁₂ O ₁₉	Ba _{0,77(2)} Pb _{0,23} Fe ₁₂ O ₁₉
Симметрия	гексагональная	гексагональная	гексагональная
Пространственная группа	<i>P6₃/mmc</i>	<i>P6₃/mmc</i>	<i>P6₃/mmc</i>
<i>a</i> , Å	5,8942(2)	5,8902(2)	5,8947(1)
<i>c</i> , Å	23,1591(7)	23,1692(10)	23,1985(7)
<i>Z</i>	2	2	2
Плотность (расчет), г/см ³	5,562	5,449	5,449
Объем, Å ³	696,79(4)	696,15(4)	698,09(3)
Дифрактометр	NONIUS κ-CCD	NONIUS κ-CCD	NONIUS κ-CCD
Длина волны, Å	MoK _{α1} λ = 0,7107	MoK _{α1} λ = 0,7107	MoK _{α1} λ = 0,7107
Диапазон <i>hkl</i>	± 7, ± 7, ± 30	± 7, ± 7, -29 < <i>l</i> < 28	- 7 < <i>h</i> < 6, ± 7, ± 30
Угол Θ_{\max} , град.	55,74	53,99	55,67
<i>F</i> (000)	1081,6	1062,9	1052,0
μ (MoK _α), мм ⁻¹	22,37	19,06	17,07
Число рефлексов измеренных/независимых	13064/373	12217/340	13312/374
Погрешность измерений: $R_{\text{int}}/R_{\sigma}$	0,0730/0,0194	0,0792/0,0237	0,0722/0,0186
Параметр абсолютности структуры $R_1 F_o \geq 4\sigma(F_o)$	0,0607	0,0543	0,0434
$R_1/wR_2/\text{Goof}$	0,0538/0,1164/ 1,166	0,0413/0,1104/ 1,121	0,0339/0,0806/ 1,139
Макс. и мин. остаточная эл. плотность, Å ⁻³	4,68 и - 2,24	2,39 и - 0,94	2,29 и - 0,94

Таблица 20 (б) – Координаты атомов

Ион	Позиция	Ba _{0,20(3)} Pb _{0,80} Fe ₁₂ O ₁₉			Ba _{0,56(2)} Pb _{0,44} Fe ₁₂ O ₁₉			Ba _{0,77(2)} Pb _{0,23} Fe ₁₂ O ₁₉		
		x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
Ba/Pb	2d	2/3	¼	1/4	2/3	1/3	1/4	2/3	1/3	1/4
Fe(1)	2a	0	1/3	0	0	0	0	0	0	0
Fe(2)	2b	0	0	0,2500	0	0	0,2500	0	0	0,2500
Fe(3)	4f ₁	2/3	1/3	0,5273(1)	2/3	1/3	0,5272(1)	2/3	1/3	0,5273(1)
Fe(4)	4f ₂	2/3	1/3	0,6898(1)	2/3	1/3	0,6899(1)	2/3	1/3	0,6900(1)
Fe(5)	12k	0,1688(2)	2x	0,6084(1)	0,1687(2)	2x	0,6082(1)	0,1688(1)	2x	0,6082(1)
O(1)	4e	0	0	0,6504(6)	0	0	0,6498(5)	0	0	0,6499(4)
O(2)	4f	2/3	1/3	0,4453(6)	2/3	1/3	0,5557(2)	2/3	1/3	0,4454(4)
O(3)	6h	0,1826(16)	2x	1/4	0,1878(11)	2x	1/4	0,1816(9)	2x	1/4
O(4)	12k	0,1570(9)	2x	0,0523(3)	0,1572(7)	2x	0,0523(3)	0,1567(6)	2x	0,0521(2)
O(5)	12k	0,5027(10)	2x	0,1496(3)	0,5014(8)	2x	0,1497(3)	0,5025(7)	2x	0,1494(2)

Таблица 20 (в) – Изотропные тепловые параметры (pm²)

Ион	Позиция	Ba _{0,20(3)} Pb _{0,80} Fe ₁₂ O ₁₉	Ba _{0,56(2)} Pb _{0,44} Fe ₁₂ O ₁₉	Ba _{0,77(2)} Pb _{0,23} Fe ₁₂ O ₁₉
		U_{iso}	U_{iso}	U_{iso}
Ba/Pb	2d	539(10)	363(7)	222(5)
Fe(1)	2a	63(8)	93(7)	63(6)
Fe(2)	2b	153(11)	156(9)	162(7)
Fe(3)	4f ₁	62(7)	83(6)	67(5)
Fe(4)	4f ₂	69(7)	95(6)	68(5)
Fe(5)	12k	60(5)	83(5)	64(3)
O(1)	4e	40(27)	77(23)	69(19)
O(2)	4f	55(29)	137(28)	70(20)
O(3)	6h	174(29)	168(23)	124(18)
O(4)	12k	61(16)	74(14)	64(11)
O(5)	12k	79(16)	98(13)	71(11)

Таблица 20 (г) – Анизотропные тепловые параметры (pm²) для Ba_{0,56(2)}Pb_{0,44}Fe₁₂O₁₉

Ион	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ba/Pb	687(14)	U_{11}	247(10)	0	0	343(7)
Fe(1)	61(13)	U_{11}	68(18)	0	0	31(6)
Fe(2)	155(16)	U_{11}	148(21)	0	0	78(8)
Fe(3)	82(8)	U_{11}	85(11)	0	0	31(5)
Fe(4)	58(10)	U_{11}	91(13)	0	0	29(5)
Fe(5)	49(7)	39(9)	88(8)	-1(1)	½ U_{23}	20(4)

Таблица 20 (д) – Анизотропные тепловые параметры (pm^2) для $\text{Ba}_{0,56(2)}\text{Pb}_{0,44}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$

Ион	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ba/Pb	436(9)	U_{11}	219(9)	0	0	218(4)
Fe(1)	89(11)	U_{11}	101(17)	0	0	45(5)
Fe(2)	114(12)	U_{11}	240(20)	0	0	57(6)
Fe(3)	82(8)	U_{11}	85(11)	0	0	41(4)
Fe(4)	86(8)	U_{11}	115(12)	0	0	95(6)
Fe(5)	73(6)	64(8)	109(7)	-1(1)	$\frac{1}{2} U_{23}$	32(4)

Таблица 20(е) – Анизотропные тепловые параметры (pm^2) для $\text{Ba}_{0,7(2)}\text{Pb}_{0,23}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ba/Pb	252(6)	U_{11}	161(7)	0	0	126(3)
Fe(1)	63(9)	U_{11}	64(12)	0	0	31(4)
Fe(2)	97(10)	U_{11}	294(18)	0	0	48(5)
Fe(3)	59(6)	U_{11}	81(9)	0	0	29(3)
Fe(4)	58(6)	U_{11}	88(9)	0	0	29(3)
Fe(5)	44(6)	44(6)	89(6)	-4(5)	$\frac{1}{2} U_{23}$	22(3)

В таблице 21 приведены значения параметров решетки порошковых образцов, а также магнитных характеристик полученных образцов. Из приведенных данных видно, что увеличение концентрации свинца в кристаллах не оказывает существенного влияния на магнитные свойства – температуру Кюри и намагниченность насыщения. Значения же параметров решетки снижаются с ростом концентрации свинца, что может быть объяснено отличием значений ионных радиусов свинца и бария.

Таблица 21 – Данные о структуре и свойствах образцов $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{FeO}_{19}$

№	x	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$T_C, \text{°C}$	$M_s, \text{Гс} \cdot \text{см}^3/\text{Г}$
[215]	0	5,8929(4)	23,1943(1)	697,54(7)	455	71
1	0,23	5,8962(4)	23,1927(1)	698,28(6)	448	60
2	0,44	5,8948(3)	23,1780(8)	697,51(4)	449	60
3	0,80	5,8917(12)	23,173(3)	696,60(19)	451	59

Выводы по росту $\text{Ba}_{1-y}\text{Pb}_y\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$

- 1) установлен комплекс физико-химических параметров, обеспечивающий стабильное образование фазы гексаферрита бария $\text{Ba}_{1-y}\text{Pb}_y\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ со степенью замещения y до 0,8;
- 2) установлено влияние замещения на параметры решетки состава:
- $\text{Ba}_{0,2}\text{Pb}_{0,8}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$: $a = 5,8917(12) \text{ Å}$, $c = 23,173(3) \text{ Å}$, $V = 696,60(19) \text{ Å}^3$;

- 3) установлено распределение Pb по кристаллографическим позициям матрицы гексаферрита бария;
- 4) установлено влияние замещения на функциональные свойства:
 - для образцов $\text{Ba}_{0,2}\text{Pb}_{0,8}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ значение намагниченности насыщения составляет $59 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$.

4.2.4. Твердофазный синтез $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

Спекание проводили в горизонтальной трубчатой печи с карбидкремниевыми нагревателями типа КЭН–А. Максимальная температура в печи составляла $1450 \text{ }^\circ\text{C}$. В качестве исходных компонентов использовали оксид железа (Fe_2O_3) и карбонат бария (BaCO_3). Состав шихты соответствовал стехиометрическому соотношению вещества $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и составлял: Fe_2O_3 – 82,9216 масс. %, BaCO_3 – 17,0784 масс. %.

Исходные компоненты перетирали в агатовой ступе в течение 1 часа. После предварительного спекания при температуре $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ в фарфоровых тиглях навески шихты (0,3 г.) спекали при температурах 1250, 1300 и $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 часов.

На рисунке 55 представлены снимки, полученные на растровом электронном микроскопе. При увеличении температуры порошок приобретает более однородный вид, а размер частиц растет.

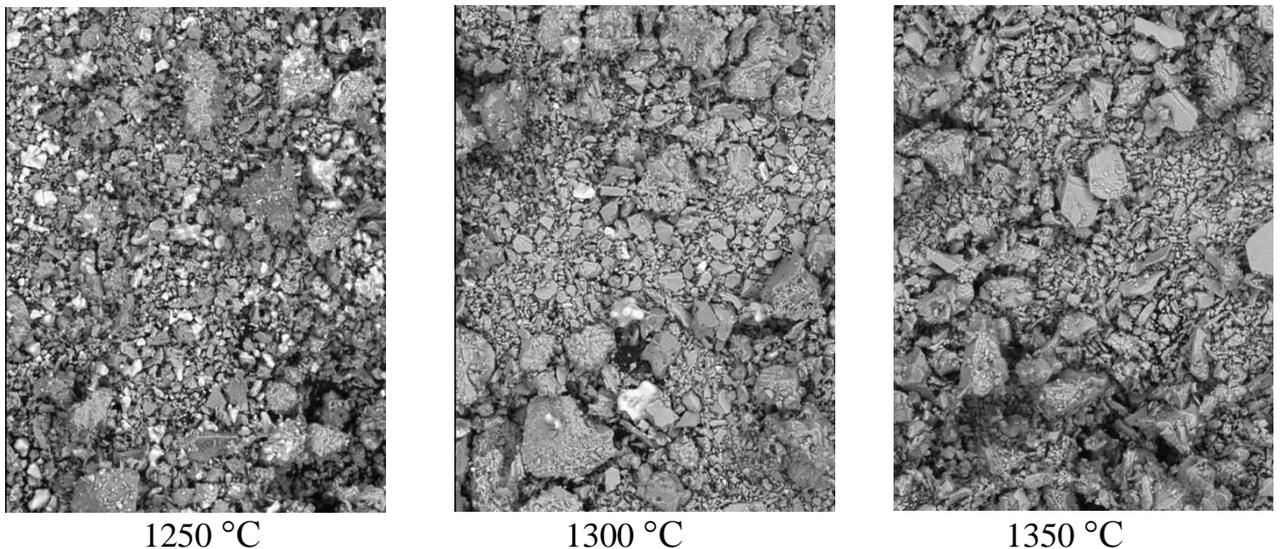


Рисунок 55 – Фотографии образцов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

Рентгенофазовый анализ проводили с помощью порошкового дифрактометра Rigaku Ultima IV в диапазоне углов от 10° до 90° со скоростью $2 \text{ }^\circ/\text{мин}$. Фазовый состав образцов, спеченных при разной температуре, был рассчитан с помощью программы Crystal Impact Match v 1.11. Данные представлены в таблице 22. Из таблицы видно, что с ростом температуры происходит снижение содержания паразитных фаз. При температуре $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ достигнута полная ферритизация. Состав образцов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM7001F с энергодисперсионным спектрометром Oxford INCA X-max 80.

Химический состав определяли по десяти микроучасткам порошкового образца (таблица 23).

Таблица 22 – Фазовый состав образцов, спеченных при различной температуре (масс. %)

№	T, °C	BaFe ₁₂ O ₁₉	BaFe ₂ O ₄	Fe ₂ O ₃
1	1100	40	32	28
2	1250	52	32	16
3	1300	84	11	5
4	1350	100	-	-

Таблица 23 – Химический состав образцов BaFe₁₂O₁₉

Температура спекания °C	O	Fe	Ba	Fe/Ba
	ат. %			
1350	59,31	37,65	3,03	12,43

При температуре 1350 °C было проведено исследование влияния времени выдержки. Спекание производили в течение 30, 60, 120, 150, 180 минут. Установили, что достаточное для ферритизации время составило 60 минут.

На рисунке 56 приведены дифрактограммы гексаферрита бария, полученного спеканием при 1350 °C и из флюса на основе Na₂CO₃. Положения всех пиков дифрактограмм полученных экспериментально образцов совпадают с теоретическими данными. Однако вследствие влияния текстуры образцов, соотношения интенсивностей пиков отличны: пики 00l (h = k = 0) – в первую очередь (006) 22,9882 град и (008) 30,8158 град – имеют более высокие значения интенсивностей. Экспериментальные значения параметров ячейки, а также литературные данные представлены в таблице 24.

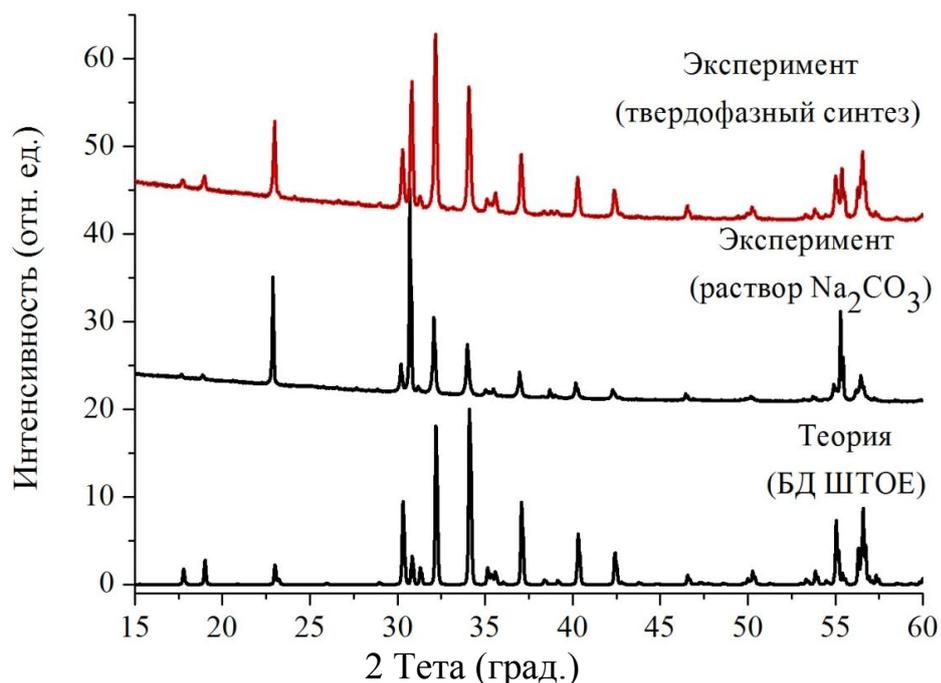


Рисунок 56 – Рентгенограммы гексаферрита бария

Таблица 24 – Параметры ячейки гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

№	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
[151]	5,893	23,194	697,5
[215]	5,8929(4)	23,194(2)	697,54(6)
4	5,8948 (7)	23,204(3)	698,27(11)

Таким образом, при твердофазном синтезе гексаферрита бария оптимальными следует считать температуру 1350 °С и продолжительность спекания 60 минут.

Для дальнейшей оптимизации параметров процесса было исследовано влияние давления прессования на фазообразование $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Для этого исходные компоненты перетирали в агатовой ступе в течение 1 часа. После предварительного спекания при температуре 1100 °С для гарантированного разложения карбоната бария навески шихты (0,3 г.) прессовали с различным усилием и спекали при температурах 1350 °С в течение 1 и 10 часов.

Исследование химического состава и поверхности образцов, полученных прессованием при разном давлении, после спекания не выявило значительных отличий.

После термической обработки – спекания – с помощью микрометра произведены измерения массы и размеров таблеток, а также рассчитаны значения плотности. Перечисленные данные, а также результаты измерений магнитных характеристик представлены в таблице 25. На рисунке 57 представлены графики зависимости плотности до и после спекания от давления прессования таблеток.

Таблица 25 – Геометрические размеры и значения магнитных характеристик образцов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

N	P, кгс/см ²	Плотность, г/см ³			M _s , Гс·см ³ /г	H _c , Э
		До спекания	Спекание 1 ч.	Спекание 10 ч.		
1	37,5	3,418	4,213	4,365	65,1	233
2	50	3,525	4,305	4,374	51,3	207
3	60	3,589	4,398	4,434	51	141
4	70	3,659	4,418	4,465	51,5	156
5	80	3,710	4,471	4,468	66,1	143
6	90	3,781	4,448	4,440	65,2	132
7	100	3,825	4,455	4,427	51,3	148
8	110	3,865	4,447	4,420	64,9	166

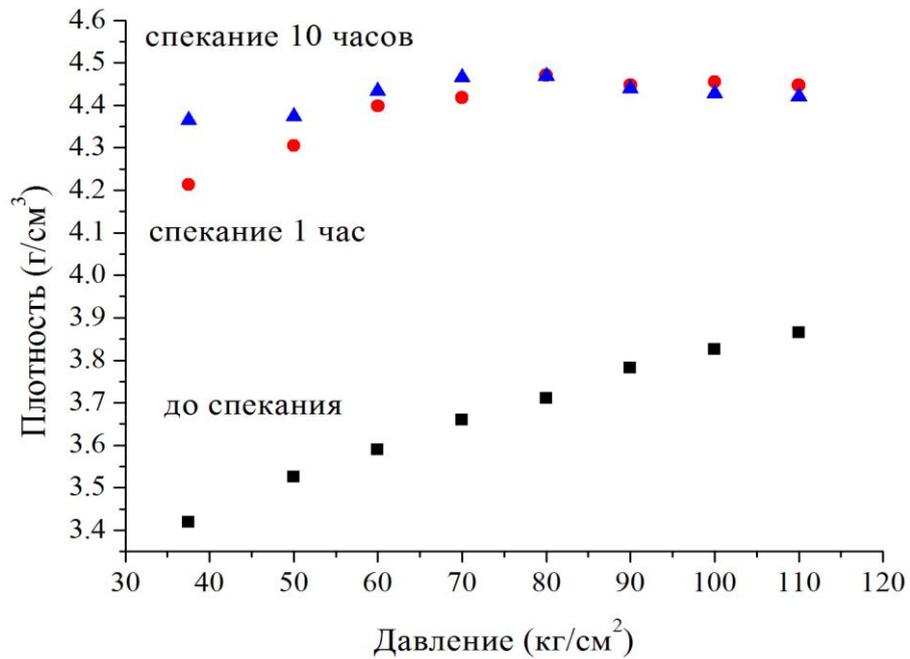


Рисунок 57 – График зависимости плотности образцов до и после спекания от давления прессования

Анализ графика (рисунок 57) позволяет сделать вывод, что при спекании плотность образцов возросла. При этом значение плотности образцов до спекания прямо пропорционально прилагаемому давлению, тогда как в образцах после спекания на графике обнаружен некоторый экстремум функции, после которого происходит незначительное снижение плотности образцов с увеличением давления прессования при длительном спекании (10 часов). Т.о. оптимальное давление для подготовки образцов $80 \text{ кгс/см}^2 \text{ BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

На рисунке 58 представлены кривые, полученные на приборе синхронного термического анализа Netzsch 449C Jupiter для определения температуры Кюри.

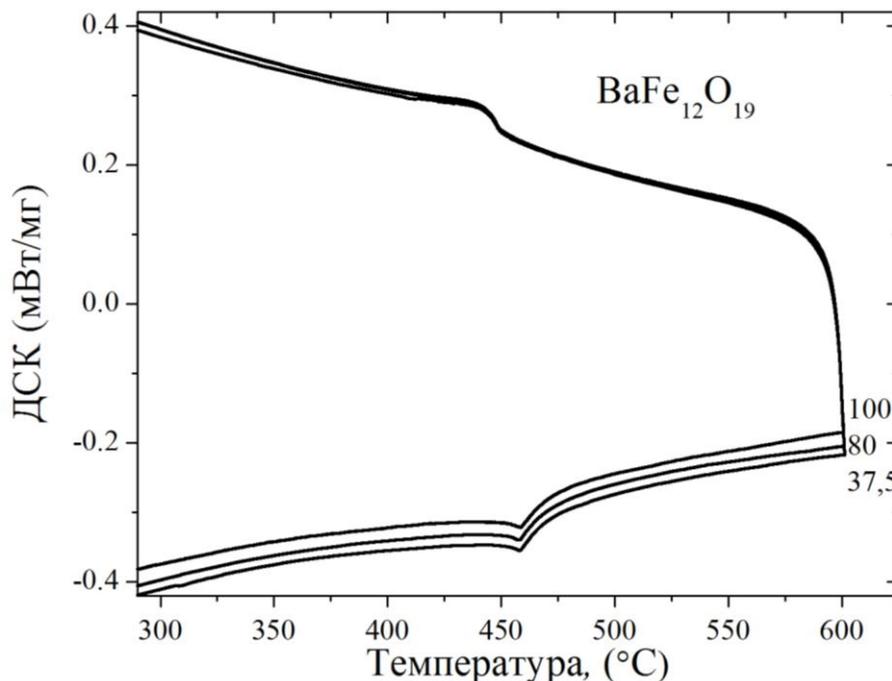


Рисунок 58 – Кривые ДСК спрессованных при давлении 37,5; 80; 100 кг/см²

Образцы помещали в корундовый тигель и нагревали на воздухе со скоростью 2 °С/мин в диапазоне 300 – 600 °С. Значения температуры Кюри определяли по положению пиков кривых нагрева и охлаждения (рисунок 58). Видно, что значения температуры Кюри не зависят от давления прессования образцов.

Значения измеренных магнитных характеристик – намагниченности насыщения и коэрцитивной силы – приведены в таблице 25. Видно, что давление прессования не оказывает значительного влияния на значения намагниченности насыщения. При этом замечено влияние давления прессования на значение коэрцитивной силы (рисунок 59). Видно, что экстремум функции соответствует давлению 90 кгс/см². Этому же давлению соответствует максимальную плотность.

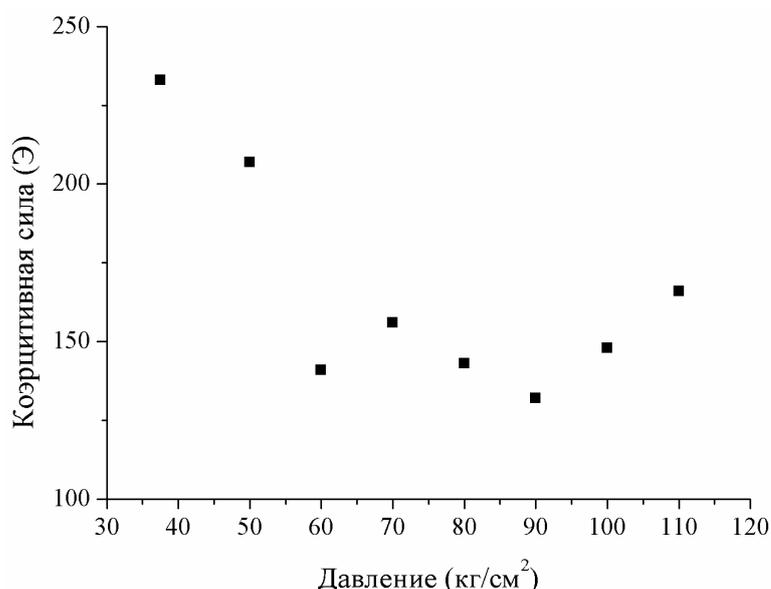


Рисунок 59 – График зависимости коэрцитивной силы от давления прессования таблеток

В результате проведенной серии экспериментов методом твердофазного синтеза получены порошки BaFe₁₂O₁₉. Обнаружено, что при увеличении температуры до 1350 °С размер зерен возрастает. При помощи рентгенофазового анализа показано, что при температуре 1350 °С происходит полная ферритизация образцов. Проведен сравнительный анализ дифрактограммы гексаферрита бария, полученного спеканием при 1350 °С и из флюса на основе Na₂CO₃. Положения всех пиков дифрактограмм полученных экспериментально образцов совпадают с теоретическими данными. Для оптимизации параметров процесса спекания было исследовано влияние давления прессования на фазообразование BaFe₁₂O₁₉. Установлено, что температура Кюри образцов не зависит от плотности образцов. Показано, что максимальную плотность образцов обеспечивает давление прессования 80 кгс/см². Коэрцитивная сила минимальна при наибольшей плотности образцов.

Кроме того экспериментально подтверждена применимость данной методики для получения частично замещенных твердых растворов на основе гексаферрита бария. В частности, при температуре до 1400 °С и времени выдержки 3 часа получены монофазные порошки BaFe_{12-x}Ti_xO₁₉ при x до 2.

4.2.5. Сравнительный анализ структуры и свойств $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, полученных разными способами

Для исследования влияния методики получения на свойства гексаферрита бария были отобраны образцы, полученные из растворов на основе Na_2O , PbO , BaV_2O_4 и твердофазным синтезом при 1350°C . На рисунке 60 представлены полученные на растровом электронном микроскопе снимки исследованных образцов.

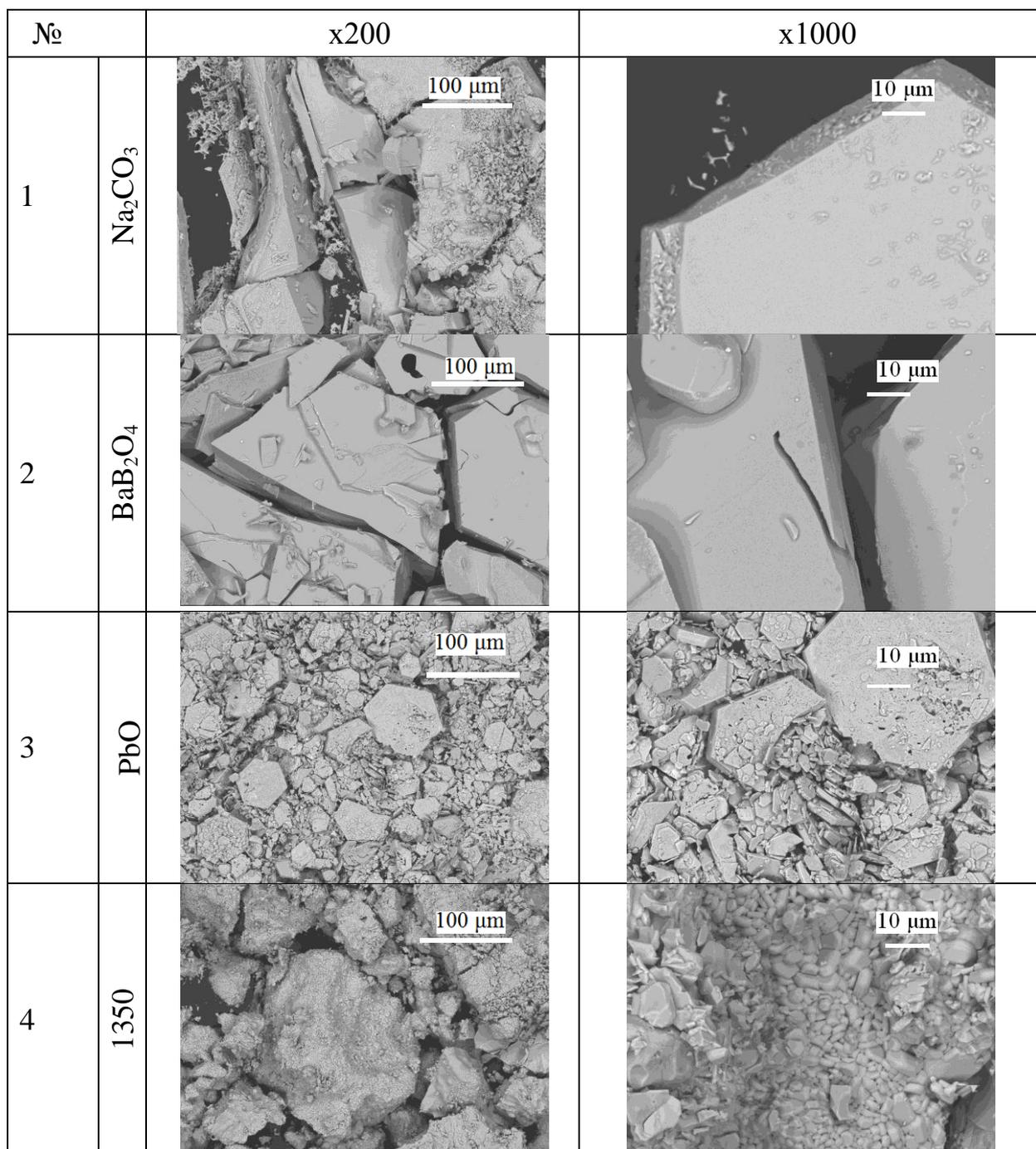


Рисунок 60 – Снимки образцов гексаферрита бария

Образцы исследовали с применением растровой электронной микроскопии с энергодисперсионным спектрометром, порошкового и монокристалльного дифрактометров, прибора дифференциального термического анализа, а также с применением вибрационной магнитометрии.

Видно, что Полученные из раствора образцы имеют меньшую плотность дефектов по сравнению с твердофазным образцом (см. рисунок 60). Образцы, полученные из раствора на основе Na_2O имели наибольший размер. В таблице 26 представлен химический состав полученных образцов.

Таблица 26 – Химический состав образцов гексаферрита бария (ат. %)

Метод получения	Fe	Ba	Fe/Ba	Примесь
Флюс Na_2CO_3	37,0	3,0	11,9	0,01 Na
Флюс BaB_2O_4	30,9	2,6	11,7	-
Флюс PbO	37,3	2,4	11,65	0,8 Pb
Твердофазный синтез	34,4	2,5	13,7	-

Таблица 27 – Значения параметров решетки, температуры Кюри, намагниченности насыщения и коэрцитивной силы $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

Метод получения	a , Å	c , Å	V , Å ³	T_c , °C	M_s , Гс·см ³ /Г
Флюс Na_2CO_3	5,8929(4)	23,194(2)	697,54(6)	455	71
Флюс BaB_2O_4	5,8915(2)	23,1917(8)	697,13(4)	452	68
Флюс PbO	5,8962(4)	23,1927(13)	698,28(6)	448	59
Твердофазный синтез	5,8922(1)	23,1953(6)	697,40(2)	453	64

Для образца, выращенного из раствора PbO , обнаружено частичное замещение бария свинцом. Согласно данным рентгеноспектрального анализа состав образца имеет вид $\text{Ba}_{0,75}\text{Pb}_{0,25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$. Возможность замещения была доказана ранее в [74]. Однако уровень замещения в образцах, полученных авторами работы, не превышал $\text{Ba}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$.

Поскольку атом свинца меньше ион бария, то следовало бы ожидать снижение параметров решетки ($r(\text{Ba}^{2+}) = 1,61 \text{ Å}$; $r(\text{Pb}^{2+}) = 1,49 \text{ Å}$ при координационного числа 12 [205]). Однако наблюдается некоторое увеличение параметров решетки.

Параметры решетки образцов №№ 1, 2 и 4 близки к литературным данным [151], что может свидетельствовать о низкой плотности дефектов.

Порошковая дифракция подтверждает монофазный состав образцов. Проведенное на монокристалльном дифрактометре исследование образца № 1 и № 2 не выявило заметных включений флюса или материала тигля. Однако для образца № 3 подтверждено некоторое замещение свинцом Pb^{2+} атомов бария Ba^{2+} . Согласно этому исследованию химический состав образца $\text{Ba}_{0,77(2)}\text{Pb}_{0,23}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$. Упорядоченности замещения бария свинцом не обнаружено.

Величины намагниченности насыщения всех образцов, исключая полученный из раствора на основе оксида свинца, имеют близкие значения. Коэрцитивная сила образца, полученного методом твердофазного синтеза, значительно меньше, чем остальных. Вероятно, это связано с размером частиц. Для решения задачи повышения коэрцитивной силы необходимо провести оптимизацию параметров процесса спекания с целью уменьшения

размера частиц. Однако это выходит за рамки представленного исследования, основными объектами которого являются монокристаллы.

Выводы по росту $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

1. Проведен сравнительный анализ эффективности методик получения гексаферрита бария.
2. Установлено, что при выращивании монокристаллов из раствора на основе оксида свинца происходит частичное замещение бария свинцом. Использование в качестве растворителя Na_2CO_3 и BaB_2O_4 обеспечивает получение более качественных образцов. Применение Na_2CO_3 позволяет получать кристаллы большего размера.

4.2.6. Выращивание $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ из раствора на основе Na_2O

Для получения монокристаллов феррита стронция в качестве исходных компонентов использовали оксид железа (III) Fe_2O_3 , карбонат стронция SrCO_3 , карбонат натрия Na_2CO_3 . Доля растворителя составляла 26,3 мол. %.

Выбор раствора на основе оксида натрия обусловлен тем, что он хорошо себя зарекомендовал в ранее проведенных работах по выращиванию гексаферрита бария. Перед взвешиванием все материалы были предварительно прокалены при температуре 500 °C в течение 5 часов. Соотношение компонентов в исходной шихте приведено в таблице 28.

Таблица 28 – Соотношение компонентов в исходной шихте

Компонент	Содержание, масс. %
Fe_2O_3	70,73
SrCO_3	10,90
Na_2CO_3	18,37

Навеска, общая масса которой составила 24,5 г, была перетёрта в шаровой мельнице до однородного состояния и засыпана в платиновый тигель объёмом 30 мл.

Вначале проводили гомогенизацию расплава в течение 3 часов при температуре 1260 °C. После этого начинали охлаждение со скоростью 4 °C/час до температуры 900 °C. Затем печь выключали и охлаждали до комнатной температуры.

В результате серии экспериментов были получены чёрные гексагональные непрозрачные кристаллы. Отделение монокристаллов от флюса проводили кипячением в 30 %-ом водном растворе азотной кислоты.

Рентгенофазовое исследование полученных образцов проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре. Обработку рентгенограмм – с помощью PDXL Integrated X-ray powder diffraction software. Для определения параметров кристаллической решетки полученного материала было отобрано 8 кристаллов, которые были перетёрты в порошок. Рентгенографическое исследование проводили в диапазоне углов 2θ от 10 до 90° со скоростью 1°/мин.

Исследование морфологии и состава полученных монокристаллов проводили при помощи электронного микроскопа с энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным спектрометром для элементного анализа.

В результате рентгенографического исследования образцов было получено 8 дифрактограмм. На рисунке 61 приведена рентгенограмма одного из образцов, а также литературная штрих-диаграмма, соответствующая соединению $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ [201]. Рентгенограмма подтверждает однофазность полученного материала.

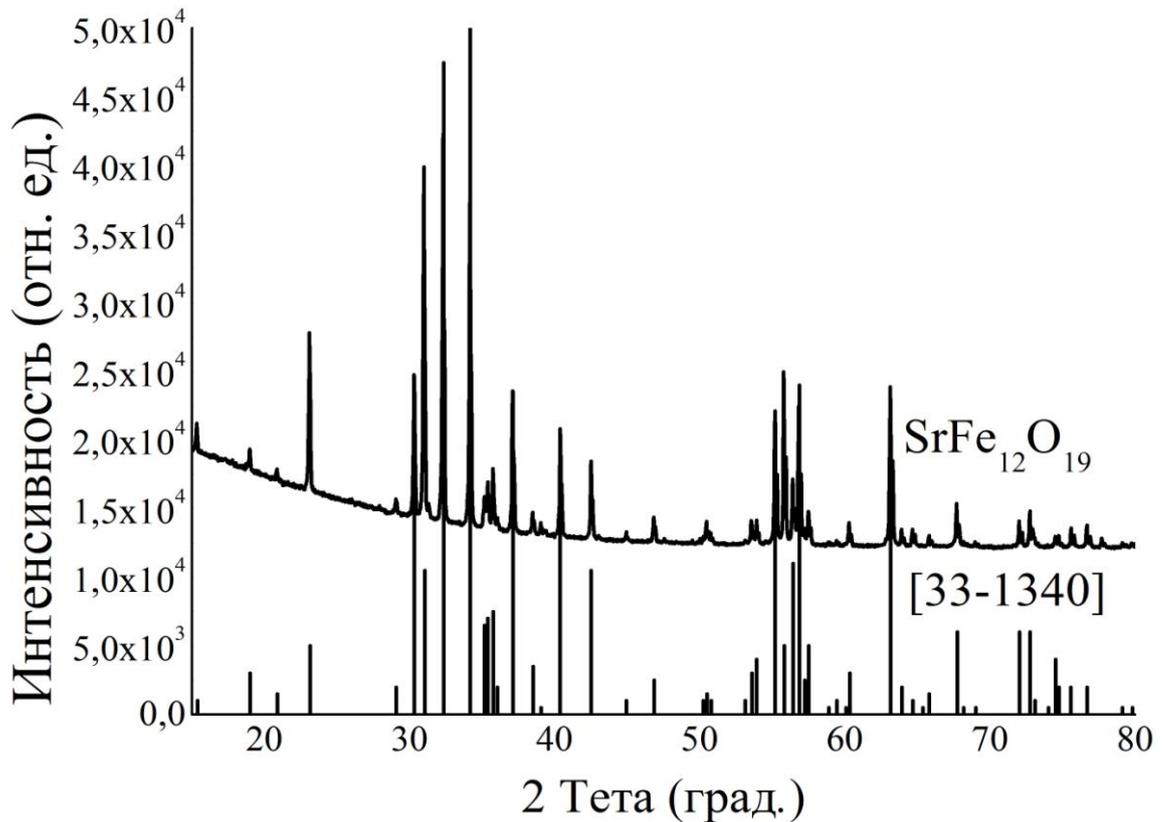


Рисунок 61 – Дифрактограмма полученного в эксперименте материала (вверху) и данные [201] (внизу)

Анализ рентгенографических данных позволил определить параметры ячеек образцов (таблица 29). Для сравнения приведены параметры кристаллической решётки для гексаферритастронция из работы [201].

Таблица 29 – Параметры кристаллической ячейки

Параметры решётки	$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$		$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ [201]
a , Å	5,8832(4)	5,8833(3)	5,8824(7)
c , Å	23,0361(14)	23,0379(11)	23,155(3)
V , Å ³	690,51(6)	690,59(5)	693,87(13)

Для анализа условий эксперимента и его оптимизации было проведено рентгенографическое исследование раствора. Полученная дифрактограмма приведена на рисунке 62.

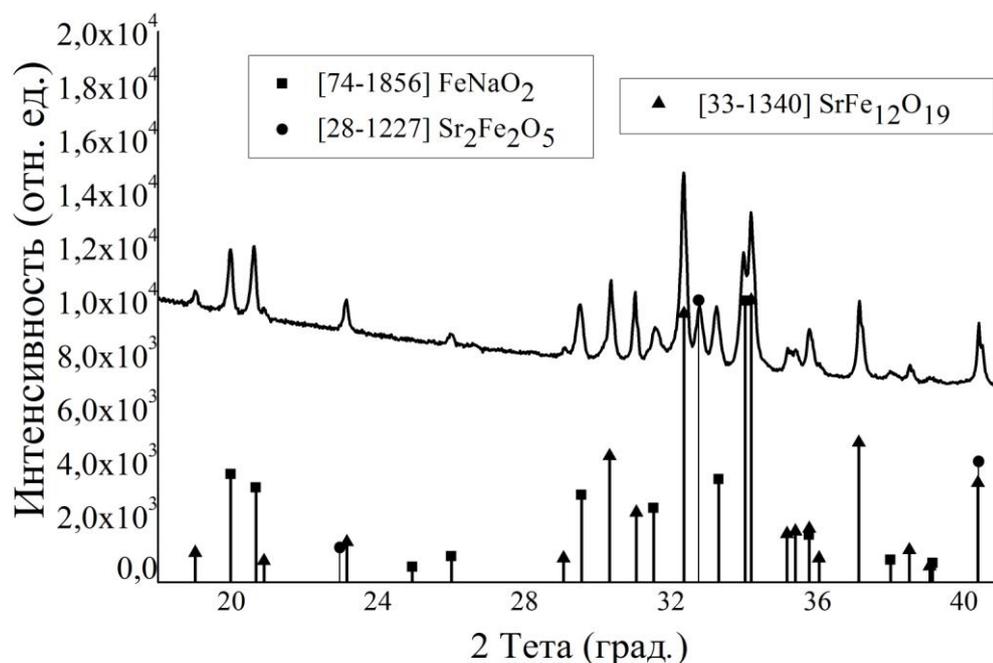


Рисунок 62 – Дифрактограмма раствора (вверху) и штрих-диаграммы трех найденных фаз: треугольники - SrFe₁₂O₁₉ [201], квадраты – FeNaO₂[105] и круги – Sr₂Fe₂O₅ [106]

Установлено, что на рентгенограмме присутствуют пики, соответствующие трём соединениям: SrFe₁₂O₁₉, FeNaO₂ и Sr₂Fe₂O₅. Такой набор фаз показывает отсутствие карбонатов в расплаве и соответствует соотношению натрия, стронция и железа в шихте.

Выводы по росту SrFe₁₂O₁₉

Апробированы физико-химические параметры, обеспечивающие получение монокристаллов феррита стронция из раствора на основе оксида натрия методом спонтанной кристаллизации. Проведён рентгенофазовый анализ полученных монокристаллов и растворителя. Вычислены значения параметров кристаллической решётки, которые соответствуют ранее опубликованным данным. Таким образом, подтверждена возможность применения карбоната натрия в качестве растворителя для выращивания объемных монокристаллов феррита стронция.

4.3. Получение и исследование BaFe_{12-x}Me_xO₁₉

4.3.1. BaFe_{12-x}Al_xO₁₉

Выращивание BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ из раствора на основе Na₂O

В первой серии экспериментов методом спонтанной кристаллизации были получены кристаллы размерами до 2 мм. Использование платинового стержня в качестве теплоотвода в условиях стабильного значения температуры 1260 °С позволило снизить скорость кристаллизации, что

привело к увеличению степени замещения железа алюминием. Достигнутый размер кристаллов составил 6 мм.

На рисунке 63 представлены выращенные из раствора частично замещенные алюминием монокристаллы гексаферрита бария. Состав исходной шихты приведен в таблице 30.



Рисунок 63 – Частично замещенные алюминием монокристаллы гексаферрита бария (шкала мм).

Таблица 30 – Состав исходной шихты для роста частично замещенного гексаферрита бария

№	Расчетная формула феррита	Масса компонентов, г				Концентрация Al, масс. %
		Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	BaCO ₃	Na ₂ CO ₃	
1	BaO·0,5Al ₂ O ₃ ·5,5Fe ₂ O ₃	0,377	6,489	1,458	3,420	1,699
2	BaO·Al ₂ O ₃ ·5Fe ₂ O ₃	0,753	5,899	1,458	3,420	3,456
3	BaO·2Al ₂ O ₃ ·4Fe ₂ O ₃	1,507	4,719	1,458	3,420	7,183

В таблице 31 приведены результаты измерений концентрации алюминия, формула полученного кристаллического материала, параметры решетки, а также магнитные характеристики – температура Кюри и намагниченность насыщения. На рисунке 64 представлена зависимость концентрации допанта в кристалле от его содержания в исходной шихте.

Таблица 31 – Данные о структуре и свойствах полученных материалов

№.	Состав кристалла	a, Å	c, Å	V, Å ³	T _c , °C	Намагниченность насыщения, Гс·см ³ /г	
						кристалл	порошок
	BaFe ₁₂ O ₁₉ [151,203,204]	5,893	23,194	697,5	457	72	
1	BaFe _{11,8} Al _{0,2} O ₁₉	5,8891(3)	23,178(2)	696,2(1)	440	68	61
2	BaFe _{11,6} Al _{0,4} O ₁₉	5,8885(2)	23,1752(6)	695,93(3)	429	64	58
3	BaFe _{11,4} Al _{0,6} O ₁₉	5,876(3)	23,159(11)	695,4(4)	415	57	53

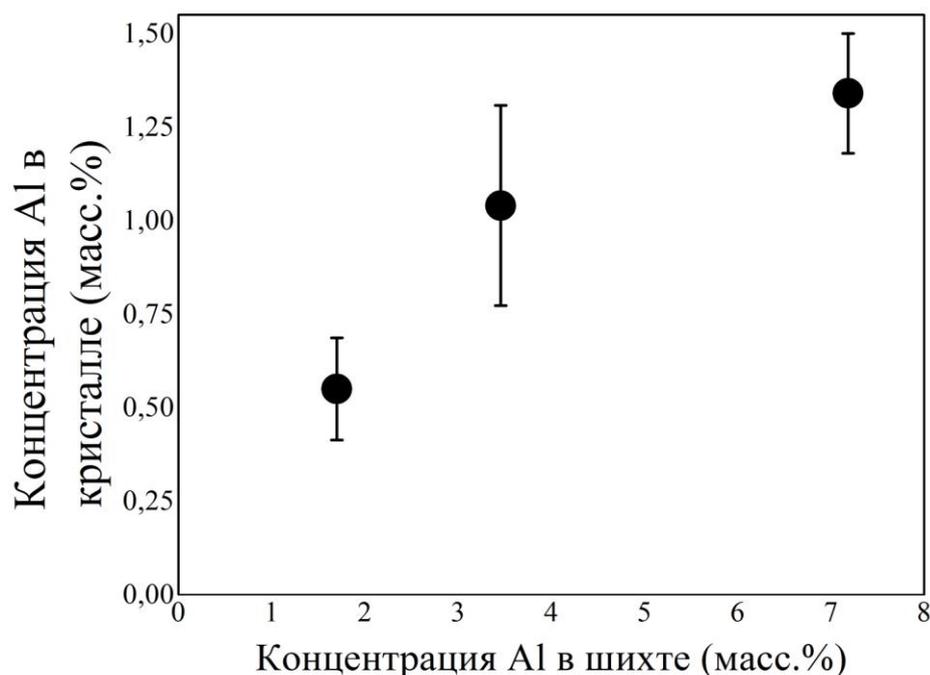


Рисунок 64 – Зависимость концентрации алюминия в кристалле от его содержания в шихте

Для детального исследования структуры с применением монокристаллической дифрактометрии – определения расположения катионов алюминия в матрице гексаферрита бария – был выращен монокристалл с более высокой степенью замещения. Для уменьшения числа переменных расчеты проводили для случая изотропных тепловых параметров атомов кислорода. Был установлен состав и рассчитана формула материала с наибольшей степенью замещения – $\text{BaFe}_{10,9(1)}\text{Al}_{1,1}\text{O}_{19}$. Результаты данных исследований приведены в таблицах 32 – 33.

Таблица 32 – Координаты атомов и изотропные тепловые параметры (pm^2) для $\text{BaFe}_{10,9(1)}\text{Al}_{1,1}\text{O}_{19}$

Ион	Позиция	x/a	y/b	z/c	Заполнение	U_{iso}
Ba	$2d$	1/3	2/3	1/4	1	84(2)
Fe(1)/Al(1)	$2a$	0	0	0	0,74(2)/0,26	61(6)
Fe(2)/Al(2)	$2b$	0	0	0,2419(3)	0,45(1)/0,05	40(15)
Fe(3)	$4f_1$	2/3	1/3	0,0274(1)	1	67(3)
Fe(4)/Al(4)	$4f_2$	2/3	1/3	0,1901(1)	0,93(1)/0,07	53(4)
Fe(5)/Al(5)	$12k$	0,1685(1)	$2x$	0,3920(1)	0,90(1)/0,10	56(3)
O(1)	$4e$	0	0	0,8501(3)	1	90(12)
O(2)	$4f$	2/3	1/3	0,9459(3)	1	81(12)
O(3)	$6h$	0,8183(5)	$2x$	1/4	1	87(12)
O(4)	$12k$	0,8449(4)	$2x$	0,0516(1)	1	74(7)
O(5)	$12k$	0,5021(4)	$2x$	0,8512(1)	1	80(7)

Таблица 33 – Данные о структуре $\text{BaFe}_{10,9(1)}\text{Al}_{1,1}\text{O}_{19}$

Симметрия	гексагональная
Пространственная группа	$P63/mmc$
a , Å	5,8754(2)
c , Å	23,1245(9)
Плотность (расчет), г/см ³	5,192
Объем, Å ³	691,32
Дифрактометр	NONIUS κ-CCD
Длина волны, Å	MoK _α : $\lambda = 0,7107$
Диапазон hkl	$-7 < h < 6, \pm 7, \pm 30$
Угол Θ_{\max} , град.	56,53
$F(000)$	1012,3
$\mu(\text{MoK}_\alpha)$, мм ⁻¹	14,08
Число рефлексов измеренных/независимых	7951/380
Погрешность измерений: R_{int}/R_σ	0,1053/0,0287
Параметр абсолютности структуры $R_1 F_o \geq 4\sigma(F_o)$	0,0324
$R_1/wR_2/\text{Goof}$	0,0269/0,0626/1,183
Макс. и мин. остаточная эл. Плотность, Å ⁻³	0,73 и -0,85

Для измерения намагниченности насыщения порошковых образцов их запаивали в пластиковые капсулы (во избежание их перемещения под действием магнитного поля). Масса образцов составляла 2 мг. Внешнее поле составляло 12 кЭ. При исследовании монокристаллов приложенное поле было ориентировано вдоль легкой оси намагничивания. Результаты измерений представлены на рисунках 65 (а)-(б).

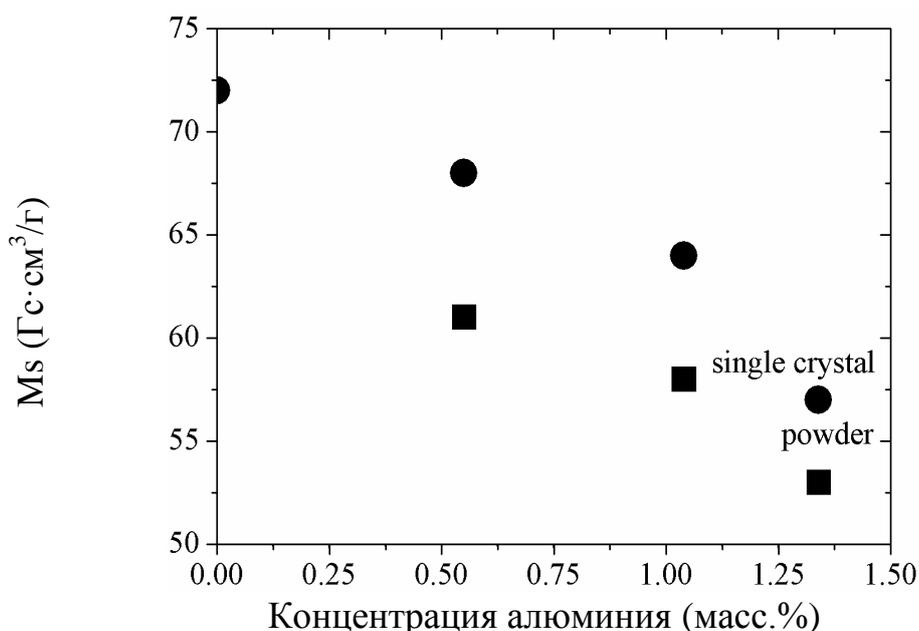


Рисунок 65 (а) – Зависимость намагниченности насыщения M_s порошковых и монокристаллических образцов от степени замещения. Значение для $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (0 масс. % Al) [151]

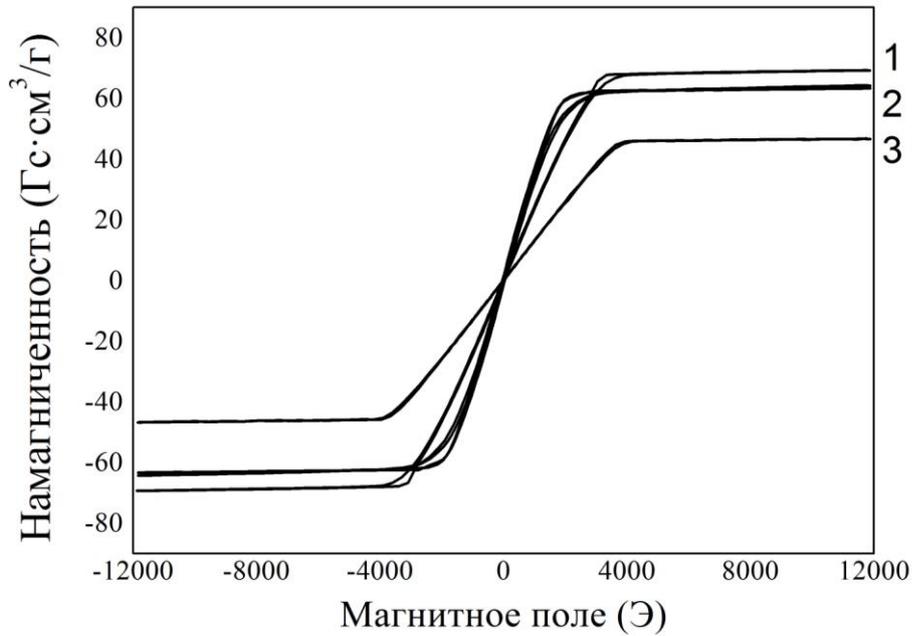


Рисунок 65 (б) – Вид зависимости намагниченности от приложенного поля для образцов частично замещенных алюминием

Значения параметров ячейки $\text{BaFe}_{11,45}\text{Al}_{0,55}\text{O}_{19}$ имеют отклонения от литературных данных для чистого гексаферрита бария (таблица 31). Рост концентрации алюминия ведет к уменьшению объема решетки. Это может быть связано с меньшим по сравнению с железом Fe^{3+} значением радиуса катиона Al^{3+} . Так, для случая КЧ = 4, $r(\text{Al}^{3+}) = 0,53 \text{ \AA}$; $r(\text{Fe}^{3+}) = 0,63 \text{ \AA}$ [205].

Кристаллическая структура чистого феррита бария М-типа может быть описана с помощью плотнейшей (кубической и гексагональной) упаковки блоков в последовательности ...BAB'ABCAC'AC... вдоль кристаллографического направления [001] [7,206]. Слои А, В и С состоят из ионов железа. В это время слои В' и С' соответствуют составу BaO_3 . Атомы железа занимают образованные кислородом пустоты в пяти различных кристаллографических позициях пространственной группы $R\bar{6}_3/mmc$. Кристаллическая решетка может быть представлена как чередование шпинельных блоков S с плотнейшей кубической упаковкой и блоков R с гексагональной упаковкой атомов.

S блок состоит из трех слоев: двух сопряженных углами октаэдров FeO_6 (Fe(1) в позиции $2a$ и Fe(5) – в $12k$) и одной тетраэдрической FeO_4 (Fe(3) – в $4f_1$).

R блок включает слои совмещенных гранями октаэдров Fe_2O_9 (Fe(4) – в $4f_2$). Кроме этого в данном блоке присутствует тригональная бипирамида (в идеальном случае это позиция $2b$). Известно, что для описания структуры магнетоплюмбита эту позицию рассматривают как две заполненные на 50% раздвоенных (split) относительно зеркальной плоскости (001) позиции в тетрагональном окружении FeO_4 (Fe(2) – в $2b$). Кристаллический блок структуры гексаферрита бария представлен на рисунке 66. Чистый $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ образует ферримагнитное упорядочение с антипараллельно направленными спинами Fe в позициях $4f_1$ (Fe(3)), $4f_2$ (Fe(4)) относительно $2a$ (Fe(1)), $2b$ (Fe(2)) и $12k$ (Fe(5)) [7].

Детальное исследование состава № 3 при выращивании на более высокой температуре приводит к получению кристалла $\text{BaFe}_{10,9(1)}\text{Al}_{1,1}\text{O}_{19}$ (рисунок 66).

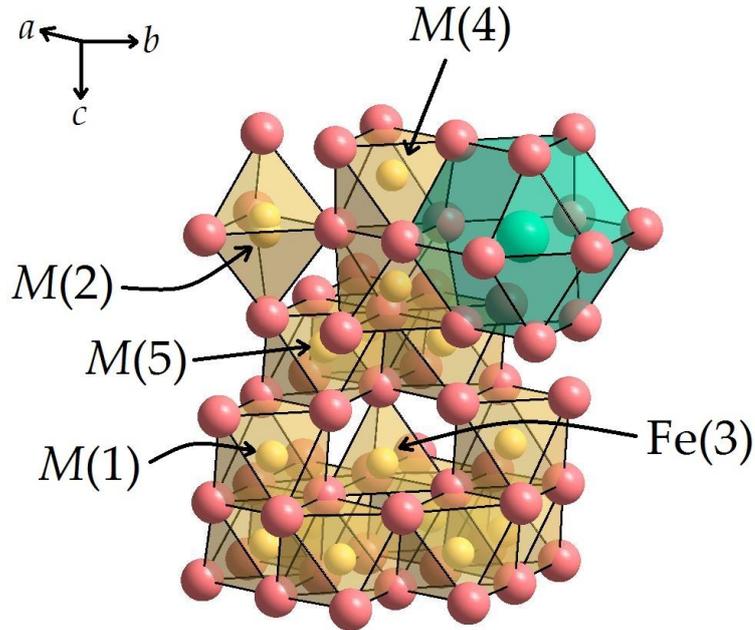


Рисунок 66 – Фрагмент кристаллической решетки гексаферрита бария $\text{BaFe}_{10,9(1)}\text{Al}_{1,1}\text{O}_{19}$. M – позиции, занятые алюминием и железом

С применением монокристалльной дифрактометрии установлено, что при данной степени замещения ионы алюминия распределены по всем узлам железа, за исключением тетраэдрически координированного $\text{Fe}(3)$ позиции $4f_1$. Наибольшее доля Al (26%) соответствует октаэдрически координированной шестью атомами кислорода позиции $2a$. Значительное количество алюминия обнаружено в позиции $12k$, что соответствует ранее опубликованным данным [207]. Определение состава с помощью энергодисперсионного спектрометра растрового электронного микроскопа была установлена концентрация Al 3,9 мас.% (3,7 ат.%). Это соответствует формуле $\text{BaFe}_{10,8}\text{Al}_{1,2}\text{O}_{19}$.

Октаэдры с сопряженными вершинами (темные полиэдры) окружены с одной стороны такими же октаэдрами и тетраэдром, а с другой стороны – тригональной пирамидой и октаэдрами с сопряженными гранями ($M = \text{Fe}, \text{Al}$). Антикубооктаэдры занимают ионы бария.

Увеличение количества алюминия приводит к снижению температуры Кюри от 440 до 415 °С, снижает намагниченность насыщения при комнатной температуре от 68 до 57 Гс·см³/г для монокристалльных образцов и от 61 до 53 Гс·см³/г для порошковых образцов (таблица 31). Характер зависимостей намагниченности насыщения от степени замещения алюминия для монокристаллов и порошков имеет идентичный вид. Отличия измеренных для порошковых и монокристаллических образцов значений можно объяснить влиянием анизотропии.

Уменьшение намагниченности насыщения и температуры Кюри можно объяснить заменой катиона Fe^{3+} (магнитный момент 5 μ_B) парамагнитным

катионом Al^{3+} . Замещение алюминием также снижает сверхобменное взаимодействие и нарушает магнитное упорядочение [5].

Для более детального изучения магнитных свойств методом вибрационной магнитометрии был исследован кристалл (после рентгенографического исследования). Рисунок 67 представляет петли гистерезиса монокристалла $BaFe_{10,9}Al_{1,1}O_{19}$ при различных ориентациях внешнего магнитного поля.

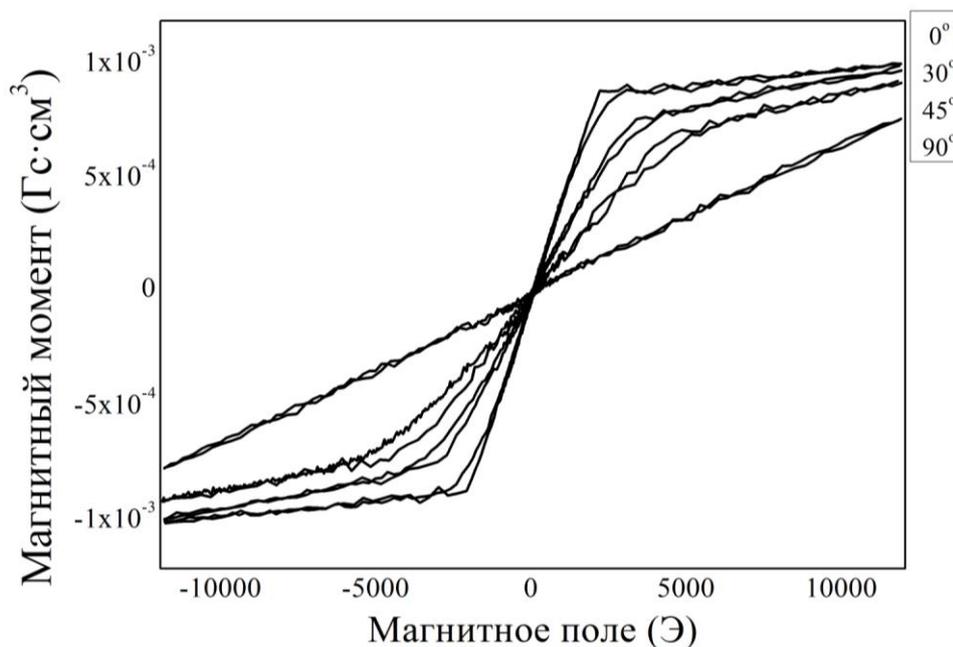


Рисунок 67 – Графики зависимости магнитного момента от внешнего поля для образца $BaFe_{10,9}Al_{1,1}O_{19}$ при различных углах наклона кристалла относительно магнитного поля

Образец вращали относительно приложенного магнитного поля на угол до 90° . Магнитные свойства различны для кривых, измеренных при различных углах. Намагниченность насыщения наблюдали при положении 0° . Насыщения не наблюдали, когда поле было приложено под углом 90° . Такое поведение характерно для материалов с легкой осью намагниченности. Ферриты бария со структурой типа М (магнетоплюмбита) обладают осью намагничивания вдоль c -оси (одноосные гексаферриты), таким образом, кривая на 0° соответствует положению, когда внешнее магнитное поле было приложено вдоль легкой оси c . Так как масса монокристалла мала (20 мкг), то существует линейный вклад держателя образца, что выражается в виде дополнительного наклона всех кривых.

Температурная зависимость магнитных характеристик была получена на магнитометре Cryogenic S600X SQUID с максимальным полем до 10 кЭ. Исследовали два образца массой 3,5 и 0,3 мг при значении внешнего поля 10 Э и 500 Э соответственно. Порядок проведения измерений был следующий: образец охлаждали до температуры 3 К в нулевом магнитном поле. Затем подавали постоянное поле $H = 10$ Э и измеряли магнитный момент при нагреве образца до 300 К (кривая ZFC). После этого проводили измерения магнитного момента при охлаждении образца до 3 К (кривая FC - field cooling). Аналогичную процедуру использовали при внешнем поле $H =$

500 Э. Также были проведены измерения намагниченности в результате нагрева. Для этого образец охлаждали от температуры 300 К до 3 К в поле 500 Э. Затем магнитное поле уменьшали до нуля. Магнитный момент измеряли при нагреве образца до 300 К. Намагниченность насыщения измеряли в режиме охлаждения образца в поле $H = 8$ кЭ. Это поле гарантированно обеспечивает достижение насыщения намагниченности.

На рисунке 68 приведены дифрактограммы порошковых образцов чистого $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и частично замещенного алюминием $\text{BaFe}_{11,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{19}$. На рисунке 69 представлены кривые ДСК для образцов $\text{BaFe}_{11,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Характер влияния алюминия на значение температуры Кюри коррелирует с ранее опубликованными данными [15].

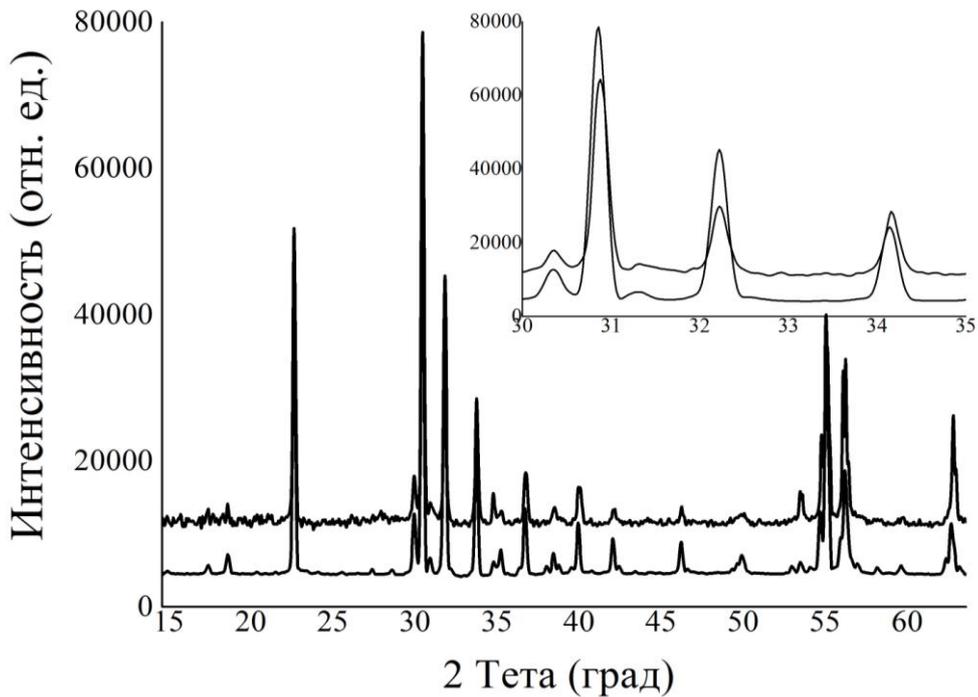


Рисунок 68 – Дифрактограммы порошковых образцов $\text{BaFe}_{11,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{19}$ (нижняя) и $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (верхняя)

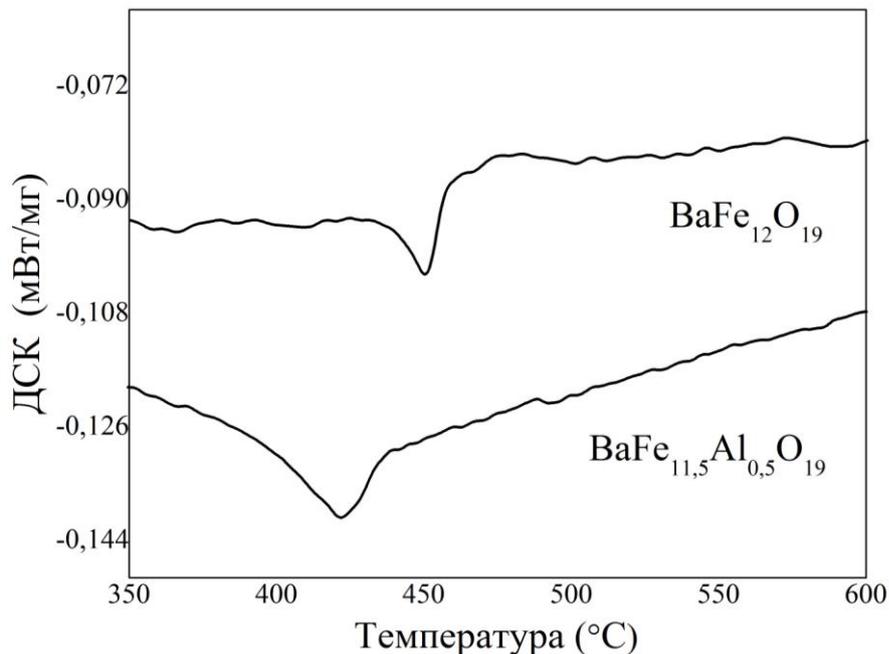


Рисунок 69 – Кривые ДСК образцов $\text{BaFe}_{11,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

Кривые зависимости намагниченности в поле $H = 10$ Э от температуры представлены на рисунке 70 (а). Отличия кривых, снятых при нагреве и при охлаждении, видны при температуре ниже 200 К. Кривая нагрева имеет максимум при температуре около 60 К, в то время как кривая охлаждения при этом значении температуры принимает постоянное значение. Это свидетельствует о том, что в этом диапазоне температур (ниже 60 К) образец при нагреве имеет менее упорядоченную магнитную структуру, чем при охлаждении, когда большое количество магнитных спинов сорентированы вдоль внешнего магнитного поля. Образец проявляет характерный для ферримагнетика вид температурной зависимости намагниченности.

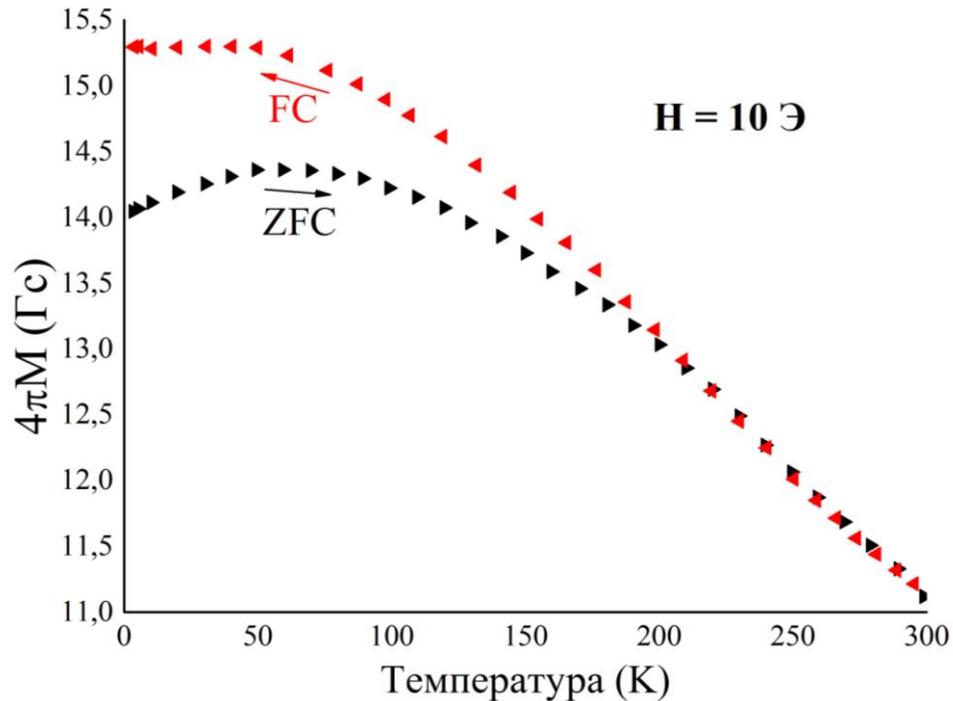


Рисунок 70 (а) – Температурная зависимость намагниченности образца $\text{BaFe}_{11,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{19}$ в поле 10 Э. Нижняя кривая (ZFC) снята при нагреве. Верхняя кривая (FC) получена при охлаждении

На рисунке 70 (б) представлена температурная зависимость намагниченности при внешнем поле $H = 500$ Э. Кривая нагрева при значении внешнего поля 500 Э не имеет выраженного максимума. Обе кривые в диапазоне низких температур имеют постоянное значение намагниченности при данном магнитном поле. Зависимость намагниченности нагрева от температуры была измерена после охлаждения образца при 500 Э. Измеренные значения намагниченности коррелируют с данными, полученными методом вибрационной магнитометрии [9].

График зависимости намагниченности насыщения образца $\text{BaFe}_{11,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{19}$ от температуры представлен на рисунке 71. Как и при измерениях намагниченности в слабых полях намагниченность насыщения постоянна в области температур ниже 60 К. В диапазоне 60 – 400 К зависимость можно считать линейной. Увеличение намагниченности насыщения при охлаждении связано с уменьшением разупорядоченности магнитной структуры, что вызвано нагревом. При температуре $T = 300$ К намагниченность насыщения равна $4\pi M_S = 2960$ Гс.

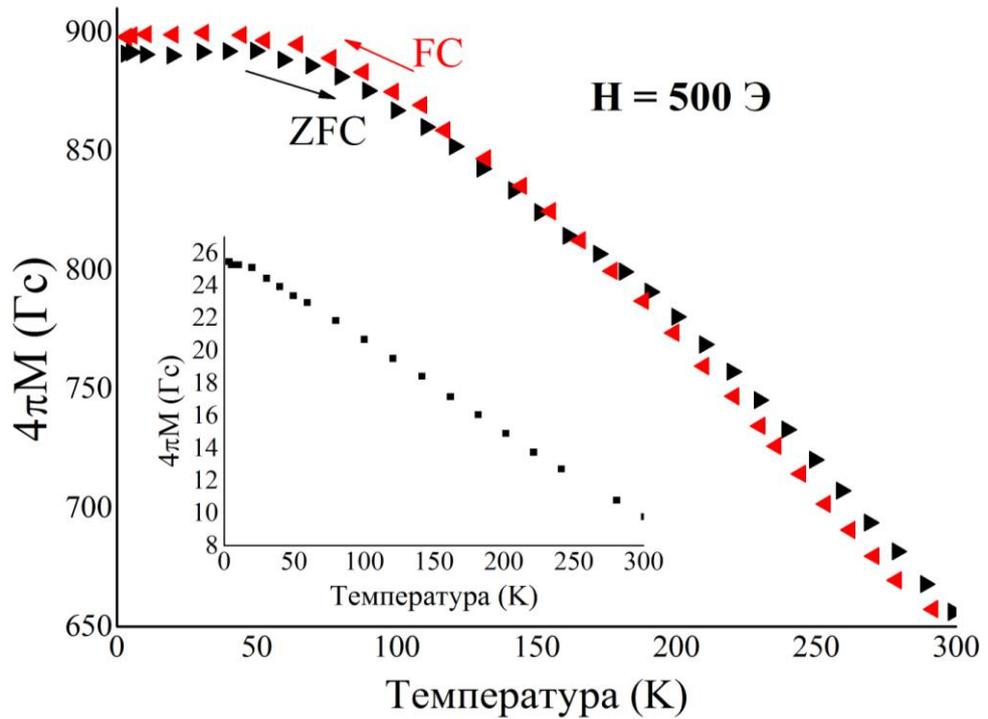


Рисунок 70 (б) – Температурная зависимость намагниченности образца $\text{BaFe}_{11.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{19}$ в постоянном поле $H = 500$ Э. ZFC – кривая нагрева. FC – кривая охлаждения. Также представлена зависимость намагниченности нагрева (TRM) образца при его охлаждении в поле 500 Э

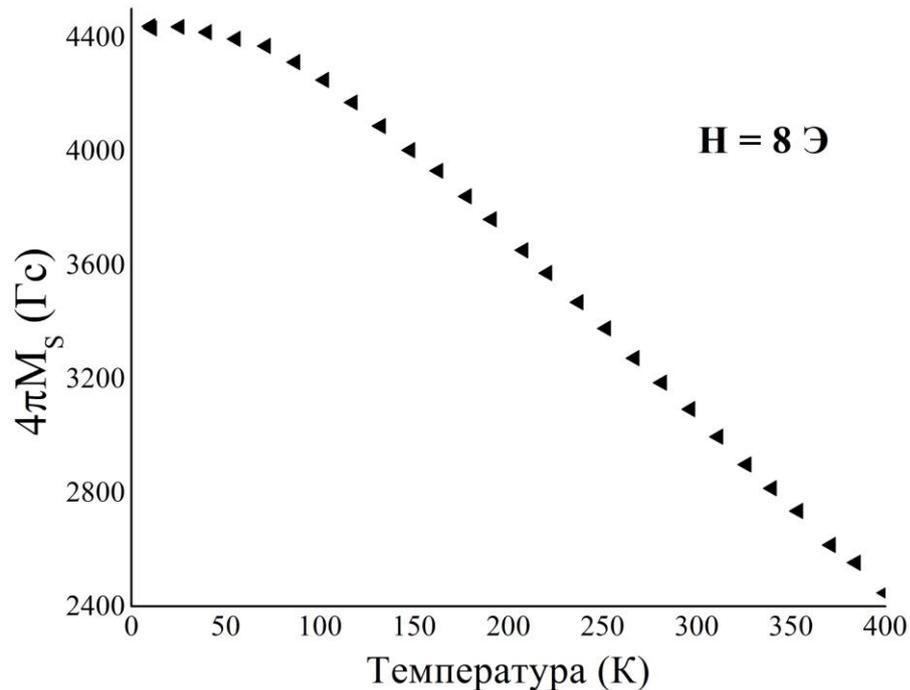


Рисунок 71 – Температурная зависимость намагниченности насыщения образца $\text{BaFe}_{11.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{19}$ в поле $H = 8$ кЭ

Полевая зависимость намагниченности при температуре 300 К представлена на рисунке 72. Замещение железа Fe^{3+} на парамагнитный Al^{3+} приводит к ослаблению обменного взаимодействия железа, что ведет к уменьшению намагниченности насыщения по сравнению с чистой матрицей гексаферрита бария. Для положения образца перпендикулярно оси легкого намагничивания в диапазоне значения поля от -10 кЭ до 10 кЭ намагниченности не обнаружено.

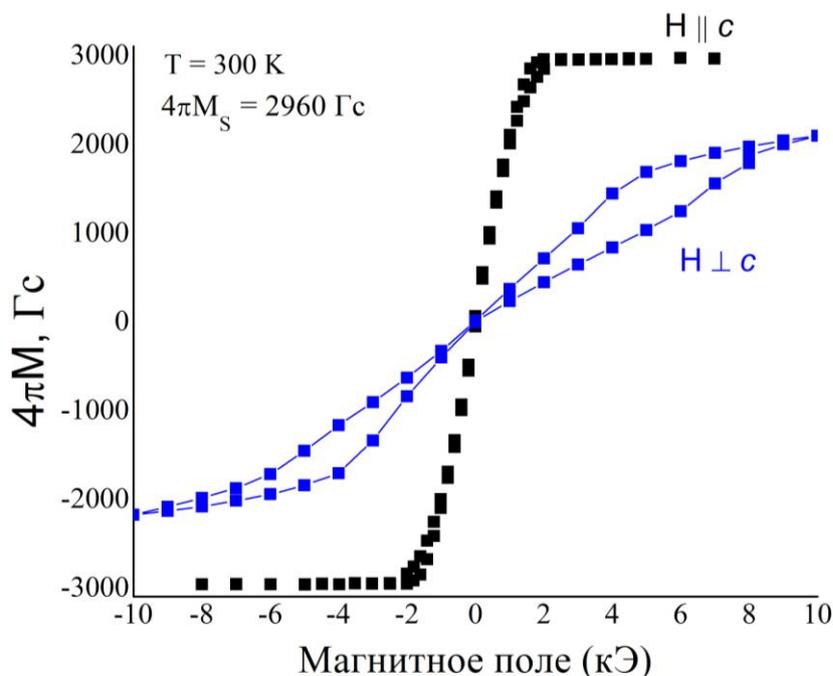


Рисунок 72 – Зависимость намагниченности от приложенного поля при температуре $T = 300$ К

Выращивание $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ из раствора PbO

Методом спонтанной кристаллизации из раствора были получены кристаллы размерами до 5 мм. В качестве флюса использовали оксид свинца PbO, молярная доля которого составляла 60 ат. %. В таблице 34 представлены составы исходной шихты.

Таблица 34 – Состав исходной шихты для роста замещенного феррита бария

№	Расчетная формула феррита	Концентрации компонентов раствора, масс. %				Содержание Al в растворе	
		Al_2O_3	Fe_2O_3	BaCO_3	PbO	ат. %	x
1	$\text{BaO} \cdot 1,5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,5\text{Fe}_2\text{O}_3$	4,482	21,058	5,783	68,677	3,43	1,10
2	$\text{BaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$	6,027	18,878	5,832	69,263	4,57	1,46

В таблице 35 приведены результаты измерений концентрации алюминия, формула полученного кристаллического материала, параметры решетки, а также магнитные характеристики – температура Кюри и намагниченность насыщения. Дифрактограммы образцов и зависимость параметров решетки образцов гексаферрита бария от степени замещения алюминием представлены на рисунках 73 (а) и (б) соответственно.

Таблица 35 – Данные о структуре и свойствах выращенных кристаллов

№	Состав кристалла	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$T_c, \text{°C}$	$M_s, \text{Гс} \cdot \text{см}^3/\text{Г}$
	$\text{Ba}_{0,77}\text{Pb}_{0,23}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	5,8962(4)	23,1927(13)	698,28(6)	448	59,3
1	$\text{Ba}_{0,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Fe}_{9,2}\text{Al}_{2,8}\text{O}_{19}$	5,859(7)	23,00(3)	683,7(10)	н/д	14,6
2	$\text{Ba}_{0,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Fe}_{8,4}\text{Al}_{3,6}\text{O}_{19}$	5,827(6)	22,972(25)	675,6(10)	н/д	10,1

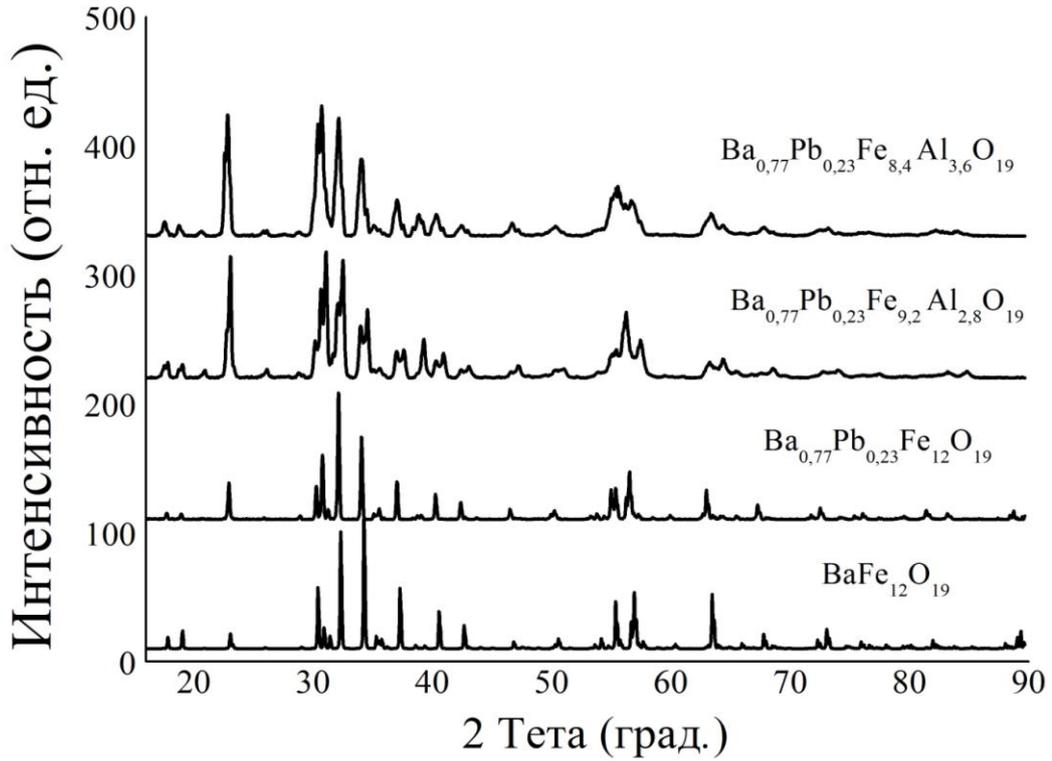


Рисунок 73 (а) – Дифрактограммы порошковых проб

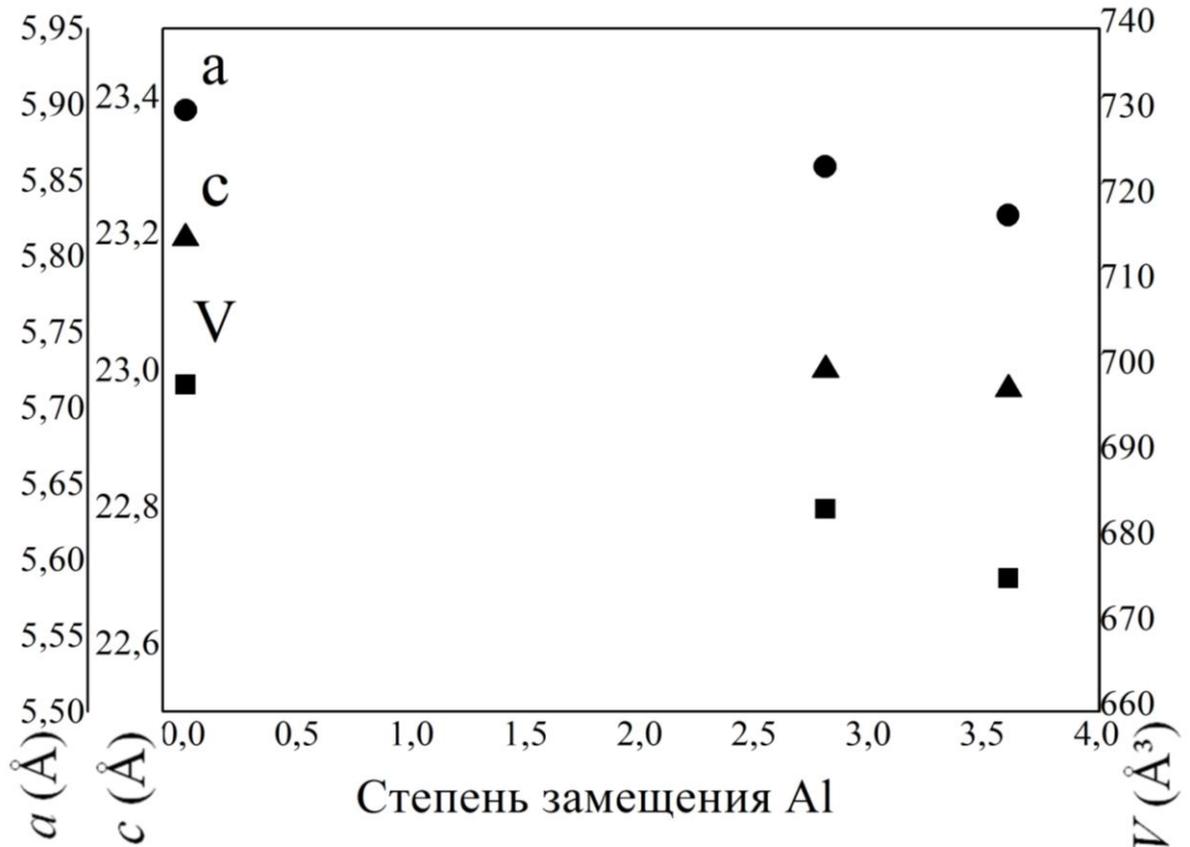


Рисунок 65 (б) – Зависимость параметров решетки образцов гексаферрита бария от степени замещения алюминием

Для проведения рентгеноструктурного анализа был отобран кристалл с брутто формулой – $\text{Ba}_{0,84}\text{Pb}_{0,16}\text{Fe}_{7,18}\text{Al}_{4,82}\text{O}_{19}$. Информация о распределении алюминия по кристаллографическим позициям приведена в таблице 36.

Таблица 36 – Распределение катионов по кристаллографическим позициям

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

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 кристаллу $BaFe_{10,9}Al_{1,1}O_{19}$, полученному из раствора, содержащего оксид натрия. Отличие заключается в появлении замещения в позиции Fe(3), доля замещения которой алюминием составляет 0,18.

В результате проведенной серии экспериментов по выращиванию частично замещенных свинцом и алюминием монокристаллов гексаферрита бария $Ba_{1-y}Pb_yFe_{12-x}Al_xO_{19}$ были получены образцы со степенью замещения x до 4,82. Несмотря на частичное замещение бария катионами свинца, замещение алюминием оказывает более значительное влияние. Изменение параметров решетки и значений магнитных характеристик аналогично полученным из раствора на основе оксида натрия кристаллам.

Выводы по росту $Ba_{1-y}Pb_yFe_{12-x}Al_xO_{19}$

- 1) установлен комплекс физико-химических параметров, обеспечивающий стабильное образование фазы гексаферрита бария $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ со степенью замещения x до 1,3;
- 2) установлено влияние замещения на параметры решетки состава:
 - $BaFe_{10,7}Al_{1,3}O_{19}$: $a = 5,876(3) \text{ \AA}$, $c = 23,159(11) \text{ \AA}$, $V = 695,4(4) \text{ \AA}^3$;
 - $Ba_{0,8}Pb_{0,2}Fe_{8,4}Al_{3,6}O_{19}$: $a = 5,827(6) \text{ \AA}$, $c = 22,972(25) \text{ \AA}$, $V = 675,6(10) \text{ \AA}^3$;
- 3) установлено распределение Al по кристаллографическим позициям матрицы гексаферрита бария;
- 4) установлено влияние замещения на функциональные свойства:
 - для образцов $BaFe_{10,7}Al_{1,3}O_{19}$ значения намагниченности насыщения вдоль оси легкого намагничивания и температуры Кюри составляют $57 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{Г}$ и $415 \text{ }^\circ\text{C}$ соответственно;
 - для образцов $Ba_{0,8}Pb_{0,2}Fe_{8,4}Al_{3,6}O_{19}$ значение намагниченности насыщения вдоль оси легкого намагничивания составляют $10,1 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{Г}$;
- 5) установлено характерное для ферромагнетков влияние температуры и внешнего магнитного поля на намагниченность образцов состава $BaFe_{10,5}Al_{0,5}O_{19}$.

4.3.2. BaFe_{12-x}Ti_xO₁₉Выращивание BaFe_{12-x}Ti_xO₁₉ из раствора на основе Na₂O

Монокристаллы частично замещенного титаном гексаферрита бария размерами до 8 мм были выращены из флюса на основе карбоната натрия методом спонтанной кристаллизации. При этом в качестве исходных компонентов использовали оксид железа (Fe₂O₃), карбонат бария, оксид титана и карбонат натрия. После кристаллизации содержимое тигля кипятили в азотной кислоте. Кроме фазы гексаферрита бария также были обнаружены в небольших количествах дополнительные фазы NaFeO₂, Fe₂O₃.

Для выращивания чистой матрицы гексаферрита бария состав исходной шихты был следующий: 67,465 масс. % Fe₂O₃, 18,64 масс. % Na₂CO₃ и 13,895 масс. % BaCO₃. Для выращивания частично замещенных титаном монокристаллов к данной смеси компонентов добавляли 2, 4, 8, 12, 20 масс. % TiO₂ (см. рисунок 74, таблицу 37). Общая масса шихты составляла 50 г. Массовый выход кристаллов обычно составлял 35-40 масс. %.

Таблица 37 – Данные о структуре и свойствах образцов кристаллического материала BaFe_{12-x}Ti_xO₁₉

№	x	a, Å	c, Å	V, Å ³	T _c , °C	M _s , Гс·см ³ /Г	
						Порошок	Кристалл
[204]	0	5,893	23,194	697,5	-	-	-
[34]	0	-	-	-	457	-	-
[211]	0	-	-	-	450	-	72
1	0	5,8929(4)	23,1943(1)	697,54(7)	452	64,8	-
2	0,16	5,8952(4)	23,205(2)	698,41(7)	423	63,7	69,98
3	0,46	5,8977(4)	23,213(1)	699,24(6)	376	61,3	63,71
4	0,78	5,900(1)	23,237(3)	700,6(2)	322	58,9	60,07
5	0,9	5,8990(3)	23,2334(2)	700,17(5)	287	51,7	н.д.
6	1,3	5,8972(4)	23,2238(2)	699,45(5)	251	23,95	н.д.

Использование данной методики роста позволяет получать объемные монокристаллы BaFe_{12-x}Ti_xO₁₉ при x до 1,3. Использование флюса позволяет вести процесс кристаллообразования при температурах ниже 1300 °C, в то время как для других методов необходим нагрев до значительно больших температур (2500 °C [34], 1650°C [36]). На рисунке 74 представлены некоторые из выращенных монокристаллов.

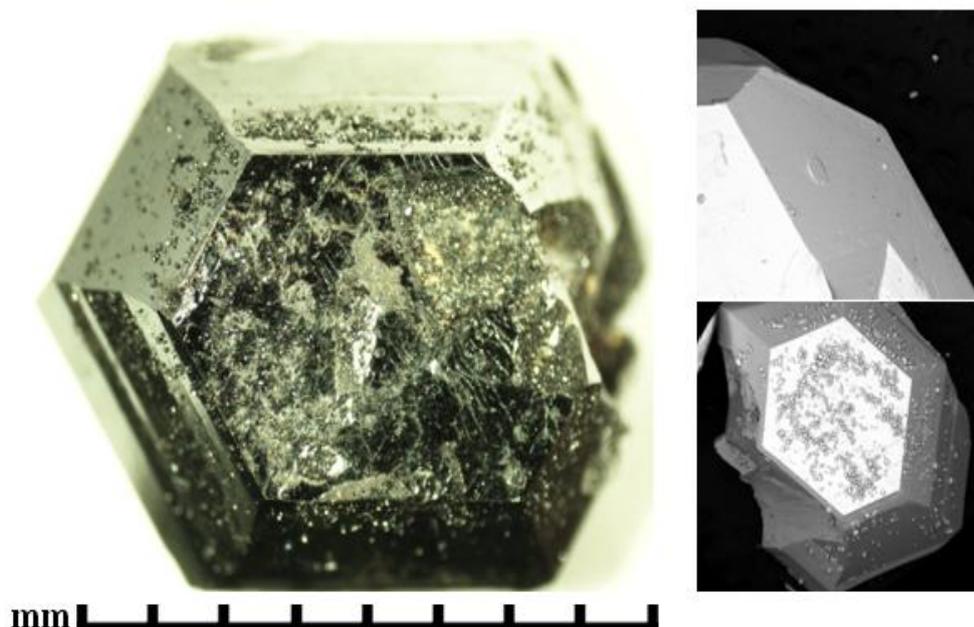


Рисунок 74 – Фотографии монокристалла $\text{BaFe}_{11.7}\text{Ti}_{1.3}\text{O}_{19}$

Поскольку при реализации метода спонтанной кристаллизации скорость роста центров кристаллизации, расположенных в разных частях тигля, может значительно отличаться, что приводит к разному по количеству захвату допанта, то для усреднения состава из каждого эксперимента отбирали 3-4 наиболее хорошо ограненных кристалла. После этого проводили исследования состава, структуры и свойств образцов.

Состав образцов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа с энергодисперсионным спектрометром. На рисунке 75 представлена зависимость концентрации титана в кристалле от его содержания в исходной шихте.

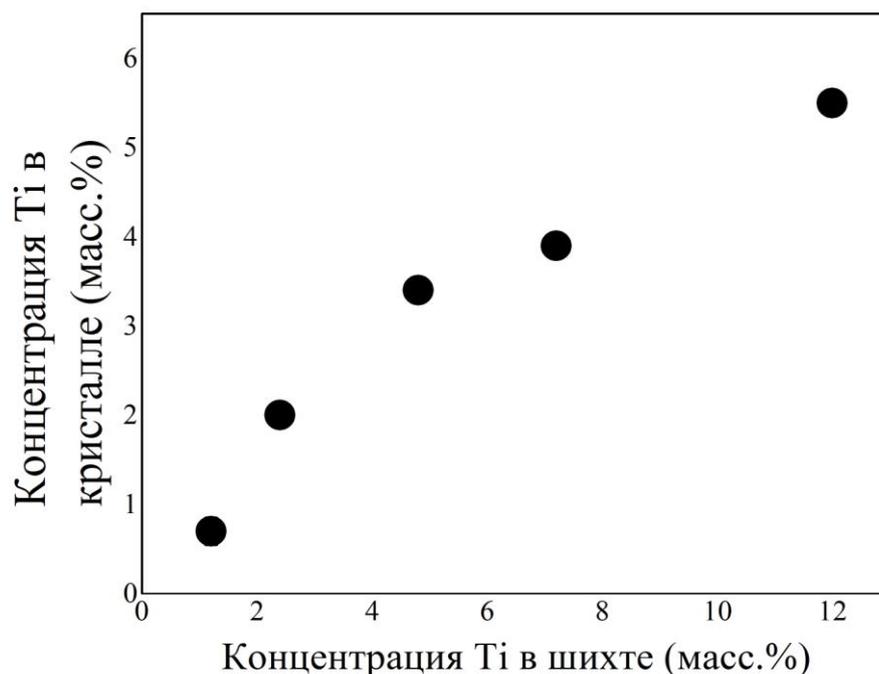


Рисунок 75 – Зависимость концентрации титана в кристалле от его содержания в исходной шихте

Порошковые дифрактограммы снимали с предварительно перемолотых в агатовой ступе образцов на порошковой дифрактометре с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$. Для рентгеноструктурного анализа использовали монокристаллический дифрактометр с излучением $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$). Расчеты проводили для случая изотропных тепловых параметров атомов кислорода для уменьшения числа переменных. В результате проведенных расчетов формула исследуемого образца имела вид $\text{BaFe}_{11,3(1)}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_{19}$, что хорошо согласуется с данными энергодисперсионного анализа.

Температуру Кюри исследовали на приборе синхронного термического анализа в корундовом тигеле и интервале температур 25-800 °С. Температуру Кюри определяли по координатам пика на кривой охлаждения.

Измерения магнитных свойств порошковых и монокристаллических образцов при комнатной температуре проводили на вибрационном магнитометре VSM LakeShore 7407. Для исследования порошковых образцов навеску массой 2 мг помещали в пластиковую капсулу и запаивали. Для более детального изучения образцов их вращали относительно направления приложенного поля.

При замещении Fe^{3+} в $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ на Ti^{4+} для соблюдения электронейтральности необходимо, чтобы или часть железа перешла в состояние Fe^{2+} (замещение двух Fe^{3+} на Ti^{4+} и Fe^{2+}), или возникли вакансии в кристаллической решетке.

Вопрос механизма замещения остается дискуссионным [210]. Однако мёсбауэровские исследования указывают на наличие ионов Fe^{2+} [211].

Дифрактограммы порошковых образцов представлены на рисунке 76 (а). На рисунке 76 (б) представлен график зависимости параметров решетки, а также температуры Кюри от степени замещения титаном.

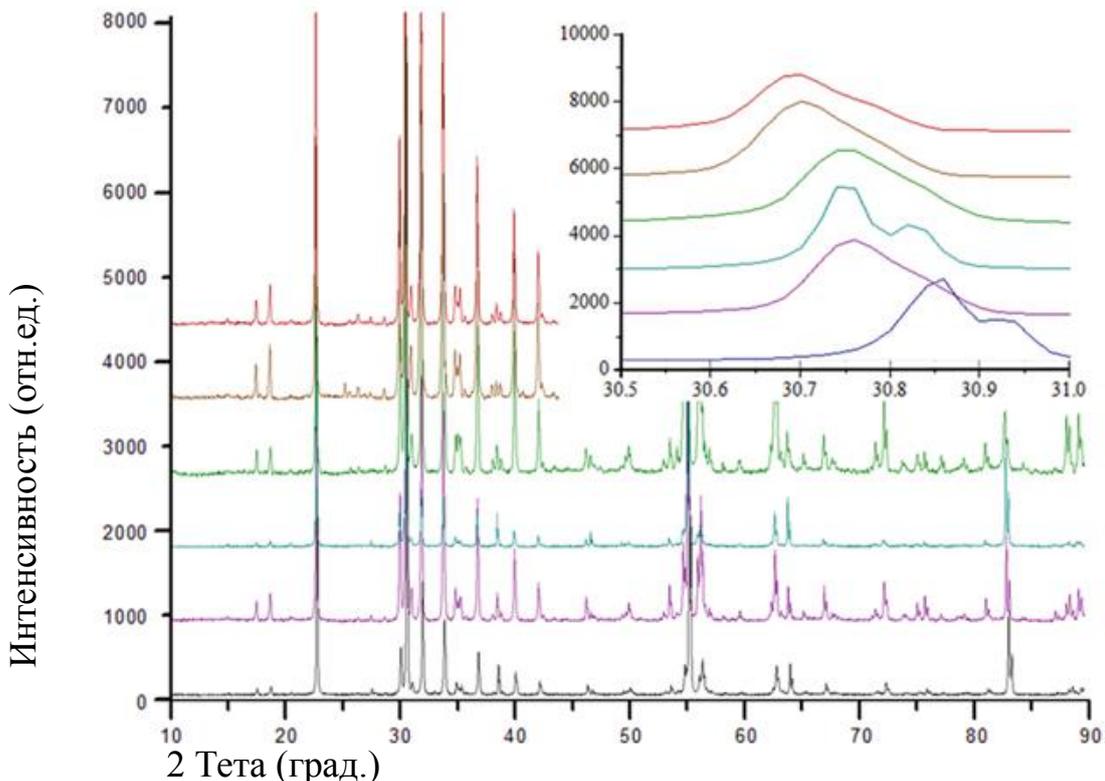


Рисунок 76 (а) – Дифрактограммы образцов от № 1 до № 6 (снизу вверх)

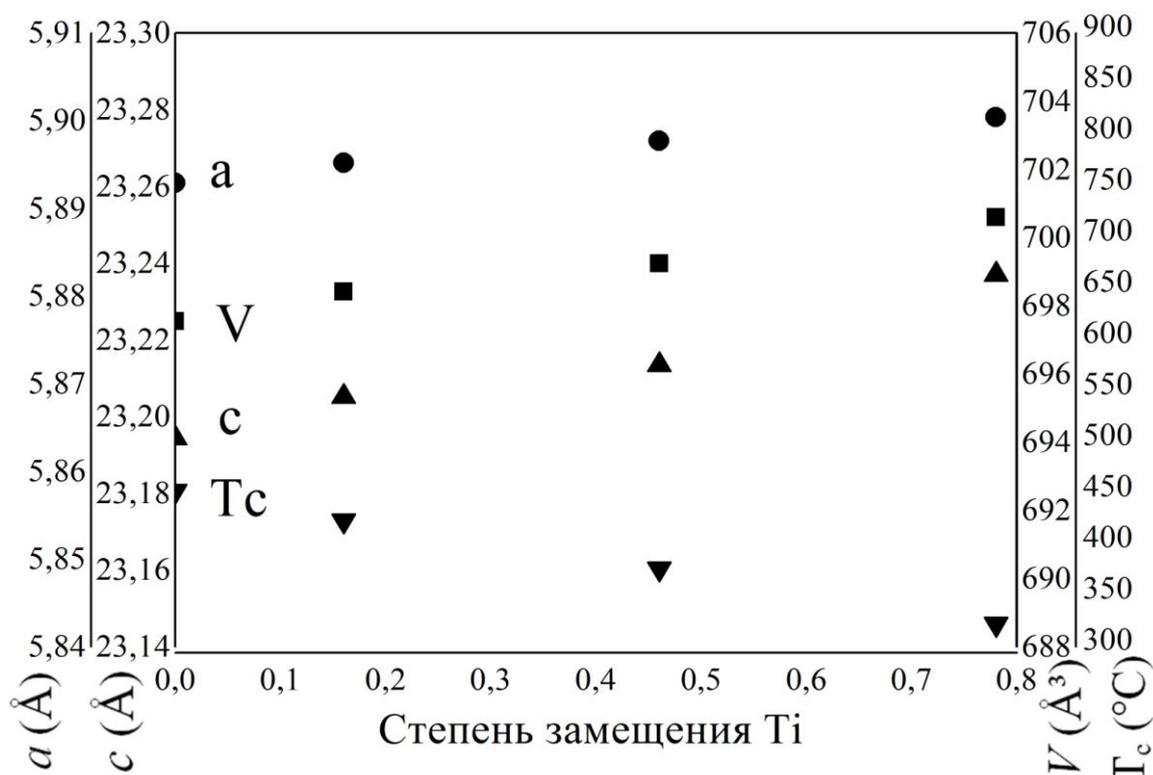


Рисунок 76 (б) – Зависимость параметров решетки и температуры Кюри образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ от степени замещения титаном x

В диапазоне концентраций до 3,4 масс. % (что соответствует $\text{BaFe}_{11,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_{19}$) параметры ячейки растут, что коррелирует с данными работы [212]. Вероятно, в данном диапазоне концентраций влияние меньшего размера иона Ti^{4+} по сравнению с Fe^{3+} при одинаковом КЧ (при КЧ = 4: $r(\text{Ti}^{4+}) = 0,42 \text{ \AA}$, $r(\text{Fe}^{3+}) = 0,63 \text{ \AA}$; КЧ = 6: $r(\text{Ti}^{4+}) = 0,745 \text{ \AA}$, $r(\text{Fe}^{3+}) = 0,785 \text{ \AA}$ [205]) незначительно. В то время как преобладает влияние механизма замещения, который выражен в образовании Fe^{2+} (КЧ = 4: $r(\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ \AA}$; КЧ = 6: $r(\text{Fe}^{2+}) = 0,92 \text{ \AA}$). Т.е. влияние большего по размеру Fe^{2+} на параметры решетки оказывается значительнее, чем меньшего Ti^{4+} .

При этом при $x = 0,8$ параметры решетки начинают уменьшаться, что может свидетельствовать о смене доминирующего механизма замещения. Вероятно, начиная с этой концентрации компенсация заряда, равного 1/3 степени замещения Ti^{4+} на Fe^{3+} , происходит за счет образования вакансий [7].

Результаты исследования образца 4 (таблица 37, согласно данным энергодисперсионного анализа. $x = 0,78$) с применением монокристаллической дифрактометрии подтверждают первое предположение о преобладающем механизме при малой степени замещения. Так, уточнения параметров структуры данного образца позволяют записать его химическую формулу в виде $\text{BaFe}_{11,3}\text{Ti}_{0,7(1)}\text{O}_{19}$, в то время как дефицит отрицательного заряда в подрешетке переходного металла значительно бы уменьшил электронную плотность в соответствующих позициях и привел к завышенным значениям концентрации титана.

Таблица 38 – Измеренные и рассчитанные данные о структуре $\text{BaFe}_{11,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_{19}$

Симметрия	гексагональная
Пространственная группа	$P63/mmc$
$a, \text{Å}$	5,8981(1)
$c, \text{Å}$	23,2029(7)
Z	2
Плотность (расчет), г/см^3	5,252
Объем, Å^3	699,03(3)
Длина волны, Å	MoK_α : 0,7104
Диапазон hkl	$\pm 8, -8 - 7, \pm 32$
Угол θ_{max} , град.	30,50
$F(000)$	14,56
$\mu(\text{MoK}_\alpha)$, мм^{-1}	7699/469
Число рефлексов измеренных/независимых	38
Погрешность измерений: R_{int}/R_σ	0,056/0,021
Параметр абсолютности структуры $R_1 F_o \geq 4\sigma(F_o)$	0,023
$R_1/wR_2/\text{Goof}$	0,025/0,060/1,25
Макс. и мин. остаточная эл. плотность, Å^{-3}	0,90/-0,92

Таблица 39 – Координаты атомов и изотропные тепловые параметры (pm^2) для $\text{BaFe}_{11,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_{19}$

Атом	Позиция	x	y	z	Заполнение	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}$
Ba	$2d$	1/3	2/3	3/4	1	61(2)
Fe(1)	$2a$	0	0	0	1	43(3)
Fe(2)/Ti(2)	$2b$	0	0	0,2427(3)	0,44(1)/0,06	47(14)
Fe(3)/Ti(3)	$4f_1$	1/3	2/3	0,02696(4)	0,88(2)/0,12	49(3)
Fe(4)/Ti(4)	$4f_2$	1/3	2/3	0,19000(4)	0,86(2)/0,14	39(3)
Fe(5)	$12k$	0,16836(5)	2x	0,60812(3)	1	43(2)
O(1)**	$4e$	0	0	0,1507(2)	1	38(8)
O(2)**	$4f$	1/3	2/3	0,5554(2)	1	60(9)
O(3)**	$6h$	0,1818(3)	2x	1/4	1	59(8)
O(4)**	$12k$	0,1552(2)	2x	0,0522(1)	1	59(8)
O(5)**	$12k$	0,5020(2)	2x	0,1493(1)	1	33(5)

* Заполненность расщепленных позиций была принята за 50%

** Расчеты проводили для случая изотропных тепловых параметров атомов кислорода для уменьшения числа переменных.

На рисунке 77 блок кристаллической решетки $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$. Кристаллическая решетка чистого феррита бария М типа может быть

представлена как чередование шпинельных блоков S с плотнейшей кубической упаковкой и блоков R с гексагональной упаковкой атомов.

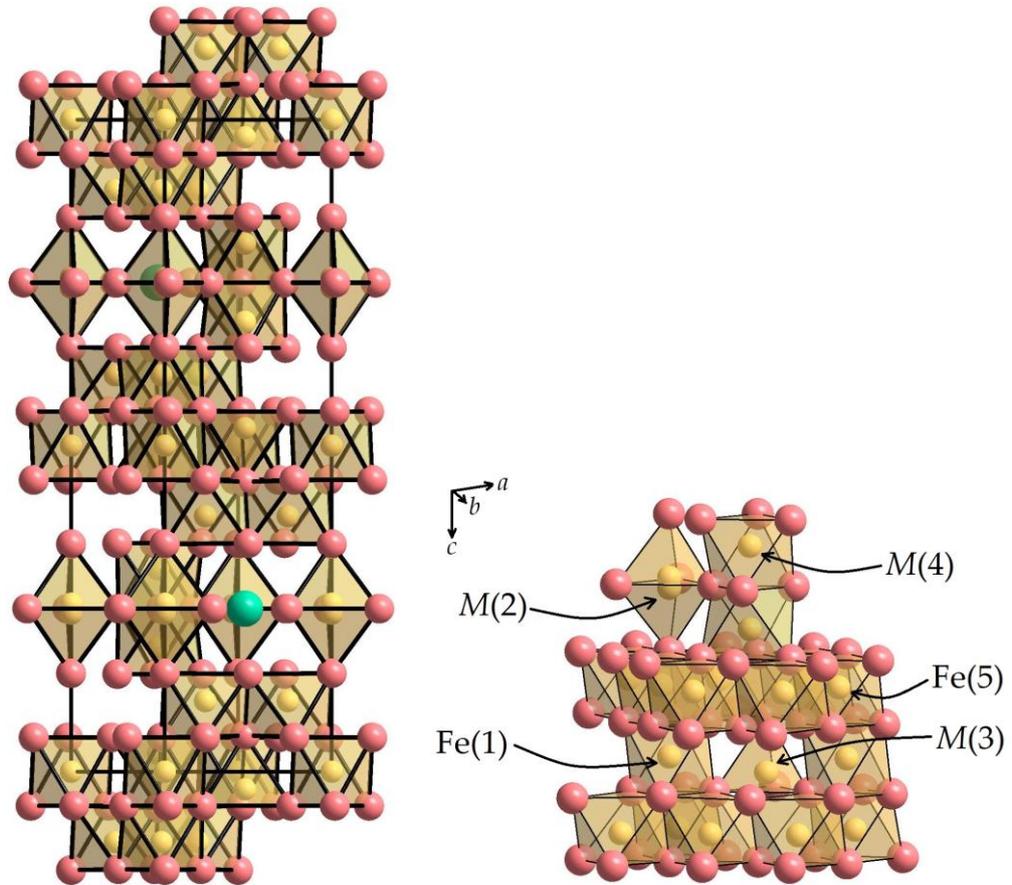


Рисунок 77 – Блок кристаллической решетки $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$. Сверху – чередование атомов с указанием R и S блоков. Снизу – с указанием катионов Fe(1) в $2a$ (октаэдрическое окружение), M(2) в $4b$ (тетраэдрическое со степенью заполнения 50 %), M(3) в $4f_1$ (тетраэдрическое), M(4) в $4f_2$ (октаэдрическое), и Fe(5) в $12k$ (октаэдрическое). Положения, обозначенные символом M могут занимать ионы Fe и Ti

Позиции железа октаэдрическая $2a$ (ион Fe(1)), тетраэдрическая $2b$ (ион Fe(2)), тетраэдрическая $4f_1$ (ион Fe(3)), октаэдрическая $4f_2$ (ион Fe(4)), октаэдрическая $12k$ (ион Fe(5)). Более подробно структура рассмотрена в литературном обзоре и описании экспериментов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$.

Как было отмечено ранее, общепризнанной теории о механизме замещения, а значит, и распределении титана по кристаллографическим позициям в структуре $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ до сих пор не существует. Были найдены данные о наличии замещения Fe^{3+} на Ti^{4+} в позиции $12k$ [211]. С другой стороны, в работах [7,213] представлены данные о преимущественном замещении в позиции $4f_2$. При этом данные теоретических расчетов и мёссбауэровской спектроскопии свидетельствуют о преимущественном расположении титана во всех октаэдрических позициях ($2a$, $4f_2$, $12k$), но и о присутствии его в позиции $2b$ [210].

Проведенные с применением монокристаллической дифрактометрии исследования нескольких образцов из кристалла 4 (см. таблицу 37) позволяют

предположить, что в позициях $2a$ и $12k$ не происходит существенного изменения электронной плотности, что свидетельствует об отсутствии замещения титаном. При этом замещение обнаружено в позициях $2b$, $4f_1$ и $4f_2$. В таблице 39 представлена информация о позициях замещения и их степенях заполненности.

Сравнивая полученные экспериментальные данные с литературными следует отметить, что метод получения и условия синтеза оказывают влияние на распределение титана. Следует отметить также наличие эффекта созамещения, который может иметь значения: для полученных из флюса на основе Na_2O монокристаллов была установлена корреляция между содержанием титана и натрия (рост концентрации натрия от 0,1 до 0,6 масс. % для образцов 1 – 6), что может вести к некоторому увеличению содержания Fe^{3+} (снижению Fe^{2+} , необходимого для поддержания баланса заряда).

Чистый $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ проявляет ферромагнитное упорядочение с антипараллельно направленными спинами Fe в позициях $4f_1$, $4f_2$ относительно $2a$, $2b$ и $12k$ [213].

Частичное замещение титаном Ti^{4+} приводит к модифицированию магнитных свойств и нарушению магнитного порядка ближайшего окружения замещенного атома. Вместе с тем, можно предполагать, что образовавшийся Fe^{2+} , будет расположен вблизи Ti^{4+} . Для очень малой степени замещения $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ при $x < 0,2$ титана преимущественно занимает позиции $4f_2$ [211, 213].

Вследствие замены антипараллельных спинов Fe на Ti, не обладающих магнитным моментом, можно ожидать увеличения суммарного магнитного момента и намагниченности насыщения. Однако экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при увеличении содержания титана происходит снижение значений намагниченности насыщения (таблица 37, рисунок 78). Это может быть связано с замещением других позиций. Однако в литературе данные о замещении титаном позиций железа разнятся [8,211,214]. Вероятно, распределение титана, т.е. механизм замещения зависит во многом от условий получения изученных образцов.

В таблице 37 и на рисунке 78 представлены данные от намагниченности насыщения при комнатной температуре и внешнем поле 12 кЭ для порошковых и монокристаллических порошков. Внешнее поле для монокристаллических образцов было ориентировано вдоль оси легкого намагничивания.

Замещение титаном приводит к уменьшению намагниченности насыщения. При этом отличия значений этой величины (M_s) для порошкового и монокристаллического образцов при заданном значении концентрации титана обусловлены наличием анизотропии материала. А уменьшение разницы между этими величинами (M_s) обусловлено снижением анизотропии при увеличении степени замещения.

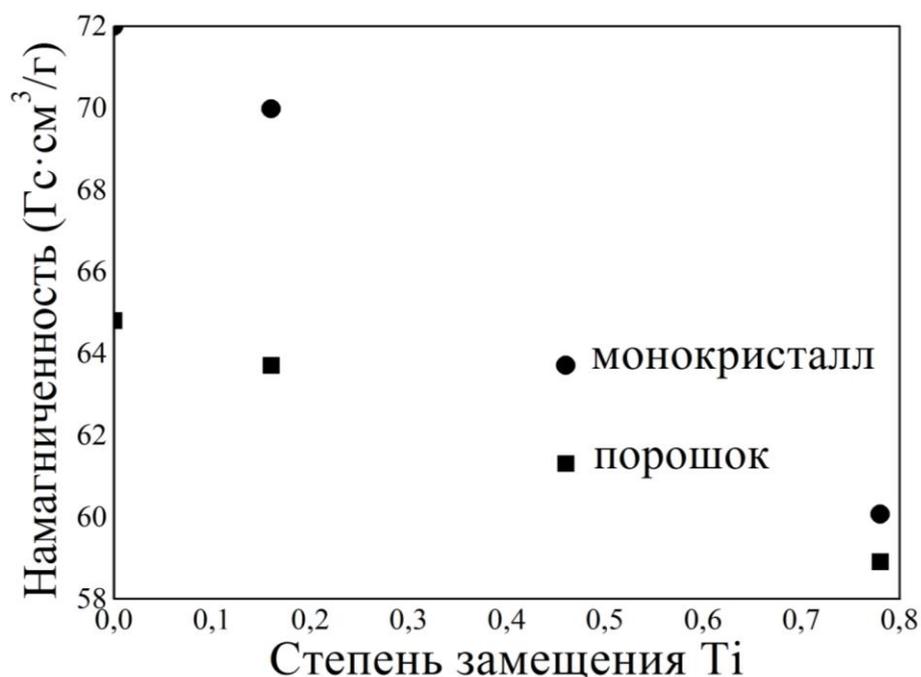


Рисунок 78 – Зависимость намагниченности насыщения от степени замещения титанов при комнатной температуре и внешнем поле 12 кЭ. Значения монокристаллического образца состава $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ согласно данным работы [204]

Для более детального изучения магнитных свойств монокристаллические образцы были исследованы при различном их положении относительно внешнего магнитного поля. Полученные зависимости намагниченности от магнитного поля для монокристаллического образца $\text{BaFe}_{11,84}\text{Ti}_{0,16}\text{O}_{19}$, представлены на рисунке 79.

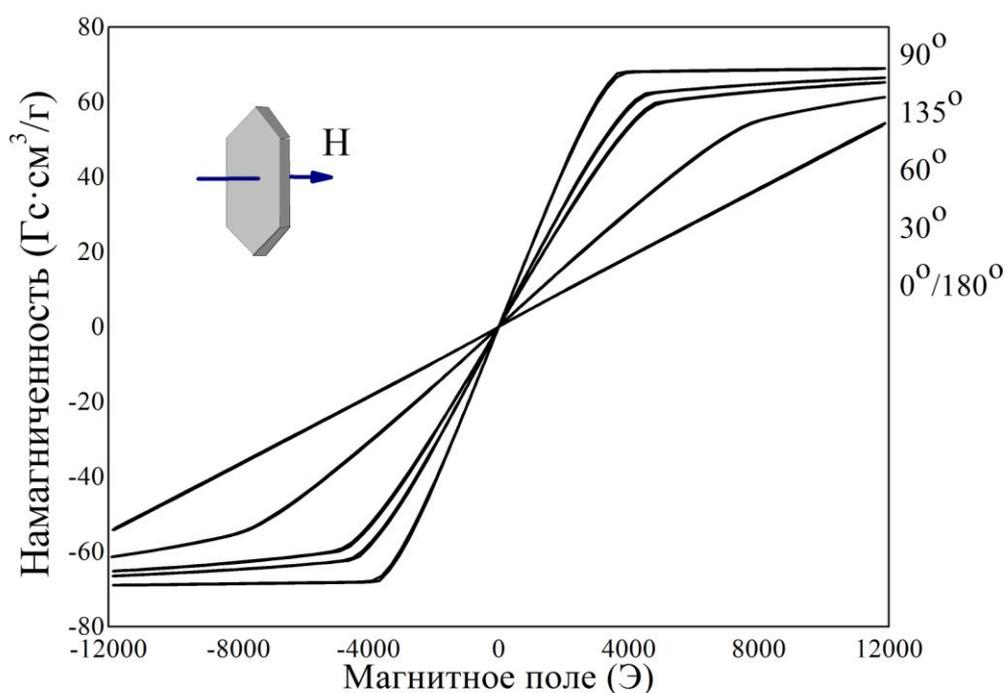


Рисунок 79 – Зависимость намагниченности от внешнего магнитного поля образца $\text{BaFe}_{11,84}\text{Ti}_{0,16}\text{O}_{19}$

В случае, когда внешнее поле направлено параллельно оси легкого намагничивания, наблюдается насыщение на кривой (90° на рисунке 79). Когда внешнее поле направлено перпендикулярно оси легкого намагничивания (т.е. параллельно плоскости (001)) насыщения не наблюдали (90° , см. рисунок 79).

Выращивание $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ из раствора PbO

Методом спонтанной кристаллизации из раствора были получены кристаллы размерами до 5 мм. В качестве флюса использовали оксид свинца PbO . Доля растворителя в шихте достигала 60 ат. %. В таблица 40 представлены составы исходной шихты.

Таблица 40 – Состав исходной шихты для роста частично замещенного феррита бария

№	Расчетная формула феррита	Концентрации компонентов раствора, масс. %				Содержание Ti в растворе	
		TiO ₂	Fe ₂ O ₃	BaCO ₃	PbO	ат. %	x
1	BaO·3TiO ₂ ·4,5Fe ₂ O ₃	5,988	17,959	4,932	71,121	3,04	0,97
2	BaO·4TiO ₂ ·2Fe ₂ O ₃	10,047	10,044	6,206	73,703	5,00	1,60

В таблице 41 приведены результаты измерений концентрации алюминия, формула полученного кристаллического материала, параметры решетки, а также магнитные характеристики – температура Кюри и намагниченность насыщения. На рисунке 80 (а) и (б) представлены дифрактограммы порошковых проб и зависимость параметров решетки полученных образцов от содержания в них титана соответственно.

Таблица 41 – 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
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	57
2	Ba _{0,7} Pb _{0,3} Fe _{11,03} Ti _{0,97} O ₁₉	5,8876(6)	23,211(2)	696,79(9)	358	52

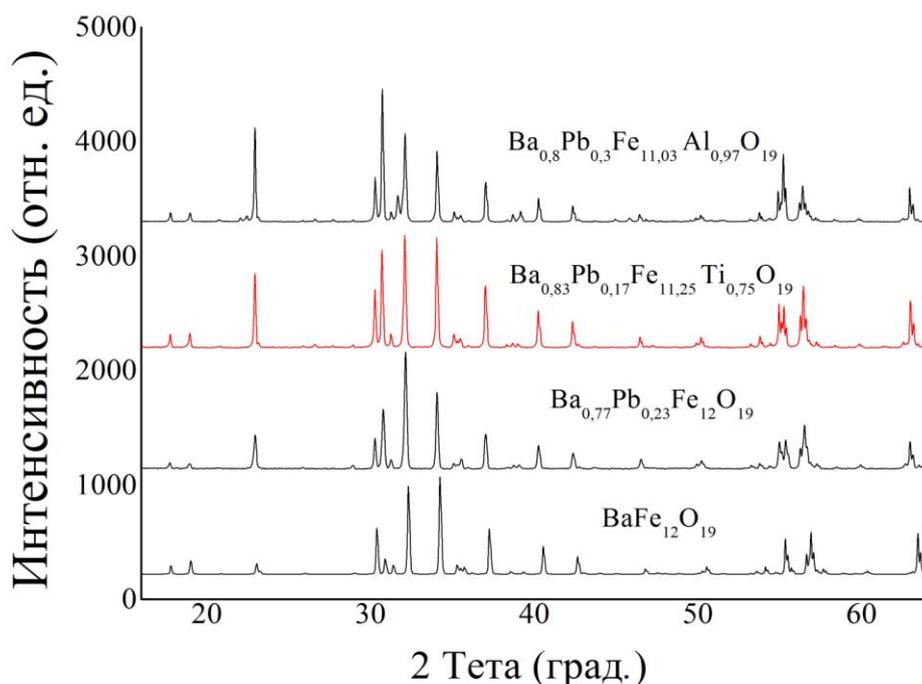


Рисунок 80 (а) – Дифрактограммы порошковых проб

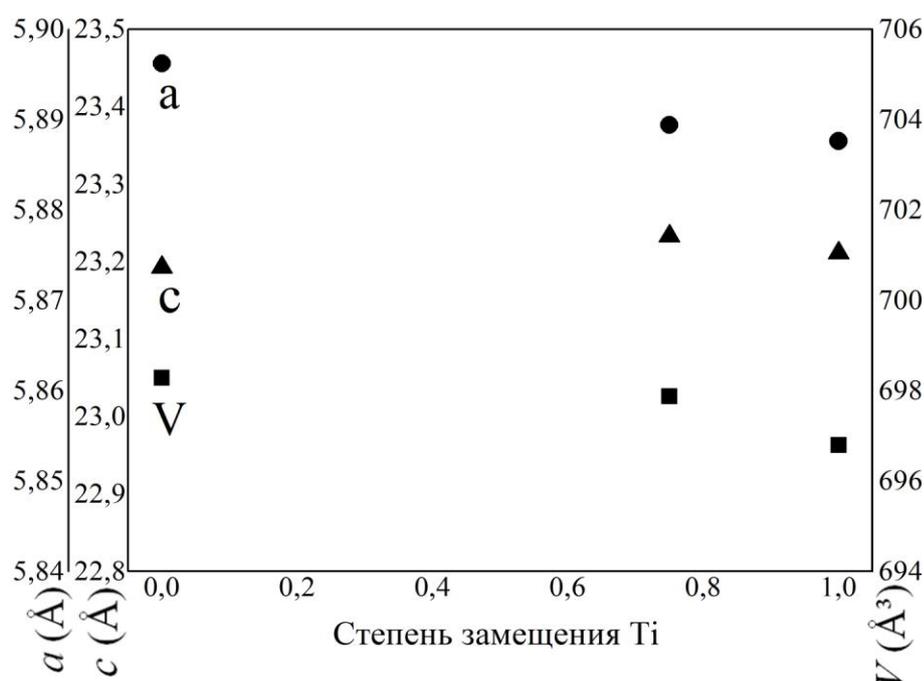


Рисунок 80 (б) – Зависимость параметров решетки монокристаллов частично замещенного титаном гексаферрита бария от содержания титана

Выводы по росту $\text{Ba}_{1-y}\text{Pb}_y\text{Fe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$

- 1) установлен комплекс физико-химических параметров, обеспечивающий стабильное образование фазы гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ со степенью замещения x до 1,3;
- 2) установлено влияние замещения на параметры решетки состава:
 - $\text{BaFe}_{10,7}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{19}$: $a = 5,8972(4) \text{ \AA}$, $c = 23,2238(2) \text{ \AA}$, $V = 699,45(5) \text{ \AA}^3$;

- $\text{Ba}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Fe}_{11,03}\text{Ti}_{0,97}\text{O}_{19}$: $a = 5,8876(6) \text{ \AA}$, $c = 23,2110(21) \text{ \AA}$, $V = 696,79(9) \text{ \AA}^3$;
- 3) установлено распределение Ti по кристаллографическим позициям матрицы гексаферрита бария;
- 4) установлено влияние замещения на функциональные свойства:
- для образцов $\text{BaFe}_{10,7}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{19}$ значения намагниченности насыщения и температуры Кюри составляют $24 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{Г}$ и $251 \text{ }^\circ\text{C}$ соответственно;
 - для образцов $\text{Ba}_{0,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Fe}_{10,7}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{19}$ значения намагниченности насыщения и температуры Кюри составляют $52,2 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{Г}$ и $358 \text{ }^\circ\text{C}$ соответственно.

4.3.3. $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$

Методом спонтанной кристаллизации были получены монокристаллы частично замещенного марганцем гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ размером до 8 мм со степенью замещения x до 1,5 (рисунок 81). В качестве исходных компонентов использовали оксиды железа (Fe_2O_3) и марганца (MnO), карбонаты натрия и бария. Составы исходной шихты и химические формулы полученных монокристаллов представлены в таблице 42. На рисунке 82 представлен график зависимости концентрации марганца в кристалле от его содержания в исходной шихте.

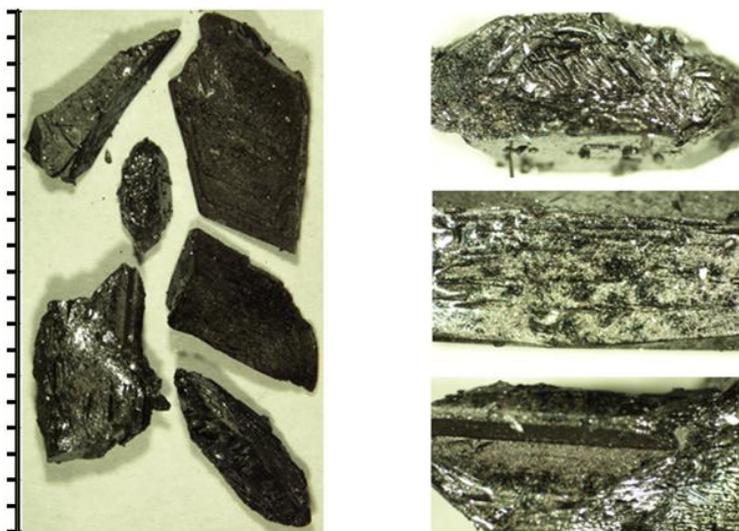


Рисунок 81 – Фотография полученных частично замещенных марганцем $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ монокристаллов гексаферрита бария (шкала - мм)

Таблица 42 – Составы исходной шихты и химические формулы полученных кристаллов

№	Теоретический состав феррита бария	Концентрации исходных компонентов, масс. %				Химическая формула кристаллов
		MnO	Fe_2O_3	BaCO_3	Na_2CO_3	
1	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	–	67,465	13,895	18,640	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$
2	$\text{BaFe}_{11}\text{MnO}_{19}$	4,960	61,411	13,798	19,832	$\text{BaFe}_{11,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_{19}$
3	$\text{BaFe}_{10}\text{Mn}_2\text{O}_{19}$	9,851	55,440	13,702	21,007	$\text{BaFe}_{11,2}\text{Mn}_{0,8}\text{O}_{19}$
4	$\text{BaFe}_9\text{Mn}_3\text{O}_{19}$	14,674	49,552	13,607	22,166	$\text{BaFe}_{10,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_{19}$

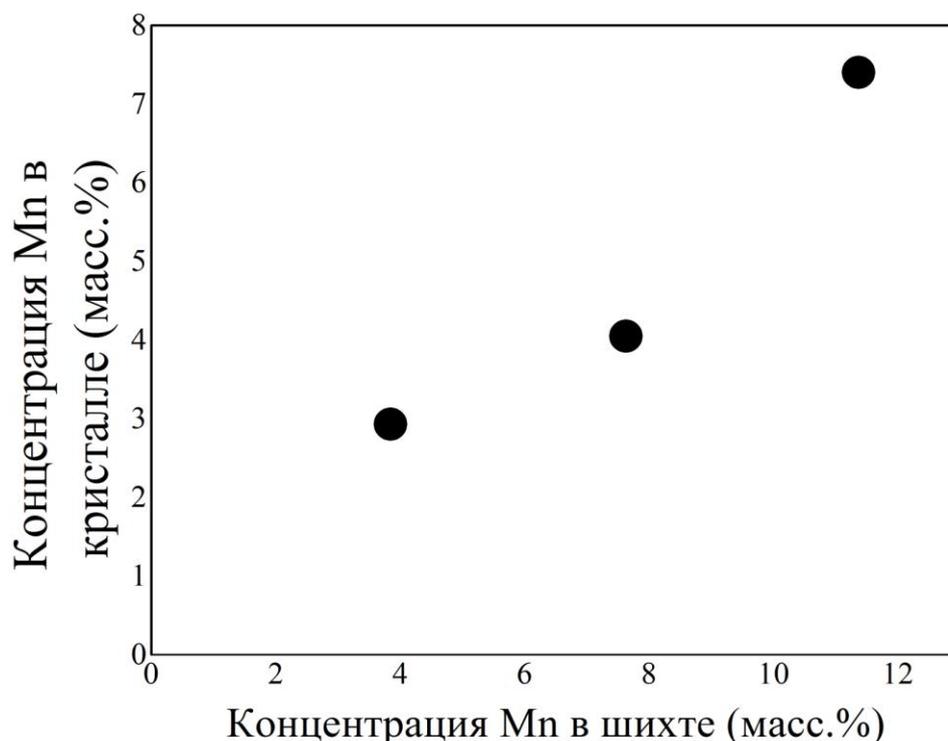


Рисунок 82 – График зависимости концентрации марганца в кристалле от его содержания в исходной шихте

Параметры ячейки образцов представлены в таблице 43, а также на рисунке 83. Рост степени замещения приводит к изменению параметров решетки: параметр c уменьшается, параметр a увеличивается значительно, что приводит к росту значения объема. Небольшое изменение объема может свидетельствовать о замещении марганцем Mn^{3+} , имеющим равный с Fe^{3+} радиус атома (для КЧ = 6: $r(Mn^{3+}) = 0,785 \text{ \AA}$, $r(Fe^{3+}) = 0,785 \text{ \AA}$ [205]).

Кроме этого, изовалентное замещение в общем случае позволяет достигать большей степени замещения в легируемой матрице, чем гетеровалентное, что обусловлено необходимостью компенсации заряда за счет образования дефектов [208, 215, 216]. Полученные данные хорошо коррелируют с ранее опубликованными результатами для порошков $BaFe_{12-x}Mn_xO_{19}$, полученных методом высокоэнергетического механического размала [217].

С применением монокристаллической дифрактометрии был исследован ряд образцов. Было подтверждено, что все исследованные кристаллы имели структуру магнетоплюмбита. Однако из-за близости электронной структуры данный метод не позволяет идентифицировать марганец и определить его распределение в решетке. Полученные с применением Мёссбауровской спектроскопии результаты [217] свидетельствуют о том, что марганец в структуре гексаферрита бария занимает все пять возможных позиций. Но преимущественно замещает позиции $2a$, $4f_2$, $12k$ [217]. Это несколько противоречит результатам работ при замещении Mn-Ti [218], в которых приведена информация о локализации марганца (при замещении Fe^{3+} парой ионов $Mn^{2+}-Ti^{4+}$) в позиции $4f_1$.

Таблица 43 – Значения параметров решетки, температуры Кюри и намагниченности насыщения образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$

№	Состав кристалла	a , Å	c , Å	V , Å ³	T_c , °C	M_s , Гс·см ³ /Г
1	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	5,8929(4)	23,194(2)	697,54(6)	450	71
2	$\text{BaFe}_{11,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_{19}$	5,8932(5)	23,193(2)	697,58(8)	434	71
3	$\text{BaFe}_{11,2}\text{Mn}_{0,8}\text{O}_{19}$	5,8939(2)	23,1903(8)	697,65(4)	415	68
4	$\text{BaFe}_{10,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_{19}$	5,8946(2)	23,1870(6)	697,73(3)	380	62

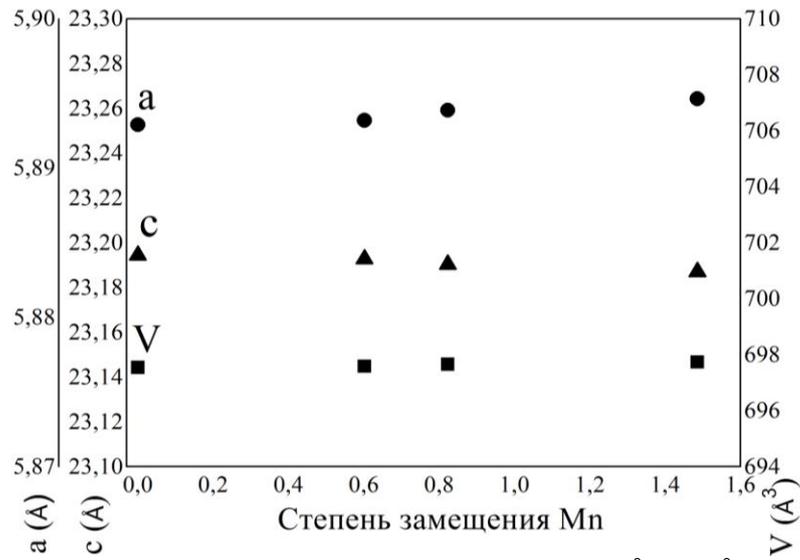


Рисунок 83 – Зависимость параметров решетки a (Å), c (Å) и V (Å³) монокристаллов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ от степени замещения x

В качестве примера на рисунке 84 приведена петля гистерезиса для образца $\text{BaFe}_{10,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_{19}$. Значения температуры Кюри и намагниченности насыщения представлены в таблице 43 и рисунке 85. Значения намагниченности насыщения получены из петель гистерезиса, снятых при комнатной температуре в поле 15 кЭ. Данные близки к результатам ранее опубликованных исследований кристаллов, выращенных из флюса $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ [69].

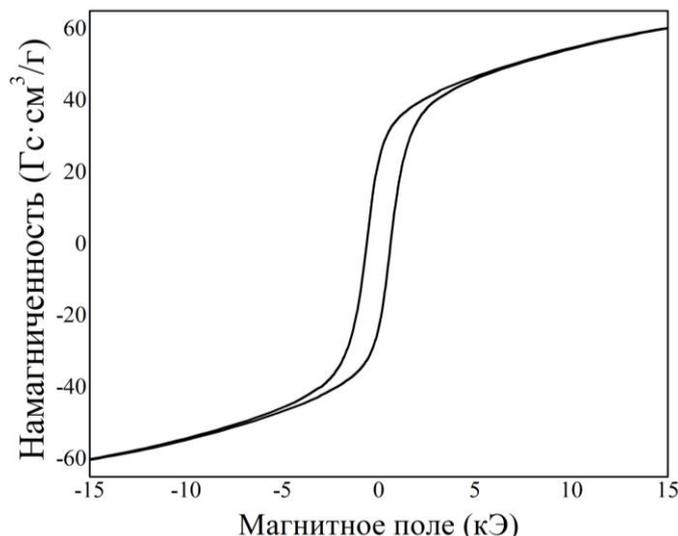


Рисунок 84 – Петля гистерезис образцов $\text{BaFe}_{10,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_{19}$ (№ 4, таблица 43)

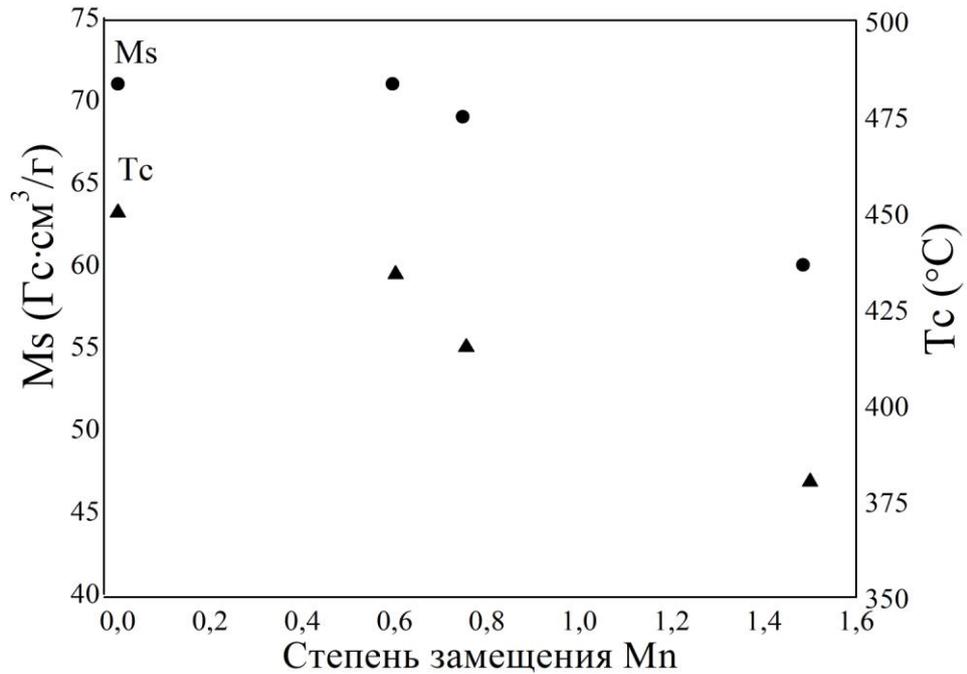


Рисунок 85 – График зависимостей намагниченности насыщения и температуры Кюри образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ от степени замещения марганцем x

Ранее Пунит Шарма и др. установили, что в случае получения порошков методом высокоэнергетического механического размолла увеличение степени замещения марганцем приводит к росту коэрцитивной силы при значительном уменьшении размера частиц [217]. В работе [217] проведено более детальное изучение влияния марганца на физические свойства. Характер влияния замещения коррелирует с представленными данными.

Выводы по росту $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$

- 1) установлен комплекс физико-химических параметров, обеспечивающий стабильное образование фазы гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ со степенью замещения x до 1,5;
- 2) установлено влияние замещения на параметры решетки состава $\text{BaFe}_{10,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_{19}$: $a = 5,8946(2) \text{ \AA}$, $c = 23,1870(6) \text{ \AA}$, $V = 697,73(3) \text{ \AA}^3$;
- 3) установлено влияние замещения на функциональные свойства:
- для образцов $\text{BaFe}_{10,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_{19}$ значения намагниченности насыщения и температуры Кюри составляют $62 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{Г}$ и $380 \text{ }^\circ\text{C}$ соответственно.

6.3.4. $\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$

В данной экспериментальной серии были получены частично замещенные кобальтом кристаллы гексаферрита бария из флюса на основе оксида натрия (таблица 44, рисунок 86). Максимальная достигнутая степень замещения составила 0,31 ($\text{BaFe}_{11,69}\text{Co}_{0,31}\text{O}_{19}$). Зависимость концентрации кобальта в кристалле от его содержания в исходной шихте представлена на рисунке 87. Установлено, что при повышении концентрации кобальта в

шихте происходит резкое увеличение количества паразитных фаз, в основном шпинели).

Таблица 44 – Составы исходной шихты и полученных кристаллов

№	Теоретический состав феррита бария	Концентрации компонентов, масс. %				BaFe _{12-x} Co _x O ₁₉ кристаллов
		CoO	Fe ₂ O ₃	BaCO ₃	Na ₂ CO ₃	
1	BaFe ₁₂ O ₁₉	–	67,465	13,895	18,640	BaFe ₁₂ O ₁₉
2	BaFe _{11,75} Co _{0,25} O ₁₉	1,316	65,897	13,861	18,926	BaFe _{11,91} Co _{0,09} O ₁₉
3	BaFe _{11,5} Co _{0,5} O ₁₉	2,625	64,337	13,827	19,211	BaFe _{11,88} Co _{0,12} O ₁₉
4	BaFe ₁₁ CoO ₁₉	5,225	61,239	13,759	19,777	BaFe _{11,82} Co _{0,18} O ₁₉
5	BaFe ₈ Co _{1,5} O ₁₉	7,799	58,172	13,692	20,337	BaFe _{11,69} Co _{0,31} O ₁₉



Рисунок 86 – Фотография полученных частично замещенных кобальтом монокристаллов гексаферрита бария (шкала - мм)

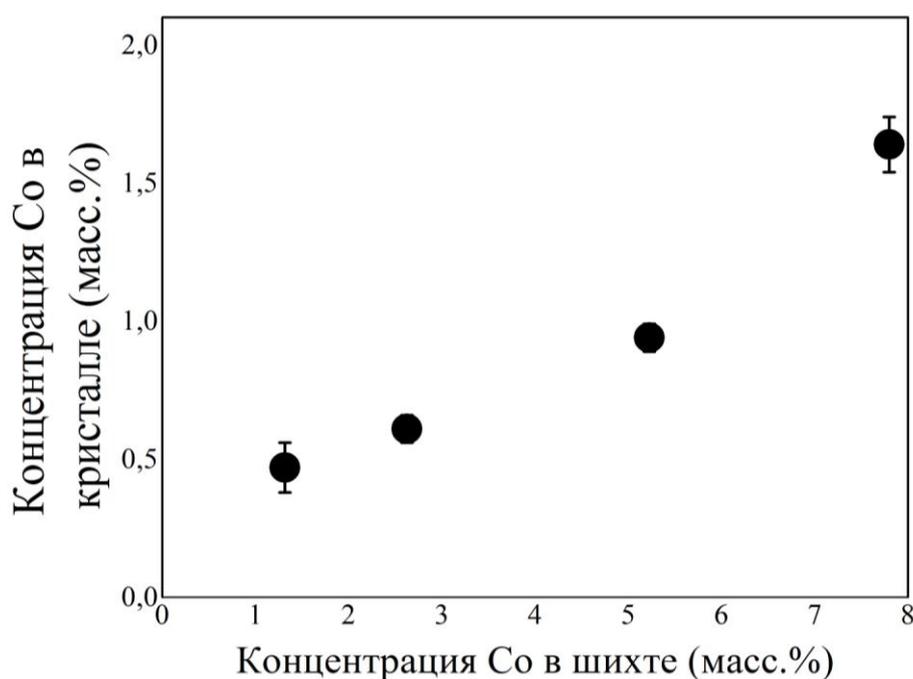


Рисунок 87 – Зависимость концентрации кобальта в кристалле от его содержания в исходной шихте

В таблице 45 приведены параметры решетки образцов, полученные по результатам обработки порошковых дифрактограмм. На рисунке 88 представлен график зависимости параметров решетки от степени замещения в кристалле. Для случая замещения кобальтом известны данные только для золь-гель метода получения [220].

Таблица 45 – Значения параметров решетки, температуры Кюри и намагниченности насыщения образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$

№	Состав кристалла	a , Å	c , Å	V , Å ³	T_c , °C	M_s , Гс·см ³ /Г
1	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	5,8929(4)	23,194(2)	697,54(6)	455	72
2	$\text{BaFe}_{11,91}\text{Co}_{0,09}\text{O}_{19}$	5,8935(5)	23,196(2)	697,72(8)	453	66
3	$\text{BaFe}_{11,88}\text{Co}_{0,12}\text{O}_{19}$	5,8932(4)	23,194(2)	697,60(7)	452	64
4	$\text{BaFe}_{11,82}\text{Co}_{0,18}\text{O}_{19}$	5,8925(5)	23,192(2)	697,40(8)	450	63
5	$\text{BaFe}_{11,69}\text{Co}_{0,31}\text{O}_{19}$	5,8914(5)	23,189(2)	697,00(7)	447	60

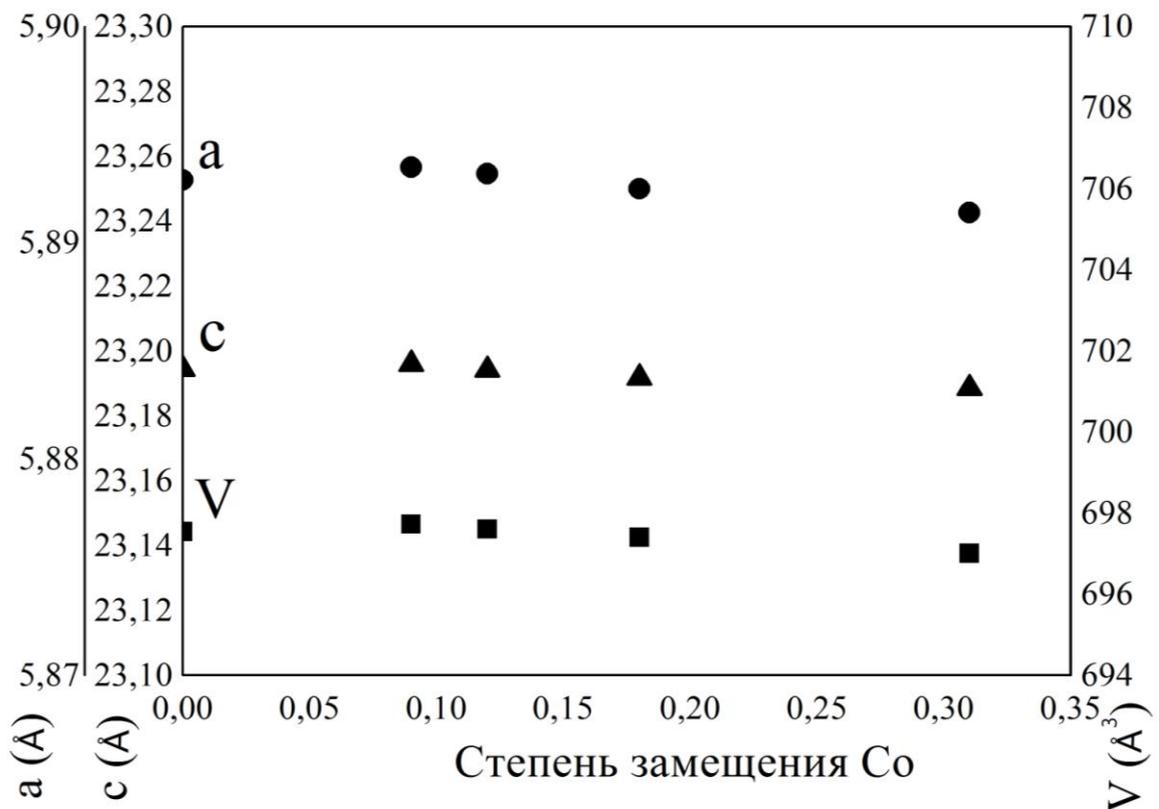


Рисунок 88 – Зависимость параметров решетки a (Å), c (Å) и V (Å³) монокристаллов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ от степени замещения кобальтом x

При низкой степени замещения обнаружено некоторое увеличение параметров кристаллической решетки по сравнению с чистой матрицей $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. При увеличении степени замещения параметры решетки

уменьшаются, достигая значений чистой матрицы при x около 0,12 (0,5 масс. %). Такое изменение может быть обусловлено следующими факторами. Первоначальное увеличение параметров решетки происходит вследствие замещения атомами кобальта Co^{2+} , который по сравнению с атомами Fe^{3+} имеет больший ионный радиус ($r(\text{Fe}^{3+}) = 0,63 \text{ \AA}$; $r(\text{Co}^{2+}) = 0,72 \text{ \AA}$; для КЧ = 4 и $r(\text{Fe}^{3+}) = 0,785 \text{ \AA}$; $r(\text{Co}^{2+}) = 0,885 \text{ \AA}$; для КЧ = 6 [205]).

В случае изовалентного замещения железа Fe^{3+} на кобальт Co^{3+} можно было бы ожидать незначительное изменение параметров решетки при низкой степени замещения [221].

При дальнейшем увеличении степени замещения, вероятно, более значительное влияние начинает оказывать образование вакансий, что обусловлено необходимостью соблюдения баланса зарядов. Это приводит к монотонному уменьшению значений параметров решетки.

Для детального изучения структуры полученных образцов с применением монокристаллической дифрактометрии было отобрано несколько кристаллов. Результаты расчетов структуры показали их идентичность. Все образцы имели структуру магнетоплюмбита. Однако из-за близости количества электронов кобальта и железа, а также низкой степени замещения не установлено распределение допанта в кристаллической матрице.

В этой связи обоснование вероятного заполнения кобальтом определенных позиций железа в кристаллической решетке было определено на основе анализа следующих данных.

Поскольку изучение структуры кристалла $\text{BaFe}_{11,69}\text{Co}_{0,31}\text{O}_{19}$ указывает на наличие кислородных вакансий в позиции O(3) в окружении Fe(2) и Fe(4), то можно предположить, что Co^{2+} преимущественно занимает одну из этих позиций.

Мёссбауэровские спектры железа указывают на расположение кобальта в позициях $4f_1$ и $4f_2$. Однако присутствует сильное температурно зависимое наложение линий спектра. Поэтому получение достоверных данных о распределении кобальта в кристаллической решетке гексаферрита бария затруднено [6].

Другие данные были получены методом нейтронной дифрактометрии, результаты применения которого свидетельствуют о преимущественном расположении Co в позиции $4f_1$ [222,223]. Для схожих ферритов состава $\text{BaCo}_{2-x}\text{Ru}_{4+x}\text{O}_{11}$ авторами было установлено, что Co преимущественно занимает позиции $2b$ и $4f_1$ [224].

В таблице 45 и рисунке 89 представлены результаты измерений магнитных характеристик - данные намагниченности насыщения при внешнем поле 12 кЭ, а также значения температуры Кюри.

Увеличение степени замещения кобальтом приводит к уменьшению значения температуры Кюри от 455 до 447 °С, намагниченности насыщения от 72 до 60 Гс·см³/г (таблица 45). Это коррелирует с ранее опубликованными данными о том, что в случае замещения Co^{2+} намагниченность насыщения снижается значительно, чем при замещении Co^{3+} [11]. Отчасти уменьшение намагниченности насыщения может быть объяснено меньшим значением магнитного момента Co^{2+} (3 μ_B) по сравнению с Fe^{3+} (5 μ_B) [11,225-227].

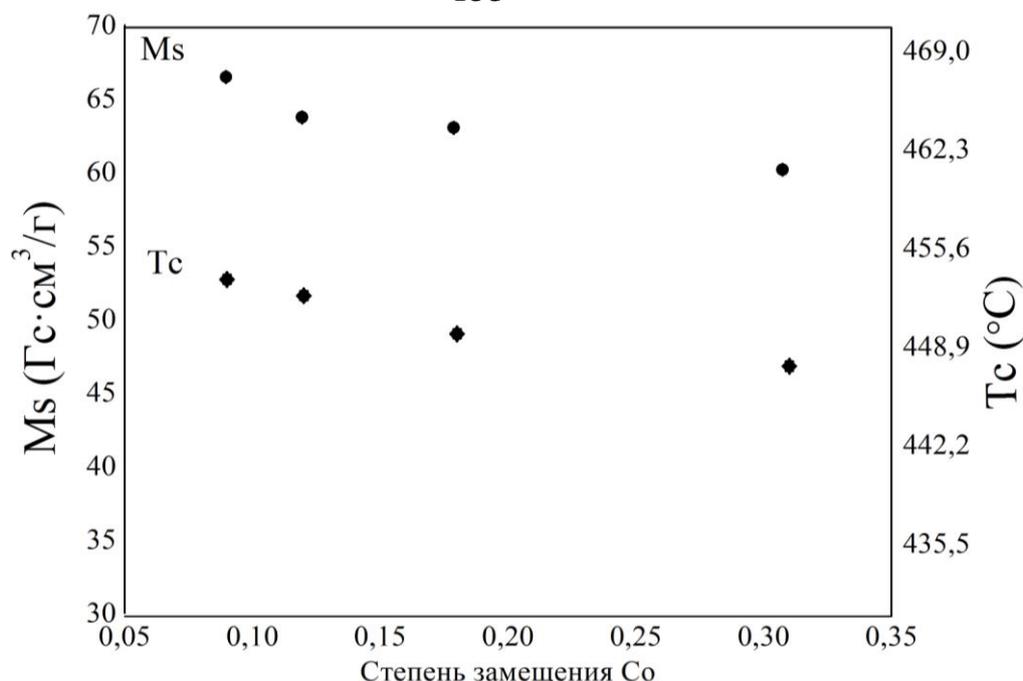


Рисунок 89 – Зависимость намагниченности насыщения и температуры Кюри образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ от степени замещения кобальтом x

Выводы по росту $\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$

- 1) установлен комплекс физико-химических параметров, обеспечивающий стабильное образование фазы гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ со степенью замещения x до 0,31;
- 2) установлено влияние замещения на параметры решетки состава: $\text{BaFe}_{11,69}\text{Co}_{0,31}\text{O}_{19}$: $a = 5,8914(5) \text{ \AA}$, $c = 23,189(2) \text{ \AA}$, $V = 697,00(7) \text{ \AA}^3$;
- 3) установлено влияние замещения на функциональные свойства:
 - для образцов $\text{BaFe}_{11,69}\text{Co}_{0,31}\text{O}_{19}$ значение намагниченности насыщения и температуры Кюри составляют $60 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{Г}$ и $447 \text{ }^\circ\text{C}$ соответственно.

4.3.5. $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ni}_x\text{O}_{19}$

Методом выращивания на затравку из флюса на основе карбоната натрия были получены кристаллы частично замещенного никелем гексаферрита бария (таблица 46, рисунок 90) с химической формулой $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ni}_x\text{O}_{19}$ при x до 0,29.

Таблица 46. Составы исходной шихты и полученных материалов

№	Теоретический состав феррита бария	Концентрации исходных компонентов, масс. %				Химическая формула кристаллов
		NiO	Fe ₂ O ₃	BaCO ₃	Na ₂ CO ₃	
1	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	–	67,465	13,895	18,640	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$
2	$\text{BaFe}_{11,75}\text{Ni}_{0,25}\text{O}_{19}$	1,312	65,900	13,861	18,927	$\text{BaFe}_{11,91}\text{Ni}_{0,09}\text{O}_{19}$
3	$\text{BaFe}_{11,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_{19}$	2,617	64,342	13,828	19,213	$\text{BaFe}_{11,87}\text{Ni}_{0,13}\text{O}_{19}$
4	$\text{BaFe}_{11}\text{NiO}_{19}$	5,209	61,249	13,761	19,780	$\text{BaFe}_{11,85}\text{Ni}_{0,15}\text{O}_{19}$
5	$\text{BaFe}_{10,5}\text{Ni}_{1,5}\text{O}_{19}$	7,776	58,186	13,696	20,342	$\text{BaFe}_{11,71}\text{Ni}_{0,29}\text{O}_{19}$



Рисунок 90 – Фотография полученных частично замещенных никелем монокристаллов гексаферрита бария (шкала - мм)

На рисунке 91 представлен график зависимости концентрации никеля в кристалле от его содержания в исходной шихте. При дальнейшем увеличении концентрации никеля в шихте происходит образование побочных фаз, преимущественно шпинели. Появление этих фаз происходит при меньших по сравнению с кобальтом концентрациях.

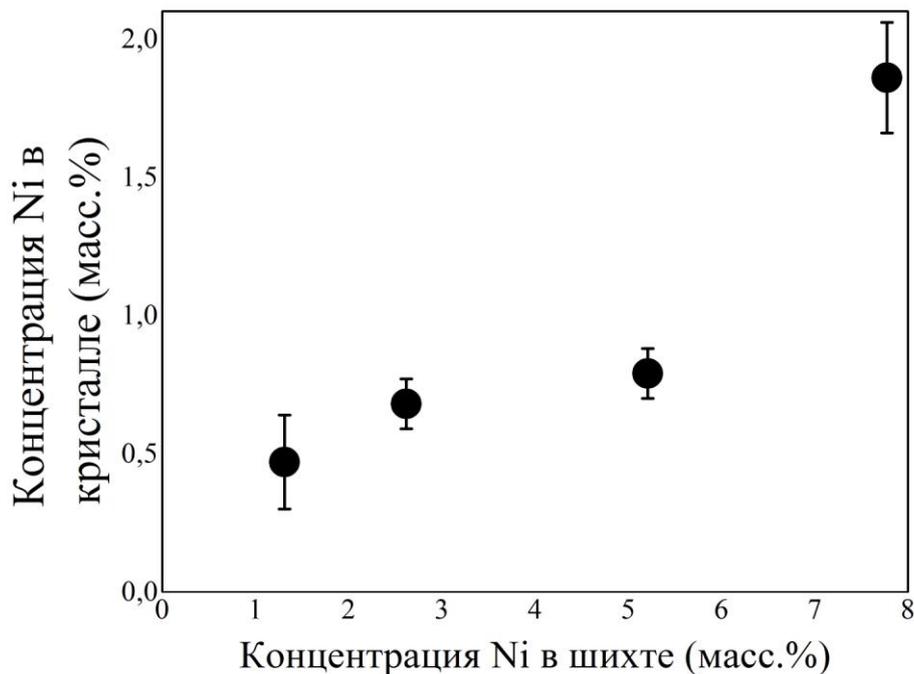
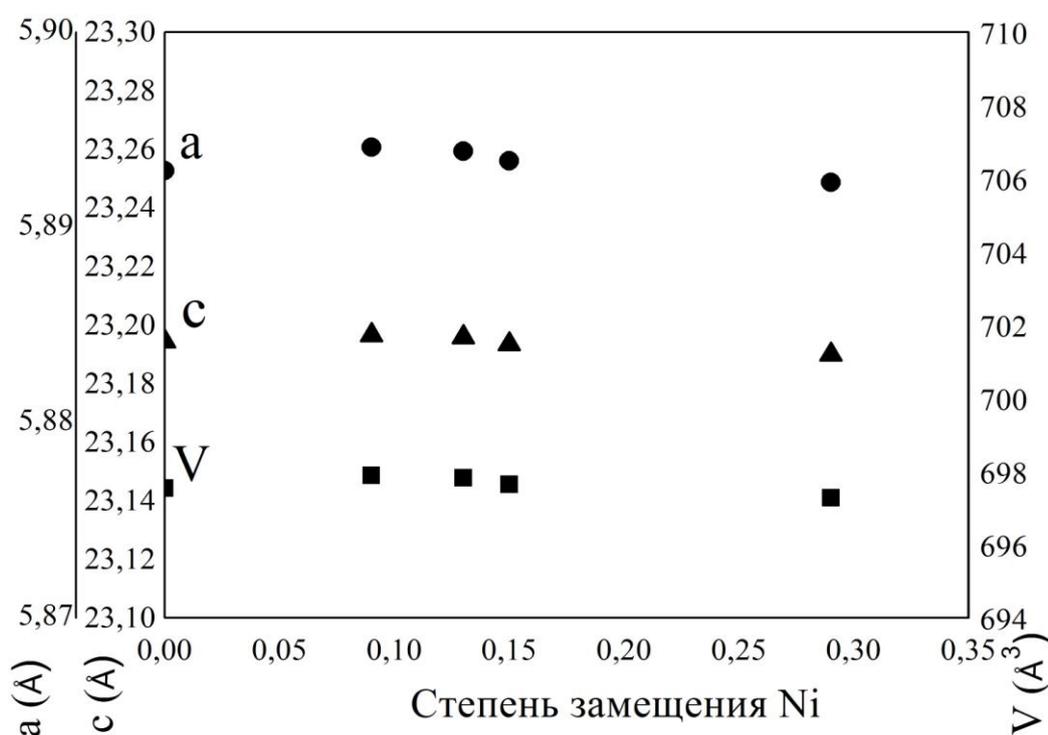


Рисунок 91 – Зависимость концентрации никеля в кристалле от его содержания в исходной шихте

Значения параметров решетки, а также значения магнитных характеристик – температуры Кюри и намагниченности насыщения представлены в таблице 47, а также на рисунке 92.

Таблица 47 – Значения параметров решетки, температуры Кюри и намагниченности насыщения образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ni}_x\text{O}_{19}$

№	Химическая формула кристаллов	a , Å	c , Å	V , Å ³	T_C , °C	M_s , Гс·см ³ /Г
1	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	5,8929(4)	23,194(2)	697,54(6)	455	71
2	$\text{BaFe}_{11,91}\text{Ni}_{0,09}\text{O}_{19}$	5,8941(3)	23,197(1)	697,89(5)	453	65
3	$\text{BaFe}_{11,87}\text{Ni}_{0,13}\text{O}_{19}$	5,8939(4)	23,196(1)	697,82(6)	452	65
4	$\text{BaFe}_{11,85}\text{Ni}_{0,15}\text{O}_{19}$	5,8934(4)	23,193(1)	697,64(6)	451	64
5	$\text{BaFe}_{11,71}\text{Ni}_{0,29}\text{O}_{19}$	5,8923(5)	23,190(2)	697,27(8)	451	63

Рисунок 92 – Зависимость параметров решетки a (Å), c (Å) и V (Å³) монокристаллов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ni}_x\text{O}_{19}$ от степени замещения x

В целом никель оказывает схожее с кобальтом влияние на параметры решетки гексаферрита бария. Происходит некоторое увеличение параметров решетки при низкой степени замещения. После этого при росте содержания допанта происходит снижение значений, которые принимают значения приблизительно равные значениям для чистой матрицы при x около 0,18 (0,5 масс.%).

Такое изменение следует связывать с влиянием большего по размеру по сравнению с ионом Fe^{3+} иона Ni^{2+} ($r(\text{Fe}^{3+}) = 0,63$ Å; $r(\text{Ni}^{2+}) = 0,69$ Å для КЧ = 4 и $r(\text{Fe}^{3+}) = 0,785$ Å; $r(\text{Ni}^{2+}) = 0,83$ Å, для КЧ = 6 [205]). Вероятно, с повышением степени замещения происходит усиление влияния образования вакансий, что обусловлено необходимостью поддержания баланса зарядов. Это приводит к монотонному уменьшению параметров решетки.

По тем же причинам, что и для замещения кобальтом, информация о распределении атомов никеля по кристаллографическим позициям матрицы гексаферрита бария может быть получена из следующих данных.

Расчет структуры, проведенный на основе полученных монокристалльной дифрактометрией данных, свидетельствует о наиболее вероятном сосредоточении кислородных вакансий в позиции O(3) для кристалла состава $\text{BaFe}_{11,71}\text{Ni}_{0,29}\text{O}_{19}$. Это может свидетельствовать о замещении никеля позиций $2b$ и/или $4f_2$. В родственных по структуре ферритах $\text{BaNiRu}_5\text{O}_{11}$ атомы никеля занимают позиции $2b$ [221].

В таблице 47 и на рисунке 93 представлены данные намагниченности насыщения при внешнем поле 12 кЭ. Увеличение степени замещения никеля в кристаллической решетке гексаферрита бария приводит к снижению температуры Кюри от 455 до 451 °С, намагниченности насыщения от 72 до 64 $\text{Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$.

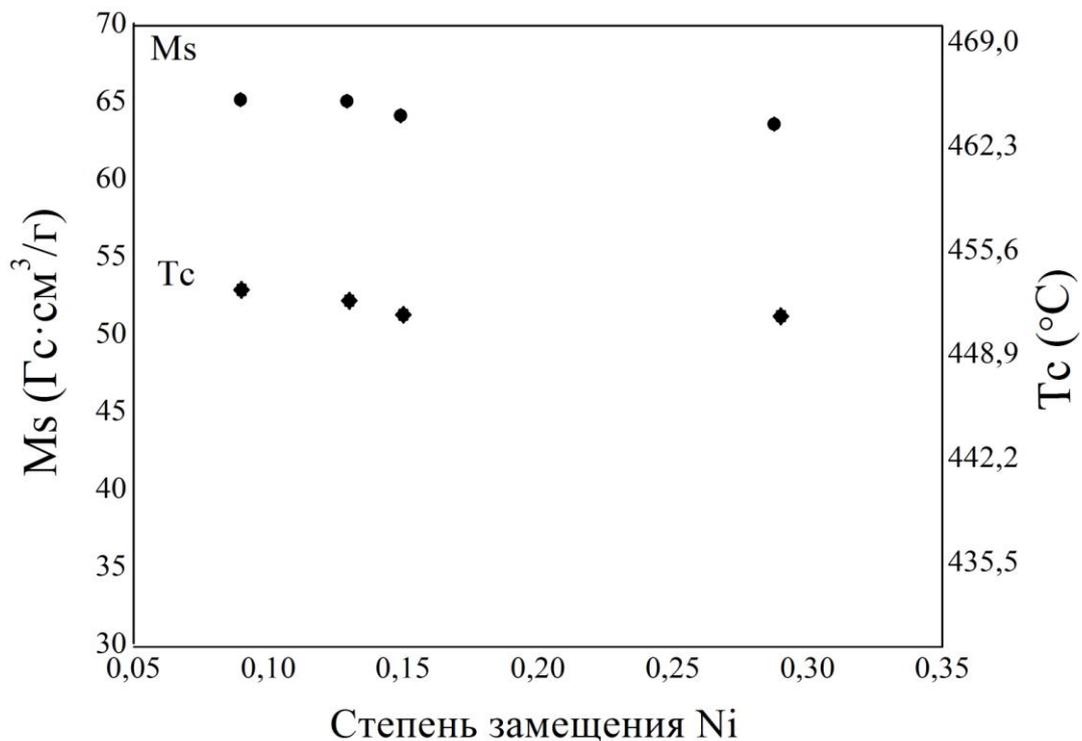


Рисунок 93 – Зависимость намагниченности насыщения и температуры Кюри образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ni}_x\text{O}_{19}$ от степени замещения x

Выводы по росту $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ni}_x\text{O}_{19}$

- 1) установлен комплекс физико-химических параметров, обеспечивающий стабильное образование фазы гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ni}_x\text{O}_{19}$ со степенью замещения x до 0,29;
- 2) установлено влияние замещения на параметры решетки состава $\text{BaFe}_{11,71}\text{Ni}_{0,29}\text{O}_{19}$: $a = 5,8923(5) \text{ \AA}$, $c = 23,190(2) \text{ \AA}$, $V = 697,27(8) \text{ \AA}^3$;
- 3) установлено влияние замещения на функциональные свойства:
 - для образцов $\text{BaFe}_{11,71}\text{Ni}_{0,29}\text{O}_{19}$ значение намагниченности насыщения и температуры Кюри составляют 64 $\text{Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$ и 451 °С соответственно.

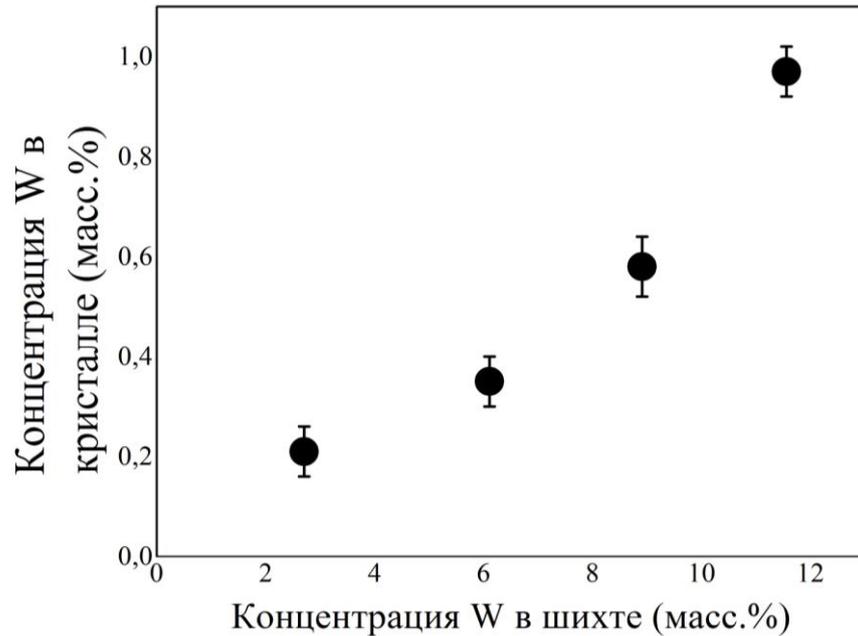


Рисунок 95 – Зависимость концентрации вольфрама в кристалле от его содержания в исходной шихте

Порошковые дифрактограммы представлены на рисунке 96. Установлено, что в данном диапазоне степени замещения (до $\text{BaFe}_{11,95}\text{W}_{0,06}\text{O}_{19}$) изменение значений параметров кристаллической решетки незначительно (см. таблицу 49 и рисунок 97).

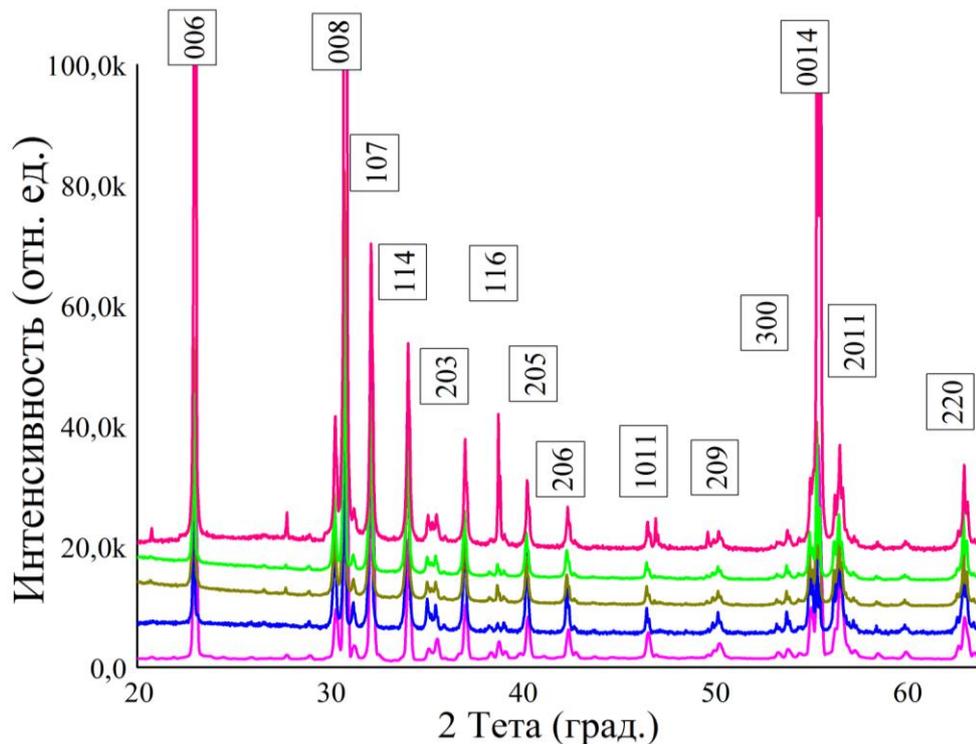


Рисунок 96 – Дифрактограммы порошковых образцов 1 – 5 (снизу вверх) с указанием плоскостей, соответствующих значимым пикам

Среди ранее опубликованных работ было найдено две точки зрения о механизме замещения – $\text{Ba}_{1-x}\text{W}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{12-x}\text{W}_x\text{O}_{19}$. Однако в работах [228,229] доказательств правомерности какого-либо механизма не

приведено. В результате собственного исследования установлено, что с ростом степени замещения происходит некоторое уменьшение объема кристаллической решетки. Это может быть связано с меньшим радиусом иона W^{6+} по сравнению с ионом Fe^{3+} (для КЧ = 4, $r(W^{6+}) = 0,42 \text{ \AA}$; $r(Fe^{3+}) = 0,63 \text{ \AA}$ [205]). Поэтому механизм замещения вольфрамом железа является более вероятным.

Полученные кристаллы также были исследованы с помощью монокристалльной дифрактометрии. Была подтверждена принадлежность всех образцов к структуре М-типа. Однако из-за низкой степени замещения распределение вольфрама по позициям железа кристаллической решетки гексаферрита бария не установлено.

Таблица 49 – Значения параметров решетки, температуры Кюри и намагниченности насыщения образцов $BaFe_{12-x}W_xO_{19}$

№	Состав кристалла	a , \AA	c , \AA	V , \AA^3	T_c , $^{\circ}\text{C}$	M_s , $\text{Гс}\cdot\text{см}^3/\text{Г}$
1	$BaFe_{12}O_{19}$	5,8929(4)	23,194(2)	697,54(6)	455	71
2	$BaFe_{11,99}W_{0,01}O_{19}$	5,8930(2)	23,1937(8)	697,54(3)	454,2	70
3	$BaFe_{11,98}W_{0,02}O_{19}$	5,8929(2)	23,193(1)	697,52(5)	453,9	69
4	$BaFe_{11,96}W_{0,04}O_{19}$	5,8928(2)	23,1924(6)	697,46(3)	453,7	67
5	$BaFe_{11,94}W_{0,06}O_{19}$	5,8923(5)	23,192(2)	697,33(7)	453,1	64

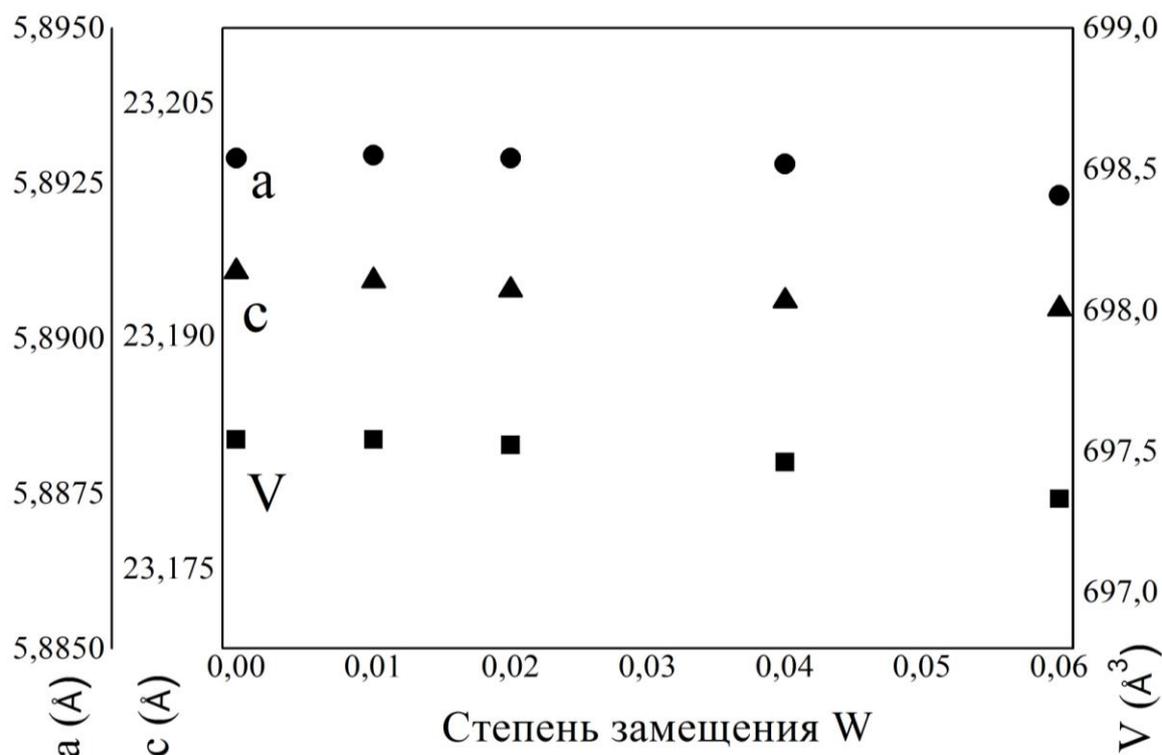


Рисунок 97 – Зависимость параметров решетки a (\AA), c (\AA) и V (\AA^3) монокристаллов $BaFe_{12-x}W_xO_{19}$ от степени замещения x

В таблице 49 и на рисунке 98 представлены измеренные и литературные данные о магнитных характеристиках гексаферрита бария – намагниченность насыщения, температура Кюри.

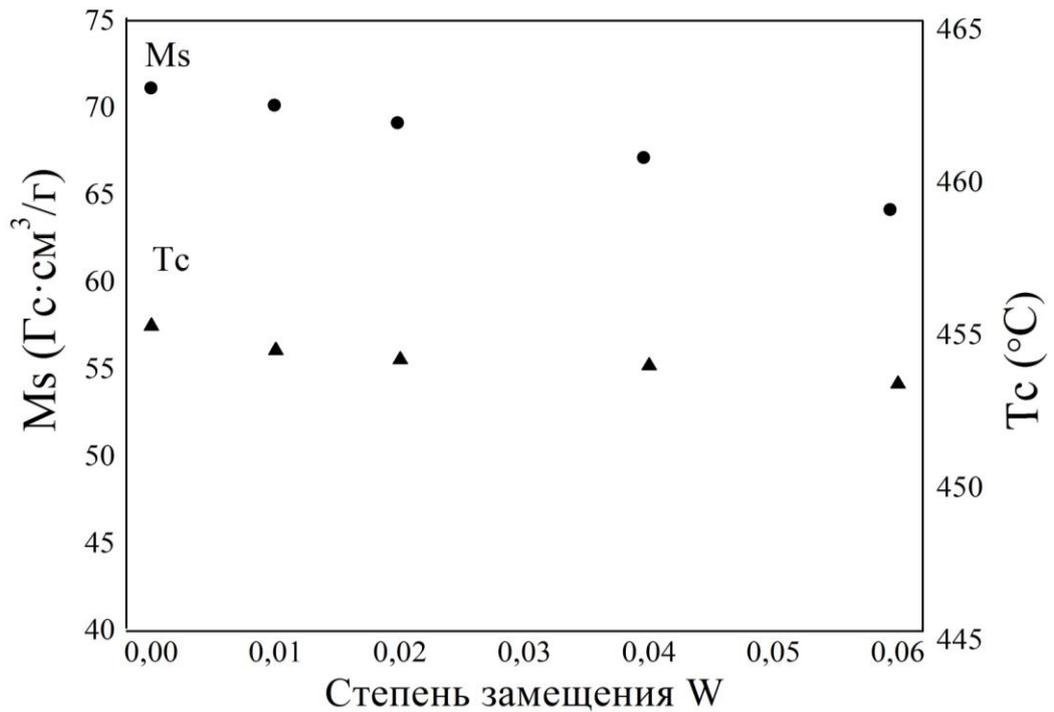


Рисунок 98 – График зависимостей намагниченности насыщения и температуры Кюри образцов $BaFe_{12-x}W_xO_{19}$ от степени замещения вольфрамом x

Измерения намагниченности насыщения проводили при комнатной температуре и внешнем поле до 15 кЭ. На Рисунок Рисунок 99 представлены две петли гистерезиса намагниченности насыщения для образцов № 2 и № 5 (см. таблицу 49).

Значения температуры Кюри получены методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Данные коррелируют с ранее опубликованными результатами как для чистой матрицы $BaFe_{12}O_{19}$ [69], так и для частично замещенных вольфрамом образцов [229].

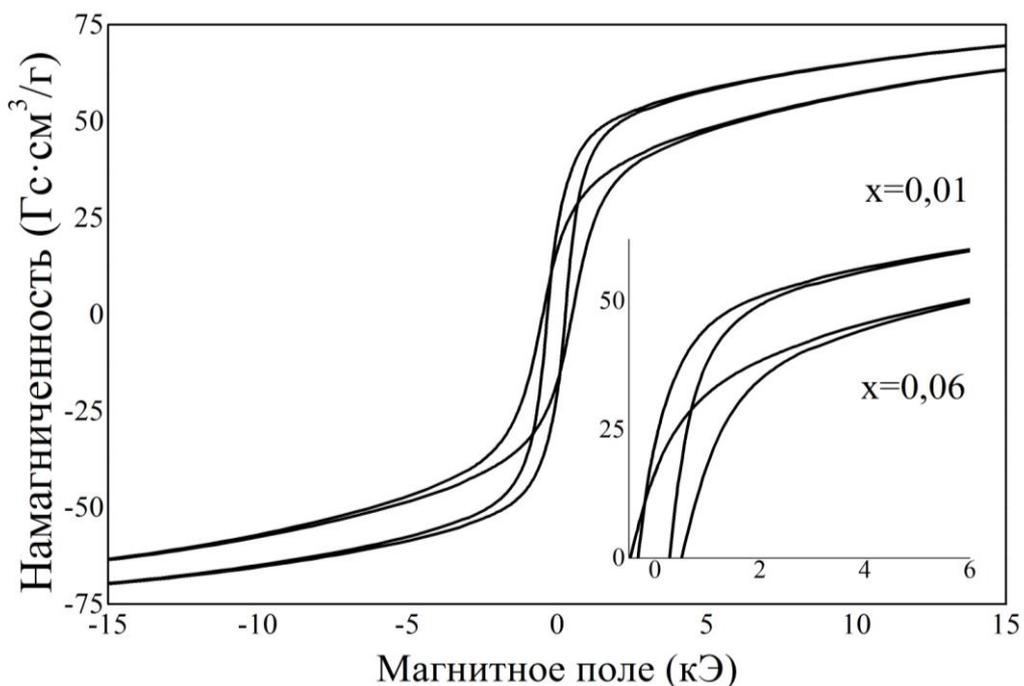


Рисунок 99 – Петли гистерезиса при комнатной температуре образцов $BaFe_{12-x}W_xO_{19}$ при $x = 0,01$, $x = 0,06$ (№ 2, № 5 в таблице 49)

Выводы по росту $\text{BaFe}_{12-x}\text{W}_x\text{O}_{19}$

- 1) установлен комплекс физико-химических параметров, обеспечивающий стабильное образование фазы гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12-x}\text{W}_x\text{O}_{19}$ со степенью замещения x до 0,06;
- 2) установлено влияние замещения на параметры решетки состава $\text{BaFe}_{11,94}\text{W}_{0,06}\text{O}_{19}$: $a = 5,8923(5) \text{ \AA}$, $c = 23,192(2) \text{ \AA}$, $V = 697,33(7) \text{ \AA}^3$;
- 3) установлено влияние замещения на функциональные свойства:
 - для образцов $\text{BaFe}_{11,94}\text{W}_{0,06}\text{O}_{19}$ значение намагниченности насыщения и температуры Кюри составляют $64 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{Г}$ и $453 \text{ }^\circ\text{C}$ соответственно.

4.3.7. $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$

Для получения частично замещенных медью кристаллов гексаферрита бария использовали оксид железа (Fe_2O_3), оксид меди (CuO), карбонат бария (BaCO_3) и карбонат натрия (Na_2CO_3). Составы исходной шихты, химические формулы полученных кристаллов представлены в таблице 50.

В результате проведенной серии экспериментов методом спонтанной кристаллизации, а также выращиванием на затравку были получены кристаллы размером до 12 мм (рисунок 100).

Таблица 50 – Составы исходной шихты и химические формулы кристаллов

№	Теоретический состав феррита бария	Концентрации исходных компонентов, масс. %				Химическая формула кристаллов
		CuO	Fe ₂ O ₃	BaCO ₃	Na ₂ CO ₃	
1	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	–	67,465	13,895	18,640	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$
2	$\text{BaFe}_{11,75}\text{Cu}_{0,25}\text{O}_{19}$	1,396	65,844	13,849	18,911	$\text{BaFe}_{11,987}\text{Cu}_{0,013}\text{O}_{19}$
3	$\text{BaFe}_{11,50}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{19}$	2,782	64,233	13,804	19,180	$\text{BaFe}_{11,984}\text{Cu}_{0,016}\text{O}_{19}$
4	$\text{BaFe}_{11,25}\text{Cu}_{0,75}\text{O}_{19}$	4,160	62,633	13,760	19,448	$\text{BaFe}_{11,981}\text{Cu}_{0,019}\text{O}_{19}$
5	$\text{BaFe}_{11,00}\text{CuO}_{19}$	5,528	61,043	13,715	19,713	$\text{BaFe}_{11,978}\text{Cu}_{0,022}\text{O}_{19}$
6	$\text{BaFe}_{10,75}\text{Cu}_{1,25}\text{O}_{19}$	6,888	59,464	13,671	19,977	$\text{BaFe}_{11,971}\text{Cu}_{0,029}\text{O}_{19}$
7	$\text{BaFe}_{10,5}\text{Cu}_{1,5}\text{O}_{19}$	8,239	57,894	13,627	20,240	$\text{BaFe}_{11,968}\text{Cu}_{0,032}\text{O}_{19}$

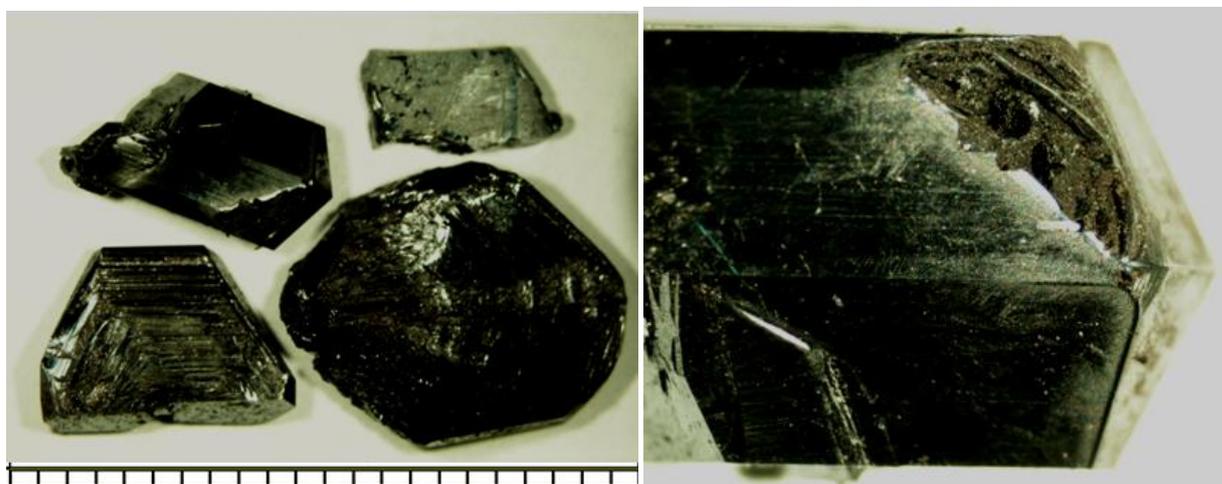


Рисунок 100 – Фотография полученных кристаллов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ (шкала - мм)

График зависимости концентрации меди в кристалле от ее содержания в исходной шихте представлен на рисунке 101. Коэффициент распределения меди между флюсом и кристаллом $w(\text{Cu}_{\text{кристалл}})/w(\text{Cu}_{\text{флюс}})$ составил около 0,03.

В таблице 51 приведены экспериментальные значения параметров решетки и магнитных характеристик. Из-за невысокой достигнутой степени замещения влияние меди на параметры решетки незначительно.

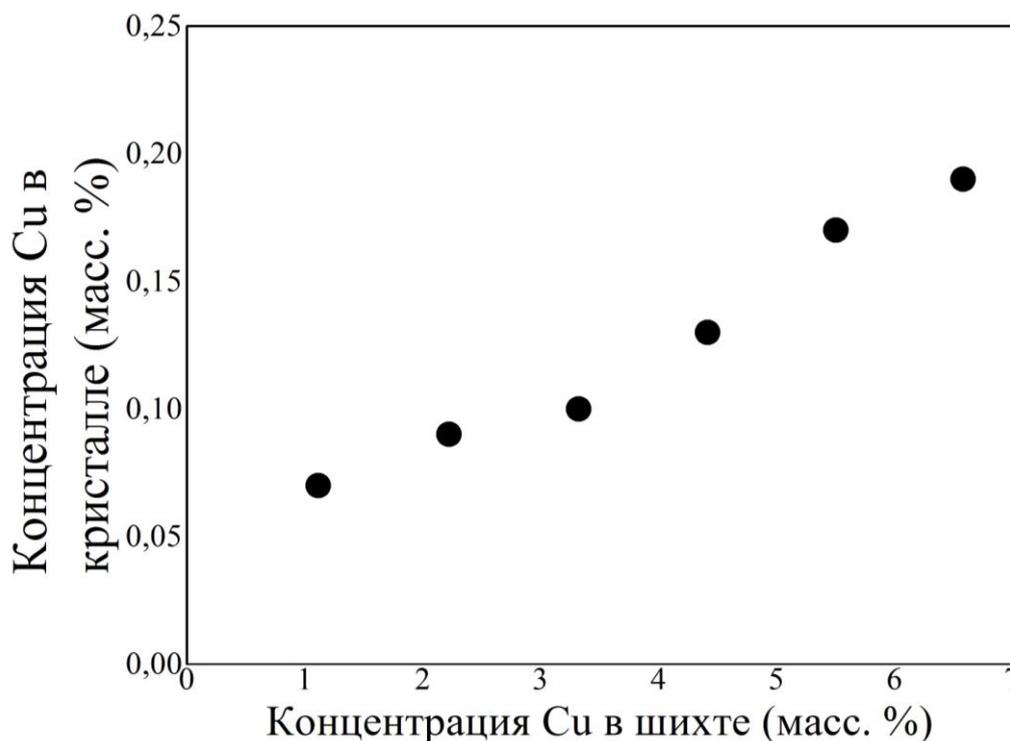


Рисунок 101 – Зависимость концентрации меди в кристалле от его содержания в исходной шихте

Таблица 51 – Значения параметров решетки, температуры Кюри и намагниченности насыщения образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$

№	Химическая формула кристаллов	a , Å	c , Å	V , Å ³	T_C , °C	M_s , Гс·см ³ /Г
1	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	5,8929(4)	23,194(2)	697,54(6)	455	71
2	$\text{BaFe}_{11,987}\text{Cu}_{0,013}\text{O}_{19}$	5,8924(3)	23,191(6)	697,33(4)	455	65
3	$\text{BaFe}_{11,984}\text{Cu}_{0,016}\text{O}_{19}$	5,8924(7)	23,193(3)	697,37(11)	456	65
4	$\text{BaFe}_{11,981}\text{Cu}_{0,019}\text{O}_{19}$	5,8935(7)	23,1956(25)	697,73(12)	455	65
5	$\text{BaFe}_{11,978}\text{Cu}_{0,022}\text{O}_{19}$	5,8933(4)	23,1960(16)	697,68(7)	454	63
6	$\text{BaFe}_{11,971}\text{Cu}_{0,029}\text{O}_{19}$	5,8937(3)	23,1960(11)	697,79(5)	452	63
7	$\text{BaFe}_{11,968}\text{Cu}_{0,032}\text{O}_{19}$	5,8940(3)	23,1967(13)	697,87(6)	451	62

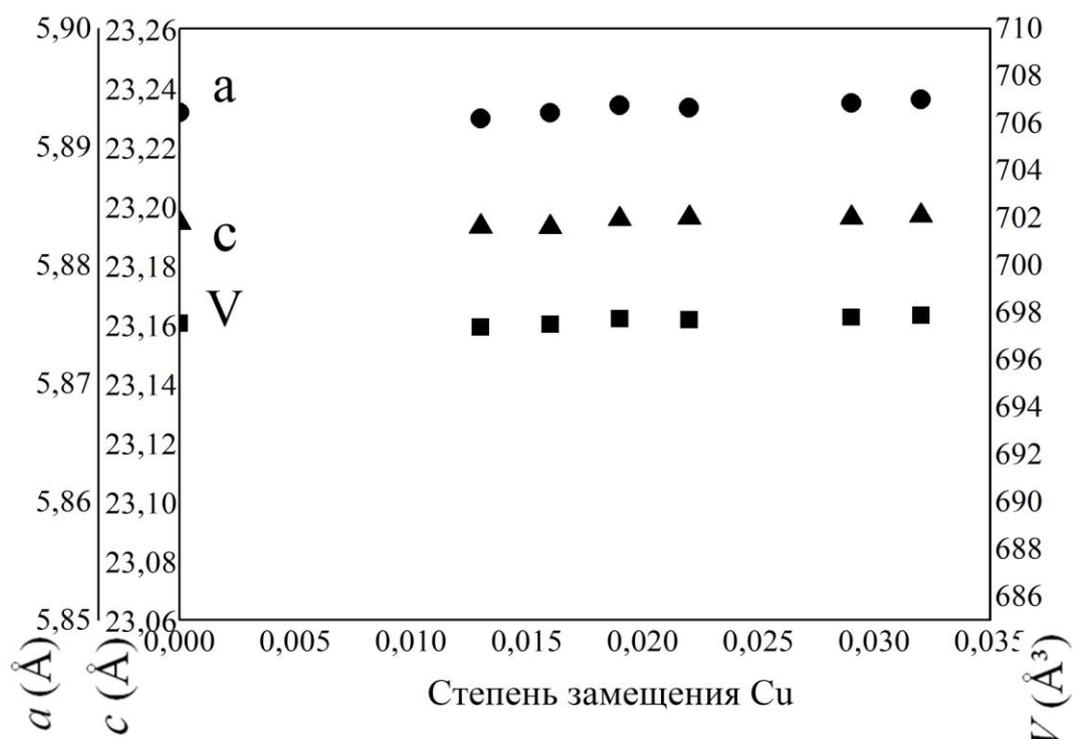


Рисунок 102 – Зависимость параметров решетки a (Å), c (Å) и V (Å³) монокристаллов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ от степени замещения x

На рисунке 103 приведены графики зависимостей намагниченности насыщения и температуры Кюри от содержания меди. Значения всех перечисленных параметров с ростом степени замещения снижается. Петля гистерезиса для образца со степенью замещения $x = 0,032$ приведена на рисунке 103.

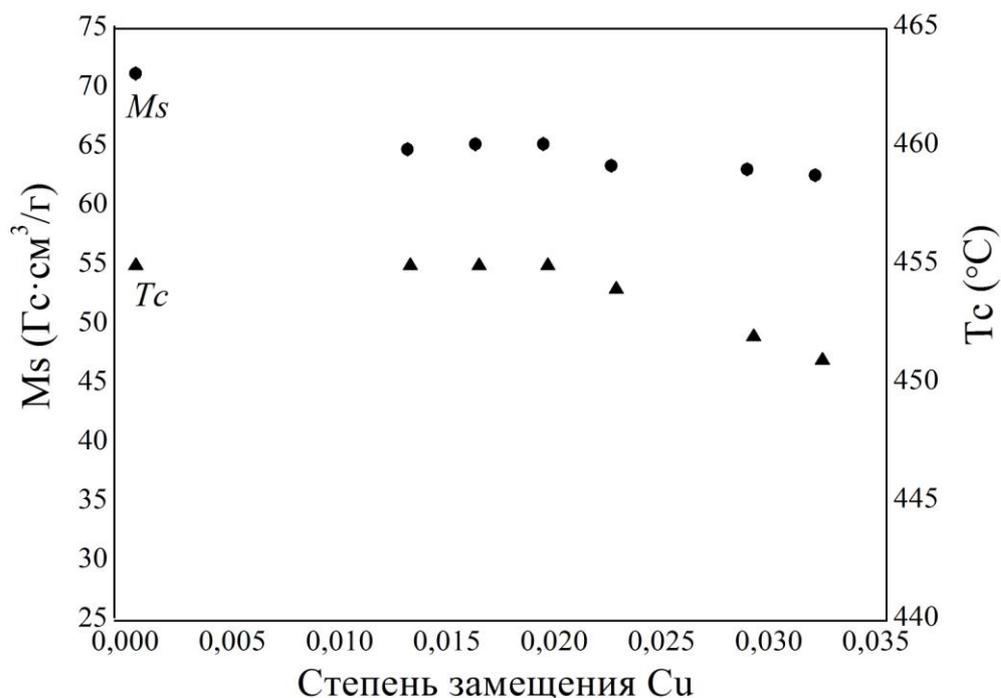


Рисунок 103 – График зависимостей намагниченности насыщения и температуры Кюри образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ от степени замещения медью x

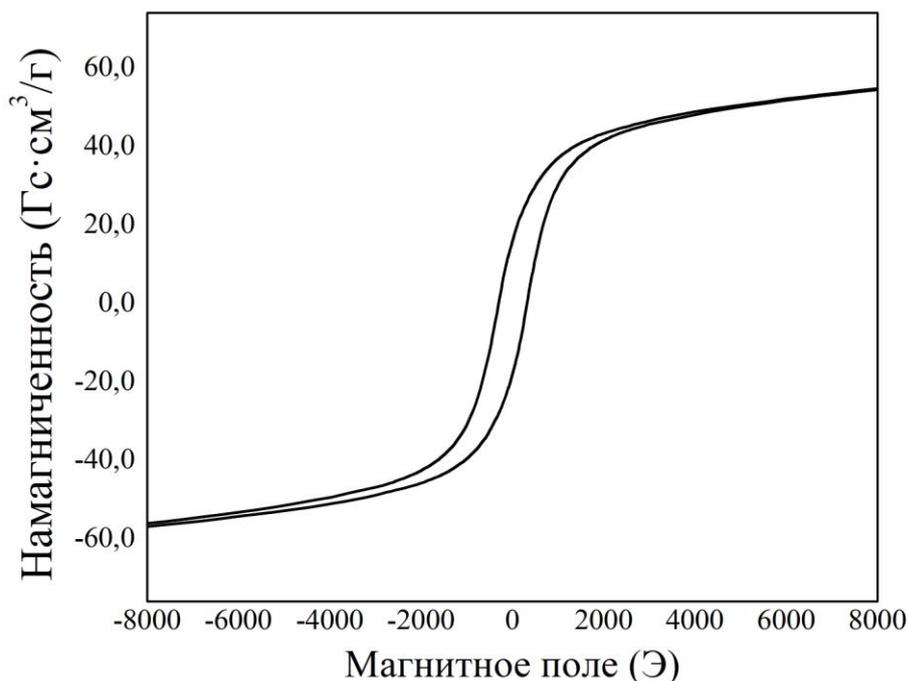


Рисунок 104 – Петля гистерезиса при комнатной температуре образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ при $x = 0,032$

Известно, что магнитные свойства гексаферрита бария могут быть изменены путем частичного замещения железа. Для случая замещения Cu и Ti можно получить незначительное увеличение значения намагниченности насыщения при сравнительно низкой степени замещения – $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Cu}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ при $x < 0,3$ [37,231-233].

Co^{2+} и Cu^{2+} преимущественно занимают октаэдрические позиции $4f_2$ с направленными антипараллельно спинами, что уменьшает намагниченность [216,234,235]. Радиус Fe^{3+} в октаэдрической координации – $0,67 \text{ \AA}$ – меньше, чем для Cu^{2+} ($0,78 \text{ \AA}$), это приводит к росту параметров решетки. В данном диапазоне степени замещения увеличение параметра c уменьшает вклад в намагниченность направленных антипараллельно спинов ($4f_1$ и $4f_2$).

Выводы по росту $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$

- 1) установлен комплекс физико-химических параметров, обеспечивающий стабильное образование фазы гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ со степенью замещения x до 0,03;
- 2) установлено влияние замещения на параметры решетки состава $\text{BaFe}_{11,97}\text{Cu}_{0,03}\text{O}_{19}$: $a = 5,8940(3) \text{ \AA}$, $c = 23,1967(13) \text{ \AA}$, $V = 697,87(6) \text{ \AA}^3$;
- 3) установлено влияние замещения на функциональные свойства:
 - для образцов $\text{BaFe}_{11,97}\text{Cu}_{0,03}\text{O}_{19}$ значение намагниченности насыщения и температуры Кюри составляют $62 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{Г}$ и $451 \text{ }^\circ\text{C}$ соответственно.

4.3.8. $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$

Для выращивания монокристаллов частично замещенного цинком гексаферрита бария в качестве исходных компонентов использовали оксид железа (Fe_2O_3), оксид цинка (ZnO), карбонат бария (BaCO_3) и карбонат натрия (Na_2CO_3). Концентрации исходных компонентов и химические формулы полученных монокристаллов представлены в таблице 52.

Таблица 52 – Составы исходной шихты и химические формулы полученных кристаллов

№	Теоретический состав феррита бария	Концентрации исходных компонентов, масс. %				Химическая формула кристаллов
		ZnO	Fe_2O_3	BaCO_3	Na_2CO_3	
1	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	–	67,465	13,895	18,640	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$
2	$\text{BaFe}_{11,875}\text{Zn}_{0,125}\text{O}_{19}$	0,715	66,642	13,870	18,773	$\text{BaFe}_{11,985}\text{Zn}_{0,015}\text{O}_{19}$
3	$\text{BaFe}_{11,75}\text{Zn}_{0,25}\text{O}_{19}$	1,427	65,823	13,845	18,905	$\text{BaFe}_{11,975}\text{Zn}_{0,025}\text{O}_{19}$
4	$\text{BaFe}_{11,5}\text{Zn}_{0,5}\text{O}_{19}$	2,844	64,192	13,796	19,168	$\text{BaFe}_{11,955}\text{Zn}_{0,045}\text{O}_{19}$
5	$\text{BaFe}_{11,25}\text{Zn}_{0,75}\text{O}_{19}$	4,251	62,573	13,747	19,429	$\text{BaFe}_{11,935}\text{Zn}_{0,065}\text{O}_{19}$

В результате проведенной экспериментальной серии было установлено, что при использовании флюса на основе оксида натрия могут быть получены монокристаллы $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ со степенью замещения цинком до 0,065 размером до 7 мм (рисунок 105).

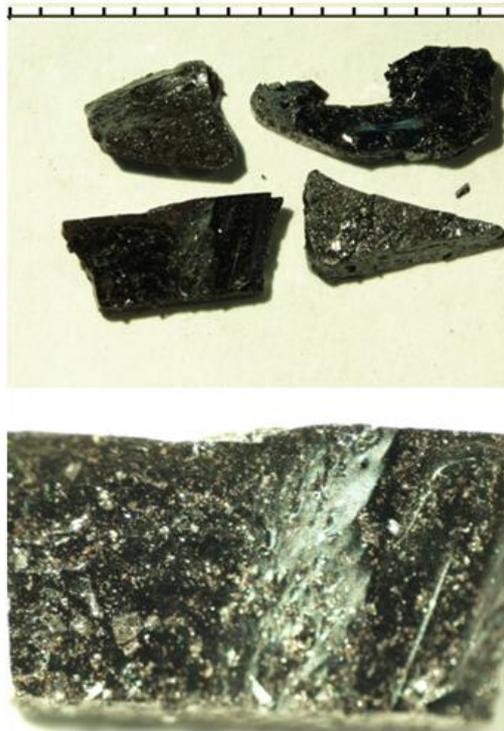


Рисунок 105 – Фотография полученных частично замещенных марганцем $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ монокристаллов гексаферрита бария (шкала – мм)

График зависимости концентрации цинка в кристалле от его содержания в исходной шихте представлен на рисунке 106.

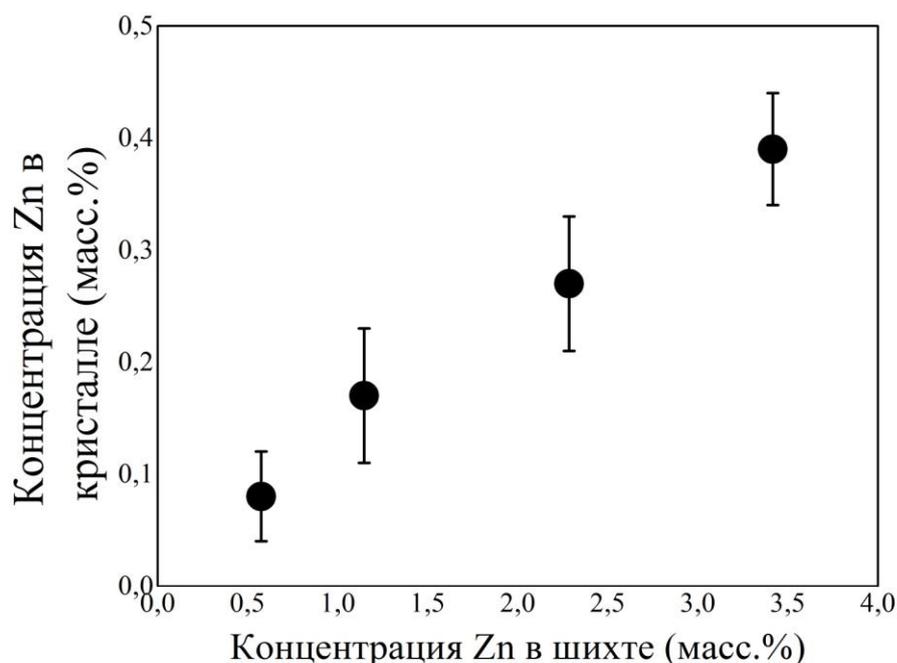


Рисунок 106 – Зависимость концентрации цинка в кристалле от его содержания в исходной шихте

В таблице 53 приведены значения параметров кристаллической решетки чистой матрицы и частично замещенных цинком образцов.

Таблица 53 – Значения параметров решетки, температуры Кюри и намагниченности насыщения образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$

№	Химическая формула кристаллов	a , Å	c , Å	V , Å ³	T_C , °C	M_s , Гс·см ³ /Г
1	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	5,8929(4)	23,194(2)	697,54(6)	455	71
2	$\text{BaFe}_{11,985}\text{Zn}_{0,015}\text{O}_{19}$	5,8930(4)	23,1937(15)	697,54(6)	452	64,83
3	$\text{BaFe}_{11,975}\text{Zn}_{0,025}\text{O}_{19}$	5,8939(6)	23,1972(22)	697,87(10)	450	62,89
4	$\text{BaFe}_{11,955}\text{Zn}_{0,045}\text{O}_{19}$	5,8941(5)	23,1992(18)	697,98(8)	448	61,87
5	$\text{BaFe}_{11,935}\text{Zn}_{0,065}\text{O}_{19}$	5,8949(4)	23,2031(15)	698,27(6)	445	54,4

Рост степени замещения приводит к росту параметров решетки (рисунке 107). Это может быть объяснено заменой меньшего иона Fe^{3+} на больший – Zn^{2+} ($r(\text{Fe}^{3+}) = 0,63$ Å; $r(\text{Zn}^{2+}) = 0,74$ Å для КЧ = 4 и $r(\text{Fe}^{3+}) = 0,785$ Å (high-spin); $r(\text{Zn}^{2+}) = 0,88$ Å для КЧ = 6 [205]). Аналогичное изменение параметров решетки в данном диапазоне степени замещения было получено также и для замещения Ni^{2+} и Co^{2+} . Следует ожидать, что при степени замещения более 0,1 последует уменьшение параметров решетки, что связано с необходимостью поддержания баланса заряда за счет образования кислородных вакансий [216]. В случае замещения меньшим по размеру, но более положительным титаном Ti^{4+} начальное увеличение параметров решетки, что может быть связано с образованием Fe^{2+} [215].



Рисунок 107 – Зависимость параметров решетки a (Å), c (Å) и V (Å³) монокристаллов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ от степени замещения x .

Измеренные петли гистерезиса исследуемых образцов представлены на рисунке 108. Значения функциональных магнитных характеристик приведены в таблице 53.

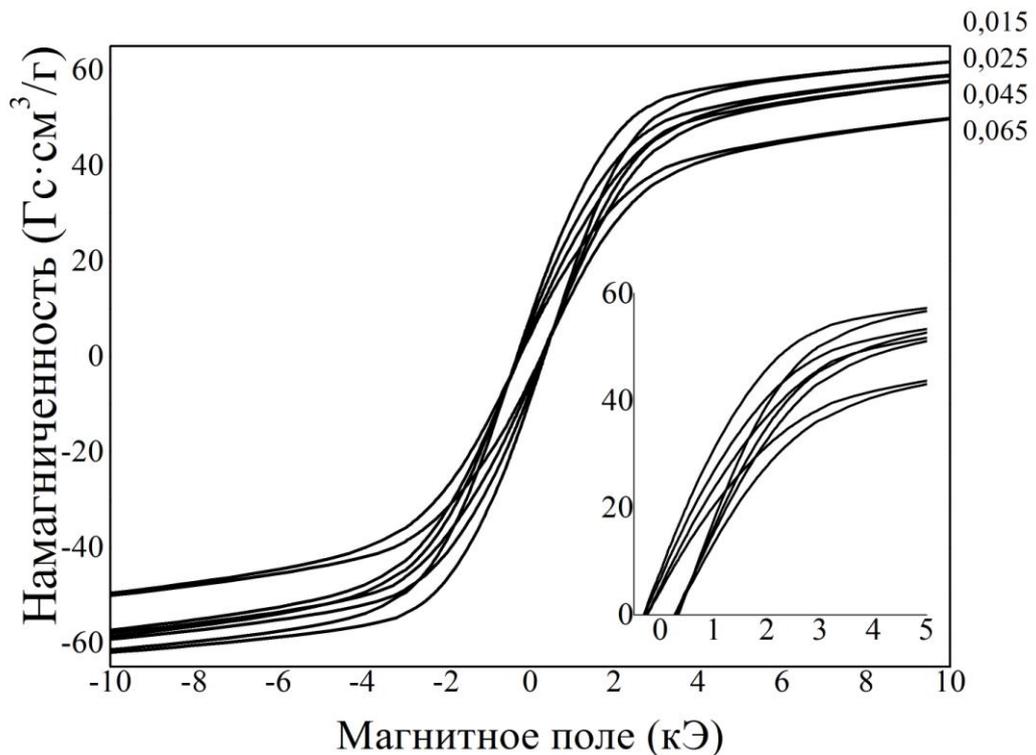


Рисунок 108 – Петли гистерезиса при комнатной температуре образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$

Для данной степени замещения намагниченность насыщения и температура Кюри снижается в меньшей степени (рисунок 109).

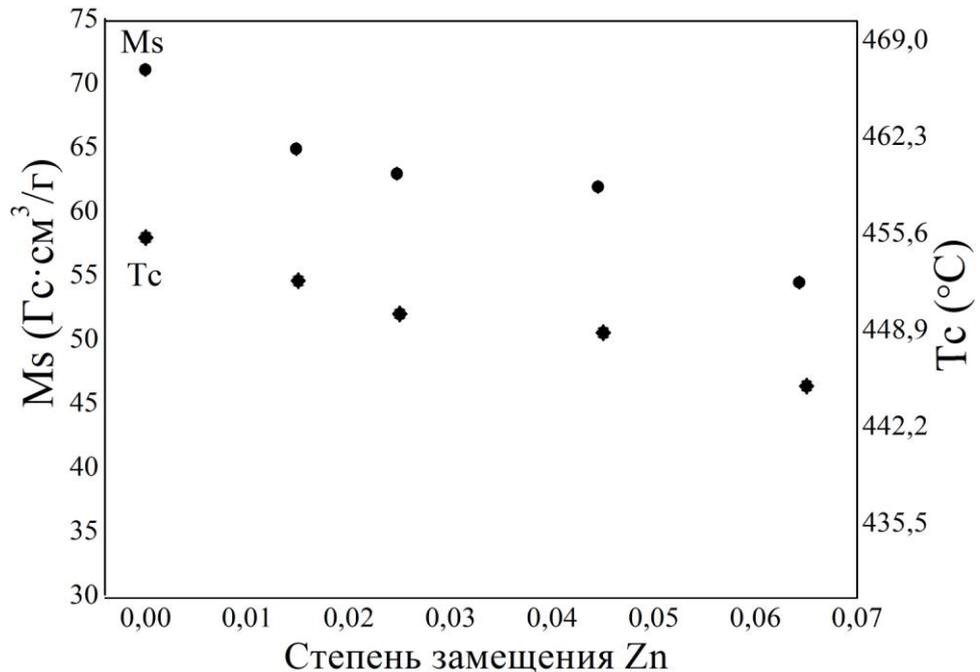


Рисунок 109 – График зависимостей намагниченности насыщения и температуры Кюри образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ от степени замещения цинком x

В литературе были найдены данные об исключительном замещении цинком тетраэрических кристаллографических позиций $4f_1$ [231,232,237,238]. Учитывая структуру магнетоплюмбита дополнительно к позиции $4f_1$ цинк Zn^{2+} может занять позицию $2b$. Даже незначительное замещение цинком Zn^{2+} с нулевым магнитным моментом приводит к нарушению магнитной упорядоченности в его окружении и смещению соотношения Fe^{2+} и Fe^{3+} , что приводит к изменению магнитных свойств.

Намагниченность насыщения зависит от сверхобменного взаимодействия, которое чувствительно к изменению межатомного расстояния и углов в кислородной подрешетке. Замещение железа Fe^{3+} большим цинком Zn^{2+} ведет к снижению сверхобменного механизма, что приводит к уменьшению значения намагниченности насыщения M_s (рисунок 109).

Выводы по росту $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$

- 1) установлен комплекс физико-химических параметров, обеспечивающий стабильное образование фазы гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ со степенью замещения x до 0,065;
- 2) установлено влияние замещения на параметры решетки состава $\text{BaFe}_{11,935}\text{Zn}_{0,065}\text{O}_{19}$: $a = 5,8949(4) \text{ \AA}$, $c = 23,2031(15) \text{ \AA}$, $V = 698,27(6) \text{ \AA}^3$;
- 3) установлено влияние замещения на функциональные свойства:
 - для образцов $\text{BaFe}_{11,935}\text{Zn}_{0,065}\text{O}_{19}$ значение намагниченности насыщения и температуры Кюри составляют $54 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{Г}$ и $445 \text{ }^\circ\text{C}$ соответственно.

4.3.9. $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$

Для выращивания частично замещенных хромом монокристаллов гексаферрита бария в качестве исходных использовали оксид железа (Fe_2O_3), оксид хрома (Cr_2O_3), карбонат бария (BaCO_3) и карбонат натрия (Na_2CO_3). Составы исходной шихты и химические формулы полученных кристаллов представлены в таблице 54. Зависимость концентрации хрома в кристалле от его содержания в исходной шихте представлены на рисунке 110.

Таблица 54 – Составы исходной шихты и химические формулы кристаллов

№	Теоретический состав феррита бария	Концентрации исходных компонентов, масс. %				Химическая формула кристаллов
		Cr_2O_3	Fe_2O_3	BaCO_3	Na_2CO_3	
1	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	–	67,465	13,895	18,640	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$
2	$\text{BaFe}_{11,75}\text{Cr}_{0,25}\text{O}_{19}$	1,339	66,104	13,904	18,653	$\text{BaFe}_{11,97}\text{Cr}_{0,03}\text{O}_{19}$
3	$\text{BaFe}_{11,50}\text{Cr}_{0,5}\text{O}_{19}$	2,679	64,742	13,914	18,665	$\text{BaFe}_{11,96}\text{Cr}_{0,04}\text{O}_{19}$
4	$\text{BaFe}_{11,25}\text{Cr}_{0,75}\text{O}_{19}$	4,021	63,377	13,923	18,678	$\text{BaFe}_{11,94}\text{Cr}_{0,06}\text{O}_{19}$
5	$\text{BaFe}_{11,00}\text{CrO}_{19}$	5,365	62,011	13,933	18,691	$\text{BaFe}_{11,93}\text{Cr}_{0,07}\text{O}_{19}$

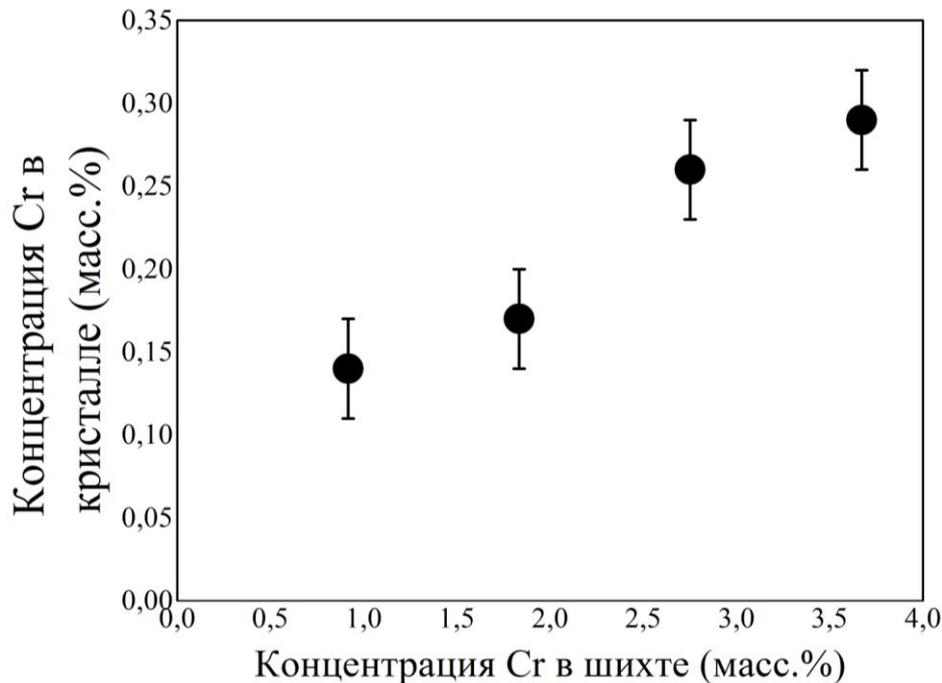


Рисунок 110 – Зависимость концентрации хрома в кристалле от его содержания в исходной шихте

В результате проведенной серии экспериментов были получены монокристаллы $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ размером до 5 мм со степенью замещения до 0,07. Кристаллы отделяли от остатков раствора кипячением в азотной кислоте. Перед этим для исследования фазового состава отбирали пробы закристаллизованного раствора. Это позволило установить, что кроме основной фазы гексаферрита бария в растворе присутствовали NaFeO_2 и NaCrO_2 . Результаты исследования структуры и свойств полученных монокристаллов представлены в таблице 55, а также рисунках 111 – 112.

Таблица 55 – Значения параметров решетки, температуры Кюри, намагниченности насыщения образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$

№,	Химическая формула кристаллов	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$T_c, ^\circ\text{C}$	$M_s, \text{Гс}\cdot\text{см}^3/\text{Г}$
1	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	5,8929(4)	23,194(2)	697,54(6)	455	71
2	$\text{BaFe}_{11,97}\text{Cr}_{0,03}\text{O}_{19}$	5,8934(4)	23,1975(13)	697,77(6)	452	65
3	$\text{BaFe}_{11,96}\text{Cr}_{0,04}\text{O}_{19}$	5,8939(5)	23,1992(16)	697,94(7)	450	63
4	$\text{BaFe}_{11,94}\text{Cr}_{0,06}\text{O}_{19}$	5,8947(6)	23,2029(17)	697,99(13)	448	63
5	$\text{BaFe}_{11,93}\text{Cr}_{0,07}\text{O}_{19}$	5,8951(4)	23,2055(17)	698,39(7)	446	51

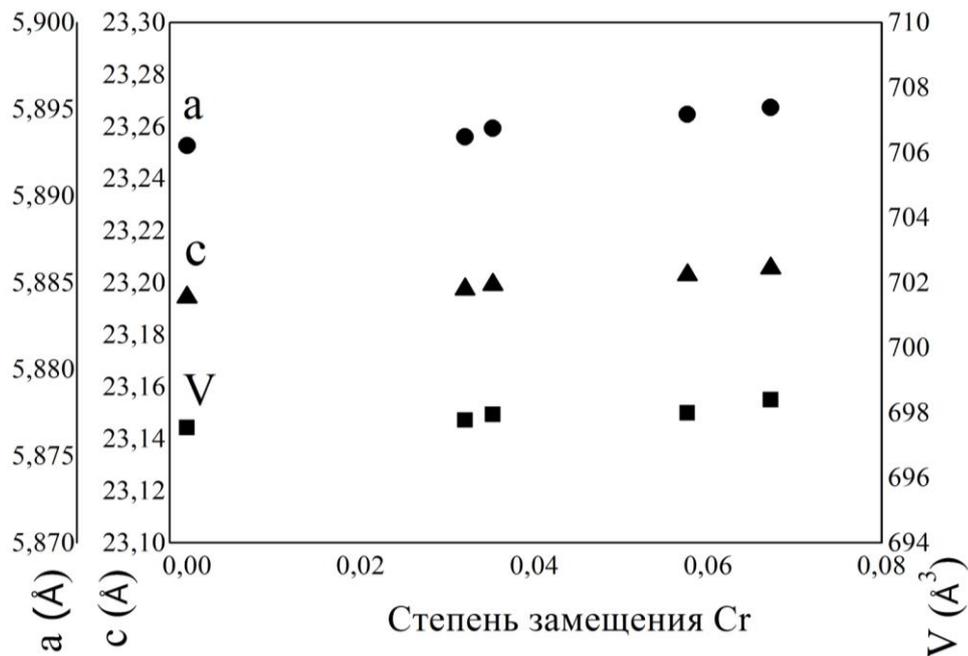


Рисунок 111 – Зависимость параметров решетки a (Å), c (Å) и V (Å³) монокристаллов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ от степени замещения x

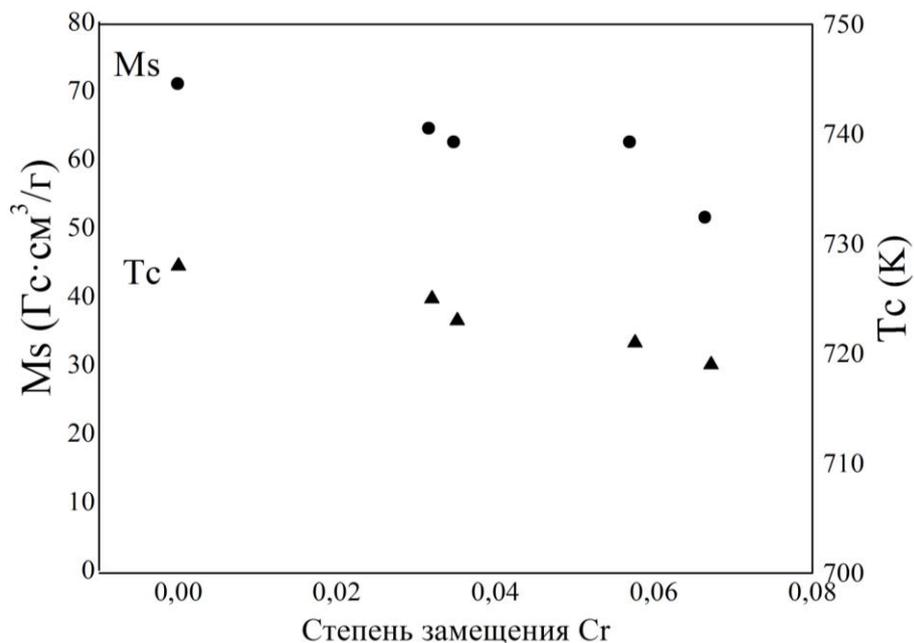


Рисунок 112 – График зависимостей намагниченности насыщения и температуры Кюри образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ от степени замещения цинком x

Выводы по росту монокристаллов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$

- 1) установлен комплекс физико-химических параметров, обеспечивающий стабильное образование фазы гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ со степенью замещения x до 0,07;
- 2) установлено влияние замещения на параметры решетки состава: $\text{BaFe}_{11,93}\text{Cr}_{0,07}\text{O}_{19}$: $a = 5,8951(4) \text{ \AA}$, $c = 23,2055(17) \text{ \AA}$, $V = 698,39(7) \text{ \AA}^3$;
- 3) установлено влияние замещения на функциональные свойства:
 - для образцов $\text{BaFe}_{11,93}\text{Cr}_{0,07}\text{O}_{19}$ значения намагниченности насыщения и температуры Кюри составляют $52 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{Г}$ и $440 \text{ }^\circ\text{C}$ соответственно.

4.3.10. Взаимосвязь между структурой и свойствами полученных монокристаллов

Для определения взаимосвязи между структурой и свойствами результаты исследований распределения легирующих элементов, их состояния и магнитных характеристик были систематизированы и обобщены.

Чистый $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ образует ферримагнитное упорядочение с антипараллельно направленными спинами Fe в позициях $4f_1$ (ион Fe(3)), $4f_2$ (ион Fe(4)) относительно $2a$ (ион Fe(1)), $2b$ (ион Fe(2)) и $12k$ (ион Fe(5)). 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 координаций 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.

Для замещенных алюминием и титаном $\text{BaFe}_{12-x}(\text{Al}/\text{Ti})_x\text{O}_{19}$ образцов на основе данных о распределении легирующего катиона по кристаллографическим позициям матрицы были рассчитаны магнитные моменты (n) полученного материала. С учетом приведенной в работе [11] формулы были рассчитаны значения намагниченности насыщения M_s . Результаты расчетов представлены в таблице 56.

Таблица 56 – Данные о магнитных характеристиках образцов $\text{Ba}_{1-y}\text{Pb}_y\text{Fe}_{12-x}(\text{Al},\text{Ti})_x\text{O}_{19}$

Формула кристалла	Распределение катионов					Магн. момент, μB	M_s , $\text{Гс}\cdot\text{см}^3/\text{Г}$
	Fe(1)/2a	Fe(2)/2b	Fe(3)/4f ₁	Fe(4)/4f ₂	Fe(5)/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

Для материала $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ построены зависимости теоретического и экспериментального значений намагниченности насыщения от степени замещения алюминием (рисунок 113).

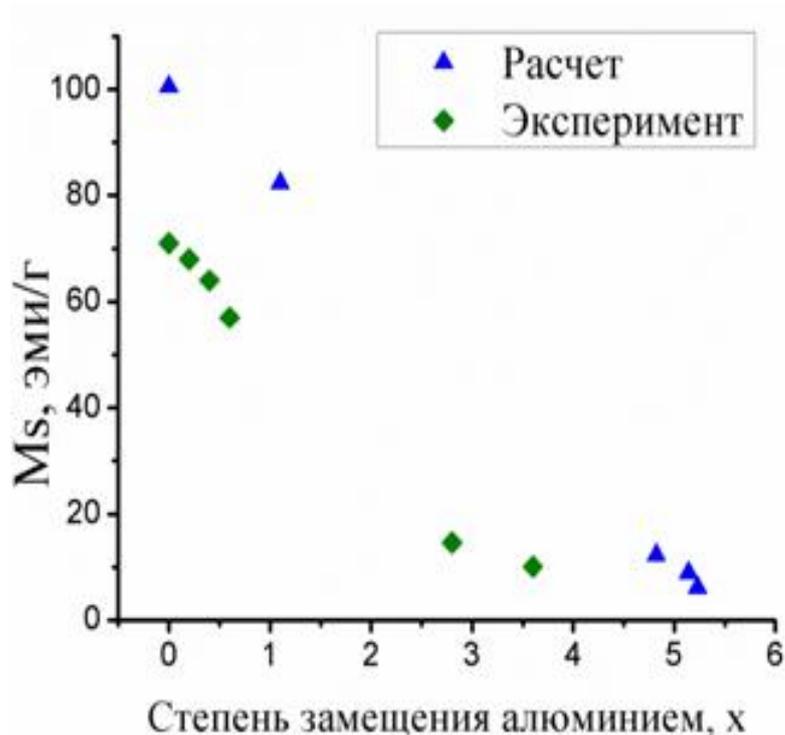


Рисунок 113 – Зависимость теоретического и экспериментального значений намагниченности насыщения от степени замещения $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$

Рассчитанная на основе данных о структуре зависимость 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 влияние Fe^{2+} , имеющего магнитный момент $4\mu_B$, что на 20% ниже, чем для Fe^{3+} .

Таким образом, установлена связь между кристаллическим строением, магнитной структурой и свойствами (намагниченностью насыщения) для замещенных титаном и алюминием монокристаллов гексагональных ферритов $BaFe_{12-x}(Al/Ti)_xO_{19}$.

Выводы по главе 4

В четвертой главе диссертационного исследования представлены результаты экспериментов по получению монокристаллов гексагональных ферритов М типа из растворов. Апробированы разработанные в результате термодинамического моделирования физико-химические параметры выращивания монокристаллов $(Ba,Sr)_{1-y}Pb_yFe_{12}O_{19}$ из растворов на основе Na_2O , PbO , BaB_2O_4 . Установлено, что использование оксида натрия и бората бария обеспечивают стабильность условий кристаллизации; менее вязкий раствор на основе Na_2O обеспечивает получение объемных монокристаллов (более развитую огранку). Подтверждено, что оксид свинца эффективно понижает температуру гомогенизации раствора; использование PbO в качестве растворителя приводит к образованию твердых растворов $Ba_{1-y}Pb_yFe_{12}O_{19}$ при y до 0,8; существенного влияния частичного замещения бария свинцом на магнитные свойства не установлено.

В результате проведенной экспериментальной работы из высокотемпературного раствора на основе оксида натрия были выращены объемные кристаллы $\text{BaFe}_{12-x}\text{Me}_x\text{O}_{19}$. Перечень легирующих элементов и достигнутые уровни замещения приведены в таблице 57.

Таблица 57 – Перечень допантов (Me) и предельно достигнутые степени замещения (x) для монокристаллов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Me}_x\text{O}_{19}$, 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	$\text{BaFe}_{11,968}\text{Cu}_{0,032}\text{O}_{19}$

Выращены и исследованы кристаллы твердых растворов на основе гексаферритов из растворов на основе оксида натрия и свинца. Перечень достигнутых степеней замещения для растворов на основе Na_2O представлен в таблице 57.

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

Установлено влияние степени замещения на магнитные характеристики материалов (температура Кюри, намагниченность насыщения). Установлено преимущественное влияние магнитного момента замещающего иона на суммарный магнитный момент материала.

Для случая замещения железа алюминием и титаном установлено распределение катионов по кристаллографическим позициям матрицы.

Проведено исследование тонкой структуры методом спектроскопии фотопоглощения в мягкой рентгеновской области с целью определения состояния замещающего катиона в кристаллической решетке гексаферрита бария.

$\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$: титан находится в состоянии Ti^{4+} . Механизм замещения гетеровалентный. Присутствует Fe^{2+} .

$\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$: в решетке присутствует марганец в трех состояниях Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} . Для $x=1,7$ соотношение марганца $\text{Mn}^{2+}:\text{Mn}^{3+}:\text{Mn}^{4+}$ равно 0,19:0,57:0,24. Механизм замещения смешанный.

$\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$: состояние хрома – Cr^{3+} Механизм замещения изовалентный.

Установлен комплекс физико-химических параметров, в том числе состав раствора, 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. Установлено распределение Al по кристаллографическим позициям. Установлено влияние замещения на магнитные характеристики: для образцов $Ba_{0,8}Pb_{0,2}Fe_{8,4}Al_{3,6}O_{19}$ значение намагниченности насыщения вдоль оси легкого намагничивания составляют $10,1 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$; для образцов $Ba_{0,8}Pb_{0,2}Fe_{10,7}Ti_{1,3}O_{19}$ значения намагниченности насыщения вдоль оси легкого намагничивания и температуры Кюри составляют $52,2 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$ и $358 \text{ }^\circ\text{C}$ соответственно.

Выявлено распределение титана и алюминия по кристаллографическим позициям гексагональных ферритов. Установлена взаимосвязь между кристаллическим строением $Ba_{1-y}Pb_yFe_{12-x}Me_xO_{19}$ ($Me - Al/Ti$), магнитной структурой и свойствами полученных материалов.

ГЛАВА 5. МИКРОВОЛНОВАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ КАК ОБОСНОВАНИЕ ПРИМЕНИМОСТИ ВЫРАЩЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ В КОНКРЕТНЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВАХ

5.1. $\text{BaFe}_{11,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{19}$

Для микроволновой характеристики наиболее хорошо ограниченные монокристаллы исследовали в диапазоне частот 75-100 ГГц, т.е. в W-диапазоне электромагнитного спектра. Выращенные кристаллы были расщеплены на пластины толщиной около 100 мкм. Размер образцов – около 2 мм². Ось легкого намагничивания (*c*-ось) была ориентирована перпендикулярно плоскости кристаллической пластины.

Пластину размещали в волноводе WR-10 вдоль вертикальной стороны как показано на рисунке 114. Использовали сетевой анализатор Rohde & Schwarz ZVA40 с преобразователями миллиметрового диапазона ZVA-Z110.

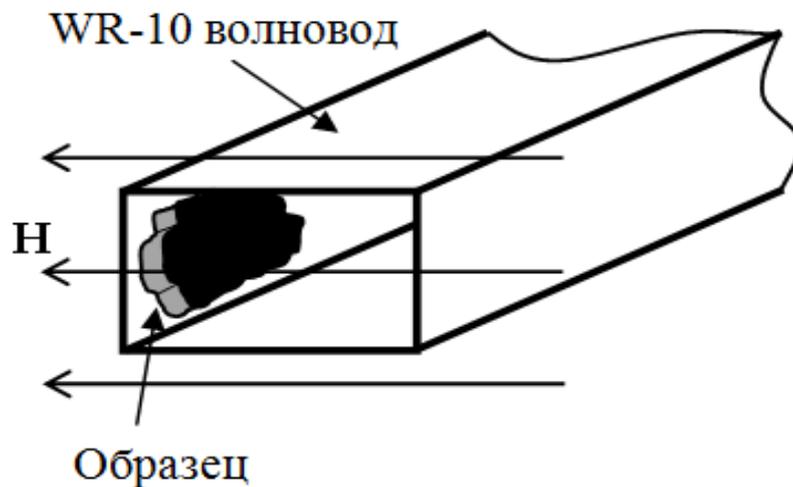


Рисунок 114 – Вид измерительной ячейки

Измерения *S*-параметра проводили для электромагнитной волны, проходящей в волноводе в прямом и обратном направлении. Для проведения измерений в магнитном поле его направление было перпендикулярно плоскости образца, т.е. параллельно оси легкого намагничивания. Значение внешнего поля варьировали в диапазоне 0 – 6 кЭ.

В соответствии с ранее опубликованными работами [15, 208] ФМР для состава $\text{BaFe}_{11,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{19}$ обнаружено в диапазоне частот от 50 до 70 ГГц в магнитном поле *H* от 0 до 10 кЭ. При этом ЭМР был получен в диапазоне частот 75 – 100 ГГц. На рисунке 115 представлена частотная зависимость вносимых потерь волн прямого S_{21} и обратного S_{12} направлений. ЭМР обнаружены при частотах 78,6 и 96,3 ГГц. При нулевом магнитном поле кривые совпадают (рисунок 115 (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 направлениях (рисунок 115 (б)). Такая зависимость характерна для резонаторов на основе феррит содержащих волноводов.

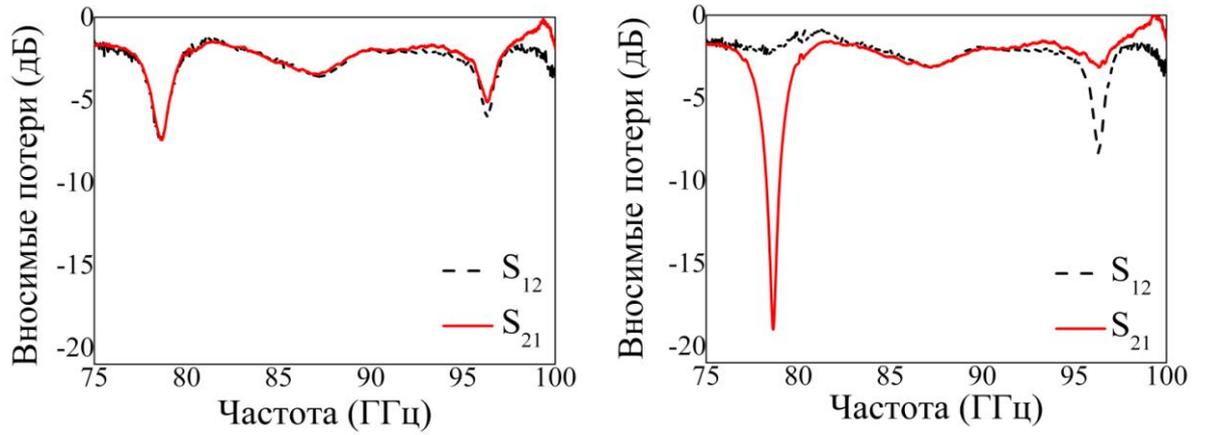


Рисунок 115 – Характеристики прохождения прямой S_{21} и обратной S_{12} волн, измеренные при нулевом магнитном поле (сверху) и в поле $H = 4670$ Э (снизу)

В отсутствии магнитного поля резонансная частота f_{res} составила 78,743 ГГц. При увеличении внешнего поля до 2820 Э приводит к резкому снижению абсорбции резонанса волны обратного направления (S_{12}) и максимуму абсорбции в прямом направлении (S_{21}). Частота резонанса волны прямого направления S_{21} незначительно возросла 78,274 ГГц. Дальнейшее увеличение значения магнитного поля до 3265 Э не привело к видимым изменениям. Для величины поля выше 3265 Э дальнейшее его увеличение ведет к росту частоты f_{res} и уменьшению абсорбции. Результаты проведенных измерений характеристик S_{21} и S_{21} представлены на рисунке 116.

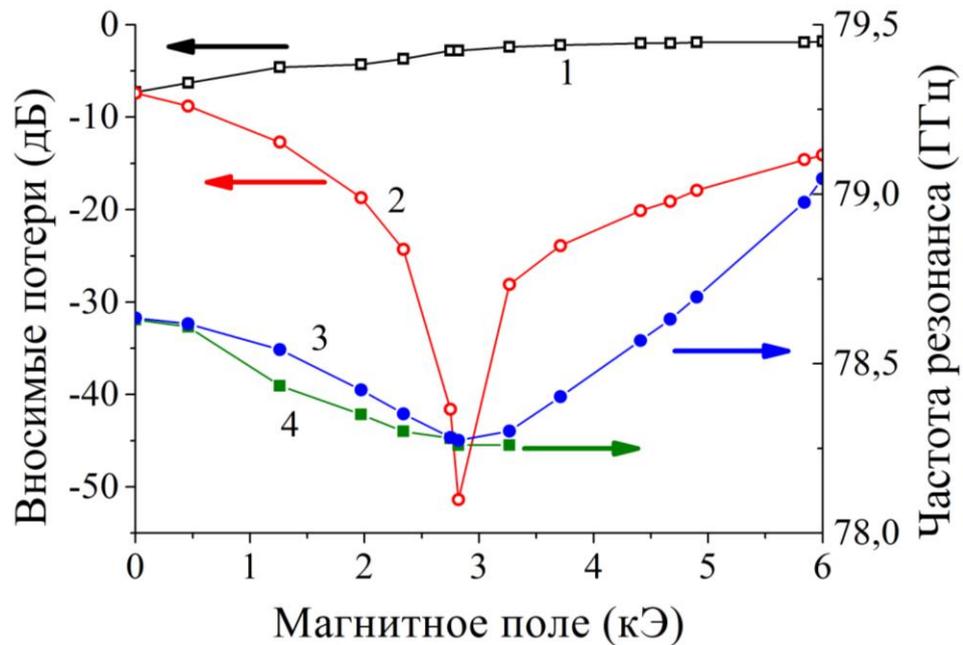


Рисунок 116 – Зависимость частоты резонанса прямой S_{21} (кривая 1) и обратной S_{12} (кривая 2) волн и вносимых потерь при резонансной частоте прямой S_{21} (кривая 3) и обратной S_{12} (кривая 4) от приложенного магнитного поля

Известно, что ферромагнитный резонанс связан с электромагнитными модами. Учитывая это, можно предположить, что значение H_S магнитного поля, для которых f_{res} начинает возрастать, соответствует переходу

магнитного образца в состоянии насыщения. Тогда намагниченность насыщения $4\pi M_S$ феррита состава $BaFe_{11,5}Al_{0,5}O_{19}$ равна $4\pi M_S = H_S = 3265$ Гс. Это значение, полученное в результате микроволновой характеристики, коррелирует с данными, полученными с помощью SQUID магнитометра (2960 Гс).

Кривая абсорбции близка к Лоренцовскому профилю. Полученный Q-фактор имеет значение, типичное для диэлектрических мод W-диапазоне и равен 47 [20,209]. Полученные характеристики показывают, что монокристаллы, выращенные данным методом, имеют хорошее качество и могут быть использованы в качестве элементов устройств миллиметрового диапазона длин волн. Примерами таких устройств являются вентили, управляемые магнитным полем аттенюаторы, режекторные фильтры. Рабочая частота устройств составит 78,5 ГГц. Полоса пропускания на уровне -3 дБ от максимального значения вносимых потерь равна 1,6 ГГц.

Выводы по микроволновой характеристике $BaFe_{11,5}Al_{0,5}O_{19}$

- 1) установлена частота электромагнитного резонанса в диапазоне частот 75 - 100 ГГц при Q-факторе около 50;
- 2) доказана возможность применения полученных монокристаллов состава $BaFe_{11,5}Al_{0,5}O_{19}$ в качестве элементов устройств миллиметрового диапазона длин волн (вентили, управляемые магнитным полем аттенюаторы, режекторные фильтры) с рабочей частотой устройств 78,5 ГГц, полосой пропускания 1,6 ГГц на уровне вносимых потерь -3 дБ от максимального значения.

5.2. $Pb_{0,8}Ba_{0,2}Fe_{10}Al_2O_{19}$

Пластины толщиной от 100 до 200 мкм были изготовлены откалыванием от монокристаллов $Pb_{0,8}Ba_{0,2}Fe_{10}Al_2O_{19}$. Площадь больших плоскостей составляла около 2 мм². Ось легкого намагничивания была направлена перпендикулярно плоскости образца.

Экспериментальное исследование сверхвысокочастотных и магнитных свойств серии гексаферритов состава $Ba_{1-y}Pb_yFe_{12-x}Al_xO_{19}$ было проведено путем измерения резонансных кривых при различных значениях внешнего магнитного поля смещения H_{ext} . Измеряли спектры отражения $S_{11}=20\log(P_{ref}/P_{in})$, где P_{in} – это падающая мощность, P_{ref} – это отраженная мощность и f – это частота возбуждения. По результатам измерений были построены частотно-полевые зависимости и определены магнитные свойства материалов.

Резонансные кривые исследовали в частотном диапазоне 75-110 ГГц. Измерения были проведены на векторном анализаторе цепей Rohde&Schwarz ZVA 40 с преобразователем частоты Rohde&Schwarz ZVA-Z110. Для измерений использовали волновод WR-10. Магнитные образцы приклеивали на латунную пластину толщиной 3 мм с ровными поверхностями (рисунок 117).



Рисунок 117 – Фотография пластины феррита $Pb_{0,8}Ba_{0,2}Fe_{10}Al_2O_{19}$

Пластину с образцом прикрепляли к фланцу с открытого конца волновода образцом феррита внутрь. Латунная пластина выполняла роль классического короткого замыкания волновода. Таким образом, измерительной ячейкой служил закороченный фланец волновода с образцом. Резонаторы были намагничены однородным магнитным полем, направленным перпендикулярно к их плоскости (параллельно легкой оси гексаферрита).

Типичные кривые поглощения гексаферритового резонатора состава $Pb_{0,8}Ba_{0,2}Fe_{10}Al_2O_{19}$, измеренные для различных магнитных полей, превышающих поле насыщения, показаны на рисунке 118. Графики демонстрируют два ярко выраженных резонансных пика, соответствующих низшим ферромагнитным модам. Поведение пиков при увеличении магнитного поля подтверждает их ферромагнитную природу. Аналогичные частотные отклики обнаружены для других магнитных образцов. Диэлектрические моды резонаторов не найдены, так как толщина образцов была менее 200 мкм. При такой толщине частота диэлектрической моды превышает 150 ГГц.

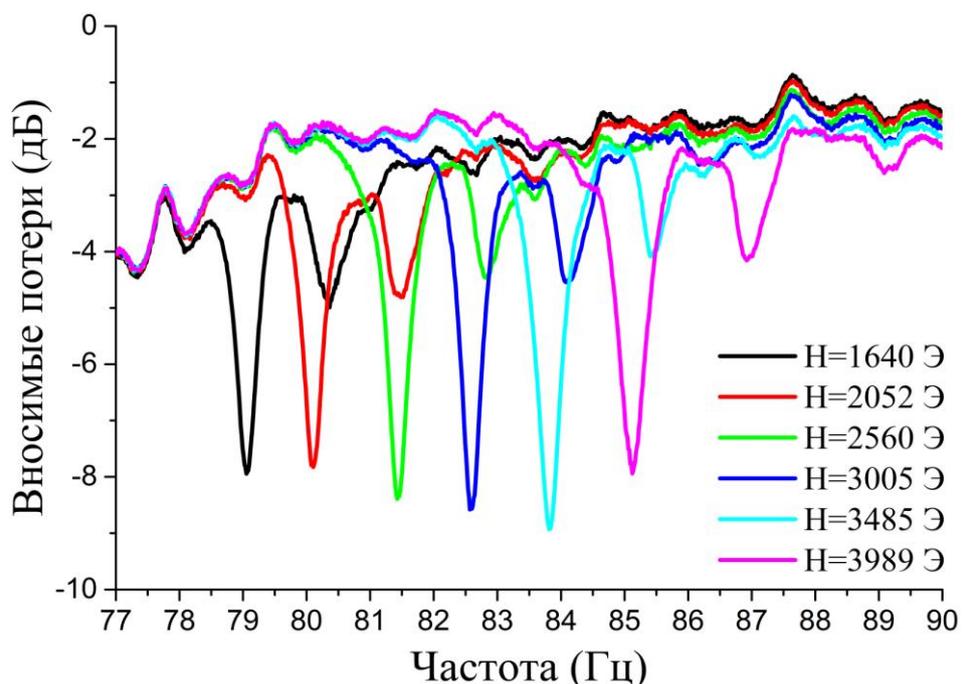


Рисунок 118 – Типичные кривые поглощения гексаферритового резонатора состава $Pb_{0,8}Ba_{0,2}Fe_{10}Al_2O_{19}$

На рисунке 119 показана зависимость частоты ферромагнитного резонанса f_0 от внешнего магнитного поля H_{ext} .

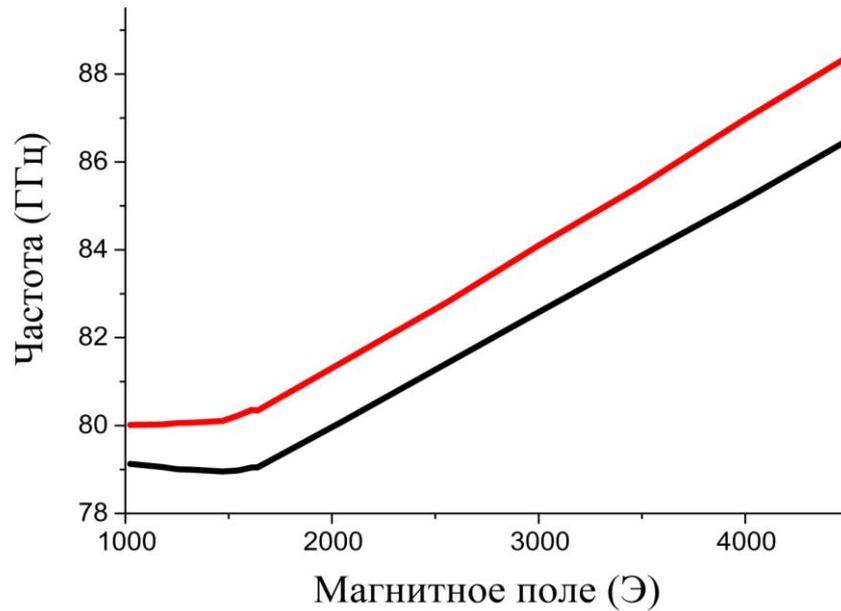


Рисунок 119 – Зависимость частоты ферромагнитного резонанса f_0 от внешнего магнитного поля H_{ext}

Видно, что зависимость f_0 от H_{ext} линейна для полей смещения выше насыщения, что соответствует теории ферромагнитного резонанса. Для полей смещения ниже насыщения имеет место гистерезис резонансной частоты. А именно, частоты ФМР, измеренные при возрастании H_{ext} и при убывании H_{ext} были различными. Данный эффект аналогичен исследованному в работе [239]. Характеристики, показанные на рисунке 119 соответствуют измерениям при возрастающем поле.

Аналогичные измерения были сделаны для гексаферритовых образцов других составов. Полученные результаты представлены в таблице 58.

Таблица 58 – Результаты измерений образца $Pb_{0,8}Ba_{0,2}Fe_{10}Al_2O_{19}$

Образец	f_0 , ГГц	$2\Delta H$, Э	$\gamma_{exp}/2\pi$, МГц/Э	f_0^s , ГГц	$4\pi M_s$, Гс	На, кЭ
$Pb_{0,8}Ba_{0,2}Fe_{10}Al_2O_{19}$ (1)	80-88,4	174	2,84	80,226	1545	28,2
$Pb_{0,8}Ba_{0,2}Fe_{10}Al_2O_{19}$ (2)	78,9-86,5	156	2,618	78,976	1545	30,167

В скобках указан номер резонанса. Анализ результатов показывает, что при нулевом поле частота ФМР имеет значение в диапазоне 79 – 97,5 ГГц. Значения зависят от уровня замещения алюминия y в $Ba_{0,8}Pb_{0,2}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$. В течение намагничивания пленочных резонаторов от нулевого поля ФМР частота приблизительно постоянна при H_{ext} ниже насыщения. Благодаря магнитным диполям в гексаферритовой пленке приложенное магнитное поле, выравненное полем анизотропии, не возрастает до тех пор, пока не будет приложено поле насыщения, равное по крайней мере $4\pi M_s$. Из частотно-полевых зависимостей были определены гиромагнитное соотношение $\gamma_{exp}/2\pi$,

намагниченность насыщения $4\pi M_s$, поле одноосной магнитной кристаллографической анизотропии H_a и полная ширина кривой ФМР $2\Delta H$.

В соответствии с теорией для гексагональных ферритов частота ФМР описывается следующей формулой:

$$f_0 = \gamma \times (H_{ext} + H_a - 4\pi M_s) / 2\pi, \quad (1)$$

где $\gamma/2\pi = 2.8$ МГц/Э - гиромагнитное соотношение. Следовательно, экспериментальные значения гиромагнитного отношения (то есть $\gamma_{exp}/2\pi$) были определены как наклон кривой зависимости частоты ФМР от магнитного поля. Гексаферритовые образцы приходят в насыщение, когда внешнее магнитное поле становится равным намагниченности насыщения. Поэтому значения $4\pi M_s$ определены как

$$4\pi M_s = H_{ext}^s, \quad (2)$$

где H_{ext}^s - поле, при котором гексаферрит выходит в насыщение. Поле анизотропии было определено из частоты f_0 , при которой происходит переход в насыщение. Как следует из уравнения (1) с учетом (2):

$$H_a = f_0^s / (\gamma_{exp}/2\pi).$$

Значения полной ширины кривой ФМР $2\Delta H$ были найдены из ширины резонансной кривой, измеренной на половине уровня мощности поглощения с учетом коэффициента связи резонатора с волноводом.

Выводы по микроволновой характеристике $Pb_{0,8}Ba_{0,2}Fe_{10}Al_2O_{19}$

- 1) частоты ферромагнитного резонанса в диапазоне частот 80 – 100 ГГц;
- 2) поле магнитной кристаллографической анизотропии меняется от 28 кЭ до 30 кЭ;
- 3) гиромагнитное отношение близко к стандартному 2,8 МГц/Э, что свидетельствует о том, что обнаруженные резонансы имеют ферромагнитную природу.

Выводы по главе 5

В пятой главе представлены результаты исследования микроволновых характеристик, подтверждающие возможность применения выращенных монокристаллов в качестве элементов устройств миллиметрового диапазона длин волн. Примерами таких устройств могут служить вентили, управляемые магнитным полем атеньюаторы, режекторные фильтры.

Для монокристалла состава $BaFe_{11,5}Al_{0,5}O_{19}$ кривая абсорбции близка к Лоренцовскому профилю. Полученный Q-фактор имеет значение, типичное для диэлектрических мод W-диапазоне и равен 47. Рабочая частота устройств составит 78,5 ГГц. Полоса пропускания на уровне -3дБ от максимального значения вносимых потерь равна 1,6 ГГц.

Монокристалл состава $Pb_{0,8}Ba_{0,2}Fe_{10}Al_2O_{19}$ пригоден для применения в устройствах с рабочей частотой 80 – 100 ГГц. При этом гиромагнитное отношение близко к стандартному 2,8 МГц/Э, что свидетельствует, что обнаруженные резонансы имеют ферромагнитную природу, и дает возможность регулировать частоту резонансов внешним магнитным полем.

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 $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$, BaO-PbO , $\text{BaO-Na}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$, $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO-Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{BaO-PbO-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-PbO-Fe}_2\text{O}_3$. 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 монокристаллов из флюса. Сформулированы рекомендации о целесообразности использования в качестве растворителей оксидов свинца, натрия или бора при выращивании монокристаллов 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 монокристаллические матрицы гексагональных ферритов и твердые растворы на их основе. Выращены пригодные для исследования

структуры и свойств монокристаллы гексагональных ферритов и твердых растворов на их основе размером до 20 мм., 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 монокристаллов 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 монокристаллов $Ba_{1-y}Pb_yFe_{12-x}Me_xO_{19}$ от содержания замещающих железо ионов и их магнитных моментов. Определены функциональные характеристики полученных материалов, что позволяет оценить применимость данных материалов для конкретных областей электроники. Выращенные кристаллы $Ba_{1-y}Pb_yFe_{12-x}Al_xO_{19}$ пригодны для изготовления элементов устройств миллиметрового диапазона длин волн с управляемыми характеристиками (вентили, управляемые магнитным полем атенюаторы, режекторные фильтры).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ситидзе, Ю. Ферриты / Ю. Ситидзе, Х. Сато – М.: Мир, 1964. – 408 с.
2. Журавлев, Г.И. Химия и технология ферритов / Г.И. Журавлев. – Ленинград: Изд-во «Химия», 1970. – 193 с.
3. Microstructure and magnetic properties of Al-doped barium ferrite with sodium citrate as chelate agent / D. Chen, Y. Liu, Y. Li et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2013. – V. 337-338. – P. 65-69.
4. Structural and magnetic behaviour of aluminium doped barium hexaferrite nanoparticles synthesized by solution combustion technique / V.N. Dhage, M.L. Mane, A.P. Keche et al. // *Physica B: Condensed Matter*. – 2011. – V. 406. – P. 789-793.
5. Physical properties of Al doped Ba hexagonal ferrite thin films / I. Harward, Y. Nie, D. Chen et al. // *J. Appl. Phys.* – 2013. – V. 113, № 4. – P. 043903-1–043903-12.
6. Pieper, M.W. NMR analysis of La+Co doped M-type ferrites / M.W. Pieper, A. Morel, F. Kools // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2002. – V. 242-245. – P. 1408-1410.
7. Magnetic and microstructural properties of the Ti^{4+} -doped Barium hexaferrite / P.A. Marino-Castellanos, J. Anglada-Rivera, A. Cruz-Fuentes, R. Lora-Serrano // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2004. – V. 280, № 2-3. – P. 214-220.
8. Preparation and microwave properties of Co- and Ti-doped barium ferrite by citrate sol-gel process / Z. Haijun, L. Zhichao, M. Chenliang et al. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2003. – V. 80, № 1. – P. 129-134.
9. Influence of Co–Ti substitution on coercivity in Ba ferrites / A. Grusková, J. Sláma, R. Dosoudil et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2002. V. 242-245. – P. 423-425.
10. Tsutaoka, T. Magnetic phase transitions in substituted barium ferrites $BaFe_{12-x}(Ti_{0,5}Co_{0,5})_xO_{19}$ ($x=0-5$) / T. Tsutaoka, N. Koga // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2013. – V. 325. – P. 36-41.
11. Teh, G.B. A study of magnetoplumbite-type (M-type) cobalt-titanium-substituted barium ferrite, $BaTi_xCo_xFe_{12-2x}O_{19}$ ($x=1-6$) / G.B. Teh, N. Saravanan // *Materials chemistry and physics*. – V. 105, № 2-3. – P.253-259
12. Properties of M-type barium ferrite doped by selected ions / J. Sláma, A. Grusková, M. Papánová et al. // *Journal of electrical engineering*. – 2005. – V. 56, № 1-2. – P. 21-25.
13. Mallick, K.K. Magnetic properties of cobalt substituted M-type barium hexaferrite prepared by co-precipitation / K.K. Mallick, P. Shepherd, R.J. Green // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2007. – V. 312, № 2. – P. 418-429.
14. Magnetic properties of NiZr substituted barium ferrite / M.V. Rane, D. Bahadur, S.D. Kulkarni, S.K. Date // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1999. – V. 195, № 2. – P. 256-260.

15. Al substituted Ba-hexaferrite single-crystal films for millimeter-wave devices / A. B. Ustinov, A. S. Tatarenko, G. Srinivasan, A. M. Balbashov // *J. Appl. Phys.* – 2009. – V. 105, № 2. – P. 023908-1–023908-4.
16. Geok, B.T. Preparation and studies of Co(II) and Co(III)-substituted barium ferrite prepared by sol–gel method / B. T. Geok, S. Nagalingam, D. A. Jefferson // *Materials Chemistry and Physics.* – 2007. – V. 101, № 1. – P. 158-162.
17. Zhang, W. Ultra large coercivity in barium ferrite thin films prepared by magnetron sputtering / W. Zhang, B. Peng, W. Zhang // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 2010. – V. 322, № 13. – P. 1859 – 1862.
18. Properties of barium hexa-ferrite thin films dependent on sputtering pressure / H. Xu, W. Zhang, B. Peng, W. Zhang // *Applied Surface Science.* – 2011. – V. 257, № 7. – P. 2689 – 2693.
19. Ustinov, A.B. Subterahertz excitations and magnetoelectric effects in hexaferrite-piezoelectric bilayers / A.B. Ustinov, G. Srinivasan // *Applied physics letters.* – 2008. – V. 93, № 14 – P. 142503-1–142503-3.
20. Sub-Terahertz Magnetic and Dielectric Excitations in Hexagonal Ferrites / M. Popov, I. Zavislyak, A. Ustinov, G. Srinivasan // *IEEE Trans. Mag.* – 2011. – V. 47, № 2. – P. 289-294.
21. Song, Y.-Y. Millimeter wave notch filters based on ferromagnetic resonance in hexagonal barium ferrites / Y.-Y. Song, C. L. Ordóñez-Romero, M. Wu // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – V. 95, № 14. – P. 142506-1–142506-3.
22. Harris, V.G. Modern microwave ferrites / V.G. Harris // *IEEE Trans. Mag.* – 2012. – V. 48, № 3. – P. 1075-1104.
23. Wang, S.G. Microwave and magnetic properties of double-sided hexaferrite films on (111) magnesium oxide substrates / S. G. Wang, S. D. Yoon, C. Vittoria // *J. Appl. Phys.* – 2002. – V. 92, № 11. – P. 6728-6732.
24. Frequency and temperature dependence of the ferromagnetic resonance linewidth in single crystal platelets and pulsed laser deposited films of barium ferrite / S. V. Lebedev, C. E. Patton, M. A. Wittenauer et al. // *J. Appl. Phys.* – 2002. – V. 91, № 7. – P. 4426-4431.
25. In-plane *c*-axis oriented barium ferrite films with self-bias and low microwave loss / Y.-Y. Song, J. Das, Z. Wang et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V. 93, № 17. – P. 172503-1–172503-3.
26. Realization of hexagonal barium ferrite thick films on Si substrates using a screen printing technique / Y. Chen, I. Smith, A. L. Geiler et al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2008. – V. 41, № 9. – P. 095006-1–095006-6.
27. Synthesis and properties of single domain sphere-shaped barium hexa-ferrite nano powders via an ultrasonic-assisted co-precipitation route / L. Junliang, L. Ping, Z. Xingkai et al. // *Ultrasonics Sonochemistry.* – 2015. – V. 23. – P. 46-52.
28. Barium ferrite powders prepared by microwave-induced hydrothermal reaction and magnetic property / T. Yamauchi, Y. Tsukahara, T. Sakata // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 2009. – V. 321, № 1. – P. 8–11.
29. Synthesis of barium ferrite ultrafine powders by a sol–gel combustion method using glycine gels / Y.Y. Meng, M.H. He, Q. Zeng et al. // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2014. – V. 583. – P. 220–225.

30. Impedance spectroscopy analysis of BaFe₁₂O₁₉ M-type hexaferrite obtained by ceramic method / R.M. Almeida, W. Paraguassu, D.S. Pires et al. // *Ceramics International*. – 2009. – V. 35, № 6. – P. 2443–2447.
31. Magnetic property enhancement and characterization of nano-structured barium ferrite by mechano-thermal treatment / M.J. Molaei, A. Ataie, S. Raygan et al. // *Materials Characterization*. – 2012. – V. 63. – P. 83-89.
32. Synthesis and characterization of Co–Sn substituted barium ferrite particles by a reverse microemulsion technique / X. Gao, Y. Du, X. Liu // *Materials Research Bulletin*. – 2011. – V. 46, № 5. – P. 643-648.
33. Костишин, В.Г. Получение радиационно-термическим спеканием анизотропных гексаферритов для подложек микрополосковых СВЧ-приборов / В.Г. Костишин, И.М. Исаев, С.В. Щербаков, А.Г. Налогин, Е.А. Белоконь, А.А. Брызгин // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий* – 2016. – Т. 5, № 8. – P. 32-39.
34. Balbashov, A.M. Apparatus for growth of single crystals of oxide compounds by floating zone melting with radiation heating A.M. Balbashov, S.K. Egorov // *J. Crystal Growth*. – 1981. – V. 52. – P. 498-504.
35. Gambino, R.J. Growth of barium ferrite single crystals / R.J. Gambino, F. Leonhard // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1961. – V. 44, № 5. – P. 221-224.
36. Bugaris, D.E. Materials Discovery by Flux Crystal Growth: Quaternary and Higher Order Oxides / D.E. Bugaris, H.-C. zur Loye // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2012. – V. 51, № 16. – P. 3780-3811.
37. 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.
38. Jonker, G.H. Ferroplana, hexagonal ferromagnetic iron-oxide compounds for very high frequencies / G.H. Jonker, H.P.J. Wijn, P.B. Braun // *Philips Technical Rev.* – 1956. – V. 18, № 6. – P. 145-154.
39. Ferroxdure, a class of permanent magnetic materials / J.J. Went, G.W. Rathenau, E.W. Gorter, G.W. van Oosterhout // *Philips Technical Rev.* – 1952. – V. 13, № 7. – P. 194-208.
40. Смит, Я. Ферриты / Я. Смит, Х. Вейн – М.: Издательство иностранной литературы, 1962. – 504 с.
41. Braun, P.B. The crystal structures of a new group of ferromagnetic compounds / P.B. Braun // *Philips Res. Rep.* – 1957. – V. 12. – P. 491-548.
42. Maxwell, L.R. Magnetization in Nickel Ferrite-Aluminates and Nickel Ferrite-Gallates / L. R. Maxwell, S. J. Pickart // *Phys. Rev.* – 1953. – V. 92, № 5. – P. 1120-6.
43. Mones, A.H. Cation substitutions in BaFe₁₂O₁₉ / A.H. Mones, E. Banks // *J. Phys. Chem. Solids*. – 1958. – V. 4, № 3. – P. 217-222.
44. Barrium ferrite - a material for millimeter waves / M. Lempke, W. Hoppe, W. Tolksdorf, F. Welz // *Sprechsaal – International Ceramics and Glass Magazine*. – 1981. – V. 114, № 12. – P. 895-900. (in German)
45. Nicholson, D.B. 26.5 to 75 GHz, Preselected mixers based on magnetically tunable barium ferrite filters / D.B. Nicholson, R.J. Matreci, M.J. Levemier // *Hewlett-Packard Jour.* – 1990. – V. 41, № 10. – P 49-58.

46. О государственном регулировании в области обеспечения электромагнитной совместимости технических средств [Электронный ресурс]: федер. закон от 01.12.99 № Пр-1738 — Режим доступа: URL: <http://www.consultant.ru/cons/CGI/online.cgi?req=doc&base=PRJ&n=23327#0>. (26.08.2017).
47. Меньшова, С.Б. Оценка излучения сотового телефона. Способы защиты от излучения / Меньшова С.Б., Зябирова А.Р. // Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные проблемы науки в России». – 2008. Т. 4. – С. 49-61.
48. Кулешов, Г.Е. Электромагнитные характеристики защитных покрытий на основе порошков гексаферритов, углеродных наноструктур и мультиферроиков / Г.Е. Кулешов, О.А. Доценко, О.А. Кочеткова // Ползуновский вестник. – 2012. – № 2/1. – С. 163-167.
49. Independent Expert Group on Mobile Phones. Mobile phones and health. Oxon, United Kingdom, Expert Group on Mobile Phones. URL: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.602.5821&rep=rep1&type=pdf> (дата обращения: 26.08.2017).
50. Krewski, D. Recent advances in research on radiofrequency fields and health / D. Krewski // Journal of Toxicology and Environmental Health B Crit Rev. – 2001. – V. 4, № 1. P. 145-159.
51. Какое влияние оказывают мобильные телефоны на здоровье людей? Сеть фактических данных по вопросам здоровья. URL: http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0008/74465/E89486R.pdf (дата обращения: 26.08.2017).
52. Licari, L. Children's health and environment: developing action plans. / L. Licari, G. Tulricia. – Copenhagen: WHO, 2006. – 119 p.
53. Отчет о 20-м совещании Европейского комитета по окружающей среде и охране здоровья. Хельсинки, Финляндия, 12-13 декабря 2005. URL: www.euro.who.int/Document/ЕЕНС/20th_ЕЕНС_Mtg_report_Rus.pdf. (дата обращения: 26.08.2017).
54. Hardell, L. Further aspects on cellular and cordless telephones and brain tumours / L. Hardell, K.H. Mild, M. Carlberg // International Journal of Oncology. – 2003. – V. 22. – P. 399-407.
55. Нерпworth, S.J. Mobile phone use and risk of glioma in adults: case-control study / S.J. Нерпworth, M.J. Schoemaker, K.R. Muir // BMJ. – 2006. – V. 332. – P. 883-887.
56. Смирнов, Д.О. Композиционные радиопоглощающие материалы на основе ферритмагнитных соединений: автореферат диссертации кандидата технических наук / Д.О. Смирнов – М.: Московский энергетический институт, 2009. – 176 с.
57. Tsanov, T. New Evidence Supporting the Interfacial Model of Electrically Conductive Polymer Composites. I. Conductivity Behaviour of Poly(aniline)-Poly(ethylene-c-vinyl acetate) / T. Tsanov, L. Terlemezyan. // Polymers & Polymer Composites. – 1997. – V. 5. – P. 483-492.
58. Царев, В.А. Современные радиопоглощающие материалы (РПМ) и покрытия (РПП). Литературный обзор / В.А. Царёв, С.Б. Меньшова //

Актуальные проблемы электроники: Материалы II внутривузовской молодёжной научной школы, 29-30 сент. 2005 г., г. Пенза / КИИУТ (филиал ПГУ) – Пенза: Издательство ПГУ, 2011. – С. 103-104.

59. Крутогин, Д.Г. Элементы и устройства магнитоэлектроники. Лабораторный практикум / Д.Г. Крутогин – М.: МИСИС, 2008. – 81 с.

60. Гуревич, А.Г. Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках / А.Г. Гуревич. М.: Наука, 1973. – 573 с.

61. Центральное конструкторское бюро специальных радиоматериалов. URL: <http://ckbrm.ru>. (дата обращения: 26.08.2017).

62. Федеральное государственное унитарное предприятие Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов. Государственный научный центр Российской Федерации. URL: <http://www.viam.ru>. (дата обращения: 26.08.2017).

63. Физические основы технологии Stealth / А.Г. Алексеев, Е.А. Штагер, С.В. Козырев. – СПб: Изд-во ВВМ при СПбГУ. 2007, – 284 с.

64. ТДК. URL: www.tdkrfsolutions.com. (дата обращения: 26.08.2017).

65. Научно-популярный сайт о химиоэмболизации. URL: www.chemoemboli.ru. (дата обращения: 26.08.2017).

66. Курилин, С.Л. Диэлектрические и магнитные материалы: учеб.- метод. пособие в 3 ч. Ч. 2 / С.Л. Курилин – Гомель: Изд-во БелГУТ, 2009. – 92 с.

67. Improvement of Hexaferrites Crystal Growth: Reproducibility and Characterization / J.M. Desvignes, H. Le Gall, M. Labeyrie // J. Phys. Colloques. – 1985. – V. 46, № C6. – P. 331-334.

68. Licci, F. Growth and characterization of $Ba(Mn,Ti)_xFe_{12-x}O_{19}$ crystals / F. Licci, T. Besagni, J. Lábár // Mat. Res. Bull. – 1987. – V. 22, № 4. – P. 467-476.

69. Watanabe, K. Growth of minute barium ferrite single crystals from a $Na_2O-B_2O_3$ flux system / K. Watanabe // Journal of crystal growth. – 1996. – V. 169, № 3. – P. 509-518.

70. Savage, R.O. Growth and Properties of Single Crystals of Hexagonal Ferrites / R.O. Savage, A. Tauber // J. Am. Ceram. Soc. – 1964. – V. 47, № 1. – P. 13-18.

71. Linares, R.C. Growth of Yttrium-Iron Garnet from Molten Barium Borate / R.C. Linares // J. Am Ceram. Soc. – 1962. – V. 45, № 7. – P. 307-310.

72. Anisotropy fields and FMR linewidth in single-crystal Al, Ga and Sc substituted hexagonal ferrites with M structure / P. Röschmann, M. Lemke, W. Tolksdorf, F. Welz // Mater. Res. Bull. – 1984. – V. 19, № 3. – P. 385-392.

73. Elwell, D. Crystal growth from hightemperature solutions / D. Elwell, H.J. Scheel. – London: Academic press, 1975. – 634 p.

74. Aidelberg, J. Cellular growth in $BaFe_{12}O_{19}$ crystals solidified from flux solvent / J. Aidelberg, J. Flicstein, M. Schieber // J. Crystal Growth. – 1974. – V. 21, № 2. – P.195-202.

75. Single crystal ferroxdure, $BaFe_{12-2x}^{3+}Ir_x^{4+}Zn_x^{2+}O_{19}$, with strong planar anisotropy / A. Tauber, J.A. Kuhn and R.O. Savage // J. Appl. Phys. – 1963. – V. 34, № 4. – P. 1265-1267.

76. Brixner, L.H. Preparation of the Ferrites $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ in Transparent Form / L.H. Brixner // *J. Am. Chem. Soc.* – 1959. – V. 81, № 15. – P. 3841-3843.
- Arendt, R.H. The molten salt synthesis of single magnetic domain $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ crystals / R.H. Arendt // *J. Solid State Chem.* – 1973. – V. 8, № 4. – P. 339-347.
77. Growth and characterization of high purity single crystals of barium ferrite / M.A. Wittenauer, J.A. Nyenhuis, A.I. Schindler et al. // *Journal of Crystal Growth.* – 1993. – V. 130, № 3-4. – P. 533-542.
78. Optimization principles for preparation methods and properties of fine ferrite materials / N.M. Borisova, Z.V. Golubenko, T.G. Kuz'micheva et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 1992. – V. 114, № 3. – P. 317-328.
79. Jonker, G.H. New class of oxide ferromagnetic materials with hexagonal crystal structure / G.H. Jonker, H.P., H.P. Wijn, P.B. Braun // *Proceedings of the IEE - Part B: Radio and Electronic Engineering.* – 1957. – V. 104, № 5. – P. 249-254.
80. Y. Goto, T. Takada. Phase Diagram of the System $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3$ / Y. Goto, T. Takada // *Journal of the American Ceramic Society.* – 1960. – V. 43, № 3. – P. 150–153.
81. Кристаллизация порошков гексаферрита бария из некоторых растворов-расплавов, содержащих борный ангидрид / Л.М. Витинг, В.В. Хасанов, О.Г. Бурцева, С.В. Мотылькова // *Вестник Московского государственного университета, Химия.* – 2000. Т. 41, № 1. – С. 37-38.
82. В.В. Хасанов. Рукопись деп. в ВИНТИ, № 5880 - В 88.
83. В.В. Хасанов. Рукопись деп. в ВИНТИ, № 5358 - В 89.
84. В.В. Хасанов, Н.Ф. Загородная, Л.М. Витинг. Рукопись деп. в ВИНТИ, № 5950 – В 89.
85. В.В. Хасанов, дисс. канд. хим. наук, М., 1980.
86. Aidelberg, J. Cellular growth in $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ crystals solidified from flux solvent / J. Aidelberg, J. Flicstein, M. Schieber // *J. Crystal Growth.* – 1974. – V. 21, № 2. – P. 195-202.
87. Kooy, C. Direct observation of Weiss domains by means of the Faraday effect / C. Kooy // *Philips Tech. Rev.* – 1958. – V. 19. – P. 286-9.
88. Kooy, C. Experimental and Theoretical Study of the Domain Configuration in Thin Layers of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ / C. Kooy, U. Enz // *Philips Res. Rept.* – 1960. – V. 15. – P. 7-29.
89. Growth of Single- Crystal Hexagonal Ferrites Containing Zn / A. Tauber, R.O. Savage, R.J. Gambino, C.G. Whinfrey // *J. Appl. Phys.* – 1962. – V. 33, № 3. – P. 1381-1382.
90. Tauber, A. Improvement of the ferromagnetic resonance linewidth of single crystal ZnY ($\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$) by a new growth technique / A. Tauber, S. Dixon, R.O. Savage // *J. Appl. Phys.* – 1964. – V. 35, № 3. – P. 1008-1009.
91. Growth and characterization on M-type hexaferrite single crystals / T.M. Robinson and M. Labeyrie // *IEEE Trans. Magnetics.* – 1987. – V. 23, № 5. – P. 3727-3729.

92. Batti, P. Equilibrium Diagram of the System BaO-Fe₂O₃ / P. Batti // *Ann. Chim. (Rome)*. – 1960. – V. 50. – P. 1461–1478.
93. Van Hook, H.J. Thermal Stability of Barium Ferrite (BaFe₁₂O₁₉) / H.J. Van Hook // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1964. – V. 47, № 11. – P. 579–581.
94. High-Temperature Heat Capacity of BaFe₁₂O₁₉ and BaSc_{0.5}Fe_{11.5}O₁₉ / V.M. Denisov, L. T. Denisova, L. A. Irtyugo et al. // *Physics of the Solid State* – 2013. – V. 55, № 1. – P. 240-242.
95. Термодинамическая оценка образования ферритов бария / Г.Н. Шабанова, С.Н. Быканов, И.В. Гуренко, З.И. Ткачева // *Сб. научн. тр. ХГПУ «Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье»*. – 1998. – Т.6, № 3. – С. 35-40.
96. Heat Capacities of Some Ternary Oxides in the System Ba-Fe-O Using Differential Scanning Calorimetry / S.K. Rakshit, S.C. Parida, Smruti Dash et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – V. 438. – P. 279-284.
97. Goto, Y. On the Phase Diagram of the Condensed System BaO-Fe₂O₃ / Y. Goto, T. Takada // *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*. – 1960. – V. 7, № 2. – P. 35–40.
98. Хасанов, В.В. Синтез субмикронных магнитных кристаллитов на основе BaFe₁₂O₁₉ из B₂O₃-содержащих оксидных стёкол / В.В. Хасанов, Р.Д. Ульбашева // *Научно-технический вестник Поволжья: Химические науки*. – 2016. – №1. – С. 29-32.
99. Sato, H. Liquidus Surface and Isothermal Section Diagram at 973 K in the BaO-Fe₂O₃-(0~50 mol %)B₂O₃ Pseudo-ternary System / H. Sato // *J. Japan Inst. Metals*. – 1996. – V. 60. – P. 547-553.
100. Ropp Richard, C. *Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds* / C. Ropp Richard. – Elsevier. – 2013. – 1187 p.
101. Ziolkowski, Z. The Pseudobinary System BaO·6Fe₂O₃-BaO / Z. Ziolkowski // *Prace Instytut Hutniczych*. – 1962. – V. 14. – P. 155–163.
102. G. Slocari. Phase Equilibrium in the Subsystem BaO·Fe₂O₃-BaO·6 Fe₂O₃ / G. Slocari // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1973. – V. 56, № 9. – P. 489-490.
103. Appendino, P. Sul sistema monoferrito di bario-seaferrito di barrio / P. Appendino, M. Montorsi // *Ann. di Chimica*. – 1973. – V. 63. – P. 449-456. (in Italian)
104. Wohlfarth, E.P. *Handbook of Magnetic Materials* / E.P. Wohlfarth. – North-Holland Publishing Company. – 1982. – V. 3. – 862 p.
105. Bertaut, F. Structure magnetique de β -Fe Na O₂. Raffinement des parameters atomiques / F. Bertaut, A. Delapalme, G. Bassi // *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences*. – 1963. – № 257. – P. 421-424. (in French)
106. Beretka, J. Studies on the reaction between calcium carbonate and iron (III) oxide in a vacuum / Beretka J., Brown T // *Australian Journal of Chemistry*. – 1971. – V. 24, № 9. – P. 1957-1961.

107. Шабанова, Г.Н. Структура системы $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / Г.Н. Шабанова, С.Н. Быканов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2002. – № 7-8. – С. 21-25.
108. Cocco, A. Research on the Binary System $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3$ / A. Cocco // Ann. chim. (Rome) – 1955. – V. 45. – P. 737-53. (in Italian)
109. Berger, W. Crystallographic and Magnetic Studies of the $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3$ System / W. Berger, F. Pawlek // Arch. Eisenhuettenwesen. – 1957. – V. 28. – P. 101–108. (in German)
110. Margulis, E.V. The Lead Monoxide – Ferric Oxide System / E.V. Margulis, N.I. Kopylov // Russ. J. Inorg. Chem. – 1960. – V. 5, № 11. – P.1196–1199.
111. Mountvala, A.J. Phase Relations and Structures in the System $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3$ / A.J. Mountvala, S.F. Ravitz // Journal of The American Ceramic Society. – 1962. – V. 45, № 6. – P. 285–288.
112. Jonker, H.D. Investigation of the phase diagram of the system $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ for the growth of single crystals of $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ / H.D. Jonker // Journal of Crystal Growth. – 1975. – V. 28, № 2. – P. 231–239.
113. Nevřiva, M. Contribution to the binary phase diagram of the system $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3$ / M. Nevřiva, K. Fischer // Materials Research Bulletin. – 1986. – V. 21, № 11. – P. 1285–1290.
114. Experimental investigations and thermodynamic description of the $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3$ system / I. Diop, N. David, J.M. Fiorani et al. // Thermochemica Acta. – 2010. – V. 510, № 1-2. – P. 202–212.
115. FactSage Thermochemical Software and Databases / C.W. Bale, P. Chartrand, S.A. Degterov et al. // Calphad. – 2002. – V. 26, № 2. – P. 189–228.
116. FactSage Thermochemical Software and Databases – Recent Developments / C.W. Bale, E. Bělisle, P. Chartrand et al. // Calphad. – 2009. – V. 33, № 2. – P. 295–311.
117. A Two-sublattice Model for Molten Solutions with Different Tendency for Ionization / M. Hillert, B. Jansson, B. Sundman, J. Agren // Met. Trans. A. – 1985. – V. 16A, № 2. – P. 261–266.
118. Sundman, B. Modification of the Two-sublattice Model for Liquids / B. Sundman // Calphad. – 1991. – V. 15. – P. 109–120.
119. SGPS database (SGTE pure substances database), FactSage 7.0.
120. Study of the $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3$ system / J.L. Rivolier, M. Ferriol, R. Abraham, M.T. Cohen-Adad // European journal of solid state and inorganic chemistry. – 1993. – V. 30. – P. 727–739.
121. Nucl database (NUCLEA nuclear database), FactSage 6.4.
122. Nucl database (FACT nuclear database), FactSage 7.0.
123. FactPS database (FACT pure substances database), FactSage 6.4.
124. SGPS database (SGTE pure substances database), FactSage 6.4.
125. Shipko, M.N. Phase structure in the $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3$ system / M.N. Shipko, L.M. Letyuk, N.L. Aksel'rod // Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. – 1990. – V. 26, № 12. – P. 2551-2555. (in Russ.)
126. Knick, R. Fusion Properties of Mixtures of Na_2CO_3 and Fe_2O_3 / R. Knick, E. J. Kohlmeyer // Z. anorg. u. allgem. Chem. – 1940. – Vol. 244, № 1. – P. 67-84.

127. They, J. Alkali Metal Ferrates and their Hydrolysis Products / J. They // *Ann. Chim. (Paris)* – 1962. – V. 7. – P. 207-38.
128. They, J. The preparation and properties of sodium ferrites / J. They, R. Collongues // *Compt. rend.* – 1958. – V. 247. – P. 2003-6.
129. Collongues, R. Preparation and properties of sodium ferrites / R. Collongues, J. They // *Bulletin de la Societe Chimique de France* – 1959. – V. 1959. – P. 1141-1144.
130. El-Shobaky, G.A. Solid-solid interaction between ferric oxide and sodium nitrate and thermal stability of the sodium ferrites produced / G.A. El-Shobaky, A.A. Ibrahim, S. El-Defrawy // *Thermochim. Acta* – 1988. – V. 131. – P. 115-23.
131. West, A.R. NaAlO_2 , and NaFeO_2 , Polymorphism / A. R. West // *Nature (London)*. – 1974. – V. 249. – P. 245-46.
132. Christensen, A.U. High-temperature Heat Contents and Entropies of Aluminates and Ferrites of Lithium and Sodium, and of Lithium Titanate / A.U. Christensen, K.C. Conway, K.K. Kelley // *Bur. Mines Rep. Invest.* – 1960. – V. 5565. – P. 1-8.
133. Koehler, M.F. Heats and Free Energies of Formation of Ferrites and Aluminates of Calcium, Magnesium, Sodium, and Lithium / M. F. Koehler, R. Barany, K. K. Kelley // *Bur. Mines Rep. Invest* – 1961. – V. 5711, – P. 1-14.
134. Grey, I.E. New Silica-Containing Ferrite Phases in the System $\text{NaFeO}_2\text{-SiO}_2$ / I. E. Grey, C. Li // *J. Solid State Chem.* – 1987. – V. 69, № 1. – P. 116-25.
135. Grey, I.E. A structural study of the incorporation of silica into sodiumferrites, $\text{Na}_{1-x}[\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2]$, $x = 0$ to 0.20 / I.E. Grey, B.F. Hoskins, I.C. Madsen // *J. Solid State Chem.* – 1990. – V. 85, № 2. – P. 202-19.
136. Margrave, J.L. The High Temperature Heat Contents of Sodium ferrite α -Aluminium Oxide / J.L. Margrave, R.T. Grimley // *J. Phys. Chem.* – 1958. – V. 62, № 11. – P. 1436-38.
137. King, E.G. Heat Capacities at Low Temperatures and Entropies at 298.16°K. of Aluminates and Ferrites of Lithium and Sodium / E.G. King // *J. Am. Chem. Soc.* – 1955. – Vol. 77. – P. 3189-90.
138. Moosavi-Khoonsari, E. Critical Evaluation and Thermodynamic Optimization of the $\text{Na}_2\text{O-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ System / E. Moosavi-Khoonsari, I.H. Jung. // *Metallurgical and Materials Transactions B.* – 2016. – V. 47, № 1. – P. 576–594.
139. Yamaguchi, S. Activity Measurements of Na_2O in $\text{Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$ System by EMF Method Using Sodium Beta Alumina as a Solid Electrolyte / S. Yamaguchi, Y. Kaneko, Y. Iguchi // *Trans. Jpn. Inst Metal.* – 1987. Vol. 28, № 12. – P. 986–93.
140. Reference Electrode of Simple Galvanic Cells for Developing Sodium Sensors for Use in Molten Aluminum / L. Zhang, D.J. Fray, J. C. Dekeyser, F. De Schutter // *Metall. Mater. Trans. B.* – 1996. – Vol. 27, № 5. – P. 794-800.
141. Rooymans, C.J.M. A New Compound in the $\text{Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$ System / C.J.M. Rooymans // *J. Phys. Soc. Japan.* – 1962. – V. 17, № 4. – P. 722-23.
142. Romers, C. The Preparation, Crystal Structure and Magnetic Properties of $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$ / C. Romers, C.J. Rooymans, R.G.D. De Graaf // *Acta Crystallogr.* – 1967. – Vol. 22. – P. 766-71.

143. Makukhin, N.V. Thermodynamics of $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$ formation / N.V. Makukhin, A.R. Kaul, Y.D. Tretyakov // *Russ. J. Phys. Chem.* – 1977. – V. 51, № 11. – P. 2969-71.
144. Kale, G.M. Electrochemical Determination of the Gibbs Energy of Formation of $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ and $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$ Employing $\text{Na}-\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ Solid Electrolyte / G. M. Kale, S. Srikanth // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2000. – Vol. 83, № 1. – P. 175-80.
145. Brachtel, V.G. On Oxoferrato with “isolated” Anions: $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$ / V.G. Brachtel, R. Hoppe // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1978. – V. 438. – P. 15-24. (in German)
146. Stuve, J.M. Thermodynamic Properties of $(\text{Na}_2\text{O}_4)\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, 6 to 1,200 °K / J.M. Stuve, L.B. Pankratz, D.W. Richardson // *Bur, Mines Rep. Invest.* – 1971. – Vol. 7535. – P. 1-11.
147. Tschudy, A. Products of the reaction of gaseous sodium on iron(III) oxide or a- and b-sodium ferrate(III) / A. Tschudy, H. Kessler, A. Hatterer // *Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences, Serie B: Sciences Physiques.* – 1973. – V. 277, № 16. – P. 687-90.
148. Sridharan, R. Phase equilibrium studies in the Na-Fe-O system / R. Sridharan, T. Gnanasekaran, C. K. Mathews // *J. Alloys Compd.* – 1993. – V. 191, № 1. – P. 9-13.
149. Huang, J. Thermodynamic study of sodium–iron oxides: Part I. mass spectrometric study of Na–Fe oxides / J. Huang, T. Furukawa, K. Aoto // *Thermochim. Acta.* – 2003. – V. 405, № 1. – P. 61-66.
150. Huang, J. Thermodynamic study of sodium–iron oxides: Part II. Ternary phase diagram of the Na–Fe–O system / J. Huang, T. Furukawa, K. Aoto // *Thermochim. Acta.* – 2003. – V. 405, № 1. – P. 67-72.
151. Sobotka, B.M. Synthesis of Na_3FeO_3 , a Ternary Oxoferrate(III) with a Chain Structure / B.M. Sobotka, A. Moller // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2003. – V. 629, № 12-13. – P. 2063-65.
152. Sofin, M. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of $\beta\text{-Na}_3\text{FeO}_3$ / M. Sofin, M. Jansen // *Solid State Sci.* – 2006. – V. 8, № 1. – P. 19-23.
153. Huang, J. Thermodynamic evaluation of sodium ferrite $\text{Na}_4\text{Fe}_6\text{O}_{11}$ / J. Huang, T. Furukawa, K. Aoto // *J. Chem. Thermodyn.* – 2006. – V. 38, № 1. – P. 1-4.
154. Lindemer, T.B. Thermodynamic review and calculations—alkali-metal oxide systems with nuclear fuels, fission products, and structural materials / T.B. Lindemer, T.M. Besmann, and C.E. Johnson // *J. Nucl. Mater.* – 1981. – V. 100, № 1-3. – P. 178–226.
155. Brachtel, G. Das erste Oxoferrat (III) mit “isolierten” $[\text{FeO}_4]$ -Gruppen: Na_5FeO_4 / G. Brachtel, R. Hoppe // *Naturwiss* – 1975. – V. 62, № 3. – P. 138-138. (in German)
156. The High Temperature Chemical Reaction Between Sodium Oxide and Carbon Steel / T. Furukawa, E. Yoshida, Y. Nagae, K. Aoto // *Electrochemical Society Proceedings.* – 1998. – V. 98-9. – P. 312-323.
157. Huaa, S. Sodium ferrite $\text{Na}_2\text{O}\cdot 1.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ as a high-capacity negative electrode for lithium-ion batteries / S. Huaa, G. Caob, Y. Cuia // *J. Power Sources.* – 1998. – V. 76, № 1. – P. 112-15.

158. Brachtel, G. Das erste Oxoferrat(III) mit Blattstruktur: $\text{Na}_4\text{Fe}_2\text{O}_5$ / G. Brachtel, R. Hoppe // *Naturwiss.* – 1977. – V. 64, № 5. – P. 271-72. (in German)
159. Brachtel, G. New Oxoferrates(III). On the Knowledge of $\text{Na}_4\text{Fe}_2\text{O}_5$ / G. Brachtel, R. Hoppe // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1978. – V. 446, № 1. – P. 97-104. (in German)
160. Brachtel, G. New Oxoferrates(III). On the Knowledge of $\text{Na}_{14}[\text{Fe}_6\text{O}_{16}]$ / G. Brachtel, R. Hoppe // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1978. – V. 446, № 1. – P. 87-96. (in German)
161. Lykasov, A.A. Phase Equilibria in the Fe–Na–O System between 1100 and 1300 K / A.A. Lykasov, M.S. Pavlovskaya // *Inorg. Mater.* – 2003. – V. 39, № 10. – P. 1088–91.
162. Wu, P.C.-S. Reaction of Fe-Ni-Cr Alloys with Oxygen-containing Sodium: Ph.D. dissertation / P.C.-S. Wu. – Iowa: Iowa State University, 1972. P. 42–76.
163. Shaiu, B.-J. Thermodynamic Properties of Compounds of Na_2O with the Oxides of Chromium, Nickel, and Iron: Ph.D. dissertation / B.-J. Shaiu. – Iowa: Iowa State University, 1976. – P. 34–55.
164. The modified quasichemical model I–Binary solutions / A.D. Pelton, S.A. Deckerov, G. Eriksson et al. // *Metall. Mater. Trans. B.* – 2000. – V. 31, № 4. – P. 651–59.
165. Levin, E.M. The System $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$ / E. M. Levin, H. F. McMurdie // *J. Res. Nat. Bur. Std.* – 1949. – V. 42, № 2. – P. 131-138.
166. Levin, E.M. The System Barium Oxide – Boric Oxide – Silica / E.M. Levin, G.M. Ugranic // *J. Res. Nat. Bur. Std.* – 1953. – V. 51, № 1. – P. 37-56.
167. Hamilton, E.H. Some Properties of Glasses in the System Barium Oxide – Boric Oxide-Silica / E.H. Hamilton, G.W. Cleek, O.H. Grauer // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1958. – V. 41, № 6. – P. 209-215.
168. Levin, E.M. Shape of Liquid Immiscibility Volume in the Barium Oxides-Boric Oxide-Silica / E. M. Levin, G.W. Cleek // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1958. – V. 41, № 5. – P. 175-179.
169. Ohta, Y. Liquid-Liquid Immiscibility in Several Binary Borate Systems / Y. Ohta, K. Morinaga, T. Yanagase // *J. Ceram. Soc. Jpn.* – 1982. – V. 90, № 9. – P. 511-516.
170. Clements, K. Liquid-Liquid Immiscibility in $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$ / K. Clements, M. Yoshiyagawa, M. Tomozawa // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1981. – V. 64, № 6. – P. c91–c92.
171. Hageman, V.B.M. The Region of Liquid immiscibility in the System $\text{B}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ / V.B.M. Hageman, H.A.J. Oonk // *Phys. Chem. Glasses.* – 1979. – V. 20, № 6. – P. 126-129.
172. Hageman, V.B.M. Liquid Immiscibility in the system $\text{B}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, $\text{B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ and $\text{B}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ Systems / V.B.M. Hageman, H.A.J. Oonk // *Phys. Chem. Glasses.* – 1987. – V. 28, № 5. – P. 183-187.
173. Stewart, D.R. High-Temperature Energy Relations in Borates: Alkaline-Earth and Lead Borate Compounds and Their Glasses / D.R. Stewart, G.E. Rindone // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1963. – V. 46, № 12. – P. 593-596.

174. Muller, F. Thermochemical Study of the Liquid System BaO-B₂O₃ and CaO-B₂O₃ / F. Muller, S. Demirok // *Glastech. Ber.* – 1989. – V. 62, № 4. – P. 142-149.
175. Hubner, K.H. Ueber die Borate 2BaO·5B₂O₃, tief-BaO·B₂O₃, 2BaO·B₂O₃ und 4BaO·B₂O₃ / K.H. Hubner // *Neues Jahrb. Mineral., Monatsch.* – 1969. – V. 8. – P. 335-343. (in German)
176. Liang, J.-K. The Kinetic Study of BaB₂O₄ Phase Transition / J.-K. Liang, Y.-L. Zhang, Q.-Z. Huang // *Acta Chim. Sin.* – 1982. – V. 40, № 11. – P. 994-1000.
177. High Temperature Powder X-Ray Diffraction Study of Barium Metaborate BaB₂O₄ / K. Hikaru, K. Yasuhiko, S. Katesumi et al. // *Rep. Res. Lab. Eng. Mater., Tokyo Inst. Technol.* – 1994. – V. 19. – P. 9-17.
178. Meshalkin, A.B. Study of phase equilibria in system BaO–B₂O₃ from 32 to 67 mol% B₂O₃ / A.B. Meshalkin, A.B. Kaplun // *J. Crystal Growth.* – 2005. – V. 275, № 1-2. – P. e301-e305.
179. Мешалкин, А.Б. Исследование фазовых равновесий и оценка термодинамических свойств расплавов в бинарных боратных системах / А.Б. Мешалкин // *Теплофизика и аэромеханика.* – 2005. – Т. 12, № 4. – С. 669-684.
180. Bekker, T. Phase equilibria and β-BaB₂O₄ crystal growth in the BaB₂O₄–BaF₂ system / T. Bekker, A. Kokh, P. Fedorov // *CrystEngComm.* – 2011. – V. 13, № 11. – P. 3822-3826.
181. Федоров, П.П. Борат бария β-BaB₂O₄ – материал для нелинейной оптики / Федоров П.П., Кох А.Е., Кононова Н.Г // *Успехи химии.* – 2002. – Т. 71, № 8. – С. 741-763.
182. Фазовая диаграмма системы BaO–BaB₂O₄. / А.Е. Кох, Н.Г. Кононова, Т.Б. Беккер и др. // *Ж. неорг. химии.* – 2005. – Т. 50, № 11. – С. 1868-1872.
183. Фазовые равновесия в тройной взаимной системе Na, Ba//BO₂, F: тезисы докладов / П.П. Федоров, Т.Б. Беккер, Н.Г. Кононова и др. – Пермь: IX Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу, 2010. – 251 с.
184. Q. Chen, Ph. D. thesis, CSUT, Changsha, Hunan, P.R. China, 1995
185. Thermodynamic Assessment of the Lithium-Borate System / H. Yu, Zh. Jin, Q. Chen, M. Hillert // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2000. – V. 83, № 12. – P. 3082-3088.
186. Yu, H. Thermodynamic Reassessment of the BaO–B₂O₃ System / H. Yu, Q. Chen, Zh. Jin // *Journal of Phase Equilibria.* – 1999. – V. 20, № 5. – P. 479-484.
187. Yu, H. Thermodynamic Assessment of CaO-B₂O₃ System / H. Yu, Q. Chen, Zh. Jin // *Calphad* – 1999. – V. 23, № 1. – P. 101-111.
188. Stability, infrared spectrum and magnetic properties of FeBO₃ / J.C. Joubert, T. Shirk, W. B. White, Rustom Roy // *Mater. Res. Bull.* – 1968. – V. 3, № 8. – P. 671-76.
189. Makram, H. Phase relations in the system Fe₂O₃-B₂O₃ and its application in single crystal growth of FeBO₃ / H. Makram, L. Tournon, J. Lorries // *J. Cryst. Growth.* – 1972. – V. 13-14. – P. 585-87.
190. E. Selcuk: *Ironmak Steelmak*, 1977, vol. 4 (2), pp. 116-18.
191. L. K. Jakobsson, L.K. Experimental Investigation and Thermodynamic Modeling of the B₂O₃-FeO-Fe₂O₃-Nd₂O₃ System for Recycling of NdFeB Magnet

- Scrap / L.K. Jakobsson, G. Tranell, I.-H. Jung // Metallurgical and Materials Transactions B. – 2017. – V. 48, № 1. – P. 60-72.
192. R.F. Geller, R.F. The System PbO-B₂O₃ / R.F. Geller, E.N. Bunting. // J. Res. Natl. Bur. Stand. – 1937. – V. 18. – P. 585-593.
193. Liedberg, D.J. Evidence of Metastable Immiscibility in the System PbO-B₂O₃ / D.J. Liedberg, C.G. Ruderer, C.G. Bergeron // J. Am. Ceram. Soc. – 1965. – V. 48, № 8. – P. 440-440.
194. Zarzycki, J. Kinetics of the metastable phase separation in the lead oxide-boron oxide system by small-angle scattering of x-rays / J. Zarzycki, F. Naudin // Phys. Chem. Glasses. – 1967. – V. 8, № 1. – P. 11-18 (1967).
195. Experimental determination of the binodal temperature in the lead borate system / J. Podlesny, M.C. Weinberg, G.F. Neilson, A. Chen // J. Mater. Sci. – 1993. – V. 28, № 6. – P. 1663-1666.
196. Simmons, J.H. Miscibility Gap in the System PbO-B₂O₃ / J.H. Simmons // J. Am. Ceram. Soc. – 1973. – V. 56, № 5. – P. 284-285.
197. Estimation of phase separation rates of PbO-B₂O₃ melts / S. Inoue, K. Wada, A. Nukui et al. // J. Mater. Res. – 1995. – V. 10, № 6. – P. 1561-1564.
198. Macedo, P.B. Theoretical analysis of miscibility gaps in the alkali-borates / P.B. Macedo, J.H. Simmons // J. Res. Natl. Bur. Stand. – 1974. – V. 78A, № 1. 53-59.
199. Moore, P.B. Magnetoplumbite, PbFe₁₂O₁₉: refinement and lone-pair splitting / P.B. Moore, P.K.S. Gupta, Y. Le Page // Am. Mineral. – 1989. – V. 74. – P. 1186 – 1194.
200. Magnetic and structural properties of barium hexaferrite BaFe₁₂O₁₉ from various growth techniques / D.A. Vinnik, A.Yu. Tarasova, D.A. Zhrebtsov et al. // Materials. – 2017. – V. 10, № 6. – P. 598-608.
201. Adelskold, V. X-ray studies on magneto-plumbite, PbO·6Fe₂O₃, and other substances resembling “beta-alumina”, Na₂O·11Al₂O₃ / V. Adelskold // Arkiv for Kemi Mineralogioch Geologi. – 1938. – V. 12A, № 29. – P. 1-9.
202. Townes, W.D. The crystal structure and refinement of ferromagnetic barium ferrite, BaFe₁₂O₁₉ / W.D. Townes, J.H. Fang, A.J. Perrotta // Z. Kristallogr. – 1967. – V. 125. – P. 437-449.
203. In situ generated dense shell-engaged Ostwald ripening: A facile controlled-preparation for BaFe₁₂O₁₉ hierarchical hollow fiber arrays / F.-z. Mou, J.-g. Guan, Z.-g. Sun et al. // J. Solid State Chem. – 2010. – V. 183, № 3. – P. 736-743.
204. Mohsen, Q. Barium hexaferrite synthesis by oxalate precursor route / Q. Mohsen // J. Alloy. Compd. – 2010. – V. 500, № 1. – P. 125-128.
205. Shannon, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R.D. Shannon // Acta Crystallogr. – 1976. – V. A32. – P. 751-767.
206. Siegrist, T. Combining magnets and dielectrics: crystal chemistry in the BaO-Fe₂O₃-TiO₂ system / T. Siegrist, T.A. Vanderah // Eur. J. Inorg. Chem. – 2003. – V. 8. – P. 1483-1501.
207. Shipko, M.N. Magnetic microstructure aluminum-substituted barium hexaferrite for microwave devices mm-wavelength range / M.N. Shipko, V.V.

- Korovushkin, V.G. Kostishyn, N.D. Ursulyak, A.G. Nalagin, E.S. Savtchenko // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. – 2015. – V. 7, № 4. – 04075.
208. Growth, structural and magnetic characterization of Al-substituted barium hexaferrite single crystals / D.A. Vinnik, D.A. Zhrebtsov, L.S. Mashkovtseva et al. // *J. Alloy. Compd.* – 2014. – V. 615. – P. 1043-1046.
209. Popov, M.A. Sub-THz dielectric resonance in single crystal yttrium iron garnet and magnetic field tuning of the modes / M.A. Popov, I.V. Zavislyak, G. Srinivasan // *J. Appl. Phys.* – 2011. – V. 110, № 2. – P. 024112-1–024112-7.
210. Structural and magnetic study of the Ti^{4+} -doped barium hexaferrite ceramic samples: Theoretical and experimental results / P.A. Marino-Castellanos, A.C. Moreno-Borges, G. Oronzo-Melgar et al. // *Physica B*. – 2011. – 406, № 17. – P. 3130-3136.
211. Effect of titanium ion substitution in the barium hexaferrite studied by Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction / P. Quiroz, B. Halbedel, A. Bustamante, J.C. Gonzalez // *Hyperfine Interactions*. – 2011. – V. 202, № 1-3. – P. 97-106.
212. Quiroz, P. Synthesis and Characterization of Ti-doped Barium Hexaferrite Powders by Glass Crystallization Technique / P. Quiroz, B. Halbedel. – Ilmenau: 54th International Scientific Colloquium (Ilmenau University of Technology), 2009. – 8 p.
213. Magnetization and magnetic anisotropy of $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ hexaferrites / V.A.M. Brabers, A.A.E. Stevens, J.H.J. Dalderop, Z. Šimša // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1999. – V. 196-197. – P. 312-314.
214. The Solid Solution $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 6$): Cationic Distribution by Neutron Diffraction / M.V. Cabañas, J.M. Gonzalez-Calbet, J. Rodríguez-Carvajal, M. Vallet-Regi // *J. Solid State Chem.* – 1994. – V. 111, № 2. – P. 229-237.
215. Ti-Substituted $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ Single Crystal Growth and Characterization / D.A. Vinnik, D.A. Zhrebtsov, L.S. Mashkovtseva et al. // *Cryst. Growth Design*. – 2014. V. 14, № 11. – P. 5834-5839.
216. Growth, Structural and Magnetic Characterization of Co- and Ni-substituted Barium Hexaferrite Single Crystals / D.A. Vinnik, D.A. Zhrebtsov, L.S. Mashkovtseva et al. // *J. Alloys Compd.* – 2015. – V. 628. – P. 480-484.
217. Structural and magnetic studies on mechanosynthesized $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ / P. Sharma, R.A. Rocha, S.N. Medeiros et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2007. – V. 316, № 1. – P. 29-33.
218. Башкиров, Ш.Ш. Влияние ионов Mn^{2+} на магнитную микроструктуру гексаферритов / Ш.Ш. Башкиров, А.Б. Либерман, А.А. Валиуллин, Л.Д. Зарипова, С.В. Кокин // *Физика твердого тела*. – 2000. – Т. 42, № 1. – С. 76-80.
219. Structural and magnetic properties of $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ hexagonal ferrite / X. Obradors, A. Colomb, M. Pernet, J.C. Joubert // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1984. – V. 44, № 1-2. – P. 118-128.
220. Teh, G.B. High-resolution transmission electron microscopy studies of sol-gel-derived cobalt-substituted barium ferrite / G.B. Teh, D.A. Jefferson // *Journal of solid state chemistry*. – 2002. – V. 167, № 1. – P. 254-257.

221. Ruthenate-ferrites $\text{AMRu}_5\text{O}_{11}$ ($A = \text{Sr}, \text{Ba}$; $M = \text{Ni}, \text{Zn}$): Distortion of kagome nets via metal–metal bonding / L. Shlyk, S. Strobel, Th. Schleid, R. Niewa // *Z. Kristallogr.* – 2012. – V. 227, № 8. – P. 545-551.
222. J.M. LeBreton, G. Wiesinger, J.C. Tellez Blanco, O. Isnard, J. Teillet, R. Grössinger, A. Morel, F. Kools, P. Tenaud // *Ferrites: proceedings of ICF 8, 18-21 Sept. 2000, Kyoto / Japan Society of Powder and Powder Metallurgy.* – Kyoto – P. 439.
223. R. Grössinger, J.C. Tellez Blanco, F. Kools, A. Morel, M. Rossignol, P. Tenaud // *Ferrites: proceedings of ICF 8, 18-21 Sept. 2000, Kyoto / Japan Society of Powder and Powder Metallurgy.* – Kyoto – P. 434.
224. High-Temperature Ferromagnetism and Tunable Semiconductivity of $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{M}_{2\pm x}\text{Ru}_{4\mp x}\text{O}_{11}$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}$): A New Paradigm for Spintronics / L. Shlyk, S. Kryukov, B. Schüpp-Niewa et al. // *Adv. Mater.* – 2008. – V. 20, № 7. – P. 1315-1320.
225. S. Singhal, K. Kaur, S. Jauhar, S. Bhukal, S. Bansal, Structural and Magnetic Properties of $\text{BaCo}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{11}$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 1.0$) Nanoferrites Synthesized Via Citrate Sol-Gel Method / S. Singhal, K. Kaur, S. Jauhar et al. // *World Journal of Condensed Matter Physics.* – 2011. – V. 1, № 3. – P. 101-104.
226. Kishimoto, M. Effect of Magnetic Anisotropy of Ba-Ferrite Particles on Square-ness of Perpendicular Recording Media / M. Kishimoto, S. Kitahata, M. Amemiya // *Journal of Applied Physics.* – 1987. – V. 61, № 8. – P. 3875-3877.
227. Magnetic Properties and Microstructure of $\text{BaFe}_{11.6-2x}\text{Ti}_x\text{M}_x\text{O}_{19}$ ($M = \text{Co}, \text{Zn}, \text{Sn}$) Compounds / G. Mendoza-Suarez, L.P. Rivas-Vazquez, J.C. Corral-Huacuz et al. // *Physica B: Condensed Matter.* – 2003. – V. 339, № 2-3. – P. 110-118.
228. Influence of thermal treatment on the structure, humidity sensitivity, electrical and magnetic properties of barium–tungsten ferrite / F. Tudorache, I. Petrila, P. Dorin Popa, S. Tascu // *Composites: Part B.* – 2013. – V. 51. – P. 106-111.
229. Petrila, I. Influence of partial substitution of Fe^{3+} with W^{3+} on the microstructure, humidity sensitivity, magnetic and electrical properties of barium hexaferrite / I. Petrila, F. Tudorache // *Superlattices Microstruct.* – 2014. – V. 70. – P. 46–53.
230. Structure and magnetic properties of nanoparticles of barium ferrite synthesized using microemulsion processing / V. Pillai, P. Kumar, M.S. Multani, D.O. Shah // *Colloids Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 1993. – V. 80, № 1. – P. 69-75.
231. Magnetic studies of Zn–Ti substituted barium hexaferrites prepared by mechanical milling / A. Gonzalez-Angeles, G. Mendoza-Suarez, A. Gruskova et al. // *Mater. Lett.* – 2005. – V. 59, № 1. – P. 26-39.
232. (Zn, Ni, Ti) substituted barium ferrite particles with improved temperature coefficient of coercivity / Z. Yang, C.S. Wang, X.H. Li, H.X. Zeng // *Mater. Sci. Eng.: B.* – 2002. – V. 90, № 1-2. – P. 142–145.
233. Gorter, E.W. Ionic Distribution deduced from the g-Factor of a Ferrimagnetic Spinel: Ti^{4+} in Fourfold Co-ordination / E.W. Gorter // *Nature.* – 1954. – V. 173, № 4394. – P. 123-124.

234. The magnetic properties of strontium hexaferrites with La–Cu substitution prepared by SHS method / L. Qiao, L. You, J. Zheng et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2007. – V. 318, № 1-2. – P. 74-78.
235. Iqbal, M.J. Effect of annealing temperature and substitution of Zr–Cu on magnetic properties of strontium hexaferrite nanoparticles / M.J. Iqbal, M.N. Ashiq, P. Hernandez-Gomez // *J. Phys: Conf. Ser.* – 2009. – V. 153, № 1. – P. 012053-1–012053-7.
236. Magnetic, dielectric and microwave properties of M–Ti substituted barium hexaferrites ($M = \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) / H. Sözeri, H. Deligöz, H. Kavas, A. Baykal // *Ceram. Int.* – 2014. – V. 40, № 6. – P. 8645–8657.
237. Preparation and magnetic properties of (Zn–Sn) substituted barium hexaferrite nanoparticles for magnetic recording / H.C. Fang, Z. Yang, C.K. Ong et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*.. – 1998. – V. 187, № 1. – P. 129-135.
238. Magnetic properties of Zn- and Ti-substituted barium hexaferrite / P. Wartewig, M.K. Krause, P. Esquinazi et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1999. – V. 192, № 1. – P. 83-99.
239. Wang, S.G. Microwave and magnetic properties of double-sided hexaferrite films on (111) magnesium oxide substrates / S.G. Wang, S.D. Yoon, C. Vittoria // *J. Appl. Phys.* – 2002. – V. 92, № 11. – P. 6728-6732.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Приложение А. Параметры пользовательской базы
термодинамических параметровТаблица А1. Термодинамические характеристики оксидов,
использованные в ходе работы

ВаО (твёрдый) 298.150– 799.109 К 799.109– 2286.000 К	$\Delta H_{298} = -548104$	$S_{298} = 62.079$ Дж/(моль·К)
	Дж/моль	
	$C_p = 48.8710817 + 0.0088948188 \cdot T - 369624.6031/T^2$	
	$C_p = 50.710128571 + 0.007918282002 \cdot T - 494966.8498/T^2$	
ВаО (жидкий) 298.150– 643.773 К 643.773– 1600.010 К 1600.010– 5000.000 К	$T_{пл} = 2286$ К	$\Delta H_{пл} = 59000$ Дж/моль
	$C_p = 46.962792638 + 0.010206631 \cdot T - 333648.541/T^2$	
	$C_p = 51.320488461 + 0.007589285554 \cdot T - 655692.448/T^2$	
	$C_p = 67.944$	
ВаО (газ) 298.150– 2200.000 К 2200.000– 4100.000 К 4100.000– 6000.000 К	$\Delta H_{298} = -123847$	$S_{298} = 235.456$ Дж/(моль·К)
	Дж/моль	
	$C_p = 43.7963576437171 - 0.00441987995550044 \cdot T - 270939.388478527/T^2 + 1.24802030011862E-6 \cdot T^2 - 3634.2866225501/T$	
	$C_p = -599.042100577206 + 0.128469957718066 \cdot T - 903170955.681085 / T^2 - 6.28344124472368E-6 \cdot T^2 + 1278547.76725652 / T$	
	$C_p = -2099.79450372205 + 14559045138.2982 / T^2 - 20129365.1344731 / T + 396270.748984898/T^{0.5}$	
РьО (твёрдый 1) 298.150– 762.000 К 762.109– 1160.000 К 1160.000– 3200.000 К	$\Delta H_{298} = -218700$	$S_{298} = 66.84$ Дж/(моль·К)
	Дж/моль	
	$C_p = 40.97831 + 0.02030123 \cdot T - 53470.71/T^2 - 1.518088E-6 \cdot T^2$	
	$C_p = 38.85335 + 0.01968826 \cdot T - 379455.9/T^2 + 7.683418E-7 \cdot T^2$	
	$C_p = 65$	
РьО (твёрдый 2) 298.150– 762.000 К 762.109–	$T_{1 \rightarrow 2} = 762$ К	$\Delta H_{1 \rightarrow 2} = 200$ Дж/моль
	$C_p = 40.97831 + 0.02030123 \cdot T - 53470.71/T^2 - 1.518088E-7 \cdot T^2$	
	$C_p = 38.85335 + 0.01968826 \cdot T - 379455.9/T^2 + 7.683418E-7 \cdot T^2$	

1160.000 К		
1160.000–		$C_p = 75$
3200.000 К		
PbO	$\Delta H_{298} = -218100$	$S_{298} = 78.6$ Дж/(моль·К)
(твёрдый 3)	Дж/моль	
298.150–	$C_p = 44.97276 + 0.01327178 * T - 269522.2 / T^2 + 2.664644E-9 * T^2$	
1160.000 К		
PbO	$T_{пл} = 1160$ К	$\Delta H_{пл} = 25580$ Дж/моль
(жидкий)		
298.150–	$C_p = 40.97831 + 0.02030123 * T - 53470.71 / T^2 - 1.518088E-7 * T^2$	
762.000 К		
762.109–	$C_p = 38.85335 + 0.01968826 * T - 379455.9 / T^2 + 7.683418E-7 * T^2$	
1160.000 К		
1160.000–		$C_p = 75$
3200.000 К		
PbO (газ)	$\Delta H_{298} = 68136$	$S_{298} = 240.042$ Дж/(моль·К)
	Дж/моль	
298.150–	$C_p = 33.41866 + 0.007834896 * T - 239746.9 / T^2 - 2.926323E-6 * T^2$	
1000.000 К		
1000.000 –	$C_p = 41.7039 - 0.003520602 * T - 2010640 / T^2 + 1.012672E-6 * T^2$	
3000.000 К		
3000.000 –	$C_p = 7.518045 + 0.007711975 * T + 88603550 / T^2 + 4.138998E-7 * T^2$	
5000.000 К		
5000.000–	$C_p = -194.6168 + 0.07401949 * T + 825304800 / T^2 - 4.197657E-6 * T^2$	
6000.000 К		
Fe₂O₃	$\Delta H_{298} = -825000$	$S_{298} = 86.4$ Дж/(моль·К)
(твёрдый 1)	Дж/моль	
298.150–	$C_p = 143.618 - 0.0378323 * T - 3146020 / T^2 + 6.22522E-5 * T^2$	
700.000 К		
700.000–	$C_p = 738.059 - 0.9740479 * T - 44649240 / T^2 + 0.0005712293 * T^2$	
955.000 К		
955.000–	$C_p = -5041790 + 7908.191 * T + 695692400000 / T^2 - 2.772215 * T^2$	
970.000 К		
970.000–	$C_p = -34422.17 + 43.50809 * T + 7457187000 / T^2 - 0.01539844 * T^2$	
1050.000 К		
1050.000–	$C_p = 80.36801 + 0.0558246 * T + 17785510 / T^2 - 1.237454E-5 * T^2$	
1812.000 К		
1812.000–		$C_p = 175$
4000.000 К		
Fe₂O₃	$T_{1 \rightarrow 2} = 955$ К	$\Delta H_{1 \rightarrow 2} = 0$ Дж/моль
(твёрдый 2)		
298.150–	$C_p = 143.618 - 0.0378323 * T - 3146020 / T^2 + 6.22522E-5 * T^2$	
700.000 К		
700.000–	$C_p = 738.059 - 0.9740479 * T - 44649240 / T^2 + 0.0005712293 * T^2$	
955.000 К		

955.000– 970.000 К	$C_p = -5041790 + 7908.191 \cdot T + 695692400000/T^2 - 2.772215 \cdot T^2$
970.000– 1050.000 К	$C_p = -34422.17 + 43.50809 \cdot T + 7457187000/T^2 - 0.01539844 \cdot T^2$
1050.000– 1812.000 К	$C_p = 80.36801 + 0.0558246 \cdot T + 17785510/T^2 - 1.237454E-5 \cdot T^2$
1812.000– 4000.000 К	$C_p = 175$
Fe₂O₃ (твёрдый 3)	$\Delta H_{298} = -807000$ Дж/моль
298.150– 1000.000 К	$S_{298} = 91.8$ Дж/(моль·К)
	$C_p = 113.741 + 0.0438236 \cdot T - 1726450/T^2 + 6.77E-9 \cdot T^2$
Fe₂O₃ (жидкий)	$T_{пл} = 1812$ К
298.150– 700.000 К	$\Delta H_{пл} = 86000$ Дж/моль
700.000– 955.000 К	$C_p = 143.618 - 0.0378323 \cdot T - 3146020/T^2 + 6.22522E-5 \cdot T^2$
955.000– 970.000 К	$C_p = 738.059 - 0.9740479 \cdot T - 44649240/T^2 + 0.0005712293 \cdot T^2$
970.000– 1050.000 К	$C_p = -5041790 + 7908.191 \cdot T + 695692400000/T^2 - 2.772215 \cdot T^2$
1050.000– 1812.000 К	$C_p = -34422.17 + 43.50809 \cdot T + 7457187000/T^2 - 0.01539844 \cdot T^2$
1812.000– 4000.000 К	$C_p = 80.36801 + 0.0558246 \cdot T + 17785510/T^2 - 1.237454E-5 \cdot T^2$
	$C_p = 175$
B₂O₃ (твёрдый)	$\Delta H_{298} = -1261900$ Дж/моль
298.150– 723.000 К	$S_{298} = 53.95$ Дж/(моль·К)
723.000– 3200.000 К	$C_p = 56.03 + 0.06301 \cdot T - 1410000/T^2$
	$C_p = 129.604$
B₂O₃ (стекло)	$\Delta H_{298} = -1253900$ Дж/моль
298.150– 723.000 К	$S_{298} = 76.3$ Дж/(моль·К)
	$C_p = -18.96 + 0.22536 \cdot T - 1280000/T^2$
BaO (жидкий)	$T_{пл} = 723$ К
298.150– 723.000 К	$\Delta H_{пл} = 24061$ Дж/моль
723.000– 3200.000 К	$C_p = 56.03 + 0.06301 \cdot T - 1410000/T^2$
	$C_p = 129.604$
B₂O₃ (газ)	$\Delta H_{298} = -837000$ Дж/моль
298.150–	$S_{298} = 283.8$ Дж/(моль·К)
	$C_p = 88.01 + 0.00893 \cdot T - 2410000/T^2$

2329.000 К

Na₂O
(твёрдый 1)298.150–
600.000 К600.000–
1023.200 К1023.200–
1243.200 К1243.200–
1405.200 К1405.200–
3500.000 К

$$\Delta H_{298} = -416981.7 \quad S_{298} = 75.04 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

$$\text{Дж/моль}$$

$$C_p = 26.21985 + 0.15349 \cdot T + 418199.2/T^2 - 9.756509 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$$

$$C_p = 80.99386 + 0.02186312 \cdot T - 2294474/T^2 - 5.75735 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$C_p = 82.57286 + 0.01235327 \cdot T$$

$$C_p = 82.57286 + 0.01235327 \cdot T$$

$$C_p = 104.7$$

Na₂O
(твёрдый 2)298.150–
600.000 К600.000–
1023.200 К1023.200–
1243.200 К1243.200–
1405.200 К1405.200–
3500.000 К

$$T_{1 \rightarrow 2} = 1023.2 \text{ К} \quad \Delta H_{1 \rightarrow 2} = 1656.3 \text{ Дж/моль}$$

$$C_p = 26.21985 + 0.15349 \cdot T + 418199.2/T^2 - 9.756509 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$$

$$C_p = 80.99386 + 0.02186312 \cdot T - 2294474/T^2 - 5.75735 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$C_p = 82.57286 + 0.01235327 \cdot T$$

$$C_p = 82.57286 + 0.01235327 \cdot T$$

$$C_p = 104.7$$

Na₂O
(твёрдый 3)298.150–
600.000 К600.000–
1023.200 К1023.200–
1243.200 К1243.200–
1405.200 К1405.200–
3500.000 К

$$T_{2 \rightarrow 3} = 1243.2 \text{ К} \quad \Delta H_{2 \rightarrow 3} = 11924.4$$

$$\text{Дж/моль}$$

$$C_p = 26.21985 + 0.15349 \cdot T + 418199.2/T^2 - 9.756509 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$$

$$C_p = 80.99386 + 0.02186312 \cdot T - 2294474/T^2 - 5.75735 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$C_p = 82.57286 + 0.01235327 \cdot T$$

$$C_p = 82.57286 + 0.01235327 \cdot T$$

$$C_p = 104.7$$

Na₂O
(жидкий)298.150–
600.000 К600.000–
1023.200 К1023.200–
1243.200 К

$$T_{пл} = 1405.2 \text{ К} \quad \Delta H_{пл} = 46796.7 \text{ Дж/моль}$$

$$C_p = 26.21985 + 0.15349 \cdot T + 418199.2/T^2 - 9.756509 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$$

$$C_p = 80.99386 + 0.02186312 \cdot T - 2294474/T^2 - 5.75735 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$C_p = 82.57286 + 0.01235327 \cdot T$$

1243.200– 1405.200 К	$C_p = 82.57286 + 0.01235327 * T$
1405.200– 3500.000 К	$C_p = 104.7$
Na₂O (газ)	$\Delta H_{298} = -17570$ Дж/моль $S_{298} = 261.318$ Дж/(моль·К)
298.150– 1800.000 К	$C_p = 70.99434 + 0.001589792 * T - 417366.6 / T^2 - 4.873339E-7 * T^2$
1800.000– 6000.000 К	$C_p = 62.35618 - 1.710913E-7 * T - 774429.5 / T^2 + 5.75859E-11 * T^2$

Таблица А2. Термодинамические характеристики двойных оксидов

BaFe₂O₄ (твёрдый) 298.150– 2500.000 К	$\Delta H_{298} = -1518000$ Дж/моль $S_{298} = 123.2$ Дж/(моль·К) $C_p = 138.7 + 0.08642 * T - 929856.89 / T^2$
BaFe₁₂O₁₉ (твёрдый) 298.150– 725.000 К 725.000– 2000.000 К	$\Delta H_{298} = -5798000$ Дж/моль $S_{298} = 528.1$ Дж/(моль·К) $C_p = 348.7 + 1.17882 * T$ $C_p = 795.69 + 0.1547 * T$
Ba₂Fe₂O₅ (твёрдый) 298.150– 2500.000 К	$\Delta H_{298} = -2109000$ Дж/моль $S_{298} = 189.2$ Дж/(моль·К) $C_p = 186.1 + 0.09592 * T - 1268627.47 / T^2$
Ba₂Fe₆O₁₁ (твёрдый) 298.150– 2500.000 К	$\Delta H_{298} = -3891800$ Дж/моль $S_{298} = 375.6$ Дж/(моль·К) $C_p = 398.94 + 0.1195 * T - 5991000 / T^2$
Ba₃Fe₂O₆ (твёрдый) 298.150– 2500.000 К	$\Delta H_{298} = -2770300$ Дж/моль $S_{298} = 272.8$ Дж/(моль·К) $C_p = 235.7 + 0.10443 * T - 1726195.02 / T^2$
PbFe₄O₇ (твёрдый) 298.150– 700.000 К 700.000– 955.000 К	$\Delta H_{298} = -1836395$ Дж/моль $S_{298} = 265.85$ Дж/(моль·К) $C_p = 322.39876 - 0.07040292 * T - 7563572.2 / T^2 + 0.000144506164644 * T^2$ $C_p = 1321.08076 - 1.91483212 * T - 89668002.2 / T^2 + 0.001122471364644 * T^2$

955.000– 970.000 K	$C_p = -10083335.03633 + 13817.39527178 \cdot T + 1591584620466.8/T^2 -$ $- 5.32442999622527 \cdot T^2$
970.000– 1050.000 K	$C_p = -78699.35633 + 86.02944178 \cdot T + 12912092466.8/T^2 -$ $- 0.030697866225257 \cdot T^2$
1050.000– 1160.000 K	$C_p = 205.61879 + 0.12491108 \cdot T + 33091496.8/T^2 -$ $2.4627305257E-5 \cdot T^2$
1160.000– 1812.000 K	$C_p = 220.898241977394 + 0.1117494 \cdot T + 33361020/T^2 -$ $2.462908E-5 \cdot T^2$
1812.000– 2500.000 K	$C_p = 390.142221977394$

PbFe₁₂O₁₉
(твёрдый)

	$\Delta H_{298} = -5118500$	$S_{298} = 743.64$ Дж/(моль·К)
	Дж/моль	
298.150– 700.000 K	$C_p = 906.26076 - 0.20663212 \cdot T - 19171742.2/T^2 +$ $0.000433515964644 \cdot T^2$	
700.000– 955.000 K	$C_p = 3863.31776 - 5.66101962 \cdot T - 278664972.2/T^2 +$ $+ 0.003376368564644 \cdot T^2$	
955.000– 970.000 K	$C_p = -30250095.03633 + 41449.15927178 \cdot T +$ $4664654120466.8/T^2 -$ $- 15.9632899962253 \cdot T^2$	
970.000– 1050.000 K	$C_p = -207486.99633 + 271.07180178 \cdot T + 38637837466.8/T^2 -$ $- 0.092390736225257 \cdot T^2$	
1050.000– 1160.000 K	$C_p = 525.23063 + 0.34820988 \cdot T + 99833536.8/T^2 -$ $6.4184475257E-5 \cdot T^2$	
1160.000– 1812.000 K	$C_p = 542.410281977394 + 0.3349482 \cdot T + 100113070/T^2 -$ $6.418624E-5 \cdot T^2$	
1812.000– 2500.000 K	$C_p = 1050.14222197739$	

Pb₂Fe₂O₅
(твёрдый)

	$\Delta H_{298} = -1217880$	$S_{298} = 262.8$ Дж/(моль·К)
	Дж/моль	
298.150– 700.000 K	$C_p = 233.74334 - 0.01030894 \cdot T - 3607074.4/T^2 +$ $6.2256649488E-5 \cdot T^2$	
700.000– 955.000 K	$C_p = 626.98434 - 0.93652354 \cdot T - 45308284.4/T^2 +$ $0.000571234849488 \cdot T^2$	
955.000– 970.000 K	$C_p = -5041700.06477 + 7908.21652337 \cdot T + 695691840955.7/T^2 -$ $- 2.77221499445051 \cdot T^2$	
970.000– 1050.000 K	$C_p = -34332.23477 + 43.53471337 \cdot T + 7455727955.7/T^2 -$ $- 0.015398434450512 \cdot T^2$	
1050.000– 1160.000 K	$C_p = 160.30335 + 0.08234807 \cdot T + 17127475.7/T^2 -$ $1.2358990512E-5 \cdot T^2$	
1160.000– 1812.000 K	$C_p = 200.772453932689 + 0.0558246 \cdot T + 17785510/T^2 -$ $1.237454E-5 \cdot T^2$	
1812.000–	$C_p = 285.284443932689$	

2500.000 К

FeVO₃
(твёрдый)298.150–
700.000 К700.000–
723.000 К723.000–
955.000 К955.000–
970.000 К970.000–
1050.000 К1050.000–
1812.000 К

$$\Delta H_{298} = -1073600 \text{ Дж/моль}$$

$$S_{298} = 60.765 \text{ Дж/(моль·К)}$$

$$C_p = 100.364 + 0.01808885 \cdot T - 2268510/T^2 + 3.71271E-5 \cdot T^2$$

$$C_p = 346.5445 - 0.44551845 \cdot T - 23069720/T^2 + 0.00028071475 \cdot T^2$$

$$C_p = 383.8815 - 0.48202345 \cdot T - 22364720/T^2 + 0.00028071475 \cdot T^2$$

$$C_p = -2520680.148 + 3454.0955 \cdot T + 396897200000/T^2 - 1.3311065 \cdot T^2$$

$$C_p = -16147.228 + 21.654045 \cdot T + 3228093000/T^2 - 0.00679922 \cdot T^2$$

$$C_p = 105.041005 + 0.02691235 \cdot T + 8342655/T^2 - 7.18226E-6 \cdot T^2$$

Fe₃VO₆
(твёрдый)298.150–
1812.000 К

$$\Delta H_{298} = -1911000 \text{ Дж/моль}$$

$$S_{298} = 63.75 \text{ Дж/(моль·К)}$$

$$C_p = 185.419015 + 0.08363605 \cdot T + 25028275/T^2 - 1.854781E-5 \cdot T^2$$

NaFeO₂
(твёрдый 1)298.150–
1620.000 К1620.000–
2000.000 К

$$\Delta H_{298} = -703000 \text{ Дж/моль}$$

$$S_{298} = 88.341 \text{ Дж/(моль·К)}$$

$$C_p = 110.95 + 0.0067933 \cdot T - 2552200/T^2$$

$$C_p = 125.52$$

NaFeO₂
(твёрдый 2)298.150–
1620.000 К1620.000–
2000.000 К

$$T_{1 \rightarrow 2} = 870 \text{ К}$$

$$\Delta H_{1 \rightarrow 2} = 47.84 \text{ Дж/моль}$$

$$C_p = 110.95 + 0.0067933 \cdot T - 2552200/T^2$$

$$C_p = 125.52$$

NaFeO₂
(твёрдый 3)298.150–
1620.000 К1620.000–
2000.000 К

$$T_{2 \rightarrow 3} = 1270 \text{ К}$$

$$\Delta H_{2 \rightarrow 3} = 2166 \text{ Дж/моль}$$

$$C_p = 110.95 + 0.0067933 \cdot T - 2552200/T^2$$

$$C_p = 125.52$$

NaFeO₂
(жидкий)298.150–
1620.000 К1620.000–
2000.000 К

$$T_{пл} = 1620 \text{ К}$$

$$\Delta H_{пл} = 49361 \text{ Дж/моль}$$

$$C_p = 110.95 + 0.0067933 \cdot T - 2552200/T^2$$

$$C_p = 125.52$$

Na₃FeO₃
(твёрдый)
298.150–
1600.000 К

$$\Delta H_{298} = -1169334 \quad S_{298} = 164.78 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$$

$$\text{Дж}/\text{моль}$$

$$C_p = 189.27 + 0.024846 \cdot T - 850612/T^2 - 9762/T$$

Na₈Fe₂O₇
(твёрдый)
298.150–
1300.000 К

$$\Delta H_{298} = -2834990 \quad S_{298} = 435.6 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$$

$$\text{Дж}/\text{моль}$$

$$C_p = 457.8311 + 0.077853 \cdot T - 29015.8/T$$

Na₃Fe₅O₉
(твёрдый)
298.150–
1405.000 К

$$\Delta H_{298} = -2916510 \quad S_{298} = 392.65 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$$

$$\text{Дж}/\text{моль}$$

$$C_p = 441.847327104 + 0.075696753037 \cdot T - 8489155.0267/T^2 - 2.11312505684 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$$

BaB₂O₄
(твёрдый)
298.150–
723.000 К
723.000–
799.109 К
799.109–
2286.000 К

$$\Delta H_{298} = -1800000 \quad S_{298} = 169.7 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$$

$$\text{Дж}/\text{моль}$$

$$C_p = 29.8910817 + 0.2342748188 \cdot T - 1759624.6031/T^2$$

$$C_p = 190.384904039142 + 0.0088948188 \cdot T - 369624.6031/T^2$$

$$C_p = 192.134 + 0.00792 \cdot T - 494968 / T^2$$

BaB₄O₇
(твёрдый)
298.150–
723.000 К
723.000–
799.109 К
799.109–
2286.000 К

$$\Delta H_{298} = -3150000 \quad S_{298} = 185 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$$

$$\text{Дж}/\text{моль}$$

$$C_p = 172.9210817 + 0.1549148188 \cdot T - 3199624.6031/T^2$$

$$C_p = 308.4790817 + 0.0088948188 \cdot T - 369624.6031/T^2$$

$$C_p = 310.018128571 + 0.007918282002 \cdot T - 494966.8498/T^2$$

BaB₈O₁₃
(твёрдый)
298.150–
723.000 К
723.000–
799.109 К
799.109–
2286.000 К

$$\Delta H_{298} = -5639500 \quad S_{298} = 287 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$$

$$\text{Дж}/\text{моль}$$

$$C_p = 267.9810817 + 0.3009348188 \cdot T - 7019624.6031/T^2$$

$$C_p = 576.7660817 + 0.0088948188 \cdot T - 369629.6031/T^2$$

$$C_p = 579.427128571 + 0.007918282002 \cdot T - 494966.8498/T^2$$

Ba₃B₂O₆
(твёрдый)
298.150–

$$\Delta H_{298} = -2848900 \quad S_{298} = 374.5 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$$

$$\text{Дж}/\text{моль}$$

$$C_p = 133 + 0.2520544574 \cdot T - 2419164.1093/T^2$$

723.000 K		
723.000–	$C_p = 288.106076239141 + 0.0277844574 \cdot T - 1139164.1093/T^2$	
799.109 K		
799.109–	$C_p = 293.354 + 0.020655 \cdot T - 1485000/T^2$	
2286.000 K		
PbV₄O₇	$\Delta H_{298} = -2384500$	$S_{298} = 185$ Дж/(моль·К)
(твёрдый)	Дж/моль	
298.150–	$C_p = 155.02831 + 0.17732123 \cdot T - 2863470.91/T^2 - 1.518088E-7 \cdot T^2$	
723.000 K		
723.000–	$C_p = 300.36731 + 0.02030123 \cdot T - 53470.71/T^2 - 1.518088E-7 \cdot T^2$	
762.000 K		
762.000–	$C_p = 298.27135 + 0.01968826 \cdot T - 379455.9/T^2 + 7.683418E-7 \cdot T^2$	
1160.000 K		
PbV₄O₇	$T_{пл} = 1041$ K	$\Delta H_{пл} = 125470$ Дж/моль
(жидкий)		
298.150–	$C_p = 298.27135 + 0.01968826 \cdot T - 379455.9/T^2 + 7.683418E-7 \cdot T^2$	
6000.000 K		
PbV₄O₇	$\Delta H_{298} = -1674000$	$S_{298} = 188.9$ Дж/(моль·К)
(твёрдый)	Дж/моль	
298.150–	$C_p = 138.97772 + 0.11371247 \cdot T - 1517921.22/T^2 - 3.037167E-7 \cdot T^2$	
723.000 K		
723.000–	$C_p = 211.74072 + 0.04070247 \cdot T - 107921.22/T^2 - 3.037167E-7 \cdot T^2$	
762.000 K		
762.000–	$C_p = 206.4106 + 0.03956754 \cdot T - 638911.8/T^2 + 1.3577837E-6 \cdot T^2$	
1160.000 K		
Pb₄V₂O₇	$\Delta H_{298} = -2215000$	$S_{298} = 327$ Дж/(моль·К)
(твёрдый)	Дж/моль	
298.150–	$C_p = 220.90324 + 0.15421492 \cdot T - 1723842.44/T^2 - 7.062352E-7 \cdot T^2$	
723.000 K		
723.000–	$C_p = 293.56624 + 0.08120492 \cdot T - 213842.44/T^2 - 7.062352E-7 \cdot T^2$	
762.000 K		
762.000–	$C_p = 285.1164 + 0.06915308 \cdot T - 1466823.7/T^2 + 2.6133762E-6 \cdot T^2$	
1160.000 K		
Pb₅V₈O₁₇	$\Delta H_{298} = -6365500$	$S_{298} = 555$ Дж/(моль·К)
(твёрдый)	Дж/моль	
298.150–	$C_p = 432.97155 + 0.39354715 \cdot T - 5906303.05/T^2 - 6.59044E-7 \cdot T^2$	
723.000 K		
723.000–	$C_p = 623.75655 + 0.10150715 \cdot T - 276303.05/T^2 - 6.59044E-7 \cdot T^2$	
762.000 K		
762.000–	$C_p = 613.08265 + 0.09894135 \cdot T - 1846269.5/T^2 + 3.391609E-7 \cdot T^2$	
1160.000 K		

Таблица А3. Подобранные в ходе работы параметры модели, использованные для описания оксидных расплавов

Система	Значения использованных параметров, Дж/моль
BaO–Fe ₂ O ₃	$L_{Ba^{2+},Fe^{3+};O^{2-}}^0 = -250000$
	$L_{Ba^{2+},Fe^{3+};O^{2-}}^1 = 20000$
	$L_{Ba^{2+},Fe^{3+};O^{2-}}^2 = 50000$
BaO–Na ₂ O	$L_{Ba^{2+},Na^+;O^{2-}} = 0$
BaO–PbO	$L_{Ba^{2+},Pb^{2+};O^{2-}}^0 = 66000 - 69 * T$
	$L_{Ba^{2+},Pb^{2+};O^{2-}}^1 = 43000 - 29 * T$
Fe ₂ O ₃ –Na ₂ O	$L_{Fe^{3+},Na^+;O^{2-}}^0 = -471570 + 122 * T$
	$L_{Fe^{3+},Na^+;O^{2-}}^1 = 202664 - 41 * T$
	$L_{Fe^{3+},Na^+;O^{2-}}^2 = 153771 - 109.3 * T$
Fe ₂ O ₃ –PbO	$L_{Fe^{3+},Pb^{2+};O^{2-}}^0 = -31026 + 5.054 * T$
	$L_{Fe^{3+},Pb^{2+};O^{2-}}^1 = -10315 + 127.93 * T$
BaO–B ₂ O ₃	$L_{B_2O_2^{2+};O^{2-},B_4O_7^{2-}} = 0$
	$L_{Ba^{2+};O^{2-},B_4O_7^{2-}} = 0$
	$L_{Ba^{2+},B_2O_2^{2+};O^{2-}}^0 = -145500 - 2.714 * T$
	$L_{Ba^{2+},B_2O_2^{2+};O^{2-}}^1 = -12000$
	$L_{Ba^{2+},B_2O_2^{2+};O^{2-}}^2 = -3000$
	$L_{Ba^{2+},B_2O_2^{2+};B_4O_7^{2-}}^0 = -183273 + 27.331 * T$
	$L_{Ba^{2+},B_2O_2^{2+};B_4O_7^{2-}}^1 = -74000$
	$L_{Ba^{2+},B_2O_2^{2+};B_4O_7^{2-}}^2 = 100000$
$L_{Ba^{2+},B_2O_2^{2+};O^{2-},B_4O_7^{2-}} = 0$	

Fe ₂ O ₃ -B ₂ O ₃	$L_{\text{Fe}^{3+}, \text{B}_2\text{O}_2^{2+}: \text{O}^{2-}}^0 = 90000$
	$L_{\text{Fe}^{3+}, \text{B}_2\text{O}_2^{2+}: \text{B}_4\text{O}_7^{2-}} = 0$
PbO-B ₂ O ₃	$L_{\text{Pb}^{2+}: \text{O}^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}}^0 = 11000$
	$L_{\text{Pb}^{2+}, \text{B}_2\text{O}_2^{2+}: \text{O}^{2-}}^0 = -150000$
	$L_{\text{Pb}^{2+}, \text{B}_2\text{O}_2^{2+}: \text{O}^{2-}}^1 = -48000$
	$L_{\text{Pb}^{2+}, \text{B}_2\text{O}_2^{2+}: \text{O}^{2-}}^2 = 40000$
	$L_{\text{Pb}^{2+}, \text{B}_2\text{O}_2^{2+}: \text{B}_4\text{O}_7^{2-}} = 0$
BaO-Fe ₂ O ₃ -Na ₂ O	$\text{Ba}^{2+} L_{\text{Ba}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Na}^+: \text{O}^{2-}} = -400000$
	$\text{Fe}^{3+} L_{\text{Ba}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Na}^+: \text{O}^{2-}} = -90000$
	$\text{Na}^+ L_{\text{Ba}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Na}^+: \text{O}^{2-}} = 100000$
BaO-Fe ₂ O ₃ -PbO	$\text{Ba}^{2+} L_{\text{Ba}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Pb}^{2+}: \text{O}^{2-}} = 0$
	$\text{Fe}^{3+} L_{\text{Ba}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Pb}^{2+}: \text{O}^{2-}} = -300000$
	$\text{Pb}^{2+} L_{\text{Ba}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Pb}^{2+}: \text{O}^{2-}} = -500000$
BaO-Fe ₂ O ₃ -B ₂ O ₃	$\text{Ba}^{2+} L_{\text{Ba}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{B}_2\text{O}_2^{2+}: \text{O}^{2-}} = -90000$
	$\text{Fe}^{3+} L_{\text{Ba}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{B}_2\text{O}_2^{2+}: \text{O}^{2-}} = 1000000$
	$\text{B}_2\text{O}_2^{2+} L_{\text{Ba}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{B}_2\text{O}_2^{2+}: \text{O}^{2-}} = -500000$
	$\text{Ba}^{2+} L_{\text{Ba}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{B}_2\text{O}_2^{2+}: \text{B}_4\text{O}_7^{2-}} = -500000$
	$\text{Fe}^{3+} L_{\text{Ba}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{B}_2\text{O}_2^{2+}: \text{B}_4\text{O}_7^{2-}} = -500000$
	$\text{B}_2\text{O}_2^{2+} L_{\text{Ba}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{B}_2\text{O}_2^{2+}: \text{B}_4\text{O}_7^{2-}} = -20000$
	$L_{\text{Ba}^{2+}, \text{Fe}^{3+}: \text{B}_4\text{O}_7^{2-}} = 0$
	$L_{\text{Fe}^{3+}, \text{B}_2\text{O}_2^{2+}: \text{B}_4\text{O}_7^{2-}} = 0$

BaO–PbO–Fe ₂ O ₃ – B ₂ O ₃	$L_{Ba^{2+}, Fe^{3+}: O^{2-}, B_4O_7^{2-}} = 0$
	$L_{Ba^{2+}, Pb^{2+}: O^{2-}, B_4O_7^{2-}} = 0$
	$L_{Fe^{3+}, Pb^{2+}: O^{2-}, B_4O_7^{2-}} = 0$

**Приложение Б. Письма и акты об использовании результатов
диссертационной работы**

Б1. Письмо ООО «ЛЕА»

ООО «ЛЕА»

630060 г. Новосибирск, ул. Зеленая горка, 1/3, тел/факс: (383) 306-63-88
ОГРН 1025403656750; ИНН 5408108923, КПП 540801001; ОКПО 16921601

г. Новосибирск

10 октября 2017 г.

Уважаемый Денис Александрович,

Настоящим письмом подтверждаю, что полученные результаты Вашей докторской диссертации на тему «Физико-химические основы получения монокристаллических материалов на основе гексагональных ферритов для применения в электронике сверхвысоких частот» планируется использовать в нашей научно-исследовательской разработке системного подхода, сочетающего моделирование диаграмм состояния и рост монокристаллов.

Директор ООО «ЛЕА»



Веденяпин В.Н.



Общество с ограниченной ответственностью
«АРГУС-ЭТ»

Благodatная ул., д 2, Санкт-Петербург, 196128

Тел/Факс: +7 (812) 337-20-69. E-mail: director@arguset.com. WWW: <http://www.arguset.com>



«УТВЕРЖДАЮ»



Генеральный директор
ООО «Аргус-ЭТ»

Е.С. Редько

" _____ 2017 г.

А К Т

об использовании результатов
докторской диссертационной работы
Винника Дениса Александровича

Комиссия в составе: председатель Редько Евгений Семенович, к.т.н., генеральный директор; члены комиссии: Редько Олег Евгеньевич, директор по развитию, Падди Алексей Николаевич, начальник НПК-2 составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы «Физико-химические основы получения монокристаллических материалов на основе гексагональных ферритов для применения в электронике сверхвысоких частот» использованы в проекте «Разработка вентиля для сверхвысоких частот» при разработке элемента электроники сверхвысоких частот в виде объектов – монокристаллов алюминий замещенного гексаферрита бария. Использование указанных результатов позволяет создать микроволновый вентиль с рабочей частотой 78,5 ГГц, полосой пропускания 1,6 ГГц на уровне -3дБ от максимального значения вносимых потерь.

Начальник НПК-2

А.Н. Падди

Директор по развитию

О. Е. Редько

БЗ. Акт ООО «Часкомплект»
Общество с ограниченной ответственностью

П Р И Б О Р

456940 г. Куса, Челябинской обл., ул. Бубнова, 11, т/ф (351-54) 3-40-44
e-mail. kusa_pribor@pisem.net
ИНН 7434003134 КПП 743401001
р\сч 40702.810.972150101039
в Отделении № 8597 Сбербанка России г. Челябинск
БИК банка 047501602
К\сч 30101810700000000602

Директор
ООО «ПРИБОР»
В.К. Плотников
30.08.2017 г.



АКТ

об использовании результатов докторской диссертационной работы

Винника Дениса Александровича

Комиссия в составе :

Председатель Брябрин Андрей Александрович – заместитель директора

Члены комиссии Телегин Владимир Николаевич – старший инженер технолог, Пургин Виктор Леонидович – главный конструктор, Кулаков Евгений Алексеевич – инженер технолог

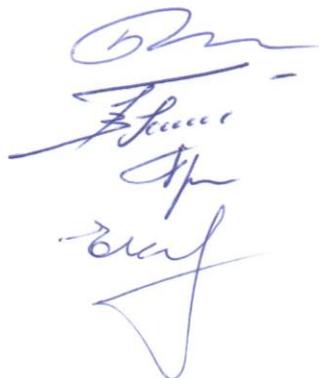
Кусинское ООО «ПРИБОР» специализируется на прецизионной механической обработке различных материалов: синтетического корунда, керамики, ситалла, магнитных материалов и др. которые применяет в производстве часовых, приборных и технических камней, различного вида опор. Основные потребители данной продукции – часовые и приборостроительные предприятия, медицина, нефтегазовая отрасль, предприятия Росатома и ВПК, а также предприятия ближнего и дальнего зарубежья.

В настоящее время актуальным направлением материаловедческих исследований является модифицирование свойств функциональных материалов. Работа Винника Дениса Александровича по праву может быть отнесена к данному направлению.

Настоящий акт составлен о том, что материалы, полученные в результате проведенных Диссертационного исследования по теме «Физико-химические основы получения монокристаллических материалов на основе гексагональных ферритов для применения в электронике сверхвысоких частот», представленного на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 физическая химия, представляют несомненный практический интерес и могут быть использованы в деятельности ООО «ПРИБОР» при изготовлении элементов устройств СВЧ электроники – сферических и полосковых резонаторов.

Председатель комиссии

Члены комиссии :



А.А. Брябрин

В.Н. Телегин

В.Л. Пургин

Е.А. Кулаков

Б4. Акт НПО «Исток» имени А.И. Шокина

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«ИСТОК» ИМЕНИ А.И. ШОКИНА»



Вокзальная ул., д.2а, г. Фрязино, Московская область, Россия, 141190; тел.: +7 (495) 465-86-66, факс: +7 (495) 465-86-86
www.istokmw.ru, E-mail: info@istokmw.ru; ОГРН 1135050007400, ИНН 5050108496

«13» ноября 2017 г. № 209/1566

на № _____ от « _____ » _____ 2017 г.

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель генерального директора-
директор по научной работе

Щербаков С.В.



11 2017 г.

АКТ

об использовании результатов
докторской диссертационной работы
Винника Дениса Александровича

Комиссия в составе:

Председатель

члены комиссии:

Налогин А.Г., начальник НПК-9,

Пашков А.Н., главный технолог,

Алексеев А.А., начальник сектора

Мясников А.В., ведущий инженер-конструктор

составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы «Физико-химические основы получения монокристаллических материалов на основе гексагональных ферритов для применения в электронике сверхвысоких частот», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 физическая химия, представляют практический интерес и могут быть использованы в деятельности АО «НПП «Исток» имени Шокина» при разработке и производстве элементов и устройств электроники сверхвысоких и крайне высоких частот в виде монокристаллических пластин гексаферритов с необходимыми функциональными характеристиками (намагниченностью, полем анизотропии, коэрцитивной силы). Использование результатов работы позволит улучшить рабочие характеристики некоторых производимых СВЧ-приборов. В частности, может способствовать расширению

рабочего диапазона частот и снижению массогабаритных характеристик ферритовых микрополосковых развязывающих приборов.

Исследовательские работы, проведенные в АО «НПП «Исток» им. Шокина» по применению монокристаллических одноосных гексаферритов (типа «легкая ось») с полем анизотропии (5,5-8,0) кЭ в качестве материала подложек микрополосковых циркуляторов в диапазоне частот (10-20) ГГц, показали возможность уменьшения габаритных размеров не менее чем в 2 раза по сравнению с микрополосковыми приборами на подложках из поликристаллических феррогранатов. Циркуляторы имели электрические параметры приемлемые для практического применения (1/20) дБ в полосе рабочих частот (3-5)%.

Председатель комиссии



Налогин А.Г.

Члены комиссии:




Пашков А.Н.

Алексеев А.А.



Мясников А.В