

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет
(Национальный Исследовательский Университет)»



на правах рукописи

Машковцева Любовь Сергеевна

**ПОЛУЧЕНИЕ, ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ
СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ
ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ**

Специальность: 02.00.04 «Физическая химия»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор
Михайлов Геннадий Георгиевич

Челябинск – 2017

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Свойства, структура и применение гексаферрита бария.	
Аналитический обзор литературы.....	9
1.1 Кристаллическая и магнитная структура гексаферрита бария.....	9
1.2 Свойства и применения гексаферрита бария.....	12
1.3 Методы получения гексаферрита бария.....	17
1.3.1 Золь-гель технологии.....	18
1.3.2 Метод гидротермальных реакций.....	19
1.3.3 Соосаждение.....	21
1.3.4 Керамический метод.....	21
1.3.5 Выращивание гексаферрита бария из раствора.....	23
1.4 Замещение гексаферрита бария. Получение твёрдых растворов на основе гексаферрита бария.....	28
1.5 Постановка целей и задач. Обоснование выбора легирующих элементов.....	41
Глава 2. Экспериментальное получение монокристаллов частично замещённого гексаферрита бария.....	43
2.1 Устройство печи.....	43
2.2. Получение гексаферрита бария и твёрдых растворов на его основе....	45
2.2.1 Получение гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	45
2.2.2. Получение твёрдого раствора гексаферрита бария, частично замещённого титаном: $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$	47
2.2.3 Получение твёрдого раствора гексаферрита бария, частично замещённого цинком $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$	49
Глава 3. Исследование состава, структуры и свойств частично замещённых титаном монокристаллов гексаферрита бария.....	51
3.1 Изучение химического состава полученных образцов.....	51
3.2 Исследование кристаллической структуры материалов.....	53
3.3 Исследование магнитных свойств.....	59

3.3.1 Калориметрическое исследование	59
3.3.2 Намагниченность насыщения	68
3.4 Структура частично замещённого титаном гексаферрита бария.....	73
3.4.1 Магнитная структура полученных образцов	75
Глава 4. Исследование состава, структуры и свойств частично замещённых цинком монокристаллов гексаферрита бария	78
4.1 Изучение химического состава образцов гексаферрита бария, замещённого цинком	78
4.2 Исследование кристаллической структуры монокристаллов гексаферрита бария, замещённого цинком.....	80
4.3 Исследование магнитных свойств.....	84
4.3.1 Калориметрическое исследование	84
4.3.2 Намагниченность насыщения	90
Основные результаты и выводы	94
Список литературы	95

Введение

Актуальность работы. Интерес к гексаферриту бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, открытому в середине 20 века, остается повышенным благодаря его уникальной структуре и свойствам. Этому материалу характерны высокая анизотропия, коррозионная и химическая стойкость, высокие значения температуры Кюри (около $450\text{ }^{\circ}\text{C}$) и намагниченности насыщения (64 эме/г). Благодаря этим функциональным характеристикам гексаферрит бария востребован для изготовления магнитных и магнито-оптических устройств, а также элементов устройствах электроники сверхвысоких частот (ферритовые поглотители электромагнитных волн, антенны, сердечники, элементы памяти) [1–4].

К настоящему времени разработан ряд методов, обеспечивающих получение ферритов с контролируемой структурой и свойствами. Среди них можно выделить: золь-гель метод [5,6], метод гидротермальных реакций [7], керамический метод [8,9], метод соосаждения [10]. Однако большая часть развивающихся сегодня методов предназначена для получения микро и нанопорошков, в то время как объекты исследований в виде объемных монокристаллов имеют больший спектр потенциальных применений. Низкая плотность дефектов именно таких материалов обеспечивает возможность создания устройств электроники с узким диапазоном рабочей частоты. что особенно важно для обеспечения стабильной работы современных систем.

Анализ литературы показывает, что выращивание из раствора является эффективным методом создания объемных монокристаллов, в том числе гексаферрита бария [11-13]. Однако актуальным требованием современной техники является не только создание материалов высокого качества, но и все более актуальной проблемой становится обеспечение возможности регулирования и оптимизации его функциональных характеристик. Распространенным способом решения этой задачи является модифицирование структуры материалов путем частичного замещения ионов кристаллической решетки. Специалистами в данной области опубликовано

множество работ по созданию и изучению свойств модифицированных структур на основе гексаферрита бария. Однако доля работ, где объектами исследования выступают монокристаллы, крайне мала.

Это делает актуальным создание объемных монокристаллических материалов с модифицированной структурой. В представленной работе для обеспечения контролируемого изменения свойств монокристаллов твердых растворов на основе гексаферрита бария в качестве замещающих железо ионов применяли титан и цинк, которые имеют нулевой магнитный момент и, согласно литературным сведениям, позволяют варьировать магнитные свойства в широких пределах наиболее эффективно.

Цель диссертационного исследования – установить физико-химические параметры, обеспечивающие гарантированное получение монокристаллов твердых растворов на основе гексаферрита бария. Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**.

1. Создать экспериментальную установку для получения монокристаллов гексаферрита бария.
2. Провести необходимые расчёты химического состава раствора для получения частично замещённых монокристаллов гексаферрита бария.
3. Провести серию экспериментов по разработке технологии выращивания монокристаллических материалов гексаферрита бария с различной степенью замещения титаном.
4. Провести серию экспериментов по получению монокристаллических материалов гексаферрита бария с различной степенью замещения цинком.
5. Провести комплексное исследование состава, структуры и свойств выращенных монокристаллов:
 - 1) исследовать морфологию и химический состав экспериментальных образцов,

- 2) провести рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ частично замещённых образцов гексаферрита бария,
- 3) установить температуру Кюри частично замещённых образцов гексаферрита бария,
- 4) измерить намагниченность насыщения экспериментальных образцов.

Научная новизна раскрывается в следующих положениях

1. Впервые предложен и реализован метод выращивания из раствора замещённых титаном и цинком монокристаллов гексаферрита бария. Определены параметры процесса роста: состав питающего раствора, температура, время гомогенизации и скорость охлаждения.

2. Комплекс физико-химических параметров, обеспечивающий стабильное получение объёмных монокристаллов легированного ионами титана и цинка гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12-x}\text{Me}_x\text{O}_{19}$ при $x(\text{Ti})$ – до 1,3, $x(\text{Zn})$ – до 0,065.

3. Впервые установлены зависимости изменения структуры и свойств объёмных монокристаллов легированного ионами титана и цинка гексаферрита бария от степени замещения: параметры кристаллической решётки, температура Кюри, намагниченность насыщения.

Методы исследования. Для решения поставленных в работе задач применяли комплексный подход, сочетающий известные экспериментальные методы и собственные разработки:

- Для получения монокристаллов легированного гексаферрита бария применяли метод выращивания из раствора.
- Для изучения структуры кристаллической решётки полученных образцов применяли метод порошковой дифрактометрии.

- Данные о составе и поверхности экспериментальных образцов получили с помощью сканирующей растровой электронной микроскопии.
- Температуру фазового перехода оценивали при помощи метода дифференциальной сканирующей калориметрии.
- Магнитные свойства оценивали при использовании метода вибрационной магнитометрии.

Достоверность результатов подтверждается их воспроизводимостью. Исследования производились на современном научном оборудовании с использованием статистических методов обработки экспериментальных данных.

Результаты исследований были опубликованы в отечественных и зарубежных журналах. На их основе были сделаны доклады на специализированных российских и международных конференциях.

Положения, выносимые на защиту:

1. Методика получения объёмных монокристаллов, легированных титаном и цинком.
2. Зависимость параметров кристаллической решётки объёмных монокристаллов, легированных ионами титана и цинка, от степени замещения.
3. Влияние степени замещения на свойства объёмных монокристаллов гексаферрита бария, легированного титаном и цинком.
4. Распределение ионов титана в матрице гексаферрита бария при степени замещения $x = 0,78$.

Структура и объём диссертации

Диссертационная работа включает в себя введение, обзор литературных данных, главу с описанием эксперимента и две главы с обсуждаемыми результатами. Также в работу входит выводы, заключение и список цитируемой литературы.

Общий объём работы составляет 115 страниц, из них 33 рисунка и 25 таблиц. Список литературы содержит 156 наименований.

Глава 1.

Свойства, структура и применение гексаферрита бария. Аналитический обзор литературы

1.1 Кристаллическая и магнитная структура гексаферрита бария

Гексаферрит бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ имеет структуру магнетоплюмбита, которая была описана в работах [15-19]. Решётка принадлежит к $R\bar{6}_3/mmc$ пространственной группе. Параметры кристаллической ячейки гексаферрита бария составляют $a = 5,89\text{Å}$, $c = 23,17\text{Å}$. Соотношение между характерной шириной и высотой кристаллической решётки равно 3,93. Такое соотношение указывает на сильную кристаллическую анизотропию и, как следствие, одноосную магнитную анизотропию в материале вдоль оси c [20].

Гексагональная решетка состоит из десяти слоёв крупных ионов кислорода. Четыре последовательных слоя содержат ионы железа, а в каждом пятом наряду с тремя ионами кислорода присутствует ион бария. Структуру условно делят на R - и S -блоки. S -блок представляет собой шпинель, имеет состав $(\text{Fe}_6\text{O}_8)^{2+}$ и содержит 2 слоя с ионами кислорода. R -блок, содержащий слой с ионом бария, в совокупности с примыкающими сверху и снизу соседними слоями, состоящими из ионов кислорода, образует гексагональную упаковку и имеет состав $(\text{BaFe}_6\text{O}_{11})^{2-}$. На рис. 1.1 схематично приведена структура гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [21].

Таким образом, кристаллическую структуру можно представить в виде чередующихся блоков RSR^*S^* , где R^* и S^* представляют собой R - и S -блоки соответственно, повёрнутые в пространстве на 180° относительно оси c . В подобной структуре ионы железа занимают три различных положения. В шпинельной S -структуре находятся два иона в тетраэдрических узлах и четыре – в октаэдрических. В гексагональной R -структуре пять ионов железа занимают октаэдрические узлы и один ион находится в пространственном положении тригональной бипирамиды.

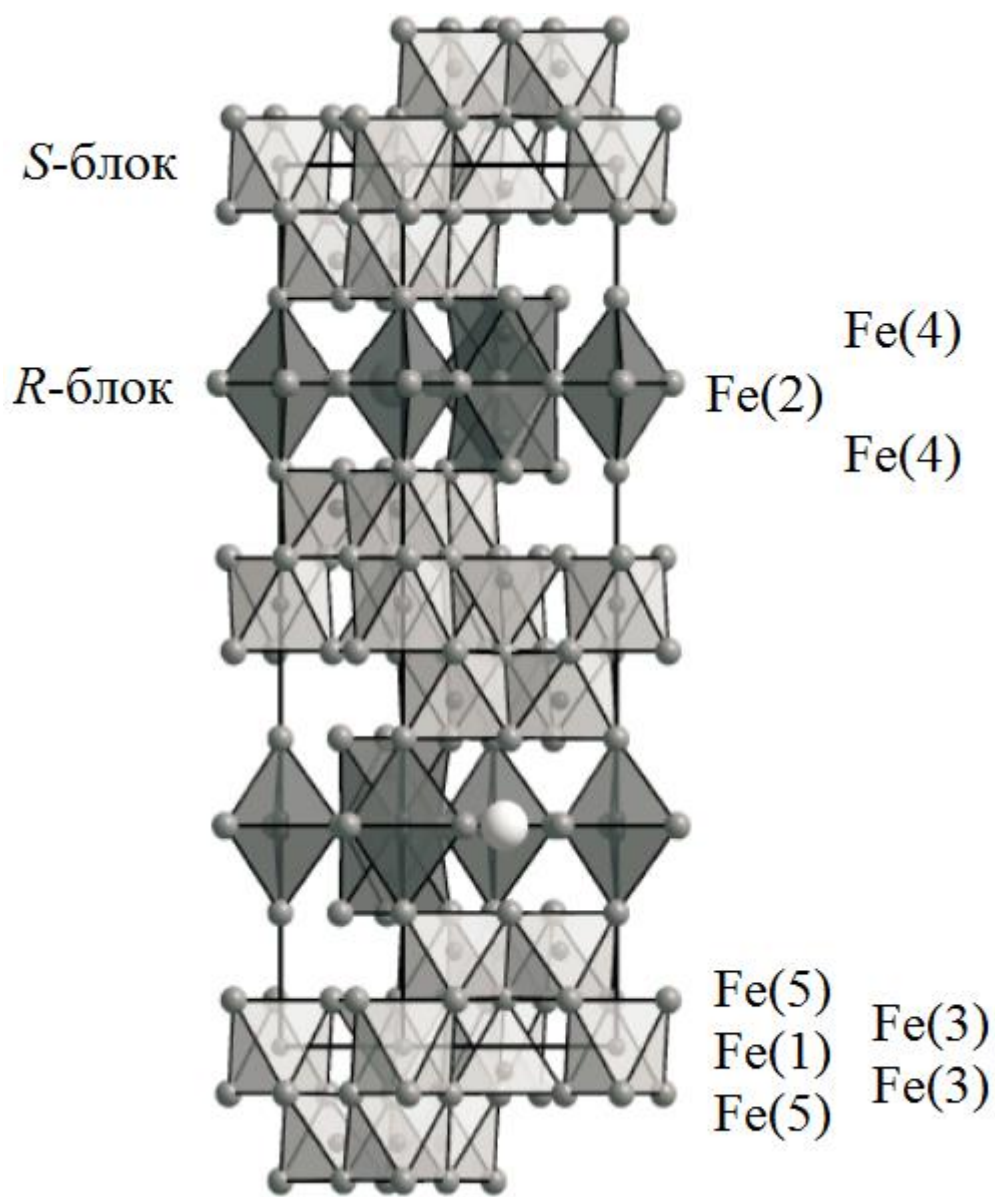


Рисунок 1.1. Структура гексаферрита бария

В решётке гексаферрита бария спины ферромагнитного железа направлены вдоль оси c , при этом, ориентированы они в разные стороны (рис. 1.2). Так, спины ионов в тетраэдрических узлах и спины двух ионов в октаэдрических узлах антипараллельны. Остальные спины имеют параллельную ориентацию (табл. 1.1).

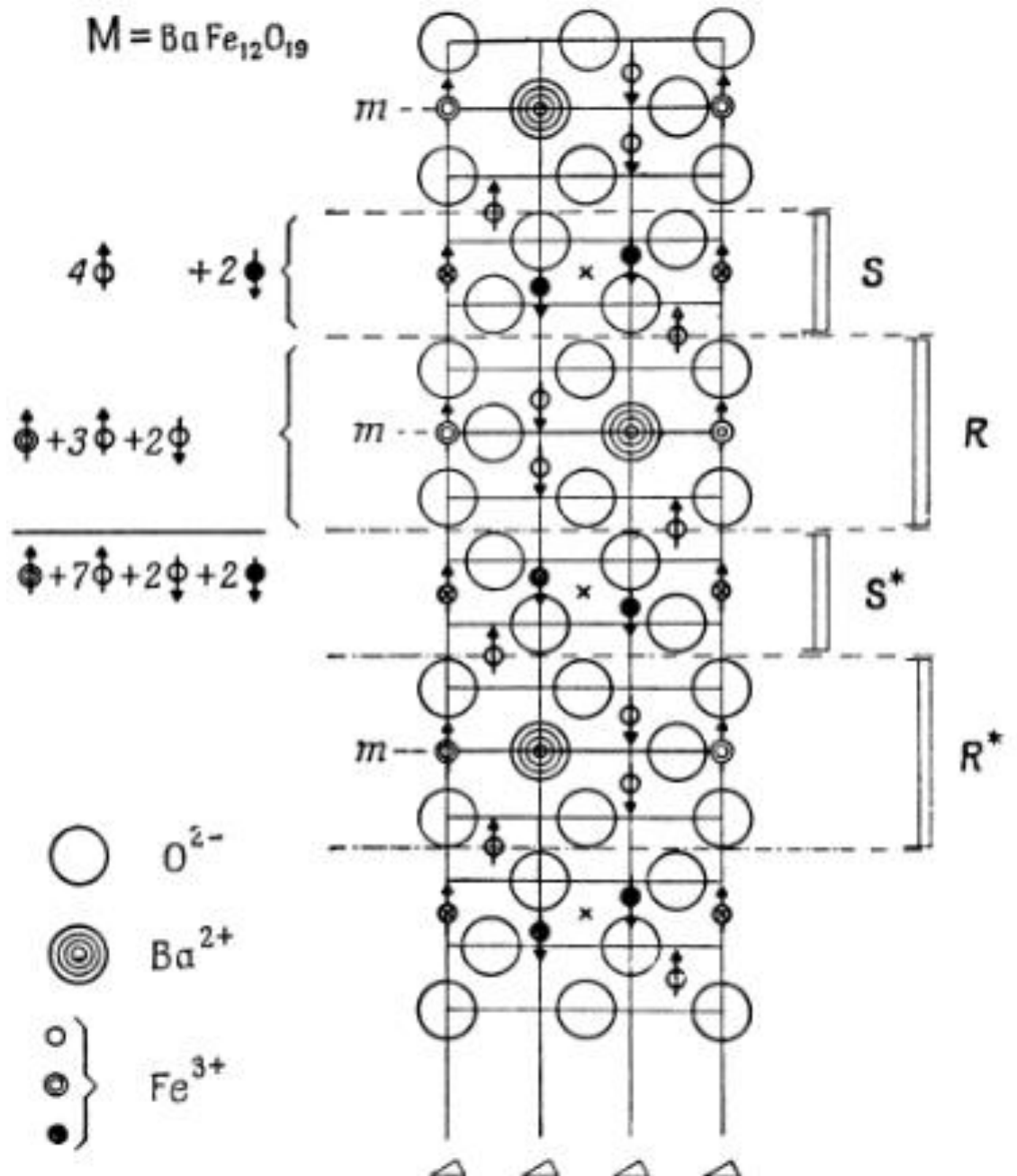


Рисунок 1.2. Магнитная структура гексаферрита бария

Таблица 1.1. Распределение магнитных ионов железа в структуре гексаферрита бария.

Тип блока	Ионы в тетраэдрических узлах	Ионы в октаэдрических узлах	Ионы с пятикратной координацией (тригональная бипирамида)
R	-	3 $\uparrow\phi$ 2 $\downarrow\phi$	$\uparrow\phi$
S	2 $\downarrow\bullet$	4 $\uparrow\phi$	-

В гексаферрите бария ионы железа в узлах Fe(1), Fe(2) и Fe(5) образуют основную магнитную подрешётку, которая даёт положительный вклад в общую намагниченность образца. Магнитную структуру элементарной ячейки гексаферрита бария можно определить как $\overleftarrow{3Fe^{3+}} - \overrightarrow{2Fe^{3+}} + \overrightarrow{Fe^{3+}} - \overleftarrow{2Fe^{3+}} + \overrightarrow{4Fe^{3+}}$. Для гексаферрита бария все ионы имеют магнитный момент, равный пяти магнетонам Бора μ_B , поэтому намагниченность в расчёте на формульную единицу равна $(3-2+1-2+4) \cdot 5\mu_B = 20\mu_B$ [21].

1.2 Свойства и применения гексаферрита бария

Гексаферрит бария как ферромагнитный материал нашёл своё применение не только в катушках индуктивности, сердечниках и антеннах, но и в радиоэлектронике, элементах памяти, поглотителях электромагнитных волн и в нанотехнологиях. Он является одним из самых перспективных магнитных материалов. Вопросам синтеза и изучения свойств гексаферрита бария посвящено большое количество работ.

Активное изучение физико-химических свойств гексаферрита бария и способов его получения началось в середине 20 века [13]. Свойства основной матрицы на сегодняшний день изучены достаточно хорошо. Гексаферрит

бария обладает такими свойствами как ударостойкость, химическая стабильность, ферромагнетизм. Возрастающий в последнее время интерес к этому материалу связан с его применимостью в СВЧ-устройствах [22].

Гексаферрит бария применяют в качестве постоянного магнита [23-25], в том числе для нужд электроники [6,26-28,], а также в микроэлектронике [29], в том числе при создании толстых [10,30,31] и тонких плёнок [2,32-37]. Обширные исследования направлены на производство тонких плёнок феррита бария с целью их использования для продольной и перпендикулярной записи информации [32,38]. Феррит бария благодаря своим свойствам незаменим как материал для магнитных покрытий [33]. Его широко применяют в микроволновых устройствах с автоматическим смещением, например, в циркуляторах (многополюсных магнитах для направленной передачи энергии электромагнитных колебаний радиочастотного и оптического диапазонов), фазовращателях, загорающих фильтрах, в устройствах записи информации [34,39-41], а также в ленточных носителях [42]. Структура и магнитные свойства гексаферрита бария делают его незаменимым в приборах, работающих на миллиметровых (и микроволновых) длинах волн [43,44]. На основе гексаферрита бария создают устройства, работающие при постоянном и переменном токе, с прямой и обратной, линейной и нелинейной связью [30].

Большое значение удельного сопротивления позволяет использовать феррит бария при работе на высоких частотах [31]. Он является перспективным материалом для спино-волновых устройств [45]. Гексаферрит бария проявляет свойства одноосной магнитной анизотропии, имеет большое значение намагниченности насыщения и высокую температуру Кюри, что позволяет применять его в приборах, работающих в условиях повышенной температуры. Большое значение коэрцитивной силы делает его незаменимым в сильных магнитных полях [4,46-57]. Эти свойства делают его незаменимым для записи информации высокой плотности [58], а также при создании покрытий, поглощающих микроволновое излучение [59].

востребован для использования в микроволновых поглотителях благодаря малым потерям на микроволновой полосе частот [38,44,60].

Наиболее широким и перспективным направлением применения гексаферрита бария является СВЧ-техника: ферриты выполняют функции высокочастотных резонаторов, нелинейных элементов, гиротропных и замедляющих сред. Сердечники из монокристаллов служат для записи и воспроизведения информации. Магнитные «пузырки», которые представляют собой отдельные домены, являются носителями информации в интегральных схемах на основе монокристаллических пластин и плёнок [21].

Намагниченный до насыщения феррит при воздействии гармонического сигнала в динамическом отношении подобен колебательному контуру. Колебательные свойства переменной намагниченности ферромагнитных кристаллов используют для синтеза резонансных систем, например для перестраиваемых гиромагнитных фильтров. Основным элементом гиромагнитного фильтра является монокристаллический резонатор, собственная частота которого определяется только формой и напряжённостью внешнего магнитного поля [21].

Ферритовые резонаторы имеют размеры много меньше длины волны, поэтому применение резонаторов приводит к миниатюризации резонансных систем в радиотехнике СВЧ. Линеарная зависимость резонансной частоты от напряжённости магнитного поля позволяет оперативно изменять её в широких пределах. Сверху диапазон перестройки не ограничен, однако на низких частотах внешнее магнитное поле недостаточно для намагничивания феррита до насыщения, и магнитная структура приводит к дополнительным магнитным потерям. В результате добротность резко уменьшается. В таком случае ферритовые резонаторы для низких частот должны иметь малые поля магнитной кристаллографической анизотропии. Зависимость собственной частоты резонатора от анизотропии приводит к значительной температурной зависимости собственной частоты. Компенсируют это явления подбором ориентации прибора.

Малые размеры резонаторов усложняют решение задачи электродинамической связи с внешними системами. Наиболее эффективно связь устанавливают посредством магнитных полей. Для получения сильной связи возбуждающее переменное магнитное поле концентрируют в объёме резонатора. Конструкция фильтров определяется элементами связи с внешними системами, числом резонаторов и типом связи между ними. Элементами связи могут служить короткозамкнутые отрезки передающих линий. Однако это ограничивает возможность миниатюризации фильтров. По этой причине широкое распространение получили элементы связи в виде витков и катушек. Такие фильтры применяют до частот примерно 20 ГГц. Схема простейшего фильтра приведена на рис. 1.3 [21].

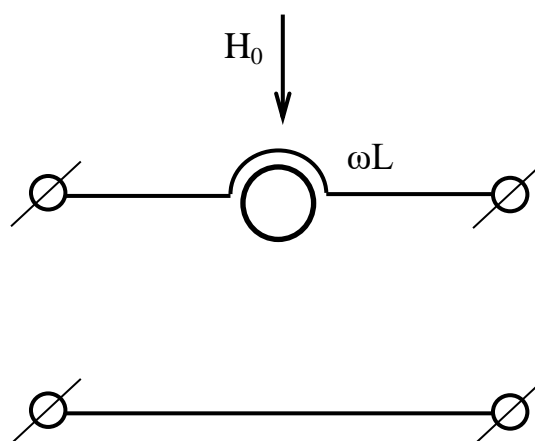


Рис. 1.3. Схема режекторного фильтра на ферритовом резонаторе

Для записи, хранения, стирания и воспроизведения звуковых и видеосигналов, а также других видов информации применяют **магнитные головки**. Головки на основе ферритов обладают большей твёрдостью и высоким удельным сопротивлением, по сравнению с металлическими аналогами. Возрастание скорости считывания информации с носителя обуславливает требования повышенной износостойкости материала. Срок службы ферритовых головок на основе поликристаллических материалов ограничен. Это связано с выкрашиванием зёрен в области магнитного зазора. А это, следовательно, приводит к ухудшению электромагнитных

параметров – частотных характеристик. Обычно поликристаллические материалы применяют в стирающих головках. Магнитные головки записи и воспроизведения информации изготавливают из монокристаллических ферритов. Применение таких материалов существенно продлевает срок службы прибора.

Ограничители мощностей пропускают сигнал малой мощности и ослабляют сигналы больших мощностей до определённого порогового значения. Нелинейные свойства ферритов позволяют применять их в качестве ограничителей мощностей в полях СВЧ. Ферритовые резонаторы, работающие в режиме совпадения основного и дополнительного резонансов, можно использовать в качестве ограничителей с низкими уровнями мощности на выходе устройства в режиме ограничения, что приводит к существенному ограничению электротрат. Такие устройства существенно отличаются от аналогов других типов малым временем восстановления, надёжностью, частотной избирательностью, большим сроком эксплуатации и возможностью регулирования уровня мощности в режиме ограничения [61].

Задачи частотно-избирательных измерений параметров сигналов СВЧ-диапазона напрямую связаны с применением твердотельных резонаторов. Измерение мощности нескольких различающихся по частоте сигналов, поступающих на вход измерительного устройства одновременно, представляет особый интерес. Для решения проблемы измерения мощности побочных излучений генераторов СВЧ создают измерители на основе перестраиваемых ферритовых резонаторов. В качестве **датчиков мощности СВЧ** используют измерительные волноводные головки и коаксиальные головки. Их преимуществами являются широкополосность и компактность.

Одним из сравнительно «молодых» направлений применения гексаферрита бария является **лечение злокачественных опухолей**. Подавление роста опухоли путем блокирования клеточного деления и индукции клеточной гибели с помощью химио- и радиотерапии является одним из стратегических направлений онкологии. Вместе с тем эти жесткие

воздействия вызывают гибель не только опухолевых клеток, но и многих жизненно важных популяций клеток организма, в результате чего сопротивляемость организма ослабевает, что может привести к метастазированию опухоли, а также рецидивированию уже удаленного опухолевого очага. В этой связи представляет особый интерес разработка новых методов сдерживания клеточного роста опухоли с использованием более щадящих физико-химических воздействий. Для реализации указанной задачи был предложен оригинальный метод лечения опухолей с помощью инфильтрации ферромагнетиком. В работах [62–64] было показано, что оптимальным является применение частиц гексаферрита бария размером 0,5-10 мкм, поскольку гексаферрит бария обладает сильным остаточным магнетизмом. Авторы предлагают имплантировать частицы в опухолевые участки органов с последующей локальной гипертермией токами сверхвысокой частоты. Исследования выявили, что использование ферритовых частиц не приводит к повреждениям здоровых тканей и изменению структуры мышц. Эксперименты на мышцах продемонстрировали уменьшение злокачественных опухолей и отсутствие метастазов в контрольной группе. Авторы указанных работ делают вывод, что применение микрочастиц гексаферрита бария даёт умеренный противоопухолевый эффект в долгосрочной перспективе.

1.3 Методы получения гексаферрита бария

Как было показано в предыдущем разделе, гексаферрит бария в монокристаллическом виде применяют в аппаратах магнитной записи, вычислительной и оптической технике и в СВЧ-приборах [21]. Одной из важнейших задач материаловедения является разработка технологии получения материала высокого качества и достаточных для конкретной технической задачи размеров.

1.3.1 Золь-гель технологии

Современные методы синтеза позволяют получать материалы микро- и наноразмеров достаточно высокой степени чистоты [5]. В последнее время широкое применение получила *золь-гель технология* [1,2,6,46,52,57,65–70]. Этот метод состоит из нескольких последовательных стадий. Сначала смешивают исходные вещества и добиваются образования золя – коллоидного раствора, в котором в жидкой или газообразной дисперсионной среде распределены капельки жидкости, пузырьки газа или мелкие твёрдые частицы размером 1–100 нм. Далее полученный раствор переводят в гель за счёт увеличения объемной концентрации дисперсной фазы одного или изменения внешних условий. Несколько последовательных процессов или один из них (гидролиз, конденсация, ультрафильтрация, старение, высушивание и термообработка) приводят к образованию контактов между частицами, что ведёт к созданию монолитного полимерного геля, в котором молекулы образуют трёхмерную упорядоченную сетку. На последнем этапе получают порошок гексаферрита бария путём быстрого нагревания (скорость нагрева: 200-300 °С/ч) до температуры от 600 до 1200 °С. Размеры частиц в зависимости от выбранного прекурсора и условий синтеза варьируются от нескольких десятков до сотен нм.

Преимуществом золь-гель метода является высокая химическая однородность получаемого материала, монофазная кристаллическая структура, возможность контроля размеров частиц и структуры пор, стехиометрический состав. Данный метод позволяет снизить энергозатраты, но самым существенным достоинством золь-гель метода являются механические свойства золь-гелей, которые позволяют применять их для получения волокон, иглолок, плёнок и композитов, которые можно нанести на подложку или которыми можно «пропитать» пористый материал. Так, например, авторам работы [1] удалось получить поликристаллические волокна гексаферрита бария. Было установлено, что характерный размер зёрен можно контролировать температурой кальцинирования.

В статье [71] исследована возможность получения гексаферрита бария, частично замещённого Ga–Cr. В качестве исходных компонентов использовали следующие вещества в стехиометрическом соотношении: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и раствор аммиака (33 %). Процесс кальцинирования проводили при температуре 1000 °С в течение 2 ч. В результате эксперимента были получены кристаллы $\text{BaFe}_{12-2x}(\text{GaCr})_x\text{O}_{19}$ ($x = 0-0,4$) размерами 30–48 нм. Рентгенографическое исследование структуры показало, что полученные материалы с различным содержанием (Ga–Cr) имели гексагональную решётку.

В работе [72] в качестве основы для получения гексаферрита бария с различной степенью замещения Co–Ti применяли карбонат бария, цитрат железа, нитрат кобальта и $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$. Порошок прекурсора предварительно нагревали при температуре 450 °С в течение 5 ч. Затем производили кальцинацию в воздушной среде в течение 5 ч при различных температурах: от 600 до 1200 °С. В результате был получен набор порошковых материалов с общей формулой $\text{BaFe}_{12-2x}(\text{CoTi})_x\text{O}_{19}$ ($x = 0-1$). Было установлено, что размер зерна зависит от температуры спекания. Так, средний размер частиц, спечённых при температуре 1100 °С, составляет 1–2 мкм, а частиц, полученных при температуре спекания 1200 °С, – 2–3 мкм. Исследование, проведённое с помощью электронного микроскопа, показало, что все частицы были однородными и имели характерную форму правильного шестиугольника.

1.3.2 Метод гидротермальных реакций

Метод гидротермальных реакций похож на золь-гелевый метод. Он основан на способности растворять в воде при высоких температурах и давлениях вещества, практически нерастворимые в обычных условиях. Синтез материалов проводят в герметичных автоклавах. Авторы работы [7] для выращивания кристаллов гексаферрита бария применяли водные суспензии $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\alpha\text{-FeOOH}$. Автоклавы с экспериментальным раствором нагревали со скоростью 2–3 °С/мин до температуры от 260 до

325 °С и давлении примерно 8 атм. Полученные образцы промывали раствором HCl. Получившийся порошок высушивали при температуре 110 °С. В результате исследования серии экспериментальных образцов было выявлено, что оптимальная температура синтеза составляет 315 °С, а давление паров – от 98 до 110 атм, время выдержки – примерно 20 ч. В таких условиях авторы получили монокристаллы гексаферрита бария микроразмеров с характерным гексагональным габитусом, линейная длина составила около 1 мкм, толщина – 0,1 мкм.

Гидротермальный процесс позволяет получить кристаллы гексаферрита бария пластинчатой формы [73]. Для создания исходной матрицы использовали $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в соотношении 0,054 г и 0,487 г соответственно, растворённые в дистиллированной воде (21 мл) и щёлочи КОН (4 г). Полученный раствор помещали в автоклав из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием и выдерживали при температуре 220 °С в течение 24 ч. Затем печь выключали и охлаждали до комнатной температуры. Магнитные ультрадисперсные частицы отделяли магнитной сепарацией и промывали дистиллированной водой, спиртом и 10 %-ым раствором уксусной кислоты. Размер пластинок гексаферрита бария составил несколько мкм. В работе [48] в качестве основы для гексаферрита бария использовали те же вещества, однако рабочий раствор подвергали микроволновому нагреву с скоростью 10 °С/мин, выдерживали при 200 °С в течение 30 мин и затем охлаждали до комнатной температуры. Синтез проводили в аргоновой атмосфере, повышая давление от 5 до 10 МПа по мере микроволнового нагрева. В результате были получены пластинчатые монокристаллы гексаферрита бария размерами 500–1100 нм.

В работе [74] проводили синтезирование гексаферрита бария при тех же условиях: нагревали до температуры 220 °С со скоростью 3 °/мин, время выдержки составило 24 ч. Однако в качестве исходных компонентов применяли $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и NaOH. В результате был получен

порошок гексаферрита бария. Частицы представляли собой шестигранники размерами несколько сотен нм и толщиной около 15 нм.

Преимуществом метода гидротермальных реакций является возможность синтеза кристаллов веществ, нестабильных вблизи температуры плавления. В качестве недостатков стоит отметить дороговизну оборудования и невозможность наблюдения за кристаллами в процессе роста.

1.3.3 Соосаждение

Метод соосаждения связан с явлением выпадения осадка при вступлении в реакцию солей с основаниями [10,25,56,75–79]. Для получения гексаферрита бария обычно применяют соли $BaCl_2$ и $FeCl_3$ [10, 77]. В работе [10] в качестве растворителя использовали $Na_2CO_3/NaOH$. Мольное соотношение Fe/Ba составило 11:1 и 14:1. pH раствора поддерживали равным 11, 12 и 13. Спекание производили при температуре 850 °C. Далее полученный гексаферрит бария наносили тонкой плёнкой на специальную подложку. В ходе эксперимента выявили, что при соотношении 11:1 Fe/Ba размеры зёрен больше, чем при соотношении 14:1. Также выяснили, что увеличение значения pH ведёт к увеличению размера кристаллов. Авторы предлагали применять полученные тонкие плёнки как широкополосные поглотители (8,2 – 11 ГГц).

В работе [78] в качестве исходных компонентов для получения гексаферрита бария использовали нитрат железа, ацетат бария и гидроксид натрия. Соотношение Fe/Ba составило 12:1. Температуру кальцинирования варьировали от 700 до 1150 °C. Размер кристаллов составил несколько мкм, было показано, что он напрямую зависит от температуры нагрева: при повышении температуры увеличивался средний размер частиц.

1.3.4 Керамический метод

Часто для получения магнитных кристаллов гексаферрита бария применяют керамический метод. Он состоит в нагревании смеси оксида железа и карбоната бария в необходимой пропорции. Полученный в

результате порошок перемалывают до мелкодисперсного состояния и спекают в различных формах. Такой метод требует длительного воздействия высокой температурой на рабочую смесь. Характерный размер зёрен не превышает нескольких десятков мкм [8].

В работе [9] проводили синтезирование керамическим методом гексаферрита бария, частично замещённого алюминием. На первом этапе авторы получили гексаферрит бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ из оксида железа Fe_2O_3 и карбоната бария BaCO_3 . Вещества предварительно смешивали и механически перетирали до однородного состояния. Затем производили нагрев полученной массы в течение 9 ч при температуре 1100 °С. В результате получили кристаллы гексаферрита бария размером 200–300 нм. На втором этапе к исходной смеси добавляли оксид алюминия Al_2O_3 в различной концентрации. Выявили, что при увеличении концентрации алюминия в решётке кристаллов их форма становится стержнеобразной, что говорит о влиянии ионов-допантов на форму и структуру материалов.

Авторы работы [80] провели частичное замещение ионами Ru–Zn и Ru–Co гексаферрита бария. В качестве исходных материалов применяли BaCO_3 , Fe_2O_3 , RuO_2 , $\text{ZnO/CoC}_2\text{O}_4$. Вещества смешивали в стехиометрических соотношениях и перетирали в шаровой мельнице. Затем полученный порошок прессовали в таблетки и спекали несколько часов сначала при температуре 850 °С, затем – при 1275 °С в течение 24 ч в воздушной среде. В результате был получен набор материалов с формулами $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Ru}_x\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Ru}_x\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0-0,45$). Было показано, что полученные материалы содержат единственную фазу – гексаферрит бария.

В работе [81] было показано, что небольшое количество специально подобранных примесей приводит к изменению температурного режима. Для получения гексаферрита бария в смесь из BaCO_3 и Fe_2O_3 добавляли $\text{BaCu}(\text{B}_2\text{O}_5)$ от 1 до 4 масс. %. Далее полученную шихту перетирали до однородного состояния и нагревали до различных температур: от 850 до 950 °С. Было показано, что плотность и магнитная проницаемость

полученного в эксперименте гексаферрита бария улучшаются при введении в шихту добавки $\text{BaCu}(\text{B}_2\text{O}_5)$. Размеры частиц составили 0,2–0,5 мкм.

1.3.5 Выращивание гексаферрита бария из раствора

Поскольку магнитные свойства материала напрямую зависят от микроструктурных особенностей, таких как размер зерна и распределение зёрен в материале [82], решение многих научных задач требует получения образцов в монокристаллическом виде и по возможности большого размера. Из всех известных методов только выращивание из раствора позволяет получать монокристаллы макроразмеров высокой чистоты и низкой плотности дефектов при температурах ниже температуры плавления вещества. При этом, добавление в шихту растворителя приводит к понижению рабочей температуры. Для получения монокристаллов гексаферрита бария в качестве исходных материалов применяют карбонат бария BaCO_3 и оксид железа Fe_2O_3 . В качестве растворителей используют различные оксиды, карбонаты и их смеси.

Так, например, авторы работ [11,12] в качестве растворителя применяли соединения системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. Эксперименты показали, что увеличение в растворе содержания оксида натрия Na_2O относительно борного ангидрида B_2O_3 приводит к увеличению концентрации фазы гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. В работе [83] проводили аналогичные эксперименты: к основному растворителю – оксиду натрия Na_2O – добавляли небольшое количество (около 5 масс. %) борного ангидрида B_2O_3 для стабилизации процесса роста монокристаллов, поскольку он позволяет понизить температуру гомогенизации, уменьшить испарение растворителя в процессе роста кристаллов и изменить вязкость раствора. Для проведения экспериментов авторы подготовили одинаковые навески, содержащие карбонат бария BaCO_3 и оксид железа Fe_2O_3 (мольное соотношение 1:6). В каждую из них в различных содержаниях были добавлены оксид натрия Na_2O и оксид бора B_2O_3 . Навески перетёрли, засыпали в платиновые тигли и нагревали до температуры 1200 °С. Время гомогенизации составило 20 ч.

Отделение кристаллов от растворителя проводили кипячением в водном растворе азотной кислоты. В результате проведения серии экспериментов были получены монокристаллы размерами от 5 до 30 мкм. Авторы получили следующие параметры кристаллической решётки: значение параметра a варьировалось от 5,8864 Å до 5,8921 Å, параметра c – от 23,1615 Å до 23,2352 Å. Содержание растворителя менее 40 % в шихте привело к образованию одной только фазы – гексаферритовой, однако полученные кристаллы имели микронные размеры. Исследование показало, что увеличение оксида натрия Na_2O до 60 масс. % в исходной шихте приводит к образованию трёх типов кристаллов: гексагональных тонких пластинок $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, парамагнитных кристаллов NaFeO_2 в форме призмы и шарообразных частиц NaFeO_2 . Авторы сделали вывод, что концентрация растворителя очень важна для процесса роста кристаллов. Она напрямую влияет на качество, фазу получаемого материала и её «чистоту».

В работе [84] проводили выращивание гексаферрита бария из системы $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$. В качестве растворителя применяли борный ангидрид B_2O_3 . Для получения гексаферрита бария использовали шихту состава, указанного в табл. 1.2. Её нагревали до температуры 1300 °С, а затем охлаждали с различной скоростью: от 1,6 до 10 °/час. При этом, исследования поверхности и состава образцов показали, что скорость охлаждения существенно не влияла на размеры полученных материалов. С помощью рентгенофазового анализа установили параметры кристаллической решётки: $a = 5,88 \text{ Å}$ и $c = 23,2 \text{ Å}$.

Таблица 1.2. Состав исходной шихты для получения гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, моль%

Вещество	B_2O_3	BaCO_3	Fe_2O_3
Состав, мол. %	13,7	56,2	30,1

Авторы статьи [85] вырастили монокристаллы легированного гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Ir}_x\text{Me}_x\text{O}_{19}$ ($\text{Me} = \text{Zn}, \text{Co}$) из раствора Bi_2O_3 . В работе были получены два вида материалов с формулами $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Ir}_x\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ ($0,3 < x < 0,7$) и $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Ir}_x\text{Co}_x\text{O}_{19}$ ($0,4 < x < 0,9$). После нагрева исходной шихты до температуры $1250\text{ }^\circ\text{C}$ производили охлаждение со скоростью $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{ч}$ до температуры $1000\text{ }^\circ\text{C}$. В эксперименте были получены монокристаллы с характерными размерами 3 мм в длину и $0,5\text{ мм}$ в толщину. Не смотря на достаточно малую скорость охлаждения, авторам не удалось избежать появления второй фазы в материале – октаэдрических шпинельных кристаллов. Более того, электронная микроскопия показала неравномерное распределение ионов-допантов по материалу. Таким образом, можно сделать вывод, что Bi_2O_3 как растворитель не подходит для синтезирования качественных монокристаллов.

Обычно в качестве раствора применяют карбонат натрия Na_2CO_3 или оксид натрия Na_2O [3,13,86,87]. В работе [3] было проведено выращивание и изучение физико-химических свойств гексаферрита бария. Соотношение исходных компонентов приведено в табл. 1.3. Компоненты были смешаны и перетёрты до однородного состояния. Массу с экспериментальным составом высыпали в платиновый тигель и нагрели до температуры $1350\text{ }^\circ\text{C}$. Время выдержки составило 12 ч . Затем были включено охлаждение со скоростью $2,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{ч}$ до температуры $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Дальнейшее охлаждение до комнатной температуры проводили в свободном режиме. Затем тигель с содержимым кипятили в водном растворе азотной кислоты. В результате были получены монокристаллы размерами около 1 см (рис. 1.4). Как видно на рис. 1.4, монокристалл имеет характерный для гексаферрита габитус (шестиугольную форму). Исследование состава и структуры показало, что полученный в работе материал имеет одну фазу, а соотношение $\text{Fe}:\text{Ba}$ соответствует формуле гексаферрита бария в пределах погрешности измерений. Поверхность материала была гладкой и блестящей.

Таблица 1.3. Состав исходной шихты для получения гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, моль% [3]

Вещество	Na_2CO_3	BaCO_3	Fe_2O_3
Состав, мол. %	26,3	10,53	63,17

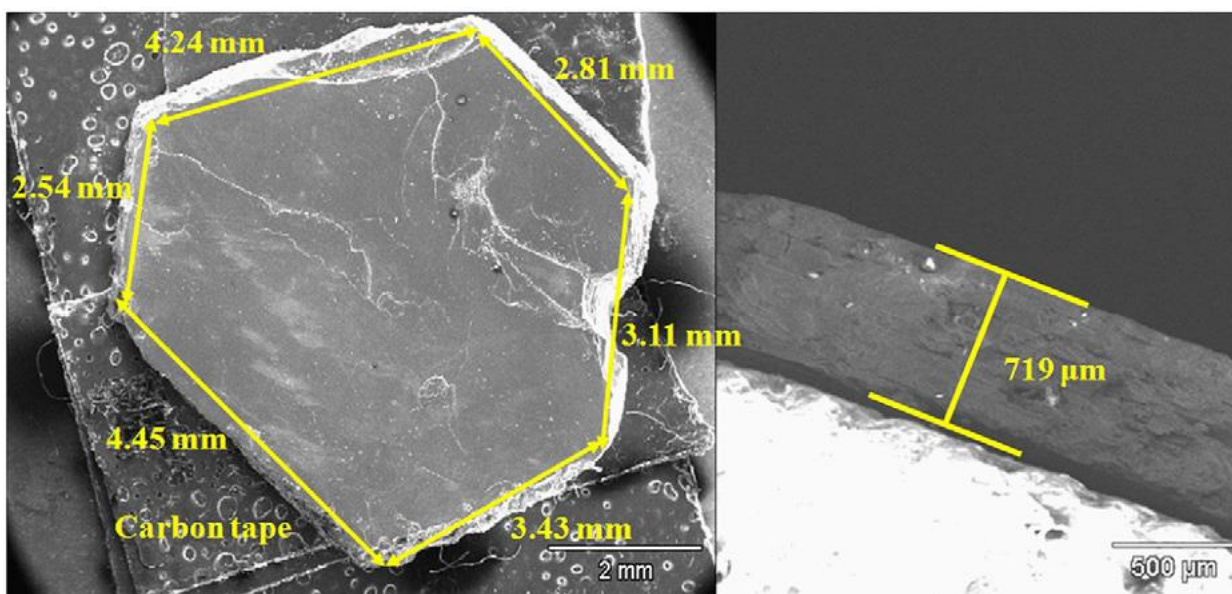


Рис. 1.4. Монокристалл гексаферрита бария [3]

Физико-химические основы кристаллизации гексаферрита бария наиболее полно и системно изучены и описаны в одной из первых работ, посвящённых выращиванию кристаллов из раствора [13]. В данной работе в качестве растворителя применяли карбонат натрия Na_2CO_3 . Авторы показали, что важнейшим фактором, влияющим на формирование фазы гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ является состав исходной шихты. В ходе проведения серии экспериментов с различным соотношением исходных материалов веществ в шихте BaCO_3 , Fe_2O_3 и Na_2CO_3 максимальная температура не превышала $1250\text{ }^\circ\text{C}$. При концентрации растворителя Na_2CO_3 более 30 мол. % в растворе образовывались преимущественно неферритовые фазы. Авторы выявили оптимальный состав для получения гексаферрита бария (табл. 1.4).

При использовании указанного состава были получены крупные хорошо сформированные кристаллы, которые хорошо отделялись от растворителя.

Таблица 1.4. Состав исходной шихты

Вещество	Na ₂ CO ₃	BaCO ₃	Fe ₂ O ₃
Концентрация, мол. %	26,3	10,53	63,17

В работе [88] провели ряд экспериментов по выращиванию гексаферрита бария из раствора. В качестве растворителя применяли оксид натрия Na₂O, концентрация которого варьировалась от 20 до 30 мол. %. Было показано, что плотность, вязкость и поверхностное натяжение уменьшаются при увеличении температуры. Исследования показали, что перенос вещества к поверхности раздела фаз, а значит, скорость выращивания кристаллов можно контролировать подбором оптимальных динамических граничных условий – скоростью вращения затравочного кристалла или тигля с раствором.

Авторы работы [89] применили твёрдофазовый синтез. В качестве основы использовали готовый гексаферрит бария BaFe₁₂O₁₉ как поликристаллическую матрицу для получения монокристаллов. В него добавили 1 масс. % BaCO₃ для ускорения процесса. Вещества были предварительно просушены при температуре 250°C в течении 5 часов и перетёрты в агатовой ступе. Было проведено три серии экспериментов: спекание проводили при температурах 1150, 1200 и 1250 °C в течении 20 ч. Скорость температуры охлаждения составила 5 °C/мин. Исследования структуры и поверхности полученных образцов показали, что оптимальной рабочей температурой для получения монокристаллических образцов является 1200 °C. Авторы предлагали применять данный метод для получения гомогенной фазы гексаферрита бария BaFe₁₂O₁₉.

Анализ литературных данных показывает, что на сегодняшний день существует множество различных методов получения гексаферрита бария. Большинство из них были разработаны за последние несколько десятилетий и позволяют получать материалы достаточной степени чистоты. Однако большинство методов позволяют получать монокристаллы микроразмеров, которые по сути представляют собой композиты и керамику [8,90,91]. А это, в свою очередь, ограничивает не только применимость материала, но и возможность корректного изучения его свойств, в первую очередь, магнитных. Также многие из них приводят к возникновению побочных фаз одновременно с основным материалом, таких как $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, BaCO_3 и BaFe_2O_4 , что совершенно недопустимо для микроэлектроники и промышленности [47].

Для получения кристаллов макроразмеров можно использовать метод выращивания из раствора. Его можно назвать самым надёжным способом получения монокристаллов феррита бария [47]. Он позволяет получать монокристаллы с упорядоченной структурой высокого качества размерами до 10 мм. В качестве растворителя наиболее целесообразным представляется использование оксида натрия Na_2O или карбоната натрия Na_2CO_3 .

1.4 Замещение гексаферрита бария. Получение твёрдых растворов на основе гексаферрита бария

К настоящему времени разработан ряд методов получения материалов. Среди них следует выделить модифицирование путём частичного замещения катионов кристаллической решётки исходной матрицы. В современной литературе данный термин называют также «легированием» или «допированием». Метод частичного замещения позволяет менять физико-химические свойства исходной матрицы, не внося существенных изменений в уже отлаженный процесс синтеза материала. Замещение также не приводит к изменению структуры решётки исходной матрицы. Чем выше степень замещения, тем большее изменение

свойств материала можно ожидать. В современной отечественной и зарубежной литературе увеличивается количество работ, связанных с легированием гексаферрита бария. Связано это с тем, что гексаферрит бария является широко востребованным техническим материалом, который можно синтезировать множеством хорошо отработанных методов.

Как правило, большую степень замещения позволяют достичь ионы, которые имеют ту же валентность, что и ионы исходной матрицы. Так, например, ионы трёхвалентного алюминия Al^{3+} входят в решётку и замещают ионы трёхвалентного железа Fe^{3+} . Легирование приводит к изменению свойств материала [15,92]. В работе [92] проводили синтезирование и изучение свойств легированного алюминием гексаферрита бария $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$. Было показано, что применение керамического метода позволяет получать образцы с высокой степенью замещения ($x = 3,5$). Из табл. 1.5 видно, что при увеличении концентрации легирующего иона в решётке уменьшается намагниченность насыщения. Авторы работы [93] проводили исследование стержнеобразных монокристаллов, легированных ионами алюминия Al^{3+} , полученных методом зонной плавки. Общую формулу полученных образцов они описывают как $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$, где x варьируется от 0 до 2. Исследования магнитных свойств показывают, что с увеличением x намагниченность насыщения M_s уменьшается.

Монокристаллы гексаферрита бария, легированные ионами алюминия Al^{3+} , можно использовать в создании композитов для применения их в устройствах микроэлектроники [94]. В работе [95] установлено, что при повышении концентрации ионов алюминия в матрице гексаферрита бария уменьшаются параметры кристаллической ячейки. Как видно (табл. 1.5), при увеличении x намагниченность насыщения уменьшается $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$. При сравнении данных из различных работ можно видеть, что для одной и той же степени замещения x , намагниченность насыщения различна.

Таблица 1.5. Магнитные свойства кристаллов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$

x	0	0,25	0,5	0,75	1	1,5	2,5	3,5
M_s , эме/г [92]	61,204	-	57,587	-	-	49,739	42,213	28,933
M_s , эме/г [95]	38,567	32,731	30,874	26,853	21,732	-	-	-
M_s , эме/г [96]	51.43	-	43.21	-	38.18	28.32	-	-

В работе [96] описано легирование гексаферрита бария алюминием Al^{3+} в диапазоне x от 0,5 до 1,5. Авторы измерили параметры кристаллической ячейки и магнитные свойства. Как видно из табл. 1.5, с увеличением концентрации легирующего элемента x параметры кристаллической ячейки a и c уменьшаются. Из приведённых данных видно, что монокристаллы с близкой степенью замещения x в соединении $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ имеют различные значения намагниченности [15,92,97]. Это говорит о том, что свойства материалов и их структура напрямую зависят от способа получения. Можно отметить общее влияние ионов-допантов на исходную матрицу: замещение парамагнитным алюминием Al^{3+} , имеющим меньший ионный радиус по сравнению с Fe^{3+} , приводит к уменьшению параметров решётки и уменьшению намагниченности насыщения. Из сравнительной табл. 1.5 видно, что полученные разными методами материалы с одинаковой формулой $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ проявляют разные физические свойства.

Трёхвалентными ионами хрома Cr^{3+} также активно замещают ионы железа Fe^{3+} в гексаферрите бария [97–101]. Анализ работ показывает, что достижимая степень замещения ионами хрома Cr^{3+} составляет $x = 2$. В работе [102] золь-гель методом были получены кристаллы $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 1$). В

качестве исходных компонентов авторы использовали нитраты бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и хрома $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$. Исследования показали, что с ростом x параметры кристаллической ячейки уменьшились, поскольку ионный радиус хрома Cr^{3+} ($0,63 \text{ \AA}$) меньше ионного радиуса железа Fe^{3+} ($0,67 \text{ \AA}$) [102]. Введение в решётку парамагнитных ионов хрома приводит к существенному уменьшению намагниченности насыщения. Следует отметить, что материалы с одинаковой формулой $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$, полученные одинаковыми методами, могут демонстрировать различные свойства. В работе [100] гексаферрит бария, частично замещённый хромом, был также получен золь-гель методом, как и в упомянутой работе [102]. Однако в качестве исходных компонентов применяли другие вещества (BaCO_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Максимальная степень замещения составила $x = 0,8$. В обеих работах было показано, что полученные материалы имеют структуру гексаферрита бария. В табл. 1.6 приведены значения намагниченности насыщения. Как видно, даже при одинаковой степени замещения x разница в свойствах оказывается существенной.

Таблица 1.6. Сравнительные данные для намагниченности насыщения (еме/г) $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$

x	0	0,5	0,75	0,8
M_s [102]	40,443	36,640	13,491	-
M_s [100]	68	52	-	43

В работе [99] были получены кристаллы гексаферрита бария, легированные ионами хрома, методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Исследования структуры показали, невозможность получения данным методом однофазового материала при степени замещения $x > 0,6$. При этом значении и выше него в материале присутствует Cr_2O_3 фаза. Можно сделать вывод, что структура и свойства

гексаферрита бария, легированного хромом, зависят от метода получения материала и исходных компонентов.

Помимо трёхвалентных ионов в качестве замещающих также используют двухвалентные. В работах [103–105] в качестве допантов использовали двух- Co^{2+} и трёхвалентные Co^{3+} ионы кобальта. Было показано, что эти ионы замещают в решётке ионы железа и по-разному влияют на свойства матрицы. В табл. 1.7 приведены сравнительные данные для значений коэрцитивной силы H_c и остаточной намагниченности σ_r материалов, полученных одним и тем же методом [105]. Как видно, валентность замещающего иона существенно влияет на структуру и свойства материалов.

Таблица 1.7. Магнитные свойства гексаферрита бария, частично замещённого кобальтом

	H_c (Г/мГ)	σ_r (эме/Г)
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	1082,4	25,0
$\text{BaFe}_{12}\text{Co(II)}\text{O}_{19}$	275,8	15,0
$\text{BaFe}_{12}\text{Co(III)}\text{O}_{19}$	800,2	15,4

В работе по легированию неодимом гексаферрита бария применяли золь-гель метод [106]. В качестве исходных компонентов использовали нитраты железа, бария и неодима в стехиометрическом соотношении. Температуру прокаливания варьировали от 450 до 850 °С. Было показано, что только при температуре 850 °С образцы имели структуру магнетоплюмбита. Максимальная степень замещения неодимом в $\text{BaNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ достигла $x = 1$. При этом значении намагниченность насыщения составила 45,09 эме/Г.

Небольшая часть работ посвящена вопросам замещения исходной матрицы ионов бария Ba^{2+} . Так, легирование ионами вольфрама W приводит

к тому, что ионы-допанты замещают самый крупный ион, в результате получают материал с общей формулой $Ba_{0,5}W_{0,5}Fe_{12}O_{19}$ [107].

Следует отметить, что большая часть работ по гексаферриту бария посвящена легированию сразу несколькими ионами. При этом ионы стараются подбирать так, чтобы «суммарная» их валентность была кратна 3. Например, в работе [108] изучают влияние ионов $Zn^{2+} - Nb^{4+}$ на свойства и структуру решётки гексаферрита бария. В результате серии экспериментов получили материалы с общей формулой $BaZn_xNb_xFe_{12-2x}O_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,8$). С увеличением x увеличиваются параметры кристаллической решётки: a и c . Это связано с тем, что ионные радиусы Zn^{2+} (0,74 Å) и Nb^{4+} (0,69 Å) больше ионного радиуса железа Fe^{3+} (0,645 Å). Также было показано, что намагниченность насыщения увеличивается.

В работе [71] впервые провели легирование гексаферрита бария ионами $Ga^{3+} - Cr^{3+}$. В результате серии экспериментов получили набор материалов с формулой $BaCr_xGa_xFe_{12-2x}O_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,4$). Анализ структуры показал, что легирование не привело к изменению структуры решётки. С увеличением x параметр a почти не меняется, в то время как параметр c кристаллической ячейки существенно уменьшается. Авторы это связывают с тем, что катионные радиусы хрома Cr^{3+} (0,52 Å) и Ga^{3+} (0,62 Å) меньше катионного радиуса Fe^{3+} (0,64 Å). При таком легировании намагниченность насыщения увеличивается почти на четверть при максимальном замещении ($x = 0,4$). Материал потенциально применим в устройствах записи информации высокой плотности.

Легирующие элементы существенно влияют на температуру Кюри. Множество работ свидетельствует, что при добавлении в исходную матрицу замещающих ионов происходит уменьшение температуры Кюри [109]. Это явление, в свою очередь, может привести к ограничению степени применимости материала. В работе [110] изучали влияние ионов-допантов на температуру Кюри. В исследовании проводили замещение ионов железа Fe^{3+} на ионы (Co^{2+}, Zr^{4+}) и (Ni^{2+}, Zr^{4+}). В результате получили набор материалов с

общими формулами $\text{Ba}(\text{Co,Zr})_{2x}\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$ и $\text{Ba}(\text{Ni,Zr})_{2x}\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$. Дифференциальный термический анализ показал, что с увеличением концентрации легирующих ионов в исходной матрице температура Кюри уменьшается для обеих систем (табл. 1.8).

Таблица 1.8. Температура Кюри частично замещённого гексаферрита бария

Формула	T_K , (°C)	Формула	T_K , (°C)
$\text{Ba}(\text{Co,Zr})_{0.4}\text{Fe}_{11.6}\text{O}_{19}$	426	$\text{Ba}(\text{Ni,Zr})_{0.4}\text{Fe}_{11.6}\text{O}_{19}$	434
$\text{Ba}(\text{Co,Zr})_{0.8}\text{Fe}_{11.2}\text{O}_{19}$	391	$\text{Ba}(\text{Ni,Zr})_{0.8}\text{Fe}_{11.2}\text{O}_{19}$	400
$\text{Ba}(\text{Co,Zr})_{1.2}\text{Fe}_{10.8}\text{O}_{19}$	330	$\text{Ba}(\text{Ni,Zr})_{1.2}\text{Fe}_{10.8}\text{O}_{19}$	374
$\text{Ba}(\text{Co,Zr})_{1.6}\text{Fe}_{10.4}\text{O}_{19}$	305	$\text{Ba}(\text{Ni,Zr})_{1.6}\text{Fe}_{10.4}\text{O}_{19}$	343
$\text{Ba}(\text{Co,Zr})_{2.0}\text{Fe}_{10.0}\text{O}_{19}$	295	$\text{Ba}(\text{Ni,Zr})_{2.0}\text{Fe}_{10.0}\text{O}_{19}$	315

В работе [111] проводили синтезирование гексаферрита бария, частично замещенного ионами магнитного Co^{2+} и немагнитного Zr^{4+} . Для этого применяли золь-гель метод. В результате был получен набор материалов с различным содержанием легирующей примеси x в $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Zr}_x\text{O}_{19}$. Средний размер частиц составил 30-60 нм. Исследования показали, что решётка полученных кристаллов соответствовала гексагональной решётке. Линейные параметры решётки полученного материала $\text{BaCo}_x\text{Zr}_x\text{Fe}_{(12-2x)}\text{O}_{19}$ увеличились (табл. 1.9). Связано это с тем, что ионные радиусы Co^{2+} (0,58 Å при КЧ = 4) и Zr^{4+} (0,73 Å при КЧ = 4 и 0,86 Å при КЧ = 6) больше ионного радиуса Fe^{3+} (0,49 Å при КЧ = 4 и 0,55 Å при КЧ = 6). Максимально достижимая степень замещения составила $x = 1$. При $x = 1,2$ авторы получили негомогенный материал с несколькими фазами. Было отмечено, что замещение ионами Co-Zr сначала приводит к

небольшому увеличению намагниченности насыщения M_s , а затем к её уменьшению.

Таблица 1.9. Параметры кристаллической решётки и намагниченность насыщения материала $BaCo_xZr_xFe_{(12-2x)}O_{19}$

x	a (Å)	c (Å)	M_s (эме/Г)
0	5,8888	23,179	62,4494
0,2	5,8801	23,214	-
0,4	5,8967	23,289	63,6366
0,6	5,9006	23,321	-
0,8	5,9231	23,461	-
1,0	5,9229	23,487	56,9404

В работе [112] методом микроэмульсии были получены микроразмерные частицы замещённого гексаферрита бария $Ba(Co,Sn)_{2x}Fe_{12-2x}O_{19}$. Максимальная степень замещения составила $x = 1$. Рентгенографическое исследование показало наличие небольшого количества фазы $\alpha-Fe_2O_3$, помимо основной ферритовой фазы. Увеличение параметров кристаллической ячейки связано с тем, что ионные радиусы Co^{2+} (0,74 Å) и Sn^{4+} (0,71 Å) больше ионного радиуса Fe^{3+} (0,64 Å). При малых степенях замещения ($x \leq 0,5$) микрокристаллы имеют размер около 600-800 нм и форму правильного шестиугольника. При степени замещения $x > 0,5$ частицы не имели правильной однотипной формы. Исследования выявили, что с увеличением x намагниченность насыщения уменьшается (табл. 1.10).

Таблица 1.10. Параметры кристаллической решётки и намагниченность насыщения материала $\text{Ba}(\text{Co},\text{Sn})_{2x}\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$

x	a (Å)	c (Å)	M_s (эме/Г)
0,2	5,8979	23,2692	76,3
0,5	5,9004	23,2880	70,4
0,7	5,9055	23,3060	62,0
1,0	5,9073	23,3288	52,1

В работе [113] проводили комплексное замещение двумя ионами Co–Cd методом соосаждения. Рентгеноструктурный анализ показал, что полученные образцы с общей формулой $\text{Ba}_{0,5}\text{Co}_{0,5-x}\text{Fe}_{12}\text{Cd}_x\text{O}_{19}$, имеют структуру феррита *M*-типа. Как видно, ионы Co замещают ионы Ba, а ионы Cd замещают ионы Fe. Это приводит к существенному уменьшению намагниченности насыщения. Так, при $x = 0$ эта величина составила 33,5 эме/г, при максимальном замещении $x = 0,5$ она составила 9,2 эме/г. Авторы подчёркивают, что материалы с подобными свойствами можно использовать в высокочастотных устройствах записи информации.

Небольшое количество работ посвящено легированию лантаноидами, такими, как, например, церий Ce [114] и лантан La [115–117]. Здесь необходимо отметить, что применение различных методов замещения может привести к существенным противоречиям. Так, в работах [115,116] проводили легирование ионами La–Co. Метод соосаждения привёл к замещению лантаном бария: $\text{Ba}_{1-y}\text{La}_y\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$. Применение керамического метода привело к замещению железа: $\text{BaFe}_{12-2x}(\text{La},\text{Co})_x\text{O}_{19}$. В обеих работах было показано, что полученные микрокристаллические материалы имели единственную фазу. Решётка материалов соответствовала решётке гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Таким образом, можно сделать вывод, метод

получения материала, а также параметры выращивания (температура, давление, концентрация основных компонентов) оказывают существенное влияние на свойства и структуру экспериментальных образцов.

Комплексное замещение парамагнитными ионами Cu–Zn и Cu–Co приводит к уменьшению намагниченности насыщения [80]. При таком легировании авторы выявили проявление плоскостной анизотропии при $x = 0,375$ в обоих случаях: $Ba_{0,5}Ru_xCo_xFe_{12-2x}O_{19}$ и $Ba_{0,5}Ru_xZn_xFe_{12-2x}O_{19}$. Полученные материалы являются перспективными при поглощении микроволнового излучения при высоких температурах.

В работе [118] для соблюдения электронного баланса авторы применяли одновременно три замещающих иона. Методом соосаждения были получены ультрадисперсные частицы $BaFe_{12-x}Co_{x/2}Zn_{x/2}Sn_xO_{19}$ ($0 \leq x \leq 2$). Исследование показало, что решётка сложного соединения осталась гексагональной даже при большой степени замещения $x = 2$. Изучение магнитных свойств показало, что намагниченность имеет максимальное значение при степени замещения $x = 0,3$. Это объясняется тем, что ионы Co^{2+} Sn^{2+} замещают ионы Fe^{3+} в положении 2b, 4f и 12k, что увеличивает общий магнитный момент.

Большое количество работ посвящено комплексному легированию ионами титана Ti^{4+} совместно с другими ионами. Поскольку валентность данного элемента равна 4, обычно вместе с титаном в шихту добавляют двухвалентные ионы, например, Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} . Связано это с тем, что авторы ставят задачу получить замещающий набор ионов с общей валентностью, кратной валентности иона железа Fe^{3+} . Так, например, множество работ посвящены получению монокристаллов феррита бария, легированного ионами кобальта Co^{2+} и титана Ti^{4+} [72,119–133]. Анализ структуры полученных материалов показывает, что замещающие ионы Ti^{4+} и Co^{2+} не приводят к изменению структуры кристаллической решётки. Исследование магнитных свойств приводит к общему выводу, что с увеличением x намагниченность насыщения уменьшается. Авторы статей

указывают, что гексаферрит бария, легированный ионами Co–Ti, является перспективным материалом для поглотителей СВЧ-излучения.

Множество работ посвящено комплексному замещению гексаферрита бария ионами Zn–Ti, поскольку при таком замещении структура кристаллов остаётся гексагональной даже при сравнительно большой степени замещения [134–140]. В табл. 1.11 приведены сравнительные данные для намагниченности насыщения из разных источников [134,135,139]. Как видно, при увеличении концентрации легирующих ионов в решётке гексаферрита бария намагниченность уменьшается по мере увеличения x в формуле $Ba(Zn,Ti)_xFe_{12-x}O_{19}$. Но при этом её абсолютные значения зависят от методов и условий роста гексаферрита бария. Разные методы получения приводят к различным свойствам.

Таблица 1.11. Намагниченность насыщения M_s монокристаллов $BaFe_{12-2x}(Zn,Ti)_xO_{19}$

x	0	0,2	0,6	1
M_s , эме/г [139] Керамический метод	49,08	-	-	43,46
M_s , эме/г [134] Метод кальцинирования	60,9	60,1	56,0	-
M_s , эме/г [135] Золь-гель метод	60,9	61	54,15	51,5

В работах [141–143] проводили легирование гексаферрита бария ионами $Mg^{2+}-Ti^{4+}$. Полный средний радиус пары $Mg^{2+}-Ti^{4+}$ в октаэдрическом положении больше, чем ионный радиус железа Fe^{3+} в этом положении, а радиусы для тетраэдрического и бипирамидального положений примерно равны друг другу, что приводит к увеличению параметров кристаллической

решётки с увеличением степени замещения x в формуле $\text{Ba}(\text{Mg},\text{Ti})_{x/2}\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$. Замещение парамагнитными ионами в решётке приводит к уменьшению намагниченности насыщения.

Авторы работы [144] занимались получением сразу нескольких новых материалов. Ионы железа Fe^{3+} в решётке замещали ионами Mn-Ti , Cu-Zr и Co-Ti . Были проведены эксперименты с частичным замещением ионов бария Ba^{2+} на ионы Sr^{2+} , La^{3+} и Na^{1+} с одновременным замещением ионов железа Fe^{3+} ионами марганца и титана $\text{Mn}^{4+}\text{-Ti}^{2+}$. В последнем случае получили вещество с формулой $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,1}\text{La}_{0,1}\text{Na}_{0,1}\text{Fe}_{10}\text{MnTiO}_{19}$. Рентгенографические исследования показали, что все полученные материалы имели структуру феррита M -типа. Это говорит о том, что в решётку может входить одновременно пять различных видов ионов, которые занимают различные положения. Однако при замещении $\text{Cu}^{2+}\text{-Zr}^{4+}$ и $\text{Cu}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$ возникла вторая фаза, которую не удалось определить.

В работе [145] исследовали влияние легирования гексаферрита бария тремя ионами: Mn^{2+} , Cu^{2+} и Ti^{4+} . В результате серии экспериментов получили материал с общей формулой $\text{BaFe}_{12-x}(\text{Mn}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Ti})_{x/2}\text{O}_{19}$ ($x = 1,2,3$). Анализ рентгенограмм полученных образцов показал, что материалы имели одну гексагональную фазу. Как и в других случаях, при увеличении x уменьшается намагниченность насыщения. Было выявлено, что с ростом x увеличиваются магнитная восприимчивость и проницаемость. Авторы указывали, что полученный ими материал перспективен для применения в СВЧ-поглотителях.

Как было упомянуто выше, замещение проводят не только одним или двумя элементами. В некоторых экспериментах используют сразу три или четыре иона. Так, например, применяя керамический метод, было получено вещество с формулой $\text{BaFe}_{10}\text{Mg}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Ti}_{1,0}\text{O}_{19}$ [146]. В результате комплексного легирования в полученном материале помимо основной фазы гексаферрита было найдено небольшое количество вещества другой немагнитной фазы. Также авторы обратили внимание на то, что не все

частицы являлись гомогенными и имели гексагональную форму. Это говорит о том, что метод нуждается в доработке и на данном этапе не подходит для получения материалов высокого качества. Авторы предлагают применять полученный материал в устройствах для уменьшения электромагнитных помех и в приборах, работающих в СВЧ-диапазоне.

В работе [147] проводили комплексное замещение сразу четырьмя элементами, в результате чего получили набор материалов с общей формулой $\text{BaFe}_{11-x-y}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{O}_{19-r}$ ($0,1 \leq x \leq 1,0$, $0,2 \leq y \leq 0,9$, $r = 0,5(x+y)$). В эксперименте применяли метод соосаждения. Все полученные материалы имели гексаферритовую решётку, демонстрировали хорошую дисперсность и отсутствие агломераций, что позволяет их применять в высокочастотных магнитных устройствах записи информации [147].

В работах [60,148] также проводили легирование сразу 4 ионами и получили набор материалов с общей формулой $\text{BaFe}_{12-4x}\text{Co}_x\text{Ti}_{2x}\text{Mg}_{x/2}\text{Mn}_{x/2}\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0,5$). Исследования показали, что намагничённость насыщения имела нетривиальный характер: сначала она увеличивалась и, достигнув максимального значения при $x = 0,2$, затем стала уменьшаться. Это говорит о сложном механизме вхождения ионов-допантов в решётку гексаферрита бария.

Анализ литературных данных показывает, что частичное замещение ионов исходной матрицы является широко применимым методом получения материалов с изменёнными свойствами. Это связано с тем, что легирование как метод не требует внесения существенных изменений в процесс синтеза материала. Матрица гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ позволяет проводить допирование с достаточно высокой степенью замещения. Как упоминалось выше, в качестве источника ионов обычно используют оксиды или соли металлов. Литературные источники показывают, что даже при больших степенях замещения ($x > 1$) решётка материала остаётся гексагональной.

1.5 Постановка целей и задач. Обоснование выбора легирующих элементов

Несмотря на большое количество статей, посвящённых изучению свойств замещённого гексаферрита бария, тема допирования продолжает быть актуальной. В представленной диссертационной работе была исследована возможность частичного замещения ионов железа ионами других металлов. Для реализации этой задачи были выбраны титан и цинк. Как было показано выше, их применяют в качестве «составных» ионов при легировании сразу двумя, тремя или четырьмя элементами. Однако работы по легированию ими в «чистом» виде почти не встречаются. Немногочисленные литературные источники по легированию титаном свидетельствуют о том, что введение ионов титана в матрицу позволит варьировать значение ферромагнитного резонанса. Это раскрывает возможности применения таких материалов в СВЧ-технике. Также источники свидетельствуют, что можно достичь достаточно большой степени замещения титаном по сравнению с другими металлами. Литературные источники по цинку свидетельствуют, что введение данного элемента в решётку гексаферрита бария существенно уменьшает намагниченность насыщения. Более того, на данный момент не проведено полного исследования влияния ионов титана и цинка на матрицу гексаферрита бария и изменение её свойств.

Анализ литературных данных показывает, что свойства материалов зависят не только от самих легирующих ионов, но и от способа их получения. Как видно из различных источников, значения основных показателей даже нелегированного гексаферрита бария отличаются у разных авторов. Для объективного исследования свойств легированного гексаферрита бария необходимо получить монокристаллы макроразмера. Метод выращивания из раствора, как было указано выше, позволяет получать монокристаллы достаточной химической чистоты размерами

несколько мм, что даёт возможность объективно оценивать параметры и свойства полученных материалов.

Цель диссертационного исследования – установить физико-химические параметры, обеспечивающие гарантированное получение монокристаллов твердых растворов на основе гексаферрита бария. Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**.

1. Создать экспериментальную установку для получения монокристаллов гексаферрита бария.
2. Провести необходимые расчёты химического состава раствора для получения частично замещённых монокристаллов гексаферрита бария.
3. Провести серию экспериментов по разработке технологии выращивания монокристаллических материалов гексаферрита бария с различной степенью замещения титаном.
4. Провести серию экспериментов по разработке технологии выращивания монокристаллических материалов гексаферрита бария с различной степенью замещения цинком.
5. Провести комплексное исследование состава, структуры и свойств выращенных монокристаллов:
 - 1) исследовать морфологию и химический состав экспериментальных образцов,
 - 2) провести рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ частично замещённых образцов гексаферрита бария,
 - 3) установить температуру Кюри частично замещённых образцов гексаферрита бария,
 - 4) измерить намагниченность насыщения экспериментальных образцов.

Глава 2.

Экспериментальное получение монокристаллов частично замещённого гексаферрита бария

2.1 Устройство печи

Гексаферрит бария получали при температуре выше 1200 °С. Для проведения высокотемпературного эксперимента была собрана резистивная печь. На рис. 2.1 приведена принципиальная схема печи. В качестве нагревателя была использована фехрелевая проволока 1 диаметром 3 мм, намотанная с шагом 5 мм на корундовую трубу 2 диаметром 60 мм. Тигель с шихтой 3 устанавливался на теплоизоляционной подставке 4. Сверху тигель накрывался платиновой крышечкой 5 и теплоизоляционной внутренней крышкой 6. Далее, печь дополнительно была накрыта теплоизоляционным элементом 7. Контроль температуры осуществляли с помощью платина-платинородиевой термопары 8. Термопара ПР30/0 была предварительно помещена в специальную корундовую соломку, а её холодные концы были выведены к внешнему прецизионному терморегулирующему блоку типа РИФ-101. Терморегулирующий блок позволял устанавливать рабочую температуру, а также скорость охлаждения.

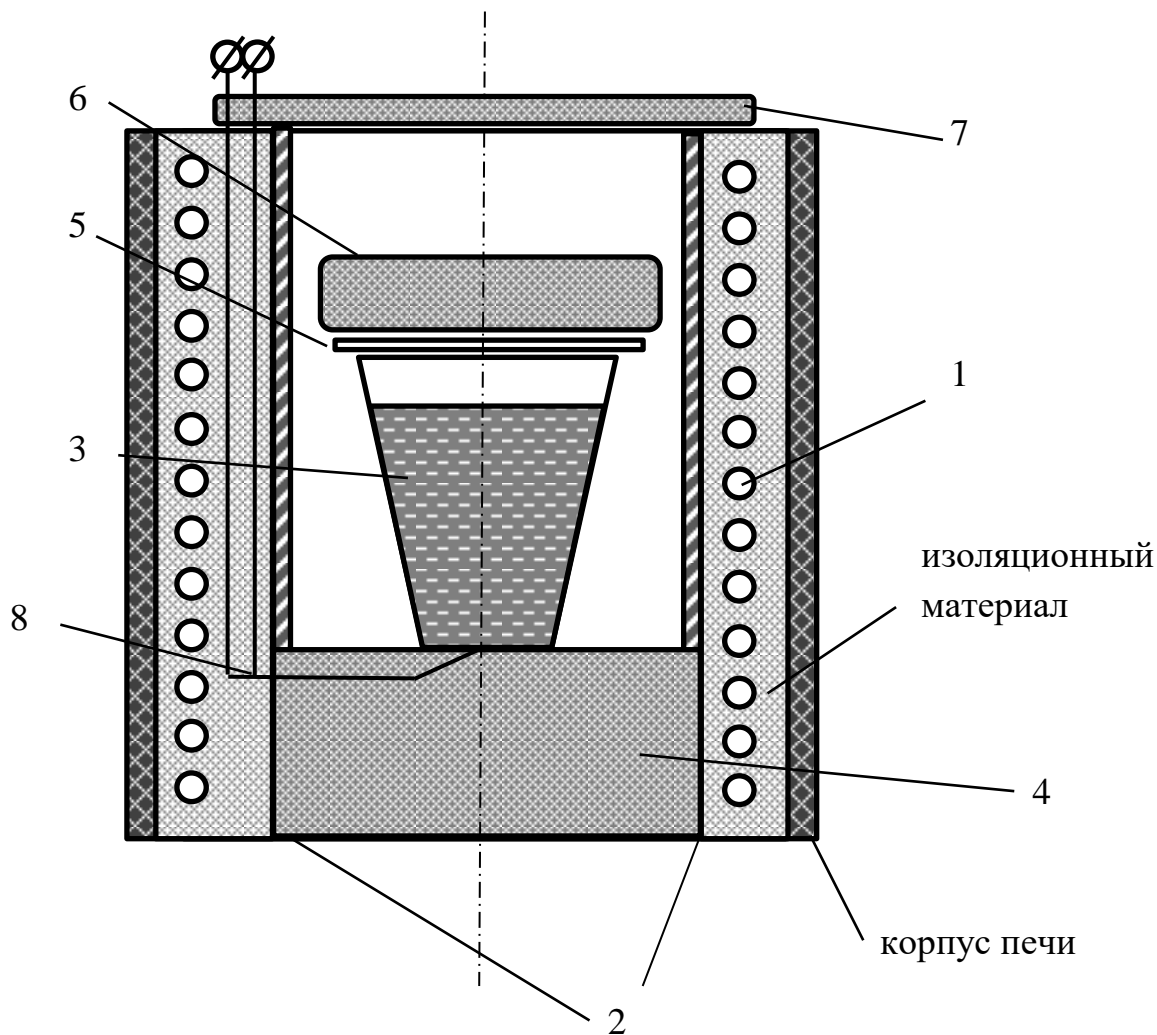


Рисунок 2.1. Схема резистивной печи:
 1 – фехралевый нагреватель, 2 – корундовая труба, 3 – тигель,
 4 – подставка для тигля, 5 – платиновая крышка,
 6 – теплоизоляционная крышка, 7 – теплоизоляционный элемент,
 8 – платина-платинородиевая термопара

2.2. Получение гексаферрита бария и твёрдых растворов на его основе

2.2.1 Получение гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

Для создания монокристаллов гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в качестве исходных компонентов были использованы оксид железа Fe_2O_3 (Х.Ч.) и карбонат бария BaCO_3 (Х.Ч.). В качестве растворителя был выбран карбонат натрия Na_2CO_3 (Х.Ч.). Следует отметить, данный растворитель удобен в использовании: он отделяется от кристаллов при кипячении в водных растворах кислот.

Компоненты исходной шихты перед взвешиванием были прокалены в муфельной печи при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 часов. После взвешивания шихта общим весом 20 г была перетёрта до однородного состояния в агатовой ступке. Состав шихты приведён в табл. 2.1. Плавление проводили в платиновом тигле объёмом 30 мл. Экспериментально было установлено, что температура гомогенизации составила $1260\text{ }^\circ\text{C}$. Время гомогенизации шихты составило 3 часа. Экспериментально было установлено, что оптимальной скоростью охлаждения является скорость $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. Предварительные эксперименты показали, что при таком значении скорости успевает сформироваться твёрдая фаза гексаферрита бария, при этом не происходит перехода уже сформированных монокристаллов обратно в жидкую фазу. Охлаждение проводили до температуры $900\text{ }^\circ\text{C}$. При данном значении температуры весь раствор фактически становится твёрдым. Затем печь была отключена, и тигель с содержимым охлаждался в свободном режиме до комнатной температуры.

Таблица 2.1. Состав шихты для получения гексаферрита бария

Вещество	Состав, мол. %	Масса, г
Fe_2O_3	63,17	13,49
BaCO_3	10,53	2,78
Na_2CO_3	26,3	3,73

После охлаждения до комнатной температуры тигель с содержимым кипятили в водном растворе азотной кислоты для отделения полученного материала от остатков растворителя. Затем содержимое тигля промывали дистиллированной водой. В результате эксперимента были получены чёрные непрозрачные кристаллы, а также мелкий чёрный порошок. Необходимо отметить, что все кристаллы имели характерную гексагональную огранку. На рис. 2.2 представлен снимок кристаллов, полученных в эксперименте, сделанный с помощью оптического микроскопа Nikon. На верхней части фотографии находится линейка с ценой деления 1 мм.

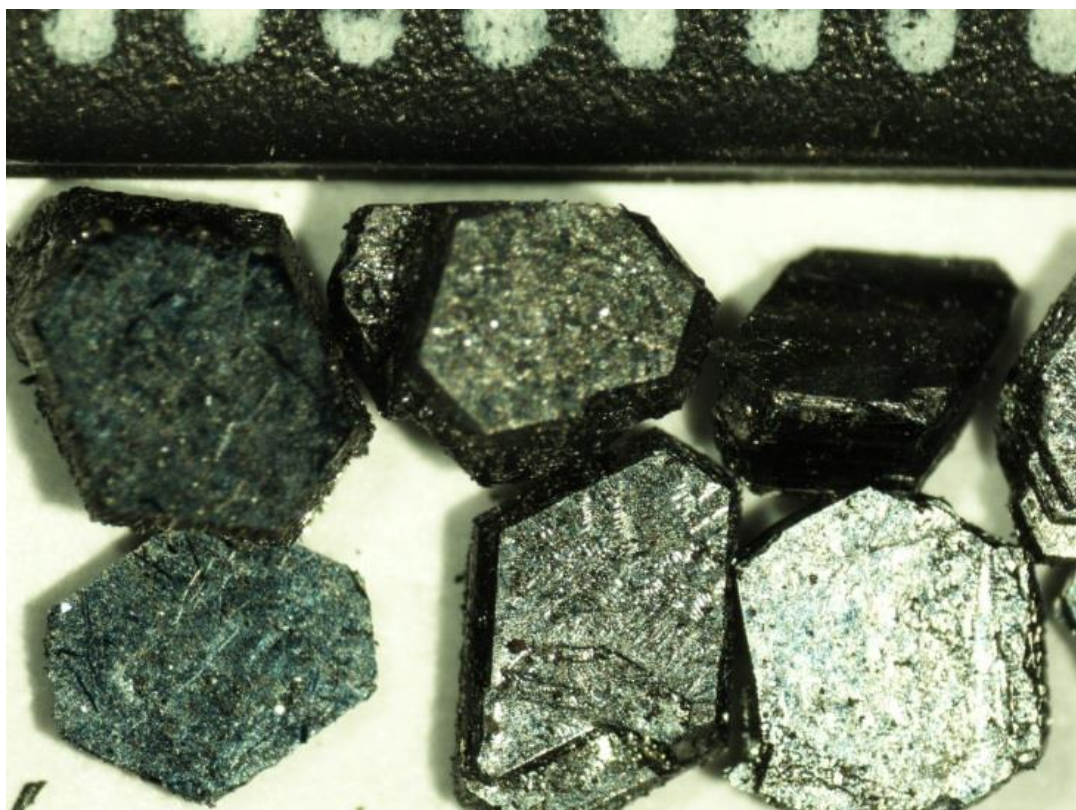


Рисунок 2.2. Монокристаллы гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

2.2.2. Получение твёрдого раствора гексаферрита бария, частично замещённого титаном: $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$

Для создания монокристаллов гексаферрита бария, частично замещённого титаном $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$, в исходную шихту были добавлены навески с оксидом титана TiO_2 . Исходные материалы перед взвешиванием (оксид железа Fe_2O_3 , оксид титана, карбонат бария $BaCO_3$, а также карбонат натрия Na_2CO_3 в качестве растворителя) были прокалены в муфельной печи при температуре 500 °С в течение 4 часов. Было подготовлено 5 навесок со следующим содержанием оксида титана TiO_2 : 2, 4, 8, 12 и 20 масс. %. Данные в пересчёте на «чистый» элемент представлены в табл. 2.2. Общая масса навесок в каждой серии эксперимента составляла 50 г. Эксперимент №1 соответствует нелегированному гексаферриту бария. После взвешивания каждая навеска была перетёрта в агатовой ступе и засыпана в платиновый тигель для проведения высокотемпературного эксперимента.

Таблица 2.2. Состав шихты для получения легированного гексаферрита бария $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$

Номер эксперимента	TiO_2 , масс. %	Ti, масс. %
1	0	0
2	2	1,2
3	4	2,4
4	8	4,8
5	12	7,19
6	20	11,99

Платиновый тигель с содержимым помещали в резистивную печь и нагревали до температуры 1260 °С. Степень гомогенизации определяли методом окунания в раствор тонкой платиновой проволоки. После гомогенизации содержимого тигля включали охлаждение со скоростью 4 °С/час до 900 °С. Затем печь выключали. После полного остывания печи тигель с содержимым кипятили в водном растворе 30 %-ой азотной кислоты. В результате эксперимента были получены непрозрачные твёрдые кристаллы чёрного цвета, линейный размер которых составлял до 8 мм. Кристаллы имели характерный для гексаферрита бария габитус.

На рис. 2.3 представлены снимки экспериментальных образцов. Снимки сделаны оптическим микроскопом Nikon. Как видно, кристаллы имеют форму правильных шестиугольников с отражающими зеркальными гранями. Это свидетельствует о гексагональной кристаллической решётке. Снимки сделаны на фоне миллиметровой бумаги или с линейкой.

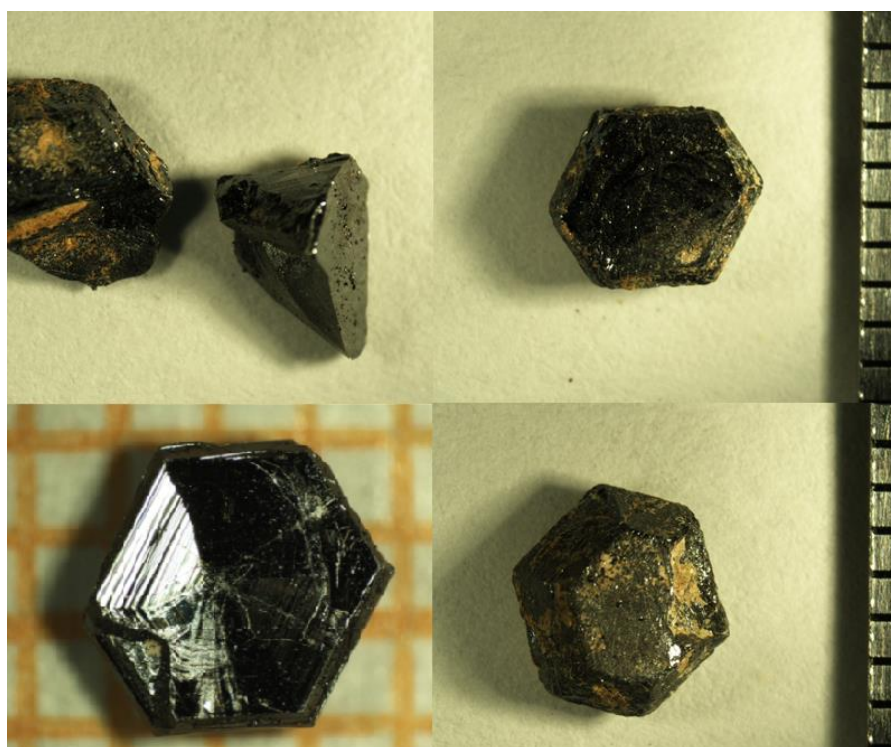


Рис. 2.3. Кристаллы гексаферрита бария, легированные титаном

2.2.3 Получение твёрдого раствора гексаферрита бария, частично замещённого цинком $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$

Для получения монокристаллов гексаферрита бария, частично замещённого цинком $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$, применяли оксиды цинка ZnO и железа Fe_2O_3 , а также карбонаты бария BaCO_3 и натрия Na_2CO_3 . Исходные материалы перед взвешиванием были прокалены в муфельной печи при температуре 500°C в течение 4 часов. Было подготовлено 4 навески с различным содержанием оксида цинка. Общая масса навесок в каждой серии эксперимента составляла 50 г. Эксперимент №1 соответствует нелегированному гексаферриту бария. После взвешивания каждая навеска была перетёрта в агатовой ступе и засыпана в платиновый тигель для проведения высокотемпературного эксперимента.

Таблица 2.3. Состав шихты для получения легированного гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$

№	Расчётная формула	ZnO, масс. %	Fe_2O_3 , масс. %	BaCO_3 , масс. %	Na_2CO_3 , масс. %
1	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	0	67,465	13,895	18,64
2	$\text{BaFe}_{11,875}\text{Zn}_{0,125}\text{O}_{19}$	0,715	66,642	13,87	18,773
3	$\text{BaFe}_{11,75}\text{Zn}_{0,25}\text{O}_{19}$	1,427	65,823	13,845	18,905
4	$\text{BaFe}_{11,5}\text{Zn}_{0,5}\text{O}_{19}$	2,844	64,192	13,796	19,168
5	$\text{BaFe}_{11,25}\text{Zn}_{0,75}\text{O}_{19}$	4,251	62,573	13,747	19,429

Платиновый тигель с содержимым помещали в резистивную печь и нагревали до температуры 1260°C . После гомогенизации содержимого тигля включали охлаждение со скоростью $4,5^\circ\text{C}/\text{час}$ до 900°C . Затем печь выключали. Предварительные эксперименты показали, что указанная

скорость охлаждения является оптимальной для шихты с легирующим элементом цинком.

После полного остывания печи тигель с содержимым кипятили в водном растворе азотной кислоты. В результате эксперимента были получены непрозрачные твёрдые кристаллы чёрного цвета. Максимальный размер кристаллов составил 7 мм. На рис. 3.4 представлены снимки экспериментальных образцов. Они сделаны оптическим микроскопом Nikon. Наличие цинка в шихте приводит к формированию кристаллов неправильной формы. Как видно, кристаллы не имеют характерного гексагонального габитуса.

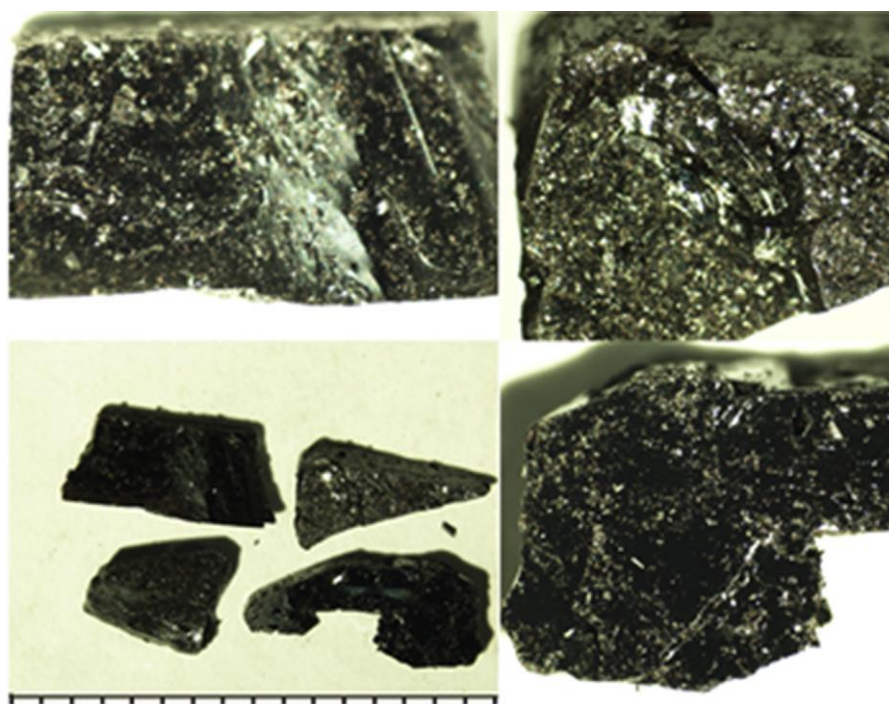


Рисунок 3.4. Кристаллы гексаферрита бария, легированного цинком $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$

Глава 3.

Исследование состава, структуры и свойств частично замещённых титаном монокристаллов гексаферрита бария

3.1 Изучение химического состава полученных образцов

Для определения состава полученных образцов использовали электронный микроскоп Jeol JSM7001F с энергодисперсионным анализатором Oxford INCA X-max 80. В каждой серии экспериментов были выбраны несколько кристаллов с гладкими зеркальными поверхностями. Их поверхности предварительно были обезжирены этиловым спиртом. Затем образцы были наклеены на подложку и помещены в микроскоп.

Исследование в отражённых лучах показало наличие только одной фазы в образцах. Было снято по 5 спектров с каждого монокристалла. Данные спектров показали равномерное распределение элементов (Ba, Fe, Ti, O) по образцам. В результате усреднения по спектрам было установлено содержание ионов железа, бария, кислорода и титана. По концентрации ионов титана в образцах была установлена степень замещения x в формуле титан-замещённого гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$. В табл. 3.1 приведены данные о концентрации титана в решётке, а также степень замещения катионов железа катионами титана.

Таблица 3.1. Содержание титана в образцах $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$.

№	Ti, масс. % (в шихте)	Ti, масс. % (в образцах)	x
1	0	0	0
2	1,2	0,7	0,16
3	2,4	2,0	0,46
4	4,8	3,4	0,78
5	7,19	3,9	0,9
6	11,99	5,5	1,3

На рис. 3.1 приведена графическая зависимость степени замещения x в монокристаллах титан-замещённого гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ от концентрации ионов титана в исходной шихте. Как видно, зависимость имеет монотонно возрастающий характер. Методом наименьших квадратов была рассчитана функциональная зависимость:

$$y = 8,8984x - 0,7424,$$

где x соответствует степени замещения в $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, y – концентрации титана в шихте. Коэффициент корреляции равен $R = 0,974$, что хорошо согласуется с линейным характером зависимости.

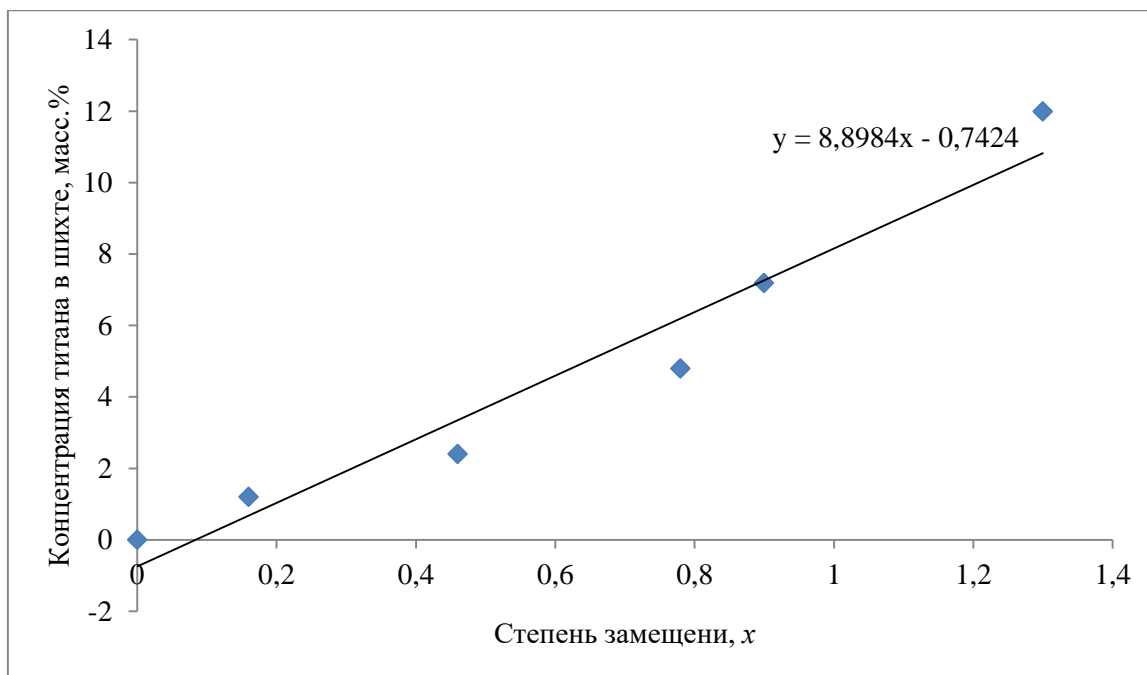


Рисунок 3.1. Зависимость степени замещения x в $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ от концентрации титана в исходной шихте.

3.2 Исследование кристаллической структуры материалов

Исследование кристаллической структуры материала полученных образцов проводили при помощи дифрактометра Rigaku Ultima IV. Для этого отбирали три наиболее чётко огранённых кристалла и перетирали их в агатовой ступе до состояния тонкого порошка. Затем их помещали на специальную кремниевую подложку и проводили рентгенографическую съёмку со скоростью $1^\circ/\text{мин.}$ в диапазоне углов от 10° до 90° . Для исследования были подготовлены 5 проб. С каждой пробы были получены 3 рентгенограммы. Итого было получено 15 рентгенограмм. Их сопоставление с рентгенограммами из базы ICSD показало, что полученные вещества имеют структуру гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Одна из характерных рентгенограмм нелегированного гексаферрита бария представлена ниже (рис. 3.2). На данном графике по оси абсцисс отложен угол развёртки, по оси ординат – относительная интенсивность

пиков. На верхней части рисунка представлена рентгенограмма полученного при исследовании материала, на нижней – основные пики, соответствующие соединению $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (из базы данных ICSD). Анализ показал, основные пики веществ совпадают. Решётка исследуемого образца принадлежит к $\text{P6}_3/\text{mmc}$ -пространственной группе симметрии – к той же группе симметрии, что и $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ – и имеет параметры $a = 5,891 \text{ \AA}$, $c = 23,189 \text{ \AA}$.

Для рентгенографического исследования титан-замещённых образцов гексаферрита бария из каждого эксперимента было подготовлено по 5 проб. Для каждой пробы провели по 3 съёмки в диапазоне углов от 10° до 90° со скоростью $1^\circ/\text{мин}$. Изучение полученных рентгенограмм показало, что все материалы имеют гексагональную решётку, а их основные пики совпадают с пиками нелегированного гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. На рис. 3.3 представлены полученные рентгенограммы образцов с разной степенью замещения. Нижняя рентгенограмма соответствует степени замещения $x = 0$. Самая верхняя рентгенограмма соответствует степени замещения $x = 1,3$.

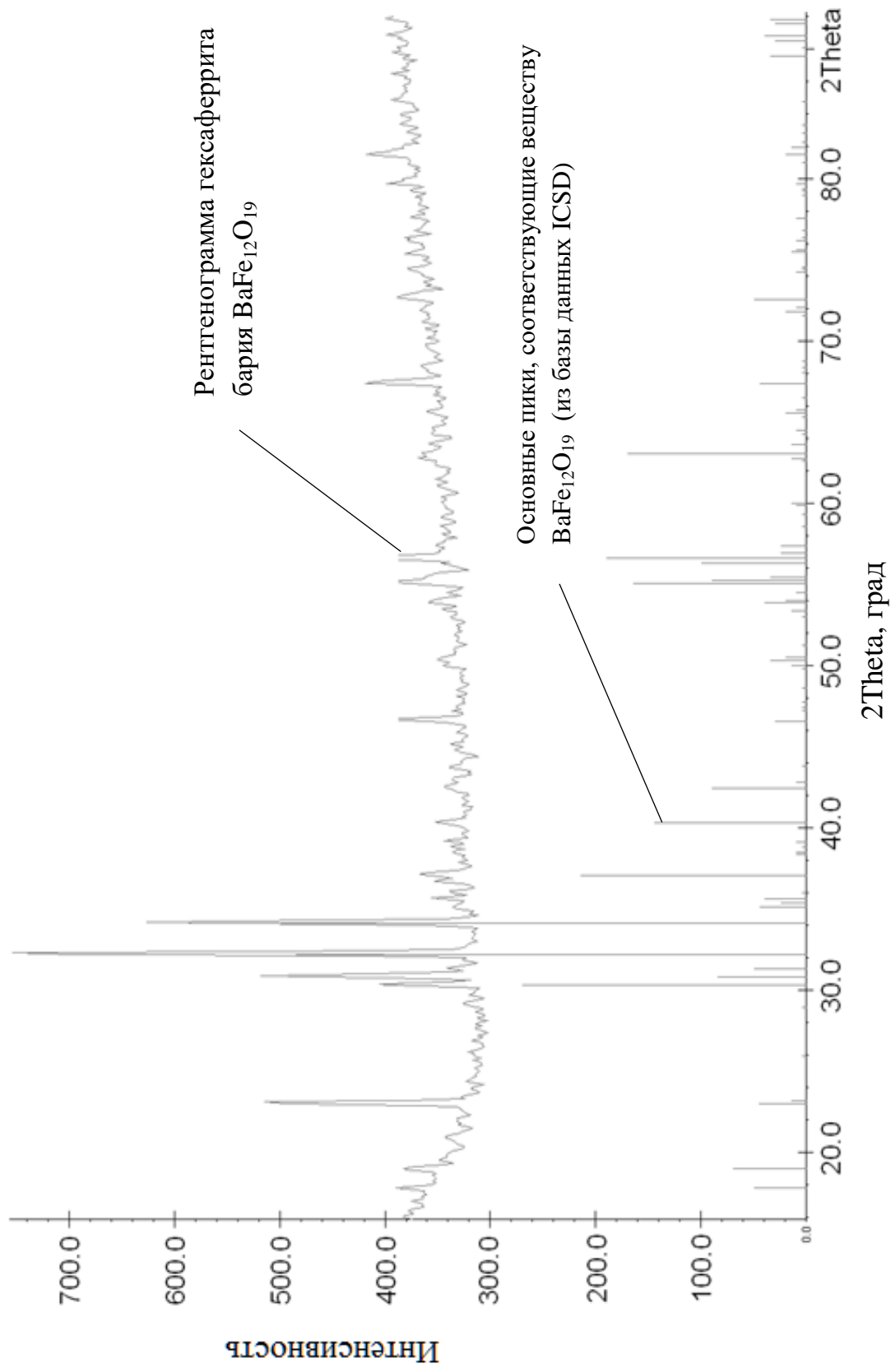


Рисунок 3.2. Рентгенограмма гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, полученного в эксперименте

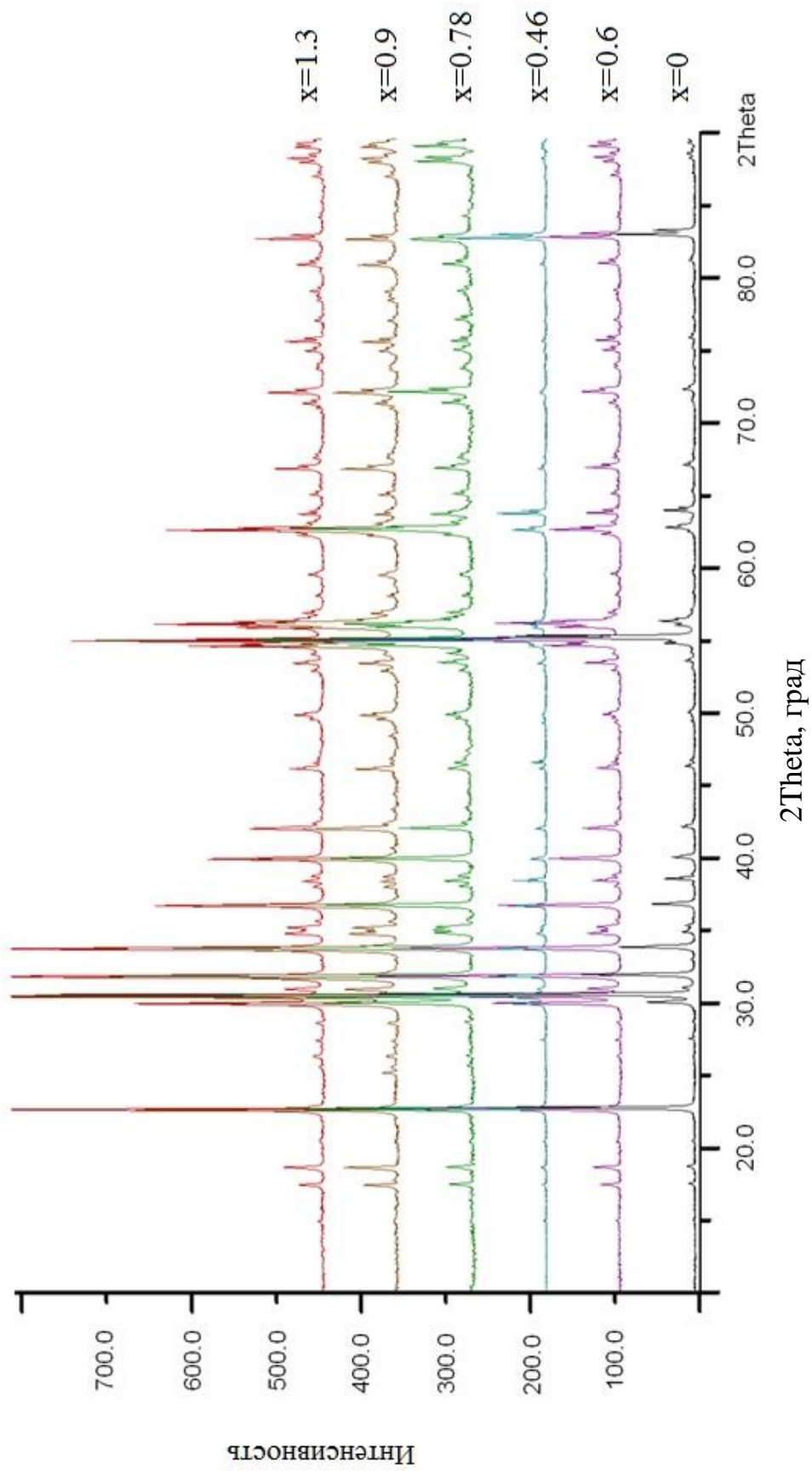


Рисунок 3.3. Рентгенограммы полученных в эксперименте образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$

Полученные результаты рентгенографического исследования позволили провести расчёт параметров a и c и объёма V кристаллической ячейки полученных образцов (табл. 3.2). Для сравнения в первой строке табл. 3.2 приведены литературные данные параметров кристаллической ячейки гексаферрита бария [150].

Таблица 3.2. Параметры кристаллической ячейки $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$

№	a (Å)	c (Å)	$V/\text{Å}^3$
0 [150]	5,893	23,194	697,5
0	5,891	23,189	697,0
1	5,8929(4)	23,1943(1)	697,54(7)
2	5,8952(4)	23,205(2)	698,41(7)
3	5,8977(4)	23,213(1)	699,24(6)
4	5,900(1)	23,237(3)	700,6(2)
5	5,8990(3)	23,2334(2)	700,17(5)
6	5,8972(4)	23,2238(2)	699,45(5)

На рис. 3.4 и рис. 3.5 приведены графические зависимости параметров кристаллических ячеек легированного гексаферрита бария. По оси абсцисс отложена концентрация x ионов титана в решётке, по оси ординат – параметры a и c соответственно. Как видно, значение $x = 0,78$ является критическим – точкой перегиба. При этом значении меняется характер вхождения ионов титана в решётку гексаферрита бария. Подчеркнём отдельно, что каждая из точек на графиках есть среднее значение, полученное по пяти образцам.

Очевидно, что линейное приближение параметров кристаллической решётки a и c от степени замещения x не подходит. Для аппроксимации экспериментальных данных применяли квадратичное приближение. Методом наименьших квадратов были получены функциональные зависимости параметров кристаллической ячейки от концентрации легирующего элемента титана.

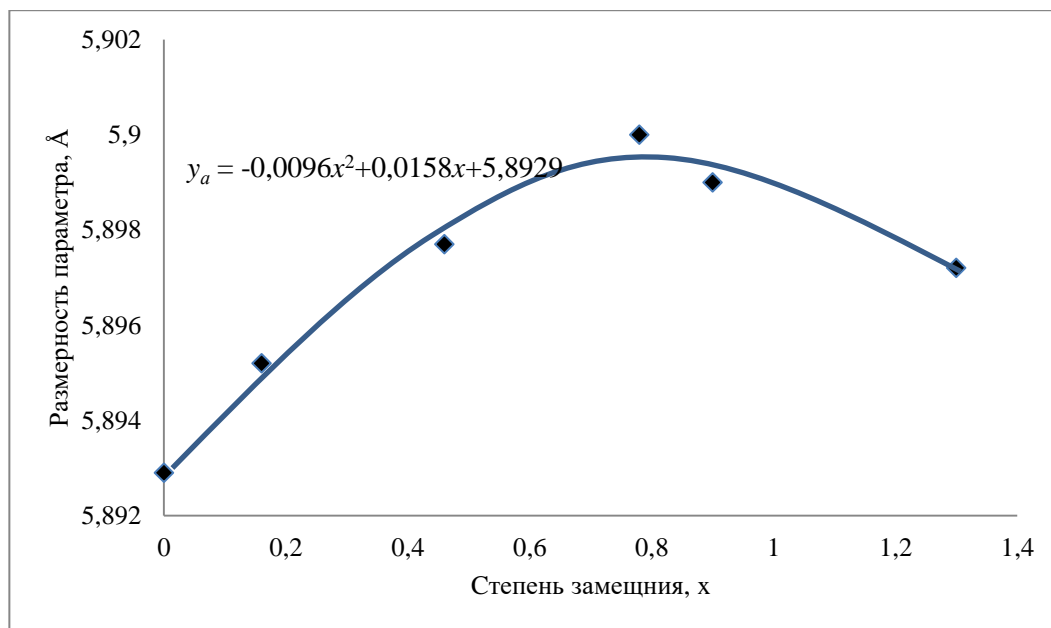


Рисунок 3.4. Зависимость параметра ячейки a от концентрации легирующего элемента в решётке $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$.

Зависимость параметра кристаллической решётки a от концентрации легирующего титана имеет вид: $y_a = -0,0096x^2 + 0,0158x + 5,8929$ (y_a соответствует параметру a). Коэффициент корреляции составил $R_a = 0,99$. Это говорит о хорошей согласованности экспериментальных данных и кривой аппроксимации. Для аппроксимации данных о параметре c также применяли квадратичную функцию. В результате была получена функция $y_c = -0,0449x^2 + 0,0842x + 23,1923$. Она хорошо соотносится с экспериментальными значениями, поскольку корреляционный коэффициент равен $R_c = 0,95$.

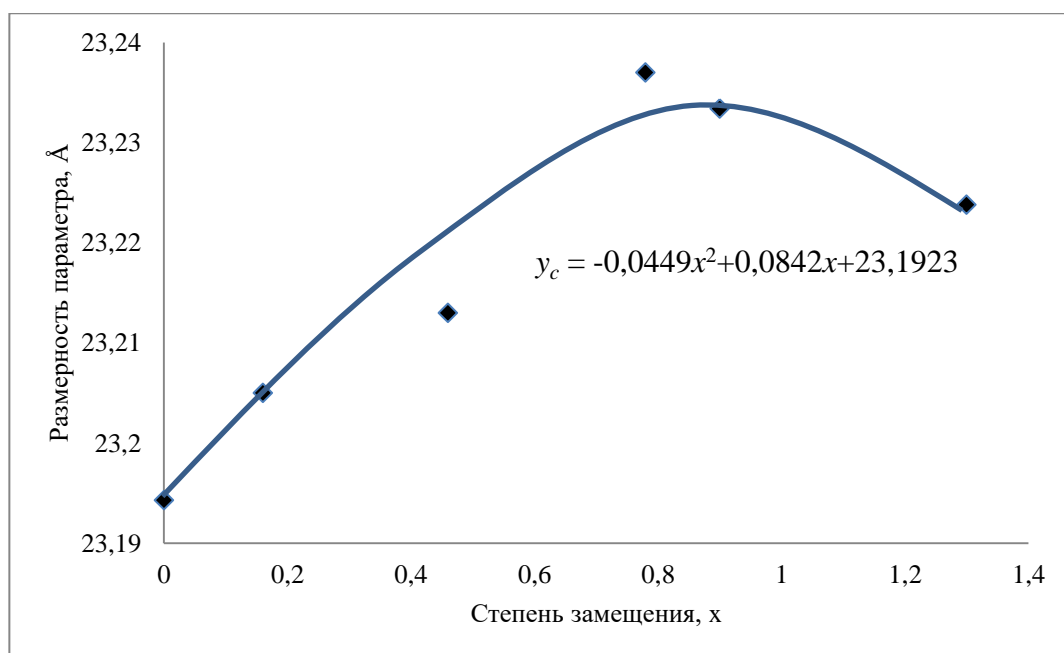


Рисунок 3.5. Зависимость параметра ячейки c от концентрации легирующего элемента в решётке $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$.

Очевидно, что должен работать механизм сохранения общего заряда, поскольку увеличение ионного радиуса при переходе Fe^{3+} к Fe^{2+} должно скомпенсировать эффект уменьшения объёма кристаллической решётки из-за внедрения в неё ионов титана. При концентрации выше $x = 0,78$ параметры кристаллической решётки резко уменьшаются, что говорит о том, что меняется характер вхождения ионов. Это может свидетельствовать о формировании вакансий в структуре переходных металлов, которые компенсируют увеличение заряда Ti^{4+} по сравнению Fe^{3+} . Из этого можно сделать вывод, что вблизи значения $x = 0,78$ происходит изменение характера вхождения ионов титана в решётку гексаферрита бария.

3.3 Исследование магнитных свойств

3.3.1 Калориметрическое исследование

Поскольку гексаферрит бария является ферромагнетиком, он имеет точку фазового перехода II рода. При нагреве выше этой точки (температуры Кюри) он переходит из ферромагнитного состояния в парамагнитное и

утрачивает сильные магнитные свойства. Таким образом, температура Кюри накладывает ограничения для тех технологических задач, в которых рабочий элемент подвергается нагреву.

Для измерения температуры Кюри в представленном исследовании использовали дифференциальный термический анализатор Netzsch 449C Jupiter. Образец помещали в платиновый тигель и устанавливали в подставку анализатора. Затем нагревали в воздушной среде от 25 до 800 °С со скоростью 5 °С/мин. Охлаждение проводили с той же скоростью. Для каждого образца было проведено 5 измерений. На рис. 3.6 (а) – 3.6 (е) приведены кривые ДСК для образцов. Из кривых видно, что каждая из них имеет пик, соответствующих тепловому эффекту – фазовому переходу второго рода.

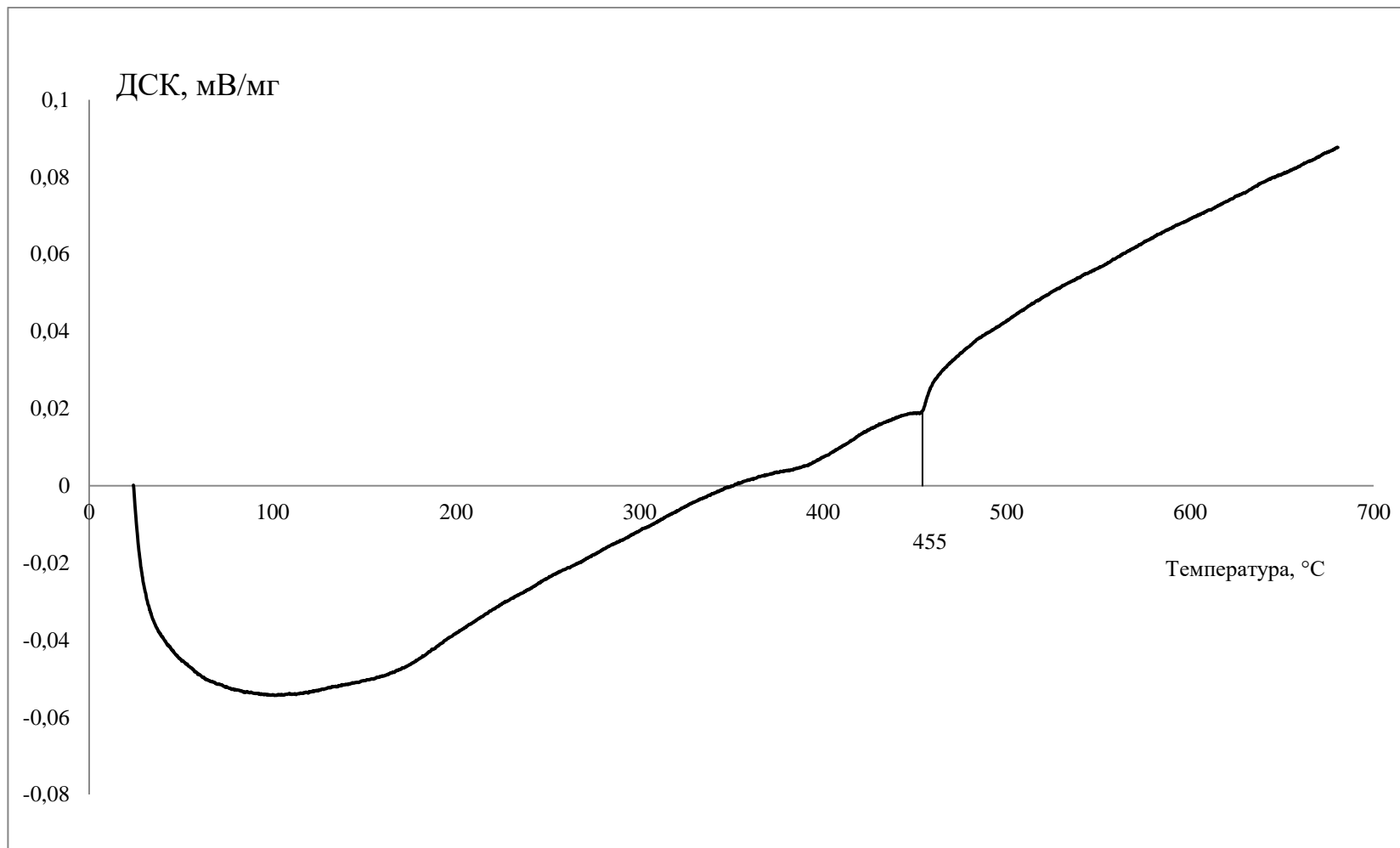


Рис. 3.6 (б). Зависимость ДСК от температуры для образца №1

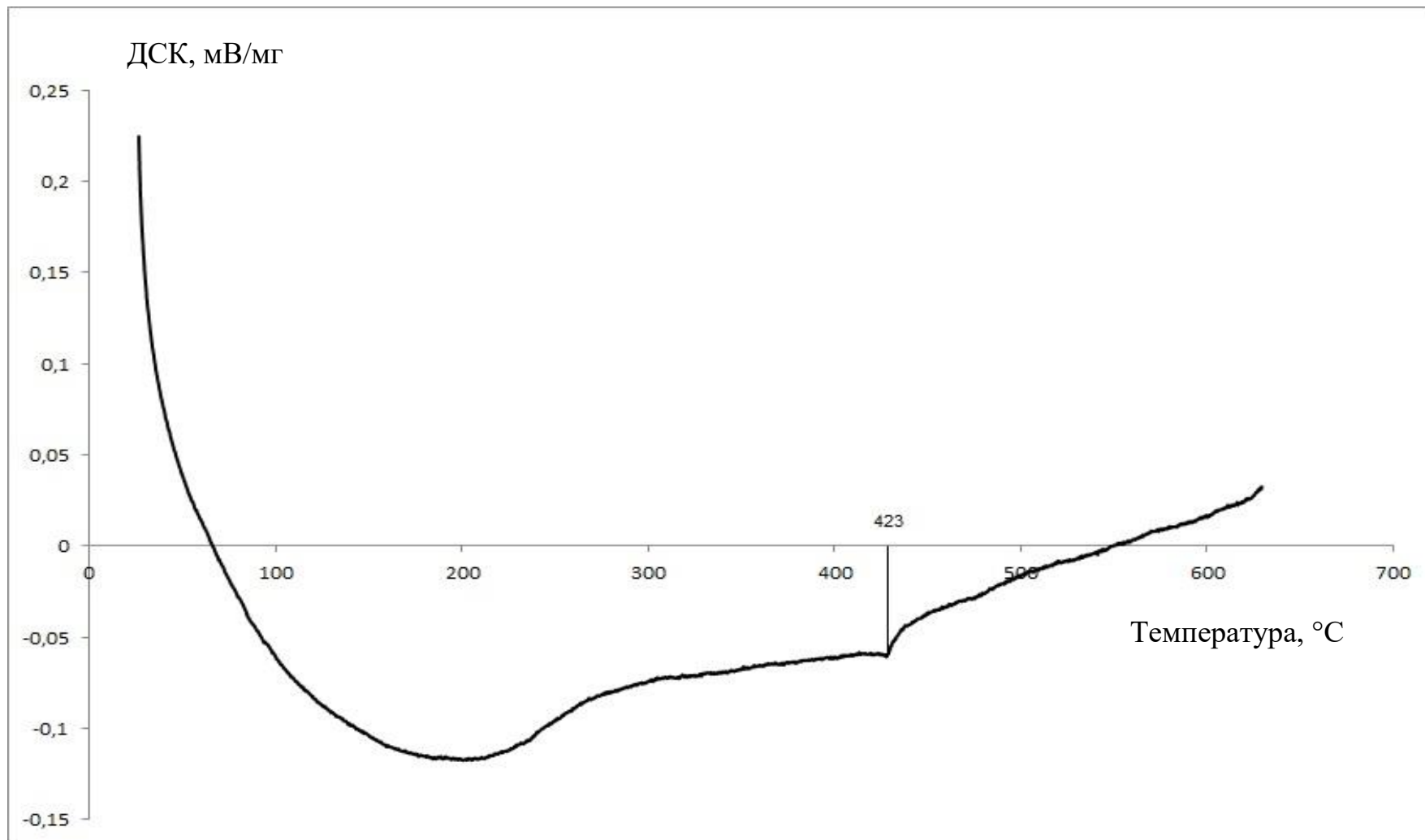


Рис. 3.6 (б). Зависимость ДСК от температуры для образца №2

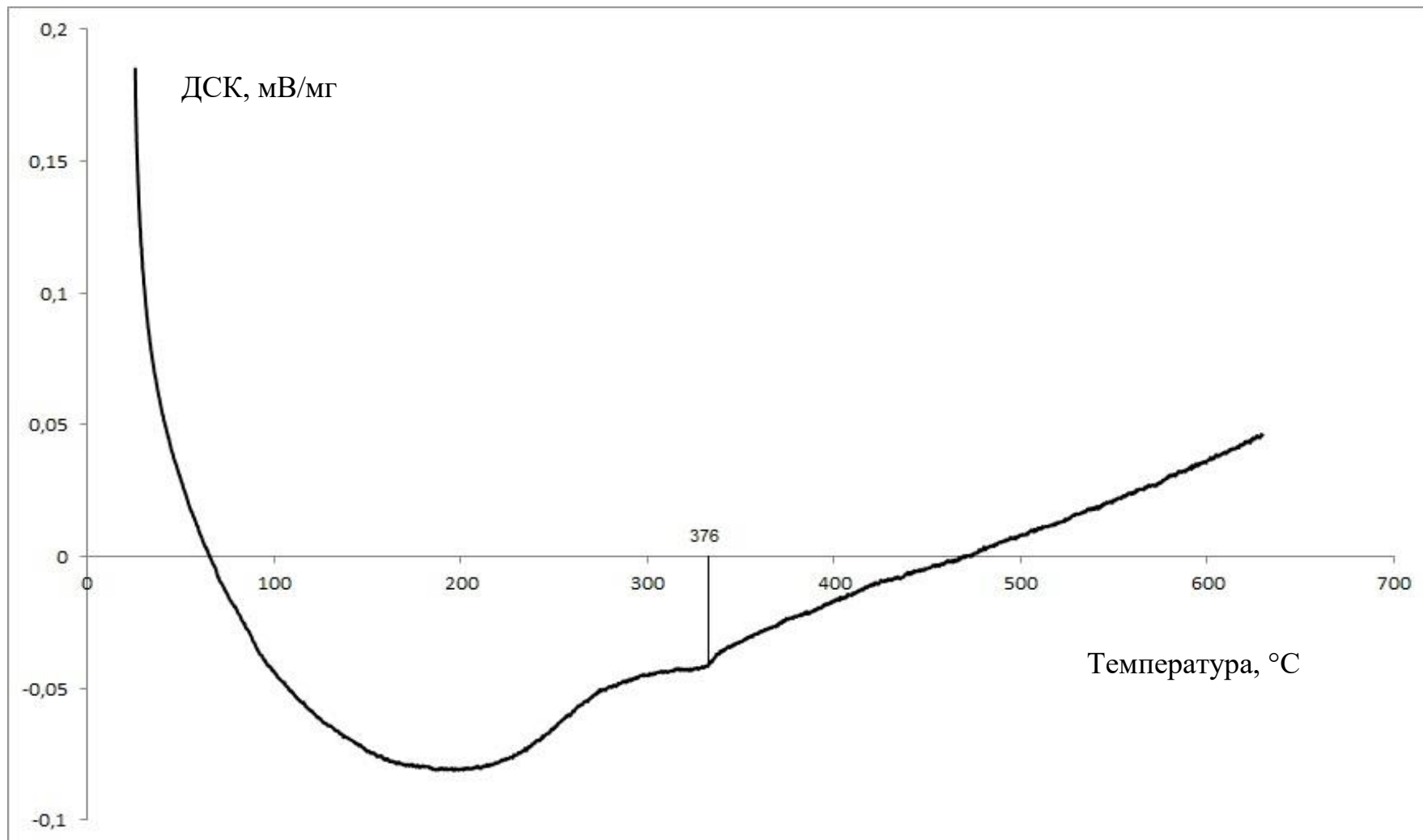


Рис. 3.6 (в). Зависимость ДСК от температуры для образца №3

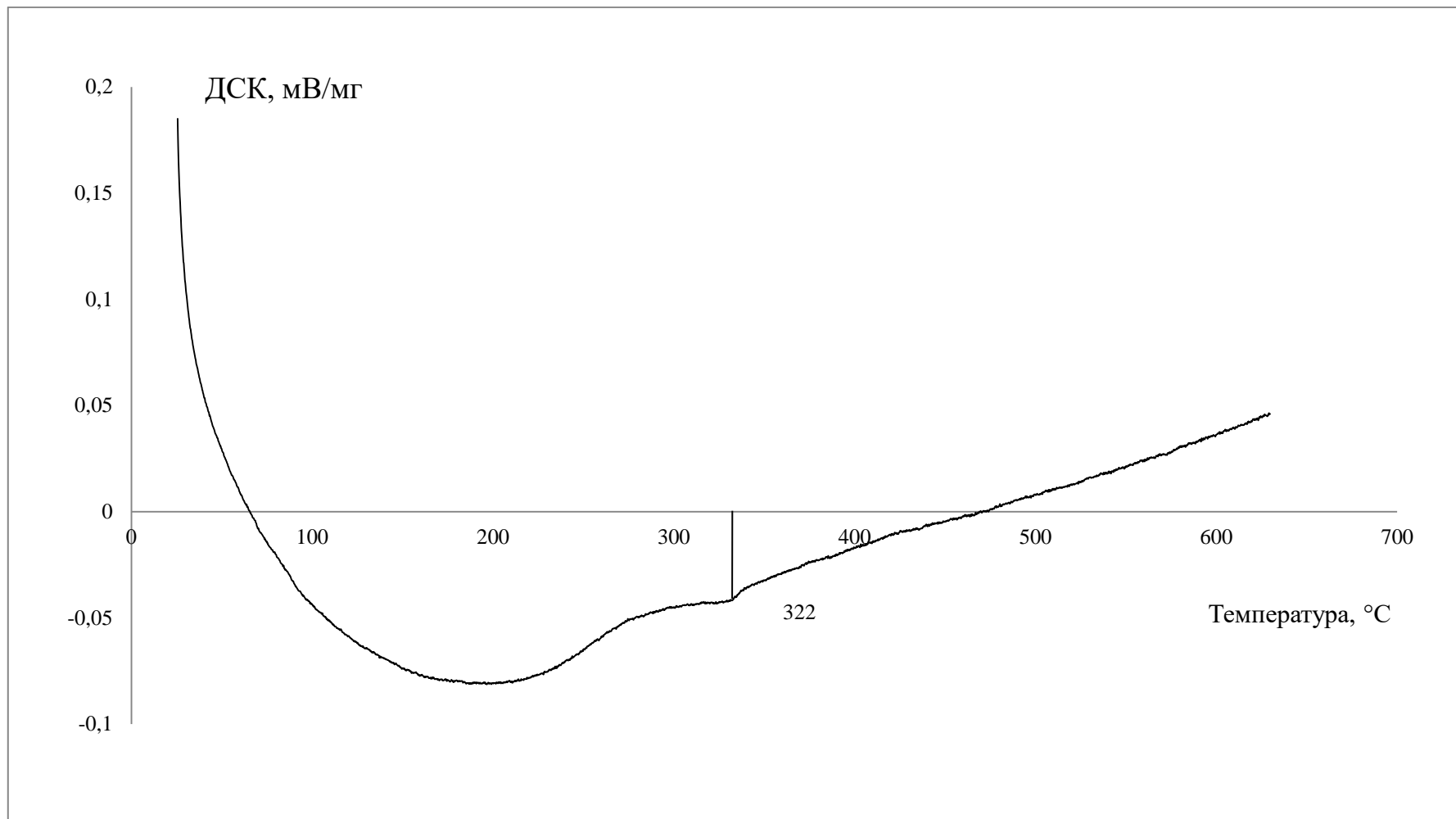


Рисунок 3.6 (г). Зависимость ДСК от температуры для образца № 4

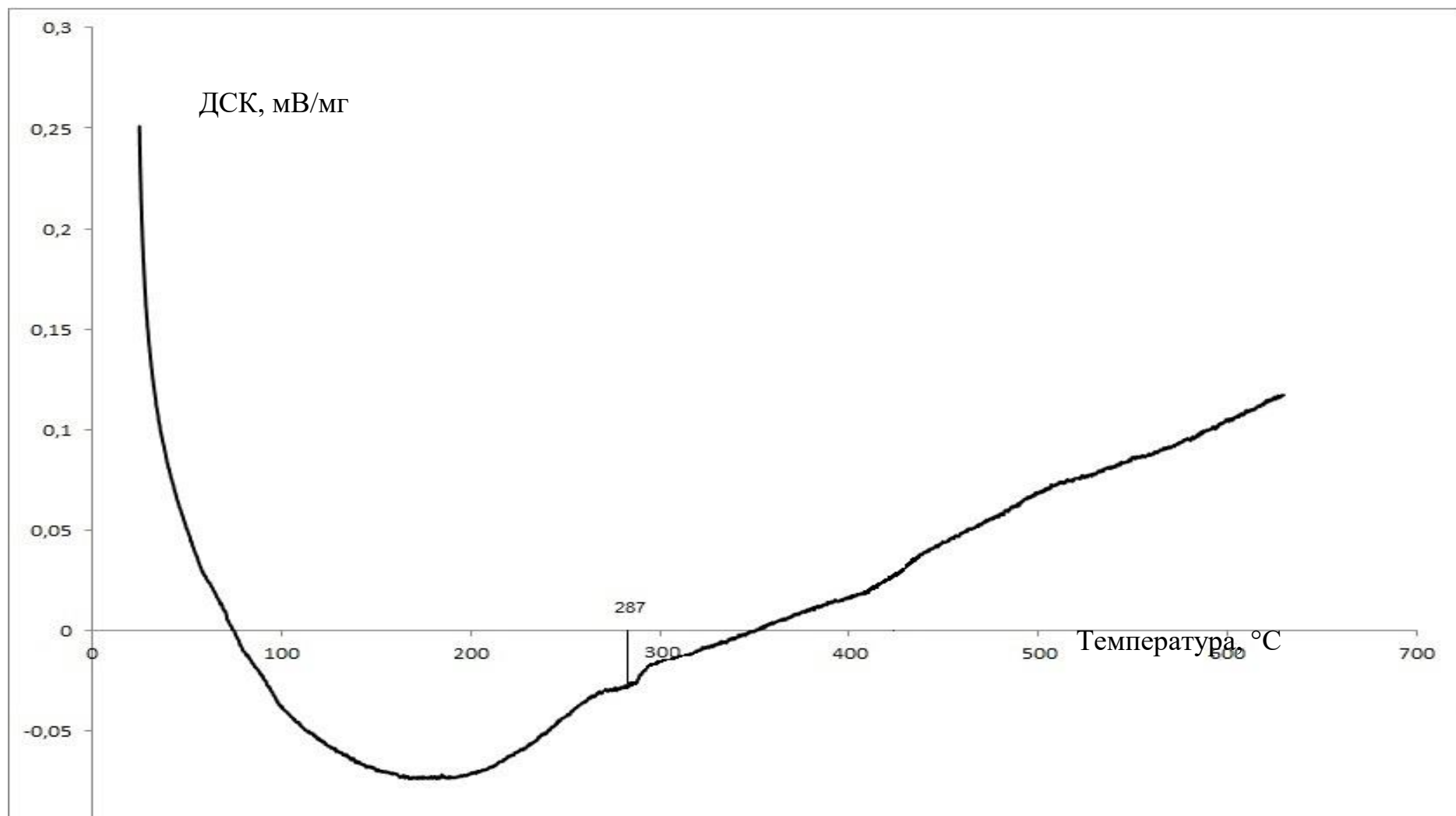


Рисунок 3.6 (д). Зависимость ДСК от температуры для образца № 5

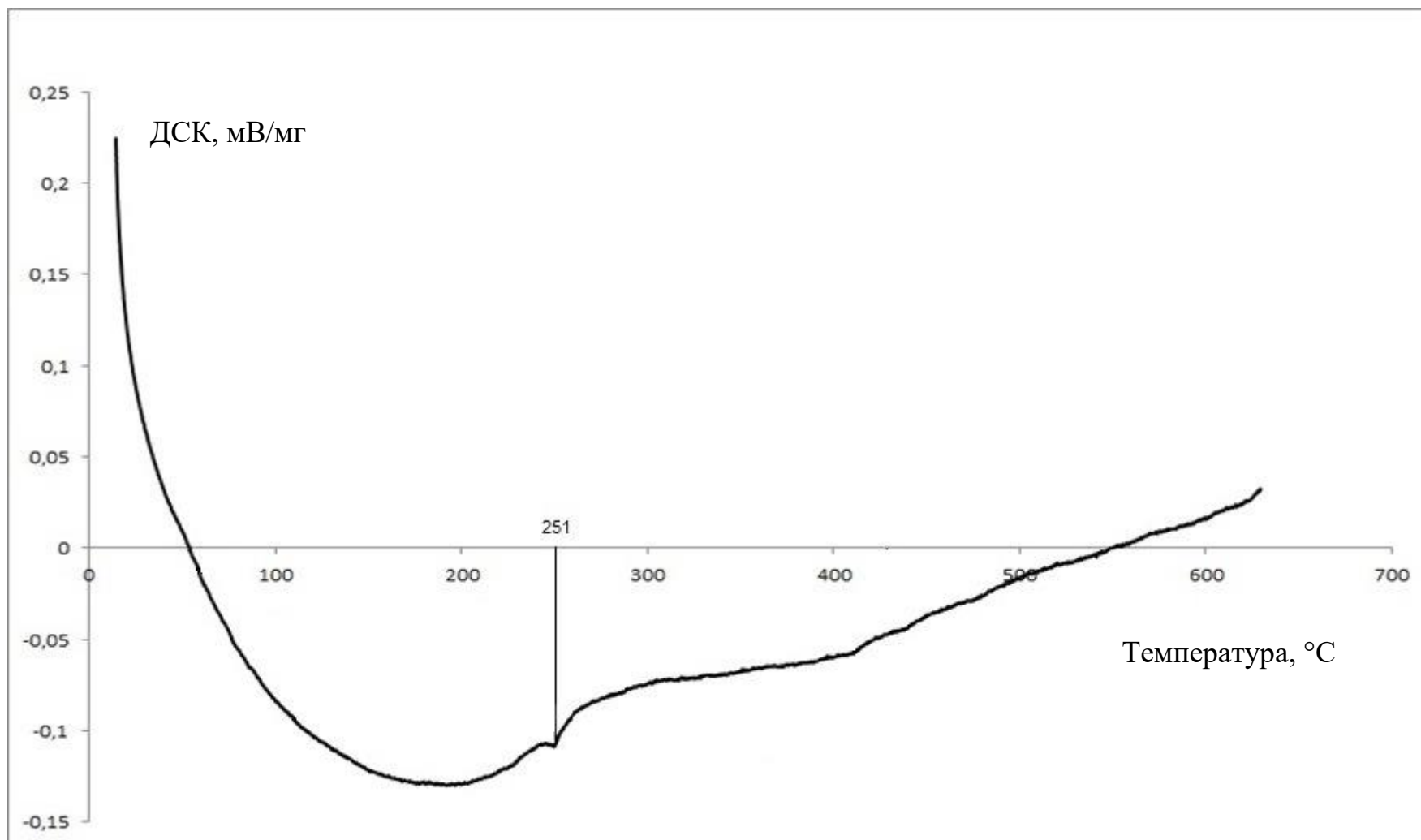


Рисунок 3.6 (е). Зависимость ДСК от температуры для образца № 6

Результаты усреднённых значений температуры Кюри представлены в табл. 3.3. Как видно, увеличение концентрации легирующего иона в матрице гексаферрита бария приводит к понижению температуры Кюри. Следует отметить, что, по разным оценкам, температура Кюри матрицы гексаферрита бария варьируется от 450 до 460 °С [84,151,152]. В результате представленного исследования температура Кюри гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ составила 455 °С, что соответствует литературным источникам.

Таблица 3.3. Температура Кюри образцов, легированных титаном $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$

№	Ti, масс. %	x	T_K , °С
1	0	0	455
2	0,7	0,16	423
3	2,0	0,46	376
4	3,4	0,78	322
5	3,9	0,9	287
6	5,5	1,3	251

Как видно из графика на рис. 3.7 и табл. 3.3, значение температуры Кюри равномерно и постепенно уменьшается при повышении концентрации ионов титана в решётке гексаферрита бария. Необходимо обратить внимание, что изменение происходит существенное – на 201 °С по сравнению с незамещённым образцом. Допанты всегда искажают структуру кристаллической ячейки, что приводит к понижению температуры фазового перехода. Это, в свою очередь, ограничивает степень применимости кристаллов.

Методом наименьших квадратов была рассчитана функциональная зависимость температуры Кюри от степени замещения x:

$$T_K = -161,94x + 449,5$$

Коэффициент корреляции составил $R = -0,993$. Это говорит об очень хорошем теоретическом приближении аналитической зависимости $T_K(x)$.

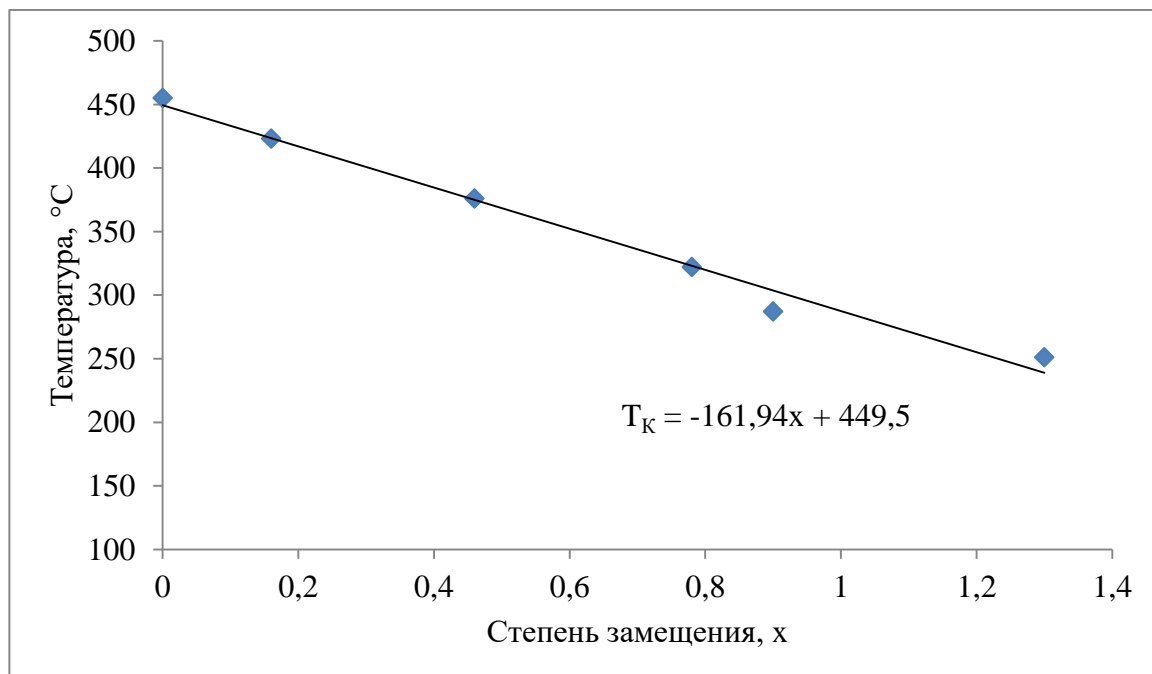


Рисунок 3.7. Зависимость температуры Кюри образцов $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ от концентрации ионов легирующего элемента x

3.3.2 Намагниченность насыщения

Для измерения намагниченности был использован вибрационный магнитометр VSM LakeShore 7407. Вибрационный магнитометр представляет собой высокочувствительный инструмент для определения магнитных характеристик различных магнитных материалов, включая парамагнетики, магнитные порошки, тонкие пленки, магнитные ленты и диски, магнитомягкие материалы, материалы для постоянных магнитов, высокотемпературные сверхпроводники. Образцы исследуют в сильных и слабых магнитных полях, при различных температурах. Для анизотропных образцов возможно измерение угловых зависимостей магнитных свойств.

Магнитное поле образца создаёт в измерительных катушках переменное напряжение, пропорциональное магнитному моменту образца. Синхронный детектор фиксирует все изменения в сигнале. В первую очередь фиксируется зависимость магнитного момента от намагничивающего поля. Так получают кривую намагничивания, петли гистерезиса от магнитного поля, а также температурные зависимости от намагниченности.

У ферромагнитных материалов можно определить намагниченность насыщения, остаточную намагниченность и другие магнитные характеристики. Большим преимуществом данного метода измерения магнитных свойств является исключительно высокая чувствительность, позволяющая проводить измерения с образцами ферромагнитных материалов массой менее 0,01 мг.

В представленном исследовании проводили измерения магнитных свойств порошковых и монокристаллических образцов. Порошковые образцы были запечатаны в специальные пластиковые капсулы. Монокристаллические материалы были жёстко закреплены в специальном вращающемся держателе. Максимальный вес каждого исследуемого образца составлял 2 мг.

Результаты измерений приведены в табл. 3.4. Они показывают, что значение намагниченности насыщения уменьшается при увеличении концентрации ионов титана в решётке. Как видно из табл. 3.4, намагниченность для монокристаллических образцов и порошковых материалов отличается. Связано это с анизотропией гексаферрита бария. Отметим, что образцы № 5 и 6 оказались недостаточного размера для измерения их в монокристаллическом виде.

На рис. 3.8 приведены графическая зависимость намагниченности насыщения от концентрации легирующих ионов титана в решётке гексаферрита бария. Как видно из графика, при значении $x = 0,78$ кривая

зависимости резко «уходит» вниз. Это говорит об изменении характера вхождения легирующего иона в решётку гексаферрита бария.

Таблица 3.4. Намагниченность насыщения образцов, легированных титаном $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$

№	Ti, масс. %	x	M_S [эме/Г]	
			Порошковые материалы	Монокристаллы
0	0			72 [152]
1	0	0	64,8	-
2	0,7	0,16	63,7	69,98
3	2,0	0,46	61,3	63,71
4	3,4	0,78	58,9	60,07
5	3,9	0,9	51,7	-
6	5,5	1,3	23,95	-

Для анализа характера зависимостей намагниченности насыщения от концентрации методом наименьших квадратов были аналитически получены и построены графики зависимостей $M_S(x)$. Для монокристаллических материалов получили следующую функциональную зависимость:

$$M_{S1} = -15,91x + 72.$$

В этом случае корреляционный коэффициент составил $R_m = -0,99$. Как видно, зависимость является антибатной, а абсолютное значение равно 0,99. Это свидетельствует о хорошей зависимости между экспериментальными данными и функциональной зависимостью.

Расчёт параметров зависимости $M_S(x)$ для порошковых материалов показал, что линейная зависимость имеет вид

$$M_{S2} = -27,508x + 70,563,$$

а коэффициент корреляции в этом случае составил $R_{\Pi} = -0,87$. Отрицательное значение коэффициента говорит об антибатной зависимости, что соответствует убывающим значениям M_S . Абсолютное значение корреляционного коэффициента составило 0,87. Это свидетельствует о том, что линейное приближение не корректно в данном случае.

Квадратичная аппроксимация данных о намагниченности для порошковых материалов даёт параболическую функциональную зависимость от степени замещения x :

$$M_{S3} = -39,0556x^2 + 21,7277x + 62,7991$$

Индекс корреляции составил в этом случае 0,99, что говорит о лучшем приближении, по сравнению с линейным.

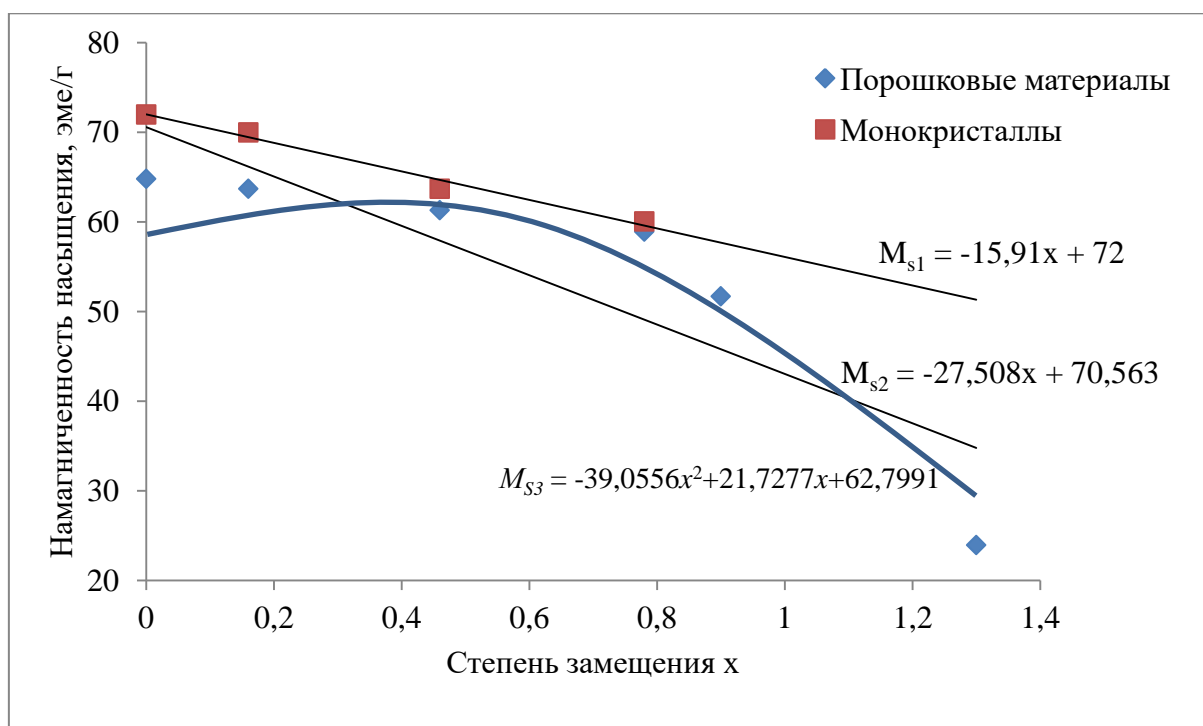


Рисунок 3.8. Намагниченность насыщения образцов, легированных титаном $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$

Для более детального изучения магнитных свойств было проведено дополнительное изучение монокристаллических образцов (№ 1-4). С этой целью для каждого были сняты кривые магнитного гистерезиса под

различными углами наклона относительно жёсткой оси c . Исследования показали, что кривые имеют типичную для феррита M -типа форму петли. Было установлено, что максимальную кривизну петля приобретает при повороте угла 0° между кристаллографической осью c , соответствующей лёгкой оси намагничивания, и направлением намагниченности. Когда магнитное поле прикладывали перпендикулярно c -оси, намагниченность насыщения пропадала. Таким образом, можно сделать вывод, что легирование титаном не приводит к исчезновению анизотропии.

На рис. 3.9 в качестве характерного примера приведена графическая зависимость намагниченности от магнитного поля при различных углах поворота образца относительно прикладываемого внешнего поля. Из рисунка видно, магнитный гистерезис достигает максимума при повороте угла 0° и исчезает полностью при 90° . Линейный характер намагниченности при 0° , переходящий в петельную форму гистерезиса при 90° говорит о сильной магнитной анизотропии исключительно вдоль одной длинной оси – оси c .

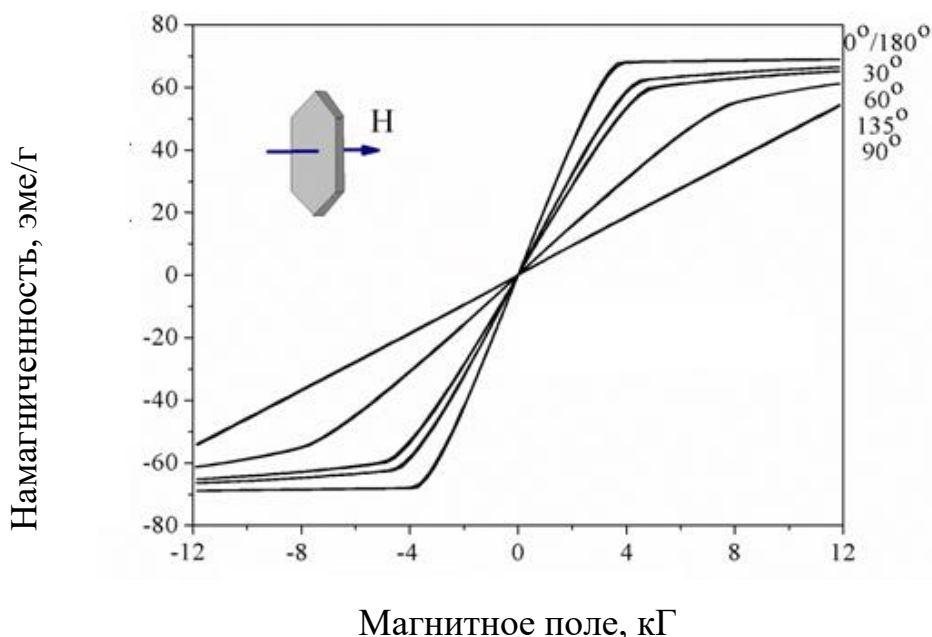


Рисунок 3.9. Зависимость намагниченности от внешнего магнитного поля для образца с формулой $\text{BaFe}_{11.84}\text{Ti}_{0.16}\text{O}_{19}$

3.4 Структура частично замещённого титаном гексаферрита бария

Как уже упоминалось ранее, магнитные свойства гексаферрита бария обусловлены магнитными моментами ионов железа Fe^{3+} . Ионы железа занимают пять кристаллографических позиций: две октаэдрические, две тетраэдрические и одну тригонально-бипирамидальную. Взаимодействие между ними может быть как ферромагнитным, так и антиферромагнитным. Очевидно, легирование ведёт к изменению структуры решётки. Ионы элементов, заменяющие в решётке ионы железа Fe^{3+} , меняют магнитные свойства: намагниченность насыщения уменьшается.

Диамагнитные ионы титана Ti^{4+} имеют электронную конфигурацию $3d^24s^2$ и при легировании они замещают ионы железа, поэтому их введение в решётку сопровождается изменением магнитных свойств исходной решётки. Ранее было упомянуто, ионы железа Fe^{3+} занимают «пустоты» между ионами кислорода O^{2-} [153]. При легировании часть этих ионов заменяют ионы титана Ti^{4+} , что приводит к изменению валентности ближайших ионов железа с Fe^{3+} на Fe^{2+} для поддержания электронного баланса в решётке. Ионный радиус ионов Ti^{4+} меньше ионного радиуса ионов Fe^{3+} при одинаковых координационных числах (табл. 3.5) [154], поэтому ионы титана искажают решётку.

Таблица 3.5. Ионный радиус ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} и Ti^{4+}

Координационное число	$r(Ti^{4+}), \text{Å}$	$r(Fe^{3+}), \text{Å}$	$r(Fe^{2+}), \text{Å}$
4	0,42	0,49	0,63
6	0,605	0,645	0,78

Как уже было отмечено выше, структуру нелегированного гексаферрита можно представить в виде чередующихся *R*- и *S*-блоков. В *S*-блоке три слоя октаэдров FeO_6 делят вершины с дополнительными тетраэдрами FeO_4 . Ион $\text{Fe}(1)$ занимает положение 2a, $\text{Fe}(2)$ находится в узле 2b. $\text{Fe}(3)$ занимает положение $4f_1$. $\text{Fe}(4)$ в *R*-блоке занимает положение $4f_2$, образуя октаэдры Fe_2O_9 . $\text{Fe}(5)$ занимает положение 12k [21].

На сегодняшний день опубликовано небольшое количество работ по легированию титаном феррита бария. Однако авторы работ о частичном замещении титаном железа в гексаферрите бария расходятся во мнении о механизме внедрения ионов титана в решётку. Часть авторов утверждает, что ионы титана вытесняют в основном ионы железа в положении F(5) [155]. Другие авторы подчёркивают, что замещение идёт исключительно в узлах $4f$ [152,153]. В работе [14], отталкиваясь от теоретических исследований и мессбауэровской спектроскопии, исследователи делают выводы, что ионы титана Ti^{4+} частично замещают все октаэдрические положения ($\text{Fe}(1)$, $\text{Fe}(4)$ и $\text{Fe}(5)$), а также занимают тригонально-бипирамидальные позиции 2b ($\text{Fe}(2)$).

Очевидно, ионы титана Ti^{4+} влияют на магнитные свойства гексаферрита бария, так как при легировании «вытесняют» магнитные ионы железа. Более того, они меняют валентность рядом находящихся ионов с Fe^{3+} на Fe^{2+} . При очень малых концентрациях ионы Ti^{4+} занимают положения $\text{Fe}(4)$ [156], поэтому общий магнитный момент увеличивается. При высокой степени замещения намагниченность насыщения уменьшается, значит, ионы-допанты активно занимают другие «места», помимо $4f_2$. Обзор литературы показывает, что данные о том, какие положения в решётке занимает ионы титана, противоречивы [72,149,155,156].

3.4.1 Магнитная структура полученных образцов

Для определения положения ионов титана в решётке гексаферрита бария был проведён монокристалльный рентгенографический анализ нескольких кристаллов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ из группы образцов №4 (при $x = 0.7(1)$). Его проводили на дифрактометре NONIUS κ -CCD, Bruker AXS. В табл. 3.7 приведены данные рентгенографического исследования, из которых видно, что при положениях Fe(1) и Fe(5) не наблюдается существенного уменьшения электронной плотности. Основное замещение происходит в положениях Fe(2), Fe(3) и Fe(4):

- a) в тригонально-бипирамидальном Fe(2) ($4e$),
- b) в тетрагональном Fe(3) ($4f_1$),
- c) в октаэдрическом Fe(4) ($4f_2$).

Эти данные не совпадают с данными из литературных источников, что говорит о необходимости проведения исследований в этом направлении. По полученным данным намагниченность в расчёте на формульную единицу равна $(4 \cdot 2 \cdot 0,88 + 0,44 + 3 \cdot 0,86 - 2 \cdot 0,86) \cdot 5\mu_B = 17,7 \cdot \mu_B$. Как видно, намагниченность насыщения уменьшается по сравнению с нелегированным образцом, что вызвано наличием в решётке парамагнитных ионов титана. Если учесть, что намагниченность нелегированного гексаферрита бария равна $20\mu_B$, то можно сделать вывод, что намагниченность насыщения должна уменьшиться в $\frac{17,7\mu_B}{20\mu_B} = 0,885$ раз. Это очень близко к экспериментальным значениям, указанным в табл. 3.4. Так, намагниченность насыщения $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ равна $64,8$ эме/г, а для $\text{BaTi}_{0,78}\text{Fe}_{11,22}\text{O}_{19}$ она равна $58,9$ эме/г. следовательно, при легировании намагниченность насыщения уменьшается $0,909$. Небольшую разницу между величинами можно объяснить тем, что при теоретической оценке не учитывались межионные взаимодействия. Сравнение данных для

магнитности насыщения представлено в табл. 3.6. Как видно экспериментальное значение намагнитности насыщения существенно не отличается от предсказанного теоретически.

Таблица 3.6. Сравнение теоретической и экспериментальной намагнитности насыщения

Степень замещения в $\text{BaTi}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$	$x = 0$	$x = 0,78$	Соотношение
Намагнитность в расчёте на формульную единицу, μB	20	17,7	0,885
Намагнитность, эме/г	64,8	58,9	0,909

Таблица 3.7. Координаты атомов, коэффициенты заполнения, параметры изотропного замещения для $\text{BaFe}_{12,22}\text{Ti}_{0,78}\text{O}_{19}$

Атом	Местоположение	x	y	z	Заполнение
Ba	$2d$	1/3	2/3	3/4	1
Fe(1)	$2a$	0	0	0	1
Fe(2)/Ti(2)	$4e^*$	0	0	0,2427(3)	0,44(1)/0,06
Fe(3)/Ti(3)	$4f$	1/3	2/3	0,02696(4)	0,88(2)/0,12
Fe(4)/Ti(4)	$4f$	1/3	2/3	0,19000(4)	0,86(2)/0,14
Fe(5)	$12k$	0,16836(5)	2x	0,60812(3)	1
O(1) [†]	$4e$	0	0	0,1507(2)	1
O(2) [†]	$4f$	1/3	2/3	0,5554(2)	1
O(3) [†]	$6h$	0,1818(3)	2x	1/4	1
O(4) [†]	$12k$	0,1552(2)	2x	0,0522(1)	1
O(5) [†]	$12k$	0,5020(2)	2x	0,1493(1)	1

Глава 4.

Исследование состава, структуры и свойств частично замещённых цинком монокристаллов гексаферрита бария

4.1 Изучение химического состава образцов гексаферрита бария, замещённого цинком

Изучение состава образцов гексаферрита бария, легированного цинком, проводили электронным микроскоп Jeol JSM7001F с энергодисперсионным анализатором Oxford INCA X-max 80. Поверхность кристаллов была предварительно обезжирена спиртом. Исследование показало, что каждый образец содержит только одну фазу, элементы (Ba, Fe, Zn, O) распределены равномерно. С каждым образцом проводили по 4-5 измерений. В результате усреднения по спектрам было установлено содержание ионов железа, бария, кислорода и титана. По концентрации ионов цинка в образцах была установлена степень замещения x в формуле титан-замещённого гексаферрита бария $BaZn_xFe_{12-x}O_{19}$. Она варьировалась от 0 до 0,065. В табл. 4.1 приведены данные о концентрации цинка в каждом образце, а также степень замещения железа цинком.

Таблица 4.1. Состав легированных кристаллов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$

№	Расчётная формула	x	Фактическое значение
1	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	0	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$
2	$\text{BaFe}_{11,875}\text{Zn}_{0,125}\text{O}_{19}$	0,015	$\text{BaFe}_{11,985}\text{Zn}_{0,015}\text{O}_{19}$
3	$\text{BaFe}_{11,75}\text{Zn}_{0,25}\text{O}_{19}$	0,025	$\text{BaFe}_{11,975}\text{Zn}_{0,025}\text{O}_{19}$
4	$\text{BaFe}_{11,5}\text{Zn}_{0,5}\text{O}_{19}$	0,045	$\text{BaFe}_{11,955}\text{Zn}_{0,045}\text{O}_{19}$
5	$\text{BaFe}_{11,25}\text{Zn}_{0,75}\text{O}_{19}$	0,065	$\text{BaFe}_{11,935}\text{Zn}_{0,065}\text{O}_{19}$

На рис. 4.1 приведена графическая зависимость концентрации ионов цинка в образцах от концентрации ионов цинка в исходной шихте. Как видно, зависимость имеет монотонно возрастающий характер. Необходимо отметить, что повышение концентрации легирующего элемента в исходной шихте приводило к формированию второй фазы.

По экспериментальным точкам на графике видно, что зависимость носит линейный характер. Методом наименьших квадратов было установлено, что функция имеет вид:

$$y = 0,0149x + 0,0025,$$

y соответствует концентрации легирующего элемента в шихте. Корреляционный индекс равен $R = 0,997$, что показывает хорошую аппроксимацию представленной функцией.

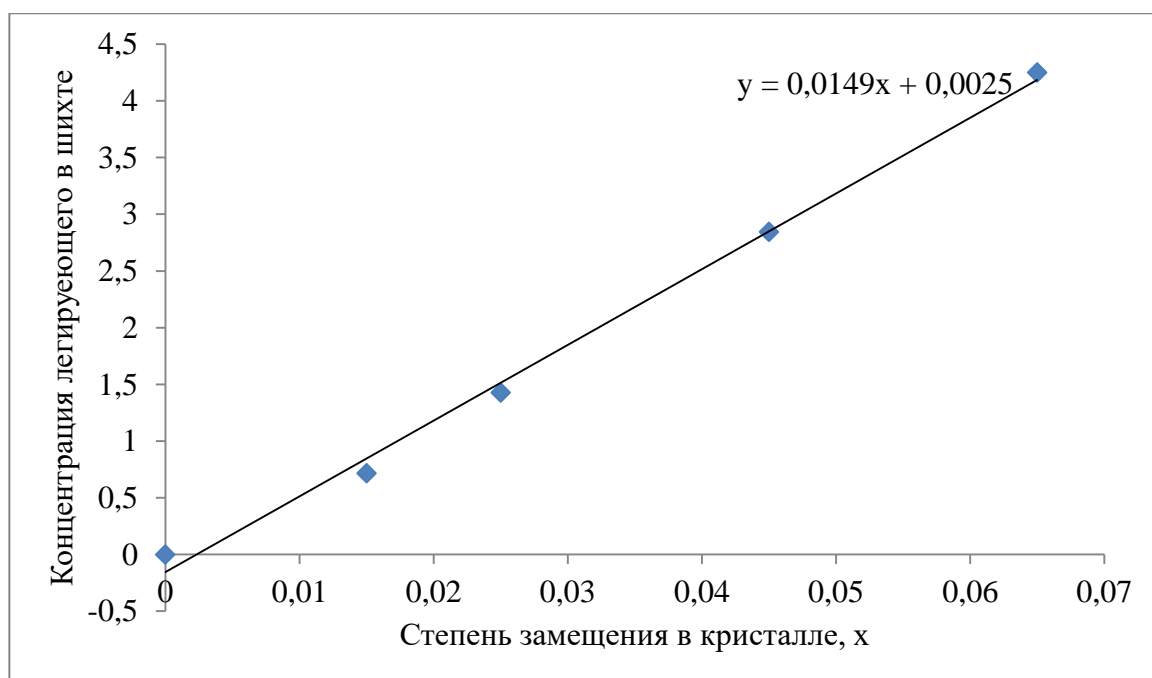


Рисунок 4.1. Зависимость степени замещения x в $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ от концентрации цинка в исходной шихте

4.2 Исследование кристаллической структуры монокристаллов гексаферрита бария, замещённого цинком

В представленном исследовании для изучения структуры кристаллической ячейки гексаферрита бария, легированного цинком, использовали дифрактометр Rigaku Ultima IV. Съёмку проводили в диапазоне углов от 10° до 90° со скоростью $1^\circ/\text{мин}$. Изучение полученных рентгенограмм показало, что все материалы имеют гексагональную решётку, а их основные пики совпадают с пиками нелегированного гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. На рис. 4.2 представлены полученные рентгенограммы образцов с разной степенью замещения. По результатам рентгенограмм были вычислены параметры кристаллической ячейки a и c (табл. 4.2).

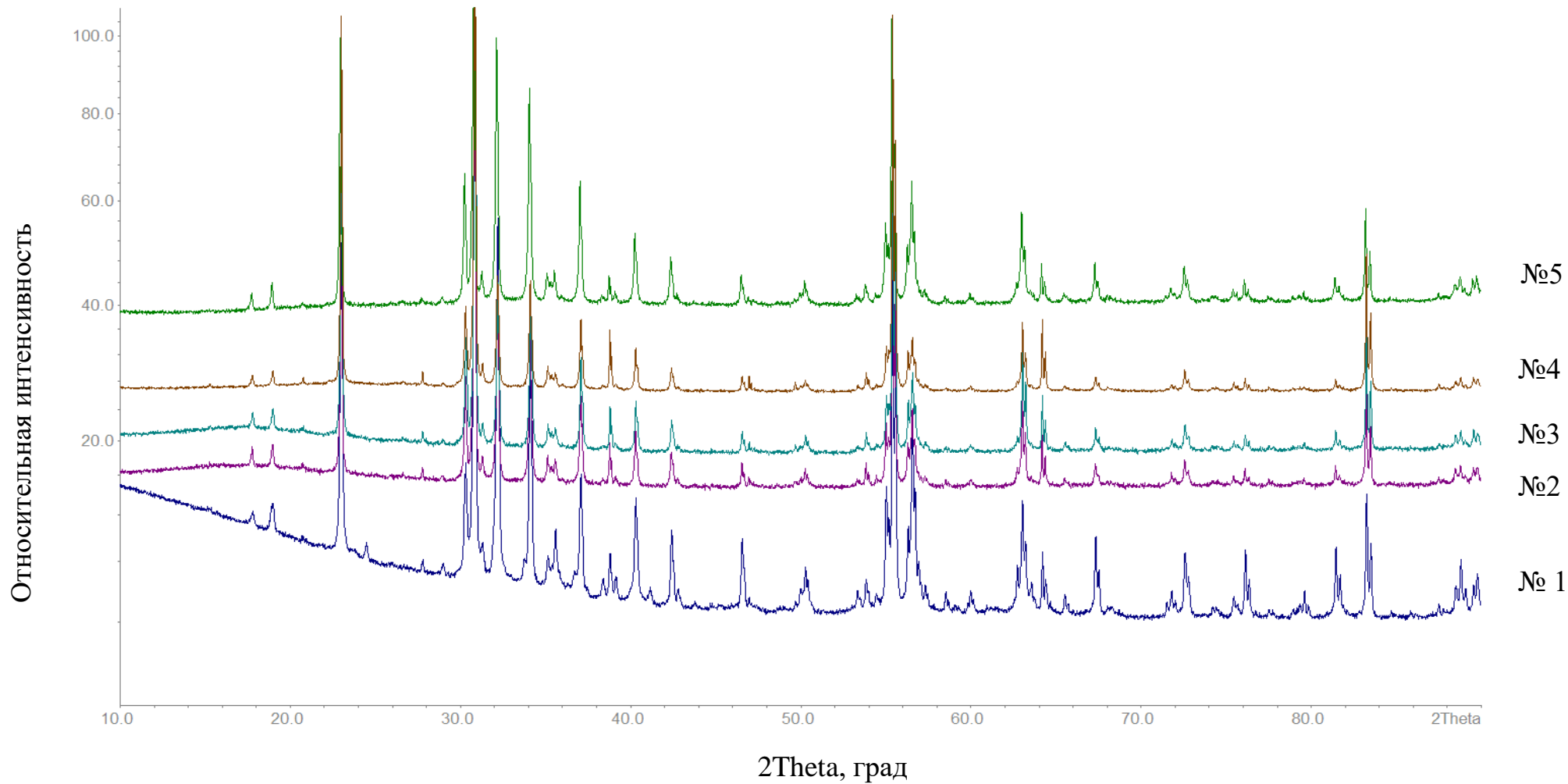


Рисунок 4.2. Рентгенограммы гексаферрита бария, легированного цинком $BaFe_{12-x}Zn_xO_{19}$

Таблица 4.2. Параметры кристаллической ячейки $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$

№	x	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
1	0	5,891	23,189	697,0
2	0,015	5,8930(4)	23,1937(15)	697,54(6)
3	0,025	5,8939(6)	23,1972(22)	697,54(6)
4	0,045	5,8941(5)	23,1992(18)	697,87(10)
5	0,065	5,8949(4)	23,2031(15)	698,27(6)

Из рис. 4.3 и рис. 4.4 видно, что параметры кристаллических ячеек цинк-замещённых гексаферритов бария меняются с увеличением концентрации цинка в решётке. Связано это с тем, что ионный радиус замещающего цинка больше ионного радиуса железа: $r(\text{Fe}^{3+}) = 0,63 \text{ Å}$, $r(\text{Zn}^{2+}) = 0,74 \text{ Å}$ (для КЧ = 4) и $r(\text{Fe}^{3+}) = 0,785 \text{ Å}$, $r(\text{Zn}^{2+}) = 0,88 \text{ Å}$ (для КЧ = 6). Замещение атомов железа на большие по размеру атомы цинка приводит к монотонному увеличению параметров кристаллической решётки.

Аппроксимация экспериментальных данных показала, что зависимость параметра a от x имеет квадратичный характер. Уравнение зависимости имеет вид:

$$y_a = -1,0667x^2 + 0,1237x + 5,8912.$$

Индекс корреляции составил 0,9754.

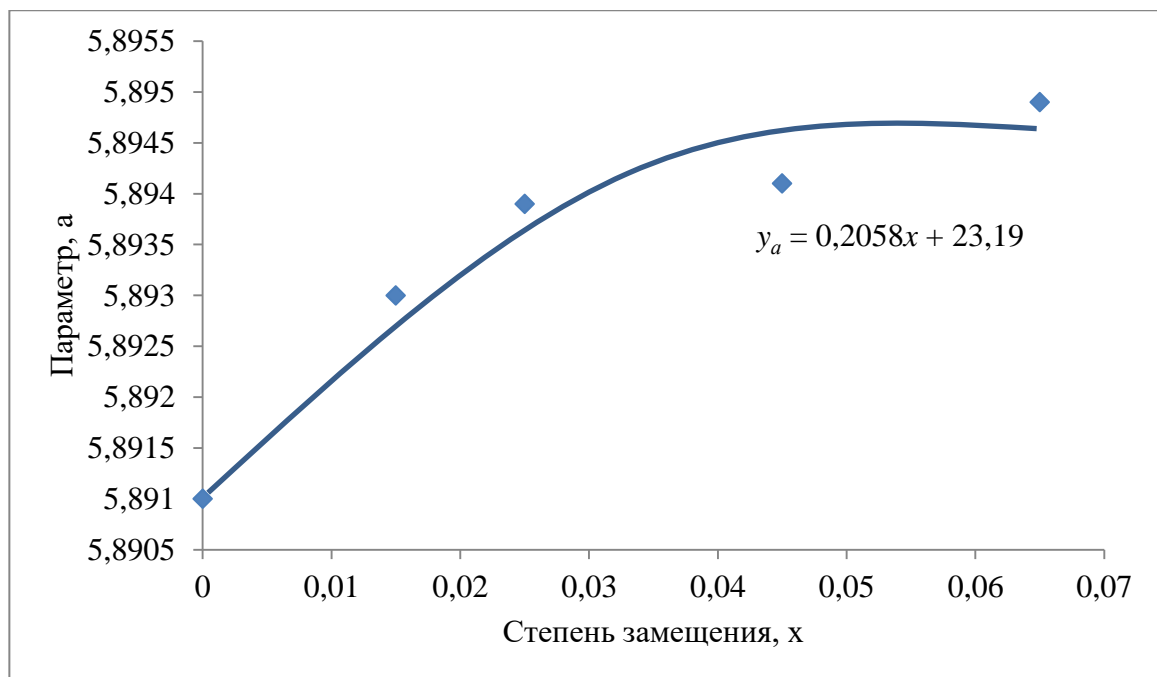


Рисунок 4.3. Зависимость параметра ячейки a от концентрации легирующего элемента в решётке гексаферрита бария, легированного цинком $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$

Обработка данных о параметре c показала, что он линейно зависит от степени замещения x :

$$y_a = 0,2058x + 23,19$$

Данная функциональная зависимость является хорошим приближением, поскольку индекс корреляции равен 0,976.

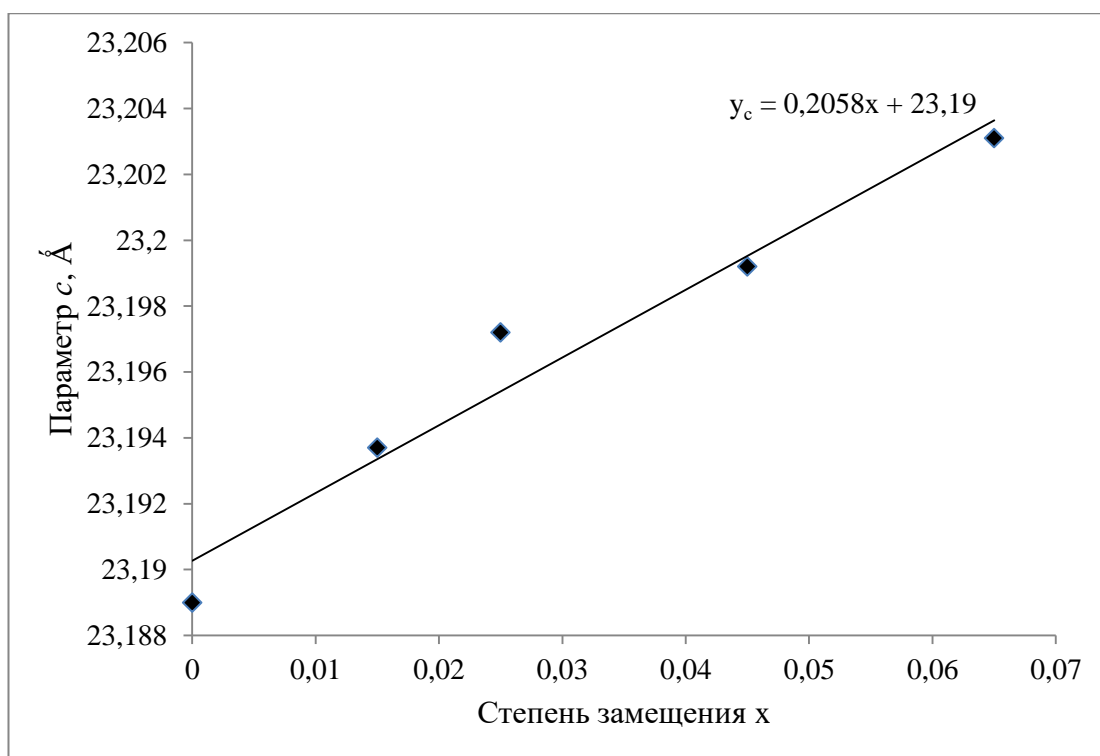


Рисунок 4.4. Зависимость параметра ячейки c от концентрации легирующего элемента в решётке гексаферрита бария, легированного цинком $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$

4.3 Исследование магнитных свойств

4.3.1 Калориметрическое исследование

Введение в решётку гексаферрита бария ионов цинка приводит к деформации решётки, изменению связи между атомами. Это в свою очередь ведёт к изменению свойств полученного материала. Известно, что легирующие ионы понижают температуру фазового перехода. Для исследования изменения температуры Кюри использовали дифференциальный термический анализатор Netzsch 449C Jupiter. Образцы гексаферрита бария, легированные цинком, нагревали в воздушной среде от 25 до 800 °C со скоростью 5 °C/мин. Охлаждение проводили с той же скоростью. Для каждого образца было проведено 5 измерений.

На рис. 4.5 (а) – 4.5 (г) приведены кривые зависимости ДСК от температуры. Кривая, соответствующая нелегированному образцу приведена в предыдущем разделе. Как видно, на каждой из полученных кривых наблюдались пики, соответствующие тепловому эффекту. Усреднённое значение температуры Кюри представлено в табл. 4.3. Как видно, увеличение концентрации легирующего иона в матрице гексаферрита бария приводит к понижению температуры Кюри.

Таблица 4.3. Температура Кюри монокристаллов гексаферрита бария, легированного цинком $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$

№	x	$T_K, ^\circ\text{C}$
1	0	455
2	0,015	452
3	0,025	450
4	0,045	448
5	0,065	445

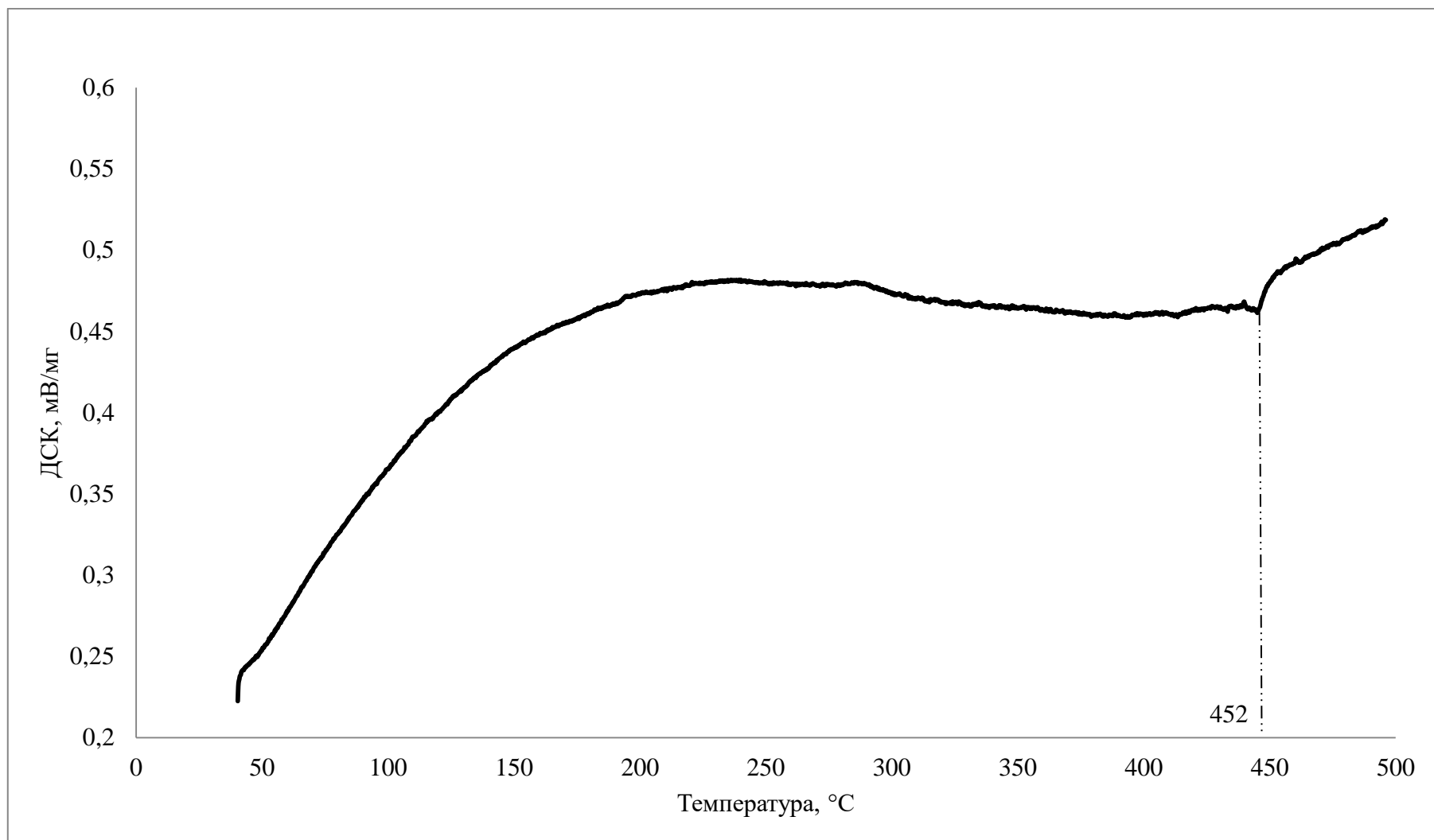


Рисунок 4.5 (а). Зависимость кривой ДСК от температуры для образца № 2

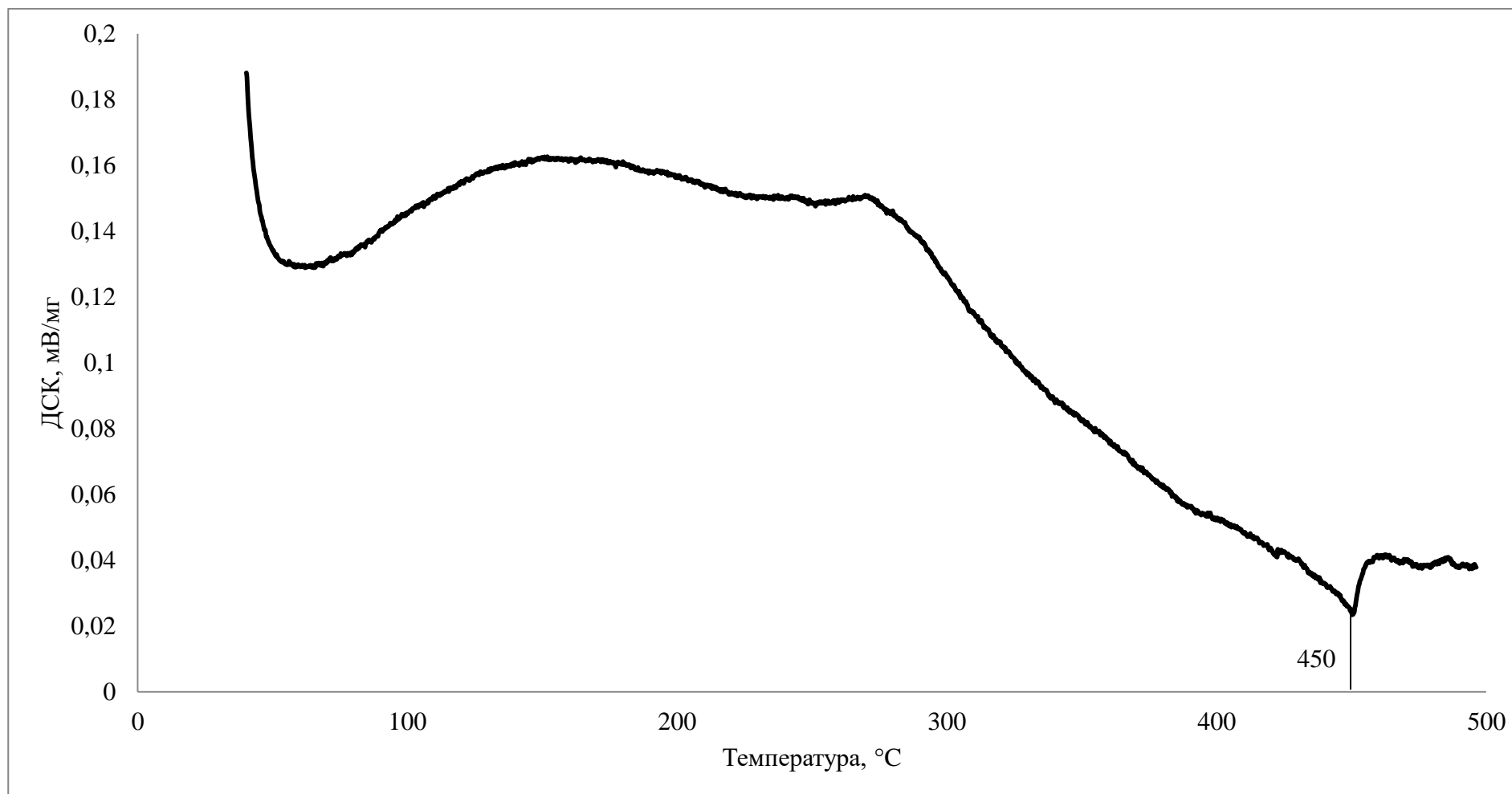


Рисунок 4.5 (б). Зависимость кривой ДСК от температуры для образца № 3

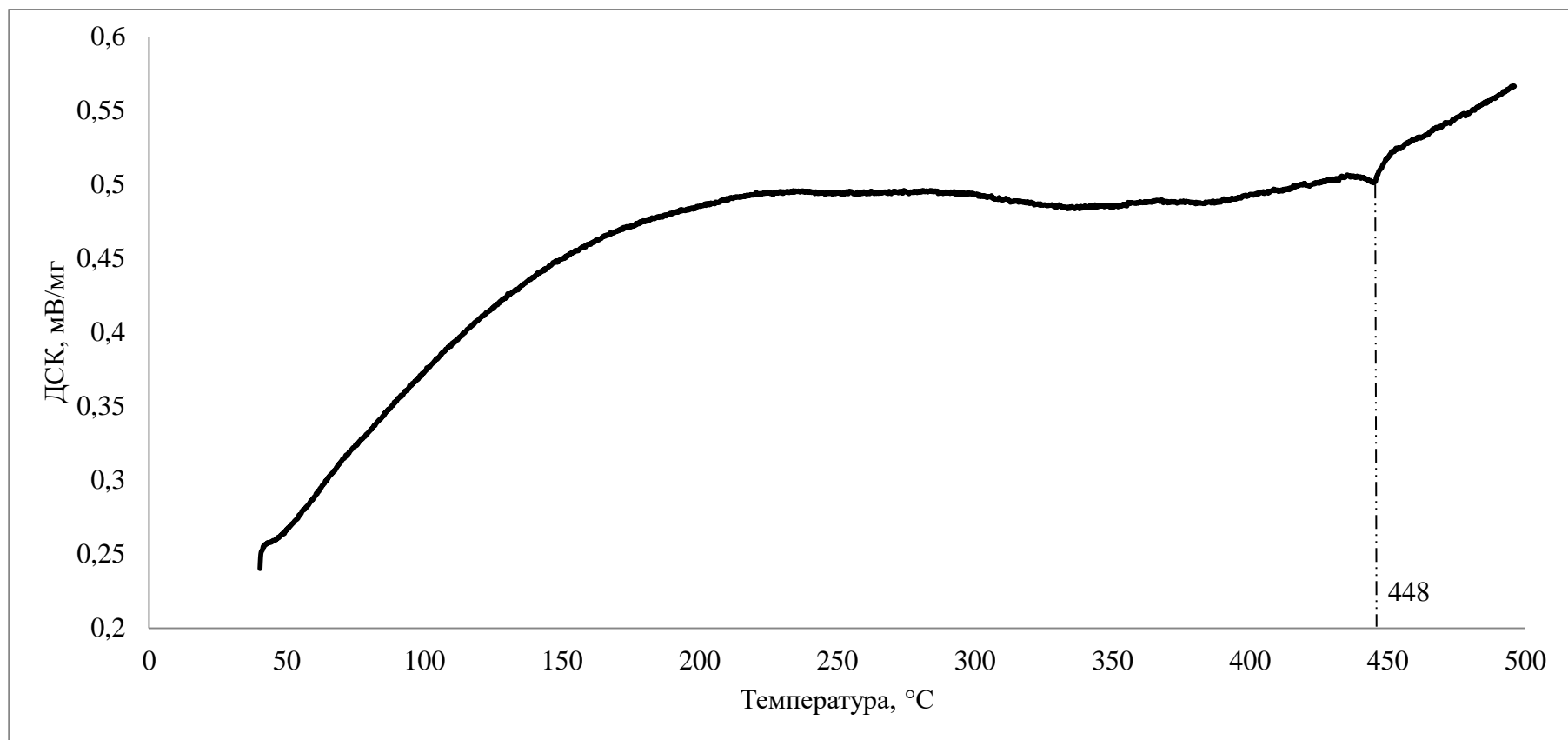


Рисунок 4.5 (в) Зависимость кривой ДСК от температуры для образца № 4

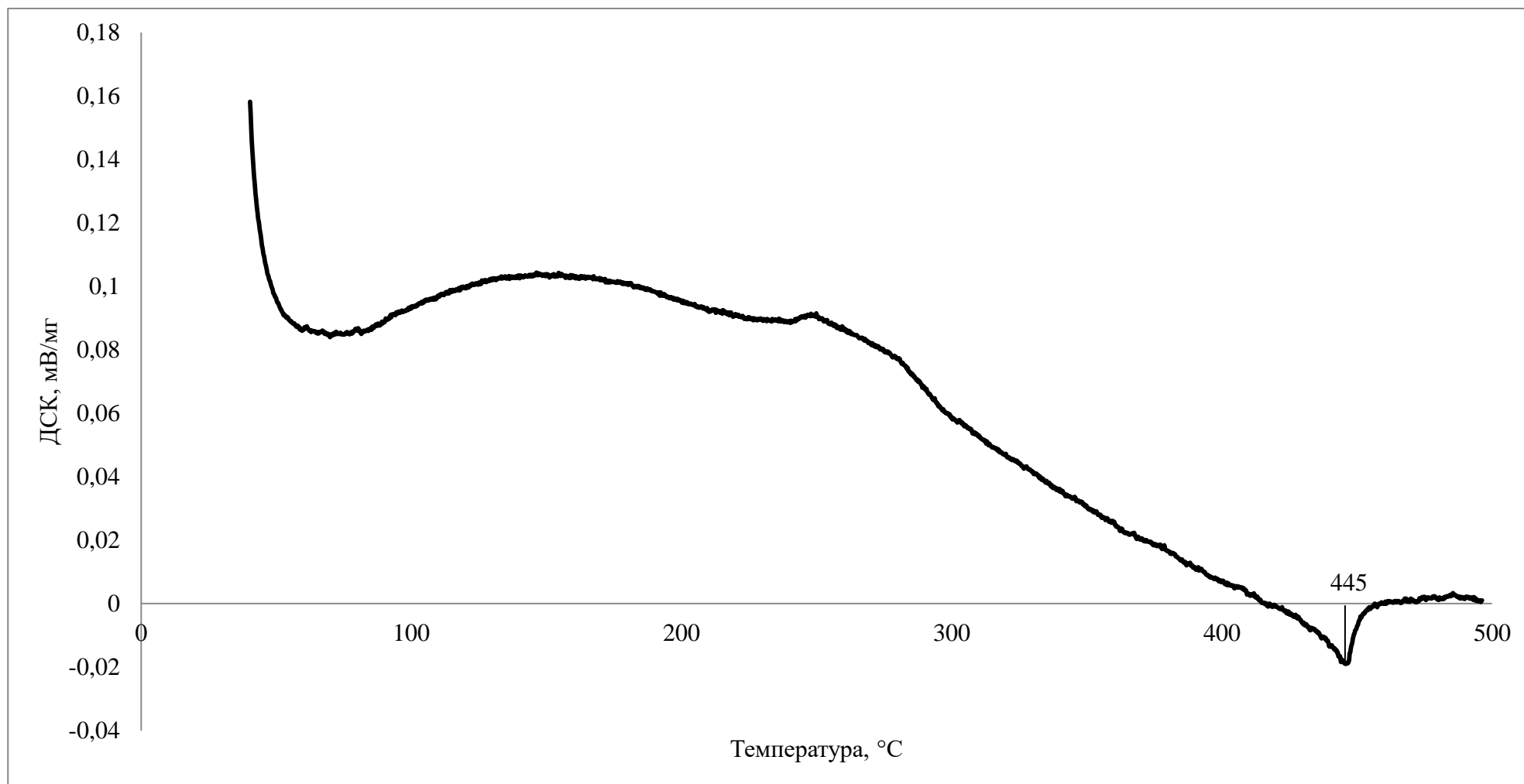


Рисунок 4.5 (г) Зависимость кривой ДСК от температуры для образца № 5

На рис. 4.6 приведена графическая зависимость температуры Кюри от степени замещения. Из рисунка видно, что зависимость температуры перехода второго рода от степени замещения носит монотонный характер.

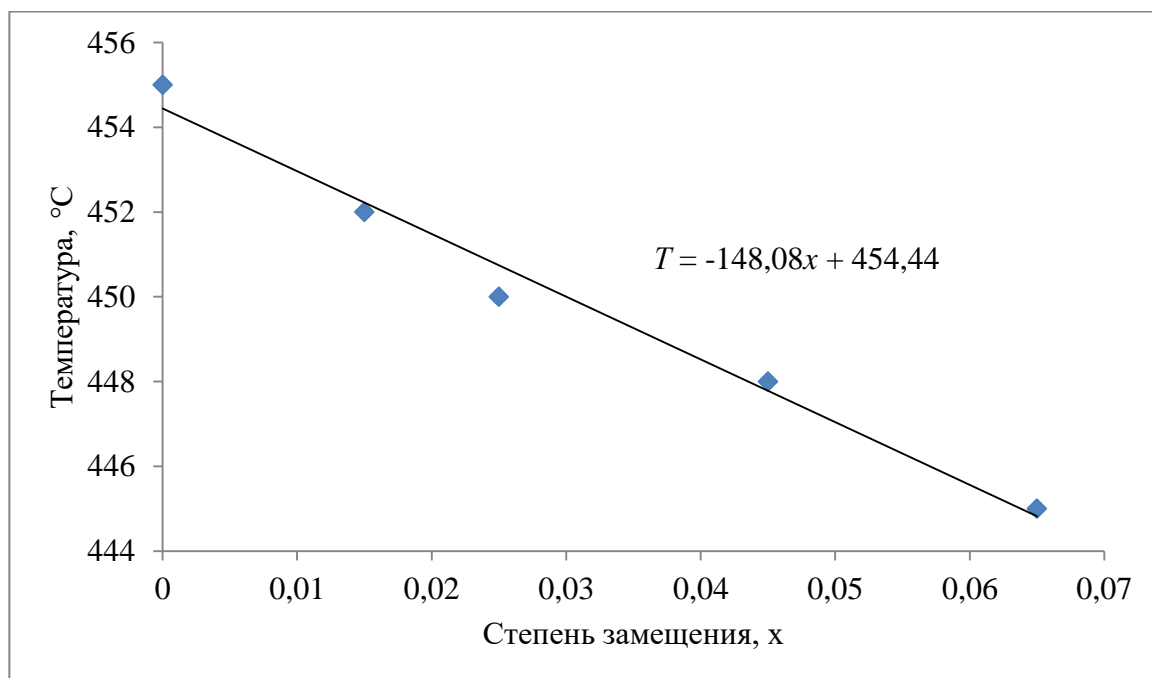


Рисунок 4.6. Зависимость температуры Кюри от концентрации ионов легирующего элемента x в $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$

Методом наименьших квадратов была рассчитана зависимость $T_K(x)$.

Уравнение имеет вид:

$$T_K = -148,08x + 454,44.$$

Коэффициент корреляции равен $R = -0,99$. Это свидетельствует об убывающем характере кривой и хорошем линейном приближении.

4.3.2 Намагниченность насыщения

Измерения магнитных свойств производили на вибрационном магнитометре VSM LakeShore 7407. Все образцы проявляли свойства магнитной анизотропии. На рис. 4.7 приведены характерные петли магнитного гистерезиса серии образцов, легированных цинком.

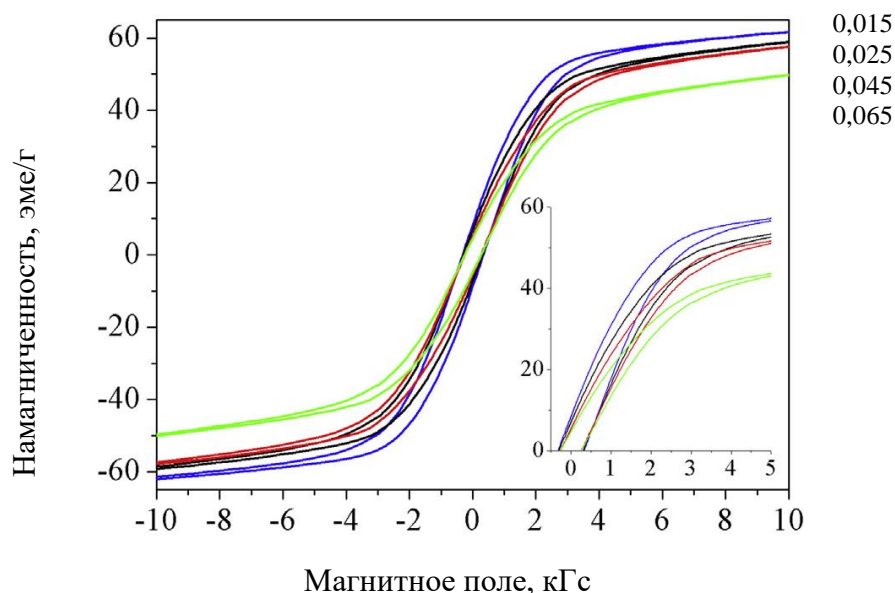


Рисунок 4.7. Характерные петли гистерезиса гексаферрита бария, легированного цинком $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$

Значения намагниченности насыщения представлены в табл. 4.4. Легирование цинком приводит к ощутимому уменьшению намагниченности насыщения. На рис. 4.8 отображена графическая зависимость намагниченности от степени замещения. Как видно, происходит плавное уменьшение значения намагниченности насыщения при увеличении степени замещения цинком.

Таблица 4.4 Намагниченность насыщения образцов

№	x	M_S , эме/г
1	0	71
2	0,015	64,83
3	0,025	62,89
4	0,045	61,87
5	0,065	54,4

По полученным экспериментальным данным была получена функциональная зависимость $M_S = f(x)$. Было сделано предположение, что

зависимость носит линейный характер: $M_S = ax + b$. В результате применения метода наименьших квадратов были получены параметры зависимости a и b : $a = -224,94$, $b = 69,746$. Таким образом, общее уравнение зависимости намагниченности насыщения от концентрации иона-допанта в решётке имеет вид:

$$M_S = -224,94 + 69,75x.$$

На рис. 4.7 приведён график этой прямой. Коэффициент корреляции составил $R = -0,96$. Полученное отрицательное значение R свидетельствует об антибатной зависимости, что видно из графика. Значение $|R| = 0,96$ говорит о хорошей корреляции между экспериментальными значениями и функциональной зависимостью.

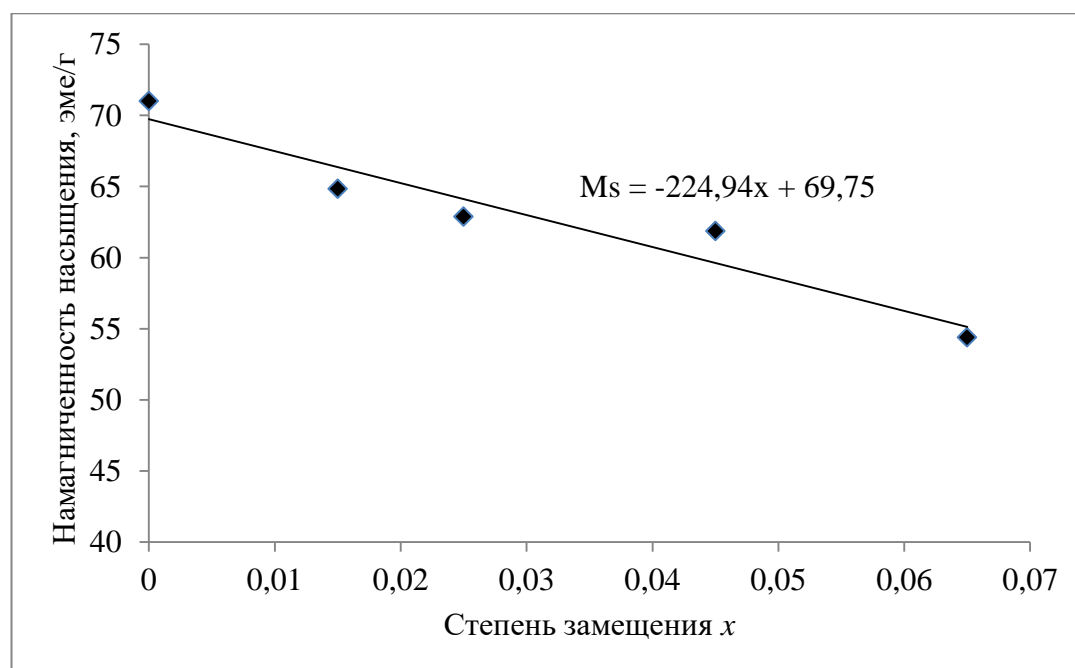


Рисунок 4.8. Намагниченность насыщения образцов гексаферрита бария, легированных ионами цинка $BaFe_{12-x}Zn_xO_{19}$

Добавление цинка в шихту приводит к монотонному изменению структурных и магнитных свойств гексаферрита бария. Так, при увеличении концентрации цинка температура Кюри и намагниченность насыщения плавно уменьшаются. Особое место имеют относительные оценки изменения

основных параметров. Так, при легировании цинком объем элементарной ячейки кристаллической решетки увеличивается примерно на 0,2 %. Это приводит к небольшому уменьшению температуры Кюри (примерно на 2,2 %), в то время как намагниченность насыщения уменьшается на 24,4 %.

Такое явление можно объяснить следующим образом. При легировании атомы цинка замещают часть атомов железа. Магнитные характеристики зависят от величины обменного взаимодействия между атомами железа. Оно же в свою очередь зависит от длины связи Fe-O-Fe. Поскольку атом цинка имеет больший радиус по сравнению с атомом железа, это приводит к существенному удлинению цепочки Fe-O-Fe, а значит, это уменьшает величину обменного взаимодействия. Цинк в небольших концентрациях замещает железо в октаэдрических позициях побочной подрешетки [108], что приводит к увеличению суммарной намагниченности вследствие ослабления этой подрешетки. Однако при больших концентрациях вступают два процесса: с одной стороны, ослабевает побочная подрешётка, в связи с наличием в ней цинка, с другой стороны, уменьшается обменное взаимодействие между ионами железа из-за увеличения параметров кристаллической решётки. Вместе упомянутые процессы ведут к уменьшению намагниченности образцов, легированных цинком.

Таким образом, при незначительном добавлении цинка в исходную матрицу гексаферрита бария возможно получить материал с изменёнными свойствами, а именно мягкими магнитными свойствами. Такой материал подходит для СВЧ применения. И, что существенно важно, он почти не теряет температурной зависимости.

Основные результаты и выводы

1. Отработаны комплексы физико-химических параметров, обеспечивающие гарантированное получение объемных монокристаллов твердых растворов на основе гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12-x}(\text{Ti}/\text{Zn})_x\text{O}_{19}$.

2. Методом спонтанной кристаллизации из раствора получены монокристаллы $\text{BaFe}_{12-x}(\text{Ti}/\text{Zn})_x\text{O}_{19}$ при $x(\text{Ti})$ – до 1,3, $x(\text{Zn})$ – до 0,065 размером до 8 мм.

3. Проведено комплексное исследование состава, структуры и свойств монокристаллов $\text{BaFe}_{12-x}(\text{Ti}/\text{Zn})_x\text{O}_{19}$.

3.1 Установлено влияние частичного замещение железа ионами титана и цинка на параметры кристаллической решетки. Для $\text{BaFe}_{10,7}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{19}$: $a = 5,8972 \text{ \AA}$, $c = 23,2238 \text{ \AA}$. Для $\text{BaFe}_{11,935}\text{Zn}_{0,065}\text{O}_{19}$: $a = 5,8949 \text{ \AA}$, $c = 23,2031 \text{ \AA}$. Выявлена закономерность влияния ионного радиуса замещающего иона на изменение параметров кристаллической решетки.

3.2 Установлены зависимости физических свойств от степени замещения. Для достигнутой степени замещения $\text{BaFe}_{10,7}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{19}$ значения намагниченность насыщения и значение температуры Кюри составили 23,95 эме/г и 251 °С, для $\text{BaFe}_{11,935}\text{Zn}_{0,065}\text{O}_{19}$ – 54,4 эме/г и 445 °С соответственно. Выявлена закономерность влияния магнитного момента замещающего иона на магнитные характеристики выращенных монокристаллов.

4. Полученные параметры и закономерности могут лечь в основу технологии получения монокристаллов феррита бария, легированного ионами металлов.

Список литературы

1. Pullar R.C. Novel aqueous sol–gel preparation and characterization of barium M ferrite, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ fibres / R.C. Pullar, M.D. Taylor, A.K. Bhattacharya // *Journal of Materials Science*. – 1997. – № 32. – p. 349-352.
2. Liu W. The effect of the vacuum extraction and the Fe/Ba ratio on the phase formation of barium ferrite thin film synthesized by sol–gel method / W. Liu, J. Wu // *Materials Chemistry and Physics*. – 2001. – № 69. – p. 148–153.
3. Jalli J. MFM studies of magnetic domain patterns in bulk barium ferrite ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) single crystals / J. Jalli, Y. Hong, G. S. Abo, S. Bae, J. Lee, J. Park, B.C. Choi, S. Kim // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2011. – № 32. – p. 2627-2631
4. Meng Y.Y. Synthesis of barium ferrite ultrafine powders by a sol–gel combustion method using glycine gels / Y.Y. Meng, M.H. He, Q. Zeng, D.L. Jiao, S. Shukla, R.V. Ramanujan, Z.W. Liu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – № 583. – p. 220-225.
5. Li Q. Preparation, characterization and microwave absorption properties of barium-ferrite-coated fly-ash cenospheres / Q.Li, J. Pang, B. Wang, D. Tao, X. Xu, L. Sun, J. Zhai // *Advanced Powder Technology*. – 2013. – № 24, p. 288–294.
6. Kanagesan S. Synthesis and magnetic properties of conventional and microwave calcined barium hexaferrite powder / S. Kanagesan, S. Jesurani, R. Velmurugan, M. Sivakumar, C. Thirupathi, T. Kalaivani // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2012. – № 23. – p. 635-639.
7. Barb D. Preparation of barium hexaferrite by a hydrothermal method: structure and magnetic properties / D. Barb, L. Diamandescu, A. Rusi, D. Tarabasanu-Mihaila, M. Morariu, V. Teodorescu // *Journal of Materials*

- Science. – 1986. – № 21. – p. 1118-1122.
8. Lucchini E. Sintering of glass bonded ceramic barium hexaferrite magnetic powders / E. Lucchini, S. Meriani, G. Slokar // *Journal of Materials science*. – 1983. – № 18. – p. 1331-1334.
 9. Shaayan A. Mechanochemically aided sintering process for the synthesis of barium ferrite: Effect of aluminum substitution on microstructure, magnetic properties and microwave absorption / A. Shaayan, M. Abdellahi, F. Sahmohammadain, S. Jabbarzare, A. Khandan, H. Ghayour // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – № 713. – p. 18.
 10. Kulkarni D.C. Broad Band Absorbance of Barium Hexaferrite Thick Films in the 8-12 GHz Frequency Spectrum / D.C. Kulkarni, V. Puri // *Electronic Materials Letters*. – 2011. – № 7. – p. 51-57.
 11. Peshev P. Physicochemical properties of high-temperature solutions of the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ suitable for the growth of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ single crystals / P. Peshev, R. Varadinov, V. Nikolov // *Materials Research Bulletin*. – 1989. – № 24. – p. 899-904.
 12. Varadinov R. New solvents for the growth of substituted $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ single crystal from high-temperature solutions / R. Varadinov, V. Nikolov, P. Peshev, I. Mitov, K. Neykov // *Journal of Crystal Growth*. – 1991– № 110. – p. 763-768.
 13. Gambino R. J. Growth of Barium Ferrite Single Crystals / R.J. Gambino, F. Leonhard // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1961. – № 5, p. 221–224.
 14. Mariño-Castellanos P.A. Structural and magnetic study of the Ti^{4+} -doped barium hexaferrite ceramic samples: Theoretical and experimental results / P.A. Mariño-Castellanos, A.C. Moreno-Borges, G. Orozco-Melgar, J.A. García, E. Govea-Alcaide // *Physica B: Condensed Matter*. – 2011. – № 17, p. 3130–3136.

15. Chen D. Curie temperature and magnetic properties of aluminum doped barium ferrite particles prepared by Ball Mill method / D. Chen, I. Harward, J. Baptist, S. Goldman, Z. Celinski // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2016. – № 395. – p. 350–353.
16. Смит Я. Ферриты / Я. Смит, Х. Вейн – М.: Издательство иностранной литературы, 1962. – 504 с.
17. Campbell S.J. A Mossbauer effect study of barium ferrite ball-milled in air / S.J. Campbell, E. Wu, W.A. Kaczmarek, K.D. Jayasuriya // *Hyperfine Interactions*. – 1994. – № 92. – p. 933-941.
18. Jing X. Magnetic and dielectric properties of barium ferrite fibers/poly(vinylidene fluoride) composite films / X. Jing, X. Shen, H. Song, F. Song // *Journal of Polymer Research*. – 2011. – № 18. – p. 2017-2021.
19. Kaczmarek W.A. Surfactant-assisted ball milling of BaFe₁₂O₁₉ ferrite dispersion / W.A. Kaczmarek, B.W. Ninham // *Materials Chemistry and Physics*. – 1995. – № 40. – p. 21-29.
20. Liu X.H. Pulsed laser deposition of oriented barium ferrite (BaFe₁₂O₁₉) thin films / X.H. Liu, M.H. Hong, W.D. Song, G.X. Chen, J.F. Chong, J.P. Wang, Y.H. Wu, T.C. Chong // *Applied Physics A*. – 2004. – № 78. – p. 423–425.
21. Яковлев Ю.М. Монокристаллы ферритов в радиоэлектронике / Ю.М. Яковлев, С.Ш. Генделев – М.: Советское радио, 1975. – 360 с.
22. Pullar R.C. Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics / R.C. Pullar // *Progress in Materials Science*. – 2012. – № 57. – p. 1191-1334.
23. Lucchini E.A new method for low temperature preparation of barium hexaferrite powders / E. Lucchini, S. Meriani, F. Delben, S. Paoletti // *Journal of materials science*. – 1984. – №19. – p. 121-124.
24. Groults D. Amorphization induced by energetic heavy ion bombardment in hexagonal ferrite BaFe₁₂O₁₉ / D. Groults, M. Hervieu, N. Nguyen, B. Raveau

- // Radiation Effects. – 1985. – № 90. – p. 191-204.
25. Janasi S.R. The effects of synthesis variables on the magnetic properties of coprecipitated barium ferrite powders / S.R. Janasi, M. Emura, F.J.G. Landgraf, D. Rodrigues // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2002. – № 238. – p. 168–172.
 26. Fang T. The role of silica in sintering barium ferrite / T. Fang, J.B. Hwang, F.S. Shiau // Journal of materials science lettre. – 1989. – № 8. – p. 1386-1388.
 27. Novák P. Exchange interactions in barium hexaferrite / P. Novák, J. Rusz // Physical review B. – 2005. – № 71. – p. 184433.
 28. Lucchini E. Mechanical properties of barium hexaferrite sintered in the presence of a low-melting glass / E. Lucchini, O. Sbaizero // Journal of Materials Science Letters. – 1987. – № 6. – p. 1098-1100.
 29. Yang Q. Microstructure and magnetic properties of microwave sintered M-type barium ferrite for application in LTCC devices / Q. Yang, H. Zhang, Y. Liu, Q. Wen // Materials Letters. – 2009. – № 63. – p. 406–408.
 30. Capraro S. Barium ferrite thick films for microwave applications / S. Capraro, J.P. Chatelon, M. Le Berre, H. Joisten, T. Rouillea, B. Bayard, D. Barbier, J.J. Rousseau // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2004. V. 272-276. – p. 1805-1806.
 31. Capraro S. Crystallographic properties of magnetron sputtered barium ferrite films / S. Capraro, M. Le Berre, J.P. Chatelon, B. Bayard, H. Joisten, C. Canut, D. Barbier, J.J. Rousseau // Materials Science & Engineering B. – 2004. – № 112. – p. 19–24.
 32. Liu X. Barium ferrite thin films prepared by alternate deposition / X. Liu, J. Bai, F. Wei, Z. Yang, A. Morisako, M. Matsumoto // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2000. – № 212. – p. 273-276.
 33. Zhang W. Ultra large coercivity in barium ferrite thin films prepared by

- magnetron sputtering / W. Zhang, B. Peng, W. Zhang, S. Zhou, H. Schmidt // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2010. – № 322. – p. 1859–1862.
34. Zheng H. Magnetic properties of hexagonal barium ferrite films on Pt/MgO(111) substrates annealed at different temperatures / H. Zheng, M. Han, L. Zheng, J. Deng, P. Zheng, Q. Wu, L. Deng, H. Qin // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2016. – № 413. – p. 25–29.
 35. Zhang W. Growth of highly textured barium ferrite thin films on sapphire and their magnetic properties / W. Zhang, W. Zhang, Z. Lu, F. Li, B. Peng, // Thin Solid Films. – 2012. – № 526. – p. 237-240.
 36. Li F. Influence of sputter pressure on the texture and magnetic properties of barium ferrite thin films / F. Li, W. Zhang, H. Xu, B. Peng, W. Zhang // Physics Procedia. – 2012. – № 32. – p. 926 – 929.
 37. Lisfi A. Relation between the microstructure and magnetic properties of BaFe₁₂O₁₉ thin films grown on various substrates / A. Lisfi, J.C. Lodder // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2002. – № 242–245. – p. 391–394.
 38. Molaei M.J. Investigation on the Effects of Milling Atmosphere on Synthesis of Barium Ferrite/Magnetite Nanocomposite / M.J. Molaei, A. Ataie, S. Raygan, S.J. Picken, F.D. Tichelaar // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. – 2012. – № 25. – p. 519–524.
 39. Geiler A. Atomic Scale Design and Control of Cation Distribution in Hexagonal Ferrites / A.L. Geiler, A. Yang, X. Zuo, S.D. Yoon, Y. Chen, V.G. Harris, C. Vittoria // Physical review letters. – 2008. – № 101. – p. 067201.
 40. An G. Novel method for low temperature sintering of barium hexaferrite with magnetic easy-axis alignment / G. An, T. Hwang, J. Kim, J. Kim, N. Kang, K. Jeon, M. Kang, Y. Choa // Journal of the European Ceramic

- Society. – 2014. – № 34. – p. 1227–1233.
41. Lee W. The effect of the molar ratio of cations and citric acid on the synthesis of barium ferrite using a citrate process / W. Lee, T. Fang // *Journal of materials science*. – 1995. – № 30. – p. 4349-4354.
 42. Shimizu O. Development of advanced barium ferrite tape media / O. Shimizu, M. Oyanagi, A. Morooka, M. Mori, Y. Kurihashi, T. Tada, H. Suzuki, T. Harasawa // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2016. – V. 15. – № 400. – p. 365–369.
 43. Geetanjali. Effect of Microwave Processing on Polycrystalline Hard Barium Hexaferrite / Geetanjali, C. Dube, S.C. Kashyap, R.K. Kotnala // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. – 2011. – № 24. – p. 567–570.
 44. Almeida R.M. Impedance spectroscopy analysis of BaFe₁₂O₁₉ M-type hexaferrite obtained by ceramic method / R.M. Almeida, W. Paraguassu, D.S. Pires, R.R. Corre, C. Paschoal // *Ceramics International*. – 2009. – № 35. – p. 2443-2447.
 45. Shagaev V.V. Effect of the Substrate on the Ferromagnetic Resonance Linewidth in Barium Ferrite Films / V.V. Shagaev // *Technical Physics*. – 2008. – V. 3. – № 53. – p. 353-356.
 46. Liu G. Formation and characterization of magnetic barium ferrite hollow fibers with low coercivity via co-electrospun / G. Liu, Z. Zhang, F. Dang, C.Cheng, C. Hou, S. Liu // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2016. – № 412. – p. 55–62.
 47. Fu Y. Barium ferrite powders prepared by microwave-induced combustion process and some of their properties / Y. Fu, C. Lin, K. Pan // *Journal of Alloys and Compounds*. -2004. – V. 364. – p. 221–224.
 48. Yamauchi T. Barium ferrite powders prepared by microwave-induced hydrothermal reaction and magnetic property / T. Yamauchi, Y. Tsukahara, T. Sakata, H. Mori, T. Chikata, S. Katoh, Y. Wada // *Journal of Magnetism*

- and Magnetic Materials. – 2009. – V. 321. – p. 8-11.
49. An G. Barium hexaferrite nanoparticles with high magnetic properties by salt-assisted ultrasonic spray pyrolysis / G. An, T. Hwang, J Kim, J. Kim, N. Kang, S. Kim, Y. Choi, Y. Choa // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – № 58. – p. 145–150.
 50. Aydogan E. Morphology and magnetic properties of barium hexaferrite ceramics synthesized in x wt% NaCl-(100-x) wt% KCL molten salts / E. Aydogan, S. Kaya, A.F. Dericioglu // Ceramics International. – 2014. – № 40. – p. 2331–2336.
 51. Dursun S. Comparison of the structural and magnetic properties of submicron barium hexaferrite powders prepared by molten salt and solid state calcination routes / S. Dursun, R. Topkaya, N. Akdogan, S. Alkoy // Ceramics International. – 2012. – № 38. – p. 3801–3806.
 52. Qiu J. Crystal structure and magnetic properties of barium ferrite synthesized using GSPC and HEBM / J. Qiu, M. Gu // Journal of Alloys and Compounds. – 2006. – № 415. – p. 209–212.
 53. Rena P. Influence of heat treatment conditions on the structure and magnetic properties of barium ferrite $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ hollow microspheres of low density / P. Rena, J. Guan, X. Cheng // Materials Chemistry and Physics. – 2006. – № 98. – p. 90-94.
 54. Rashad M.M. Synthesis and Magnetic Properties of Barium Hexaferrite Powders Using Organic Acid Precursor Method / M.M. Rashad, I.A. Ibarhim // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. 2013. – № 26. – p. 1639–1644.
 55. Liu Y. Efficiency and purity control in the preparation of pure and/or aluminum-doped barium ferrites by hydrothermal methods using ferrous ions as reactant / Y. Liu, M.G.B. Drew, J. Wang, M. Zhang, Y. Liu // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2010. – № 322. – p. 366–374.

56. Jacobo S.E. Synthesis of ultrafine particles of barium ferrite by chemical coprecipitation / S.E. Jacobo, C. Donimgo-Pascual, R. Rodriguez-Clemente, M.A. Blesa // *Journal of materials science*. – 1997. – № 32. – p. 1025-1028.
57. Zhang W. Influence of citric acid on the morphology and magnetic properties of barium ferrite thin films / W. Zhang, H. Tang, B. Peng, W. Zhang // *Applied Surface Scienc.* – 2010. – № 257. – p. 176-179.
58. Wittenauer M.A. Growth and characterization of high purity single crystals of barium ferrite / M.A. Wittenauer, J.A. Nyenhuis, A.I. Schindler, H. Sato, F.J. Friedlaender, J. Truedson, R. Karim, C.E. Patton // *Journal of Crystal Growth*. –1993. – V. 3–4. – № 130. – p. 533-542.
59. Guo Q. Electrochemical impedance spectroscopy analysis of microwave absorbing coatings on magnesium alloy in 3.5 wt.% NaCl solution / Q. Guo, K. Du, X. Guo, F. Wang // *Electrochimica Acta*. – 2013. – № 98. – p. 190–198.
60. Tehrani M.K. Wideband electromagnetic wave absorber using doped barium hexaferrite in Ku-band / M.K. Tehrani, A. Ghasemi, M. Moradi, R.S. Alam // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – V. 509 – № 33. – p. 8398–8400.
61. Ильченко М.Е. Ферритовые и диэлектрические резонаторы СВЧ / М.Е. Ильченко, Е.В. Кудннов / Издательство Киевского университета, 1973. – 173 с.
62. Гранов А.М. Роль дисперсионных сред в противоопухолевом эффекте ферромагнитного имплантата / Гранов А.М., Вершинина С.Ф., Якубович Е.И., Маркочев А.Б., Самсонов Р.Б., Стуков А.Н., Евтушенко В.И. // *Медицинский академический журнал*. – 2013. – т. 13. – № 2. –с. 33-38.
63. Гранов А.М. Оценка противоопухолевого эффекта ферромагнитного имплантата в эксперименте / Гранов .М., Вершинина С.Ф.,

- Маркочев А.Б., Урбанский А.И., Евтушенко В.И. // Медицинский академический журнал. – 2011. – т. 11. – № 4. – с. 51-57.
64. Евтушенко В.И. Подавление роста и метастазирования злокачественных новообразований с помощью внутриопухолевой имплантации гексаферрита бария / Евтушенко В.И., Вершинина С.Ф., Гранов А.М. // Сибирский онкологический журна. – 2009. – № 2. – р. 68.
65. Ataie A. Characteristics of barium hexaferrite nanocrystalline powders prepared by a sol-gel combustion method using inorganic agent / A. Ataie, A. Mali // Journal of Electroceramics. – 2008. – № 21. – р. 357–360.
66. Saad G.R. Cure kinetics, thermal stability, and dielectric properties of epoxy/barium ferrite/polyaniline composites / G.R. Saad, A.A. Ezz, H.A.Ahmed // Thermochemica Acta. – 2015. – № 599. – р. 84–94.
67. Song F. Formation and characterization of magnetic barium ferrite hollow fibers with high specific surface area via sol-gel process / F. Song, X. Shen, M. Liu, J. Xiang // Solid State Sciences. – 2010. – № 12. – р. 1603-1607.
68. Paimozd E. Influence of acid catalystson the structural and magnetic properties of nanocrystalline barium ferrite prepared by sol–gel method / E. Paimozd, A. Ghasemi, A. Jafari, H. Sheikh // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2008. – № 320. – р. 137-140.
69. Li H. Preparation of barium ferrite films with high Fe/Ba ratio by sol–gel method / H. Li, J. Huang, Q. Li, X. Su // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2009. – № 52. – р. 309–314.
70. Meng Y.Y. Synthesis of barium ferrite ultrafine powders by a sol–gel combustion method using glycine gels / Y.Y. Meng, M.H. He, Q. Zeng, D.L. Jiao, S. Shukla, R.V. Ramanujan, Z.W. Liu // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – № 583. – р. 220-225.
71. Ali I. Effects of Ga–Cr substitution on structural and magnetic properties of hexaferrite ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) synthesized by sol–gel auto-combustion route /

- I. Ali, M.U. Islam, M.S. Awan, M. Ahmad // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – № 547. – p. 118–125.
72. Haijun Z. Preparation and microwave properties of Co- and Ti-doped barium ferrite by citrate sol–gel process / Z. Haijun, L. Zhichao, M. Chenliang, Y. Xi, Z. Liangying, W. Mingzhong // Materials Chemistry and Physics. – 2003. – № 80. – p. 129–134.
73. Zhao L. Hydrothermal synthesis of pure BaFe₁₂O₁₉ hexaferrite nanoplatelets under high alkaline system / L. Zhao, X. Lv, Y. Wei, C. Ma, L. Zhao // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2013. – № 332. – p. 44-47.
74. Cao L. One-step Synthesis of Single Phase Micro-Sized BaFe₁₂O₁₉ Hexaplates via a Modified Hydrothermal Approach / L. Cao, Y. Zeng, C. Ding, R. Li, C. Li, C. Zhang // Materials Chemistry and Physics. – 2016. – V. 1. – № 184. – p. 241-249.
75. Chin S. Barium ferrite particulates prepared by a salt-melt method / S. Chin, S.L. Hsu, M.C. Deng // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1993. – V. 120. – p. 64-68,.
76. Pashkova E.V. Effect of heat treatment on the phase composition, structure and magnetic properties of M-type barium hexaferrite / E.V. Pashkova, E.D. Solovyova, T.V. Kolodiaznyi, V.P. Ivanitskii, A.G. Belous // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2014. – № 368. – p. 1-7.
77. Rashad M.M. Improvement of the magnetic properties of barium hexaferrite nanopowders using modified co-precipitation method / M.M. Rashad, I.A. Ibrahim // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2011. – № 323. – p. 2158–2164.
78. Ataie A. Synthesis of barium hexaferrite by the co-precipitation method using acetate precursor / A. Ataie, S. Heshmati-Msnesh, H. Kazempour // Journal of materials science. – 2002. – № 37. – p. 2125 – 2128.

79. Junliang L. 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, P. Dongjun, Z. Peng, Z. Ming // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2014. – V. 23. – p. 46-52.
80. Pignard S. Magnetic and electromagnetic properties of RuZn and RuCo substituted BaFe₁₂O₁₉ / S. Pignard, H. Vincent, E. Flavin, F. Boust // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2003. – № 260. – p. 437–446.
81. Chen D. Low-temperature sintering of M-type barium ferrite with BaCu(B₂O₅) additive / D. Chen, Y. Liu, Y. Li, W. Zhong, H. Zhang // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2012. – № 324. – p. 449–452.
82. Vidyawathi S.S. Effect of boric acid sintering aid on densification of barium ferrite / S.S. Vidyawathi, R. Amaresh, L.N. Satapathy // *Bulletin of Materials Science*. – 2002. – № 25. – p. 569-572.
83. Watanabe K. Growth of minute barium ferrite single crystals from a Na₂O-B₂O₃ flux system / K. Watanabe // *Journal of Crystal Growth*. – 1996. – № 169. – p. 509-518.
84. Aidelberg J. Cellular growth in BaFe₁₂O₁₉ crystals solidified from flux solvent / J. Aidelberg, J. Flicstein, M. Schieber // *Journal of Crystal Growth*. – 1974. – V. 2. – № 21. – p. 195-202.
85. Vincent H. Crystal growth, X-ray and magnetic studies of planar anisotropy M-hexaferrites BaFe_{12-2x}Ir_xMe_xO₁₉ (Me = Zn, Co) / H. Vincent, B. Sugg, V. Lefez, B. Bochu, D. Boursier, P. Chaudouet // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1991. – № 101. – p. 170-172.
86. Lee C.-K. Glass formation and crystallization of barium ferrite in the Na₂O-BaO-Fe₂O₃-SiO₂ system / C.-K. Lee, R.F. Speyer // *Journal of Materials Science*. – 1994. – № 29. – p. 1348-1351.
87. Turner G. Layer morphology and growth mechanisms in barium ferrites / G. Turner, B. Stewart, T. Baird, R.D. Peacock, A.G. Cairns-Smith // *Journal*

- of Crystal Growth. – 1996. – № 158. – p. 276-283.
88. Ruiz X. Density, surface tension and viscosity of some high temperature solutions of the BaFe₁₂O₁₉-Na₂O pseudo-binary system / X. Ruiz, R. Solé, R. Cabré, M. Aguiló, F. Díaz // Materials Research Bulletin. – 1992. – V. 2. – № 27. – p. 197-204.
 89. Fisher J. Growth of single crystals of BaFe₁₂O₁₉ by solid state crystal growth / J. Fisher, H. Sun, Y. Kook, J. Kim, P. Gia Le // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2016. – № 416. – p. 384-390.
 90. Aguilar-González M.A. Synthesis and characterization of barium ferrite-silica nanocomposites / M.A. Aguilar-González, G. Mendoza-Suárez, K.P. Padmasree // Materials characterization. – 2013. – № 84. - p. 175-181.
 91. Molaei M.J. Role of intensive milling in the processing of barium ferrite/magnetite/iron hybrid magnetic nano-composites via partial reduction of barium ferrite / M.J. Molaei, A. Ataie, S. Raygan, S.J. Picken // Materials Characterization. – 2015. – № 101. – p. 78–82.
 92. El-Sayed S.M. Magnetic behavior and dielectric properties of aluminum substituted M-type barium hexaferrite / S.M. El-Sayed, T.M. Meaz, M.A. Amer, H.A. El-Shersaby // Physica B. – 2013. – № 426. – p. 137–143.
 93. Ustinov A.B. Al substituted Ba-hexaferrite single-crystal films for millimeter-wave devices / A. B. Ustinov, A.S. Tatarenko, G. Srinivasan, A.M. Balbashov // Journal of Applied Physics. – 2009. – V. 2. – № 105. – p. 023908.
 94. Ustinov A.B. Subterahertz excitations and magnetoelectric effects in hexaferrite-piezoelectric bilayers / A.B. Ustinov, G. Srinivasan // Applied Physics Letters, № 93, p. 142503, 2008.
 95. Dhage V.N. Structural and magnetic behaviour of aluminium doped barium hexaferrite nanoparticles synthesized by solution combustion technique / V.N. Dhage, M.L. Mane, A.P. Keche, C.T. Birajdar, K.M. Jadhav // Physica

- B. – 2011. – № 406. – p. 789–793.
96. Chen D. Microstructure and magnetic properties of Al-doped barium ferrite with sodium citrate as chelate agent / D. Chen, Y. Liu, Y. Li, K. Yang, H. Zhang // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2013. – № 337–338. – p. 65–69.
97. Awawdeh M. Magnetic properties and Mössbauer spectroscopy on Ga, Al, and Cr substituted hexaferrites / M. Awawdeh, I. Bsoul, S.H. Mahmood // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – № 585. – p. 465–473, 2014.
98. Bashkirov L.A. Formation of Ferrite-Chromites $\text{BaFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}$ and $\text{SrFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}$ in the Solid-Phase Reaction of Fe_2O_3 and Cr_2O_3 with Barium or Strontium Carbonate / L.A. Bashkirov, Yu.L. Kostyushko // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2005. – V. 3. – № 78. – p. 351-355.
99. Qiu J. Microwave absorption properties of Al- and Cr-substituted M-type barium hexaferrite / J. Qiu, M. Gu, H. Shen // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2005. – № 295. – p. 263–268.
100. Ounnunkad S. Properties of Cr-substituted M-type barium ferrites prepared by nitrate–citrate gel-autocombustion process / S. Ounnunkad, P. Winotai // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2006. – № 301. – p. 292–300.
101. Qiu J. Effect of Cr substitution on microwave absorption of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ / J. Qiu, Y. Wang, M. Gu // *Materials Letters*. – 2006. – № 60. – p. 2728–2732.
102. Dhage V.N. Influence of chromium substitution on structural and magnetic properties of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ powder prepared by sol–gel auto combustion method / V.N. Dhage, M.L. Mane, M.K. Babrekar, C.M. Kale, K.M. Jadhav // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – № 509. – p. 4394–4398.
103. 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. – № 167. – p. 254–257.
104. 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. – № 312. – p. 418–429.
105. Teh G. Preparation and studies of Co(II) and Co(III)-substituted barium ferrite prepared by sol–gel method / G. Teh, S. Nagalingam, D.A. Jefferson // *Materials Chemistry and Physics*. – 2007. – № 101. – p. 158–162.
106. Rui-qian G. Synthesis and characterization of Nd doped M-type hexagonal barium ferrite ultrafine powders / G. Rui-qian, L Hong-gui, S. Pei-mei, L. Yun-jiao, Z. Zhong-wei, L. Mao-sheng // *Journal of Central South University of Technology*. – 2001. – V. 2. – № 8. – p. 130-134.
107. Tudorache F. Influence of thermal treatment on the structure, humidity sensitivity, electrical and magnetic properties of barium–tungsten ferrite / F. Tudorache, I. Petrila, P. Popa, S. Tascu // *Composites: Part B*. – 2013. – № 51. – p. 106–111.
108. Kanagesan S. Influence of Zn–Nb on the Magnetic Properties of Barium Hexaferrite / S. Kanagesan, M. Hashim, S. Jesurani, T. Kalaivani, I. Ismail // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. – 2014. – № 27. – p. 811–815.
109. Harward I. Physical properties of Al doped Ba hexagonal ferrite thin films / I. Harward, Y. Nie, D. Chen, J. Baptist, J.M. Shaw, E.J. Lišková, Š. Višňovský, P. Šíroký, M. Lesňák, J. Pištora, Z. Celinski // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – V. 4. – № 113. – p. 043903.
110. Boyanov B. Synthesis and determination of Curie temperature of ferrites from the systems BaO-CoO-ZrO₂-Fe₂O₃ and BaO-NiO-ZrO₂-Fe₂O₃ / B. Boyanov // *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. – 2006. – V.

1. – № 41. – p. 61-64.
111. Chawla S.K. Sol–gel synthesis, structural and magnetic properties of nanoscale M-type barium hexaferrites $\text{BaCo}_x\text{Zr}_x\text{Fe}_{(12-2x)}\text{O}_{19}$ / S.K. Chawla, R.K. Mudsainiyan, S.S. Meena, S.M. Yusuf // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2014. – № 350. – p. 23–29.
112. Gao X. Synthesis and characterization of Co–Sn substituted barium ferrite particles by a reverse microemulsion technique / X. Gao, Y. Du, X. Liu, P. Xu, X. Han // Materials Research Bulletin. – 2011. – № 46. – p. 643–648.
113. Din M.F. Influence of Cd substitution on structural, electrical and magnetic properties of M-type barium hexaferrites co-precipitated nanomaterials / M.F. Din, I. Ahmad, M. Ahmad, M.T. Farid, M.A. Iqbal, G. Murtaza, M.N. Akhtar, I. Shakir, M.F. Warsi, M.A. Khan // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – № 584. – p. 646–651.
114. Chang S. Microwave absorption properties of Ce-substituted M-type barium ferrite / S. Chang, S. Kangning, C. Pengfei // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2012. – № 324. – p. 802–805.
115. Jie L. Influence of La-Co substitution on the structure and magnetic properties of low-temperature sintered M-type barium ferrites / L. Jie, Z. Huaiwu, L. Qiang, L. Yuanxun, Y. Guoliang // Journal of Rare Earths. – V. 31. – № 10. – p. 983–987.
116. Liu Y. Preparation and magnetic properties of La–Mn and La–Co doped barium hexaferrites prepared via an improved co-precipitation/molten salt method / Y. Liu, M. Drew, Y. Liu, J. Wang, M. Zhang // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2010. – № 322. – p. 3342–3345.
117. Auwal I.A. Dielectric properties, cationic distribution calculation and hyperfine interactions of La^{3+} and Bi^{3+} doped strontium hexaferrites / I.A. Auwal, B. Ünal, H. Güngüneş, S.E. Shirsath, A. Baykal // Ceramics International. – V. 42. – № 7. – p. 9100-9115.

118. Liu Y. Preparation, characterization and magnetic properties of the doped barium hexaferrites $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_{x/2}\text{Zn}_{x/2}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$, $x=0.0-2.0$ / Y. Liu, M. Drew, Y. Liu, J. Wang, M. Zhang // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2010. – № 322. – p. 814–818.
119. Batlle X. Interaction effects and energy barrier distribution on the magnetic relaxation of nanocrystalline hexagonal ferrites / X. Batlle, M. Garcia del Muro, A. Labarta // *Physical Review B*. – 1997. – № 55. – p. 6440-6444.
120. Wang C. High-frequency magnetic properties of low-temperature sintered Co-Ti substituted barium ferrites / C. Wang, X. Qi, L. Li, J. Zhou, X. Wang, Z. Yue // *Materials Science and Engineering B*. – 2003. – № 99. – p. 270-273.
121. Petinov V. I. Effect of Annealing in a Reductive Environment on the Magnetic Properties of Barium Ferrite Nanoparticles Doped with Ti^{4+} and Co^{2+} / V. I. Petinov // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2011. – V. 10. – № 85. – p. 1860–1862.
122. Teh G.B. A study of magnetoplumbite-type (M-type) cobalt–titanium-substituted barium ferrite, $\text{BaCo}_x\text{Ti}_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$ ($x = 1-6$) / G.B. Teh, N. Saravanan, D.A. Jefferson // *Materials Chemistry and Physics*. – 2007. – № 109. – p. 253-259.
123. Sözeri H. Magnetic, dielectric and microwave properties of M–Ti substituted barium hexaferrites ($\text{M}=\text{Mn}^{2+}$, Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) / H. Sözeri, H. Deligöz, H. Kavas, A. Baykal // *Ceramics International*. – № 40. – p. 8645–8657.
124. Chen D. Microstructure and magnetic properties of low-temperature sintered CoTi-substituted barium ferrite for LTCC application / D. Chen, Y. Liu, Y. Li, W. Zhong, H. Zhang // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2011. – № 323. – p. 2837–2840.
125. Wang C. Microstructures and high-frequency magnetic properties of low-

- temperature sintered Co–Ti substituted barium ferrites / C. Wang, L. Li, J. Zhou, X. Qi, Z. Yue, X. Wang // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2003. – № 257. – p. 100–106.
126. Koga N. Preparation of substituted barium ferrite $\text{BaFe}_{12-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_x\text{O}_{19}$ by citrate precursor method and compositional dependence of their magnetic properties / N. Koga, T. Tsutaoka // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2007. – № 313. – p. 168–175.
127. Higuchi K. Synthesis of barium hexaferrite for magnetic recording media using the KCl flux system / K. Higuchi, S. Takahashi, H. Itoh, S. Naka // *Journal of Materials Science*. – 1988. – V. 2. – № 23. – p. 588-592.
128. Palina N. The electronic structure and band hybridization of Co/Ti doped $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ / N. Palina, H. Modrow, R. Muller, J. Hormes, P.A. Dowben, Ya.B. Losovyj // *Materials Letters*. – 2006. – № 60. – p. 236 – 240.
129. Zhang W. Magnetic properties of Co–Ti substituted barium hexaferrite / W. Zhang, Y. Bai, Xi Han, L. Wang, X. Lu, L. Qiao // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – № 546. – p. 234–238.
130. Narang S.B. Microwave characterization of Co–Ti substituted barium hexagonal ferrites in X-band / S.B. Narang, P. Kaur, S. Bahel, C. Singh // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2016. – № 405. – p. 17–21.
131. Dong C. Microwave magnetic and absorption properties of M-type ferrite $\text{BaCo}_x\text{Ti}_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$ in the Ka band / C. Dong, X. Wang, P. Zhou, T. Liu, J. Xie, L. Deng // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2014. – № 354. – p. 340–344.
132. Tsutaoka T. Permeability and permittivity spectra of substituted barium Ferrites $\text{BaFe}_{12-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_x\text{O}_{19}$ ($x = 0$ to 5) / T. Tsutaoka, A. Tsurunaga, N. Koga // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2016. – № 399. – p. 64–71.
133. Verma S. Structural and magnetic properties of Co-Ti substituted barium

- hexaferrite thick films / S. Verma, O.P. Pandey, A. Paesano Jr., P. Sharma // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – № 678. – p. 284-289.
134. Gonzalez-Angelesa A. Magnetic studies of Zn–Ti-substituted barium hexaferrites prepared by mechanical milling / A. Gonzalez-Angelesa, G. Mendoza-Suarez, A. Gruskova, M. Papanova, J. Slama // Materials Letters. – 2005. – № 59. – p. 26–31.
 135. Mendoza-Suarez G. Preparation and magnetic properties of Zn–Ti substituted Ba-ferrite powders / G. Mendoza-Suarez, L.P. Rivas-Vazquez, A.F. Fuentes, J.I. Escalante-Garcı, O.E. Ayala-Valenzuela, E. Valde // Materials Letters. – 2002. – № 57. – p. 868–872.
 136. Yang Z. (Zn, Ni, Ti) substituted barium ferrite particles with improved temperature coefficient of coercivity / Z. Yang, C.S. Wang, X.H. Li, H.X. Zeng // Materials Science and Engineering. – 2002. – № B90. – p. 142–145.
 137. Sözeri H. Magnetic and microwave properties of BaFe₁₂O₁₉ substituted with magnetic, non-magnetic and dielectric ions / H. Sözeri, Z. Mehmedi, H. Kavas, A. Baykal // Ceramics International. – 2015. – V. 8. – № 41. – p. 9602-9609.
 138. Haijun Z. Complex permittivity, permeability, and microwave absorption of Zn- and Ti-substituted barium ferrite by citrate sol/gel process / Z. Haijun, L. Zhichao, M. Chengliang, Y. Xi, Z. Liangying, W. Mingzhong // Materials Science and Engineering B. – 2012. – № 96. – p. 289-295.
 139. Somana V.V. Effect of substitution of Zn-Ti on magnetic and dielectric properties of BaFe₁₂O₁₉ / V.V. Somana, V.M. Nanotib, D.K. Kulkarnic, V.V. Somand // Physics Procedia. – 2014. – № 54. – p. 30–37.
 140. Wartewig P. Magnetic properties of Zn- and Ti-substituted barium hexaferrite / P. Wartewig, M.K. Krause, P. Esquinazi, S. Rosler, R. Sonntag // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1999. – № 192. –

p. 83-99.

141. Shams M. H. Effect of Mg^{2+} and Ti^{4+} dopants on the structural, magnetic and High-frequency ferromagnetic properties of barium hexaferrite / M.H. Shams, A. Rozatian, M. Yousefi, J. Valíček, V. Šepelák // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2016. – V. 399. – p. 10-18.
142. Jazirehpour M. Modified sol–gel synthesis of nanosized magnesium titanium substituted barium hexaferrite and investigation of the effect of high substitution levels on the magnetic properties / M. Jazirehpour, M.H. Shams, O. Khani // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2012. – V. 545, p. 32–40.
143. Somana V.V. Dielectric and magnetic properties of Mg–Ti substituted barium hexaferrite / V.V. Somana, V.M. Nanoti, D.K. Kulkarni // *Ceramics International*. – 2013. – V. 39. – p. 5713–5723.
144. Ghasemi A. Investigation of the microwave absorptive behavior of doped barium ferrites / A. Ghasemi, A. Hossienpour, A. Morisako, X. Liu, A. Ashrafizadeh // *Materials and Design*. – 2008. – V. 29. – p. 112–117.
145. Ghasemi A. Electromagnetic properties and microwave absorbing characteristics of doped barium hexaferrite / A. Ghasemi, A. Hossienpour, A. Morisako, A. Saatchi, M. Salehi // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2006. – V. 302. – p. 429–435.
146. Alam R. The role of matching thickness on the wide band electromagnetic wave suppresser using single layer doped barium ferrite / R. Alam, M. Tehrani, M. Moradi, E. Hosseinpour, A. Sharbati // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2011. – V. 323. – p. 1040–1043.
147. Zheng Y. Mossbauer study of substituted barium ferrite $BaFe_{11-x-y}Co_{0.5}Ti_{0.5}Ni_xZn_yO_{19-r}$ / Y. Zheng, Z. Yu, Y. Shao, S. Mo, Y. Lin // *Hyperfine Interactions*. – 1994. – V. 94. – p. 2035-2038.
148. Alam R. Magnetic and microwave absorption properties of $BaMg_{x/2}Mn_{x/2}Co_xTi_{2x}Fe_{12-4x}O_{19}$ hexaferrite nanoparticles / R. Alam,

- M. Moradi, H. Nikmanesh, J. Ventura, M. Rostami // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2016. – V. 402. – p. 20-27.
149. Cabañas M.V. 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. González-Calbet, J. Rodríguez-Carvajal, M. Vallet-Regi // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1994. – V. 111. – p. 229-237.
150. Mohsen Q. Barium hexaferrite synthesis by oxalate precursor route / Q. Mohsen // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – V. 500. – p. 125–128.
151. Rezlescu E. $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ fine crystals dispersed in a glassy matrix: magnetic and structural properties / E. Rezlescu, L. Rezlescu, P.D. Popa, N. Rezlescu // *Materials Science and Engineering: A*. – 2004. – V. 375–377. – p. 1269–1272.
152. Kaynar M. B. Synthesis and magnetic properties of nanocrystalline $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ / M.B. Kaynar, S. Özcan, S.I. Shah // *Ceramics International*. – 2015. – V. 41. – p. 11257–11263.
153. Башкиров Ш.Ш. Магнитная микроструктура в гексаферритах стронция с коррелированными неизоморфными замещениями / Ш.Ш. Башкиров, А.Б. Либберман, Л.Д. Зарипова, А.А. Валиуллин // *Физика твёрдого тела*. – 1997. – т. 39 – № 4 – с. 676-678.
154. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides / R.D. Shannon // *Acta Crystallographica Section A*. – 1976. – V. 32. – № 751. – p. 751-767.
155. Quiroz P. Effect of titanium ion substitution in the barium hexaferrite studied by Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction / P. Quiroz, B. Halbedel, A. Bustamante, J. Gonzalez // *Hyperfine Interactions*. – 2011. – V. 202. – № 1. – p. 97–106.
156. Mariño-Castellanos P.A. Magnetic and microstructural properties of the Ti^{4+} -

doped Barium hexaferrite / P.A. Mariño-Castellanos, J. Anglada-Rivera, A. Cruz-Fuentes, R. Lora-Serrano // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2004. - V. 280. – № 2-3. – p. 214–220.