



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени М.В.ЛОМОНОСОВА»

---

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ

Кафедра магнетизма

**Исследование магнитных свойств металл-замещенного  
гексаферрита бария**

Дипломная работа

студентки 6 курса

**Якушечкиной Анастасии Климовны**

Научный руководитель:  
ассистент А.С. Семисалова

Допущен к защите

“ ” декабря 2015 г.

Заведующий кафедрой магнетизма

профессор

Н.С. Перов

Москва 2015

# Оглавление

---

<b>ОГЛАВЛЕНИЕ</b> .....	1
<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	2
<b>ГЛАВА 1. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА, СТРУКТУРА И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ БАРИЕВЫХ ГЕКСАФЕРРИТОВ</b> .....	4
1.1    КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА .....	4
1.2    МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА .....	5
1.3    МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ .....	7
1.4    СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ.....	8
1.4.1 <i>Стандартный керамический метод</i> .....	8
1.4.2 <i>Золь-гель метод</i> .....	10
1.4.3 <i>Соосаждение</i> .....	11
1.4.4 <i>Метод полимерных комплексов</i> .....	12
1.5    ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НА СТРУКТУРУ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА.....	12
<b>ГЛАВА 2. ОБРАЗЦЫ БАРИЕВОГО ГЕКСАФЕРРИТА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ</b> .....	18
2.1    ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ .....	18
2.2    ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ.....	19
2.3    ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ.....	23
2.4    ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРУ КЮРИ .....	27
2.5    АНАЛИЗ ЗАВИСИМОСТЕЙ СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ И ТЕМПЕРАТУРЫ КЮРИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ДОПИРУЮЩИХ ИОНОВ .....	28
2.6    ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ К МАГНИТНЫМ ИЗМЕРЕНИЯМ .....	33
<b>ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ</b> .....	35
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> .....	42
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	43

## Введение

---

Бариевые гексаферриты нашли широкое применение в промышленности с 1952 года, после проведенных Голландской фирмой Philips исследований их магнитных свойств и внедрения их в собственное производство под названием феррооксдюры [1]. С тех пор они начали активно использоваться во многих отраслях промышленности и к настоящему моменту, благодаря своим свойствам, занимают прочную позицию в сфере производства постоянных магнитов [2], соперничая в этой области с такими соединениями, как неодим-железо-бор, самарий-кобальт и альнико (российское название ЮНДК). Такое признание бариевые гексаферриты заслужили не только благодаря высоким значениям намагниченности насыщения и коэрцитивной силы. Их неотъемлемыми преимуществами перед остальными материалами, используемыми в производстве постоянных магнитов, являются:

- легкая формуемость – методика производства таких магнитов прессованием ферритовой стружки открывает возможность изготовления магнитов самых разнообразных форм;
- малый вес – плотность ферритовых магнитов действительно в 1,5 – 2 раза меньше, нежели у конкурентов ( $\text{SmCo} - 8,2-8,5 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$ ;  $\text{NdFeB} - 7,5 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$ ;  $\text{AlNiCo} - 7 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$ ; ферритовые магниты –  $4,5-5,3 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$  [3]).
- низкая стоимость за счет дешевых составляющих при производстве из-за отсутствия необходимости применять редкоземельные металлы и относительной простоте технологии изготовления.

Кроме этого, важной причиной для продолжения активного исследования свойств бариевых гексаферритов и нахождения новых областей для их применения являются их химическая стабильность, стойкость к коррозии и возможность использования в их производстве многотоннажных технологических отходов, вырабатываемых в автомобилестроении (например, карбонат бария ( $\text{BaCO}_3$ )). До настоящего момента для данного типа отходов не найдено способа утилизации, безопасного с экологической точки зрения.

Помимо применения в качестве постоянных магнитов, эти материалы, благодаря своим диэлектрическим свойствам и наличию высокого удельного сопротивления, можно использовать для работы на частотах до сотен кГц и даже МГц практически без потерь на вихревые токи. Таким образом, бариевые гексаферриты могут применяться в

качестве активных элементов в резонансных устройствах СВЧ-диапазона и в качестве поглотителей ВЧ излучения [4]. Для наиболее эффективного применения бариевых гексаферритов в таких устройствах, необходимо найти оптимальное соотношение магнитных свойств, достаточных для создания магнитного поля требуемой величины и свойств СВЧ диэлектрика, не вносящего существенных потерь в цепь.

Целью данной работы было исследование зависимостей магнитных свойств бариевых гексаферритов от их состава и способа получения для управляемого изменения свойств рассматриваемых ферритов.

# Глава 1. Магнитные свойства, структура и способы получения бариевых гексаферритов

---

## 1.1 Кристаллическая структура

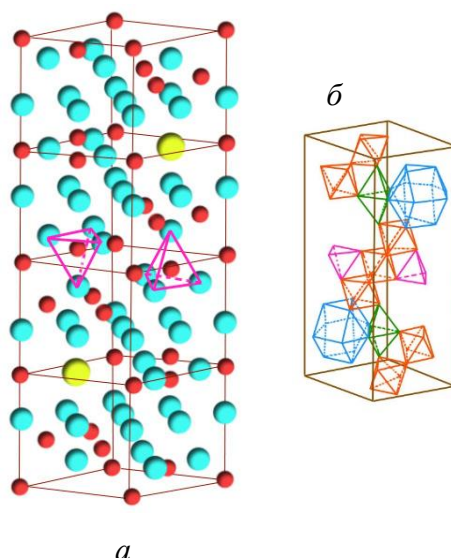
Феррит бария, имеющий химический состав  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , является магнитно-твердым веществом с гексагональной структурой, изоморфной структуре природного минерала магнитоплюмбита  $\text{PbFe}_{7,5}\text{Mn}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$ . Также к ферритам с гексагональной структурой относятся соединения с формулой  $\text{MO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{MFe}_{12}\text{O}_{19})$ , где М - ион  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  или  $\text{Sr}^{2+}$ .

По своей структуре и составу гексаферриты делятся на несколько основных типов:

- М-тип (ферриты  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) (рассматриваемый в данной работе);
- Y-тип (ферриты  $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ );
- Z-тип (ферриты  $\text{Ba}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ );
- W-тип (ферриты  $\text{BaMe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ );
- X-тип (ферриты  $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$ );
- U-типа (ферриты  $\text{Ba}_4\text{Me}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$ ).

В данной работе рассматриваются бариевые гексаферриты (БГФ) М-типа. Элементарная ячейка бариевого гексаферрита М-типа включает в себя 2 формульные единицы и состоит из двух видов структурных блоков: шпинельный (S) блок, с осью [111], направленной вдоль оси *c* кристаллической решетки и гексагональный (R) блок [5]. S-блок содержит 8 ионов кислорода и 6 ионов железа. R-блок, в свою очередь, состоит из 11 ионов кислорода, шести ионов железа и одного иона  $\text{Me}^{2+}$  ( $\text{Ba}^{2+}$ ). Блоки чередуются в структуре по типу  $\text{SRS}^*\text{R}^*$ , где \* означает, что блок повернут на  $180^\circ$  относительно оси *c*.

Таким образом, структура феррооксидюра состоит из плотноупакованных структур из атомов кислорода и распределенных между ними атомов железа и бария, образуя октаэдры, тригонально-дипирамидальные группы и тетраэдры (Рис. 1а и 1б)



*Рис. 1 - а:* расположение атомов в элементарной ячейке бариевого гексаферрита (обозначение типов атомов: голубой – атомы кислорода, красный – атомы железа, желтый – атомы бария); *б:* структура элементарной ячейки, состоящей из совокупности октаэдров, бипирамид и тетраэдров.

Характерные параметры элементарной ячейки чистого гексаферрита М-типа: по оси  $a$  –  $5,89\text{\AA}$ , по оси  $c$  –  $23,17\text{\AA}$ . Таким образом, значения высоты и ширины относятся как  $3,93$ , что указывает на наличие сильной кристаллической анизотропии [5] что и объясняет выраженную в данных веществах одноосную магнитную анизотропию.

## 1.2 Магнитная структура

Магнитные свойства ферроксидюра в большей степени обусловлены магнитными моментами атомов железа. Ионы железа в составе бариевого феррита находятся в пяти кристаллографических позициях: двух октаэдрических, двух тетраэдрических и одной тригонально-бипирамидальной. Взаимодействие между ними осуществляется опосредованно через ионы кислорода. В зависимости от длины и угловой характеристики связи  $\text{Me-O-Me}$  взаимодействие может быть как ферромагнитным, так и антиферромагнитным (*Рис. 2*).

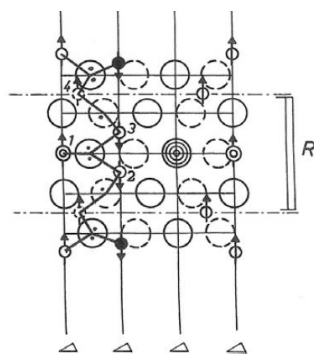


Рис. 2 - Иллюстрация Me-O-Me связей косвенного обменного взаимодействия магнитных моментов ионов железа в R-блоке в составе ферроксида [5]

Тщательный анализ, проведенный Я. Смитом и Х. Вейном [6], позволил им определить местоположение ионов железа в кристаллической решетке ферроксида и изобразить магнитную структуру феррита бария как  $4\overline{Fe}^{3+} + 2\overline{Fe}^{3+} + \overline{Fe}^{3+} + 3\overline{Fe}^{3+} + 2\overline{Fe}^{3+}$ , то есть магнитная структура чистого бариевого гексаферрита М-типа может быть представлена в виде двух нескомпенсированных магнитных подрешеток (Табл. 1). Если учесть, что магнитный момент трехвалентного железа равен  $5\mu_B$ , то  $\{(4-2)+(1+3-2)\} \cdot 5\mu_B = 20\mu_B$  [4] – предполагаемый суммарный магнитный момент элементарной ячейки.

Табл. 1 – Распределение ионов железа по узлам элементарной ячейки и ориентация их спинов в гексаферритах типа М [7]

Кристаллографическая позиция	Количество ионов	Тип узла кристаллической решетки	Направление намагниченности
<b>12k</b>	12	Октаэдр	↑
<b>4f<sub>1</sub></b>	4	Тетраэдр	↓
<b>4f<sub>2</sub></b>	4	Октаэдр	↓
<b>2a</b>	2	Октаэдр	↑
<b>2b</b>	2	Триг. бипирамида	↑

Магнитные моменты ионов железа, находящихся на 12k, 2a и 2b кристаллографических позициях, образуют основную магнитную подрешетку, дающую положительный вклад в суммарную намагниченность образца.

### 1.3 Методы исследований

В настоящее время для изучения свойств бариевых гексаферритов используются самые разнообразные методы исследований.

Для изучения кристаллической структуры и морфологии образцов проводится анализ результатов:

- рентгеновской дифракции (X-ray diffraction, XRD) и ее разновидности порошковой рентгеновской дифракции (Powder X-ray diffraction, PXRD) [8], [9], [10], [11], позволяющие получить информацию об атомной структуре вещества, включающей себя пространственную группу элементарной ячейки, ее размеры и формы симметрии по расположению пиков интенсивности на дифрактограммах;

- сканирующей электронной микроскопии (Scanning Electron Microscopy, SEM) [12], [13], в том числе с использованием метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX), позволяющей одновременно с данными о кристаллической структуре исследуемого образца получать информацию об элементном составе твердого тела [14], [15];

- мессбауэровской спектроскопии [16], основанной на эффекте Мёссбауэра, заключающегося в резонансном поглощении монохроматического гамма-излучения, происходящего без отдачи. Получаемый в этом методе спектр поглощения излучения позволяет судить об электронной структуре атомов в исследуемом веществе и о характере их взаимодействий;

- нейтронографии и фурье-спектроскопии (Fourier transform spectroscopy) [17].

Для изучения магнитных свойств как правило используют вибрационную магнитометрию [6-15]. Также используются методы СКВИД-магнитометрии (SQUID – Superconducting Quantum Interference Device – сверхпроводящий квантовый интерферометр) и прочие.

Помимо анализа магнитных и структурных свойств, в рассмотренных статьях проводилось изучение элементного состава образцов бариевых гексаферритов следующими методами:

- термогравиметрии (ТГ), наиболее эффективной в случае рассмотрения веществ, выделяющих летучие вещества в результате различных физических и химических процессов [8];



- дифференциальной сканирующей калориметрии, дифференциального термического анализа, по результатам которых можно судить о таких теплофизических характеристиках вещества, как энтальпия, энтропия, теплоемкость и т.д. [15], [17];
- вышеупомянутой энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и пр.

## 1.4 Способы получения

Существует множество способов синтеза бариевых гексаферритов. Исходя из результатов многих исследований в этой области, метод синтеза оказывает колоссальное влияние на структурные и магнитные свойства полученных ферритов. В данном разделе будут подробно рассмотрены наиболее часто встречающиеся методы синтеза, а именно:

- стандартный керамический метод;
- золь-гель метод;
- метод соосаждения;
- метод полимерных комплексов.

### 1.4.1 Стандартный керамический метод

Самым распространенным методом получения бариевых гексаферритов являются стандартные керамические методы, заключающиеся в нагреве смеси оксидов и карбоната бария в пропорциях, необходимых для получения желаемого состава, который, в дальнейшем, может быть размельчен и спечен в различные формы. Такой метод, требующий применения высоких температур и длительного их действия на начальную смесь, приводит к получению образцов со средним размером зерен от 1 до 10 мкм [5].

Таким методом синтеза образцов воспользовались авторы статьи [16]. Авторы данной статьи провели исследование влияния модификации метода синтеза на структурные и магнитные свойства образцов. Было рассмотрено два метода синтеза: первый заключался в измельчении в шаровой мельнице оксидов железа и лантана и карбоната бария ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{BaCO}_3$ ) в долях, необходимых для получения состава  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  ( $x$  от 0.0 до 0.2) и последующей кальцинации (нагревании до высоких температур для удаления летучих примесей) получившейся смеси. Второй метод имел две стадии: на первой стадии авторами статьи, путем поддержания в течении 2 часов температуры в печи  $1000^\circ\text{C}$ , из равных долей  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{La}_2\text{O}_3$  было получено

вещество  $Ba_{1-x}La_xFe_2O_4$ , а затем добавляли оксид железа (III) ( $Fe_2O_3$ ), в соотношении 1:5, измельчали в шаровой мельнице в течение трех часов с последующей кальцинацией при  $1250^\circ C$  в течение 3 часов. Итоговый химический состав образцов, полученных разными способами предполагался одинаковым. Структурные свойства обеих серий образцов изучались посредством рентгеновской дифракции. Анализ рентгенограмм показал, что образцы чистого ферроксида, приготовленные обоими методами, имеют гексагональную структуру и подтвердил наличие во всех образцах единственной фазы, изоморфной  $BaFe_{12}O_{19}$ .

Также керамический метод изготовления образцов использовали авторы статьи [12]. В этой статье ученые для получения бариевого гексаферрита, в котором атомы железа частично замещены атомами магния и циркония с образованием итогового вещества  $Ba(MgZr)_xFe_{12-2x}O_{19}$ , применяли следующую методику: карбонат бария, оксид железа (III), а также оксиды магния и циркония смешивались в необходимых пропорциях в шаровой мельнице, далее спекались при  $1000^\circ C$  в течение 10 часов. Затем добавлялся двухпроцентный раствор поливинилового спирта, полимера, единственным растворителем которого служит вода, и в конце полученный сплав подвергался ручному измельчению и спрессовывался в таблетки. Для изучения влияния способа изготовления образцов на их структурные и магнитные свойства, дальнейшая обработка образцов проводилась двумя методами: первый включал в себя традиционное спекание в течение пяти часов при температуре  $1200^\circ C$ , второй заключался в спекании образцов в микроволновой печи, такая методика относится к перспективным методам повышения скорости протекания твердофазных процессов, и может позволить уменьшить энергозатраты при производстве [18]. Спекание происходило при одновременном воздействии внешнего магнитного поля и температуры в  $1100^\circ C$  на протяжении десяти минут. Таким образом, авторы статьи попытались ввести новый способ микроволнового спекания образцов, позволяющий значительно уменьшить время изготовления и изучить его влияние на полученные допированные бариевые гексаферриты. Рентгеновский анализ обеих серий образцов показал наличие гексагональной фазы бариевого гексаферрита, однако в случае микроволнового спекания было обнаружено наличие незначительных включений карбоната бария,  $BaFe_2O_4$  и оксида железа (III), что свидетельствует о недостаточности используемой в технологии температуры для образования единой фазы. Однако, в целом, авторами статьи метод микроволнового спекания был сочтен удовлетворительным для производства бариевых гексаферритов.

При использовании стандартного керамического метода температура, необходимая для изготовления чистых бариевых гексаферритов, превышает 1000°C, и многие ученые, например, авторы статьи [11] попытались уменьшить необходимую температуру с более чем 1200 до 1000°C путем модернизации метода. Изначально авторами статьи были взяты оксиды металлов и карбонат бария, как и в стандартных техниках синтеза, однако для уменьшения температуры спекания был добавлен 1% оксида бора  $B_2O_3$ . Добавление данного соединения, по мнению авторов, должно было привести не только к ускорению процесса кристаллизации, но и к улучшению и структурных, и магнитных свойств. Изучение полученных таким способом образцов с помощью рентгеновской дифракции показало, что разработанный авторами статьи метод позволяет получать образцы бариевого гексаферрита высокого качества с размерами частиц менее 1 мкм, что указывало бы на их однодоменность.

#### *1.4.2 Золь-гель метод*

Золь-гель метод синтеза бариевых гексаферритов состоит из нескольких этапов. Первый этап – образование золя (раствора, где в жидкой или газообразной дисперсионной среде распределены капельки жидкости, пузырьки газа или мелкие твердые частицы дисперсной фазы размеров 1-100 нм), путем смешения исходных веществ в растворителе. Второй этап – высушивание золя для образования геля (гель, в отличие от золя имеет подобие полимерного каркаса, а значит, обладает такими свойствами как пластичность и упругость). Последний этап – получение порошка феррита. Данный метод позволяет получить мелкозернистые поликристаллические порошки ферритов с узким распределением по размерам, что является одним из преимуществ этого метода перед остальными [5].

Такой метод изготовления порошков чистых и замещенных бариевых гексаферритов описан во множестве статей, в том числе в статье [10]. В качестве исходных веществ авторы статьи использовали нонагидрат нитрата железа (III) ( $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ), нитрат бария ( $Ba(NO_3)_2$ ), гексагидраты нитратов кобальта ( $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) и никеля ( $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ), нитрат марганца ( $Mn(NO_3)_2$ ) и бутилат титана, взятые в необходимых пропорциях для получения итоговых составов:  $Ba(MnNi)_{0.2}Co_{0.6}TiFe_{10}O_{19}$  и  $Ba(MnNi)_{0.25}Co_{0.5}TiFe_{10}O_{19}$ . Начальную смесь растворяли в 100 мл деионизированной воды, затем добавляли 100 мл 65% раствора лимонной кислоты ( $C_6H_8O_7$ ) и в конце, для нейтрализации раствора до  $pH=7$ , добавили раствор аммиака ( $NH_3$ ). Впоследствии, нейтрализованный раствор (золь) нагревался до 100°C для образования сухого геля.

Дальнейший нагрев приводил к самовоспламенению геля, в результате которого образовывалось некоторое количество коричневого порошка. Полученный порошок подвергали температурной обработке при 450°C в течение 4 часов и конечной кальцинации при 1100°C. Фазовый состав полученных образцов, изученный с помощью метода рентгеновской дифракции, не содержал вторичных фаз, что позволило авторам статьи сделать вывод о правомерности применения золь-гель метода для получения образцов допированного ферроксида. Размер частиц, полученных таким способом, колебался от 100 до 400 нм.

#### *1.4.3 Соосаждение*

Суть следующего метода состоит в соосаждении солей с основанием, в результате которого появляется осадок, содержащий компоненты гексаферрита, смешанные на ионном уровне.

Отличительной особенностью данного метода является применяемое в нем молярное соотношение компонентов Fe:Ba = 10 или 11, вместо 12, применяемого в других методах. Авторам статей, в которых описывается синтез бариевых гексаферритов этим методом, необходимо было поддерживать температуру в диапазоне 750-900°C. Этот метод позволяет получать гомогенные образцы с субмикронным размером зерен, а декантация, заключающаяся в отделении твердой фазы от жидкой в центрифуге приводит к уплотнению образцов.

Таким методом синтеза воспользовались авторы статьи [19] :

- Использованные соли: соли железа (II) и бария;
- Использованное основание: гидроксид натрия (NaOH).

Исходные соли и основание соосаждались при pH=14. Полученный в ходе реакции гидроксид далее окислялся перекисью водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) и промывался до получения нейтрального pH=7. Высушенный гидроксид нагревался, в результате чего получался чистый BaM с размером зерна менее 0,1 мкм. Таким образом, авторами вышеупомянутой статьи была доказана применимость метода соосаждения для производства образцов чистого бариевого гексаферрита M-типа.

#### 1.4.4 Метод полимерных комплексов

Этим методом синтеза оксидов высокой степени гомогенности с промежуточным получением полимерного геля воспользовались авторы статьи [20]. Авторами описывается получение частиц бариевого гексаферрита микронного размера при низких температурах из разложенных цитратов. Реакция разложения являлась экзотермической, в результате чего наблюдалось выделение углекислого газа, что приводило к очень пористой структуре с большой площадью поверхности.

Помимо вышеупомянутых методов в статьях различных авторов также встречаются: гидротермальный метод синтеза (Hydrothermal synthesis), метод ионного обмена (Ion Exchange), кристаллизация стекла (Glass Crystallization), метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC) (Self-propagating high temperature synthesis (SHS)), высушивание спрея (Spray drying).

### 1.5 Влияние состава на структуру и магнитные свойства

Свойства бариевого гексаферрита, очевидно, зависят от его состава. Интерес представляет изучение влияния частичного замещения атомов бария или железа в составе ферроксида на атомы редкоземельных или переходных металлов. В изученных статьях были предложены для замещения такие вещества и соединения, как: цинк и ниобий [9], магний и цирконий [12], лантан [16], алюминий [15], никель-титан, цинк-титан, кобальт-титан [11], марганец-титан [21] и другие.

В статье [9] рассматривается получение допированного цинком и ниобием гексаферрита бария  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Zn}_x\text{Nb}_x\text{O}_{19}$  со значениями  $x = 0.2; 0.4; 0.6$  и  $0.8$ . В описанной статье авторами было рассмотрено влияние на свойства бариевого гексаферрита замещения атомов железа в его составе. Образцы синтезировались золь-гель методом с последующей термической обработкой. Авторы исследовали такие параметры образцов как их кристаллическая структура (с помощью рентгеновской дифракции), размеры зерен (сканирующим электронным микроскопом) и магнитные свойства. Магнитные свойства образцов исследовались методом вибрационной магнитометрии. Полученные авторами рентгенограммы позволили авторам сделать вывод о том, что бариевый гексаферрит (БГФ) с малыми включениями цинка и ниобия сохраняет свою гексагональную структуру. Параметр решетки  $c$  растет с увеличением концентрации допирующих веществ, в то время как параметр  $a$  практически не изменяется. Такое поведение авторы статьи объясняют большим по отношению к  $\text{Fe}^{3+}$  радиусом ионов  $\text{Zn}^{2+}$

и  $\text{Nb}^{4+}$  ( $0,645\text{\AA}$  /  $0,74\text{\AA}$  /  $0,69\text{\AA}$ , соответственно). С помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения изучались только образцы с  $x=0,2$  и  $0,8$  мол%. Был сделан вывод о том, что допирование цинком и ниобием имеет сильное воздействие на морфологию и размер зерен. Зерна вытягиваются наподобие иголок гексагональной формы (Рис. 3).

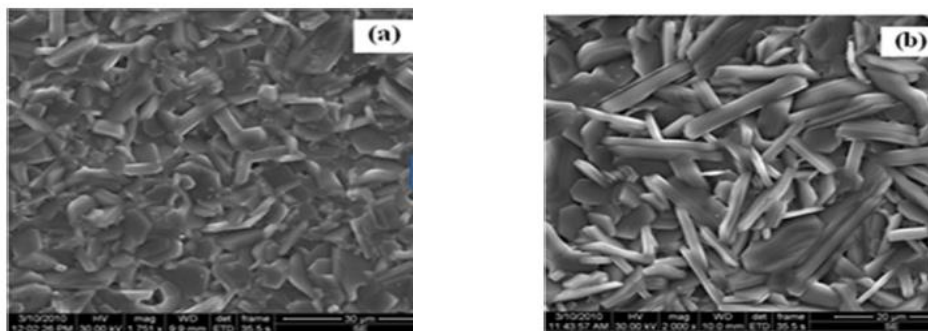


Рис. 3 – фотографии со сканирующего электронного микроскопа [9] образцов (a)  $\text{BaFe}_{11,6}\text{Zn}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{19}$  и (b)  $\text{BaFe}_{10,4}\text{Zn}_{0,8}\text{Nb}_{0,8}\text{O}_{19}$

Магнитные свойства были изучены на вибрационном магнитометре Lakeshore 7304 при комнатной температуре в диапазоне полей вплоть до  $15\text{кЭ}$ . Изучались изменения коэрцитивной силы и намагниченности насыщения образцов в зависимости от  $x$ . Авторами статьи было замечено, что с ростом  $x$  намагниченность насыщения возрастает, а коэрцитивная сила, наоборот, падает (Рис. 4;Рис. 5).

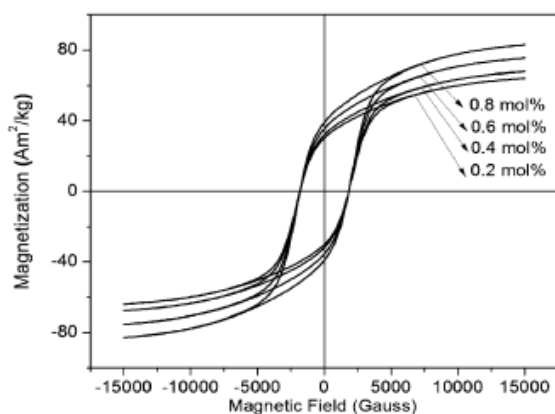


Рис. 4- петли магнитного гистерезиса образцов с разной долей допирующих элементов. [9]

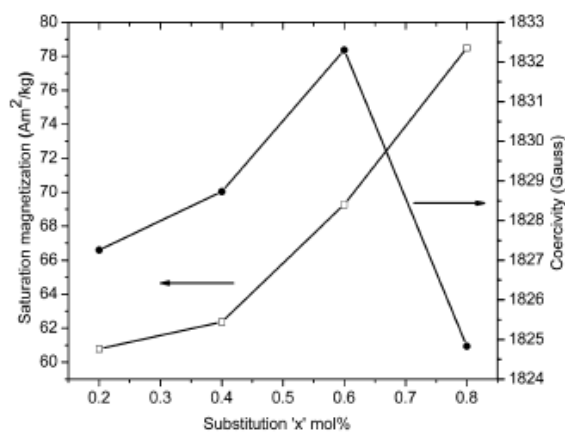


Рис. 5-графики намагниченности насыщения и коэрцитивной силы как функции  $x$ . [9]

Такое поведение магнитных параметров авторы связывают с тем, что допанты замещают атомы железа в побочной магнитной подрешетке, что приводит к увеличению суммарного магнитного момента. Таким образом, авторами статьи была показана возможность значительного увеличения намагниченности насыщения бариевых гексаферритов при частичном замещении атомов железа в его составе на атомы цинка и ниобия.

В следующей статье [12] авторы описывают изучение изменения свойств порошков БГФ при допировании магнием и цирконием ( $\text{Ba}(\text{MgZr})_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ , где концентрация  $x = 0.0; 0.3; 0.6$  и  $1.0$ ) и при модификации метода изготовления образцов, о чем было сказано выше. Авторы статьи изучили структурные (с помощью рентгеновской дифракции) и магнитные свойства. Магнитные измерения проводились на вибрационном магнитометре EG&G155PAR.

С помощью анализа дифрактограмм авторам статьи был оценен размер частиц и его зависимость от концентрации магния и циркония. Оказалось, что увеличение концентрации допантов ведет к увеличению размеров зерен с 26 нм до 32 нм. При расчетах авторами использовалась формула Шеррера:

Формула	$t = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos\theta_B}$	, где	$t$ -размер зерна; $\theta$ -угол дифракции (брегговский угол) ; $\beta$ -полуширина рефлекса на полувысоте (в радианах) ; $\lambda$ -длина волны рентгеновского излучения.
Шеррера:			

Результаты магнитных измерений показали плавное понижение значений намагниченности насыщения и коэрцитивной силы с ростом концентрации магния и циркония. Авторы статьи предположили, что причиной этого может быть замещение атомов железа, находящихся в основной магнитной подрешетке, что привело к уменьшению суммарного магнитного момента системы.

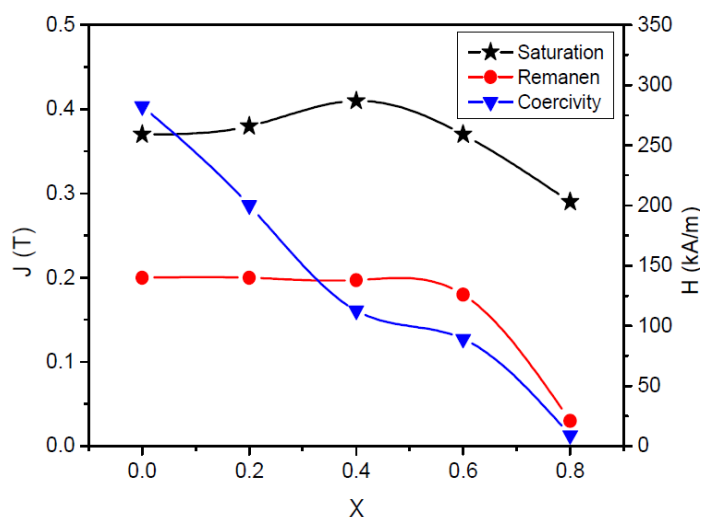
Maykel Manawan, Azwar Manaf, Bambang Soegijono и Asep Yudi провели исследование влияния замещения атомов железа в составе феррооксидюра на атомы титана и марганца с валентностями (2+) и (4+) соответственно [21]. До работы этих авторов исследовалось допирование  $\text{Ti}^{4+}$ - $\text{Mn}^{2+}$  [22], [23], [24], поэтому изучение замещения атомами тех же веществ, но с иной валентностью должно было помочь авторам статьи понять механизм замещения на отдельных местах кристаллической решетки.

Исследуемые вещества, с общей формулой  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Ti}_x\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0.2; 0.4; 0.6$  и  $0.8$ ), были получены стандартным керамическим методом из карбоната бария и оксидов железа, титана и марганца.

Полученные авторами дифрактограммы позволили судить о фазовой единообразности всех образцов с различным содержанием примесей, что свидетельствует о применимости данного метода синтеза. Также, исходя из полученных данных авторами статьи, было выявлено поведение кристаллографических параметров в зависимости от степени замещения, а именно: параметр решетки  $c$  с увеличением концентрации замещающих веществ увеличивается, в то время как параметр решетки  $a$

остается практически неизменным. Такая зависимость постоянных решетки объяснима: ионные радиусы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  равны 0.64, 0.86 и 0.53 Å, соответственно. Если предположить, что ионы с большим радиусом займут октаэдрические места ( $\text{Ti}^{2+}$  на  $4f_2$  и  $2a$ ), а с меньшим радиусом будут находиться на тетраэдрических и бипирамидальных позициях ( $\text{Mn}^{4+}$  на  $4f_2$  и  $2b$ ), это и приведет к «удлинению» гексагональной конструкции решетки.

Магнитные свойства образцов исследовались с использованием магнитометра Permagraph-L с максимальным достижимым полем в 2000 кА/м (2,5 Тл), измерения проводились в полях до 1100 кА/м (1,4 Тл). Полученные авторами статьи графики зависимостей намагниченности насыщения, коэрцитивной силы и остаточной намагниченности представлены на *Рис. 6*.



*Рис. 6*- Зависимость магнитных свойств  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Ti}_x\text{Mn}_x\text{O}_{19}$  от концентрации допирующих веществ [21]

Образец чистого бариевого гексаферрита обладает наибольшим значением коэрцитивной силы (282.5 кА/м = 3.5 кЭ). Подобная магнитная жесткость вызвана сильной одноосной анизотропией вдоль *c*-оси. Снижение значений коэрцитивной силы с увеличением процента примесей связывается с изменением типа анизотропии с типа «легкая ось» к типу «легкая плоскость». При максимальной концентрации титана и марганца ( $x=0.8$ ) феррит переходит в разряд магнитно-мягких.



Немонотонное поведение намагниченности насыщения авторы статьи объясняют следующим образом: при низкой концентрации  $x$ , механизм замещения атомов железа определяется ионным радиусом допантов и их валентностью, что приводит к замещению атомов железа в побочной магнитной подрешетке (атомы  $\text{Fe}^{3+}$  ( $5\mu\text{B}$ ) замещаются на  $\text{Ti}^{2+}$  ( $2\mu\text{B}$ ) и  $\text{Mn}^{4+}$  ( $3\mu\text{B}$ )). При дальнейшем увеличении концентрации  $x$  ( $x \geq 0,4$ ) происходит замещение атомов железа и в основной магнитной подрешетке, что приводит к плавному уменьшению значения намагниченности насыщения.

Авторы статьи [16], в отличие от авторов вышеупомянутых статей рассматривали влияние на свойства БГФ добавления одного допирующего элемента, лантана, а не двух. Изучение образцов проводилось методами порошковой рентгеновской дифракции, Мессбауэровской спектроскопии и вибрационной магнитометрии.

Из результатов рентгеновской дифракции авторами статьи был сделан вывод о составе образцов, было обнаружено сжатие образцов после добавления Лантана вследствие замещения больших атомов Бария ( $0,135$  нм) атомами Лантана, имеющими меньший размер ( $0,106$  нм). После анализа Мессбауэровских спектров (Рис. 7) авторами статьи было сделано заключение, что 24 атома железа в элементарной ячейке разделены между местами 12k, 2a, 4f2 (октаэдрические места), 4f1 (тетраэдр), 2b (тригональная бипирамида).

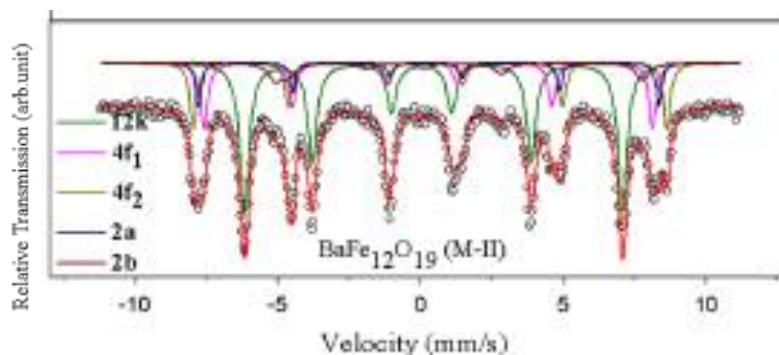


Рис. 7- Мессбауэровский спектр  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  [16]

Также из графиков были получены:

- значения квадрупольного расщепления (уменьшение этих значений свидетельствует об увеличении симметрии системы за счет добавления атомов лантана);
- значения изомерного сдвига (по их изменению авторами статьи был сделан вывод о том, что в кристаллографических местах 2a, 2b, 4f2  $\text{Fe}^{3+}$  заменяется на  $\text{Fe}^{2+}$ ).

Магнитные измерения проводились на вибрационном магнитометре при комнатной температуре в диапазоне полей до 10 кЭ.

Было замечено нелинейное поведение намагниченности насыщения:

- увеличение  $M_s$  при небольшом добавлении лантана ( $x=0,1$ ) авторы статьи связывают со сжатием  $c$ -оси, что приводит к уменьшению длины связи Fe-O-Fe, результатом чего становится усиление обменного взаимодействия и, следовательно, увеличение намагниченности насыщения;
- уменьшение намагниченности насыщения при дальнейшем добавлении лантана ( $x=0,2$ ) приводит к изменению валентности железа с  $3+$  до  $2+$ , что выражается в уменьшении суммарной намагниченности.

Коэрцитивная сила слабо менялась от образца к образцу.

Таким образом, авторами статьи, на основе полученных данных, сделан вывод о том, что добавление лантана влияет на структурные и магнитные свойства бариевого гексаферрита.

На основании всего вышеизложенного можно сделать вывод о колоссальном влиянии способа получения и допирования бариевого гексаферрита на его структурные и магнитные свойства. В связи с этим, интересным представляется дальнейшее изучение обоих процессов, построение теорий, объясняющих полученные зависимости магнитных и структурных свойств, чему и посвящена данная дипломная работа.

## Глава 2. Образцы бариевого гексаферрита и методика измерений

---

В данной главе представлено описание исследуемых в дипломной работе образцов, данные предварительного структурного анализа и методика магнитных измерений. Все группы образцов представляли собой набор замещенных бариевых гексаферритов, отличающихся друг от друга материалами замещения (цинк, медь, вольфрам) и/или способами изготовления.

### 2.1 Химический состав и способы получения образцов

Все образцы были изготовлены в Южно-Уральском Государственном Университете.

В качестве реперной точки мы исследовали отдельную серию образцов незамещенного (чистого) бариевого гексаферрита, изготовленных методом твердофазного синтеза при 1350°C. Для исследования влияния макроскопических параметров синтеза (таких как давление прессования) на свойства чистого феррооксидора были исследованы образцы цилиндрической формы (Рис. 8). Линейные размеры образцов: образующая цилиндра =  $4 \pm 0.1$  мм, диаметр =  $4.7 \pm 0.05$  мм.

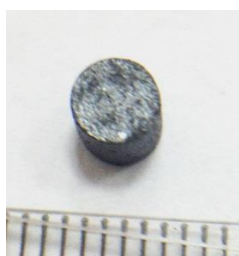


Рис. 8 – образец чистого БГФ цилиндрической формы

Изучение данной серии образцов проводилось моими коллегами в рамках исследований по оптимизации режима твердофазного синтеза гексаферрита бария  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Исследование заключалось в подборе оптимальной температуры спекания для образования чистой фазы БГФ, а также выявлении наиболее подходящего давления прессования для получения максимальной плотности образца.

В качестве исходных веществ использовались оксид железа (III) (гематит-  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и карбонат бария ( $\text{BaCO}_3$ ). Исходные вещества брались в количествах, соответствующих стехиометрическим соотношениям вещества  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Начальная шихта перетиралась в агатовой ступе в течение 1 часа [25].

## 2.2 Влияние режимов твердофазного синтеза на свойства образцов

После предварительного спекания при температуре  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  в фарфоровых тиглях спекали по 0.3 г шихты при температурах 1250, 1300, 1350 и  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 3 часов. Рентгенофазовый анализ проводили с помощью дифрактометра Rigaku Ultima IV. Данные фазового состава образцов, спеченных при различных температурах, представлены в **Ошибка! Неверная ссылка закладки.**

Табл. 2 – Фазовый состав образцов, спеченных при различных температурах [25]

№	$t, \text{ }^\circ\text{C}$	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	$\text{BaFe}_2\text{O}_4$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
		мас. %		
1	1100	40	32	28
2	1250	52	32	16
3	1300	84	11	5
4	1350	100	–	–
5	1400	100	–	–

Из табл. 1 видно, что с ростом температуры снижается доля паразитных фаз. При температуре  $1350\text{ }^\circ\text{C}$  достигнута полная ферритизация. [25]

В выбранном таким образом температурном режиме проводилось исследование влияния давления прессования на фазообразование гексаферрита бария [26]. Отличие приготовления образцов от процедуры, описанной выше, состоит в прессовании с различным усилием навесок шихты (0,3 г) после предварительного спекания при  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  и спекании при  $1350\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 часа.

До и после спекания были проведены измерения массы и размеров таблеток, на основе чего рассчитаны значения плотности (в предположении идеальной цилиндрической формы таблеток). Результаты расчётов приведены в Табл. 3 и на Рис. 9.

Табл. 3 - Геометрические размеры и плотность образцов ВаFe12O19 до и после спекания [26]

№	P, кгс/см <sup>2</sup>	До спекания				После спекания			
		m, г	d, мм	h, мм	ρ, г/см <sup>3</sup>	m, г	d, мм	h, мм	ρ, г/см <sup>3</sup>
1	37,5	0,312	5,025	4,598	3,418	0,310	4,675	4,280	4,214
2	50	0,313	5,025	4,482	3,525	0,312	4,692	4,187	4,305
3	60	0,314	5,025	4,415	3,589	0,313	4,683	4,127	4,398
4	70	0,314	5,025	4,332	3,659	0,313	4,707	4,068	4,418
5	80	0,313	5,025	4,258	3,710	0,312	4,709	4,004	4,471
6	90	0,315	5,025	4,193	3,781	0,312	4,745	3,967	4,448
7	100	0,314	5,025	4,134	3,825	0,312	4,751	3,950	4,455
8	110	0,313	5,025	4,088	3,865	0,312	4,773	3,918	4,447

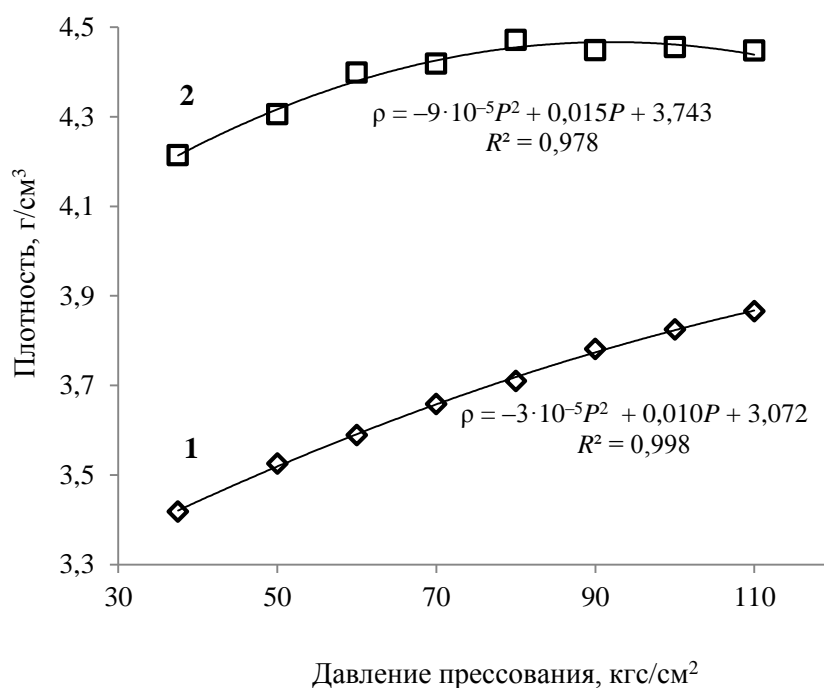


Рис. 9 - График зависимости плотности образцов до (1) и после (2) спекания от давления прессования [26]

Основной вывод проведенной моими коллегами работы можно сформулировать следующим образом в результате проведенного исследования установлено увеличение плотности образцов при спекании. Причём значение плотности образцов до спекания прямо пропорционально прилагаемому давлению, тогда как в образцах после спекания на графике наблюдается некоторый экстремум функции, после которого не происходит увеличение плотности образцов при увеличении давления. Оптимальное давление прессования образцов гексаферрита бария составляет приблизительно 80 кгс/см<sup>2</sup> [26].

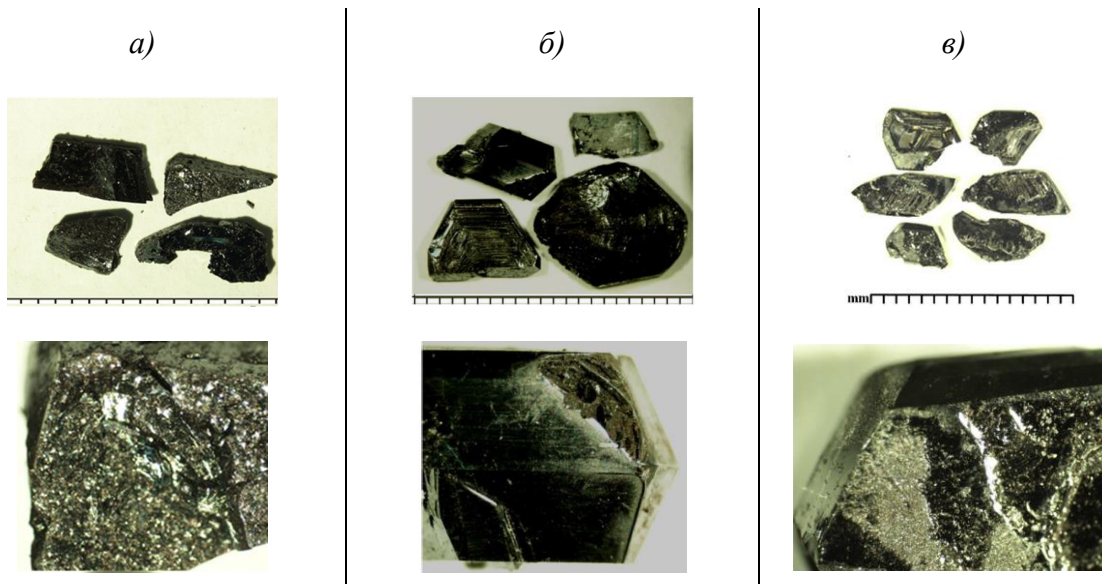
Результаты магнитных исследований данных образцов приведены в следующей главе.

Серии образцов БГФ, замещенные вольфрамом, медью и цинком были получены методом спонтанной кристаллизации из жидкого раствора по следующей схеме (Табл. 4):

Табл. 4 – Схемы получения различных серий образцов

Замещающий ион	Zn	Cu	W
Исходные вещества	оксиды железа и цинка, карбонаты бария и натрия ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; ZnO; $\text{BaCO}_3$ ; $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )	оксиды железа и меди, карбонаты бария и натрия ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; CuO; $\text{BaCO}_3$ ; $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )	оксиды железа и вольфрама, карбонаты бария и натрия ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; $\text{WO}_2$ ; $\text{BaCO}_3$ ; $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )
Состав замещенного БГФ	$\text{BaFe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$	$\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$	$\text{BaFe}_{12-x}\text{W}_x\text{O}_{19}$
Концентрация замещающих ионов	$x = 0.015\text{-}0.065$	$x = 0.013\text{-}0.032$	$x = 0.01\text{-}0.06$

Исходные вещества в каждом из случаев брались в необходимых пропорциях для получения *Me*-замещенного БГФ заявленного состава, помещались в платиновом плавильном тигле объемом 30 мл в электрическую печь сопротивления. Температура в печи на протяжении 3 часов поддерживалась равной 1260°C (при изготовлении серий образцов БГФ, допированных цинком, медью и вольфрамом), затем следовало охлаждение до 900°C со скоростью 4.5 К/ч, после чего печь выключалась и свободно охлаждалась до комнатной температуры. Результатом такого метода изготовления явились кристаллиты размером до 12 мм для медь-замещенного БГФ и до 8 мм для серии с вольфрамом. Фотографии полученных образцов представлены на *Рис. 10*.



*Рис. 10 – микрофотографии образцов, полученных методом спонтанной кристаллизации из жидкого раствора : а)  $BaFe_{12-x}Zn_xO_{19}$  б)  $BaFe_{12-x}Cu_xO_{19}$  в)  $BaFe_{12-x}W_xO_{19}$*

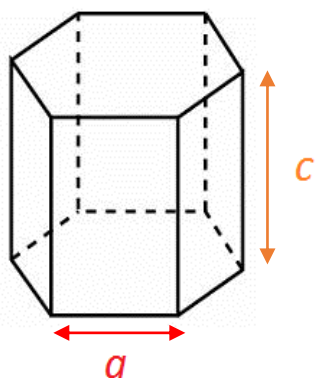
Для дальнейших исследований образцы измельчались в агатовой ступке до порошкообразного состояния.

### 2.3 Влияние допирования на параметры кристаллической решетки

Предварительно серии образцов замещенных цинком, медью и вольфрамом БГФ исследовались методами рентгеновской дифракции и дифференциальной сканирующей калориметрии. Полученные в ЮУРГУ результаты позволили исследовать зависимость структурных свойств ферроксидюра от концентрации и типа допирующих веществ.

По полученным из дифрактограмм данным были построены зависимости параметров  $a$  и  $c$  кристаллической решетки *Рис. 12, Табл. 5* с изменением концентрации замещающих ионов.

Объем элементарной ячейки рассчитывался по полученным значениям по формуле объема правильной шестиугольной призмы с учетом того, что элементарная ячейка содержит 2 формульные единицы.



$$V_{\text{призмы}} = \frac{c * 3\sqrt{3}a^2}{2}$$

где  $a, c$  – параметры кристаллической решетки,  $V_{\text{ячейки}} = 2 * V_{\text{призмы}}$

*Рис. 11* – правильная шестиугольная призма



Табл. 5 – Значения параметров кристаллической решетки цинк-замещенного БГФ

Конц-ция	$a$	$c$	$V$
X	[Å]	[Å]	[Å <sup>3</sup> ]
0,016	5,893	23,1937	697,54
0,0256	5,8939	23,1972	697,87
0,0448	5,8941	23,1992	697,98
0,064	5,8949	23,2031	698,27

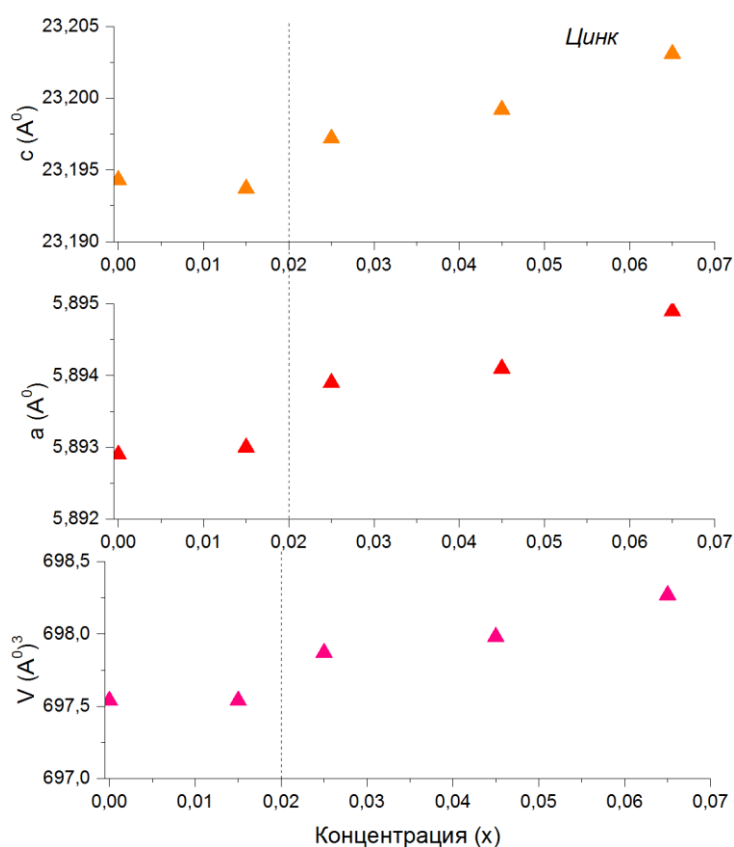


Рис. 12 – Зависимость линейных параметров кристаллической решетки  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  от концентрации  $x$ .  
Сверху вниз:  $c$ -высота,  $a$ -сторона основания,  $V$ -объем гексагональной элементарной ячейки (по данным структурного анализа)  
(при  $X=0$ ,  $a=5.8929$ ,  $c=23.1943$ )

Из Рис. 12 видно, что добавление цинка приводит к увеличению параметров кристаллической решётки и ее объема. Это объясняется величинами ионных радиусов железа  $r(\text{Fe}^{3+})=0.64 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Fe}^{2+})=0.80 \text{ \AA}$  и цинка  $r(\text{Zn}^{2+})=0.83 \text{ \AA}$ . Замена атомов железа на атомы цинка, большие по размеру, приводит к постепенному увеличению параметров кристаллической решетки.

Ионный радиус меди ( $\text{Cu}^{2+}$ ) равен  $0.78 \text{ \AA}$ , что несколько меньше, чем у железа  $\text{Fe}^{2+}$ . Следовательно, при допировании бариевого гексаферрита ионами меди можно ожидать уменьшение параметров кристаллической решетки. Экспериментальные данные, полученные из анализа дифрактограмм для этой серии, представлены в Табл. 6 и на Рис. 13.

Табл. 6 - Значения параметров кристаллической решетки медь-замещенного БГФ

Конц-ция	$a$	$c$	$V$
X	[Å]	[Å]	[Å <sup>3</sup> ]
0,013	5,8924	23,191	697,33
0,016	5,8924	23,193	697,37
0,019	5,8935	23,1956	697,73
0,022	5,8933	23,196	697,68
0,029	5,8937	23,196	697,79
0,032	5,894	23,1967	697,87

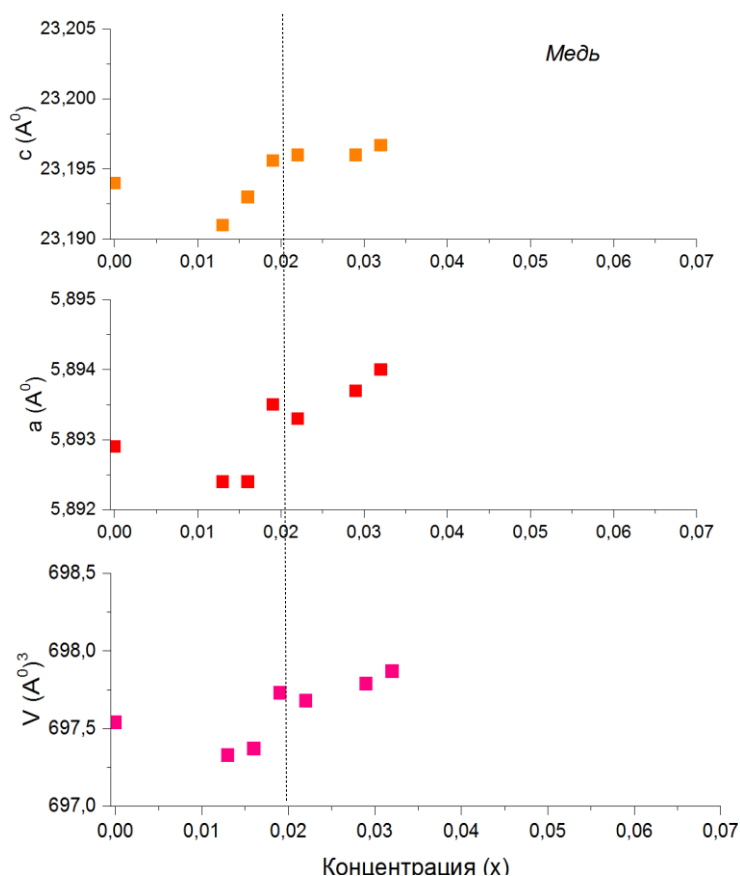


Рис. 13 – Зависимость линейных параметров кристаллической решетки  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$  от концентрации  $x$ .  
Сверху вниз:  $c$ -высота,  $a$ -сторона основания,  $V$ -объем гексагональной элементарной ячейки (по данным структурного анализа)  
(при  $X=0$ ,  $a=5.8929$ ,  $c=23.1943$ )

Из графиков видно, что добавление небольшого количества меди действительно приводит к уменьшению параметров кристаллической решетки, как и было сказано выше. Однако, уже при концентрации, большей 0.015 происходит рост сначала параметра  $c$ , а затем обоих параметров решетки. Это можно объяснить тем, что достигая концентрации  $x=0.015$ , медь начинает замещать трехвалентные ионы железа ( $\text{Fe}^{3+}$ ), имеющие меньший радиус, равный 0.64 Å. В случае с замещением цинком также можно заметить увеличение скорости роста параметров решетки при концентрациях  $\geq 0.02$ , что, вероятно, может быть объяснено аналогичным образом.

Наиболее стабильный ион вольфрама ( $\text{W}^{6+}$ ) имеет радиус 0.42 Å, в два раза меньше иона железа  $2+$  и в полтора иона  $\text{Fe}^{3+}$ . Поведение параметров кристаллической структуры в этом случае продемонстрировано в Табл. 7 и на Рис. 14:

Табл. 7 - Значения параметров кристаллической решетки вольфрам-замещенного БГФ.

Конц-ция	$a$	$c$	$V$
X	[Å]	[Å]	[Å <sup>3</sup> ]
0,01	5,893	23,1937	697,54
0,02	5,8929	23,193	697,52
0,04	5,8928	23,1924	697,46
0,06	5,8923	23,192	697,33

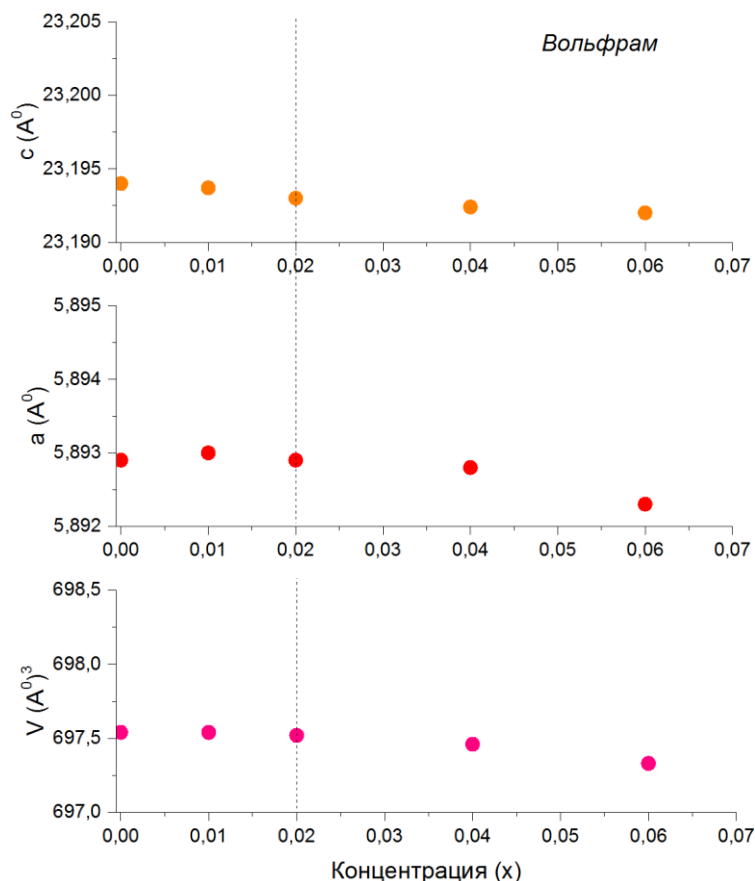


Рис. 14 – Зависимость параметров кристаллической решетки  $\text{BaFe}_{12-x}\text{W}_x\text{O}_{19}$  от концентрации  $x$ . Сверху вниз:  $c$ -высота,  $a$ -сторона основания,  $V$ - объем гексагональной элементарной ячейки (по данным структурного анализа) (при  $X=0$ ,  $a=5.8929$ ,  $c=23.1943$ ).

Как и ожидалось, добавление вольфрама привело к плавному уменьшению основных структурных параметров.

Таким образом, анализ структурных данных рассмотренных выше материалов позволяет сделать вывод, что только допирование вольфрамом ведет к уменьшению параметров кристаллической решетки, а допирование медью и цинком с ростом концентрации ведет к увеличению размеров элементарных ячеек, что обусловлено соответствующими ионными радиусами. Кроме того, следует отметить немонотонность зависимостей для допирования Си, в районе концентраций  $x=0.02$ , что, как говорилось выше, связано с изменением положения замещаемых ионов в кристаллической решетке.

## 2.4 Влияние допирования на температуру Кюри

Очевидно, что изменение структурных свойств влечет за собой изменение магнитных свойств, таких, как температура Кюри, например. Поведение температуры Кюри изучалось в ЮУРГУ методом дифференциальной сканирующей калориметрии, основанном на регистрации тепловых эффектов, сопровождающих превращения веществ в условиях заданного изменения температуры. В случае фазового перехода первого рода в веществе происходит выделение или поглощение теплоты и на кривой (термограмме) появляются плато или изломы.

Значения температуры Кюри, полученные экспериментально, представлены в Табл. 8,9,10 и на Рис. 15Рис. 16Рис. 17 (Температура Кюри чистого бариевого гексаферрита = 455 °С).

Табл. 8 - Значения температуры Кюри цинк-замещенного БГФ  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  при различной концентрации цинка.

Конц-ция	$T_K$
X	[C°]
0,016	452
0,0256	450
0,0448	448
0,064	445

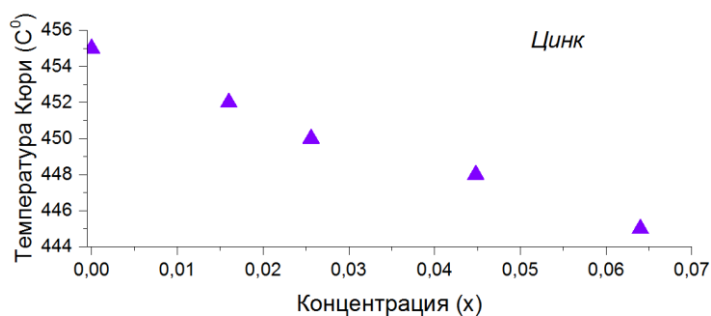


Рис. 15 – Зависимость температуры Кюри цинк – замещенного БГФ  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  от концентрации замещающего иона.

Табл. 9 - Значения температуры Кюри медь-замещенного БГФ  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$  при различной концентрации меди.

Конц-ция	$T_K$
X	[C°]
0,012	455
0,016	456
0,019	455
0,022	454
0,029	452
0,032	451

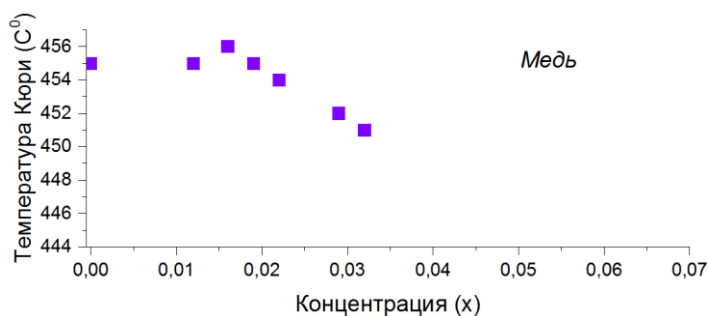


Рис. 16 – Зависимость температуры Кюри медь – замещенного БГФ  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$  от концентрации замещающего иона.

Табл. 10 - Значения температуры Кюри вольфрам-замещенного БГФ.

Конц-ция	$T_K$
X	[C°]
0,01	454,2
0,02	453,9
0,04	453,7
0,06	453,1

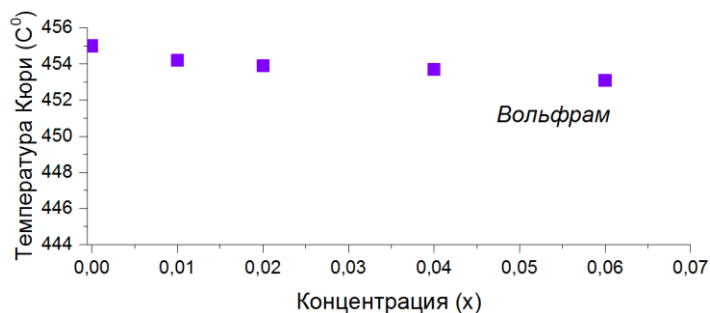


Рис. 17 – Зависимость температуры Кюри вольфрам – замещенного БГФ  $BaFe_{12-x}W_xO_{19}$  от концентрации замещающего иона.

Видно, что замещение приводит, как правило, к постепенному уменьшению температуры Кюри с увеличением концентрации вне зависимости от природы допирующего вещества. Однако можно заметить, что при малых концентрациях меди в БГФ происходит сначала небольшое немонокотное повышение температуры Кюри (Рис. 16). Заметим, что при этих же концентрациях меди наблюдается уменьшение объема элементарной ячейки, причины которого обсуждались выше (Рис. 13 и Табл. 6) и связаны с положением замещаемых ионов.

## 2.5 Анализ зависимостей структурных свойств и температуры Кюри от степени замещения

Для удобства анализа данные для всех материалов представлены одновременно на Рис. 18.

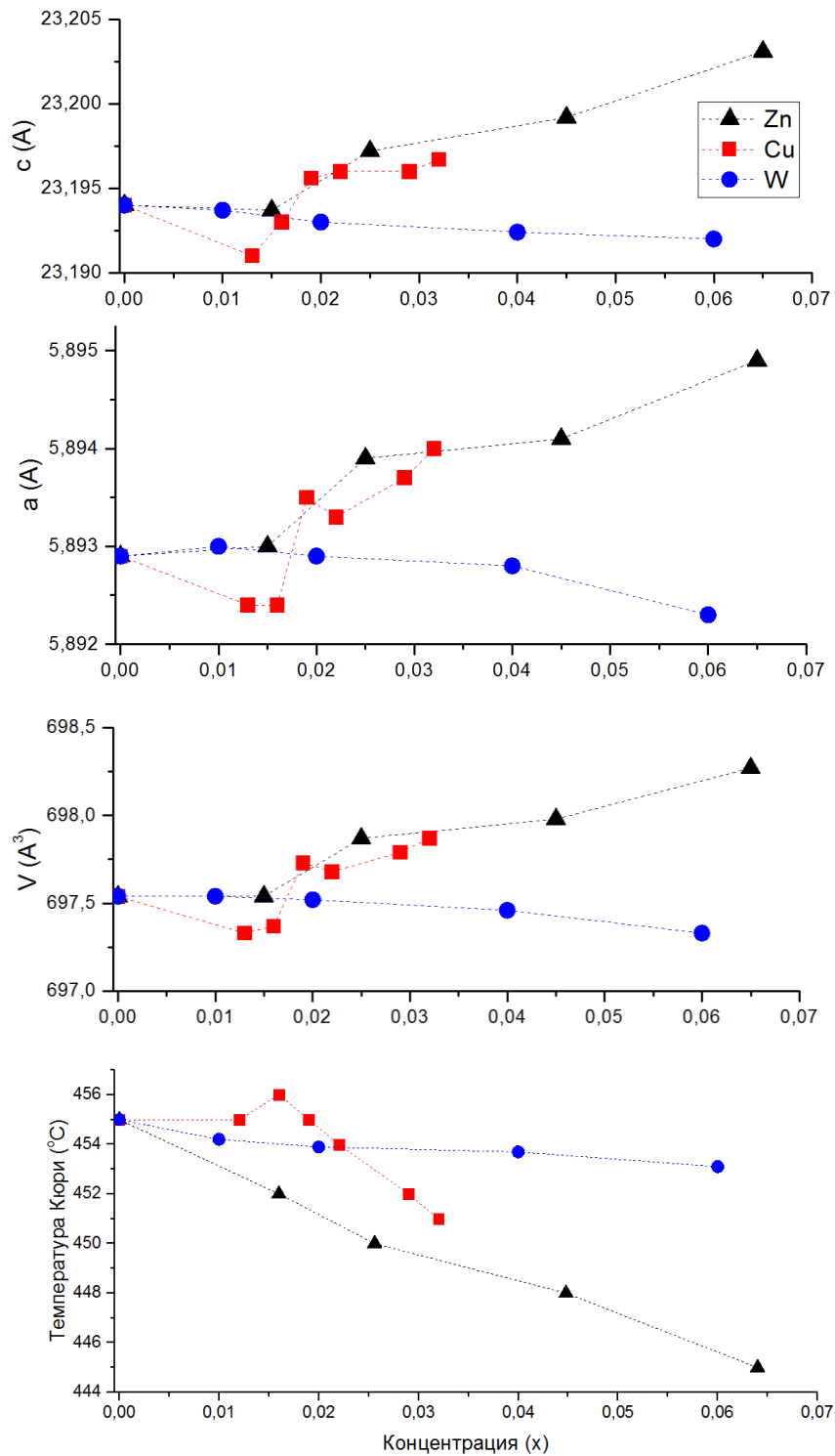


Рис. 18 –Графики зависимостей параметров  $a$ ,  $c$  и  $V$  элементарной ячейки и температуры Кюри от концентрации замещающих ионов цинка, меди и вольфрама.

Очевидно, изменение структуры кристаллической решетки бариевого гексаферрита, а именно, изменение размеров элементарной ячейки будет влиять на величину обменного взаимодействия в ферромагнитной структуре, что связано с изменением длины Fe-O-Fe связей, и, как следствие, на температуру Кюри. При изучении влияния объема элементарной ячейки кристаллической решетки на экспериментально найденные значения температуры Кюри не было найдено явной

зависимости, что свидетельствует о том, что помимо изменения обменного взаимодействия за счет изменения объема существует и другой механизм, отвечающий за данную зависимость.

При замещении атомов железа атомами слабомагнитных элементов помимо деформации кристаллической решетки происходит изменение Fe-O-Fe связей. Чем больше концентрация допирующего элемента, тем, очевидно, больше будет количество разбитых Fe-O-Fe цепочек. Была предпринята попытка качественно описать величины воздействия механизмов, влияющих на обменное взаимодействие, что отражается в изменении  $T_k$ , при допущении, что эти механизмы линейно входят в выражение для обменного взаимодействия:

$$Z_{Me} = -k_1\sigma x - k_2x$$

$$Z_{Me} = \alpha x$$

, где  $Z$  – предполагаемый вклад в обменное взаимодействие, описываемый двумя вышеупомянутыми механизмами;  
 $k_{1,2}$  – коэффициенты, учитывающие вклад каждого из механизмов в обменное взаимодействие;  
 $\sigma$  – тангенс угла наклона зависимости объема от концентрации ( $V = a_0 + \sigma x$ );  
 $x$  – концентрация допирующих ионов;  
 $\alpha$  - тангенс угла наклона зависимости  $T_k$  от концентрации ( $T_k = b_0 + \alpha x$ );

В случаях с вольфрамом и цинком можно аппроксимировать графики объёма и температуры прямыми:

$$\left[ \begin{array}{l} V_{Zn} = 697.5 + 11.7x \quad (R^2=0.87) \\ V_W = 697.5 - 3.3x \quad (R^2=0.87) \\ T_{kZn} = 454.6 - 151.6x \quad (R^2=0.98) \\ T_{kW} = 454.6 - 27.3x \quad (R^2=0.85) \\ Z_{Zn} = -k_1\sigma_{Zn}x - k_2x = \alpha x \\ Z_W = -k_1\sigma_Wx - k_2x = \beta x \end{array} \right.$$

Следовательно:  $\sigma_{Zn} = 11.7$ ;  $\sigma_W = -3.3$ ;  $\alpha = -151.6$ ;  $\beta = -27.3$ .

$$\left[ \begin{array}{l} -k_1 11.7x - k_2x = -151.6x \\ -k_1(-3.3)x - k_2x = -27.3x \end{array} \right.$$

$\Rightarrow k_1 = 8.3$ ;  $k_2 = 54.5$

Итоговое соотношение будет иметь вид:  $-8.3\sigma x - 54.5x = ax$ , таким образом, построив зависимость объема элементарной ячейки от концентрации допирующего элемента и аппроксимировав ее линейными зависимостями, можно оценить качественное поведение температуры Кюри.

Для подтверждения правильности данного подхода попробуем построить качественную зависимость температуры Кюри медь-замещенного бариевого гексаферрита. В случае с медью имеет место немонотонная зависимость свойств от концентрации допанта. Как обговаривалось выше, перегиб в районе концентраций  $x=0.02$  связан с изменением положения замещаемых ионов в составе элементарной ячейки БГФ таким образом, как уже было описано в предыдущем разделе. Однако, необходимо отметить возможность линейной аппроксимации отдельно промежутков зависимостей  $V(x)$  и  $T_k(x)$  до и после  $x=0.02$ :

$$x < 0.02 \quad V_{Cu1} = 697.5 - 12.3x ;$$

$$x \geq 0.02 \quad V_{Cu2} = 697.5 + 9.4x .$$

Следовательно:  $\sigma_{Cu1} = -12,3$ ;  $\sigma_{Cu2} = 9.4$ .

Учитывая, что, из предыдущих результатов для серий с цинком и вольфрамом удалось найти универсальные  $k_1 = 8.3$ ;  $k_2 = 54.6$ , построим качественную зависимость температуры Кюри медь-замещенного БГФ от концентрации меди:

$$T_{kCu}(x) = -k_1\sigma_{Cu1,2}x - k_2$$

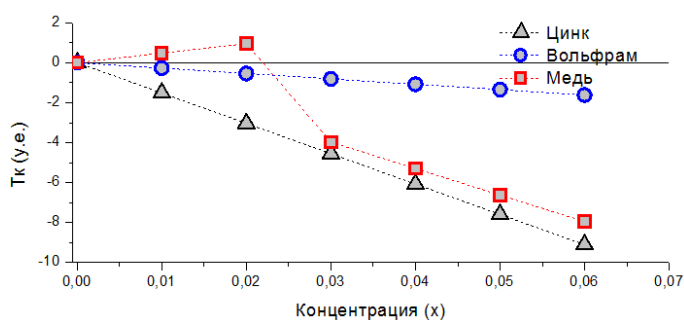


Рис. 19 – результаты численного моделирования изменения температуры Кюри с увеличением концентрации допирующих веществ.

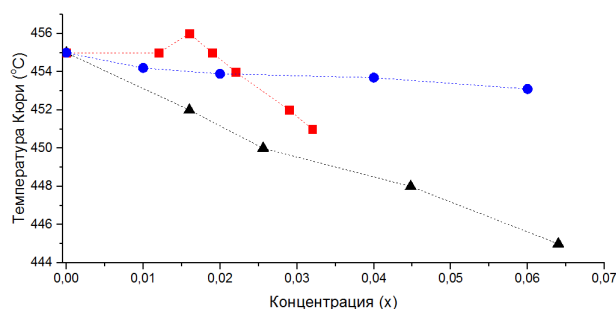


Рис. 20 – графики экспериментальных зависимостей температуры Кюри от концентрации ионов цинка, вольфрама и меди

Таким образом, существенным оказывается не только размер допирующих ионов, но и положение заменяемых ионов Fe в элементарной ячейке БГФ. К сожалению,



получить более подробную информацию о расположении заменяемых ионов, используя только данные структурного анализа, невозможно.

Чтобы получить полную картину влияния допирования различными элементами, необходимо дополнить существующий набор данных результатами исследования магнитных свойств представленных образцов бариевых гексаферритов от концентрации допирующих веществ.

## 2.6 Подготовка образцов к магнитным измерениям

Образцы цинк-, вольфрам- и медь-замещенных бариевых гексаферритов представляли собой порошки (Рис. 21)

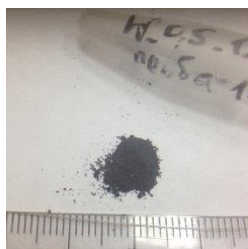


Рис. 21 – фотографии образцов вольфрам-замещенного БГФ (образцы, допированные цинком имеют аналогичный вид).

При подготовке к проведению измерений порошкообразные образцы запаивались в пластиковые капсулы таким образом, что в каждой капсуле оказывалось 6 - 30 мг порошка для исследования. Взвешивание образцов проводилось на аналитических весах RADWAG XA 52/X, имеющих погрешность 0.06 мг, то есть ошибка определения массы не превышала 1%.

В каждой серии было представлено по несколько образцов, изготовленных с использованием одинакового количества оксида замещающего металла для получения наиболее достоверных результатов, таким образом, например, серия цинк-замещенного БГФ представляла собой набор из 20 порошков четырех различных составов ( $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ , где  $x = 0.015; 0.025; 0.045$  и  $0.065$ ).

Проведенные исследования магнитных свойств были выполнены на вибрационном магнетометре VSM Lake Shore 7407 в диапазоне полей до 16 кЭ.

Все образцы измерялись в одном режиме по полю, удовлетворяющем требованиям точности измерения коэрцитивной силы

Табл. 11 – Используемый режим измерений на магнитометре

Диапазон полей	Шаг измерений
16 – 3 [кЭ]	400 [Э]
3 [кЭ] – 500 [Э]	50 [Э]
500 – 100 [Э]	20 [Э]
100 – 40 [Э]	4 [Э]
40 - -40 [Э]	1 [Э]
-40 - -100 [Э]	4 [Э]

(Далее аналогично)

Максимальная погрешность значений намагниченности насыщения, связанная с неточностью измерения массы образца составляет 0.7 [едСГСМ/г].

При проведении измерений пластиковые капсулы помещались в рабочее пространство магнитометра с помощью кварцевого держателя, чей магнитный вклад был незначительным, по сравнению с полезным сигналом от бариевого гексаферрита (при 16 кЭ сигнал от держателя составлял порядка  $190 \cdot 10^{-6}$  ед.СГСМ, что составляет менее 0,001% от полезного сигнала).

## Глава 3. Результаты и их обсуждение

---

В данной главе приводятся результаты и анализ полученных результатов исследований магнитных свойств чистого и металл-замещенных гексаферритов бария  $BaFe_{12-x}Me_xO_{19}$  ( $Me = Zn; Cu; W, Ti$ ) в зависимости от концентрации  $x$  и режимов синтеза.

Целью данной работы было исследовать зависимость магнитных свойств металл-замещенных бариевых гексаферритов от типа и концентрации допирующих веществ и способа изготовления.

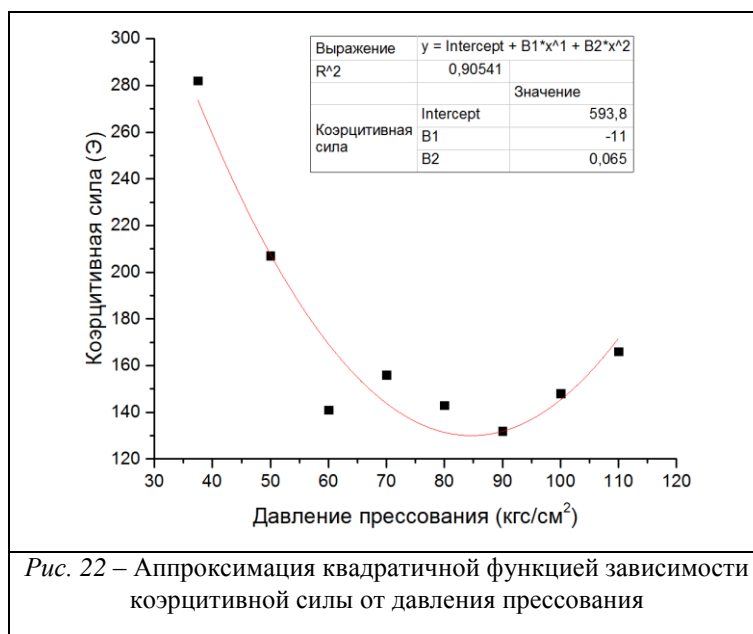
Рассмотрение магнитных свойств в рамках исследования влияния режимов отжига и прессования на твердофазный синтез гексаферрита бария необходимо, так как намагниченность насыщения и коэрцитивная сила ферритов являются наиболее важными свойствами, определяющими возможность практического применения ферритов. Таким образом, выбранные в предыдущей главе режимы отжига и прессования должны способствовать проявлению наиболее подходящих магнитных свойств.

Зависимости намагниченности насыщения и коэрцитивной силы от давления прессования при температуре отжига равной  $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$  представлены в Табл. 12.

Табл. 12 – Зависимость намагниченности насыщения и коэрцитивной силы от давления в образцах чистого БГФ при различных значениях давления прессования.

Давление прессования кгс/см <sup>2</sup>	$M_s$ [едСГСМ/г]	$H_c$ [Э]
37,5	65,3	282
50	51,3	207
60	51	141
70	51,5	156
80	66,1	143
90	65,2	132
100	51,3	148
110	64,9	166

Максимальное значение намагниченности насыщения наблюдается при давлении 80 кгс/см<sup>2</sup>. Оптимальное, с точки зрения коэрцитивной силы, значение давления можно выявить, аппроксимировав график  $H_c(p)$  квадратичной зависимостью (Рис. 22).



Уравнение полученной параболы:

$$y = 0.065x^2 - 11x + 593.8 ;$$

$$\text{Абсцисса вершины параболы: } x_0 = -\frac{b}{2a} = -\frac{11}{2 \cdot 0.065} = 84.6 ;$$

Следовательно, оптимальным давлением прессования при твердофазном синтезе для получения удовлетворительных магнитных свойств является давление в диапазоне 85-87 кгс/см<sup>2</sup>. Это значение согласуется с полученными ранее [14].

Изучение магнитных свойств металл-допированных серий проводилось после измерения петель гистерезиса на вибрационном магнитометре и нахождения намагниченности насыщения и коэрцитивной силы образцов.

Характерные петли магнитного гистерезиса серии образцов с цинком представлены на Рис. 23.

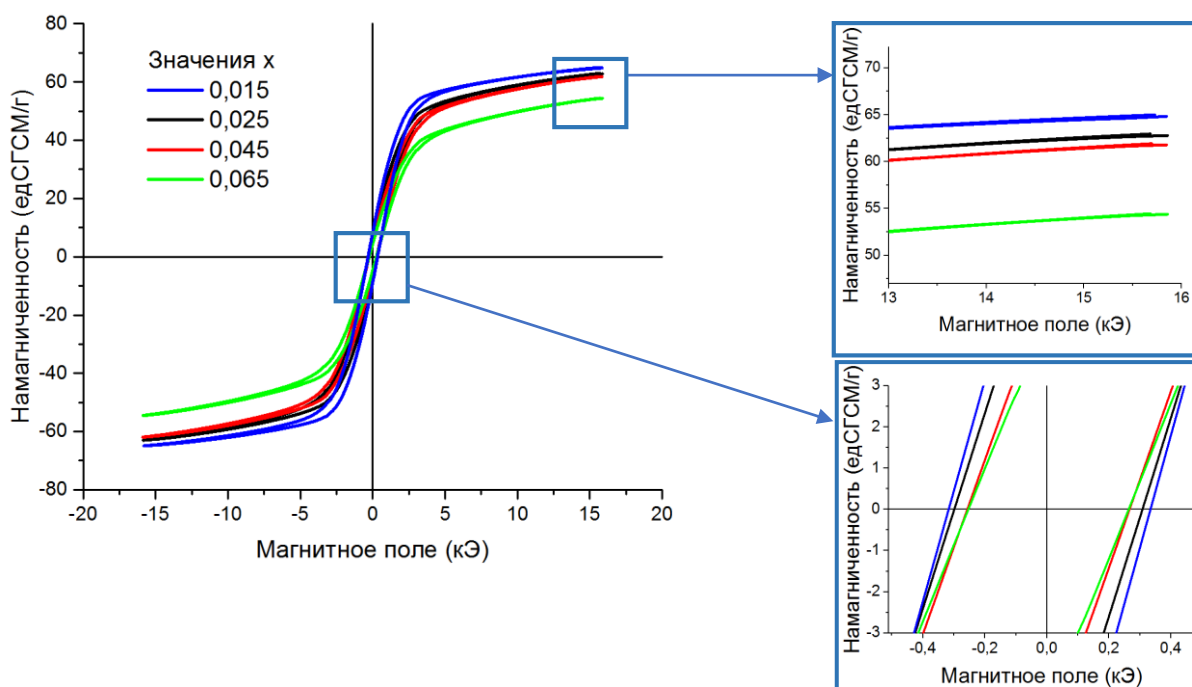


Рис. 23 – Характерные петли гистерезиса **цинк**–замещенного гексаферрита бария  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ .

Значения намагниченности насыщения и коэрцитивной силы в зависимости от концентрации и типа допирующего элемента представлены на *Рис. 24* и в *Табл. 13*.

Табл. 13 – Значения намагниченности насыщения и коэрцитивной силы от концентрации цинка  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ .

Конц-ция	$M_s$	$H_c$
$x$	[едСГСМ/г]	[Э]
0,0	71	363
0,015	65	325
0,025	63	303
0,045	62	262
0,065	54	259

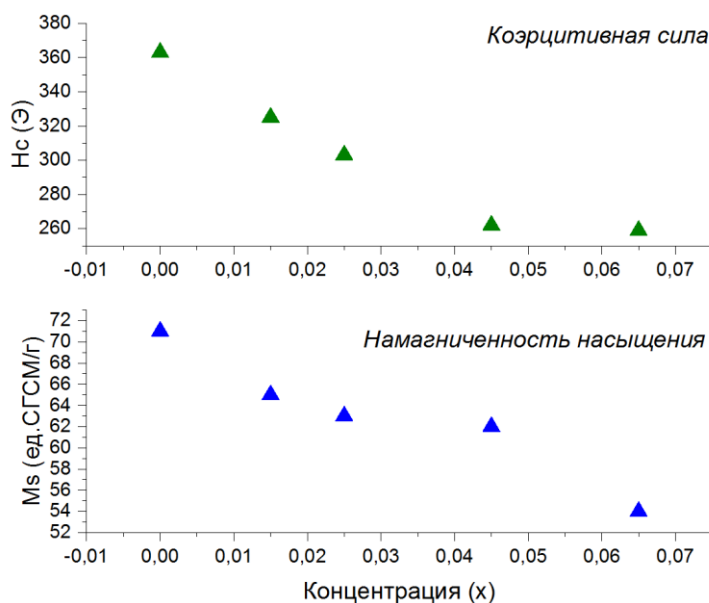


Рис. 24 – Графики зависимостей намагниченности насыщения и коэрцитивной силы от концентрации  $x$  цинка в составе  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ .

Добавление цинка оказывает монотонное влияние и на структурные, и на магнитные свойства БГФ. Увеличение параметров кристаллической решетки приводит с увеличением концентрации цинка к плавному уменьшению температуры Кюри, намагниченности насыщения и коэрцитивной силы. При этом особенно важно оценить относительные изменения основных параметров. Так, например, ранее было показано,

что при допировании цинком объем элементарной ячейки кристаллической структуры возрастает всего на 0.1%, что приводит к относительно небольшому уменьшению температуры Кюри на 1.5%, в то время как намагниченность насыщения и коэрцитивная сила уменьшаются на 31.5% и 40.2% соответственно. Заметим, однако, что скорость уменьшения коэрцитивной силы с ростом концентрации не остается постоянной во всем диапазоне исследуемых значений  $x$ , хотя изменение параметров кристаллической решетки продолжается.

Такое поведение можно объяснить следующим образом: добавление цинка приводит, помимо уменьшения количества атомов железа в связи с допированием, к увеличению параметров кристаллической решетки и ее объема. Намагниченность насыщения зависит от величины обменного взаимодействия между магнитными атомами железа, которое, в свою очередь, зависит от длины Fe-O-Fe связи. Замещение железа на цинк, имеющий больший ионный радиус, приводит к существенному удлинению упомянутой цепочки, а значит, и к уменьшению обменного взаимодействия.

Известно, что цинк при небольшой концентрации будет стараться заменить железо в октаэдрических местах побочной подрешетки [9], что должно приводить к увеличению суммарной намагниченности вследствие ослабления более слабой подрешетки. И действительно, в случае с замещением лантаном [16], при его концентрации менее 0,02 наблюдается небольшое увеличение намагниченности образца. Однако при больших концентрациях существуют два процесса: во-первых, ослабление побочной подрешетки по причине наличия в ней цинка вместо атомов железа, а во-вторых, уменьшение обменного взаимодействия между ионами железа из-за увеличения параметров кристаллической решетки. Суммарно эти два процесса приводят к значительному уменьшению намагниченности образца.

Таким образом, при незначительном добавлении цинка возможно получить материал с существенно более мягкими магнитными свойствами, более подходящий для СВЧ применения, практически не теряя при этом в его температурной стабильности.

Следующая рассмотренная мною серия образцов – БГФ, допированный медью  $BaFe_{12-x}Cu_xO_{19}$ .

Петли магнитного гистерезиса и полученные из этих данных значения магнитных параметров и их зависимости от концентрации меди представлены ниже.

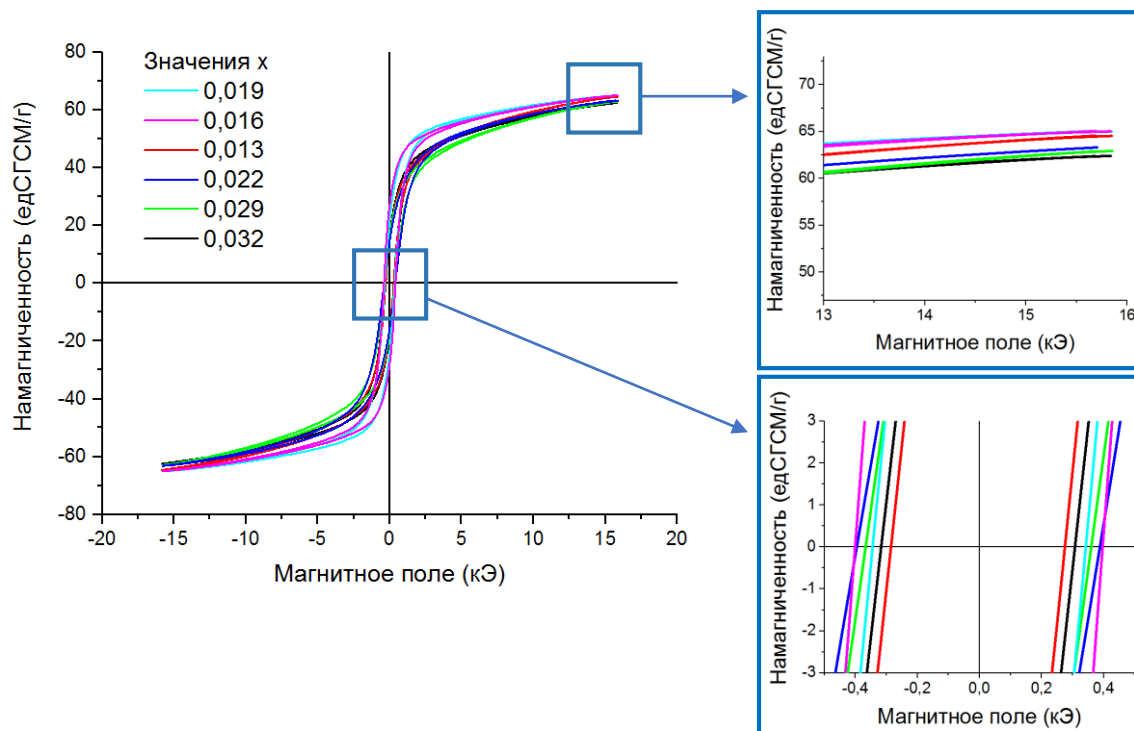


Рис. 25 - Характерные петли гистерезиса медь – замещенного гексаферрита бария  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ .

Табл. 14- Значения намагниченности насыщения и коэрцитивной силы от концентрации меди.

Конц-ция	$M_s$	$H_c$
x	[едСГСМ/г]	[Э]
0	71	363
0,012	64,6	281
0,016	65	398
0,019	65	343
0,022	63,2	391
0,029	62,9	364
0,032	62,4	312

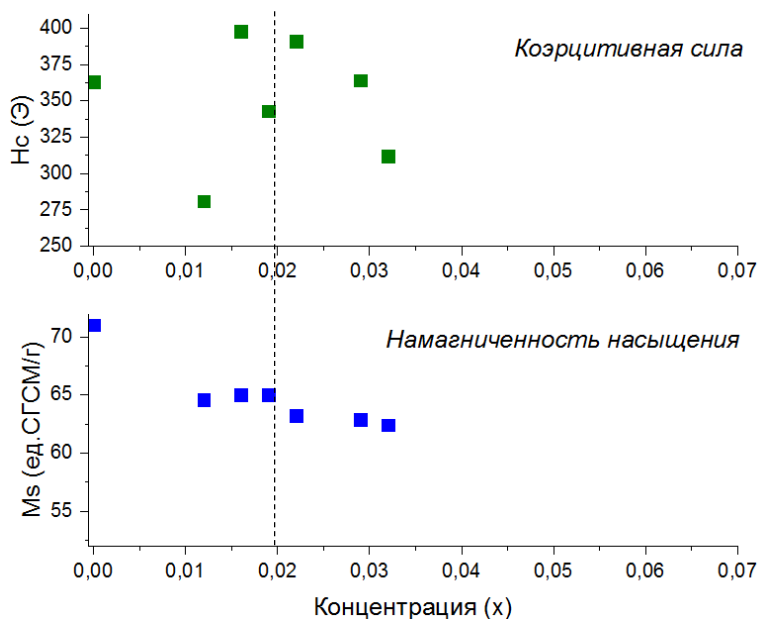


Рис. 26 - Графики зависимостей намагниченности насыщения и коэрцитивной силы от концентрации x меди в составе  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ .

Видно, что в случае допирования медью магнитные свойства, как и параметры кристаллической структуры имеют немонотонный характер с увеличением концентрации меди. Даже самая малая из представленных концентраций ( $x=0.013$ ) значительно влияет на структурные параметры кристаллической решетки, демонстрирующие нелинейную зависимость вплоть до концентрации  $x=0.02$ . Выше данной концентрации наблюдается монотонный спад как намагниченности насыщения,



так и коэрцитивной силы, элементарная ячейка же при этой концентрации меди монотонно увеличивается в размерах.

Рассмотрим поведение магнитных свойств вольфрам-замещенного гексаферрита бария (Табл. 15, Рис. 27, Рис. 28).

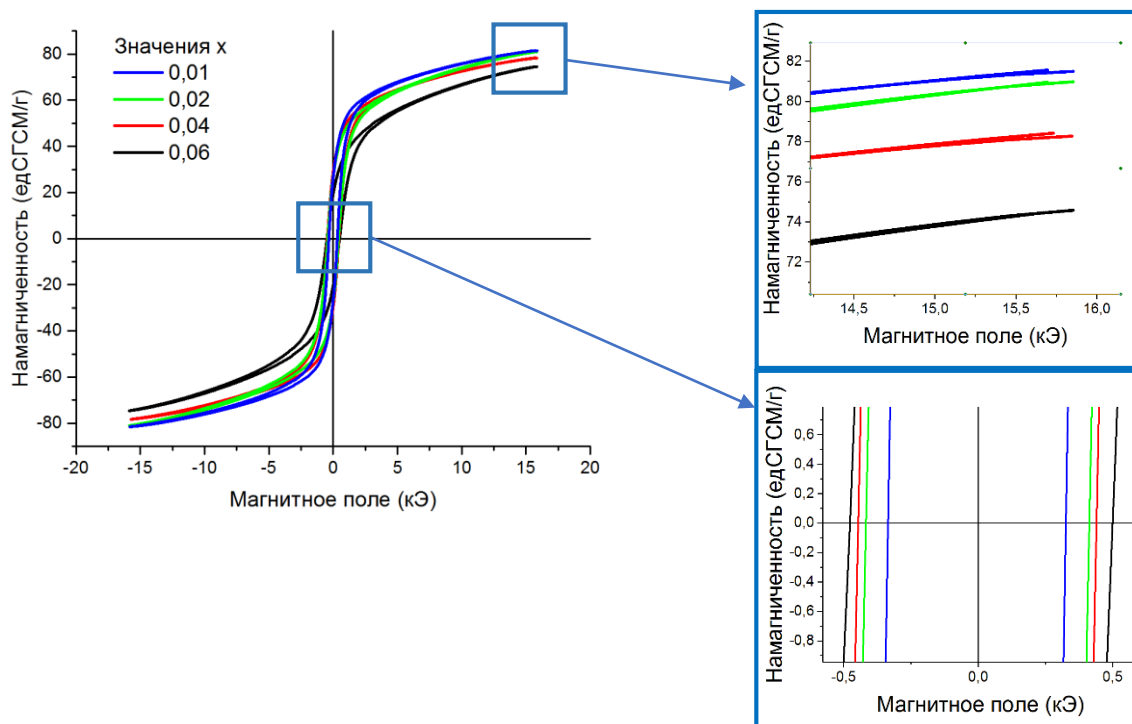


Рис. 27 - Характерные петли гистерезиса вольфрам – замещенного гексаферрита бария BaFe<sub>12-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>19</sub>

Табл. 15 - Значения намагниченности насыщения и коэрцитивной силы от концентрации вольфрама.

Конц-ция	M <sub>s</sub>	H <sub>c</sub>
x	[едСГСМ/г]	[Э]
0,01	81,5	331
0,02	81	415
0,04	78,3	442
0,06	74,6	489

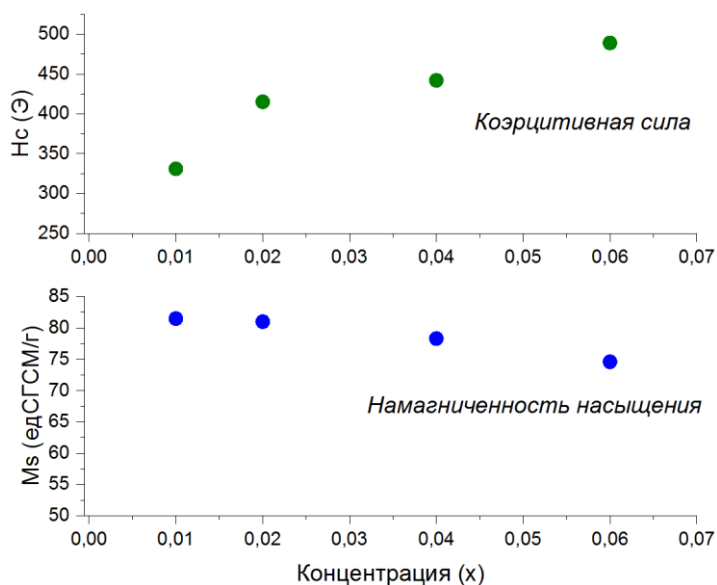


Рис. 28 - Графики зависимостей намагниченности насыщения и коэрцитивной силы от концентрации x вольфрама в составе BaFe<sub>12-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>19</sub>.

Допирование вольфрамом – единственный описанный в данной работе случай, приводящий к значительному и монотонному на всем диапазоне концентраций увеличению коэрцитивной силы бариевого гексаферрита. Увеличение коэрцитивной силы следует связывать с увеличением энергии анизотропии допированного вольфрамом кристалла БГФ. При этом, следует отметить, что серии образцов с цинком и вольфрамом ведут себя прямо противоположным образом, что объясняется как и различными по отношению к размеру иона железа размерами ионов цинка и вольфрама, так и их валентностью. В отличие от серии с цинком, допирование вольфрамом приводит к уменьшению размеров элементарной ячейки кристаллической решетки, что приводит к уменьшению Fe-O-Fe связи, а, следовательно, и увеличению обменного взаимодействия между магнитными моментами ионов железа в составе бариевого гексаферрита, что должно привести к увеличению температуры Кюри, однако, этого не возникает, по причине замены некоторых Fe-O-Fe цепочек на цепочки Fe-O-W-O-Fe, и эти два эффекта, в совокупности, приводят к незначительному уменьшению температуры Кюри, что описано в разделе 2.5. Полученные значения намагниченности насыщения требуют особого внимания. Абсолютные показатели, полученные из эксперимента, даже при минимальной концентрации вольфрама демонстрируют значительное (на  $81.5-71=10.5$  едСГСМ/г) увеличение намагниченности насыщения по сравнению с результатами, полученными другими авторами [7-9], [14] для образцов чистого БГФ. Дальнейшее увеличение концентрации допирующего элемента приводит к плавному спаду намагниченности насыщения, что может быть вызвано наличием атомов вольфрама в обеих магнитных подрешетках.

## Основные результаты

---

В ходе проделанной работы были проанализированы структурные свойства и исследованы магнитные свойства бариевых гексаферритов при частичном замещении в составе ферроксидюрата атомов железа на атомы цинка, меди или вольфрама. Обнаружены зависимости и корреляции в изменении указанных свойств в зависимости от типа и концентрации допирующего элемента.

В частности, показано, что при допировании цинком наблюдается монотонное увеличение параметров кристаллической решетки и ее объема, что коррелирует с монотонным уменьшением температуры Кюри. При этом обнаружено существенное монотонное уменьшение коэрцитивной силы и намагниченности насыщения.

При допировании медью обнаружен немонотонный характер параметров кристаллической решетки и ее объема. Предложено объяснение немонотонного характера изменений параметров кристаллической решетки и связанных с этим магнитных свойств, связанное с изменением положения замещаемых ионов.

В случае с допированным вольфрамом БГФ наблюдается уменьшение параметров кристаллической решетки и незначительное уменьшение температуры Кюри. Предложено объяснение подобной зависимости. Поведение намагниченности насыщения и коэрцитивной силы позволило дополнить сведения о поведении допирующих ионов в решетке гексаферрита.

Проанализировано поведение магнитных свойств БГФ при изменении концентрации допирующих элементов и выдвинуты предположения, объясняющие наблюдаемые зависимости.

Результаты, полученные в ходе дипломной работы были опубликованы в трех статьях в соавторстве с моими коллегами из Южно-Уральского Государственного Университета, моим научным руководителем Семисаловой Анной Сергеевной, заведующим нашей кафедрой Перовым Николаем Сергеевичем в журналах *Ceramics International*, *Materials Chemistry and Physics* и в *Solid State Phenomena* [27], [28], [29].

## Список литературы

---

1. Went J.J., Ratheau G.W., Gorter E.W., Van Oosterhout G.W. "Ferroxdure, a class of new permanent magnet materials". Philips techn. Rev., 13 (1952) 194.
2. Gutfleisch O., Willard M. A., Brück E., Chen C. H., Sankar S. G., Liu J. P. "Magnetic Materials and Devices for the 21st Century: Stronger, Lighter, and More Energy Efficient". Adv. Mater., 23 (2011) 821-842.
3. <http://www.ferrite.ru> и.р. официальный сайт группы компаний «Северо-Западная Лаборатория».
4. Брусенцов Е.А., Минаев А.М. "Основы физики и технологии оксидных полупроводников". Издательство ТГТУ, (2002) 30-38.
5. Robert C. Pullar. "Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics". Progress in Materials Science, 57 (2012) 1191-1334.
6. Смит Я., Вейн Х. . "Ферриты". Издательство иностранной литературы, (1962).
7. Владимирович К.С. диссертация «Исследование формирования магнитной структуры гексаферритов с изовалентными и неизовалентными замещениями» , Казань (2001) код специальности ВАК 01.04.07.
8. W. Abbas, I. Ahmad, M. Kanwal, G. Murtaza, I. Ali, M. Azhar Khan, M. Niaz Akhtar, M. Ahmad. "Structural and magnetic behavior of Pr-substituted M-type hexagonal ferrites synthesized by sol–gel autocombustion for a variety of applications". Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 374 (2015) 187-191.
9. S. Kanagesan, M. Hashim, S. Jesurani, T. Kalavani, I. Ismail. "Influence of Zn–Nb on the Magnetic Properties of Barium Hexaferrite". J. Supercond. Nov. Magn, 27 (2014) 811-815.
10. P. Meng, K. Xiong, K. Ju, S. Li, G. Xu. "Wideband and enhanced microwave absorption performance of doped barium ferrite". JMMM, 385 (2015) 407-411.
11. H. Sozeri, Z. Mehmedi, H. Kavas, A. Baykal. "Magnetic and microwave properties of

- BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> substituted with magnetic, non-magnetic and dielectric ions". *Ceramics International*, (2015).
12. M. Sharma, S. C. Kashyap, H.C. Gupta. "Effect of Mg-Zr substitution and microwave processing on magnetic properties of barium hexaferrite". *Physica B*, 448 (2014) 24-28.
  13. G.-H. An, T.-Y. Hwang, J. Kim, J.B. Kim, N. Kang, K.-W. Jeon, M. Kang, Y.-H. Choa. "Novel method for low temperature sintering of barium hexaferrite with magnetic easy-axis alignment". *Journal of European Ceramic Society*, 34 (2014) 1227-1233.
  14. D. A. Vinnik, D. A. Zhrebtsov, L. S.Mashkovtseva, S. Nemrava, N. S. Perov, A. S. Semisalova, I. V. Krivtsov, L. I. Isaenko, G. G. Mikhailov, R. Niewa. "Ti-substituted BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> single crystal growth and characterization". *Crystal Growth & Design*, 14 (2014) 5834-5839.
  15. D. A. Vinnik, D. A. Zhrebtsov, L. S.Mashkovtseva, S. Nemrava, N. S. Perov, A. S. Semisalova, I. V. Krivtsov, L. I. Isaenko, G. G. Mikhailov, R. Niewa. "Growth, structural and magnetic characterization of Al-substituted barium hexaferrite single crystals". *Journal of Alloys and Compounds*, 615 (2014) 1043-1046.
  16. S. Verma, O.P. Pandey, A. Paesano Jr., P. Sharma. "Comparison of structural and magnetic properties of La<sup>3+</sup> substituted BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> prepared by different substitution methods". *Physica B*, 448 (2014) 57-59.
  17. R. S. Alam, M. Moradi, M. Rostami, H. Nikmanesh, R. Moayedi, Y. Bai. "Structural, magnetic and microwave absorption properties of doped Ba-hexaferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation method". *JMMM*, 381 (2015) 1-9.
  18. А.С. Ванецев. "Микроволновой синтез простых и сложных металлооксидов из солевых прекурсоров". М. Мир, (1991) 333 с.
  19. T. Takadas, Kiyama M.. *Proc int conf ferrites, Japan*, (1970) 96.
  20. Sankaranarayanan V.K.S., Pankhurst Q.A., Dickson D.P.E., Johnson C.E. *JMMM*, (1993) 125-199.
  21. M. Manawan, A. Manaf, B. Soegijono, A. Yudi. "Microstructural and Magnetic Properties of Ti<sup>2+</sup>-Mn<sup>4+</sup> substituted Barium Hexaferrite". *Advanced Materials Research*, 896 (2014) 401-405.
  22. G. Turilli, F. Licci und S. Rinaldi,. "Mn<sup>2+</sup>, Ti<sup>4+</sup> substituted barium ferrite". *Journal of*

- Magnetism and Magnetic Materials, 59 (1986) 127–131.
23. V. Repi, A. Manaf. "Substitution effect of (Mn, Ti) to the dielectric properties of barium-strontium hexaferrite for absorbing electromagnetic waves". ICTAP, Bandung, (2012).
  24. A. Manaf. "Magnetic and absorption characteristics of Mn and Ti substituted barium hexaferrite Priyono for microwave absorber". ICICI-BME, Bandung, , (2009).
  25. Д.А. Винник, М.Ф. Гафаров, К.П. Павлова, Л.С. Машковцева, А.С. Чернуха, В.Е. Живулин, Д.Е. Живулин, Д.М. Галимов, Ф.В. Подгорнов, Д.А. Жеребцов. "Оптимизация режима твердофазного синтеза гексаферрита бария BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>" . Наука ЮУрГУ, Материалы 67-й научной конференции секции технических наук, (2015), стр.828.
  26. Д.А. Винник, М.Ф. Гафаров, К.П. Павлова, Л.С. Машковцева, А.С. Чернуха, В.Е. Живулин, Д.Е. Живулин, Д.М. Галимов, Ф.В. Подгорнов, Д.А. Жеребцов. "Влияние давления прессования на фазообразование гексаферрита бария". Наука ЮУрГУ, Материалы 67-й научной конференции секции технических наук, (2015), стр.824.
  27. D.A. Vinnik, D.A. Zherebtsov, L.S. Mashkovtseva, S. Nemrava, **A.K. Yakushechkina**, A.S. Semisalova, S.A. Gudkova, A.N. Anikeev, N.S. Perov, L.I. Isaenko, R. Niewa. "Tungsten substituted BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> single crystal growth and characterization". Materials Chemistry and Physics, 156 (2015) 99-103.
  28. D.A. Vinnik, A.Yu.Tarasova, D.A.Zherebtsov, L.S.Mashkovtseva, S.A.Gudkova, S. Nemrava, **A.K.Yakushechkina**, A.S.Semisalova, L.I.Isaenko, R.Niewa. "Cu-substituted barium hexaferrite crystal growth and characterization". Ceramics International, 41 (2015) 9172-9176.
  29. D.A. Vinnik, A.S. Semisalova, L.S. Mashkovtseva, **A.K. Yakushechkina**, S. Nemrava, S.A. Gudkova, D.A. Zherebtsov, N.S. Perov, L.I. Isaenko, R. Niewa. "Growth, structural and magnetic characterization of Zn-substituted barium hexaferrite single crystals". Materials Chemistry and Physics, 163 (2015) 416-420.