

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»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Челябинск – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)»

Научный руководитель: **Михайлов Геннадий Георгиевич**
доктор технических наук профессор

Официальные оппоненты: **Трунин Александр Сергеевич**
доктор химических наук профессор
ФГБОУ ВО «Самарский государственный
технический университет», г. Самара
директор студенческого научно-
исследовательского центра

Викторов Валерий Викторович
доктор химических наук профессор
ФГБОУ ВО «Южно-Уральский
государственный гуманитарно-
педагогический университет», г. Челябинск
профессор кафедры физики и методики
обучения физике

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский технологический университет"

Защита состоится «20» декабря 2017 года в 12.00 на заседании Диссертационного совета Д 212.298.04 в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)», 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, в аудитории 1001.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)», а также по адресу: <https://www.susu.ru/ru/dissertation/d-21229804/mashkovceva-lyubov-sergeevna>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, с указанием даты подписания просим выслать на имя ученого секретаря диссертационного совета Д 212.298.04 по адресу: 454080, Челябинск, пр. Ленина, 76, электронный адрес morozovsi@susu.ru.

Автореферат разослан «_____» _____ 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.ф.-м.н.



Морозов С.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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. Для этого материала характерны высокая анизотропия, коррозионная и химическая стойкость, высокие значения температуры Кюри (около 450 °С) и намагниченности насыщения (64 эме/г). Функциональные характеристики гексаферрита бария делают его востребованным для изготовления магнитных и магнито-оптических устройств, а также элементов в 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 на сегодняшний день методов предназначена для получения микро- и нанопорошков, в то время как объекты исследований в виде объемных монокристаллов имеют широкий 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 остается не только создание материала высокого качества, но и обеспечение возможности регулирования и оптимизации его функциональных характеристик. Распространенным способом решения этой задачи является модифицирование структуры материалов путем частичного замещения катионов кристаллической решетки. Специалистами в данной

области опубликовано значительное количество 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 представленного 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 входят выводы, заключение и список цитируемой литературы.

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

Личный вклад автора. Основной объём теоретической и экспериментальной работы выполнен автором самостоятельно. Автором были теоретически определены условия проведения высокотемпературного эксперимента. Экспериментально были установлены значения температуры плавления и кристаллизации, а также скорость охлаждения раствора, при которых было обеспечено стабильное получение монокристаллических образцов.

Проведены расчёты шихты, исследованы свойства полученных синтезированных материалов. Разработана и собрана нагревательная установка для получения монокристаллов. Выполнены измерения магнитных свойств. Изучены структура и составы полученных экспериментальных образцов. Автором самостоятельно проведена обработка полученных экспериментальных результатов. Обсуждение результатов проводилось совместно с научным руководителем и соавторами. Автор принимала участие в написании публикаций.

Апробация работы и использование результатов. По теме диссертационной работы было опубликовано 5 статей, в том числе 2 статьи в Российских изданиях, рекомендованных ВАК РФ, 3 статьи опубликованы в журналах, индексируемых в базе Scopus. Результаты исследования были доложены лично автором на российских и международных конференциях.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (4.1346.2017/ПЧ).

Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю доктору технических наук профессору Михайлову Геннадию Георгиевичу за помощь при написании работы. Также автор выражает благодарность кандидату химических наук Жеребцову Дмитрию Анатольевичу и доктору химических наук профессору Авдину Вячеславу Викторовичу за техническую поддержку, а также консультирование в процессе написания работы.

Отдельных слов благодарности заслуживает кандидат технических наук доцент Винник Денис Александрович за поддержку и активную помощь на всех этапах подготовки работы к защите.

Содержание работы

Во **введении** даётся общее описание проблемной области. Сформулированы цели и задачи исследования, а также обоснование актуальности темы исследования.

Обзор литературных источников дан в **первой главе** диссертационного исследования. Анализ опубликованных данных показывает, что среди ферромагнетиков одним из самых широко востребованных является феррит бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Он нашёл своё применение в электронике, микроволновых устройствах, в устройствах записи и воспроизведения информации. Связано это, прежде всего, с химической стабильностью и механической твёрдостью материала. Высокая температура Кюри позволяет применять его при значении температуры более $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Большое значение магнитной восприимчивости даёт возможность использовать гексаферрит бария в спин-волновых, а также в микроволновых устройствах.

Для расширения области применения гексаферрита бария возникает необходимость модифицирования свойств материала. С этой целью производят частичное замещение ионов исходной матрицы ионами других элементов. Вопросам легирования гексаферрита бария посвящено значительное количество статей. В подавляющем большинстве работ

проводят допирование трехвалентными ионами металлов с целью заместить трехвалентные ионы железа. Также проводят допирование одновременно двумя и более ионами, суммарная валентность которых кратна 3, чтобы сохранить баланс зарядов в решетке.

В ходе изучения основных параметров исследуемых материалов было выявлено, что гексаферриты бария, легированные одинаковыми элементами и с одинаковой степенью замещения, проявляют различные свойства, которые зависят не только от исходных материалов, но и от методов их получения. Наиболее востребованным методом получения монокристаллов макроразмеров является метод выращивания из раствора. Он позволяет получать монокристаллы размерами от нескольких мм до нескольких см, что особенно важно для многих прикладных задач.

В представленном исследовании в качестве допирующих элементов были выбраны титан и цинк. 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. Введение цинка в решётку гексаферрита бария должно привести к существенному уменьшению намагниченность насыщения. Более того, на данный момент не проведено полного исследования влияния ионов титана и цинка на матрицу гексаферрита бария и изменение её свойств.

Вторая глава посвящена разработке экспериментального метода получения монокристаллов гексаферрита бария, легированного ионами титана и цинка. В качестве основных компонентов для исходной матрицы были использованы карбонат бария BaCO_3 и оксид железа Fe_2O_3 . При допировании титаном применяли оксид титана TiO_2 , при допировании цинком – оксид цинка ZnO . В качестве растворителя применяли карбонат натрия Na_2CO_3 . Материалы были синтезированы методом спонтанной

кристаллизации из раствора. Шихту нагревали до температуры 1260 °С и выдерживали около 3 ч до полной гомогенизации. Затем охлаждали со скоростью 4 °С/ч (для экспериментов с титаном) и 4,5 С/ч (для экспериментов с цинком). Кристаллы, легированные титаном имели правильную шестигранную форму и гладкие грани. Допированные цинком образцы не имели правильной формы и характерного металлического блеска.

В **третье** главе обсуждаются результаты изучения структуры и свойств монокристаллов гексаферрита бария, допированного титаном. Для определения состава полученных образцов использовали электронный микроскоп Jeol JSM7001F с энергодисперсионным анализатором Oxford INCA X-max 80. Концентрация титана в образцах увеличивается линейно при повышении его концентрации в шихте (табл. 1). По содержанию титана была рассчитана его доля x в формуле $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$. Как видно, максимально достигнутая степень замещения составила $x = 1,3$. На рис. 1 приведена графическая зависимость степени замещения x от концентрации титана в шихте. Методом наименьших квадратов была рассчитана функциональная зависимость:

$$y = 8,9x - 0,74,$$

где x соответствует степени замещения в $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$, y – концентрации титана в шихте. Коэффициент корреляции равен $R = 0,974$, что хорошо согласуется с линейным характером зависимости.

Таблица 1. Содержание ионов титана в образцах $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$.

№	Ti, масс. %	x
1	0	0
2	0,7	0,16
3	2,0	0,46
4	3,4	0,78
5	3,9	0,9
6	5,5	1,3

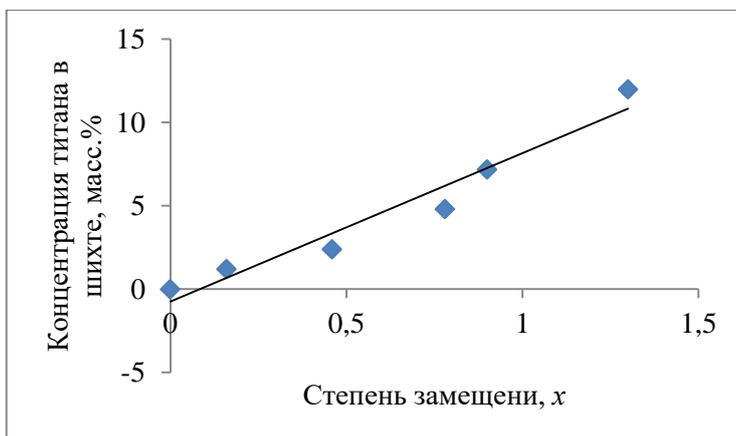


Рисунок 1. Зависимость степени замещения x в $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ от концентрации титана в исходной шихте.

Структура полученных материалов была исследована при помощи порошкового дифрактометра Rigaku Ultima IV. Съёмки вели со скоростью $1^\circ/\text{мин.}$ в диапазоне углов от 10° до 90° . Для каждого образца было подготовлено по 5 проб. Для каждой пробы было сделано 3 съёмки. В результате была получена серия рентгенограмм. Их сопоставление с рентгенограммами из базы ICSD показало, что полученные образцы имеют структуру гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. На рис. 2 представлены рентгенограммы исследуемых образцов.

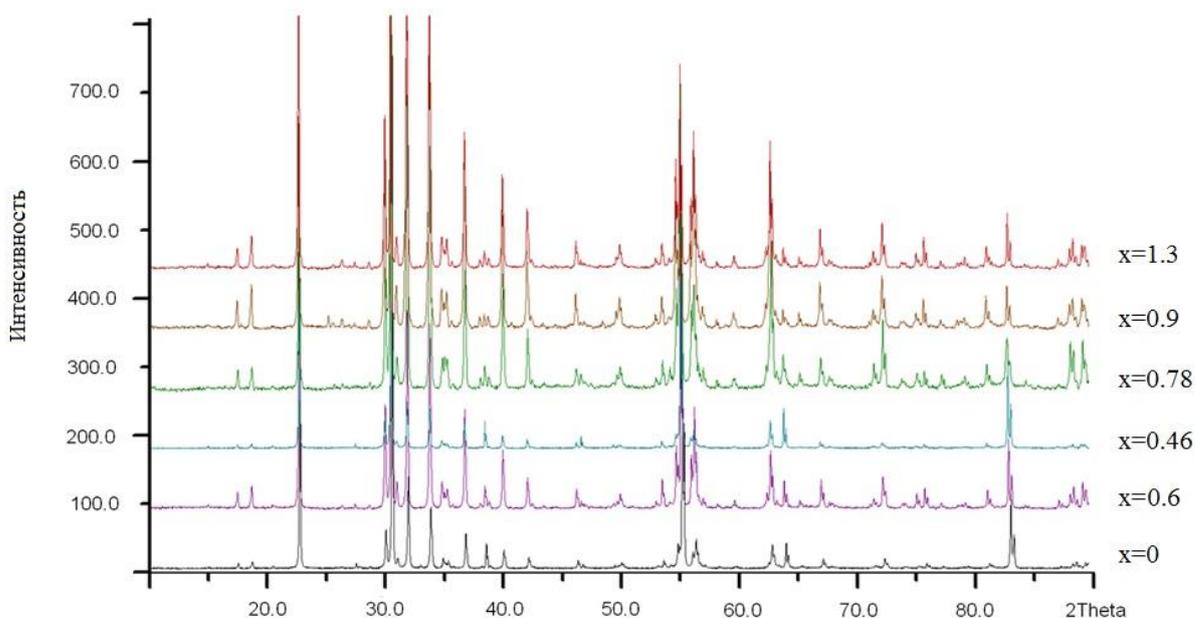


Рисунок 2. Рентгенограммы образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$

По результатам рентгенографических данных был проведён расчёт параметров кристаллической ячейки (табл. 2). На рис. 3 (а) и рис. 3 (б) представлены графики зависимости параметров a и c от концентрации легирующих ионов. Следует отметить, что для каждого образца было получено и обработано по 3 дифрактограммы для повышения достоверности результатов. Как видно, параметры решётки меняются немонотонно, достигая максимума при $x = 0,78$. Таким образом, при данном значении x механизм вхождения ионов Ti^{4+} в решётку гексаферрита бария меняется. Для сохранения баланса зарядов ионов при замещении Fe^{3+} на Ti^{4+} , часть ионов железа должна переходить в двухвалентное состояние Fe^{2+} , либо должны образовываться вакансии в катионной подрешетке. Можно предположить, что при сравнительно низкой концентрации титана ($x = 0-0,78$) доминирует эффект увеличения объема ячейки за счет появления в кристалле более крупных ионов Fe^{2+} . При более высоких концентрациях ($x = 0,78-1,3$) преобладает эффект уменьшения объема ячейки за счет образования в кристалле вакансий в катионной подрешетке.

Таблица 2. Параметры кристаллической ячейки $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$

№	a (Å)	c (Å)	$V/\text{Å}^3$
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)

Для аппроксимации экспериментальных данных применяли квадратичное приближение. Методом наименьших квадратов были получены функциональные зависимости параметров кристаллической ячейки от

концентрации легирующего элемента титана. Зависимость параметра кристаллической решётки a от концентрации легирующего титана имеет вид: $a = -0,01x^2 + 0,016x + 5,9$. 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: $c = -0,5x^2 + 0,08x + 23,2$. Она хорошо соотносится с экспериментальными значениями, поскольку корреляционный коэффициент равен $R_c = 0,95$.

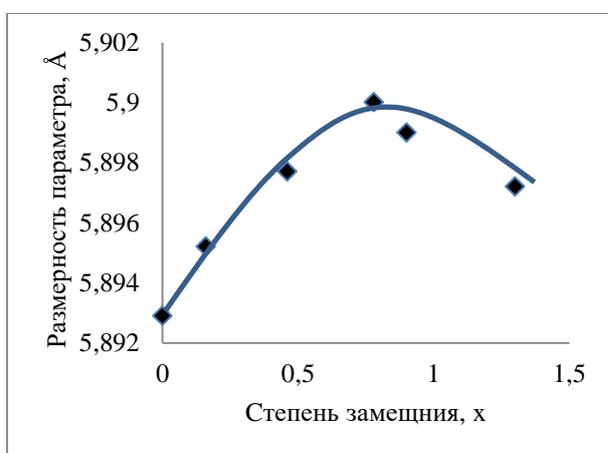


Рис. 3 (а). Зависимость параметра ячейки a от концентрации легирующего элемента в решётке $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$.

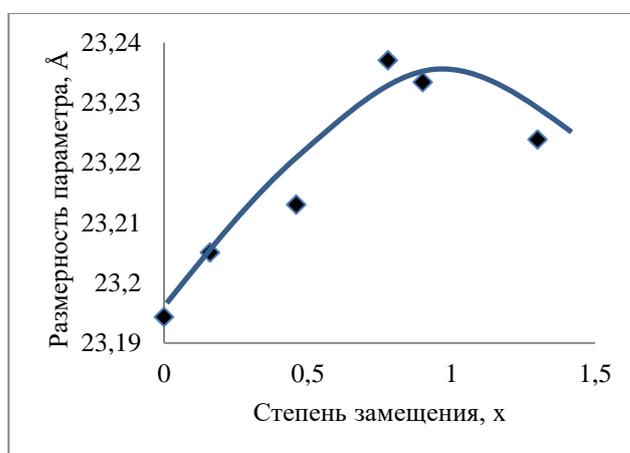


Рис. 3 (б). Зависимость параметра ячейки c от концентрации легирующего элемента в решётке $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$.

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. Полученные значения приведены в табл. 3. Из рис. 4 видно, что значение температуры Кюри равномерно и постепенно уменьшается при повышении концентрации ионов титана в решётке гексаферрита бария. 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 о хорошем приближении аналитической зависимости $T_K(x)$.

Таблица 3. Температура Кюри образцов, легированных титаном $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$

x	$T_K, ^\circ C$
0	455
0,16	423
0,46	376
0,78	322
0,9	287
1,3	251

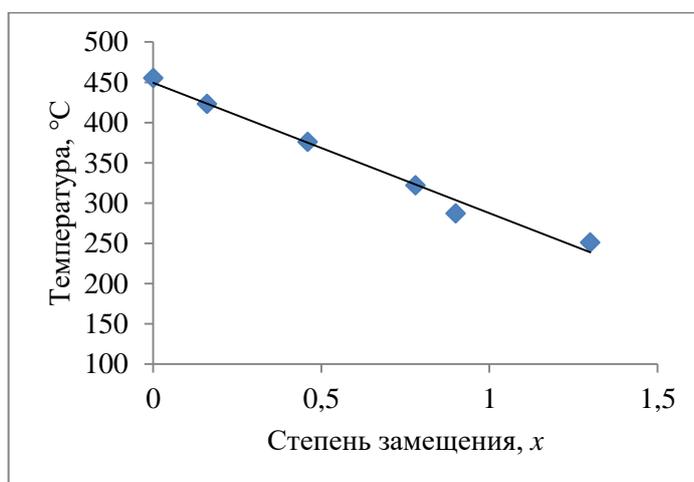


Рисунок 4. Зависимость температуры Кюри образцов $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ от концентрации ионов легирующего элемента x

Для измерения намагниченности был использован вибрационный магнитометр VSM LakeShore 7407. Порошковые образцы запечатывали в специальные пластиковые капсулы с малой магнитной восприимчивостью. Монокристаллические материалы жёстко закрепляли в специальном вращающемся держателе. Максимальный вес исследуемых образцов составлял 2 г. Отметим, что образцы № 5 и 6 оказались недостаточного размера для измерения в монокристаллическом виде. В табл. 4 представлены значения намагниченности исследуемых образцов. Как видно из графика на рис. 5 значения намагниченности насыщения уменьшаются при увеличении концентрации легирующего иона.

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:

$$M_{S\text{мон}} = -15,9x + 72.$$

Корреляционный коэффициент составил $R_M = -0,99$, что свидетельствует о хорошей зависимости между экспериментальными данными и функциональной зависимостью.

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

$$M_{Snop} = -39x^2 + 21,7x + 62,8$$

Коэффициент корреляции составил в этом случае 0,99.

Таблица 4. Намагниченность насыщения образцов $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$

x	M_S [эме/г]	
	Порошковые материалы	Монокристаллы
0	64,8	-
0,16	63,7	69,98
0,46	61,3	63,71
0,78	58,9	60,07
0,9	51,7	-
1,3	23,95	-

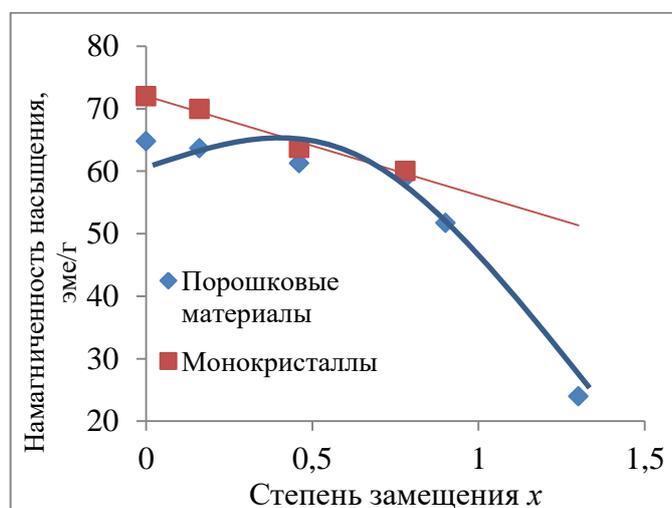


Рисунок 5. Намагниченность насыщения образцов, легированных титаном $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$

Поскольку образец со степенью замещения $x = 0,78$ представляет наибольший интерес, дополнительно был проведён рентгеноструктурный анализ монокристалла для определения положения ионов титана в решётке. Основное замещение происходит в следующих положениях (табл. 5):

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

Эти данные не совпадают с опубликованными ранее. По полученным данным намагниченность в расчёте на формульную единицу равна $(4 \cdot 2 \cdot 0,88 + 0,44 + 3 \cdot 0,86 - 2 \cdot 0,86) \cdot 5\mu_B = 17,7 \cdot \mu_B$. Если учесть, что намагниченность

нелегированного гексаферрита бария равна $20\mu_B$, то можно сделать вывод, что намагниченность насыщения легированного образца должна уменьшиться в $\frac{17,7\mu_B}{20\mu_B} = 0,885$ раз, что сходится с экспериментальными значениями. Так, намагниченность насыщения $BaFe_{12}O_{19}$ равна 64,8 эме/г, а для $BaTi_{0,78}Fe_{11,22}O_{19}$ она равна 58,9 эме/г. следовательно, при легировании намагниченность насыщения уменьшается в 0,909 раз. Небольшую разницу между величинами можно объяснить тем, что в расчёте не учитывались межионные взаимодействия.

Таблица 5. Координаты атомов, коэффициенты заполнения, параметры изотропного замещения для $BaFe_{12,22}Ti_{0,78}O_{19}$

Атом	Местоположение	Заполнение
Fe(1)	$2a$	1
Fe(2)/Ti(2)	$4e^*$	0,44(1)/0,06
Fe(3)/Ti(3)	$4f$	0,88(2)/0,12
Fe(4)/Ti(4)	$4f$	0,86(2)/0,14
Fe(5)	$12k$	1

Четвёртая глава диссертационного исследования посвящена исследованию структуры и свойств монокристаллов гексаферрита бария, легированного цинком. Исследование состава при помощи электронной микроскопии показало, что увеличение концентрации цинка в шихте приводит к линейному увеличению концентрации ионов цинка в кристаллах (табл. 6).

По экспериментальным точкам на графике видно, что зависимость носит линейный характер. Методом наименьших квадратов было установлено, что степень замещения в кристалле от концентрации легирующего элемента носит линейный характер:

$$y = 0,015x + 0,0025,$$

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

Таблица 6. Состав легированных кристаллов $BaFe_{12-x}Zn_xO_{19}$

№	Содержание в шихте, масс. %	Содержание в кристалле, x
1	0	0
2	0,715	0,015
3	1,427	0,025
4	2,844	0,045
5	4,251	0,065

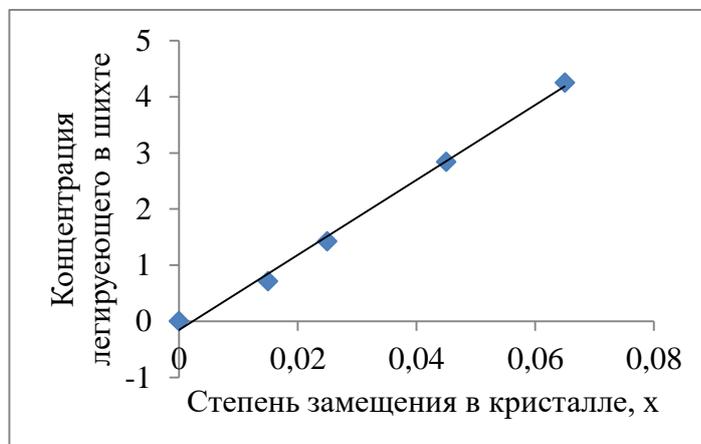


Рисунок 6. Зависимость степени замещения x в $BaFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ от концентрации цинка в шихте

Изучение структуры образцов, допированных цинком, показало, что материалы имеют гексагональную решётку, а их основные пики совпадают с пиками нелегированного гексаферрита бария $BaFe_{12}O_{19}$. По результатам рентгенографического исследования были вычислены параметры кристаллической ячейки a и c . Из рис. 7 (а) и рис. 7 (б) 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: $r(Fe^{3+}) = 0,63 \text{ \AA}$, $r(Zn^{2+}) = 0,74 \text{ \AA}$ (для КЧ = 4) и $r(Fe^{3+}) = 0,785 \text{ \AA}$, $r(Zn^{2+}) = 0,88 \text{ \AA}$ (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: $a = -1,07x^2 + 0,12x + 5,9$. Коэффициент корреляции составил $R_a = 0,98$, что говорит о хорошем приближении функции к

экспериментальным данным. Обработка значений параметре c показала, что он линейно зависит от степени замещения x : $c = 0,2058x + 23,19$. Данная функциональная зависимость является хорошим приближением, поскольку коэффициент корреляции равен 0,976.

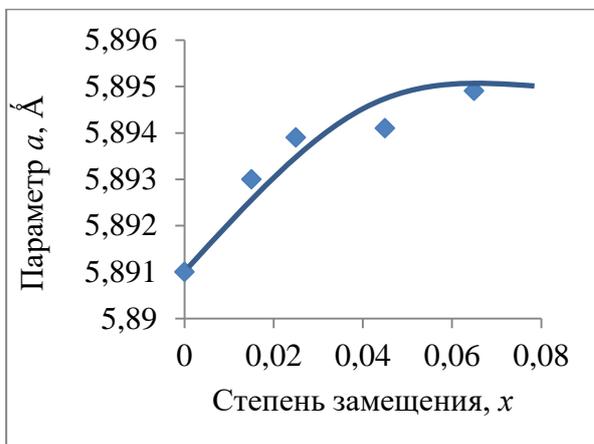


Рисунок 7 (а). Зависимость параметра ячейки a от концентрации легирующего элемента в решётке гексаферрита бария, легированного цинком $BaFe_{12-x}Zn_xO_{19}$

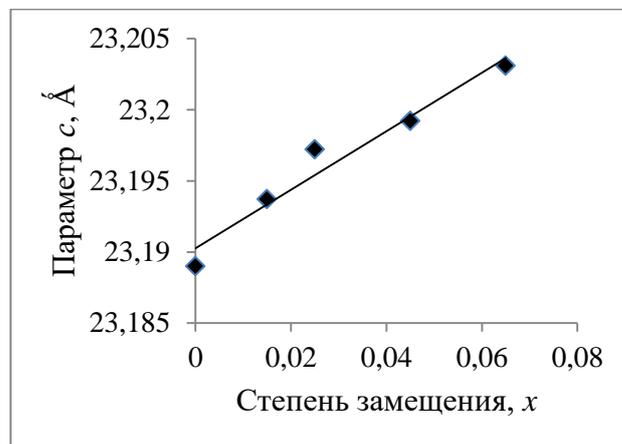


Рисунок 7 (б). Зависимость параметра ячейки c от концентрации легирующего элемента в решётке гексаферрита бария, легированного цинком $BaFe_{12-x}Zn_xO_{19}$

Калориметрическое исследование показало небольшое уменьшение температуры Кюри при увеличении концентрации иона цинка x (табл. 7). Из рис. 8 видно, что зависимость температуры перехода второго рода от степени замещения носит монотонный характер. Методом наименьших квадратов была рассчитана зависимость $T_K(x)$. Уравнение имеет вид:

$$T_K = -148x + 454.$$

Коэффициент корреляции равен $R = -0,99$. Это показывает, что функция T_K адекватно описывает экспериментальные точки.

Таблица 7. Температура Кюри монокристаллов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$

x	$T_K, ^\circ\text{C}$
0	455
0,015	452
0,025	450
0,045	448
0,065	445

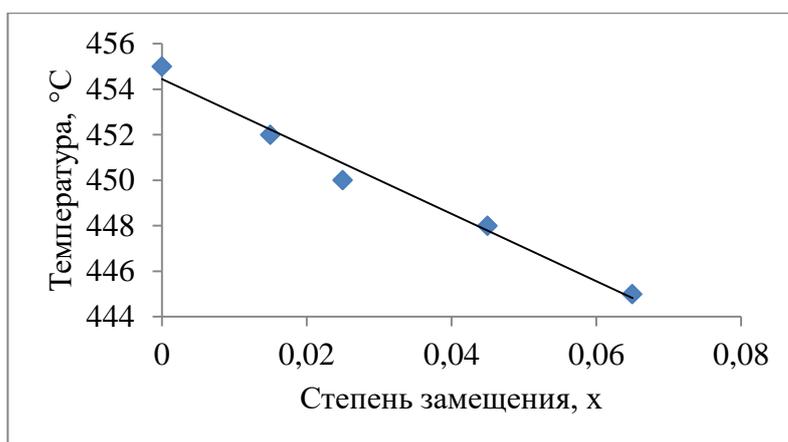


Рисунок 8. Зависимость температуры Кюри от концентрации ионов легирующего элемента x в $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$

Были измерены магнитные характеристики образцов. Значения намагниченности насыщения представлены в табл. 8. Легирование цинком приводит к значительному уменьшению намагниченности насыщения. На рис. 9 отображена графическая зависимость намагниченности от степени замещения.

Таблица 8. Намагниченность насыщения образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$

x	$M_S, \text{эмс/Г}$
0	71
0,015	64,83
0,025	62,89
0,045	61,87
0,065	54,4

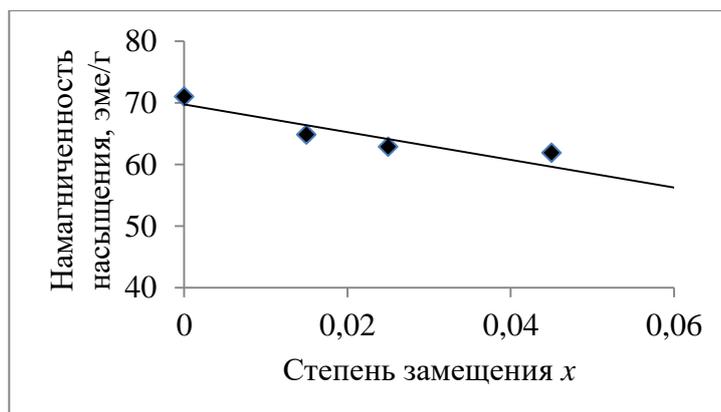


Рисунок 9. Намагниченность насыщения образцов гексаферрита бария, легированных ионами цинка $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$

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 . Общее уравнение зависимости намагниченности насыщения от концентрации иона-допанта в решётке имеет вид:

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

Коэффициент корреляции составил $R = -0,96$. Это говорит о хорошей корреляции между экспериментальными значениями и функциональной зависимостью.

Добавление цинка в шихту приводит к монотонному изменению структурных и магнитных свойств гексаферрита бария. Так, при увеличении концентрации цинка температура Кюри и намагниченность насыщения монотонно уменьшаются. Особое место имеют относительные оценки изменения основных параметров. Так, легирование цинком приводит к незначительному уменьшению объёма кристаллической ячейки и температуры Кюри (примерно на 2,2 %), при этом 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, 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, его температура Кюри понижается незначительно.

Заключение

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 // *Jornal 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.

Список опубликованных работ по теме диссертации.

Научные статьи, опубликованные в журналах, входящих в список ВАК

1. Машковцева Л.С. Получение кристаллов феррита бария из раствора / Л.С. Машковцева, Д.А. Винник, Д.А. Жеребцов, В.В. Дьячук, Г.Г. Михайлов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Metallurgy. – 2011. – № 36 (298). – с. 22–24.
2. Винник Д.А. Выращивание легированных монокристаллов феррита бария из флюса / Д.А. Винник, Д.А. Жеребцов, Л.С. Машковцева // Доклады Академии наук. – 2013. – т. 449. – №2. – с. 174–175.

Научные статьи, опубликованные в журналах, входящих в БД Scopus

3. Vinnik D.A. Ti-Substituted BaFe₁₂O₁₉ Single Crystal Growth and Characterization / D.A. Vinnik, D.A. Zherebtsov, L.S. Mashkovtseva, S. Nemrava, N.S. Perov, A.S. Semisalova, I.V. Krivtsov, L.I. Isaenko, G.G. Mikhailov, R. Niewa // Crystal Growth and Design. – 2014. – 14 (11). – p. 5834–5839.
4. Vinnik D.A. Growth, Structural and Magnetic Characterization of Zn-substituted Barium Hexaferrite Single Crystals / D.A.Vinnik, L.S. Mashkovtseva, A.S. Semisalova, A.K. Yakushechkina, S. Nemrava, S.A. Gudkova, D.A. Zherebtsov, N.S. Perov, L.I. Isaenko, R. Niewa // Materials Chemistry and Physics. – 2015. – Vol. 163. – p. 416–420.
5. Atuchin V.V. Flux Crystal Growth and the Electronic Structure of BaFe₁₂O₁₉ Hexaferrite / V.V. Atuchin, D.A. Vinnik, T.A. Gavrilova, S.A. Gudkova, L.I. Isaenko, X. Jiang, L.D. Pokrovsky, I.P. Prosvirin, L.S. Mashkovtseva, Z. Lin // Journal of Physical Chemistry C. – 2016. – 120 (9). – p. 5114–5123.

Участие в конференциях

6. Vinnik D.A. Ti-substituted BaFe₁₂O₁₉ single crystal growth and characterization / D.A. Vinnik, D.A. Zherebtsov, L.S. Mashkovtseva, S. Nemrava, R. Niewa, N.S. Perov, A.S. Semisalova, I.V. Krivtsov, L.I. Isaenko, G.G. Mikhailov // 6th Baikal International Conference. – 2014. – P. 161.
7. Винник Д.А. Оптимизация режима твёрдофазного синтеза гексаферрита бария BaFe₁₂O₁₉ / Д.А. Винник, К.П. Павлова, М.Ф. Гафаров, Л.С. Машковцева, А.С. Чернуха, Д.Е. Живулин, Д.М. Галимов, Ф.В. Подгорнов, Д.А. Жеребцов // Наука ЮУрГУ. Секции технических наук. Материалы 67-ой научной конференции. – 2015. – с. 828–833.

8. Винник Д.А. Исследование влияния давления прессования на фазообразование гексаферрита бария / К.П. Павлова, М.Ф. Гафаров, Л.С. Машковцева, А.С. Чернуха, Д.Е. Живулин, Д.М. Галимов, Ф.В. Подгорнов, Д.А. Жеребцов // Наука ЮУрГУ. Секции технических наук. Материалы 67-ой научной конференции. – 2015. – с. 82–828.
9. Atuchin V.V. Flux Crystal Growth and the Electronic Structure of $BaFe_{12}O_{19}$ Hexaferrite / V.V. Atuchin, D.A. Vinnik, T.A. Gavrilova, S.A. Gudkova, L.I. Isaenko, X. Jiang, L.D. Pokrovsky, I.P. Prosvirin, L.S. Mashkovtseva, Z. Lin // Сборник тезисов XIV Международной школы-семинара (ЭДС-2016). – 2016. – С. 18
10. Винник Д.А. Выращивание монокристаллов гексагональных ферритов из раствора / Д.А. Винник, А.С. Чернуха, Л.С. Машковцева, В.Е. Живулин, С.А. Гудкова, Д.А. Жеребцов, Е.А. Трофимов // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. УрО РАН. – 2016. – С. 229.
11. Atuchin V.V. Flux Crystal Growth and the Electronic Structure of $BaFe_{12}O_{19}$ Hexaferrite / V.V. Atuchin, D.A. Vinnik, T.A. Gavrilova, S.A. Gudkova, L.I. Isaenko, X. Jiang, L.D. Pokrovsky, I.P. Prosvirin, L.S. Mashkovtseva, Z. Lin // Moscow International Symposium on Magnetism. – 2017. – P. 818.